

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AROMATİK HİDROKARBONLARIN ALLİLSÜBSTİTÜE
EPIKLORHİDRİNLE FRIEDEL-CRAFTS REAKSİYONUN
İNCELENMESİ ve ELDE EDİLEN ÜRÜNLERDEN AZOT , KÜKÜRT
ATOMLARI İÇEREN HETEROSİKLİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

Metin KOPARIR

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

116615

116615

ELAZIĞ - 2002

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AROMATİK HİDROKARBONLARIN ALLİLSÜBSTİTÜE EPİKLORHİDRİNLE
FRIEDEL-CRAFTS REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ ve ELDE EDİLEN
ÜRÜNLERDEN AZOT, KÜKÜRT ATOMLARI İÇEREN HETEROSİKLİK
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ**

Metin KOPARIR

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu (FÜNAF) tarafından desteklenmiştir.
(FÜNAF – Proje No:477)

ELAZIĞ 2002

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

AROMATİK HİDROKARBONLARIN ALLİLSÜBSTİTÜE EPİKLORHİDRİNLE
FRIEDEL-CRAFTS REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ ve ELDE EDİLEN
ÜRÜNLERDEN AZOT, KÜKÜRT ATOMLARI İÇEREN HETEROSİKLİK
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

Metin KOPARIR

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, tarihinde, aşağıda belirtilen Jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile
başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

(İmza)

Danışman

Prof.Dr. Misir AHMEDZADE

(İmza)

Üye

(İmza)

Üye

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve
.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

II

ÖZET

DOKTARA TEZİ

AROMATİK HİDROKARBONLARIN ALLİLSÜBSTİTÜE EPİKLORHİDRİNLE FRIEDEL-CRAFTS REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ ve ELDE DİLEN ÜRÜNLERDEN AZOT, KÜKÜRT ATOMLARI İÇEREN HETEROSİKLİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

Metin KOPARIR

Fırat Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı
2002 Sayfa : 122

Bu çalışmada, 1,2,3,4-tetrahidronaftalin (Tetralin), mesitilen, benzen ve tiyofenin 1-klor-5-metil-2,3-epoksi-5-hekzen ile Lewis asitleri katalizörülüğünde Friedel-Crafts alkillenme reaksiyonları yapıldı. Bu reaksiyonlardan elde edilen alkillenme ürünlerinden 2-amino-1,3-tiyazol türevlerine geçildi ve bunlardan N, S, O, içeren yeni hetero halkalı bileşikler sentezlendi.

Saflaştırma işlemleri, kristallendirme ve ince tabaka-kolon kromatografik yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenmiş heterosiklik bileşiklerin erime noktaları tayin edildi ve değişik türevleri hazırlandı. Sentezlenen bileşiklerin elementel analizi yapıldı. Bileşikler, ^1H -NMR (90 ve 200 MHz), ^{13}C -NMR ve FT - IR gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler : Friedel-Crafts alkillenmesi, aromatik hidrokarbonlar, tetralin, tiyofen, 2-amino-1.3-tiyazol türevleri

III ABSTRACT

PhD. Thesis

AROMATİK HİDROKARBONLARIN ALLİLSÜBSTİTÜE EPIKLORHİDRİNLE FRIEDEL-CRAFTS REAKSİYONUNUN İNCELENMESİ ve ELDE EDİLEN ÜRÜNLERDEN AZOT, KÜKÜRT ATOMLARI İÇEREN HETEROSİKLİK BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

Metin KOPARIR

**Fırat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
2002, Page: 122**

In this study, the reactions of Friedel-Crafts alkylation were carried out and tetralino, mesitylene, benzene on thiophene i with 1-chlor-5-methyl (2,3-epoxy - 5 - hexene) in the presence of Lewis acids as catalyst. Their 2-amino-1,3-thiazol derivatives were prepared from alkylationproducts obtained by above reactions. Then new heterocyclic compounds having N, S and O were synthesised by using tiazol compounds.

The products were furified by using Thin Layer Chromatography, Coloumn Chromatography and crystallization techniques Melting points of heterocyclic compounds which were synthesized, was appointed, and their various derivatives were prepared.

The structure of the compounds was characterized like Elemental analysis, DSC, FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR techniques.

Key Words: Friedel-Crafts alkylation, aromatic hydrocarbons, tetraline, thiophene, 2-amino-1,3-thiazole derivates.

IV

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Hocam Sayın Prof. Dr. Misir AHMEDZADE'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarından dolayı Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet COŞKUN'a, Prof. Dr. Alaaddin ÇUKUROVALI'ya, Yrd. Doç. Dr. Vahit KONAR'a, Yrd. Doç. Dr. Ahmet CANSIZ'a, Yrd. Doç. Dr. Süleyman SERVİ'ye, NMR spektrumlarının alınmasında yardımlarını gördüğüm .Doç. Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye, Enstitü Sekreteri H.Hüseyin AKTURAN'a ve cam malzemelerimin yapım ve tamirinde emeği geçen Camcı Bekir ÇINAR'a teşekkür ederim.

Metin KOPARIR

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	II
ABSTRACT	III
TEŞEKKÜR	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
 1. GİRİŞ	 1
1.1. Friedel-Crafts Tepkimesi	1
1.2. Aromatik hidrokarbonların epoksitlerle Lewis katalizörleri yanında alkillenme reaksiyonları	4
1.3. Siklobütan ve Türevleri	9
1.3.1. Siklobütanda stereoizomerlik	9
1.3.2. Siklobütanın eldesi	9
1.3.2.1. Siklobütanın spektroskopik özellikleri	10
1.3.3. Siklobütan türevlerinin önemi	11
1.4. Tiyazoller	12
1.4.1. Tiyazollerin Reaksiyonları	12
1.4.2. Tiyazollerin Elde Edilmesi ve Sentezi	14
1.4.2.1. α - Halgenokarbonil bileşiklerinden	14
1.4.2.2. α -Açilaminoketon'lardan	15
1.4.2.3. Δ^2 Tiyazolinler elde edilmesi	15
1.4.2.4. Tiyazolidin elde edilmesi	16
1.4.3. Tiyazol Türevlerinin Yapısı ve Sentezi	16
1.4.4. İzotiyazoller	18
1.4.5. Benzotiyazoller ve İzobenzotiyazoller	17
2. LİTERATÜRDE TİYAZOL VE TÜREVLERİ İLE İLGİLİ YAPILAN BAZI ÇALIŞMA LAR	21
3. MATERYAL VE METOD	30
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	30
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	31
3.3. Saflaştırma	31

3.3.1. Eter	31
3.3.2. Metilen klorür	32
3.3.3. Kuru Cl ₂ gazı	32
3.3.4. Piperidin	32
3.3.5. Benzen	32
3.3.6. Tetralin	32
3.3.7. Mezitilen	32
3.3.8. Hekzan	32
3.4. Kromatografik Ayırmalar	33
3.5. Spektrumlar	33
3.6. Deneyler	33
3.6.1. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-oksietil) Siklobütan 'ın Sentezi	33
3.6.2. 1-Metil-1-(2-tetralino)--3-(1,2-epoksietil) Siklobütan'ın Sentezi	35
3.6.3. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un Sentezi	35
3.6.4. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-kloraset-amido)tiyazol'un Sentezi	36
3.6.5. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoikası)tiyazol'un Sentezi	36
3.6.6. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-fenil tiyöre'nin Sentezi	37
3.6.7. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-klorfeniltiyo üre'nin Sentezi	37
3.6.8. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-nitrofeniltiyo üre'nin Sentezi	38
3.6.9. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metilfeniltiyo üre 'nin Sentezi	38
3.6.10. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metoksifenil tiyöre 'nin Sentezi	39
3.6.11. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-3-(1-oksietil))sülfid'in sentezi	40
3.6.12. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il,-3-(1-oksietil)dioksim] sülfid'in sentezi	40
3.6.13. 2,5-Di[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-iloil]tiyofen'in sentezi	41

3.6.14	4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-klorasetamido)tiyazol'un Sentezi.....	41
3.6.15.	Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-oksietilamido) tiyazol sülfid'in sentezi	42
3.6.16.	4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoikasit) tiyazol'un Sentezi	42
3.6.17.	4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-nitrilasetamido) tiyazol'un Sentezi	43
3.6.18.	4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-feniltiyoüre'nin Sentezi	43
3.6.19.	4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-klor feniltiyoüre'nin Sentezi	44
3.6.20.	4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-nitro feniltiyoüre'nin Sentezi	45
3.6.21.	4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-metil feniltiyoüre'nin Sentezi	45
3.6.22.	4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-metoksi feniltiyoüre'nin Sentezi	46
3.6.23.	4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-feniltiyoüre'nin Sentezi	46
3.6.24.	4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-klorfeniltiyoüre'nin Sentezi	47
3.6.25.	4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-nitrofeniltiyoüre'nin Sentezi	48
3.6.26.	4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-metilfeniltiyoüre'nin Sentezi	48
3.6.27.	4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-metoksifeniltiyoüre'nin Sentezi	50
4.	SONUÇLAR	51
4.1.	1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(2-klor-1-hidroksietil) siklobütan'ın karakterizasyonu	51
4.2.	1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(2-klor-1-oksiyetil) siklobütan'ın karakterizasyonu	52
4.3.	1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(1,2-epoksiyetil) siklobütan'ın Karakterizasyonu.....	53
4.4.	4-[1-Metil-1-(2-tiyofen)-siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un karakterizasyonu.....	55
4.5.	1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-hidroksietil) siklobütan'ın karakterizasyonu	57
4.6.	1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-oksiyetil) siklobütan'ın karakterizasyonu	59

4.7. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(1,2-epoksietil) Siklobütan 'ın karakterizasyonu.	61
4.8. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un Karakteri zasyo nu	63
4.9. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-kloraset-amido)tiyazol'un Karak teriz asyonu	65
4.10. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoikasit)tiyazol'un Karak teriz asyonu	68
4.11. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-fenil tiyoüre'nin Karak terizasyonu	70
4.12. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-klorfeniltiyoüre'nin Karak terizasyonu	72
4.13..4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-nitrofeniltiyoüre'nin Karakterizasyonu	74
4.14. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metilfeniltiyoüre'nin Karakterizasyonu	76
4.15. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metoksifeniltiyoüre 'nin Karakterizasyonu	78
4.16. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-3-(1-oksietil)]sülfid'in Karak terizasyonu	80
4.17. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il,-3-(1-oksietil)dioksim]sülfid'in Karakterizasyonu	82
4.18. 2,5-Di[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-iloil]tiyofen'in Kara k terizasyonu.	84
4.19. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-klorasetamido)tiyazol'un Karakterizasyonu	86
4.20. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-]-2-(2-oksietilamido) tiyazol sülfid'in Karakterizasyonu	88
4.21. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoikasit) tiya zol'un Karakterizasyonu	90
4.22. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-nitrilasetamido) tiyazol'un Karakterizasyonu	92
4.23. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-feniltiyoüre'nin Karakterizasyonu	94
4.24. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-4-klor feniltiyoüre 'nin Karakterizasyonu	96

4.25. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-nitro feniltiyo üre 'nin Karakterizasyonu	98
4.26. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-metil feniltiyo üre 'nin Karakterizasyonu	100
4.27. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-metoksi feniltiyo üre 'nin Karakterizasyonu	102
4.28. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-feniltiyoüre'nin Karakteri-zasyonu ...	104
4.29. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Klorfeniltiyoüre'nin Karak- terizasyonu.....	106
4.30. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Nitrofeniltiyoüre'nin Karak- terizasyonu	108
4.31. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-metilfeniltiyoüre'nin Karak- terizasyonu	110
4.32. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-metoksifeniltiyoüre'nin Kara- kterizasyonu.....	112
5. TARTIŞMA	114
6. KAYNAKLAR	120

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 4.1.2.	1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(2-klor-1-hidroksietil)	siklobütan'ın IR	
Spektrumu.....			51
Şekil 4.1.3.	1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(2-klor-1-hidroksietil)	siklobütan'ın ¹ H-NMR	
Spektrumu.....			52
Şekil 4.2.1.	1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(2-klor-1-oksietil)	siklobütan'ın IR	
Spektrumu.....			52
Şekil 4.2.2.	1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(2-klor-1-oksietil)	siklobütan'ın ¹ H-NMR	
Spektrumu.....			53
Şekil 4.3.1.	1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(1,2-epoksietil)	siklobütan'ın IR	
Spektrumu.....			54
Şekil 4.3.2.	1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(1,2-epoksietil)	siklobütan'ın ¹ H-NMR	
Spektrumu.....			54
Şekil 4.4.1.	4-[1-Metil-1-(2-tiyofen)-siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un	IR	
Spektrumu.....			55
Şekil 4.4.2.	4-[1-Metil-1-(2-tiyofen)-siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un	¹ H-NMR	
Spektrumu.....			56
Şekil 4.4.3.	4-[1-Metil-1-(2-tiyofen)-siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un	¹³ C-NMR	
Spektrumu.....			56
Şekil 4.5.1.	1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-hidroksietil)	siklobütan'ın IR	
Spektrumu.....			57
Şekil 4.5.2.	1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-hidroksietil)	siklobütan'ın ¹ H-NMR	
Spektrumu			58
Şekil 4.5.3.	1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-hidroksietil)	siklobütan'ın ¹³ C-NMR	
Spektrumu.....			58
Şekil 4.6.1.	1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-oksietil)	siklobütan'ın IR	
Spektrumu.....			59
Şekil 4.6.2.	1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-oksietil)	siklobütan'ın ¹ H-NMR	
Spektrumu.....			60
Şekil 4.6.3.	1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-oksietil)	siklobütan'ın ¹³ C-NMR	
spektrumu.....			60
Şekil 4.7.1	1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(1,2-epoksietil)-siklobütan'ın	IR	
Spektrumu.....			61

Şekil 4.7.2. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(1,2-epoksietil)-siklobütan'ın ^1H -NMR Spektrumu..	62.
Şekil 4.7.3. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(1,2-epoksietil)-siklobütan'ın ^{13}C -NMR Spektrumu.	62
Şekil 4.8.1. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un IR Spektrumu....	63
Şekil 4.8.2. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un ^1H -NMR Spektrumu.....	64
Şekil 4.8.3. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un ^{13}C -NMR Spektrumu	64
Şekil 4.8.4. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un DSC termogramı.....	65
Şekil 4.9.1. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-kloraset-amido) tiyazol'un IR Spektrumu	66
Şekil 4.9.2. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-kloraset-amido) tiyazol'un ^1H -NMR Spektrumu.....	67
Şekil 4.9.2. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-kloraset-amido) tiyazol'un ^{13}C -NMR Spektrumu.....	67
Şekil.4.10.1.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetano ikasit)tiyazol'un IR Spektrumu	68
Şekil.4.10.2.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoikasit) tiyazol'un ^1H -NMR Spektrumu	69
Şekil.4.10.3.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoikasit) tiyazol'un ^{13}C -NMR Spektrumu.....	69
Şekil.4.11.1.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-fenil tiyoüre'nin IR Spektrumu	70
Şekil.4.11.2.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-fenil tiyoüre'nin ^1H -NMR Spektrumu.....	71
Şekil.4.11.3.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-fenil tiyoüre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	71
Şekil.4.12.1.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-klorfeniltiyoüre'nin IR Spektrumu	72
Şekil.4.12.2.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-klorfeniltiyoüre'nin ^1H -NMR Spektrumu.....	73

Şekil.4.12.3.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-lorfeniltiyöüre'nin	
¹³ C-NMR Spektrumu.....	73
Şekil.4.13.1.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-nitrofeniltiyöüre'nin IR	
Spektrumu.....	74
Şekil.4.13.2.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-nitrofeniltiyöüre'nin	
¹ H-NMR Spektrumu.....	75
Şekil.4.13.3.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-nitrofeniltiyöüre'nin	
¹³ C-NMR Spektrumu.....	75
Şekil.4.14.1.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metilfeniltiyöüre'nin	
IR Spektrumu	76
Şekil.4.14.2.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metilfeniltiyöüre'nin	
¹ H-NMR Spektrumu.....	77
Şekil.4.14.3.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metilfeniltiyöüre'nin	
¹³ C-NMR Spektrumu.....	77
Şekil.4.15.1.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-	
metoksifeniltiyöüre'nin IR Spektrumu	78
Şekil.4.15.2.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metoksifeniltiyöüre'nin	
¹ H-NMR Spektrumu.....	79
Şekil.4.15.3.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-	
metoksifeniltiyöüre'nin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	79
Şekil.4.16.1.Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-3-(1-oksietil)) sülfid'in IR	
Spektrumu	80
Şekil.4.16.2.Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-3-(1-oksietil))sülfid'in ¹ H-	
NMR Spektrumu.....	81
Şekil.4.16.3.Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-3-(1-oksietil))	
sülfid'in ¹³ C-NMR Spektrumu	81
Şekil.4.17.1.Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il,-3-(1-oksietil)dioksim]	
sülfid'in IR Spektrumu	82
Şekil.4.17.2.Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il,-3-(1-oksietil) dioksim]	
sülfid'in ¹ H-NMR Spektrumu	83
Şekil.4.17.3.Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il,-3-(1-oksietil) dioksim] sülfid	
'in ¹³ C-NMR Spektrumu.....	83

Şekil.4.18.1. 2,5-Di[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil) siklobütan-3-iloil] tiyofen'in IR Spektrumu	84
Şekil.4.18.2. 2,5-Di[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-iloil]tiyofen'in ¹ H-NMR Spektrumu	85
Şekil.4.18.3. 2,5-Di[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-iloil]tiyofen'in ¹³ C-NMR Spektrumu	85
Şekil.4.19.1. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-klorasetami do)tiyazol'un IR Spekturumu	87
Şekil.4.19.2. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-klorasetami do)tiyazol'un ¹ H-NMR Spektrumu	88
Şekil.4.19.3. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-klorasetami do)tiyazol'un ¹³ C-NMR Spektrumu	88
Şekil.4.20.1. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-oksietilamido) tiyazol sülfid'in IR Spektrumu	89
Şekil.4.20.2. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-oksietila mido) tiyazol sülfid'in ¹ H-NMR Spektrumu	90
Şekil.4.20.3. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-oksietilamido) tiyazol sülfid'in ¹³ C-NMR Spektrumu	90
Şekil.4.21.1. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoikası) tiyazol'un IR Spektrumu	91
Şekil.4.21.2. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-aminoeta noikası) tiyazol'un ¹ H NMR Spektrumu	92
Şekil.4.21.3. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoikası) tiyazol'un ¹³ C-NMR Spektrumu	92
Şekil.4.22.1.4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-nitrilasetamido) tiyazol'un IR Spektrumu	93
Şekil.4.22.2.4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-nitrilasetamido)tiyazol'un ¹ H-NMR Spektrumu	94
Şekil.4.22.3.4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-nitrilasetamido) tiyazol'un ¹³ C-NMR Spektrumu	94

Şekil.4.23.1.4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-feniltiyöre 'nin IRSpektrumu	95
Şekil.4.23.2.4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-feniltiyöre 'nin ¹ H- NMR Spektrumu	96
Şekil.4.24.1.4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-klor feniltiyöre'nin IR Spektrumu	97
Şekil.4.24.2.4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-klor feniltiyöre'nin ¹ H-NMRSpektrumu.....	98
Şekil.4.24.3.4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-klorfeniltiyöre'nin ¹³ C-NMRSpektrumu	98
Şekil.4.25.1. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-nitro feniltiyöre 'nin IR Spektrumu	99
Şekil.4.25.2. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-nitro feniltiyöre 'nin ¹ H-NMR Spektrumu	100
Şekil.4.25.3. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-nitro feniltiyöre 'nin ¹³ C-NMR Spektrumu	101
Şekil.4.26.1. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-metil feniltiyöre 'nin IR Spektrumu	102
Şekil.4.26.2. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-metil feniltiyöre 'nin ¹ H-NMR Spektrumu	103
Şekil.4.26.3. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-metil feniltiyöre 'nin ¹³ C-NMR Spektrumu	103
Şekil.4.27.1. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-metoksi feniltiyöre 'nin IR Spektrumu	104
Şekil.4.27.2. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-metoksi feniltiyöre 'nin ¹ H-NMR Spektrumu	105
Şekil.4.27.3. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-metoksi feniltiyöre 'nin ¹³ C-NMR Spektrumu	105
Şekil.4.28.1. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-feniltiyöre'nin IR Spektrumu	106
Şekil.4.28.2. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-feniltiyöre'nin ¹ H-NMR Spektrumu	107

Şekil.4.28.3. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-feniltiyoüre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu	107
Şekil.4.29.1. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Klorfeniltiyo-üre'nin IR Spektrumu	108
Şekil.4.29.2. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Klorfeniltiyo-üre'nin ^1H -NMR Spektrumu	109
Şekil.4.29.3. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Klorfeniltiyo-üre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu	109
Şekil.4.30.1. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Nitrofeniltiyo-üre'nin IR Spektrumu	110
Şekil.4.30.2. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Nitrofeniltiyo-üre'nin ^1H -NMR Spektrumu	111
Şekil.4.30.3. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Nitrofeniltiyo-üre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu	111
Şekil.4.31.1. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Metilfeniltiyo-üre'nin IR Spektrumu	112
Şekil.4.31.2. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Metilfeniltiyo-üre'nin ^1H -NMR Spektrumu	112
Şekil.4.31.3. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Metilfeniltiyo-üre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu	112
Şekil.4.32.1. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Metoksifeniltiyo üre'nin IR Spektrumu	112
Şekil.4.32.2. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Metoksifeniltiyo üre'nin ^1H -NMR Spektrumu	113
Şekil.4.32.3. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Metoksifeniltiyo üre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	113

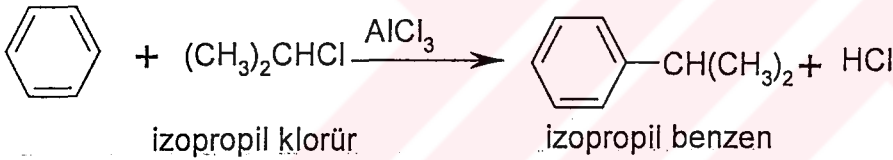
1. GİRİŞ

Günümüzde organik kimyanın bütün alanlarında, özellikle de organik sentezlerde aktüel problemlerden birisi de yeni biyolojik aktiviteye sahip polifonksiyonel bileşiklerin sentezi metodudur.

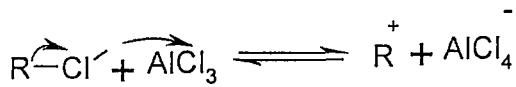
Molekülünde siklobütan halkası içeren organik bileşikler son yıllarda biyolojik özellikler gösterdikleri bulunmuştur. 3-Süstitüe karboksilik asitler antiinflamator olarak tıpta kullanılmıştır (Gerard, 1979). Halkada azot, kükürt, oksijen içeren heterosiklik bileşikler antibiyotik ve boyar maddeler (Modron, 1988) olarak geniş kullanım alanları sunmaktadır.

1.1.Friedel-Crafts Tepkimesi

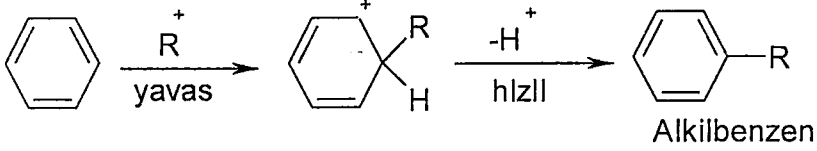
Benzenin alkillenmesi halkadaki hidrojenin yerine alkil grubunun geçmesidir. Alkil halojenür ve çok az miktarda $AlCl_3$ 'ün katalizör olarak kullanıldığı bu alkilleme tepkimesine, tepkimeyi 1877 de geliştiren Fransız Kimyacı Charles Friedel ve Amerikalı kimyacı James Crafts onuruna **Friedel-Crafts tepkimesi** adı verilmiştir. 2-Klorpropanın $AlCl_3$ lü ortamda benzen ile tepkimesi, tipik Friedel-Crafts alkilleme tepkimesidir.



Alkillemede ilk basamak alkil katyonunun oluşturulmasıdır.

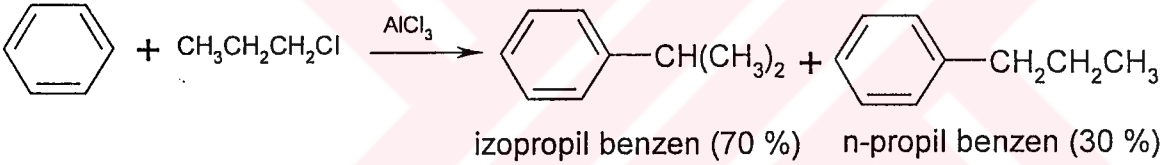
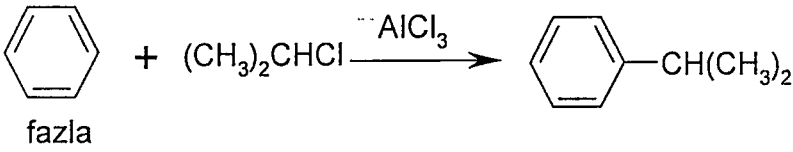


İkinci basamak, benzene elektrofilik saldırıdır. Üçüncü basamakta hidrojen ayrılması olur. Ürün alkilbenzendir.



Friedel-Crafts alkimlemesinde karşılaşılan önemli bir sorun, benzen halkasına bir alkil grubu bağlandığında halkanın etkinleşmesi ve böylece ikinci ve sonraki alkil gruplarının daha kolay bağlanabilmesidir. Daha fazla alkimlemeyi önlemek için, genelde aromatik bileşik fazla alınır.

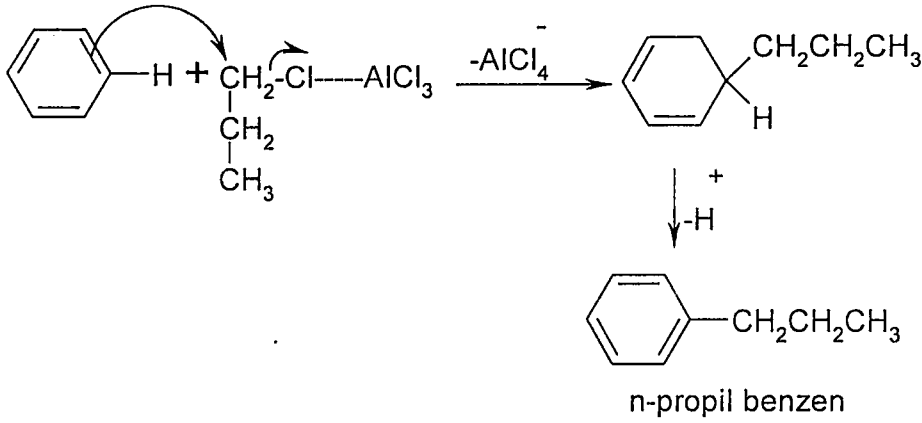
Friedel-Crafts alkimlemesinde diğer bir sorun da saldırılan elektrofiliin 1,2-H veya R kayması ile çevrilmeye uğramasıdır.



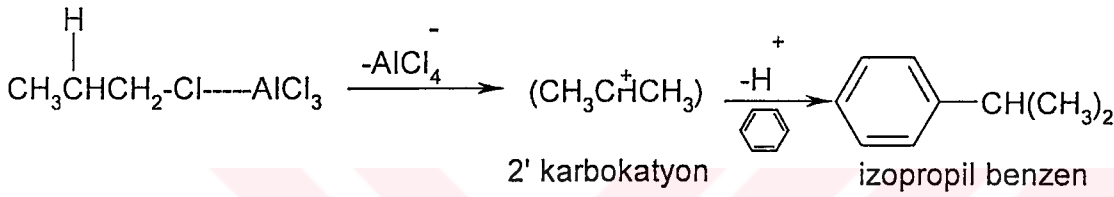
Yukarda gösterilen Çevrilme, hemen karbokatyon oluşturmaya birincil alkil halojenürlere özgüdür. Bu durumlarda tepkime $RX-AlCl_3$ kompleksi üzerinden yürüyebilir.

Bu kompleks, benzen ile tepkimeye girerek çevrilme olmayann-Propil benzen verebilir ya da ikincil karbokatyona dönüşerek izopropil benzen verebilir.

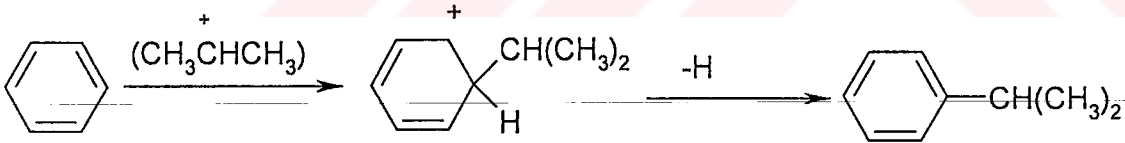
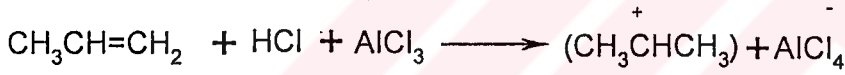
çevrilme yok



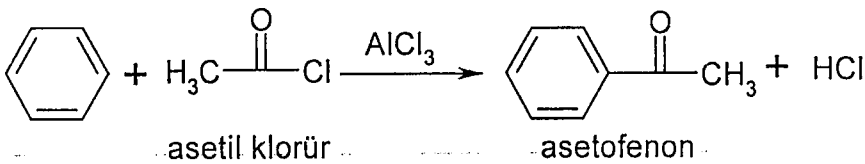
Çevrilme



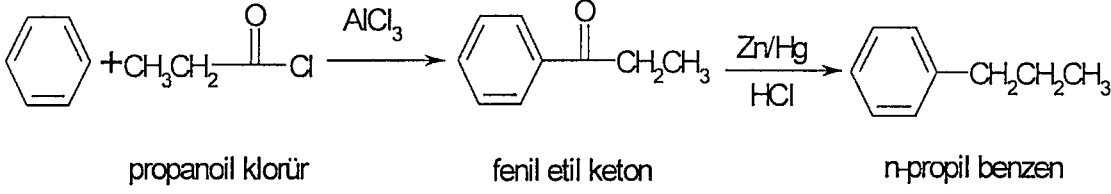
Alkilleme HCl ve AlCl_3 'lü ortamda alkenlerle yapılabilir. Mekanizma alkil halojenürle alkilemeye benzer ve daha kararlı karbokasyon üzerinden yürür.



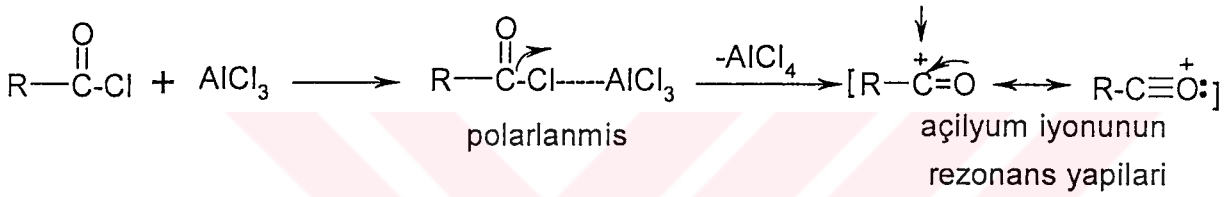
$\text{R}-\text{C}=\text{O}$ yada $\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ grubu açıl grubu olarak bilinir. Aromatik halkaya açıl grubunun asit klorürleri üzerinden bağlanması aromatik açılleme tepkimesi yada **Friedel-Crafts açıllemesi** olarak adlandırılır.



Bu tepkime aril ketonların elde edilmesinde sık sık başvuru bir yöntemdir. Aril ketonun karbonil grubu CH_2 grubuna indirgenebilir. Friedel-Crafts açillemesi ve sonra indirgeme ile alkil grubunda çevrilme içermeyen alkilbenzenler sentezlenebilir.



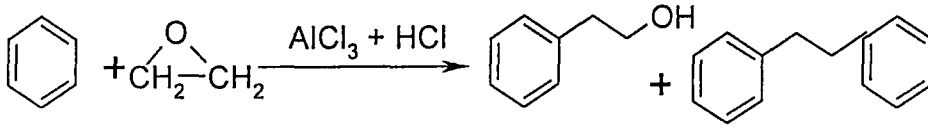
Friedel-Crafts açilleme tepkimesinin mekanizması, diğer elektrofilik aromatik yer değiştirme tepkimelerinin mekanizmasına benzer. Saldıran elektrofil **açilyum iyonu** ($\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$)'dur. Açilyum iyonu kararlı olduğu için çevrilme olmaz.



AlCl_3 karbonil grupları ile kompleksler ($\text{C}=\text{O}:\cdots\cdots\text{AlCl}_3$) oluşturduğundan, Friedel-Crafts açilleme tepkimesinde kullanılan AlCl_3 'ün miktarı eşdeğerden biraz fazla (örneğin, 1,0 mol RCOCl ye karşı 1,1 mol AlCl_3) olmalıdır. Oluşan keton da AlCl_3 ile kompleks verir, ancak tepkime sonunda ortama su eklendiğinde keton yeniden oluşur.

1.2. Aromatik hidrokarbonların epoksitlerle Lewis katalizörleri yanında alkillenme reaksiyonları.

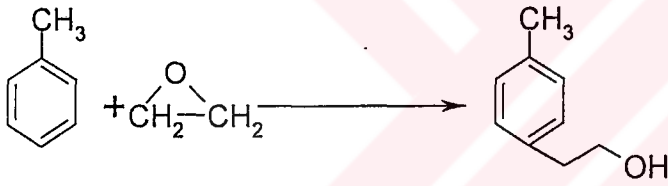
Aromatik hidrokarbonların epoksitlerle reaksiyonunu ilk kez 1925 yılında (Şarj Şimit).ve onun arkadaşları incelemiştir. (Şarj 1925). Bulunmuştur ki benzeni etilen epoksitle alkilleştirildiğinde %1 verimle beta feniletanol ve di fenil oluşur.



Reaksiyon veriminin düşük olmasına bakmaksızın bu reaksiyon sentetik organik kimyaya yeni bir yöntem kazandırmıştır. Daha sonra (Smiat 1931). Betafeniletanolün verimini artırmak için reaksiyon ortamını incelemiş, (Sıcaklık, reaktif oranları vs.), en yüksek verimin benzen ile etilen oksit in 5-10 °C'de ve reaksiyon ortamında oluşan HCl in azot gazı ile uzaklaştırma metodu uygulayarak elde edilmiştir. .Daha sonra bu tür alkilleme reaksiyonları için benzen ve türevleri kullanılmıştır.

Sarigina(1951) toluenin, ksilenin, klorbenzenin, o,m,p diklorbenzenin, etilenoksit ile alkilleme reaksiyonunu incelemiştir, ve kullanılan katalizörün yapısı ,benzen halkasındaki grupların konumu, reaksiyon verimini etkilediğini tesbit etmiştir .

Toluen'nin etilen oksit ile alkillenme reaksiyonunda %40-45 verimle p-toliletanol elde edilmiştir.



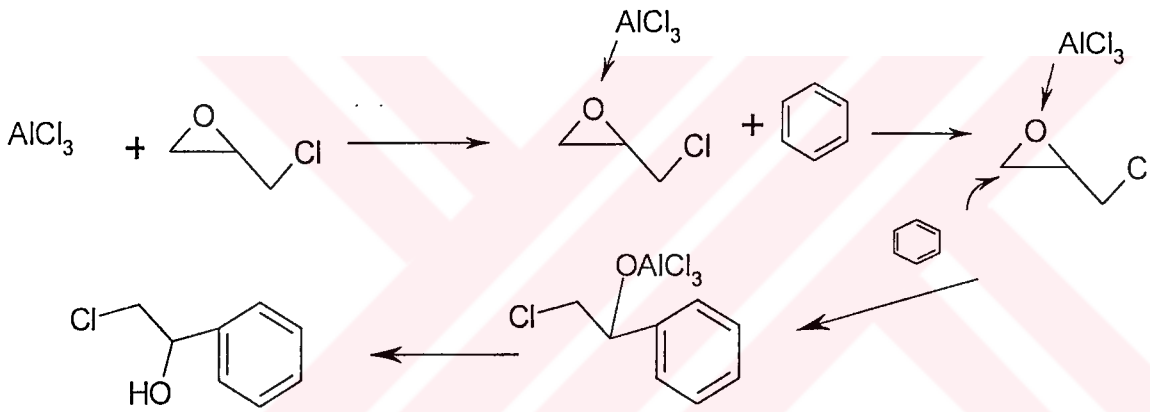
Benzenin propilenoksiti ile AlCl_3 yanında alkillenmesi reaksiyonu araştırılmış ve β -fenilpropilalkolün oluşumu gözlenmiştir. (Hoff,Lihterof,Milstein 1968). Reaksiyonun stereo selektivliğini incelemek amacı ile benzen optikçe aktif propilenoksit ile Lewis asitleri yanında alkilleştirilmiştir. (Nakajima 1969). Araştırmalar sonucu optikçe aktif propilenoksit ile çeşitli çözücüler ortamında 5°C'de alkillenmesi katalizörün yapısına bağlı olmadığını tespit etmiştir. Bu reaksiyonlar sonucu aşağıdaki ürünler elde edilmiştir.

Sentetik organik kimyada önem taşıyan reaksiyonlardan biri de epiklorhidrinin Aromatik hidrokarbonlarla olan reaksiyonlarıdır. İlk defa 1956 yılında Frukava ve arkadaşları tarafından geliştirilen aşağıdaki reaksiyon çok önemlidir. Frukava (1957).

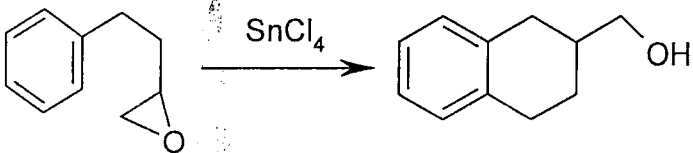
Örneğin benzen, toluen epiklorhidrinlerle AlCl_3 yanında alkilendiğinde %14-33 verimle klorhidrinler oluşur.



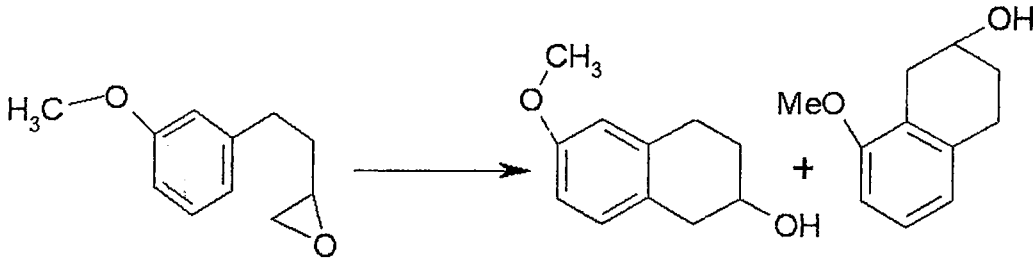
Daha sonraları ise Sadıkgade (1970) ve arkadaşları Aromatik bileşiklerinin epoksitlerini sentezlemek amacı ile epiklorhidrinin Aromatik hidrokarbonlarla ve çeşitli Lewis asitleri yanında reaksiyonlarını incelemişlerdir. Sadıkgade(1970). Araştırmacıların düşüncelerine göre 1-hidroksi-2-klor etil benzen' nin oluşumunun aşağıdaki mekanizmaya göre yürüdüğü önerilmiştir.



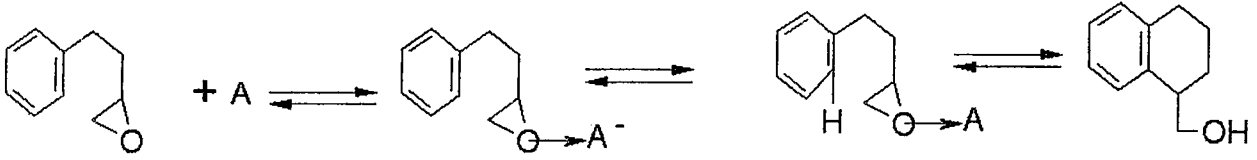
1-fenil-4,5-epoksipentan trimetilaliminyum katalizörü yanında reaksiyon molekül içi halkalaşma ile 2-oksimetil-1,2,3,4,-tetrahidronaftalin ürünü vermiştir. Byaro (1976)



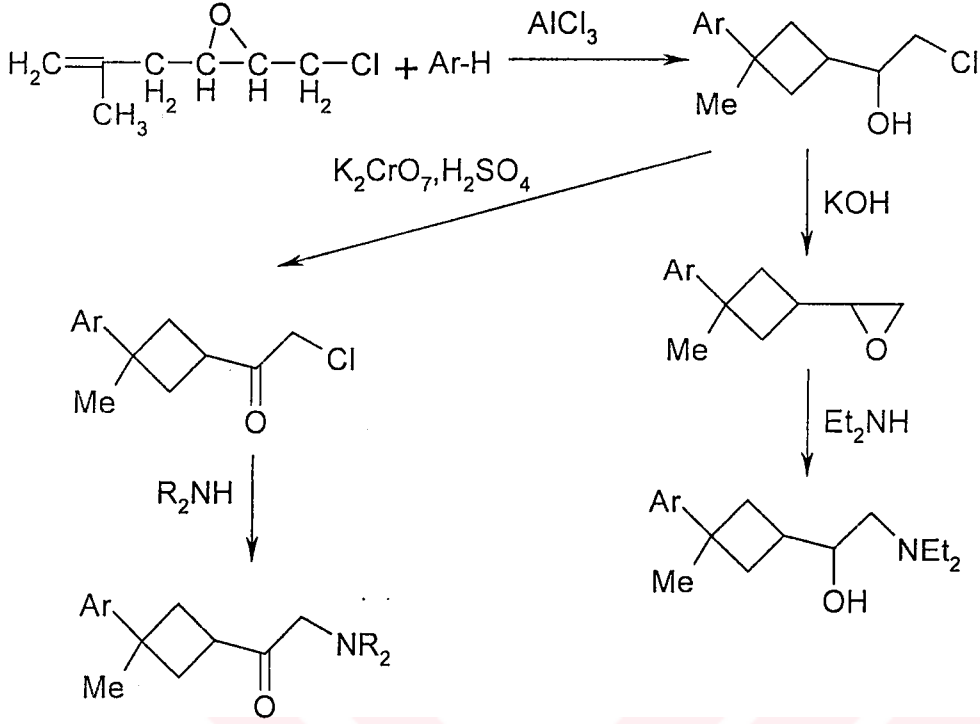
4-fenil-1,2-epoksibütan ile siklo alkillenme ürünü oluşturulamamıştır. Ancak metoksi türevi ile halka kapanarak tetralin alkoller oluşumu belirlenmiştir. (Taylor 1983).



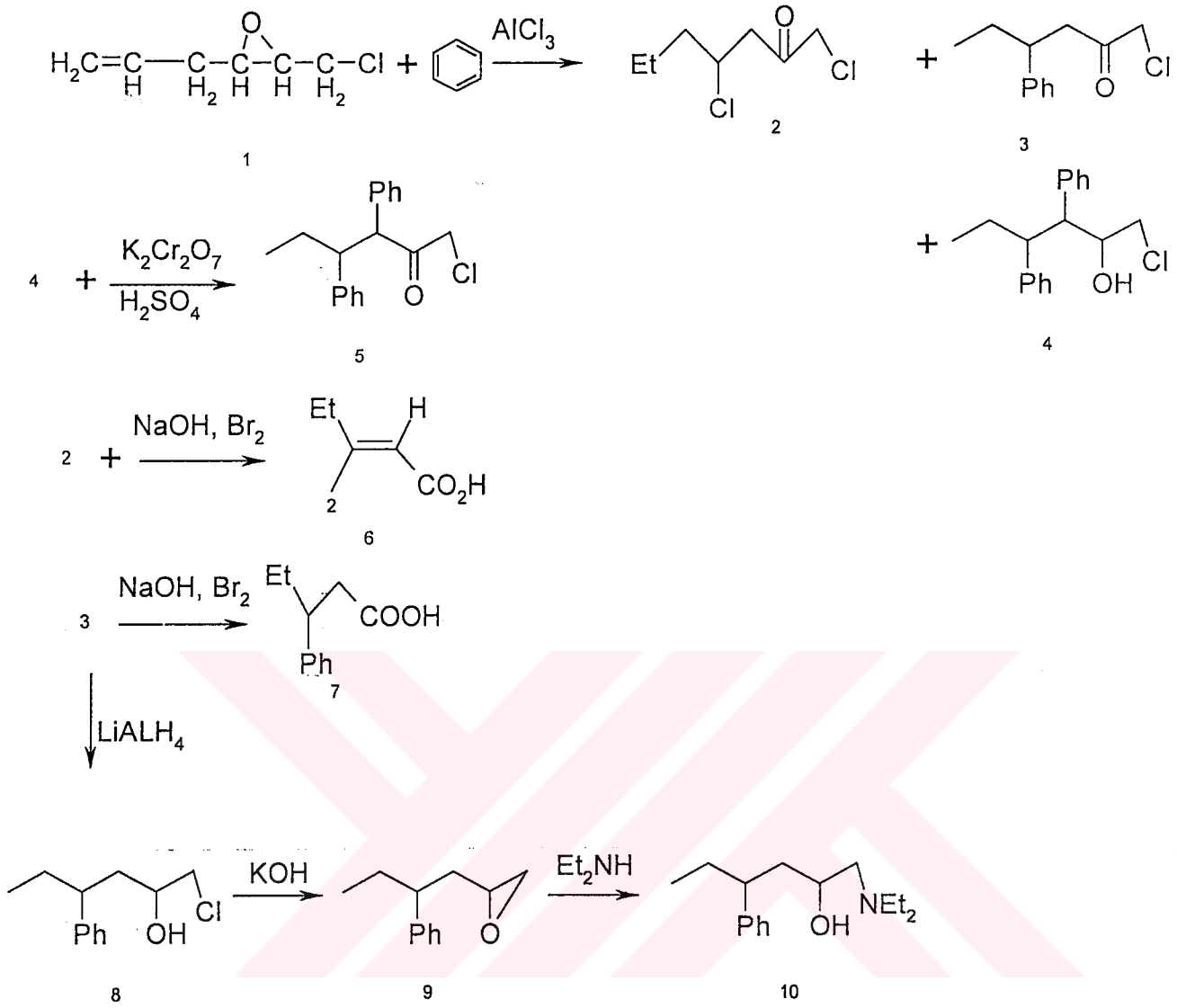
Cis-trans-2,3-epoksi-5-fenilmetan siklikleşme sonucu %47 verimle Tetrahidro naftalin alkolü elde edilmiştir. Taylor(19879)



Akhmedov (1991) ve arkadaşları ilk defa Aromatik hidrokarbonlarla epiklorhidrinin doymamış türevlerini Lewis asitleri yanında alkileştirerek 1,1,3-tri substitüe siklobütan halkası içeren klor hidrinleri yüksek verimle sentezlemişlerdir.



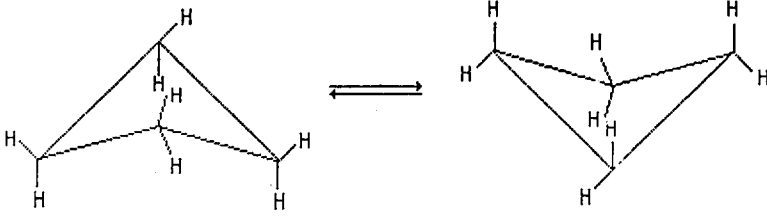
Akhmedov (1991) ve arkadaşları benzeni allilsubstitüe 2-(2-propenyl)-3-klorometiloksiran ile AlCl_3 yanındaki reaksiyonlardan aşağıdaki ürünlerin oluşumu belirlenmiştir. (Ar=(Benzen, toluen)).



Bu çalışmada mesitilen ve benzen 1,1,3-tri sübstitütlü siklobütan türevlerini elde etmek amacı ile tetra hidronaftalini, 1-klor-2,3-epoksi-5-metil-5-hekzen ile AlCl_3 yanında reaksiyonundan literatürde bulunmayan yeni siklobütan halkası içeren klorhidrin ve heterosiklik bileşikler sentezlenmiştir.

1.3. Siklobütan ve Türevleri

Siklobütan C_4H_8 kapalı formülüne sahip alisiklik bir bileşiktir, apolar olduğu için molekeller arasında Vander Wals etkileşimleri mevcuttur. Oda sıcaklığında renksiz ve yanıcı bir gazdır, suda çözünmez K.N. : $12^\circ C$ ve EN : $-80^\circ C$ 'dir (Solomons, 1984).



Siklobütan kelebek kanadı konformasyonları

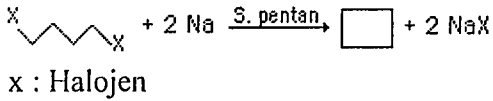
1.3.1. Siklobütanda stereoizomerlik

Siklobütanda halkadan dolayı karbonların kendi eksenini etrafında dönmeleri engellenmiştir. Bunun sonucu olarak "Geometrik İzomeri" oluşmuştur.

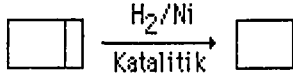
Siklobütanda geometrik izomerin oluşması için en az iki grup olması gerekir. Bu durumda siklobütanın daha çok cis izomerleri oluşur. Siklobütana üç grup bağlandığında asimetrik karbon atomu oluşur ve optik izomeri görülür.

1.3.2. Siklobütanın eldesi

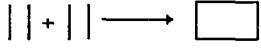
Siklobütan eldesi için en uygun yol 1,4-dihalobütan'la yapılan Wurtz yöntemidir. Bu yöntemle siklobütan türevlerini de elde etmek mümkündür. Bu yöntemde verim düşüktür, seyreltik hekzan veya pentanlı çözeltiler kullanılarak verim artırılabilir (Ün, 1971).



Siklobütenin katalitik hidrojenlenmesinden de siklobütan oluşur. Önce nikel üzerine hidrojen gazı gönderilir, metalin etkisiyle H-H sigma bağı açılır ve metal-H bağı oluşur. Daha sonra siklobütan metal üzerine gönderilir, pi bağları metal ile etkileşir ve siklobütan oluşur. Daha sonra metalin yüzeyinden uzaklaşır. Bu olay $100^\circ C$ 'de olur (Ün, 1971).



Siklo katılma reaksiyonları bir tür Diels-Alder reaksiyon'u olup ısı ve ışın etkisiyle siklobütan oluşabilir (Solomons, 1984).



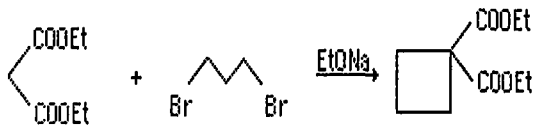
Siklobütanların reaksiyonları; düz zincirli alkanlardaki gibi radikalik halojenlenme reaksiyonu verir. Paladyumla hidrojenin katalitik olarak siklobütanı etkilemesi sonucu halka açılır ve butan oluşur. Soğukta HI ve KMnO₄'a karşı dayanıklı olup parçalanmaz.

1,3-sübstitüe siklobütan'larda dihedral açının cis durumunun trans durumundan küçük olduğu görülür, cis protonları açısından dihedral açı 30°, transta ise 140 °C'dir. Cis konumunda dihedral açısının küçük olması büyük etkileşmeye sebep olur. Dolayısıyla yüksek alanda çıkarlar. Siklobütanın ¹H-NMR pikleri bağlı olan gruplara bağlı olarak 2-3 ppm'de çıkar. IR'de ise 2980-2900 cm⁻¹'de C-H gerilme titreşimlerinin piki çıkar. 1325 cm⁻¹'de ise C-H eğilme piki çıkar (Balci, 1986; Erdik, 1993).

1.3.2.1. Siklobütanın spektroskopik özellikleri

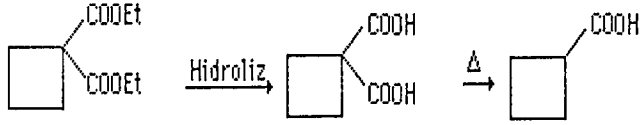
Siklobütan türevlerine verilebilecek ilk örnek siklobütan karboksilik asittir. William Perkin bir seri reaksiyon sonucu aşağıda gösterildiği gibi 1985 yılında elde etmiştir.

Malon esteri ve trimetilen bromür aşağıdaki gibi etkileşir.



Dietil Siklobütan-1,1-di karboksilat

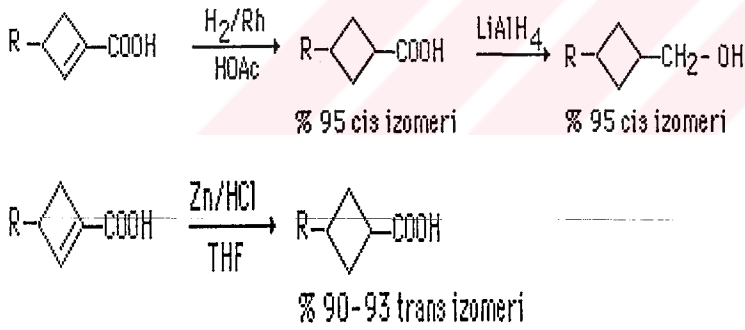
Bu reaksiyon iki kademeli bir reaksiyondur. İkinci kademede intramoleküler bir reaksiyondur. Malonik asit esteri hidroliz olunca malonik asite dönüşür. Genel olarak α-dikarboksilik asitler yüksek sıcaklıklarda kararlı değildirler. 150-200°C'de 1 mol CO₂ kaybederek monokarboksilik asite dönüşürler. Hidroliz ve dekarboksilasyonu aşağıda verilmiştir.



Literatürde siklobütan türevlerinin sentezinde iki önemli özellik söz konusudur. Birincisi genel olarak çıkış maddesi olarak malon ester i ikincisi ise siklobütan türevi olarak siklobütanl k boksilik asit türevlerine geçilmektedir.

1,3-Substitüe siklobütan k boksilik asitler ve türevlerinin stereoizomerlerinin sentezleri; yapılan bir çalışmada siklobütan k boksilik asitlerin cis-trans-1,3-Süstitüe türevlerinin izomerlerinin sıvı kristalleri elde edilmiştir. Malon esterinden çıkarak 3-(4-propilfenil) siklobütan k boksilik asit elde edilmiş, oluşan ürünün asit kısmı p-flor fenolle esterleştirilerek p-florfenol [3-(4-propilfenil)] siklobütan k boksilat hazırlanmıştır. Bu ürün 50:50 cis-trans izomer karışımı içerdiği tayin edilmiştir. Oluşan ürünleri çeşitli kromatografik yöntemler ile ayırmak mümkündür (Eckehard and Schmidt, 1990). Fakat miktar azdır. Ürünün verimini artırmak için (cis-trans) literatürde şöyle bir yol önerilmiştir: Uygun bir aldehit piperidinle etkileştirilir ve enamin oluştururlar. Buna etakrilat katılır ve baz katalizli eliminasyonundan sonra hidroliz yapılır. Ele geçen bileşik 3-alkil-1-siklobüten-1-k boksilik asittir. $R-\text{Cyclobutene}-\text{COOH}$ oluşan bu ürün çabuk polimerleştiğinden damıtma esnasında dikkatli olmak gerekir

1-siklobüten 1-k boksilik asidi çeşitli şekillerde indirgeyerek cis-trans oranlarını arttırmışlardır (Eckehard and Schmidt, 1990).



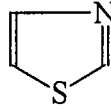
1.3.3. Siklobütan türevlerinin önemi

Siklobütan türevleri tıpta geniş olarak kullanılmaktadırlar. Örneğin; fenilsiklobütan k boksilik asit ester i prostaglandinlerin çıkış maddelerinden biridir (Patent, 1975). Yine literatüre göre yapısında siklobütan bulunduran naftalin ve türevleri bileşikler biyolojik aktif bileşiklerdir (Roger, 1977). Aynı zamanda ilaç olarak kullanılabilirler.

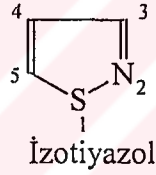
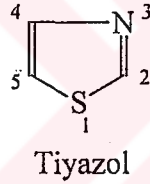
Yine Alman kimyager Roger tarafından sentezlenen siklobütanlı bir bileşik olan (Cl-fenilsiklobütil) alkil aminin (veya tuzlarının) farmakolojik etkileri incelenmiştir. Bu bileşikler nörolojik hastalıklara karşı kullanılmıştır. Daha sonraları ise geniş olarak kullanılan reserpin ilacı yerine kullanılmaya başlanmıştır. Diğer taraftan 1,1,3-trisüstitüe siklobütanların aromatik epoksitleri modifikatör ve stabilizatör özellik gösterirler.(Koparı yüksek lisans tezi 1998)

1.4. Tiyazoller

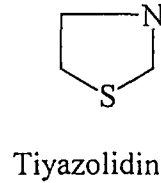
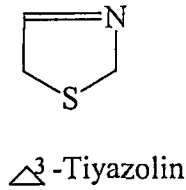
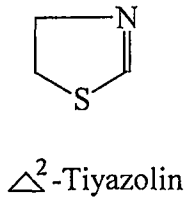
Tiyazol 1,3-azollerden biridir, piridin kokusunda k.n.: 117°C olan bir sıvıdır. Molekül oldukça kararlıdır, bazlığı çok zayıftır. Doğal bir halkadır, tiyamininin (B₁ vitamini) fonksiyonlu kısmını oluşturur. Penisilinde tiyazolidin (yani indirgenmiş tiyazol) halkası bulunur.



Beşli halkada bir kükürt ve bir azot atomu 1,3 yerlerinde içeren bileşik "tiyazol" 1,2 yerlerinde içeren bileşik ise izotiyazol adını alır.



Aromatik karakterdeki bu bileşiklerin elektronik yapıları sp^2 hibridize oksijen atomu yerine sp^2 hibridize kükürt atomu alınmak üzere oksazol ve izoksazol halkalarının elektronik yapısı ile aynıdır. Tiyazol ve izotiyazoldeki azot atomu bir ortaklanmamış elektron çifti içerir. Dihidrotiyazollere "Tiyazolinler" ve tetrahidrotiyazollere ise "Tiyazolidinler" adı verilir.



1.4.1. Tiyazollerin Reaksiyonları

Tiyazol, kimyasal reaksiyonlara karşı çok ilgisiz bir bileşiktir: Nitrolama ve sülfolama reaksiyonlarını bilinen koşullarda vermez, dumanlı sülfürik asitle ancak 350°C 'de sülfolanabilir. Brom ile 300°C gibi yüksek bir sıcaklıkta ancak düşük verimle 2-bromtiyazol verir. Alkil tiyazoller biraz daha ılıman koşullarda reaksiyon verebilirler.

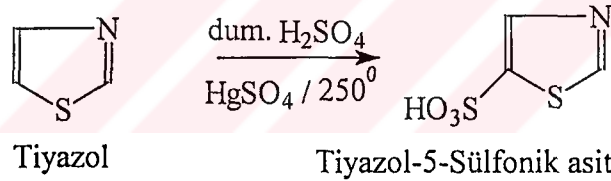
Alkillenmesi : Tiyazol alkil iyodür ile N-metiltiyazolonyum iyodür verir.

Tiyazol alkil iyodür ile N-metiltiyazolonyum iyodür verir.

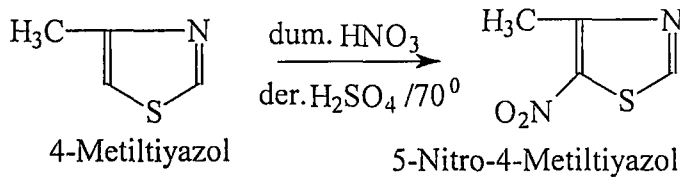
Yükseltgenmesi : Zayıf ve orta yükseltgenler etkilemez; güçlü yükseltgenlerle halka parçalanır.

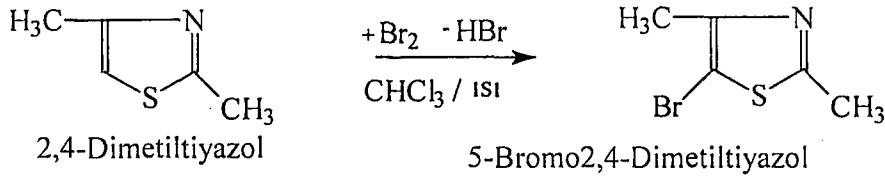
İngirgenmesi : Kimyasal indirgenler etkilemez, katalitik hidrojenleme ile halka parçalanır. Tiyazol halkasının indirgenmiş şekilleri tiyazolin ve tiyazolidindir. Tiyazol, imidazol ve piridinden çok daha zayıf bazik özellik gösteren bir bileşiktir. Ancak tiyazolün bazikliği oksazol ve izooksazolden biraz daha kuvvetlidir.

Tiyazoller elektrofil sübstitüsyona karşı biraz düşük reaktivite gösteren bileşiklerdir. Nitekim bu reaktivite piridini elektrofil sübstitüsyona karşı reaktivitesinden fazla, fakat benzen, furan, tiyofen ve pirolin reaktivitelerinden daha düşüktür. Tiyazolün halka karbon atomlarında açillendirilmesi reaksiyonu bilinmemektedir. Tiyazolün kuvvetli koşullarda sülfolanırılması ise tiyazol-5-sülfonik asit oluşumu ile sonuçlanır ki bu reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.(Koparır Seminer 1997).

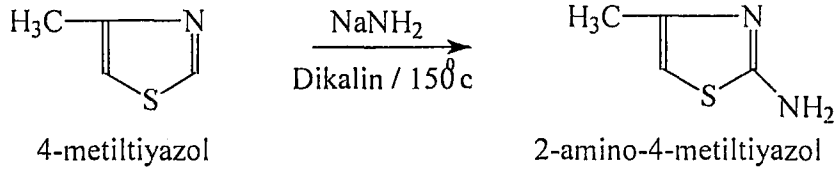


Tiyazolün elektrofil sübstitüsyona karşı düşük reaktivitesi nitrolama reaksiyonunda görülür. Nitekim nitrolama karışımı ile 160°C 'de bile, tiyazol nitrolanmamıştır. Ancak, 4-metil tiyazol daha ılımlı koşullarda 5-nitro türevi oluşturur.



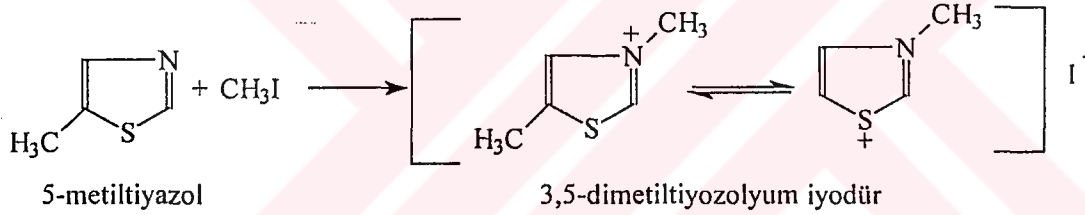


Tiyazol, benzer koşullarda bir brom - türevi oluşturmaz. Ancak 250-400⁰C'de serbest radikal mekanizmasına göre 2-bromtiyazol oluşturur. Tiyazollerin aminasyonları olanaklıdır.



Oksazol ve imidazoller gibi tiyazoller de kuvvetli alkali hidroksitlere karşı dayanıklı bileşiklerdir. Bununla birlikte tiyazollerin çok kuvvetli bazlarla örneğin, bütillityum ile 2 ve 5 konumlarının da protonasyonları olasılığı vardır.

Tiyazollerde, oksazol ve imidazoller gibi kuaterner tuzlarını oluşturabilirler.



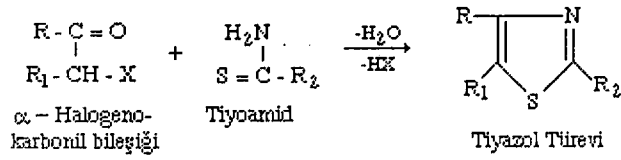
Tiyazoller ılımlı oksidasyonlara karşı dayanıklı bileşiklerdir. Ancak çok kuvvetli oksidanlarla bozunurlar. Tiyazoller indirgenlerin bir çoğuna karşı da dayanıklıdır.

1.4.2. Tiyazollerin Elde Edilmesi ve Sentezi

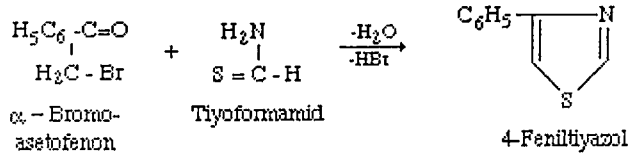
Tiyazol sentezlerinde oksazol sentezleriyle koşutluklar vardır. Şöyle ki, oksijenli substratlar yerine kükürtlü karşıtları alındığında tiyazol türevleri meydana gelir.

1.4.2.1. α - Halojen karbonil bileşiklerinden

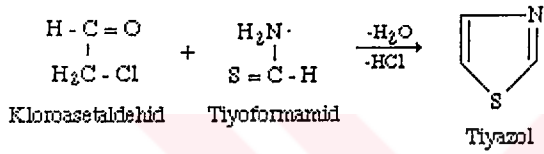
α - Halojen karbonil bileşiklerinin bir tiyoamid ile reaksiyonundan tiyazoller elde edilir.



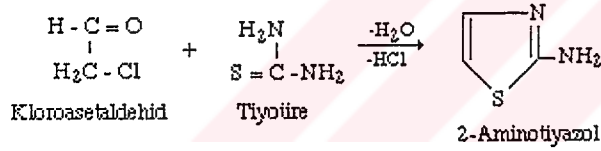
Bu reaksiyona örnek olarak 4-feniltiyazol verilebilir.



Bu yönteme bir başka örnek de tiyazol verilebilir.

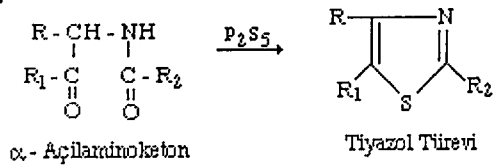


Bu yöntemde tiyoamidler yerine tiyüre de kullanılabilir. Bu durumda 2-amino tiyazoller elde edilir. Örneğin,



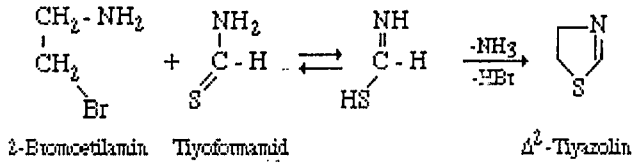
1.4.2.2. α Açilaminoketon'lardan

α -açilketonların P_2S_5 ile muamele edilmesinden bir halka kapanması sonucu tiyazoller oluşur.

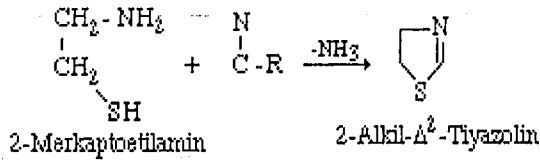


1.4.2.3. Δ^2 Tiyazolinler elde edilmesi

2-bromoetil aminin tiyoformamid ile ısıtılmasında Δ^2 -tiyazolin elde edilir.

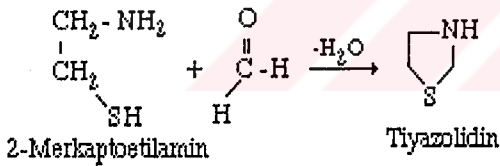


Δ^2 - Tiyazollerin elde edilmesi için bir genel yöntem de 2-merkaptοetilamin'e nitrillerin etkimesidir.



1.4.2.4. Tiyazolidin elde edilmesi

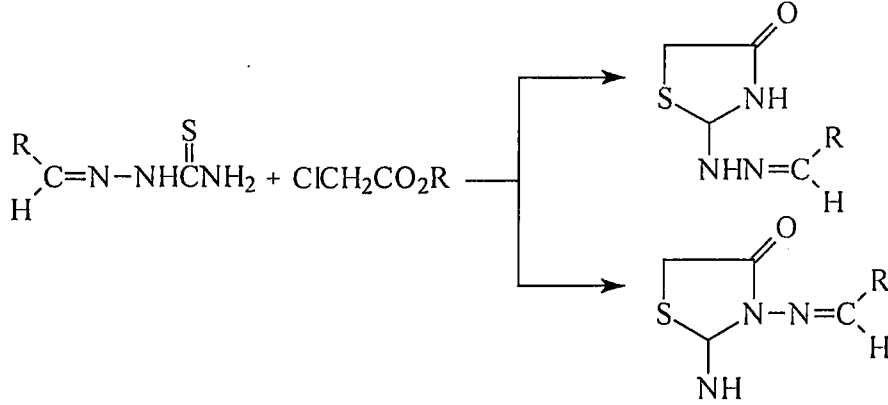
2-merkaptοetilamin'in formaldehit ile reaksiyonundan de tiyazolidin ele geçer.



1.4.3. Tiyazol Türevlerinin Yapısı ve Sentezi

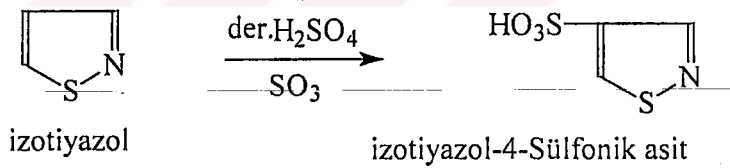
Tiyazolidonların sentezi 1) tiyosemikarbazonlarla, 2) α -haloasitlerin veya bunların türevlerinin birleşmesiyle meydana gelir. Kimyasal ve spektral çalışmalar sonunda iki izomerik ürünün oluşma olasılığı vardır. Burada bu iki izomerik ürünün oluşumu anlaşılmaktadır. Öncelikle tiyokarbazonların kloroasetik asit ve aromatik aldehytlerle sodyum asetat ve etanol ortamında birleşmesiyle tiyazolidinon türevleri oluşur . Bileşiklerin kaynar brombenzen ya da

180°C'de olması açık bir şekilde hidrazonların benzonitril ve onların türevleriyle oluşmasını gösterir. Bileşiklerin bu yolla elde edilmesi sonucunda tiyosemikarbazonlarla reaksiyon vermeye yatkın oldukları görülmüştür.

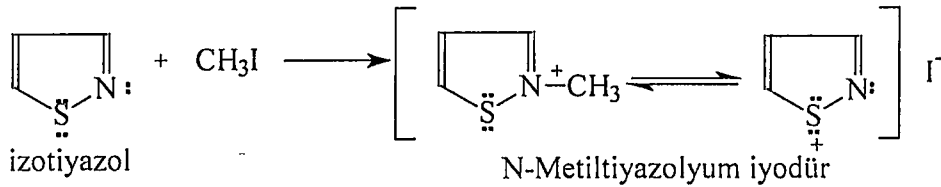


1.4.4. İzotiyazoller

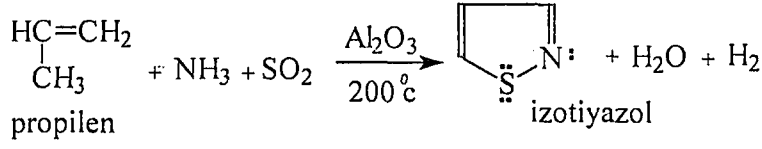
İzotiyazol, k.n.: 118°C olan ve kokusu piridin kokusuna benzeyen bir bileşiktir. İzotiyazoller gibi, elektrofil substitüsyona karşı düşük reaktivite gösteren bileşiklerdir ve az sayıda elektrofil substitüsyon reaksiyonları bilinmektedir ki, bunlar izotiyazolün sülfondırılması örnek olarak verilebilir.



İzotiyazoller de, tiyazoller gibi kuaterner tuzları oluşturabilirler. Örneğin;

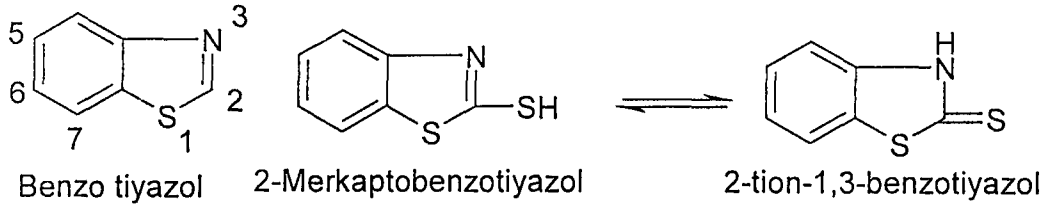


İzotiyazolün elde edilmesi için uygun bir yöntem, propilen, SO₂ ve NH₃'ün alumina Al₂O₃ üzerinden 200°C'de geçirilmesidir (İkizler, 1985).



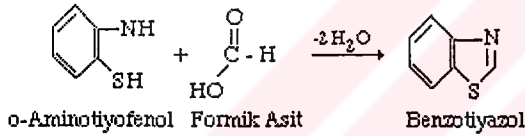
1.4.5. Benzotiyazoller ve İzobenzotiyazoller

Tiyazolün monobenzo türevi "Benzotiyazol" olarak tanımlanır. Benzotiyazol, k.n.: 234°C olan ve kokusu kinolin kokusuna benzeyen bir bileşiktir.



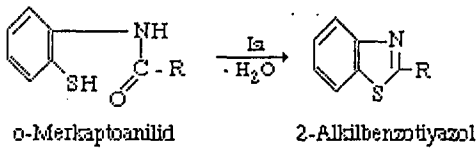
Benzotiyazolün önemli bir türevi 2-Merkaptobenzotiyazoldür ki, bu bileşik kauçuk vulkanizasyonunda akseleratör olarak kullanılır.

Benzotiyazol, 2-Merkaptobenzotiyazolün H_2O_2 ile oksitlenmesinden elde edildiği gibi, o-Aminotiyofenol'ün formik asit ile reaksiyonundan da elde edilebilir.

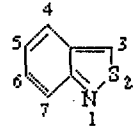


Bu yöntem ile, o-Aminotiyofenol türevleri ya da farklı karboksilli asitler kullanılarak, Benzotiyazol türevleri elde edilmesi olanaklıdır.

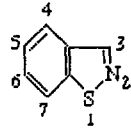
Benzotiyazollerin elde edilmesinde kullanılan bir başka yöntem de o-Merkaptoanilidlerin ısıtılarak halka kapanmasına uğratılmasıdır.



İzotiyazolün ise 3,4-benzo- ve 4,5-benzo- olmak üzere iki tane monobenzo - türevi vardır ki, bunlardan birincisine "Tiyoantranil" adı da verilir.

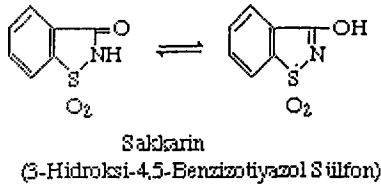


Tiyoantranil

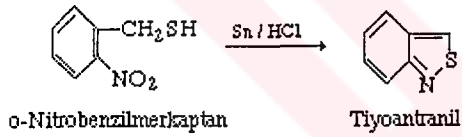


4,5-Benzizotiyazol

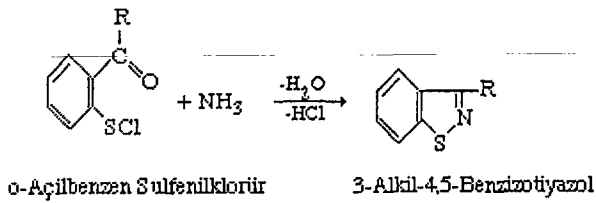
Sentetik tad verici olarak geniş ölçüde kullanılan "Sakkarin" bir 4,5-Benzizotiyazol türevidir.



Tiyoantranil k.n.: 242 °C olan sarı renkli bir bileşiktir ve o-Nitrobenzilmerkaptanın indirgenmesiyle elde edilir.

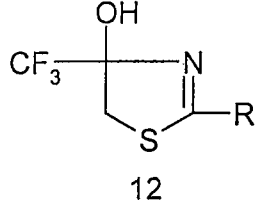
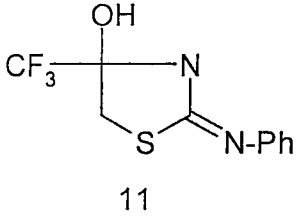


4,5-Benzizotiyazol ise, kokusu benzaldehit kokusuna benzeyen, e.n.: 37°C olan bir bileşiktir. 4,5-Benzizotiyazollerin elde edilmesi için bir genel yöntem, o-Açılbenzen Sulfenilklorürlerin NH_3 ile muamelesidir.

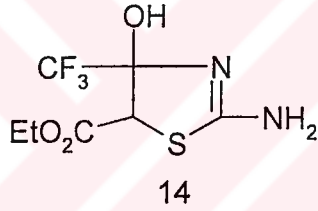
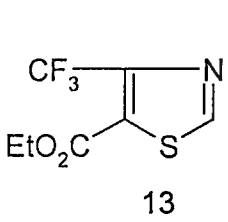


2. LİTERATÜRDE TİYAZOL VE TÜREVLERİ İLE İLGİLİ YAPILAN BAZI ÇALIŞMALAR

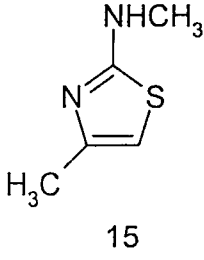
3-bromo-1,1,1-trifloro-2-propanon ile 1,2-tiyöüre ve N-monosubstitue tiyo üre ile tepkimeye girerek uygun 4-trifloro metil tiyazollerini verir. N,N'-di fenile tiyoüre ile reaksiyonlarında ve tiyo amitle 4-hidroksi-4-trifloro tiyazol türevlerini (10,11) oluştururlar (Tanaka ve ark., 1991).



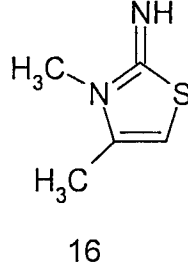
Etil-2-bromo-4,4,4-triflor-3-oksabutanon tiyoüreyle uygun şartlar altında 5-karboksilat ve 4-hidroksi tiyazol bileşiğini oluşturur.



α -haloketonların tiyoüre ile yoğunlaşmasını kullanan Hantzsch tiyazol sentezi tam bir yüzyıl önce tespit edilmişti. Heterosikliklerin izomerizasyon problemi kloroaseton ve tiyoüreden oluşan 2-imino-4-metil tiyazolün metilasyonundaki tuz oluşumun serbest merkezinin N-metil tiyoürenin kloroasetonla yoğunlaşmasından oluşan serbest merkezle izomerik olmasının gözlenmesiyle ortaya çıktı. Metilasyon ürünün 2-imino-3,4-dimetil-4-tiyazolin (16) ve ikinci olarak 4-metil-2-metilamino tiyazol (15) olduğu kabul edildi.



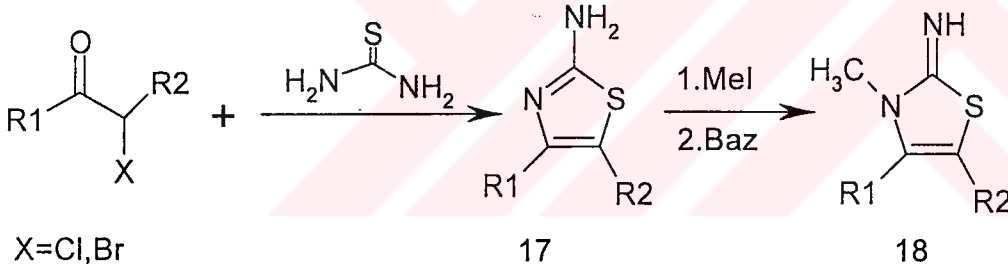
4-metil-2-aminometil tiyazol



2-imino-3,4-dimetil tiyazol

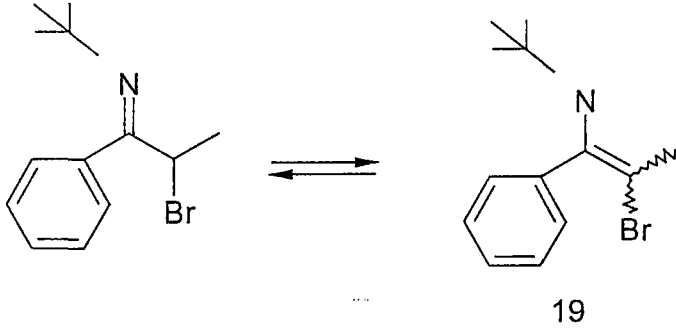
Genel organik çözücülerde α -haloketonların N-substitüe tiyoürelerle birlikte reaksiyonları üzerinde çok dikkatli bir şekilde çalışılmış ve 2-(N-sübstitüe amino) tiyazolleri oluşturmuştur. Her nasılsa asidik ortamdaki aynı reaksiyon işlemi izomerik 2-imino-4-tiyazollerin oluşmasına ve buna ek olarak da çok çeşitli aminotiyazollerin oluşmasını sağlamıştır (Kimye ve ark., 1993).

Heterosikliklere en iyi giriş α -haloketonların tiyoürelerle reaksiyonunu içerir ve bunu da sonuçtaki 2-aminotiyazol'un alkilasyon tepkimesi takip eder.



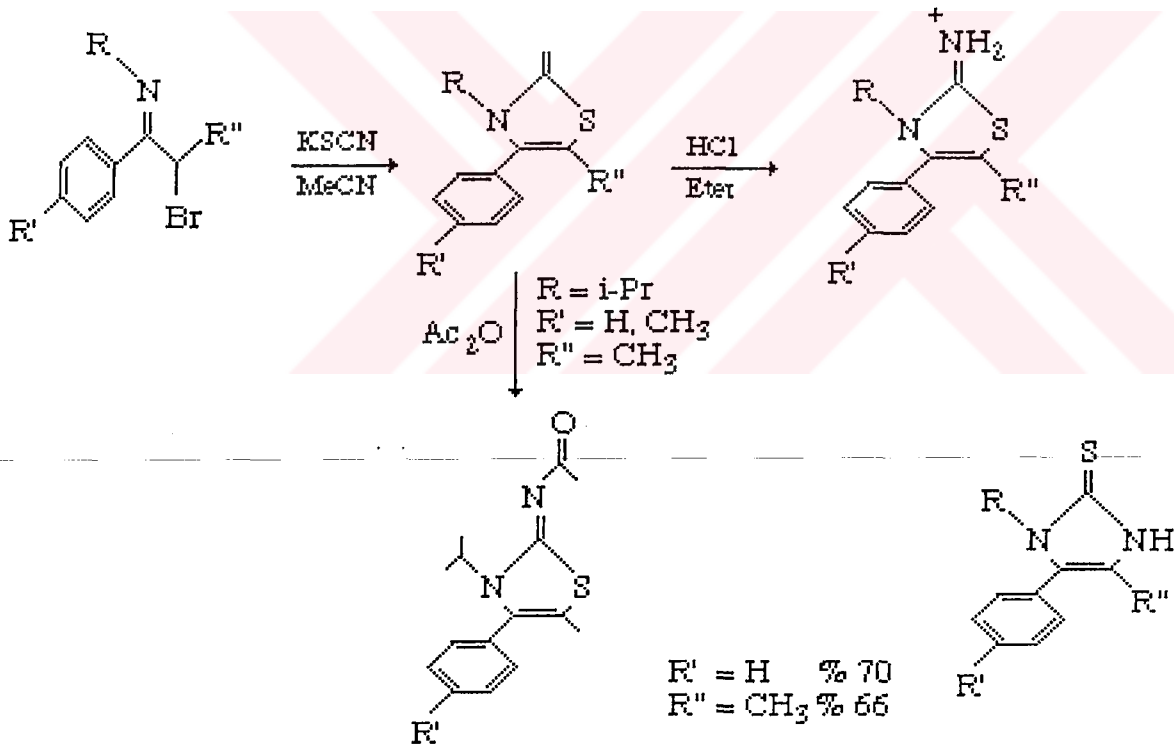
2-imino-4-tiyazollerin alternatif bir sentezi ise α -haloketonların N-benzoil-N yerdeğiştirmiş tiyoüre ile birlikte yoğunlaşmasını içerir. Genel olan yaklaşımlar ketonların N-alkil benzil formamidine disülfitle reaksiyonunu veya asit ortamda α -klorketonların tiyasemikarbazid ile tepkimelerini içerir. Fakat bundan daha önce ikinci reaksiyon yanlışlıkla 2-amino-1,3,4-tiyadiazin oluşumuna yol açıyormuş gibi bilgi verilmiştir. Bazı 2-imino-4-tiyazolinlerin bazı türevler trikromonidese karşı aktif olduğu zaman schistosomicides gibi yararlı olabilir. Aynı zamanda poliolefinler için ultra viyole ışık stabilizatörleri olarak da kullanılabilir. Şimdi patent sahipleri 2-imino-4-tiyazollerin böcek ilacı ve acaricides, bitki büyütme regülatörü

olarak kullanılmasında hak talep etmektedir. 2-(N-asetilimino)-4-tiyazolinin X-ışınlarına göre tayin edilen bileşiğin yapısı aşağıda gösterilmiştir.

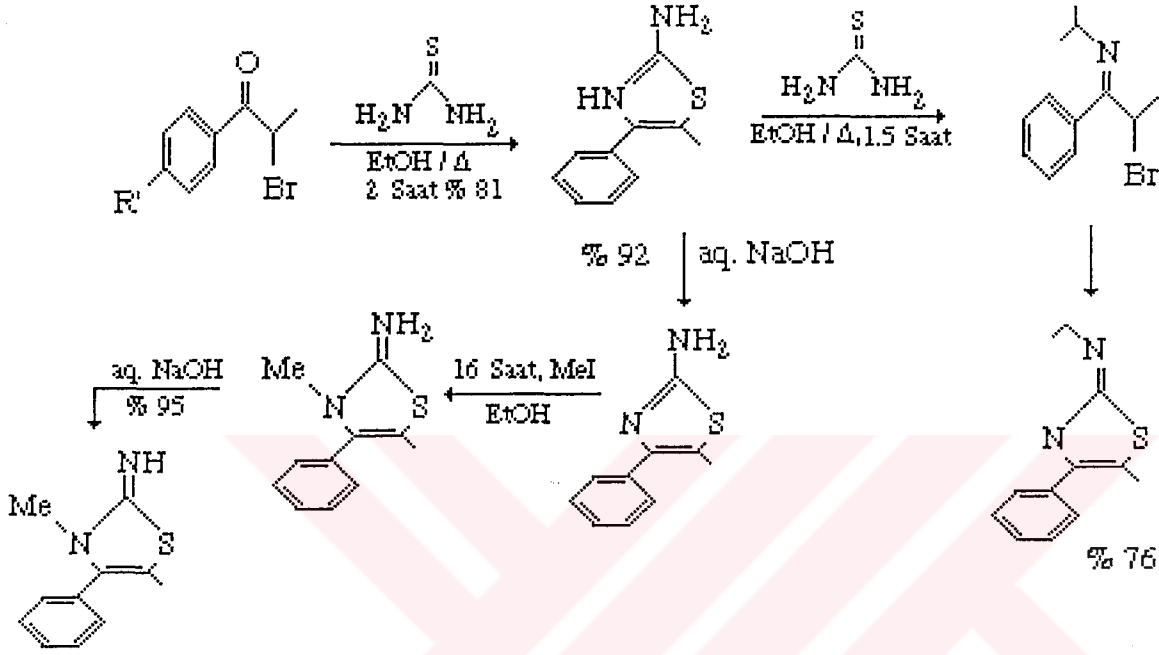


α -bromoketimine daha az reaktif olan enamine (19)'yla dengededir.

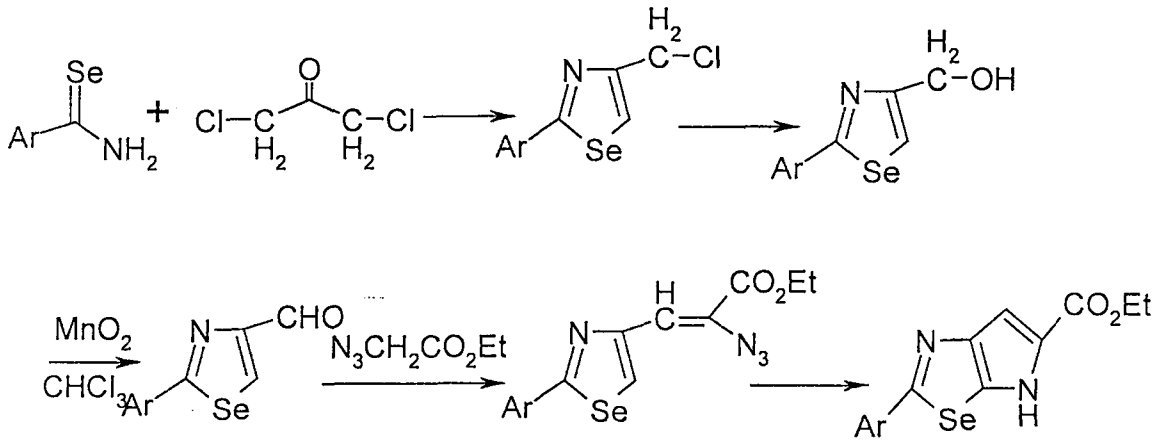
2-Bromopropiofenon etanolde tiyüreyle birlikte reaksiyona girerek % 81 randımanla 2-amino-5-metil-4-fenil tiyazol hidrobromidi oluşturur.



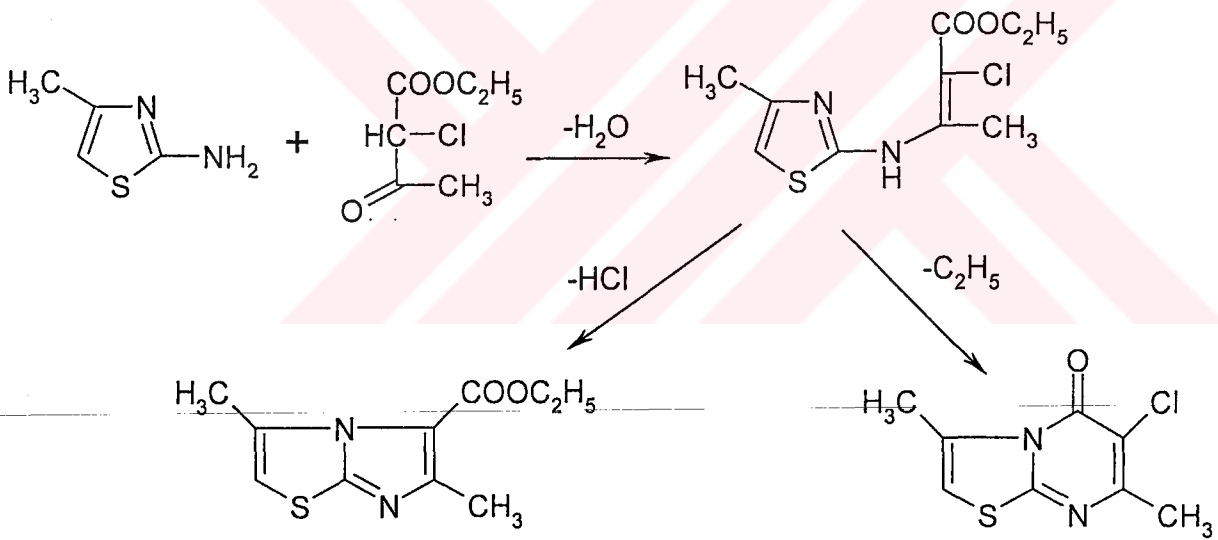
α -bromoketiminlerin reaksiyonları titanyum IV kloridin varlığında primer aminlerle birlikte α -bromoketiminlerden hazırlanır.



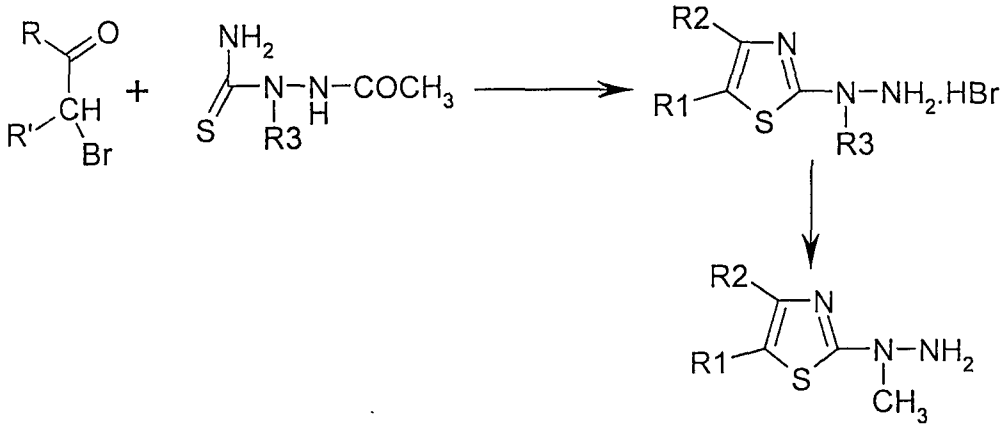
A. Shafiee (1979), ve arkadaşları dikloraseton ve aromatik selenyum amin grupları ile selenyum içeren tiyazol grubu taşıyan hetero halkalı bileşikler sentezlemişlerdir.



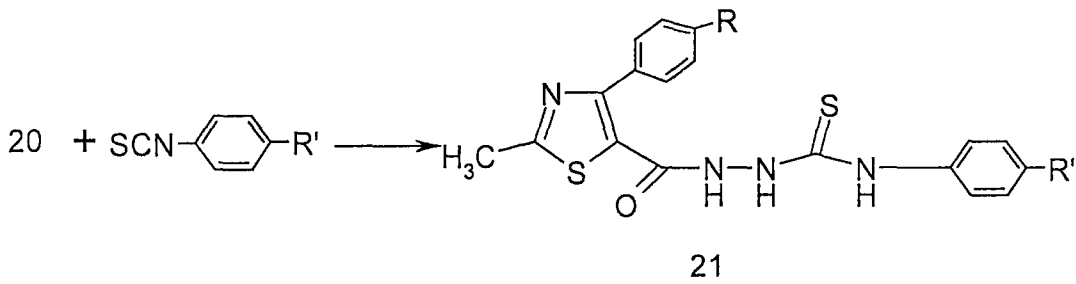
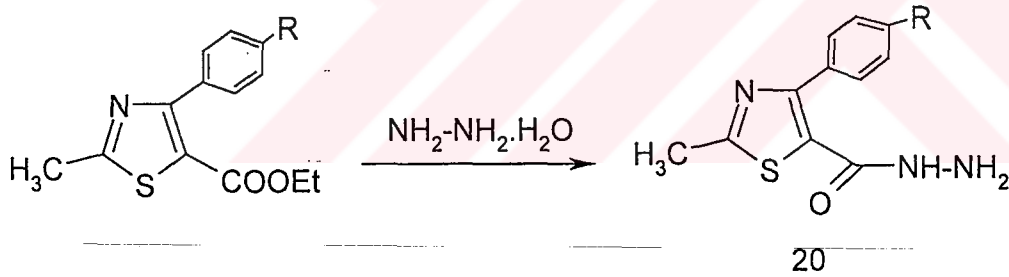
Marmo (1983) ve arkadaşları imidazolotiyazol ve imidazobenzotiyazol türevlerini sentezleyerek biyolojik aktivelerine bakmışlardır.



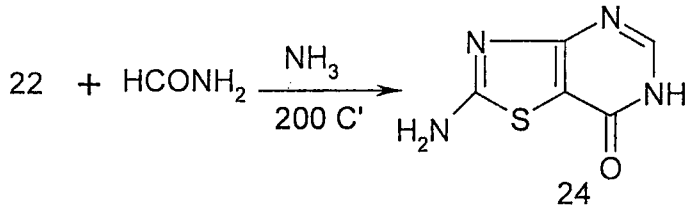
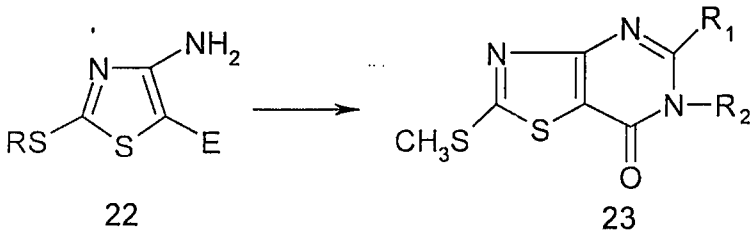
H.W.Stock (1987) ve arkadaşları 1-asetil-2-metiltiyosemikarbazit ve α -Haloketonlarla reaksiyona girerek yeni tiyazol türevleri hazırlamışlardır.



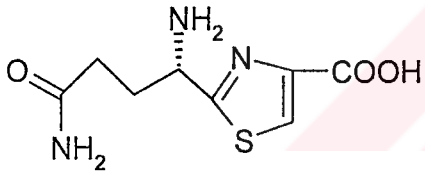
N.G Gawande ve arkadaşları (1987) bazı tiyazoltiyosemikarbazit, triazol, oksadiazol ve tiyadiazol türevlerini hazırlayıp biyolojik aktivelerini incelemişlerdir.



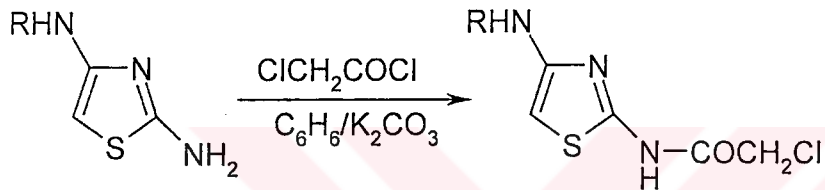
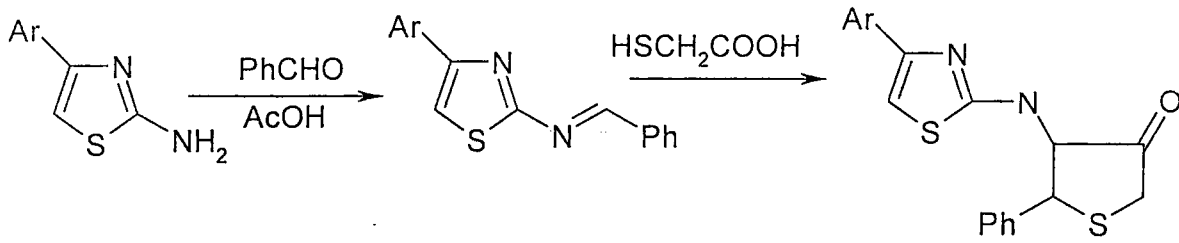
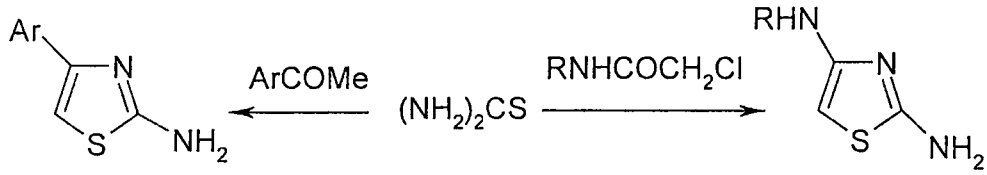
D.Wobing (1988) ve arkadaşları Tiyazol[4,5-d] Pirimidin türevlerini hazırlamışlardır.



Martin w.(1990) ve arkadaşları tiyazol ve türevlerinin optikçe aktivliklerini ve enantiyomerleri üzerinde çalışmalar yapmışlardır asit grubu ve amin grupları taşıyan optikçe aktif tiyazol ve türevlerini sentezlemişlerdir.

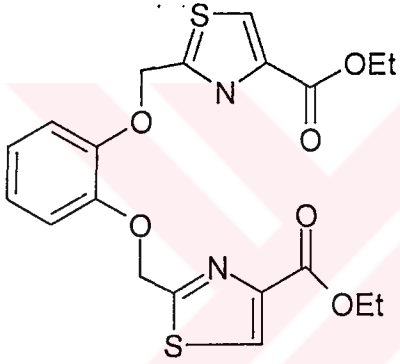
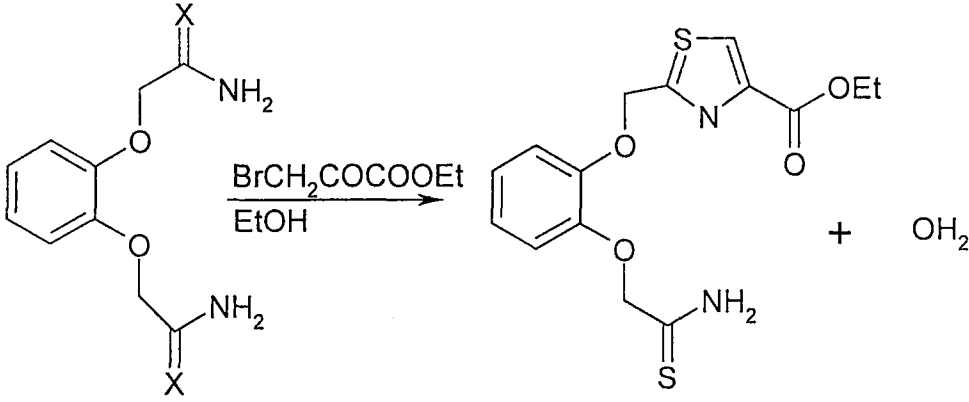


U.G.Ibatllin (1993) ve arkadaşları yaptığı çalışmada 4-substitüe 2-aminotiyazol sentezleri yapmışlardır.

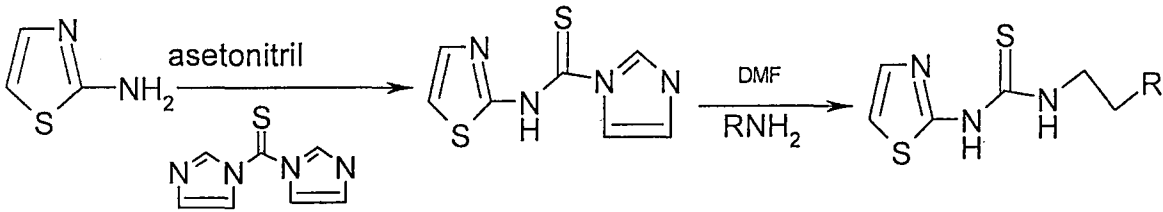


HI El-(1996) ve arkadaşları 2,4-disubstitüe tiyazol ve türevlerini sentezlemişlerdir. Elde ettikleri bileşiklerin anti tümör ve biyolojik aktivetelerine bakmışlardır.

Seokkim (1997) tiyazol grubu içeren Benzo krown eterler üzerinde çalışmış ve yeni krown eterleri sentezlemiştir.



T.K.Venkatachalam (2001) ve arkadaşları aromatik heterosiklik tiyazol tiyoüre bileşikleri ve türevlerini hazırlayarak anti-HIV aktivitelerine bakmışlardır.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlen mayerler, beherler, büretler ve kılcal borular,
- Mağnetik ve mekanik karıştırıcılar,
- Vakum pompası,
- Soğutucu olarak; su-buz banyoları, Julobo FT 401 model kriyostat ve sıvı azot
- Tartım için; Gec Avery ve Chyo JL 180 model terazi,
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcı mantolar, termostat ve yağ banyosu,
- Döner buharlaştırıcı,
- UV lamba Camop 185 UV-Batrachter.
- LECO 932 CHNS-O Elementel Analiz.
- Kırılma indisi için refraktometre (Bellingham + Stanley Ltd. 60/70 Abbe).
- Erime noktası tayin cihazı (Gallenkamp)
- Erime noktası tayini için DSC-50 (Diferansiyel Scanning Calorimetry)

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Reaktant olarak;** Piperidin, KOH, NaOH, $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$, benzen, tiyoüre, salisil aldehit, imidazol, klorasetiklorür, tiyosemi karbazit, n-hekzan, $KMnO_4$, süksinimid, ftalimid, $Na_2Cr_2O_7$, $NH_2.OH.HCl$.
- **Katalizör olarak;** Ricdel marka susuz $AlCl_3$, $SnCl_4$, p-toluen sülfonik asit kullanıldı.
- **Çözücü olarak;** Hekzan, asetonitril, etilasetat, dietil eter, etil alkol, metanol, benzen, kloroform, Tetrahidrofuran, dimetilsülfoksit ve metilen klorür.
- **Kurutucu olarak;** $MgSO_4$, Metalik Na, $CaCl_2$.

3.3. Saflaştırma

Deneylerde kullanılan bütün çözücüler ve diğer kimyasal maddeler literatürde belirtildiği şekilde saflaştırıldı (Oskay, 1979).

3.3.1. Eter

Eterdeki başlıca safsızlıklar su, etanol ve peroksit olabilir. Bir miktar eteri aynı hacimde % 2 KI ve birkaç damla seyreltik HCl ile çalkalamakla ele geçen karışım nişasta çözeltisi ile bir renk verirse eterde peroksit olduğu anlaşılır. Peroksitleri eterden uzaklaştırmak için 60 g FeSO_4 , 6 cm^3 derişik H_2SO_4 ve 110 cm^3 su ile elde edilen çözeltinin 20 cm^3 'ü 1 Lt eter ile çalkalandı. Eter fazı alınıp içerisine susuz CaCl_2 ilave edildi. Daha sonra karışım süzülerek süzüntünün herbir litresine 3 g Na preslendi. Atmosfer basıncında destillenip mutlak eter olarak reaksiyonlarda kullanıldı.

3.3.2. Metilen klorür

Metilen klorür, kalsiyum klorür üzerinde kurutuldu ve posfor pentaoksit üzerinde geri soğutucu altında destile edildi.

3.3.3. Kuru Cl_2 gazı

Kuru Cl_2 gazı $2 \text{KMnO}_4 + 16 \text{HCl} + 2 \text{KCl} + 2 \text{MnCl}_2 + 5 \text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ reaksiyonuna göre elde edildi.

3 ağızlı bir litrelik reaksiyon balonuna KMnO_4 (300'er gr) konuldu. Balonun bir ağzına sürükleyici azot gazı, diğer ağzına şeffaf plastik hortumdan geçecek klor gazının suyu tutulacak H_2SO_4 tuzağı takıldı. Özel damıtma hunisine HCl konup damla damla reaksiyona verildi. Elde edilen kuru klor gazı akrolein ortamına gönderilmek üzere toplandı.

3.3.4. Piperidin

Piperidin KOH üzerinde kurutularak destile edildi.

3.3.5. Benzen

Yeterince CaCl_2 içinde bir gece bekletildi, süzüldü ve destile edildikten sonra hazırlanmış metalik Na ilave edilip CaCl_2 tüpü takılan kaptaki toplandı.

3.3.6. Tetralin

Yeterince CaCl_2 içinde bir gece bekletildi, süzöldü ve destile edildikten sonra hazırlanmış metalik Na ilave edilip CaCl_2 tüpü ile tanzim edilen kapta toplandı.

3.3.7. Mezitilen

Yeterince CaCl_2 içinde bir gece bekletildi, süzöldü ve destile edildikten sonra hazırlanmış metalik Na ilave edilip CaCl_2 tüpü ile tanzim edilen kapta toplandı.

3.3.8. Hekzan

Yeterince CaCl_2 içinde bir gece bekletildi, süzöldü ve destile edildikten sonra hazırlanmış metalik Na ilave edilip CaCl_2 tüpü ile tanzim edilen kapta toplandı.

3.4. Kromatografik Ayırmalar

Silikajel 60 (70-230 mesh ASTM) kolon kromatografisi için,
Silikajel (Art. 741-Kieselgel) 60 HF 254-366 ince tabaka kromatografisi için,
DG Alufolin Kieselgel 60 F 254 ince tabaka kromatografisi için.

3.5. Spektrumlar

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarının alınması için GEMINI VARIAN 200 MHz ^1H ve ^{13}C -NMR spektrometreleri (Atatürk Üniv., Erzurum) kullanıldı.

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarının alınması için JEOL 90 MHz ^1H ve ^{13}C -NMR spektrometreleri (Fırat Üniversitesi, Elazığ) kullanıldı.

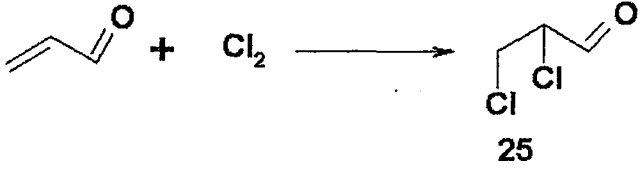
LECOL marka Elementel analiz (Fırat Üniversitesi, Elazığ) kullanıldı.

Infrared Spektrometresi (Ati Unicam Mattson 1000 Series FTIR)

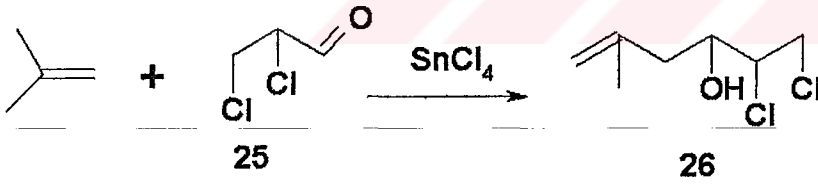
3.6. Deneyler

3.6.1. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-oksietil) Siklobütan 'ın Sentezi

Çalışmamızda çıkış maddesi olarak kullandığımız 1-klor - 5 -metil - 2,3-epoksi - 5 - hekzenin (27) sentezi Akhmedov (1991) metodu ile aşağıdaki gibi hazırlanmıştır.

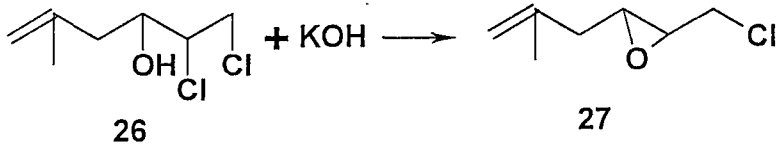


300 ml akrolein 300 ml CCl₄ içinde çözülerek 4 ağızlı 2 Lt'lik reaksiyon balonu mekanik karıştırıcıya takılarak düzenek hazırlandı. Reaksiyon sıcaklığı 20-22°C'de sıvı azot ortamında sıcaklık sabit tutularak diğer taraftan. 3 ağızlı reaksiyon balonuna ise peryodik olarak 300'er gr KMnO₄ konulup damla damla HCl ile klor gazı elde edildi. H₂SO₄ tuzağında klor gazı kurutuldu ve klor gazı reaksiyon ortamına 7-8 saat verildi. Akrolein yeşil rengi alıncaya kadar klor gazı verilmeye devam edildi oda sıcaklığında bir gece karıştırılır. Döner buharlaştırıcıda CCl₄ uzaklaştırdı 20 mm Hg'da ve 55-60 °C'de damıtıldı. Damıtma tuzağı % 40-50'lik baz Çözeltisi ile tanzim edildi.

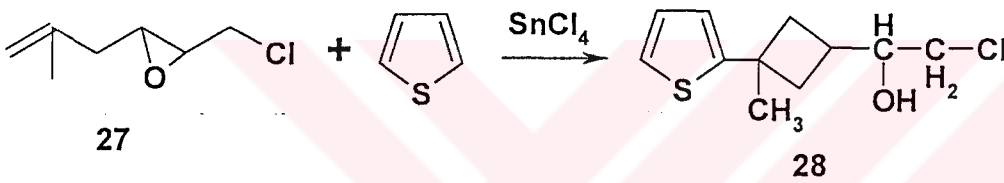


Sıvı azot ortamında cam tuzak -60 °C'ye kadar soğutuldu ve 50 ml hekzan konularak 231 gr izobütilen gazı tüpünden, izobütilen gazı cam tuzığa sıvılaştırılarak toplandı. 489 gr dikloraldehit, 22 ml SnCl₄ hazırlandı. Daha önceden hazırlanmış CaCl₂ tüpü, damlatma hunisi ve termometre takılmış 4 ağızlı reaksiyon balonu mekanik karıştırıcıya takıldı. Hazırlanmış aldehit ve izobütilen reaksiyon balonuna koyuldu. -50 ile -60 °C'de damlatma hunisi ile damla damla SnCl₄ ilave edildi. 50-60 ml hekzan daha ilave edilerek 2 saat mekanik karıştırıcı altında -15-20 °C'de 4 saat daha karıştırıldı. Daha sonra -50 °C'ye soğutulup damla damla su konarak hidroliz edildi. Süzüntü ayırma hunisine alınarak su ve eter ile ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ ile

kurutularak bir gece sonra döner buharlaştırıcıda eter - hekzan çözücüsü uçuruldu ve 740 gr klorhidrin elde edildi.



4 ağızlı reaksiyon balonuna damlatma hunisi, termometre ve geri soğutucu takılarak 270 gr KOH ve 300 ml su çözeltisi reaksiyon balonuna konuldu ve mekanik karıştırıcı altında damla damla 300 gr klorhidrin 20-25°C'de verildi ve 30-40°C'de 7-8 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımının rengi kırmızı olduğunda reaksiyon su ve eter ile yıkanarak ekstraksiyon yapıldı ve nötürleştirildi. MgSO₄ ile kurutulup çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. 20 mm Hg ve 83-90 °C'de vakumda damıtılarak 183 gr epoksit alındı. Verim %76.

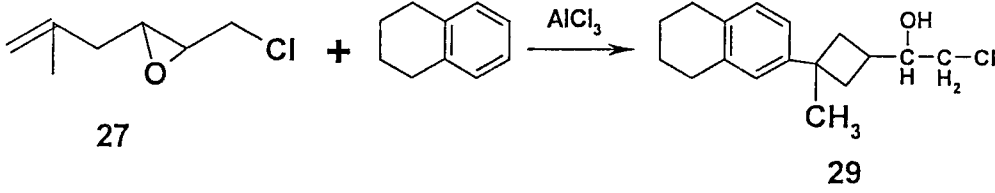


28 no' lu maddenin sentezi üç farklı sıcaklıkta aynı metot kullanılarak yapılmıştır.

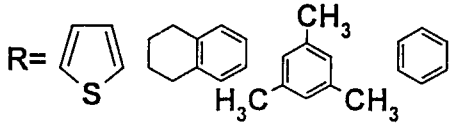
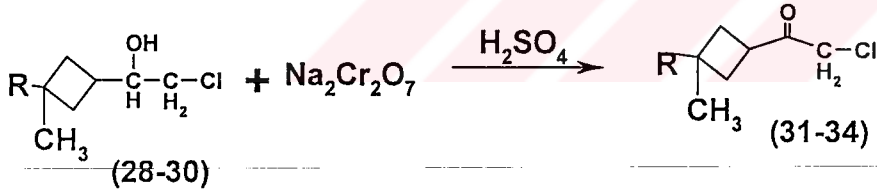
1.Deneme 4 ağızlı reaksiyon balonuna damlatma hunisi, termometre ve kalsiyumklorür tüpü takılarak mekanik karıştırıcıya yerleştirildi. 197 ml tiyofen, 31.2 gr susuz SnCl₄ konularak (5-10) °C'de 14.6 gr epoksit damla damla verildi. 45 dakika karıştırıldı ve karışım % 15'lik HCl ile parçalandı. % 5'lik NaOH ile nötürleştirildi. Eter-Su ekstraksiyonu yapıldı. MgSO₄ ile kurutuldu ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Vakumda damıtılarak (2 mm Hg), 165-168°C'de 8 gr ürün elde edildi. (Verim %35) Polimerleşmenin çok olduğu tesbit edildi.

2.Deneme 4 ağızlı reaksiyon balonuna damlatma hunisi, termometre ve kalsiyumklorür tüpü takılarak mekanik karıştırıcıya yerleştirildi. 197 ml tiyofen, 31.2 gr susuz SnCl₄ konularak (25-30) °C'de 14.6 gr epoksit damla damla verildi. 45 dakika karıştırıldı ve karışım % 15'lik HCl ile parçalandı. % 5'lik NaOH ile nötürleştirildi. Eter-Su ekstraksiyonu yapıldı. MgSO₄ ile kurutuldu ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Vakumda damıtılarak (2 mm Hg), 165-168°C'de 2 gr ürün elde edildi. (Verim %10) Polimerleşmenin daha çok olduğu tesbit edildi

3.Deneme 4 ağızlı reaksiyon balonuna damlatma hunisi, termometre ve kalsiyumklorür tüpü takılarak mekanik karıştırıcıya yerleştirildi. 197 ml tiyofen, 31.2 gr susuz SnCl_4 konularak (10-11) $^{\circ}\text{C}$ 'de 14.6 gr epoksit 15 dakikada damla damla verildi. Daha sonra (18-20) $^{\circ}\text{C}$ 'de 1,5 Saat karıştırıldı ve karışım % 15'lik HCl ile parçalandı. % 5'lik NaOH ile nötürleştirildi. Eter-Su ekstraksiyonu yapıldı. MgSO_4 ile kurutuldu ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Vakumda damıtılarak (2 mm Hg.) 165-168 $^{\circ}\text{C}$ 'de 16 gr ürün elde edildi. (Verim %70) Polimerleşmenin az olduğu tesbit edildi. $n_D^{20} = 1.4442$.



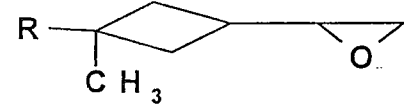
4 ağızlı reaksiyon balonuna damlatma hunisi, termometre ve kalsiyumklorür tüpü takılarak mekanik karıştırıcıya yerleştirildi. 1500 ml tetralin, 167 gr susuz AlCl_3 konularak (11-12) $^{\circ}\text{C}$ 'de 183 gr epoksit damla damla verildi. 2 saat karıştırıldı ve karışım % 15'lik HCl ile parçalandı. % 5'lik NaOH ile nötürleştirildi. Eter-Su ekstraksiyonu yapıldı. MgSO_4 ile kurutuldu ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Vakumda damıtılarak 2 mm Hg, 185-187 $^{\circ}\text{C}$ 'de 247 gr ürün elde edildi. Verim %71



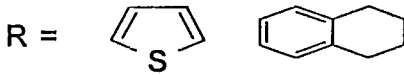
4 ağızlı balona 160 gr klorhidrin, 106.4 gr $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 68.4 gr su konulup mekanik karıştırıcı altında damlatma hunisi ve termometre ile tanzim edilerek 7-8 saat içerisinde 137 gr 245 ml H_2SO_4 - 100 ml su çözeltisi damla damla verildi. 20-24 $^{\circ}\text{C}$ 'de sıvı azot banyosu ortamında 17-18 saat aynı tempo ile karıştırmaya devam edildi ve ekstraksiyon yapıldı, çözücüsü

uzaklaştırılıp vakumda damıtıldı. (2 mm Hg) 188-190°C'de 117 gr 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-oksietil) Siklobütan elde edildi. $n_D^{20} = 1.5563$. Verim %73

3.6.2. 1-Metil-1-(2-tetralino)--3-(1,2-epoksietil) Siklobütan'ın Sentezi (36)



(3 5 - 3 6)



Havanda dövülen KOH 3,02g eterle beraber üç ağızlı reaksiyon balonuna konuldu üzerine oda sıcaklığında damla damla 7.5g 0,026 mol klorhidrin verildi.

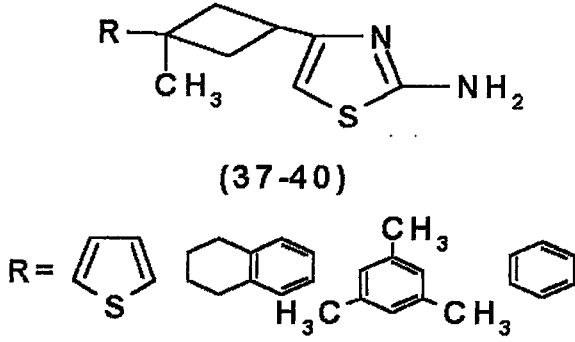
18 saat geri soğutucu altında eter kaynama noktasında reflaksı ve karıştırılması mekanik karıştırıcı altında tanzim edilerek devam ettirildi ekstraksiyon edilerek MgSO₄ atılarak bir gece bekletildi. Süzülüp çözücüsü uzaklaştırdı, vakumda damıtıldı 2mmHg 165 °C damıtıldı Verim %90 Ma:241,5 g/mol. Benzen/Hegzan (1/1) Rf:0,60

3.6.2.1. 1-Metil-1-(2-tiyofen)--3-(1,2-epoksietil) Siklobütan'ın Sentezi (35)

Havanda dövülen KOH 3,6g 100 ml eterle beraber üç ağızlı reaksiyon balonuna konuldu üzerine oda sıcaklığında damla damla 7.5g klorhidrin verildi.

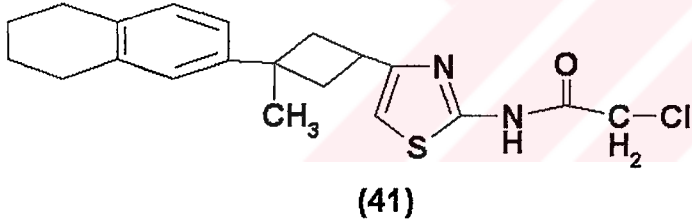
18 saat geri soğutucu altında eter kaynama noktasında reflaksı ve karıştırılması mekanik karıştırıcı altında tanzim edilerek devam ettirildi ekstraksiyon edilerek MgSO₄ atılarak bir gece bekletildi. Süzülüp çözücüsü uzaklaştırdı, vakumda damıtıldı 2mmHg 125-130 °C damıtıldı 5 gr Ürün alındı. Verim %88 Ma:230 g/mol. Hegzan /Aseton (5/1) Rf:0,67

3.6.3. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un Sentezi (38)



150 ml'lik reaksiyon balonuna 2,76 gr (0.01 mol) 1-metil-1-(2-tetralino)-3-(2-Klor-1-Oksietil) Siklobütan(32), 1,35 gr (0.01 mol) tiyoüre, 65 ml etil alkol konuldu ve geri soğutucu altında 3.5 saat 55°C'de karıştırıldı. % 5'lik NH₃ ile nötürleştirip çöktürüldü. Sarı renkli çökelek kurutulup etil alkolde kristallendirildi. Verim 4.68 gr (% 65), E.N.: 223.10°C, İnce Tabaka çözücü sistemi : Eter / Kloroform (5/1), R_f : 0.65 ve Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C : 72.44/72.10, H : 7.43/7.41, N : 9.39/9.31, S : 10.74/10.68 ;C₁₈H₂₂N₂S.,Mk:298 g/mol.

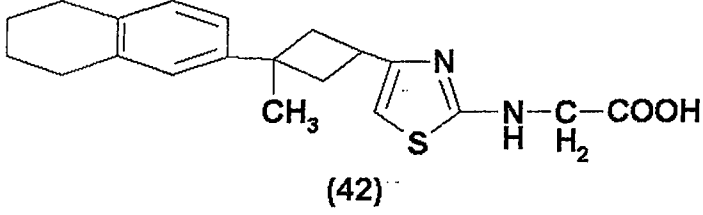
3.6.4. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-kloraset-amido)tiyazol'un Sentezi



4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol, 2.98 gr, 1.43 gr (0.01 mol) klorasetil klorür, 1.38 gr (0.01 mol) K₂CO₃, 100 ml benzen hazırlanıp 3 ağızlı reaksiyon balonuna CaCl₂ ve termometre takıldı. Tiyazol ve K₂CO₃ hesaplanmış miktarda reaksiyon balonuna konuldu. Damlatma hunisi ile hesaplanmış miktarda klorasetil klorür damla damla verildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildi. Süzüldü, süzöntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ ile kurutuldu, süzülüp pH'nı 3 olduğu görüldü. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, metilen klorürde çözülüp n-hekzanda çöktürüldü ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %73 E.N.: 178.3, İnce Tabaka çözücü sistemi :

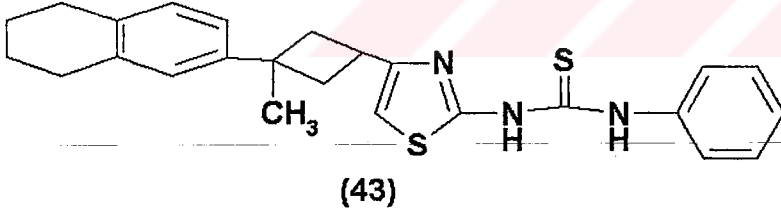
Kloroform/Eter/Etil asetat (2/1/1), Rf : 0.67, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 60.07/59.97, H : 6.18/6.08, N : 7.47/7.70, S : 8.55/8.53, $C_{20}H_{23}ClN_2OS$; Mk:374.

3.6.5. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoikasit)tiyazol'un Sentezi



4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol , 2.98 gr, 1.22 gr (0.01 mol) klorasetikasit, 1.38 gr (0.01 mol) K_2CO_3 , 100 ml benzen hazırlanıp 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu $CaCl_2$ ve termometre takıldı. Mağnetik karıştırıcı altına konuldu. Geri soğutucu takıldı Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildi. Süzüldü, süzüntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzülüp. çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, metilen klorürde çözülüp n-hekzanda çöktürüldü ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %65, E.N.: 198, İnce Tabaka çözücü sistemi; Kloroform/Eter/hegzan (2/1/1), Rf : 0.77, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 67.39/66.97, H : 6.79/6.68, N : 7.86/7.44, S : 8.99/8.93, $C_{20}H_{24}N_2O_2S$; Mk:356 g/mol.

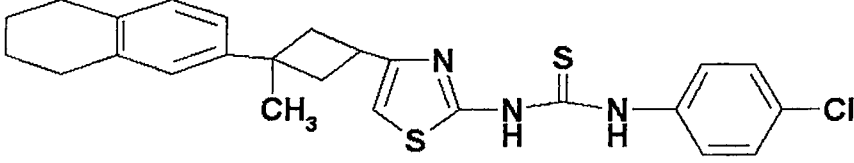
3.6.6. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-fenil tiyöüre'nin Sentezi



4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol , 2.98 gr, (0.01 mol) 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 65 ml mutlak etilalkol ilave edildi. $CaCl_2$ ve termometre takıldı. 1.35 gr (0.01 mol), fenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip soğutulup süzüldü, süzüntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzülüp, çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürüldü ve açık havada

kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %60 E.N.: 299, İnce Tabaka çözücü sistemi; Kloroform/P.eteri/aseton (1/4/1), R_f : 0.53, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 69.25/69.10, H : 6.28/6.18, N :9.69/9.84, S : 14.79/14.70, $C_{25}H_{27}N_3S_2$; Mk:433 g/mol.

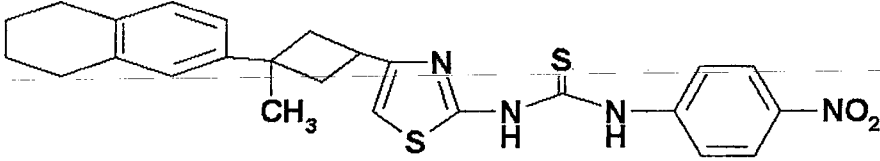
3.6.7. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-tiyazol-2-il]-4-klorfeniltiyöre'nin Sentezi



(44)

4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol , 2.98 gr, (0.01 mol) 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 60 ml mutlak etilalkol ilave deldi. $CaCl_2$ ve termometre takıldı 1.69 gr (0.01 mol) paraklorfenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. .Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip soğutulup süzülde, süzüntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzülüp. çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kloroformda çözülüp n-hekzanda çöktürüldü ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %68 E.N.: 219, İnce Tabaka çözücü sistemi; Kloroform/P.eteri/aseton (1/2/1), R_f : 0.63, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 64.15/63.97, H :5.60/5.68, N :8.98/8.89, S : 13.70/13.68, $C_{25}H_{26}N_3S_2Cl$; Mk468 g/mol.

3.6.8. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-tiyazol-2-il]-4-nitrofeniltiyöre'nin Sentezi

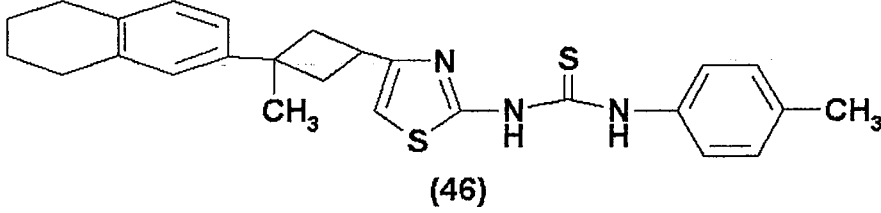


(45)

4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol , 2.98 gr, (0.01 mol) 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 60 ml mutlak etilalkol ilave deldi. $CaCl_2$ ve termometre takıldı. 1.8 gr (0.01 mol) paranitrofenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. .Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip IR kontrolü 3280-

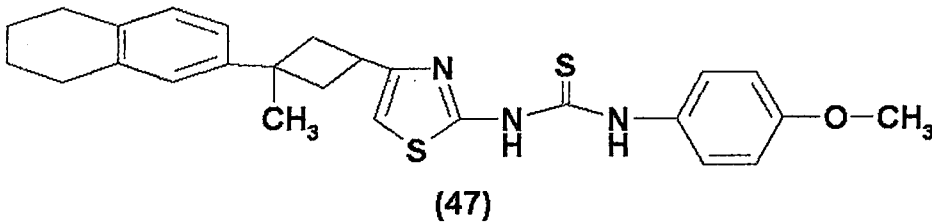
320 sec NH piki gözlemlendi den sonra reaksiyon durduruldu. Soğutulup süzülde, süzüntü su ile yıkanp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ ile kurutuldu, süzülde. çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kloroformda çözüldü n-hekzanda çöktürüldü ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %65 E.N.: 239, İnce Tabaka özücü sistemi; Kloroform/P.eteri/etilasetat (1/2/1), R_f : 0.53, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 62.73/62.44, H :5.48/5.38, N :11.71/11.70, S : 13.40/13.38, C₂₅H₂₆N₄S₂O₂; Mk:478 g/mol.

3.6.9. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metilfeniltiyöre 'nin Sentezi



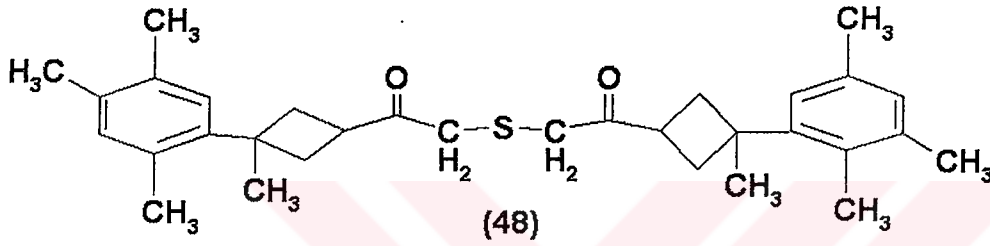
4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol , 2.98 gr, (0.01 mol) 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 60 ml mutlak etilalkol ilave deldi. CaCl₂ ve termometre takıldı. 1.49 gr (0.01 mol) parametilfenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. .Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip IR kontrolü 3280-320 sec NH piki gözlemlendi den sonra reaksiyon durduruldu. Soğutulup süzülde, süzüntü su ile yıkanp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ ile kurutuldu, süzülde. çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kloroformda çözüldü n-hekzanda çöktürüldü ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi Verim %75 E.N.: 209, İnce Tabaka çözücü sistemi; Kloroform/P.eteri/etilasetat (1/2/1), R_f : 0.59, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 69.76/69.44, H :6.53/56.58, N :9.39/9.31, S : 14.32/14.38, C₂₆H₂₉N₃S₂; Mk:447 g/mol.

3.6.10. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metoksifeniltiyöre 'nin Sentezi



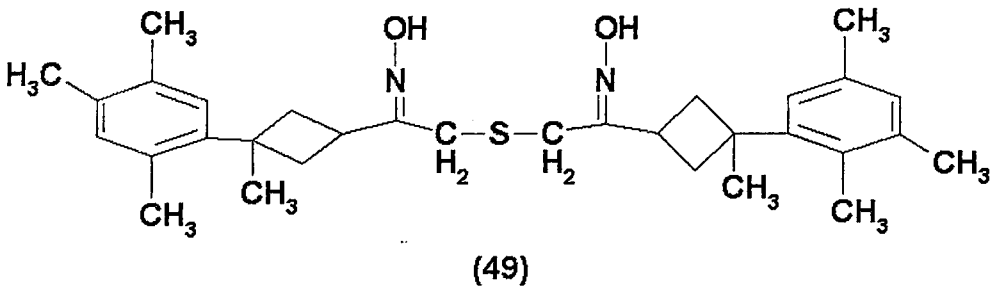
4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol , 2.98 gr, (0.01 mol) 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 60 ml mutlak etilalkol ilave deldi. CaCl_2 ve termometre takıldı. 1.65 gr (0.01 mol) parametoksifenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. .Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip IR kontrolü 3280-320 sec NH piki gözlendikten sonra reaksiyon durduruldu. Soğutulup süzöldü, süzöntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. MgSO_4 ile kurutuldu, süzölüp. çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kloroformda çözümlüp n-hekzanda çöktüröldü ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi Verim %67 E.N.: 287, İnce Tabaka özöcü sistemi; Kloroform/P.eteri/etilasetat (1/2/1), R_f : 0.69, Elementel Analiz sonuları; Teorik/Deneysel C: 67.35/67.08, H :6.30/6.18, N :9.06/8.99, S : 13.83/13.78, $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{S}_2\text{O}$ Mk:463 g/mol.

3.6.11. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-3-(1-oksietil))sülfid'in sentezi



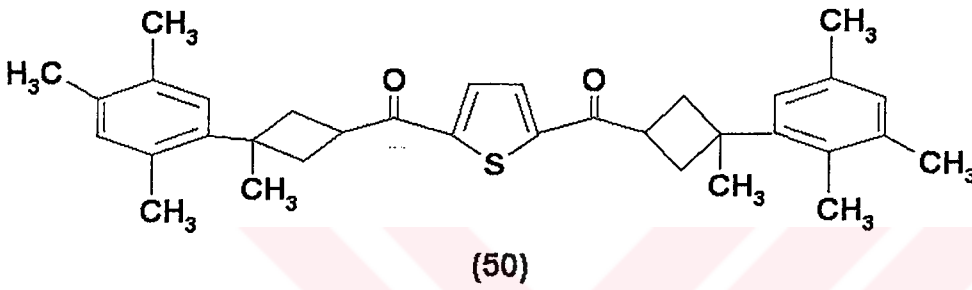
100 ml'lik reaksiyon balonuna 2.64gr (0.01 mol) 1-Mesitilenl-1-Metil-3-(2-Klor-1-Oksietil) Siklobütan, 1.2 gr (0.005 mol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 60 ml etil alkol geri soğutucu altında 12 saat 55-60°C'de reaksiyona devam edildi. Çözücüsü uzaklaştırılıp kloroformda Çözümlüp hekzanda çöktüröldü ve kurutularak etil alkolde kristallendirildi. .Verim%.80, E.N.: 194.Ç İnce Tabaka çözücü sistemi : Kloroform/Eter (2/1), Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 78.32/77.95, H : 8.63/8.73, 11., S : 6.53/6.49; $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}$; Mk490.

3.6.12. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il,-3-(1-oksietil)dioksim]sülf id'in sentezi



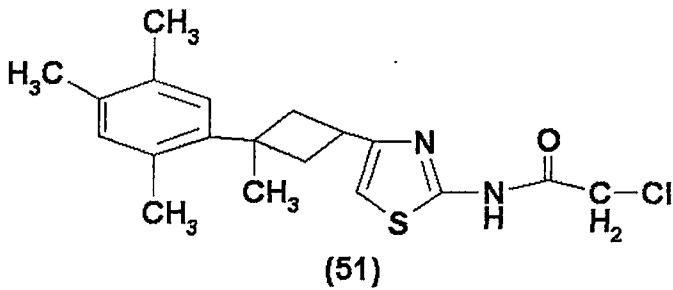
100 ml'lik reaksiyon balonuna Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-3-(1-oksetil)sülfid 4.9 gr (0.01 mol), 2.13 gr (0.03 mol) hidroksilamin hidroklorür, 1.2 gr (0.03 mol) NaOH hazırlanıp 50 ml etanol içerisinde geri soğutucu ve termometre ile tahsis edilen reaksiyon balonuna 65-70°C'de 2 gün devam edildi. Buzlu suda çöktürülüp çökelek su ile yıkanarak açık havada kurutulup etil alkolde kristallendirildi. E.N.:293 °C, verim%91, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 73.80/73.59, H : 8.52/8.53, N : 5.38/5.28, S : 6.16/6.92. , $C_{32}H_{44}N_2O_2S$, Ma: 520 g/mol.

3.6.13. 2,5-Di[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-iloil]tiyofen'in sentezi



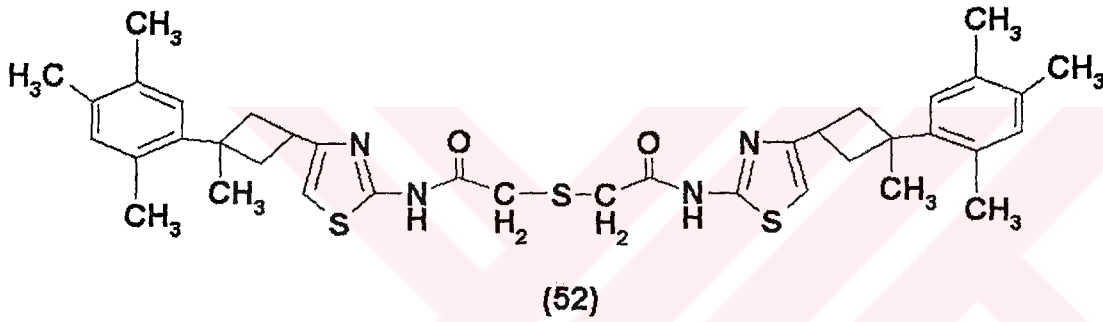
100 ml'lik reaksiyon balonuna Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-3-(1-oksetil)sülfid 4.9 gr (0.01 mol), 0.68 gr (0.01 mol) glioksal ilave edildi. 50 ml Metanol içerisinde geri soğutucu ve termometre ile tahsis edilen reaksiyon balonuna 65-70°C 'de 6 saat magnetik karıştırıcı altında devam ettirildi Buzlu suda çöktürülüp çökelek su ile yıkanarak açık havada kurutulup etil alkolde kristallendirildi. E.N.:243 °C, verim %55, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 79.64/79.32, H : 7.86/7.83, S : 6.25/6.22. , $C_{34}H_{40}O_2S$, Mk: 512 g/mol.

3.6.14 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-klorasetamido)tiyazol'un Sentezi



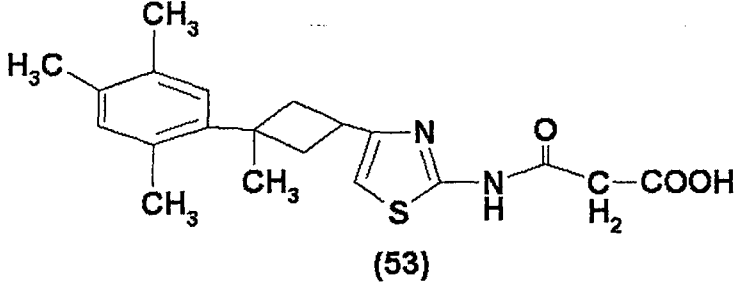
4-[1-Metil-1-(2,4,5 trimetil fenil)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol, 2.86 gr (0.01 mol), 1.13 gr (0.01 mol) klorasetil klorür, 1.38 gr (0.01 mol) K_2CO_3 hazırlanıp 3 ağızlı reaksiyon balonuna $CaCl_2$ ve termometre takıldı. Tiyazol ve K_2CO_3 reaksiyon balonuna konuldu. 100 ml benzen ilave edildi. Damlatma hunisi ile hesaplanmış miktarda klorasetil klorür damla damla verildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildi. Süzüldü, süzöntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzülüp pH'n 4 olduğu görüldü. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, metilen klorürde çözülüp n-hekzanda çöktürüldü ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %69 E.N.: 191 °C, İnce Tabaka çözücü sistemi : Kloroform/Eter/Etil asetat (2/1/1), R_f : 0.47, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 62.86/62.47, H : 6.39/6.38, N : 7.72/7.70, S : 8.83/8.80, $C_{19}H_{23}ClN_2OS$; Mk:362. g/mol.

3.6.15. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-oksetilamido) tiya zolsülfid'in sentezi



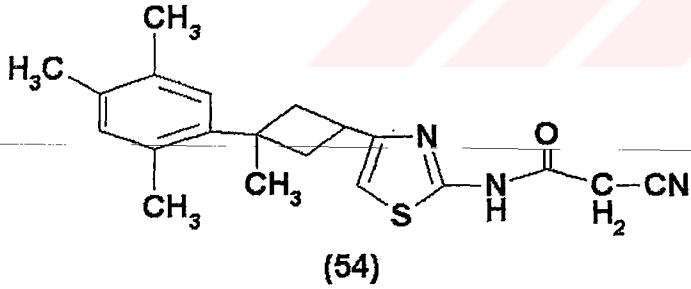
100 ml'lik reaksiyon balonuna 3.62gr (0.01 mol) 4-[1-metil-(2,4,5trimetiltenil)siklobütan-3-il]-2-(2-klorasetamido)tiyazol , 1.2 gr (0.005 mol) $Na_2S.9H_2O$, 60 ml etil alkol geri soğutucu altında 12 saat 55-60°C'de reaksiyona devam edildi. Çözücüsü uzaklaştırılıp kloroformda çözülüp hekzanda çöktürüldü ve kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim%.75, E.N.: 214.°C İnce Tabaka çözücü sistemi : Kloroform/Eter /hegzan(1/1/5), Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 66.44/66.78, H : 6.75/6.73, N ; 8.16/7.99., S :14.00/13.98; $C_{38}H_{46}N_4O_2S_3$; Mk:686.g/mol.

3.6.16. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltlenil)siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoikasit) tiya zol'un Sentezi



4-[1-Metil-1-(2,4,5 trimetil fenil)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol, 2.86 gr (0.01 mol), 0.945 gr (0.01 mol) klorasetikasit, 1.74 gr (0.01 mol) K_2CO_3 hazırlanıp 3 ağızlı reaksiyon balonuna $CaCl_2$ ve termometre tanzim edilip tiyazol ve K_2CO_3 hesaplanmış miktarda reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat devam ettirildi. Süzüldü, süzüntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. $MgSO_4$ ile kurutuldu, çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, metilen klorürde çözülüp n-heksanda çöktürüldü ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %69 E.N.: 201 °C, İnce Tabaka çözücü sistemi : Aseton/Eter/Etil asetat (2/1/1), R_f : 0.67, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 64.49/64.11, H : 6.49/6.38, N : 7.52/7.49, S : 8.61/8.60, $C_{20}H_{24}N_2O_3S$; Mk:372. g/mol.

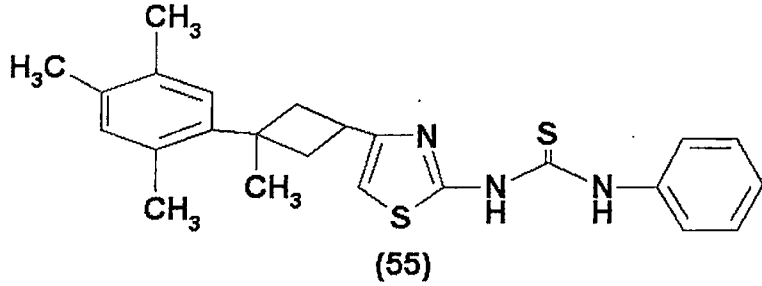
3.6.17. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetiltlenil)siklobütan-3-il]-2-(2-nitrilasetamido)tiyazol'un Sentezi



4-[1-metil-1-(2,4,5trimetiltlenil)siklobütan-3-il]-2-(2-klorasetamido)tiyazol 3.62 gr (0.01 mol) 100 ml'lik üç ağızlı reaksiyon balonuna 0.49 gr (0.01 mol) NaCN tartılıp 50 ml etil alkol ilave edilerek önce soğukta mağnetik karıştırıcı altında reaksiyon devam ettirildi. Geri soğutucu takılarak 1 saat reflakstan sonra soğutulup, ekstraksiyon edilerek organik faz etere alındı. Çözücüsü uçuruldu. Kloroformda çözülüp,hegzanda çöktürüldü. açık havada çökelek kurutuldu.

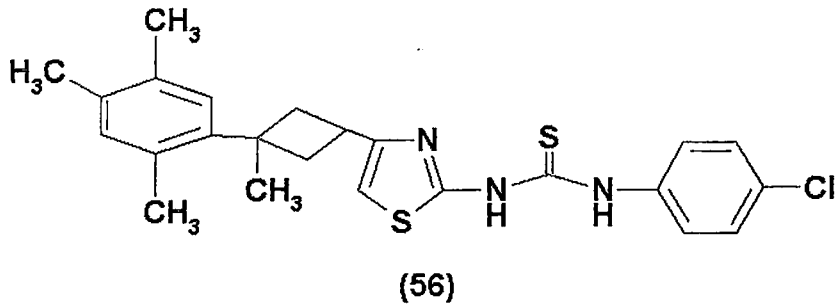
Benzen'de kristallendirildi Verim %57 E.N.: 301 ºC, İnce Tabaka zc sistemi : Aseton/Eter/Hegzan (2/1/1), Rf : 0.67, Elementel Analiz sonuları; Teorik/Deneysel C: 67.96/67.51, H : 6.56/6.49, N : 11.89/11.81, S : 9.07/9.00, C₂₀H₂₃N₃OS; M_k:353. g/mol.

3.6.18. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-feniltiyöre 'nin Sentezi



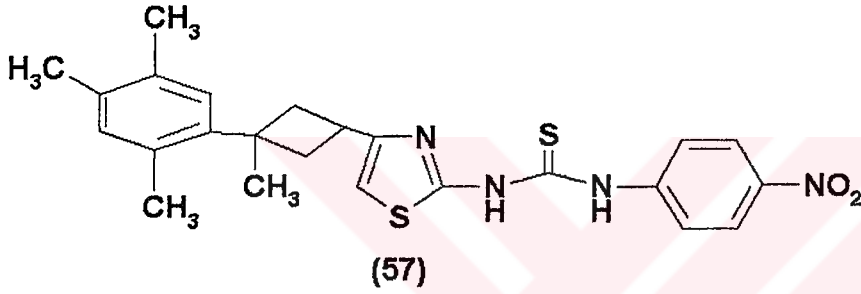
4-[1-Metil-1-(2,4,5-trimetil fenil)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol, 2.86 gr (0.01 mol), 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 65 ml muflak etilalkol ilave edildi. CaCl₂ ve termometre takıldı. 1.35 gr (0.01 mol), fenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. .Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip soğutulup süzld, süznt su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ ile kurutuldu, süzlp, zc döner buharlaştırmacıda uzaklaştırıldı, kloroformda zlp n-hekzanda ktrld ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %69 E.N.: 297, İnce Tabaka zc sistemi; Kloroform/P.eteri/etilasetat (1/2/1), Rf : 0.59, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 68.37/68.14, H : 6.45/6.39, N : 9.97/9.99, S : 15.21/14.98, C₂₄H₂₇N₃S₂ M_k:421 g/mol.

3.6.19. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-klor feniltiyöre 'nin Sentezi



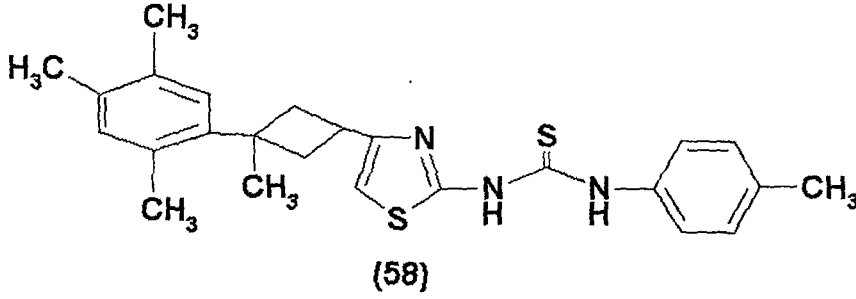
4-[1-Metil-1-(2,4,5-trimetil fenil)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol, 2.86 gr (0.01 mol), 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 65 ml mutlak etilalkol ilave edildi. CaCl_2 ve termometre takıldı. 1.69 gr (0.01 mol), paraklorfenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. .Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip soğutulup süzülde, süzüntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. MgSO_4 ile kurutuldu, süzölüp, çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kloroformda çözümlüp n-hekzanda çöktürüldü ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi Verim %67 E.N.: 291, İnce Tabaka çözücü sistemi; Kloroform/P.eteri/etilasetat (1/2/1), R_f : 0.58, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 63.21/62,.98, H :5.75/5.70, N :9.21/9.19, S : 14.06/14.00, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{ClN}_3\text{S}_2$ Mk:455 g/mol.

3.6.20. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-4-nitro feniltiy öüre 'nin Sentezi



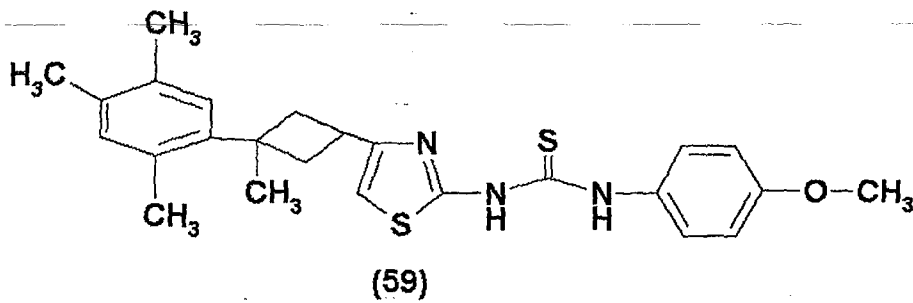
4-[1-Metil-1-(2,4,5-trimetil fenil)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol, 2.86 gr (0.01 mol) 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 65 ml mutlak etilalkol ilave edildi. CaCl_2 ve termometre takıldı. 1.8 gr (0.01 mol), paranitrofenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. .Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip soğutulup süzülde, süzüntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. MgSO_4 ile kurutuldu, süzölüp, çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kloroformda çözümlüp n-hekzanda çöktürüldü ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %65 E.N.: 300, İnce Tabaka çözücü sistemi; Kloroform/P.eteri/etilasetat (1/2/1), R_f : 0.78, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 61.78/61,.44, H :5.62/5.60, N :12.01/11.99, S : 13.74/13.70, $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ Mk:466 g/mol.

3.6.21. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-4-metil feniltiyo üre 'nin Sentezi



4-[1-Metil-1-(2,4,5-trimetil fenil)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol, 2.86 gr (0.01 mol) 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 65 ml mutlak etilalkol ilave edildi. CaCl_2 ve termometre takıldı. 1.49 gr (0.01 mol), parametilfenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip soğutulup süzülde, süzde su ile yıkanp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. MgSO_4 ile kurutuldu, süzde, çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kloroformda çözüde n-hekzanda çöktürüldü ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi Verim %70 E.N.: 280, İnce Tabaka çözücü sistemi; Kloroform/P.eteri/etilasetat (1/2/1), R_f : 0.48, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 68.93/68.74, H :6.71/6.69, N :9.65/9.61, S : 14.72/14.70, $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{S}_2$ Mk:435 g/mol.

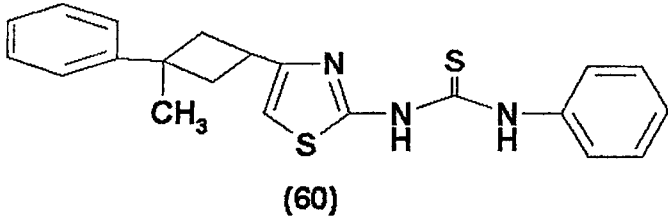
3.6.22. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-4-metoksi fen iltiyoüre 'nin Sentezi



4-[1-Metil-1-(2,4,5-trimetil fenil)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol, 2.86 gr (0.01 mol) 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 65 ml mutlak etilalkol ilave edildi. CaCl_2 ve termometre takıldı. 1.65 gr (0.01 mol), parametoksifenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu.

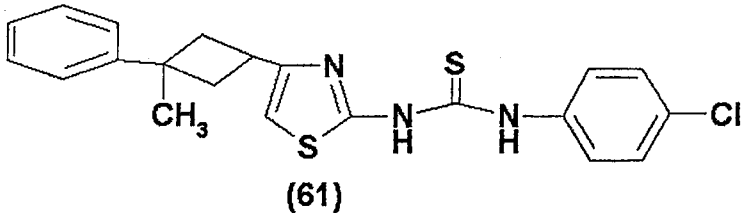
Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip soğutulup süzülde, süzüntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ ile kurutuldu, süzölüp, çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kloroformda çözüölüp n-hekzanda çöktürölde ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %71 E.N.: 284, İnce Tabaka çözücü sistemi; Kloroform/P.eteri/etilasetat (1/2/1), R_f : 0.47, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 66.48/65.97, H :6.47/6.44, N :9.30/9.28, S : 14.20/14.18, C₂₅H₂₉N₃OS₂ Mk:451 g/mol.

3. 6.23. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-feniltiyoüre'nin Sentezi



4-[1-Fenil-1-Metil-1-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol, 2.44 gr (0.01 mol), 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 65 ml mutlak etilalkol ilave edildi. CaCl₂ ve termometre takıldı. 1.35 gr (0.01 mol), fenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip soğutulup süzölde, süzüntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ ile kurutuldu, süzölüp, çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kloroformda çözüölüp n-hekzanda çöktürölde ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %63 E.N.: 274, İnce Tabaka çözücü sistemi; Kloroform/P.eteri/etilasetat (1/2/1), R_f : 0.77, Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 66.46/66.40, H :5.58/5.60, N :11.07/11.00, S : 16.90/16.88, C₂₁H₂₁N₃S₂ Mk:379 g/mol.

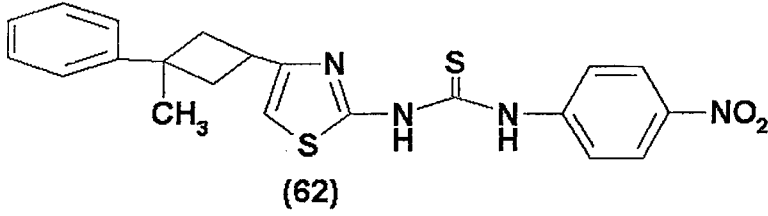
3.6.24. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-klorfeniltiyoüre'nin Sentezi



4-[1-Fenil-1-Metil-1-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol, 2.44 gr (0.01 mol), 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 65 ml mutlak etilalkol ilave edildi. CaCl₂ ve termometre takıldı.

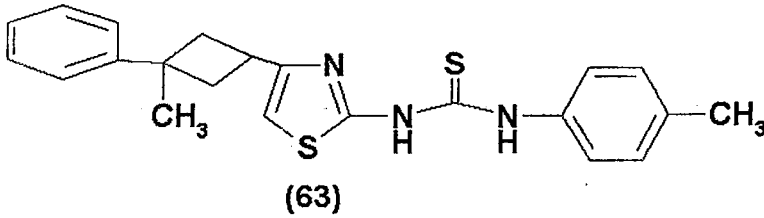
1.69 gr (0.01 mol), parametoksifenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip soğutulup süzülde, süzüntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzölüp, çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kloroformda çözölüp n-hekzanda çöktürölde ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %75 E.N.: 264, İnce Tabaka çözücü sistemi; Kloroform/P.eteri/etilasetat (1/2/1), R_f : 0.51., Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 60.93/60,60, H :4.87/4.79, N :10.15/10.11, S : 15.49/15.48, $C_{21}H_{20}ClN_3S_2$ Mk:431 g/mol.

3.6.25. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-nitrofeniltiyöre'nin Sentezi



4-[1-Fenil-1-Metil-1-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol, 2.44 gr (0.01 mol), 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 65 ml mutlak etilalkol ilave edildi. $CaCl_2$ ve termometre takıldı. 1.80 gr (0.01 mol), paranitrofenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip soğutulup süzölde, süzüntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. $MgSO_4$ ile kurutuldu, süzölüp, çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kloroformda çözölüp n-hekzanda çöktürölde ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %71 E.N.: 274, İnce Tabaka çözücü sistemi; Kloroform/P.eteri/etilasetat (1/2/1), R_f : 0.59., Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 59.41/59,10, H :4.75/4.69, N :13.20/13.13, S : 15.11/15.00, $C_{21}H_{20}N_4O_2S_2$ Mk:424 g/mol.

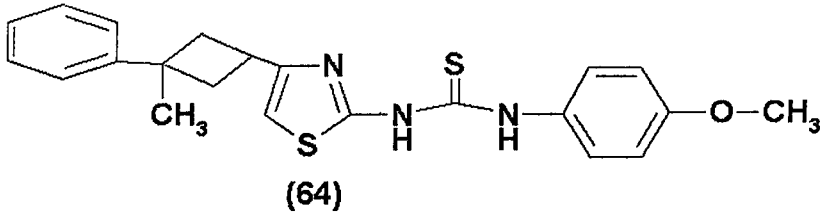
3.6.26. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-metilfeniltiyöre'nin Sentezi



4-[1-Fenil-1-Metil-1-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol, 2.44 gr (0.01 mol), 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 65 ml mutlak etilalkol ilave edildi. $CaCl_2$ ve termometre takıldı.

1.49 gr (0.01 mol), parametilsifenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip soğutulup süzöldü, süzüntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ ile kurutuldu, süzölüp, çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kloroformda çözüölüp n-hekzanda çöktüröldü ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %63 E.N.: 263, İnce Tabaka çözücü sistemi; Kloroform/P.eteri/etilasetat (1/2/1), R_f : 0.79., Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 67.14/67.00, H :5.89/5.72, N :10.68/10.59, S : 16.29/16.61, C₂₂H₂₃N₃ S₂ M_k:393 g/mol.

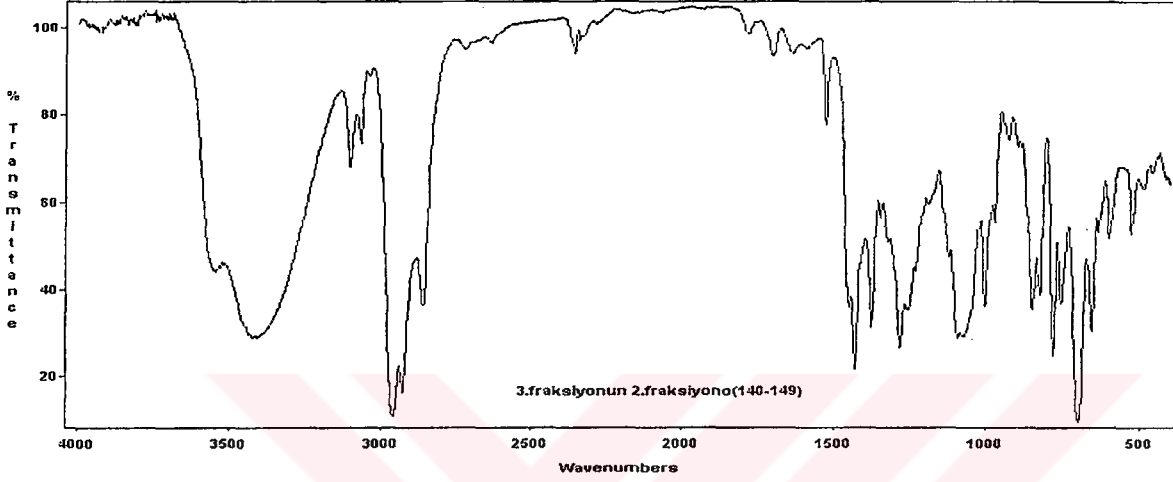
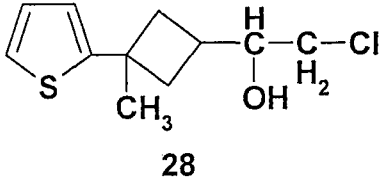
3.6.27. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-metoksifeniltiyoüre'nin Sentezi



4-[1-Fenil-1-Metil-1-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol, 2.44 gr (0.01 mol), 3 ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. 65 ml mutlak etilalkol ilave edildi. CaCl₂ ve termometre takıldı. 1.65 gr (0.01 mol), parametoksifenil izotiyosiyanat reaksiyon balonuna konuldu. Reaksiyon oda sıcaklığında 1saat devam ettirildi. Geri soğutucu altında 12 saat reflaks edilip soğutulup süzöldü, süzüntü su ile yıkanıp eter fazında ekstraksiyon yapıldı. MgSO₄ ile kurutuldu, süzölüp, çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, kloroformda çözüölüp n-hekzanda çöktüröldü ve açık havada kurutularak etil alkolde kristallendirildi. Verim %64 E.N.: 273, İnce Tabaka çözücü sistemi; Kloroform/P.eteri/etilasetat (1/2/1), R_f : 0.72., Elementel Analiz sonuçları; Teorik/Deneysel C: 64.52/64.20, H :5.66/5.56, N :10.26/10.14, S : 15.66/15.35, C₂₂H₂₃N₃ OS₂ M_k:409 g/mol.

4. SONUÇLAR

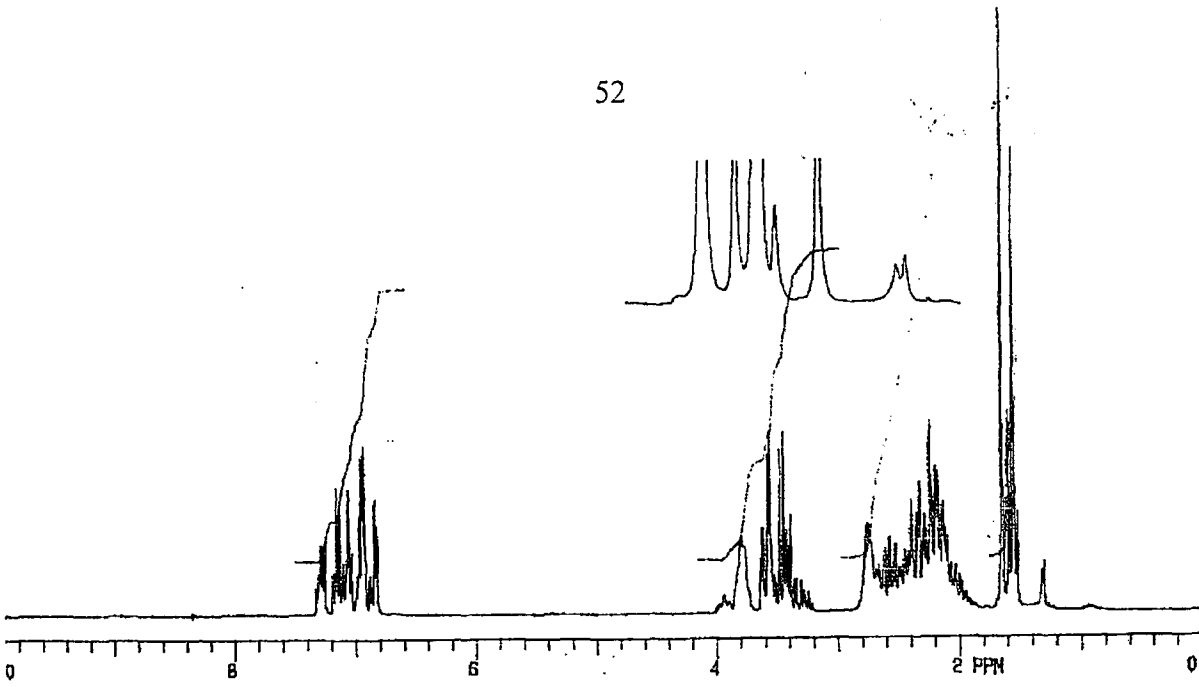
4.1. 1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(2-klor-1-hidroksietil) siklobütan'ın karakterizasyonu



4.1.2. 1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(2-klor-1-hidroksietil) siklobütan'ın IR spektrumu

IR spektrumu (NaCl diskinde alındı) :

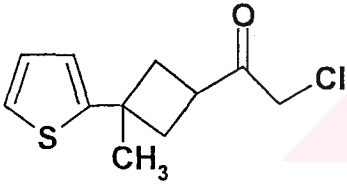
3500	cm ⁻¹	O-H-gerilme titreşimi
3029	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
3106	cm ⁻¹	Sikloalkan C - H gerilme titreşimi
2879	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
2000-1600	cm ⁻¹	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
1600-1550	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1446	cm ⁻¹	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
735	cm ⁻¹	C - Cl gerilme titreşimi



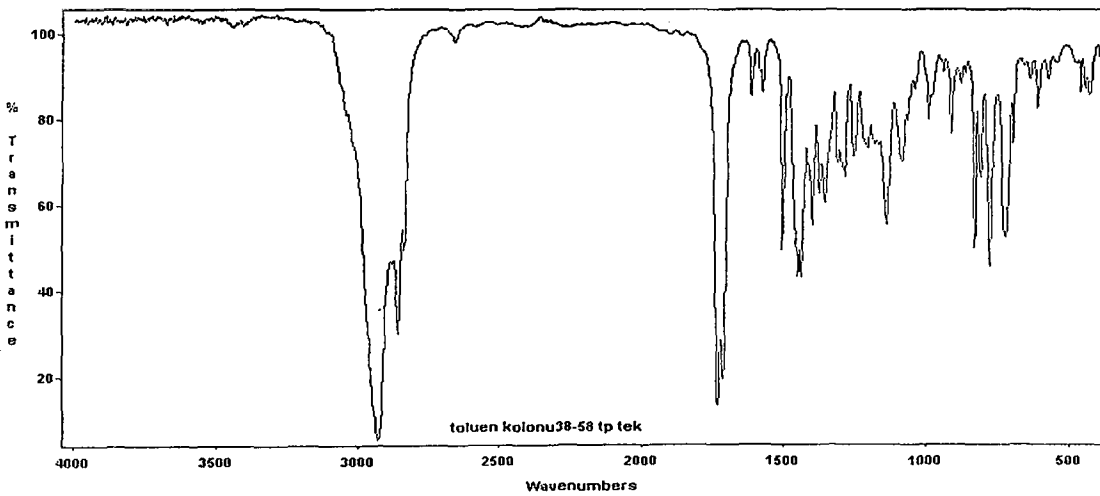
4.1.3. 1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(2-klor-1-hidroksietil) siklobütan'ın ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 7.47-6.96 (m, 3H, Aromatik-H); 3.88-3.65 (m, 1H, CHO), 3.63-3.46 (m, 2H, CH_2Cl), 3.55-3.45 (m, 1H, Siklobütan), 2.78; -2.15 (m, 4H, siklobütan metilen protonları); 1.58 (s, 3H, CH_3 ; 2; konumun.); 1.50 (s, 3H, CH_3 ; 3; konumun.); (2/3=60/40).Oranında İntegral egrilerinden, anlaşıldı.

4.2. 1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(2-klor-1-oksietil) siklobütan'ın karakterizasyonu



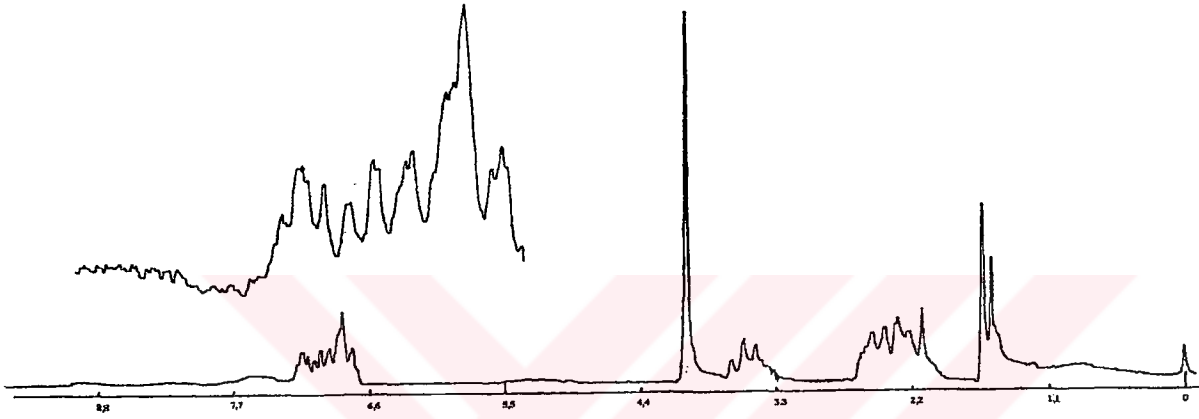
(31)



4.2.1. 1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(2-klor-1-oksietil) siklobütan'ın IR Spektrumu

IR spektrumu (NaCl diskinde alındı) :

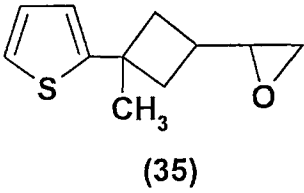
3029	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
3106	cm ⁻¹	Sikloalkan C - H gerilme titreşimi
2978-2877	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
2000-1670	cm ⁻¹	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
1753-1702	cm ⁻¹	C = O gerilme titreşimi
1600-1550	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
735	cm ⁻¹	C - Cl gerilme titreşimi

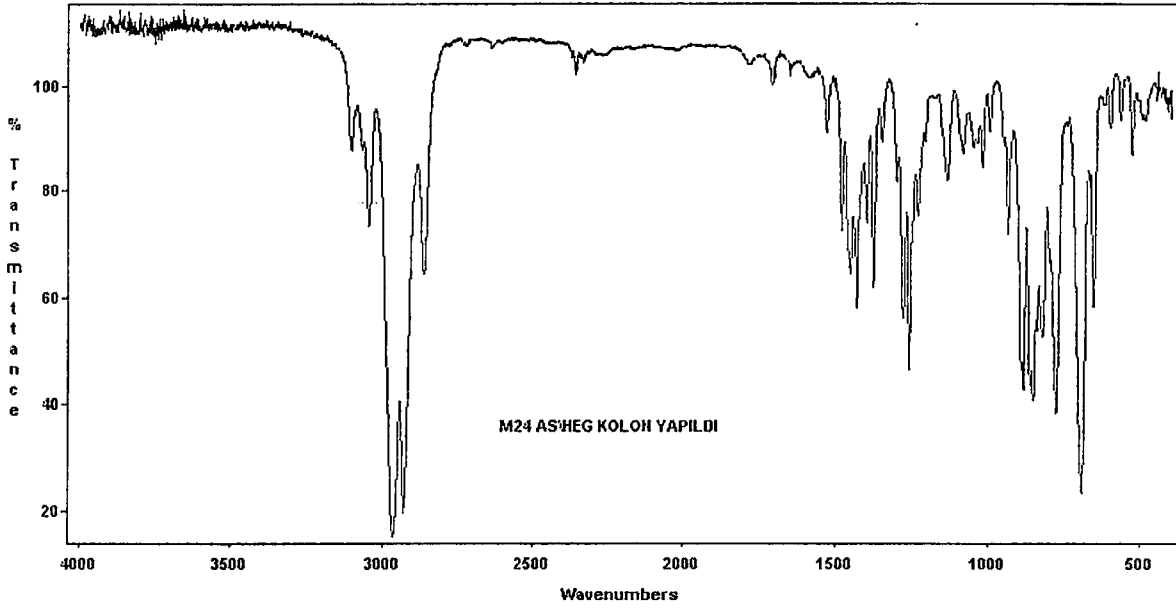


4.2.2. 1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(2-klor-1-oksietil) siklobütan'ın ¹H-NMR Spektrumu

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, ppm); δ 7.38-6.81 (m, 3H, Aromatik-H); 4.34(s, 2H, CH₂-Cl), 3.69-3.58 (m, 1H, Siklobütan, metin protonları), 2.75--2.29 (m, 4H, siklobütan metilen protonları); 1.58 (s, 3H, CH₃; 2. Konumda olan) 1.54 (s, 3H, CH₃, 3. Konumdan olan, protonları).

4.3. 1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(1,2-epoksietil) siklobütan'ın karakterizasyonu

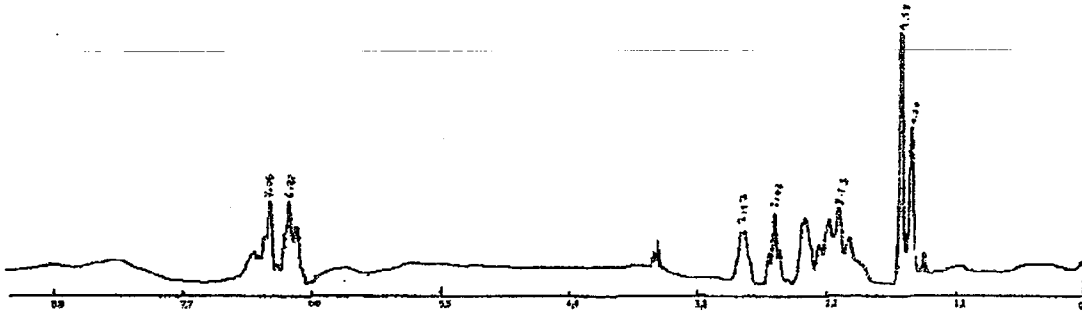




4.3.1. 1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(1,2-epoksietil) siklobütan'ın IR Spektrumu

IR spektrumu (NaCl diskinde alındı) :

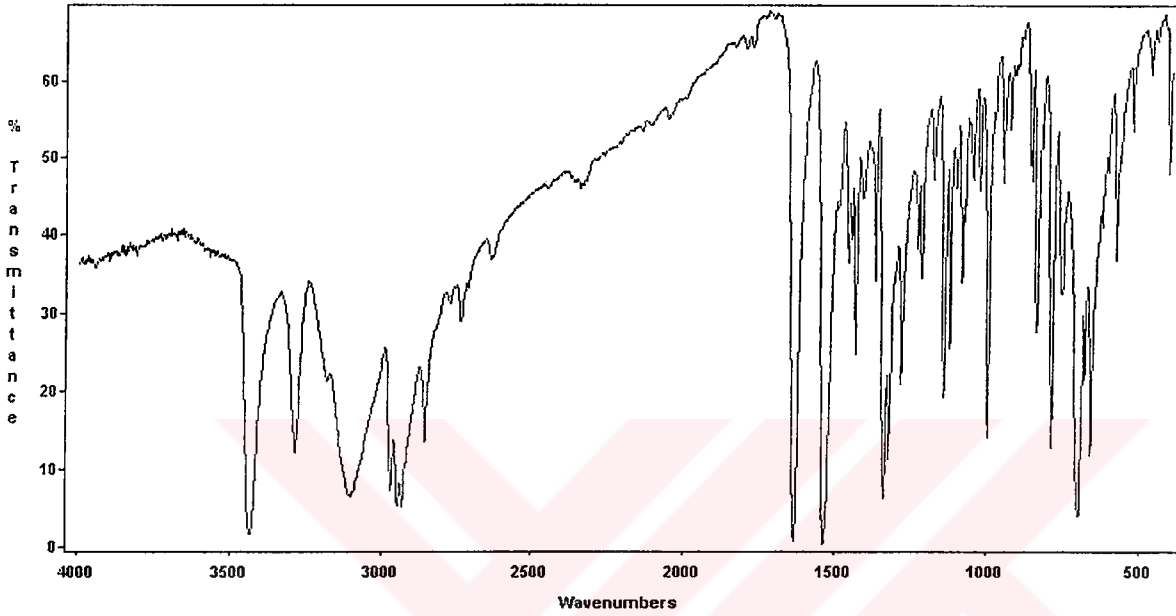
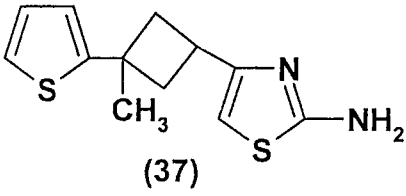
3032	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2900-2800	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşim
1630	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1450	cm ⁻¹	Alifatik C - H eğilme titreşimi
1245	cm ⁻¹	C-O-C H eğilme titreşimi



4.3.2. 1-Metil-1-(2-tiyofen)-3-(1,2-epoksietil) siklobütan'ın ¹H-NMR Spektrumu

¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, ppm); δ 7.32-6.84 (m, 3H, Aromatik-H); 3.25-3.30 (m, 1H, Siklobütan), 2.75-2.59 (m, 4H, tetralin halka protonları); 2.54-2.40(m, epoksit halka protonları.), 2.49.-2.11 (m, 4H, siklobütan metilen protonları); 1.58 (s, 3H, CH₃,2.Konum); 1.50 (s, 3H, CH₃, 3. Konum).

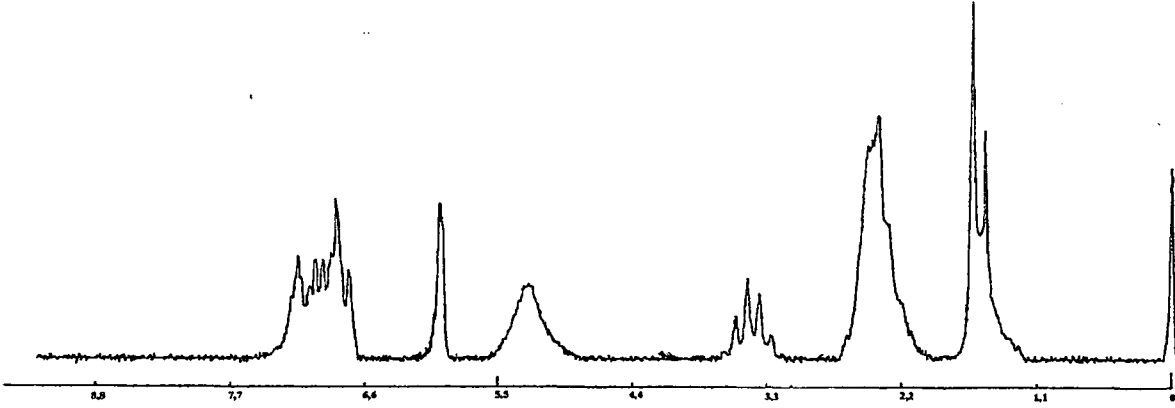
4.4. 4-[1-Metil-1-(2-tiyofen)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un karakterizasyonu



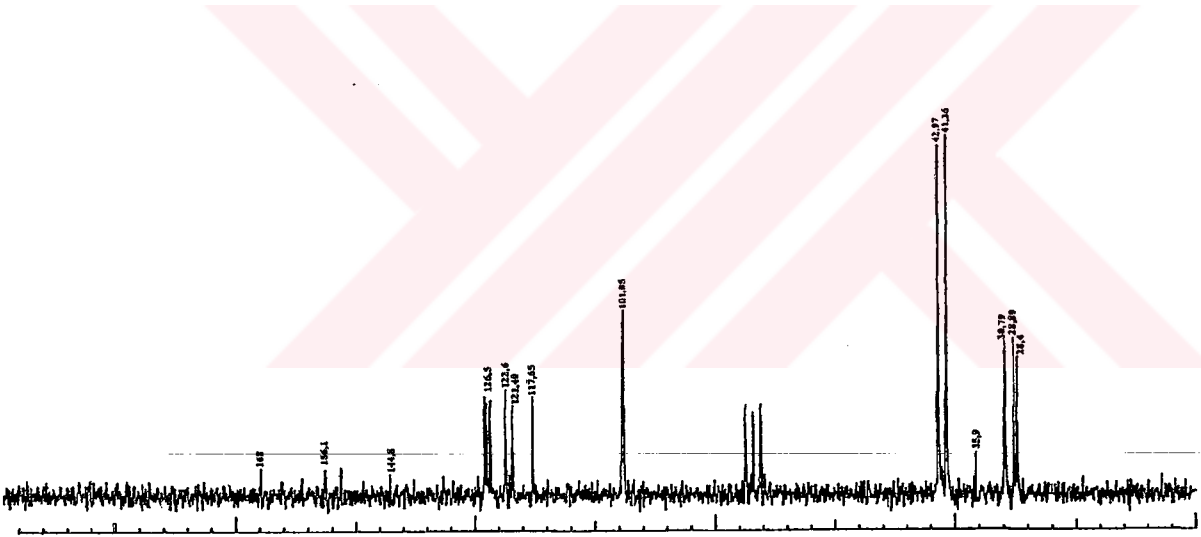
4.4.1. 4-[1-Metil-1-(2-tiyofen)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3463-3310	cm ⁻¹	N-H gerilme titreşimi
3106	cm ⁻¹	Siklo alkanlar C - H gerilme titreşimi
3029	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1650-1600	cm ⁻¹	C=N gerilme titreşimi
1600-1550	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1165	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
630-600	cm ⁻¹	C-S-C gerilme titreşimi



4.4.2. 4-[1-Metil-1-(2-tiyofen)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un ^1H -NMR Spektrumu

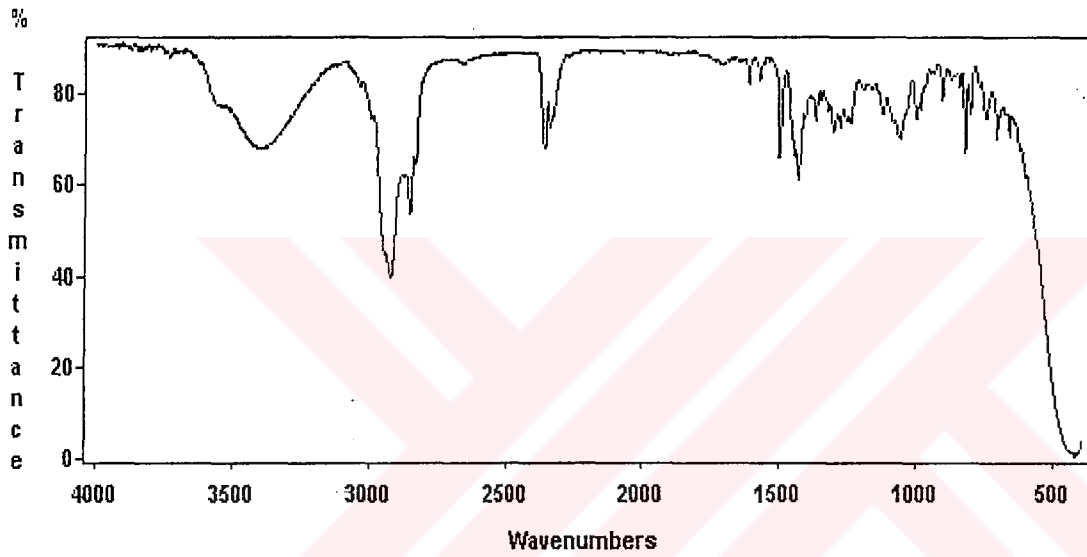
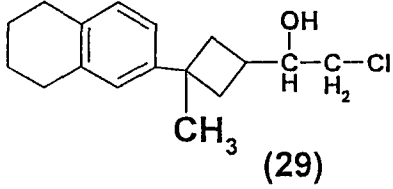


4.4.3. 4-[1-Metil-1-(2-tiyofen)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un ^{13}C -NMR Spektrumu

^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 7.25-6.92 (m, 3H, Tiyofen halka protonlar), 6.07(s, 1H,=CH-S,tiyazol), 5.36(br,2H,-NH₂), 3.61-2.99 (m, 1H, siklobütan; -CH); 2.56-2.18(m, 4H, Siklobütandaki CH₂ protonları), 1.63 (s, 3H,CH₃ protonlar,2.konum).1.54 (s, 3H,CH₃ protonlar; 3.konum).

^{13}C NMR (200 MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm): 168.20 (C-NH₂); 154.50, 125.53, 124.67, 123.87 (Tiyofen halka karbonları); 145.53, 101.50 (Tiyazol 'a ait Karbonlar); 38.79, 36.47, 35.16, (Siklo bütan 'a ait Karbonlar); 28, 13 (-CH₃).

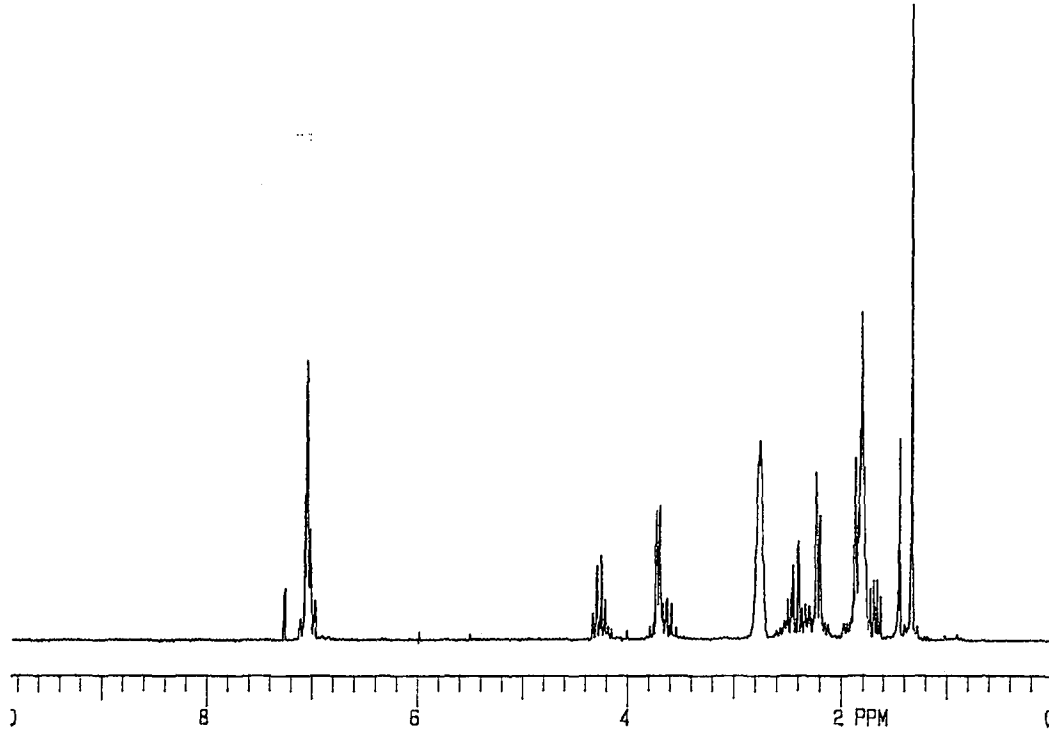
4.5. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-hidroksietil) siklobütan'ın karakterizasyonu



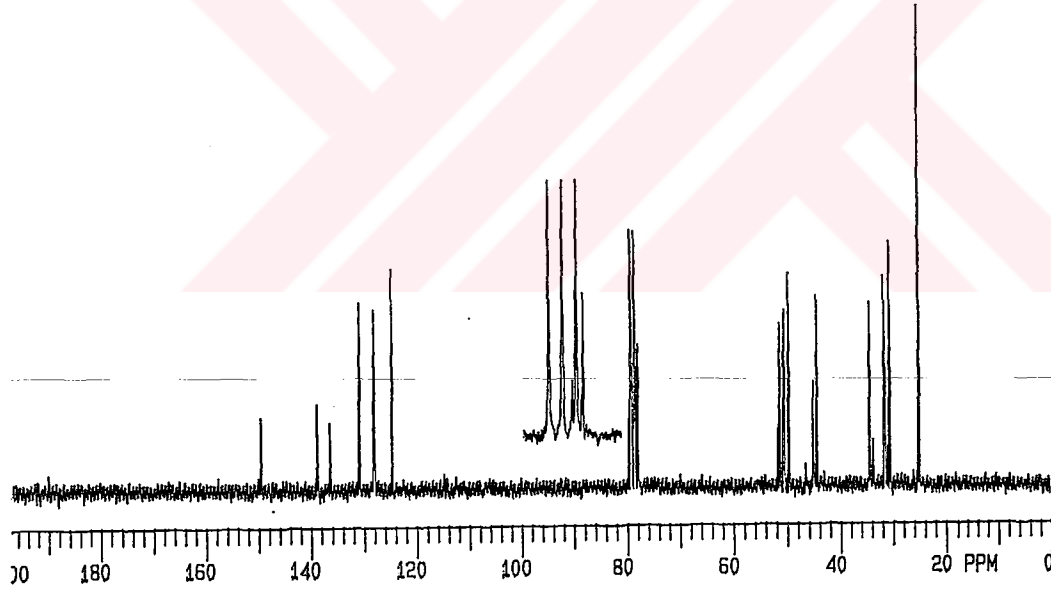
Şekil 4.5.1. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-hidroksietil) siklobütan ın IR Spektrumu

IR spektrumu (NaCl diskinde alındı) :

3500	cm ⁻¹	O-H-gerilme titreşimi
3029	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
3106	cm ⁻¹	Sikloalkan C - H gerilme titreşimi
2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1600	cm ⁻¹	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
1600	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1446	cm ⁻¹	Alifatik C - H düzlem içi eğilme titreşimi
735	cm ⁻¹	C - Cl gerilme titreşimi



Şekil 4.5.2. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-hidroksietil) siklobütan'ın ^1H -NMR Spektrumu



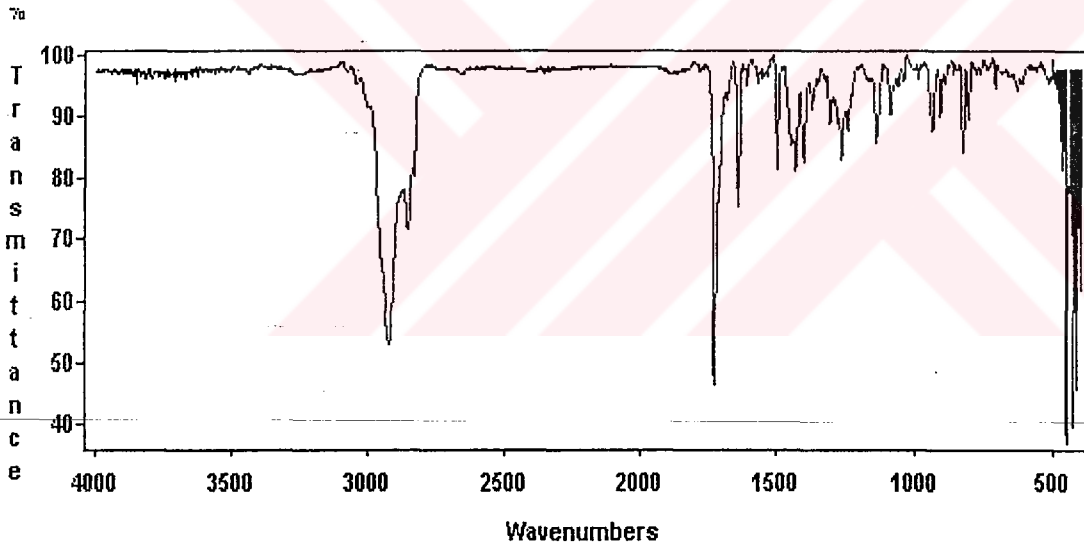
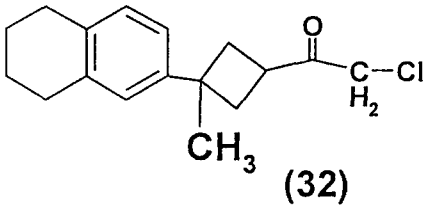
Şekil 4.5.3. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-hidroksietil) siklobütan'ın ^{13}C -NMR spektrumu

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 7.47-6.96 (m, 3H, Aromatik-H); 4.33-4.22 (m, 1H, CHO), 3.79-3.60 (m, 2H, CH_2Cl), 3.55-3.45 (m, 1H, Siklobütan), 2.78 (br,s, 4H, tetralin halka protonları); 2.75-2.45 (m, 4H, siklobütan metilen protonları, cis, izomer); 1.92 (m, 4H, tetralin halka protonları); 1.58 (s, 3H, CH_3 , cis izomer); 1.50 (s, 3H, CH_3 , trans

izomer). Siklobütan halkasına göre cis-trans izomerlerinin oranı (83/17). (M.A. Akhmedov, ve arkadaşları 1990).

^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3 , ppm); 151.43(cis-izomerin Ar-halkadaki tersiyer C'u); 153.04(trans-izomerin Ar-halkadaki tersiyer C'u); 149-124(Ar-halkadaki C'ları); 77.90(CHO-cis-izomer C'u); 77.58(CHO-trans-izomer C'u); 50.67($\text{CH}_2\text{-Cl}$, cis-izomer C'u), 50.49($\text{CH}_2\text{-Cl}$, trans-izomer C'u); 42.16(cis-siklobütandakiterseyer C'u); 41.44(trans-siklobütandakiterseyer C'u); 40.62,39.26(siklobütan C'ları); 31.76,25.49(tetralin halkasının C'ları); 25.38(cis-izomer CH_3 , C'u);24.97 (trans-izomer CH_3 , C'u).

4.6. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-oksietil) siklobütan'ın karakterizasyonu

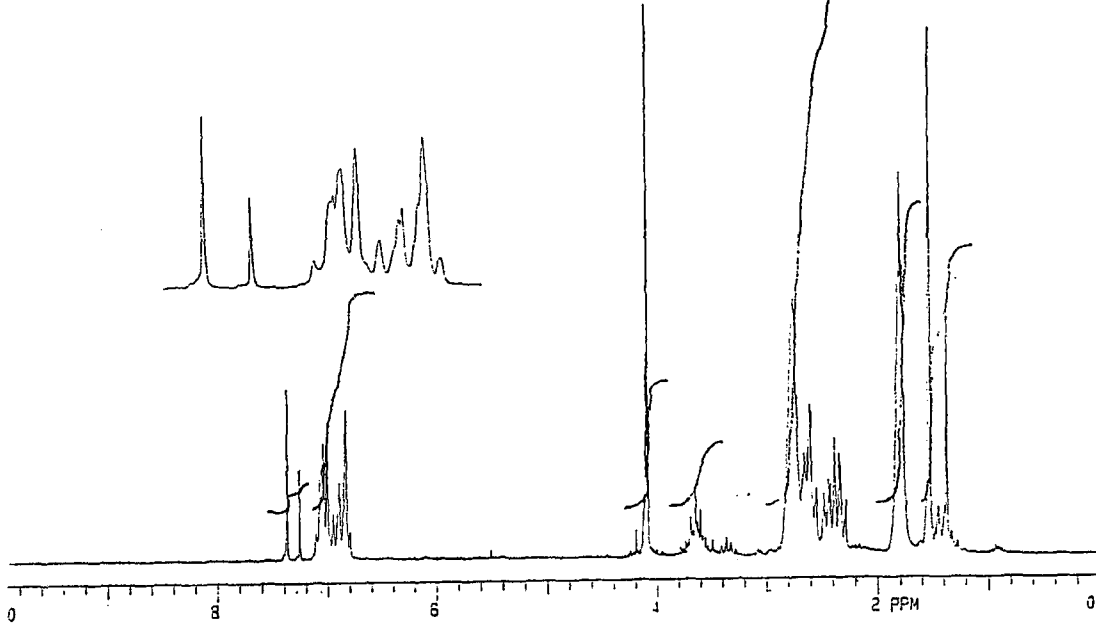


Şekil 4.6.1. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-oksietil) siklobütan'ın IR Spektrumu

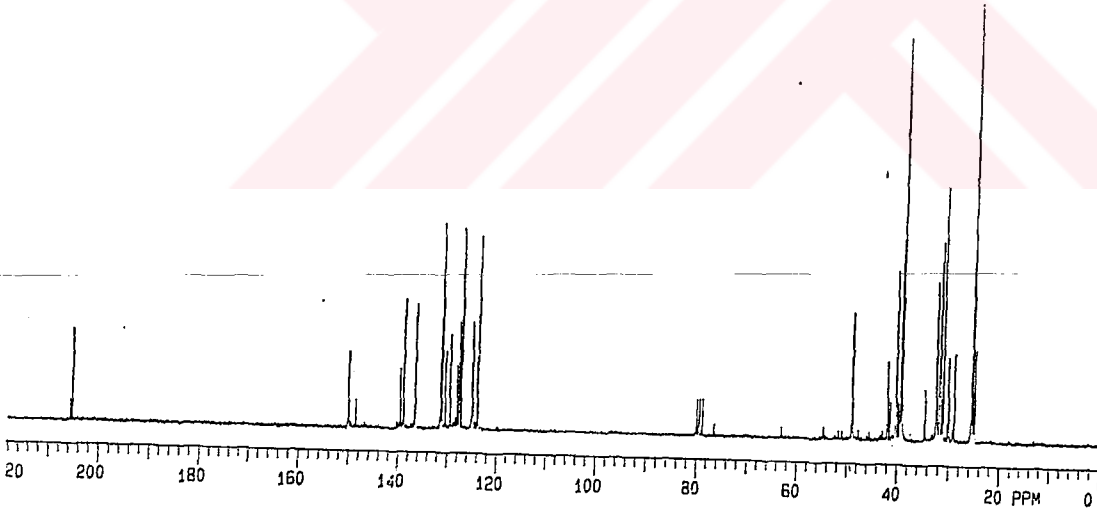
IR spektrumu (NaCl diskinde alındı) :

3029	cm^{-1}	Aromatik C - H gerilme titreşimi
3106	cm^{-1}	Sikloalkan C - H gerilme titreşimi
2978	cm^{-1}	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1670	cm^{-1}	Aromatik C - H düzlem dışı eğilme titreşimi
1753	cm^{-1}	C = O gerilme titreşimi

1600 cm^{-1} Aromatik C = C gerilme titreşimi
 735 cm^{-1} C - Cl gerilme titreşimi



Şekil 4.6.2. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-oksietil) siklobütan'ın ^1H -NMR Spektrumu



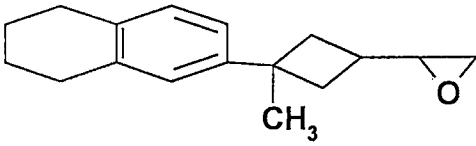
Şekil 4.6.3. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(2-klor-1-oksietil) siklobütan'ın ^{13}C -NMR spektrumu

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 7.38-6.81 (m, 3H, Aromatik-H); 4.10(s, 2H, cis-izomer, $\text{CH}_2\text{-Cl}$); 4.11 (s, 2H, trans-izomer, CH_2Cl , protonları), 3.69-3.58 (m, 1H, Siklobütan, cis-trans izomerlerinin metin protonları), 2.75-2.65 (m, 4H, tetralin halka

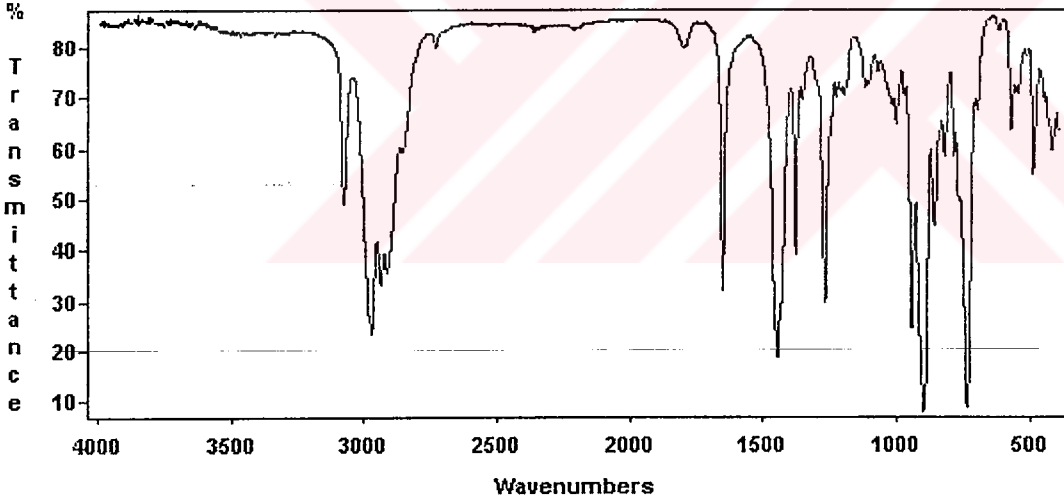
protonları); 2.65.-2.29 (m, 4H, siklobütan metilen protonları,cis,izomer); 1.83-1.75(m,4H,tetralin halka protonları); 1.57 (s, 3H, CH₃,cis izomer); 1.53 (s, 3H, CH₃, trans izomer protonları).

¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃, ppm); 205.65(C=O,cis-izomer C'u); 205.27(C=O,trans-izomer C'u); 150.16(cis-izomerin Ar-halkadaki tersiyer C'u); 153.01(trans-izomerin Ar-halkadaki tersiyer C'u); 149-123(Ar-halkadaki C'ları); 48.98(CH₂-Cl, cis-izomer C'u), 48.89(CH₂-Cl, trans-izomer C'u); 41.89-32.07 (siklobütandaki C'ları); 31.79,25.51(tetralin halkasının C'ları); 25.40(cis-izomer CH₃, C'u);24.97 (trans-izomer CH₃, C'u).

4.7. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(1,2-epoksietil) Siklobütan 'ın karak terizasyonu



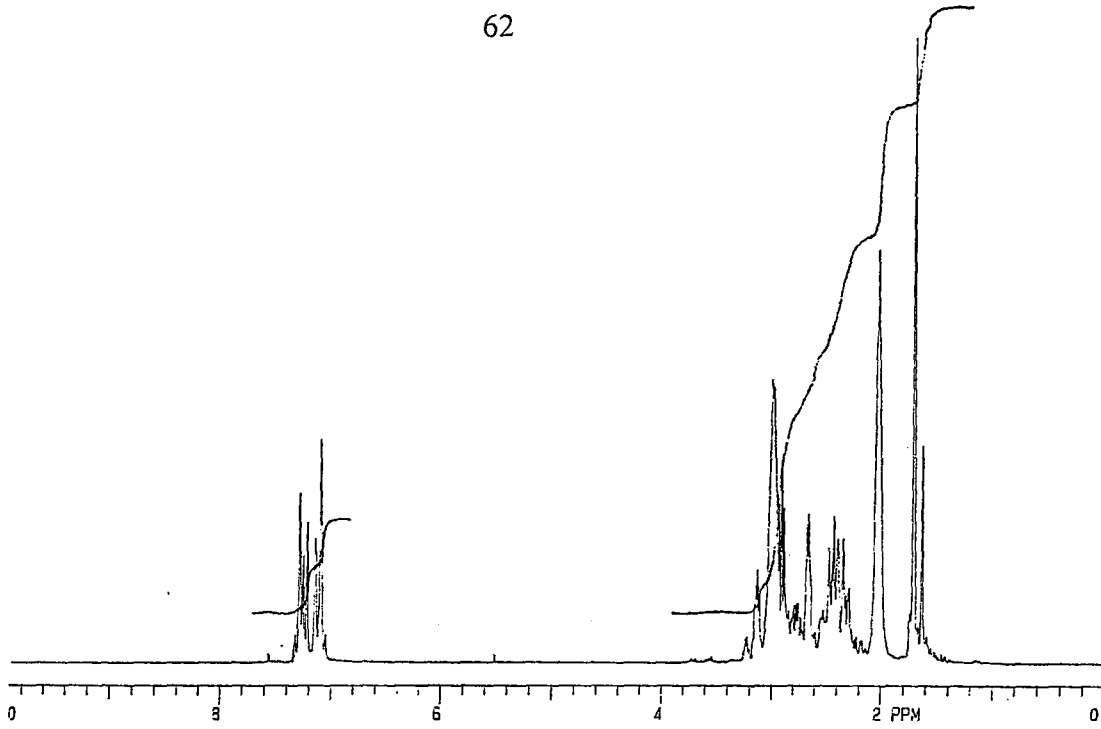
(36)



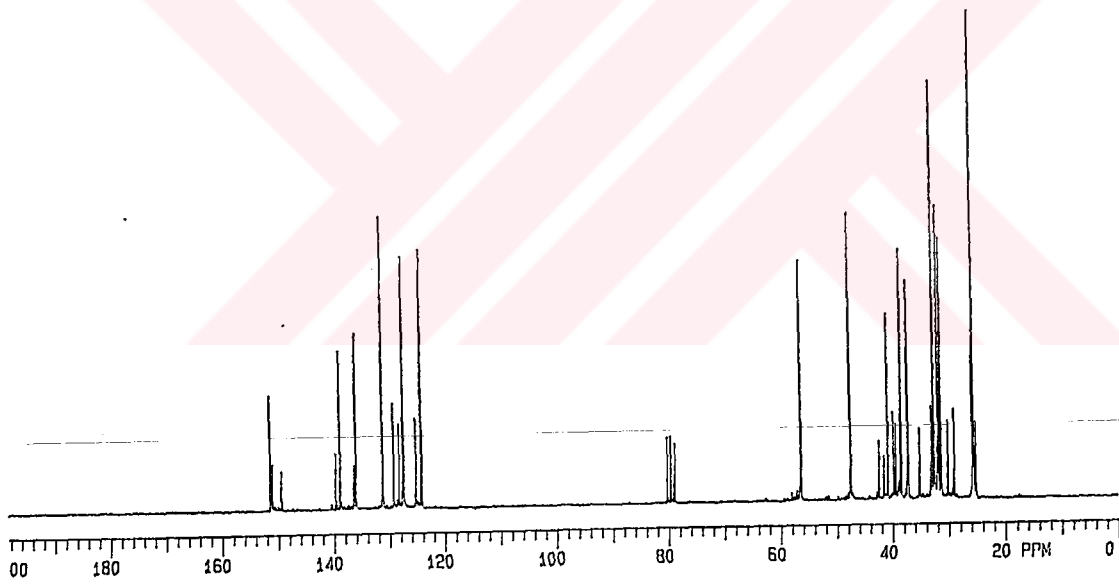
Şekil 4.7.1 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(1,2-epoksietil)-siklobütan'ın IR Spektrumu

IR spektrumu (NaCl diskinde alındı) :

3032	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2900-2800	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1630	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1450	cm ⁻¹	Alifatik C - H eğilme titreşimi
1250	cm ⁻¹	Alifatik C-O-C-H gerilme titreşimleri.



Şekil 4.7.2. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(1,2-epoksietil)-siklobütan'ın ^1H -NMR Spektrumu

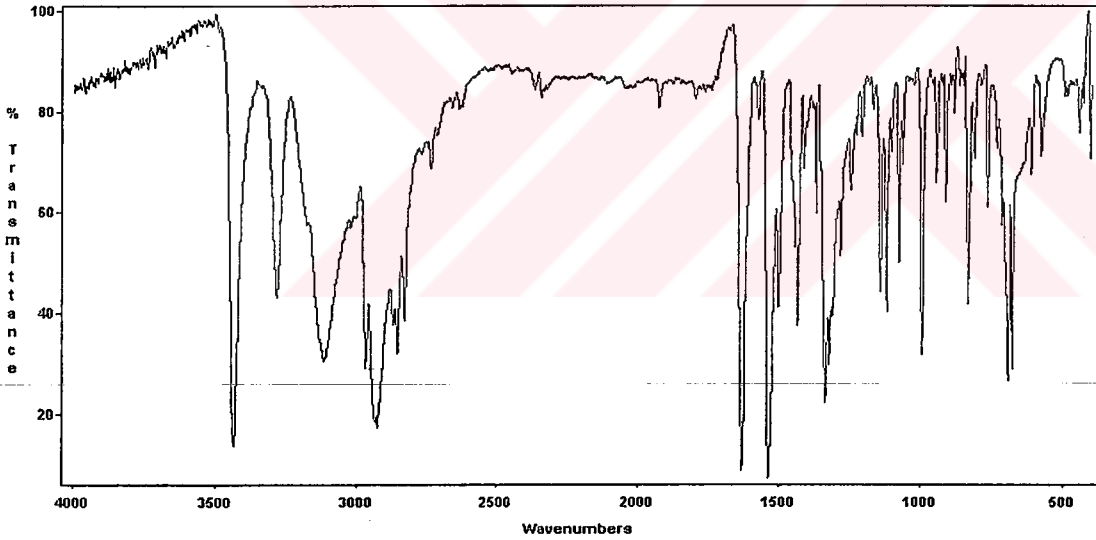
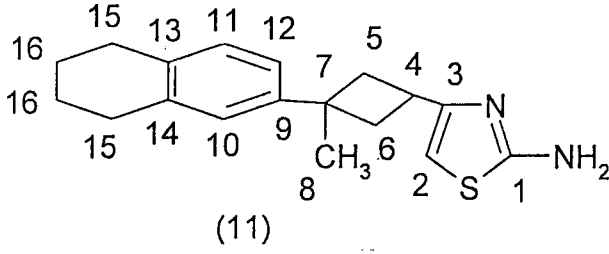


Şekil 4.7.3. 1-Metil-1-(2-tetralino)-3-(1,2-epoksietil)-siklobütan'ın ^{13}C -NMR Spektrumu

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 7.32-7.04 (m, 3H, Aromatik-H); 3.25-3.30 (m, 1H, Siklobütan), 2.75-2.59 (m, 4H, tetralin halka protonları); 2.54-2.40(m, epoksit halka protonları.), 2.49.-2.11 (m, 4H, siklobütan metilen protonları); 1.90-1.80(m,4H,tetralin halka protonları); 1.60 (s, 3H, CH_3 ,cis izomer); 1.62 (s, 3H, CH_3 , trans izomer).

^{13}C -NMR (90 MHz, CDCl_3 , ppm); 151.39(cis-izomerin Ar-halkadaki tersiyer C'u); 151.07(trans-izomerin Ar-halkadaki tersiyer C'u); 149-124(Ar-halkadaki C'ları); 56.55(epoksit halkasının metin-cis-izomer C'u); 56.45(epoksit halkasının metin-trans-izomer C'u); 47.66 (epoksit halkasındaki metilen, cis-izomer C'u); 42.26 (epoksit halkasındaki metilen, trans-izomer C'u); 41.40,32.19(siklobütan C'ları); 31.63,25.44(tetralin halkasının C'ları); 25.33(cis-izomer CH_3 , C'u);24.91 (trans-izomer CH_3 , C'u).

4.8. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un Karakterizasyonu

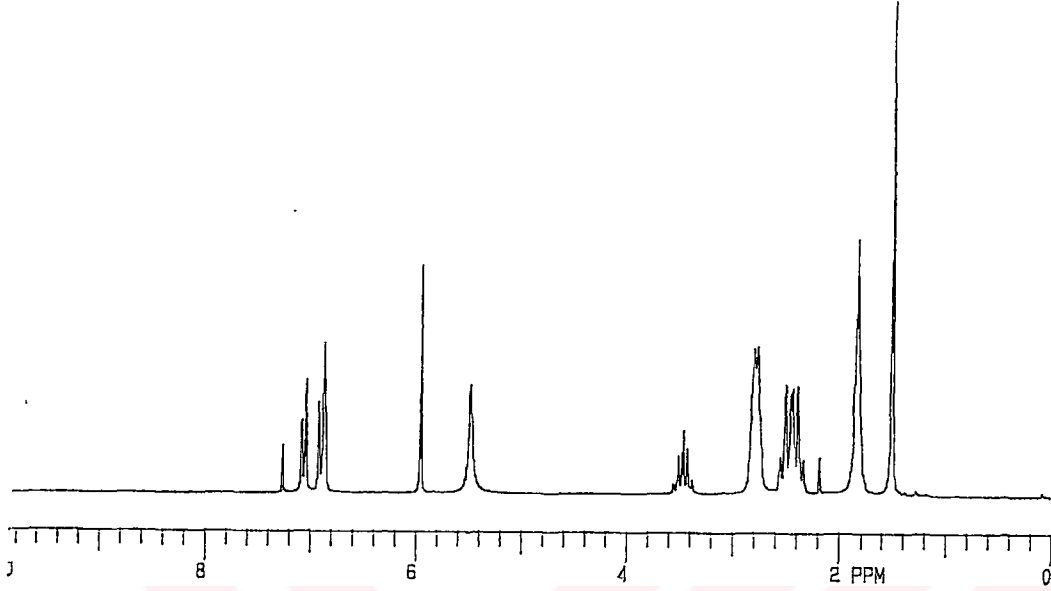


Şekil 4.8.1. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un IR Spektrumu

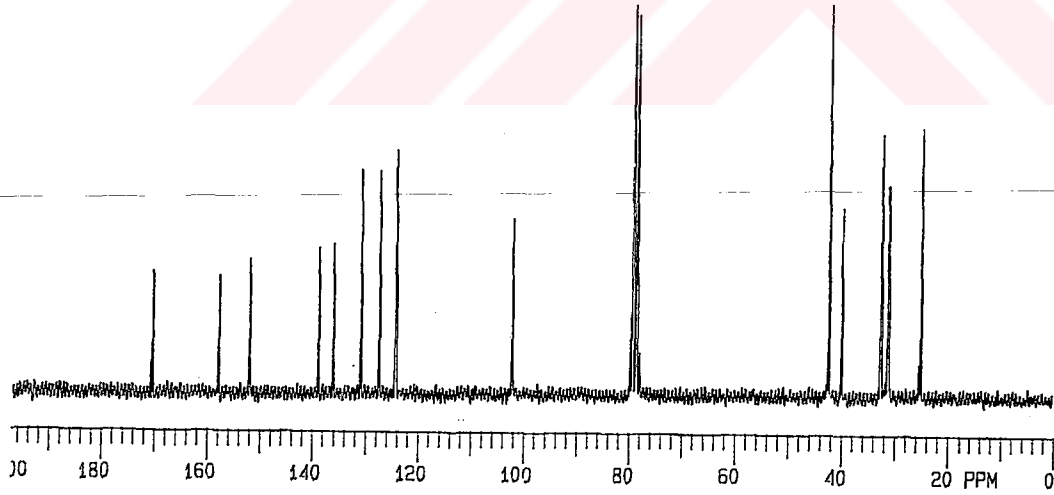
IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3463	cm^{-1}	N-H gerilme titreşimi
3106	cm^{-1}	Siklo alkanlar C - H gerilme titreşimi
3029	cm^{-1}	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2872	cm^{-1}	Alifatik C - H gerilme titreşimi

1650	cm ⁻¹	C=N gerilme titreşimi
1600	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1165	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
630-600	cm ⁻¹	C-S-C gerilme titreşimi



Şekil 4.8.2. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un ¹H-NMR Spektrumu

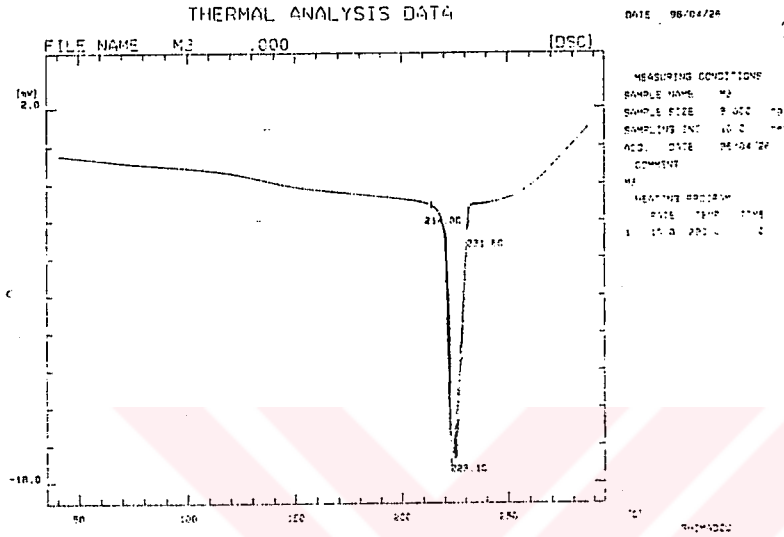


Şekil 4.8.3. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un ¹³C-NMR Spektrumu

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm); δ 7.04-7.06 (d, 1H, Aromatik protonlar), 6.86-6.91(d,2H, Aromatik protonlar), 5.95(s, 1H,=CH-S,tiyazol), 5.48(s,2H,-NH₂), 3.51-3.38(p,

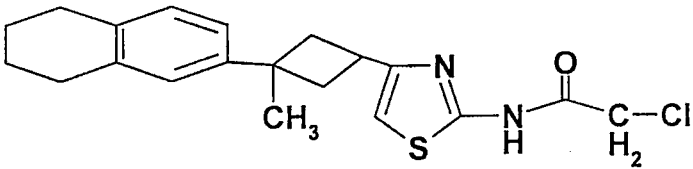
^1H , Siklobütan); 2.76-2.57 (m, 4H, tetralin $-\text{CH}_2$); 2.56-2.18(m, 4H, Siklobütandaki CH_2 protonları), 1.81-1.84 (m, 4H, tetralin CH_2), 1.54 (s, 3H, CH_3 protonlar).

^{13}C NMR (200 MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm): 170,60(C_1), 157,85(C_2), 152,09(C_3), 138,87(C_9), 136,18(C_{10}), 131,04(C_{11}), 127,52(C_{12}), 124,30(C_{13}), 102,27(C_{14}), 42,55(C_4), 40,18(C_5), 32,66(C_6), 31,50(C_7), 31,05(C_8), 25,35(C_{15}), 25,31(C_{16}).

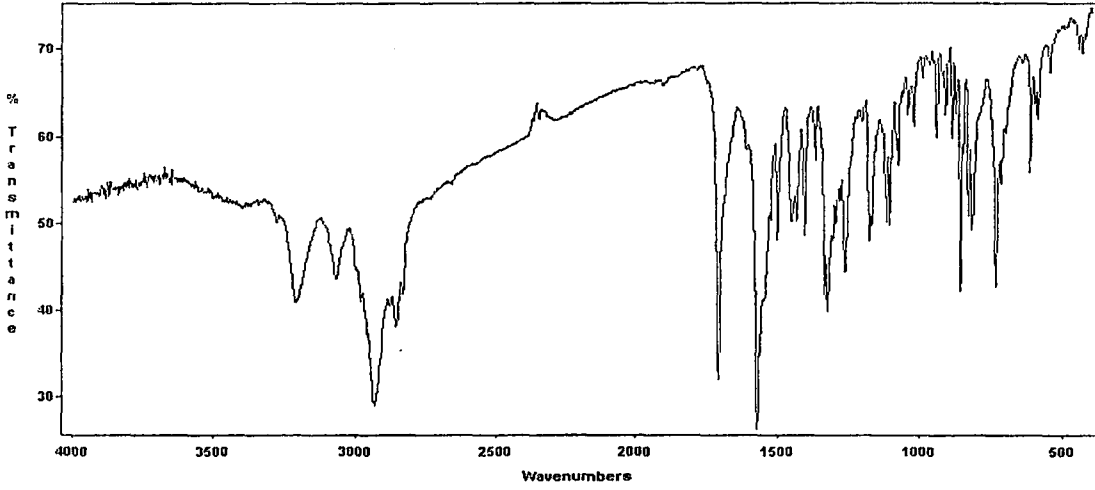


Şekil 4.8.4. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol'un DSC termogramı

4.9. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-kloraset-amido)tiyazol'un Karakterizasyonu



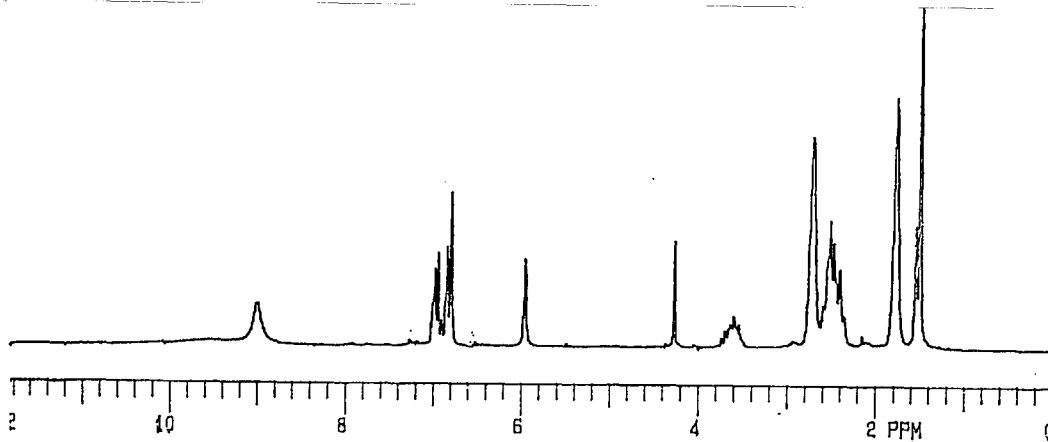
(41)



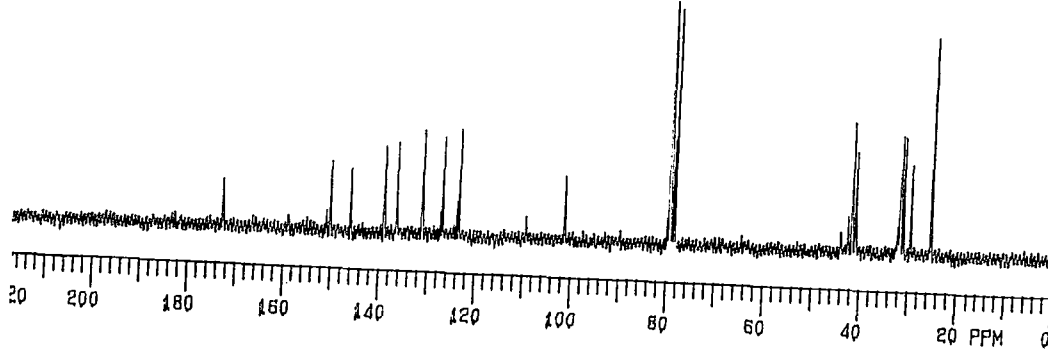
Şekil 4.9.1. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-kloraset-amido)tiyazol'un IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3338	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1676	cm ⁻¹	C = O gerilme titreşimi
1650	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1600	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
706	cm ⁻¹	C - Cl gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil 4.9.2. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-kloraset-amido)tiyazol'un ¹H-NMR Spektrumu

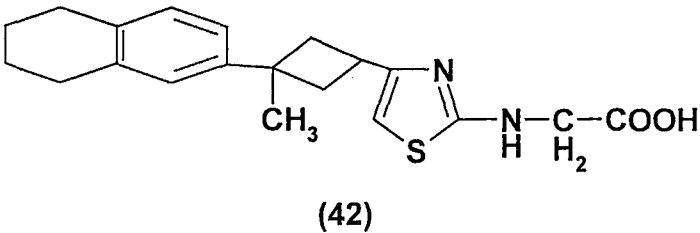


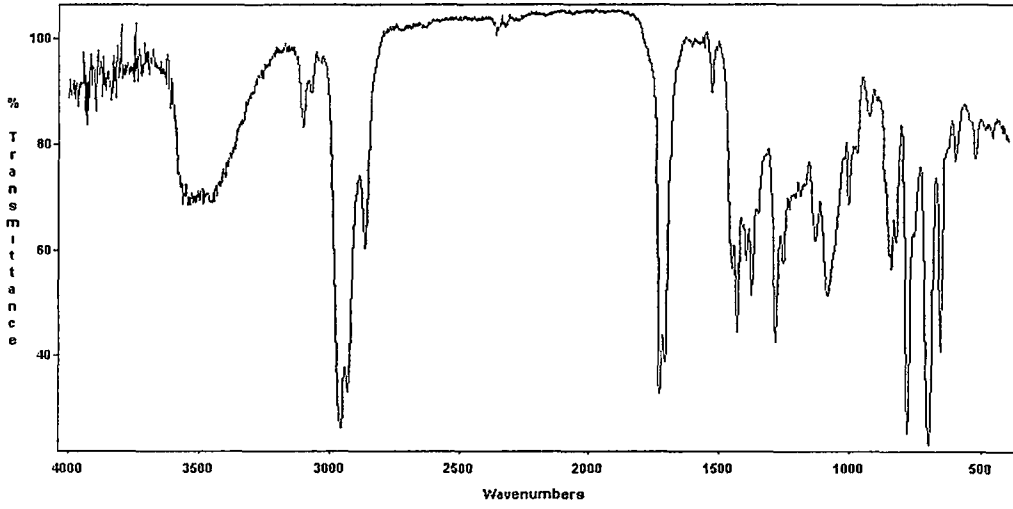
Şekil 4.9.2. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-kloraset-amido)tiyazol'un ^{13}C -NMR Spektrumu

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 9.00-8.96(br, 1H, -NH); 7.2-6.8 (m, 3H, Aromatik protonlar); 5.91 (s, 1H, CH=, tiyazolda H ); 4.09 (s, 2H, CH_2Cl); 3.6 (p, 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.74-2.60 (m, 4H, tetralin $-\text{CH}_2$); 2.56-2.18(m, 4H, Siklobütandaki CH_2 protonları), 1.80-1.74 (m, 4H, tetralin CH_2), 1.52 (s, 3H, CH_3 protonlar).

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); 174.3 ($\text{C}=\text{O}$); $\text{C}'\text{u}$); 172.9, 160.5 (Tiyazoldeki Quaterner $\text{C}'\text{ları}$); 154.34 (Tiyazolda H  metin $\text{C}'\text{u}$); 149.5, 138.98, 136.4, 131.09, 127.0 (Aromatik $\text{C}'\text{lar}$); 79.6 (CH_2Cl); 78.3, 78.1, Çakışık pikler 44.36, 41.50; (Siklobütandaki $(\text{CH}_2)_2$ $\text{C}'\text{ları}$) 40.85; (Siklobütandaki CH $\text{C}'\text{u}$); 32.10, 31.52, 31.01, 29.93; (tetralin $(\text{CH}_2)_2$ $\text{C}'\text{ları}$); 25.27 (CH_3).

4.10. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoikasit)tiyazol'un Karakterizasyonu

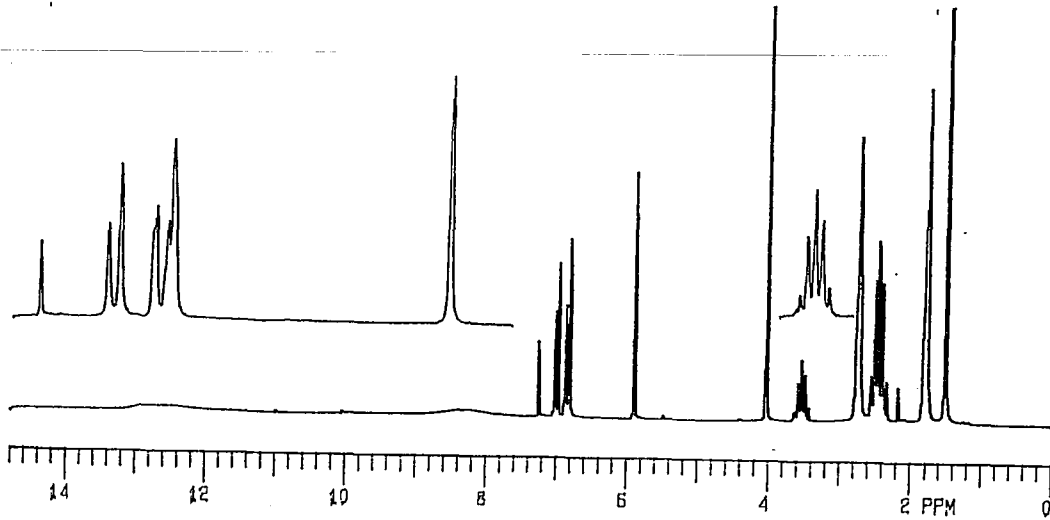




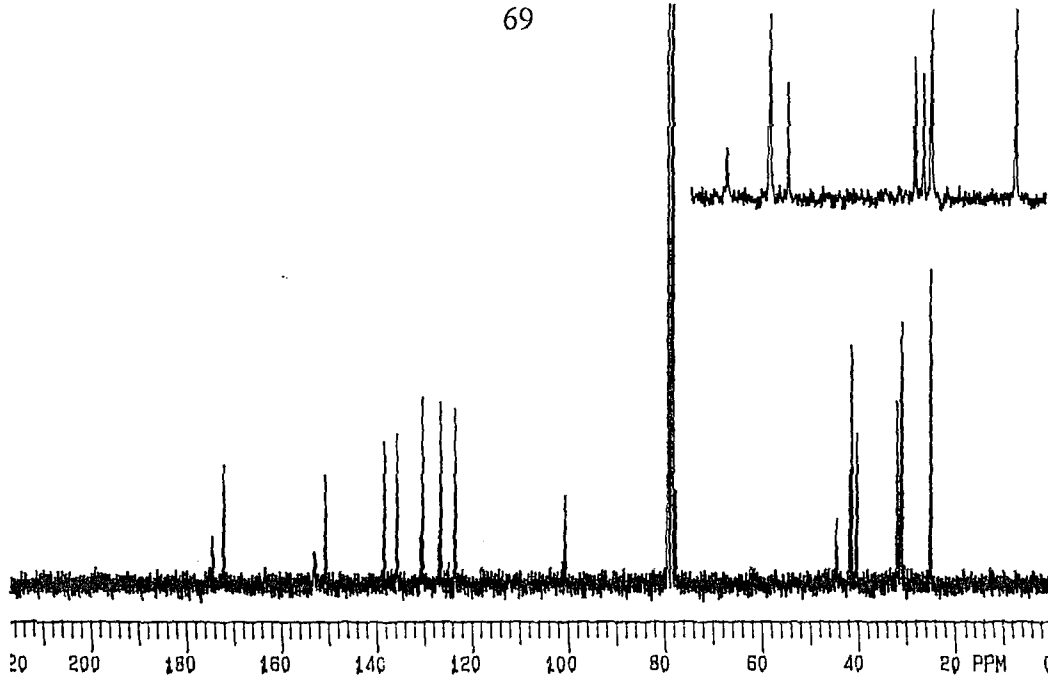
Şekil.4.10.1..4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoik asit)tiyazol'un IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3355-3310	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi ¹	O-H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi	
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi	
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi	
1750	cm ⁻¹	C = O gerilme titreşimi	
1650-1600	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi	
1630 1600	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi	
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi	
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi	



Şekil.4.10.2.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoik asit)tiyazol'un ¹H-NMR Spektrumu

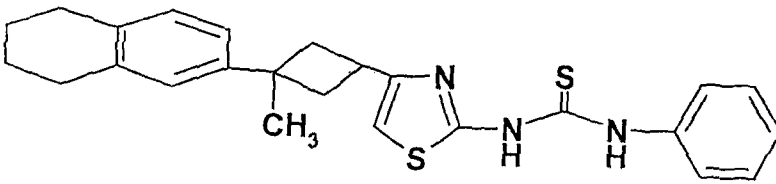


Şekil.4.10.3.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoik asit)tiyazol'un ^{13}C -NMR Spektrumu

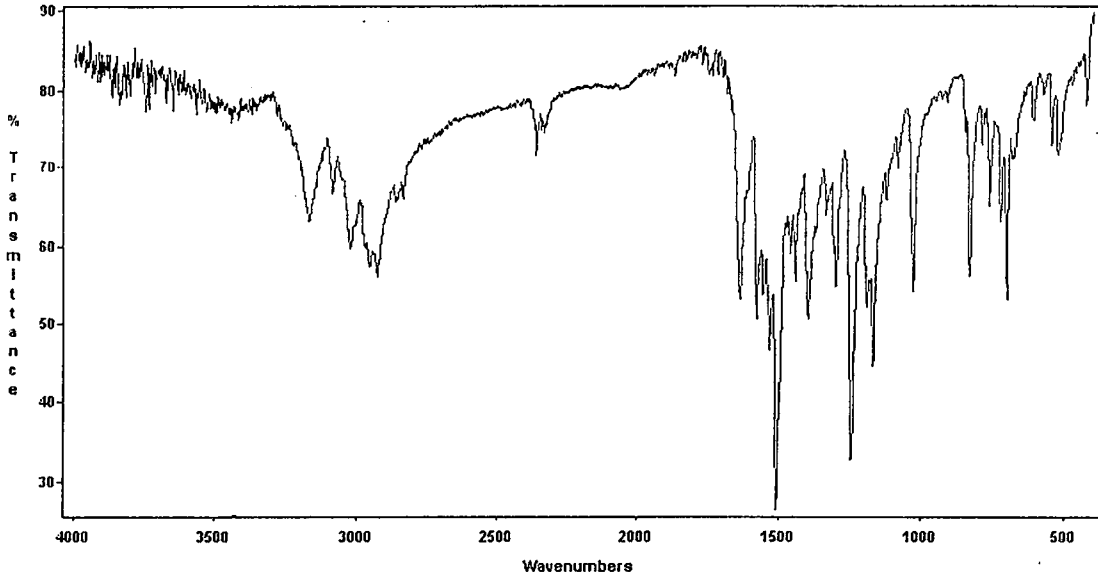
^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 12.89 (br, 1H, -COOH); 8.42-8.20 (br, 1H, NH), 7.26-6.82 (3H, Aromatik protonlar), 5.90 (s, 1H, tiyazoldaki CH), 4.04 (s, 2H, CH_2), 3.64-3.46 (p, 1H, siklobütandaki-CH protonu), 2.74-2.60 (m, 4H, tetralin - CH_2); 2.56-2.18(m, 4H, Siklobütandaki CH_2 protonları), 1.80-1.74 (m, 4H, tetralin CH_2), 1.51 (s, 3H, CH_3 protonlar).

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); 175.86 (COOH); 172.29, 153.42 (Tiyazoldeki Quaterner C'ları); 150.9, 138.84, 136.23, 130.94, 127.11 (Aromatik C'lar); 101.07 (Tiyazolda H-C metin C'u); .79.6 (CH_2); 78.3, 78.1, (Çakışık pikler açılınca görünüyor.) 44.78, 41.89; (Siklobütandaki $(\text{CH}_2)_2$ C'ları) 40.66; (Siklobütandaki CH C'u); 32.09, 31.51, 30.99, 29.93; (tetralin $(\text{CH}_2)_2$ C'ları); 25.27 (CH_3).

4.11. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-feniltiyoüre'nin Karakterizasyonu



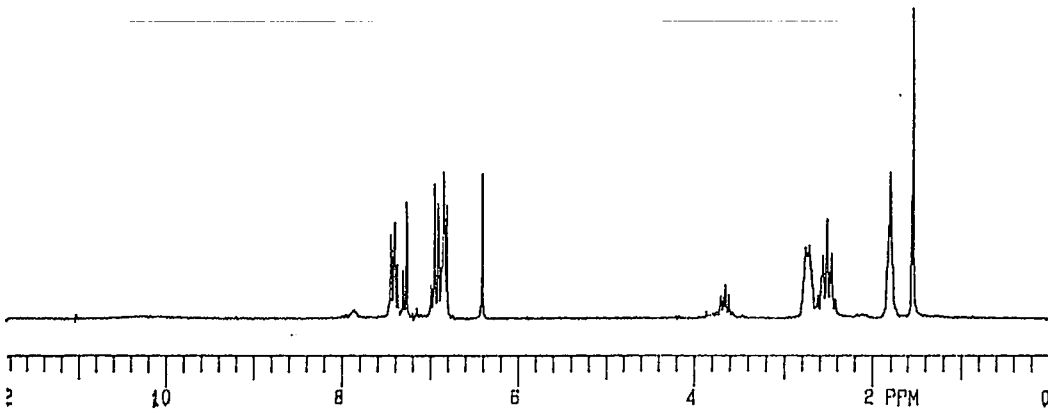
(43)



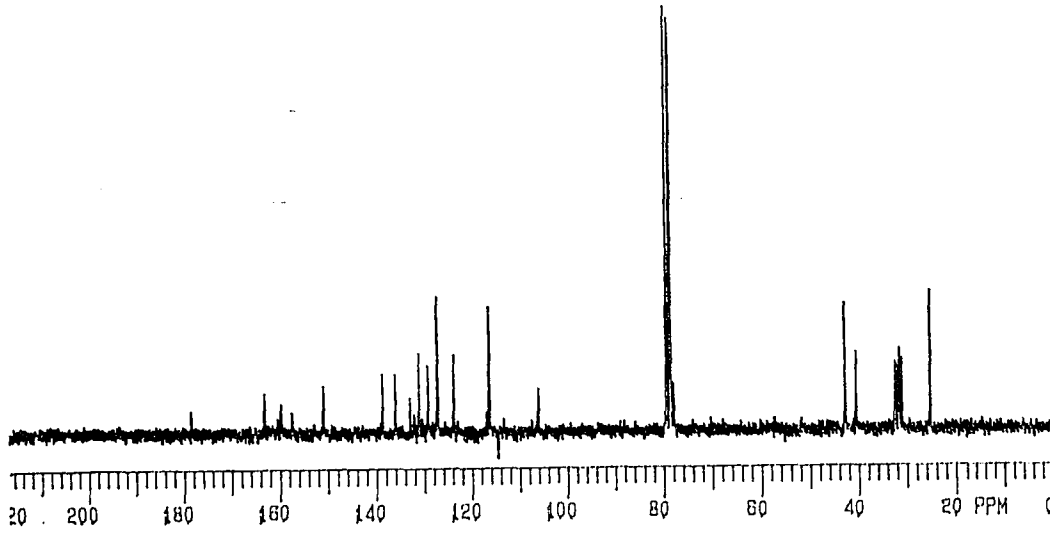
Şekil.4.11.1.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-fenil tiyoüre'nin IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3280	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1600	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1360	cm ⁻¹	C=S gerilme titreşimi
1159	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil.4.11.2.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-fenil tiyoüre'nin ¹H-NMR Spektrumu



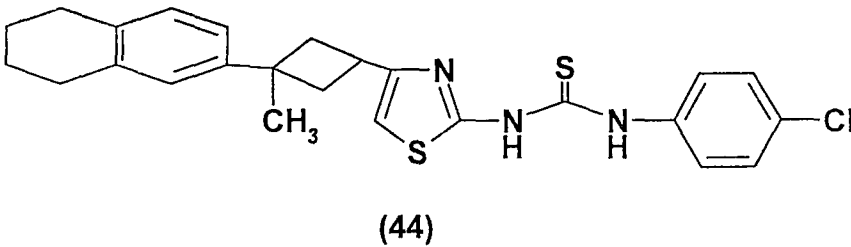
Şekil.4.11.3.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-fenil tiyoüre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

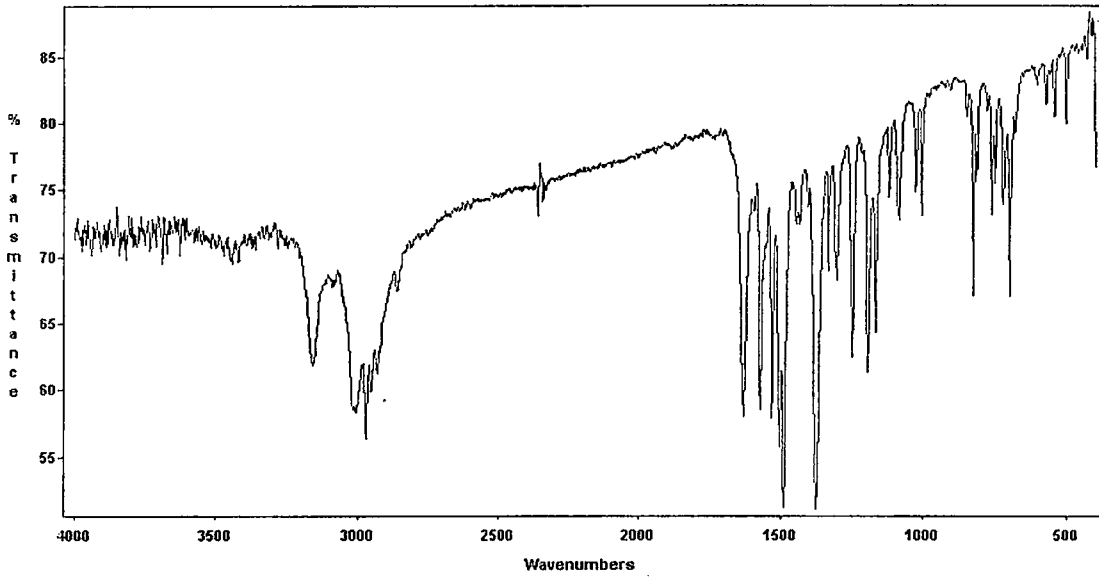
^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 10.60-10.(br, 2H, -NH); 7.43-6.83 (m, 8H,

Aromatik protonlar); 6.40 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$, tiyazolda H ); 3.74-3.55 (p, 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.76-2.62 (m, 4H, tetralin $-\text{CH}_2$); 2.57-2.35 (m, 4H, Siklobütandaki CH_2 protonları), 1.80-1.74 (m, 4H, tetralin CH_2), 1.51 (s, 3H, CH_3 protonlar).

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); 179.3 ($\text{C}=\text{S}$); (T.K. Venkatachalam, ve arkadaşları 2001; 183-160 ppm $\text{NH}-\text{C}=\text{S}-\text{NH}$ C'ları mevcuttur.); (163.9, 151.5 (Tiyazoldeki Quaterner C'ları); 151.5, 138.88, 137.4, 136.09, 131.0, 127.03, 125.56, 123.81, (Aromatik C'lar); 106.34 (Tiyazolda H  metin C'u); 79.6 (CH_2Cl); 78.3, 78.1, 42.36, 40.50; (Siklobütandaki $(\text{CH}_2)_2$ C'ları) 40.85; (Siklobütandaki CH C'u); 32.10, 31.52, 31.01, 29.93; (tetralin $(\text{CH}_2)_2$ C'ları); 22.27 (CH_3).

4.12. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-klorfeniltiyoüre'nin Karakterizasyonu

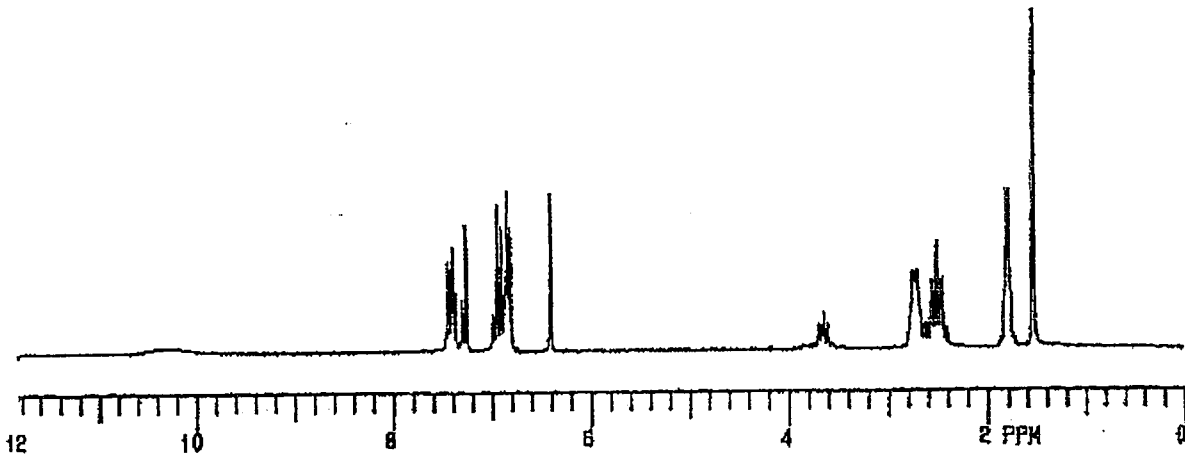




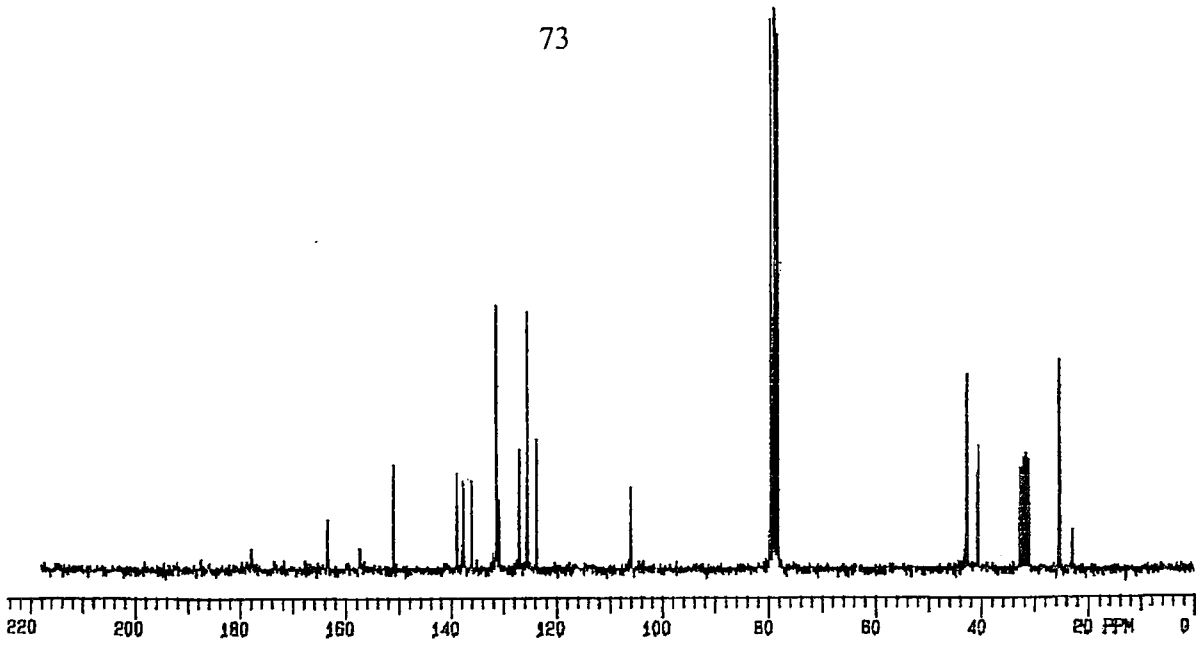
Şekil.4.12.1.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-klorfeniltiyöre'nin IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3288	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3106	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3050	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşi
1650	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1600	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1160	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
730	cm ⁻¹	C-Cl gerilme titreşimi.
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil.4.12.2.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-klorfeniltiyöre'nin ¹H-NMR Spektrumu

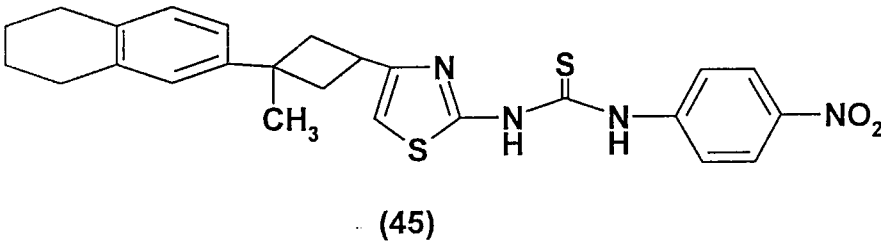


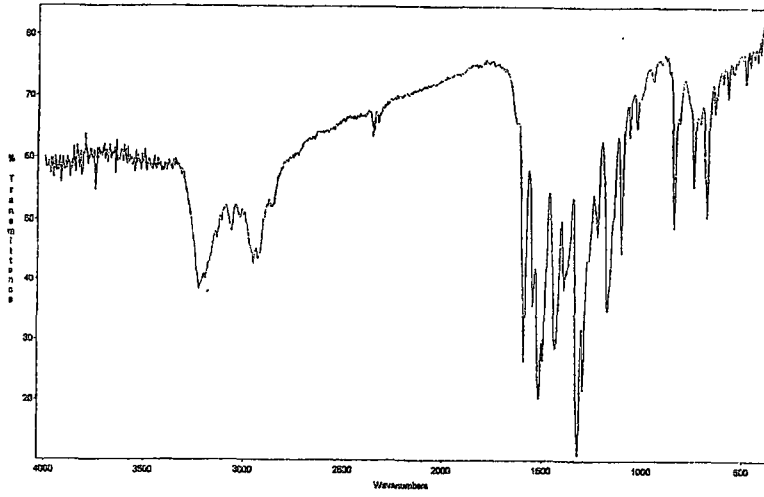
Şekil.4.12.3.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-klorfeniltiyöüre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 10.59-10.01 (br, 2H, -NH); 7.46-6.79 (m, 7H, Aromatik protonlar); 6.41 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$, tiyazolda H ); 3.73-3.56 (p, 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.75-2.61 (m, 4H, tetralin $-\text{CH}_2$); 2.55-2.35 (m, 4H, Siklobütandaki CH_2 protonları), 1.82-1.73 (m, 4H, tetralin CH_2), 1.53 (s, 3H, CH_3 protonlar).

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); 178.3 ($\text{C}=\text{S}$); 164.9, 152.5 (Tiyazoldeki Quaterner C'ları); 151.5, 139.88, 137.4, 135.09, 131.0, 126.03, 125.56, 123.81, (Aromatik C'lar); 106.34 (Tiyazolda H  metin C'u); 79.6 (CH_2Cl); 79.3, 78.1, 42.36, 40.50; (Siklobütandaki $(\text{CH}_2)_2$ C'ları) 39.85; (Siklobütandaki CH C'u); 32.20, 31.52, 31.05, 29.83; (tetralin $(\text{CH}_2)_2$ C'ları); 23.27 (CH_3).

4.13. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-nitrofeniltiyöüre'nin Karakterizasyonu

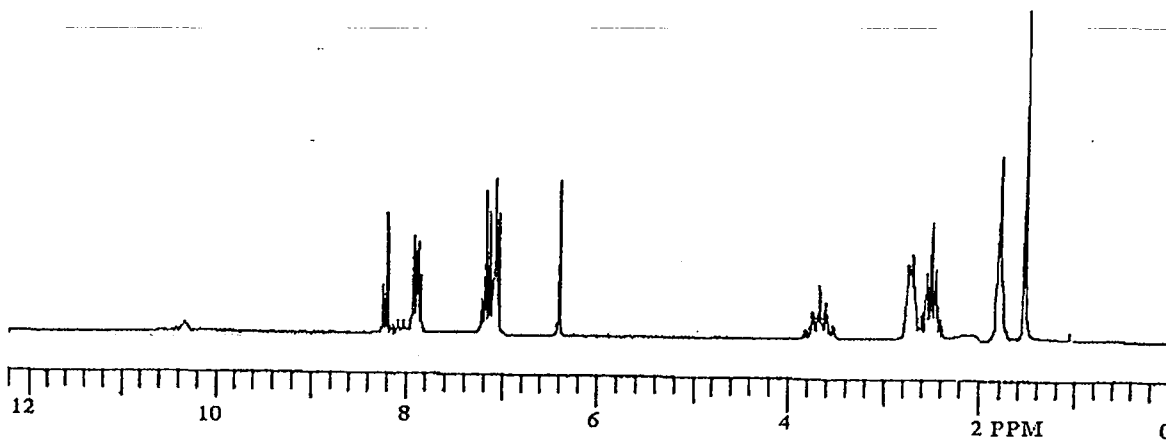




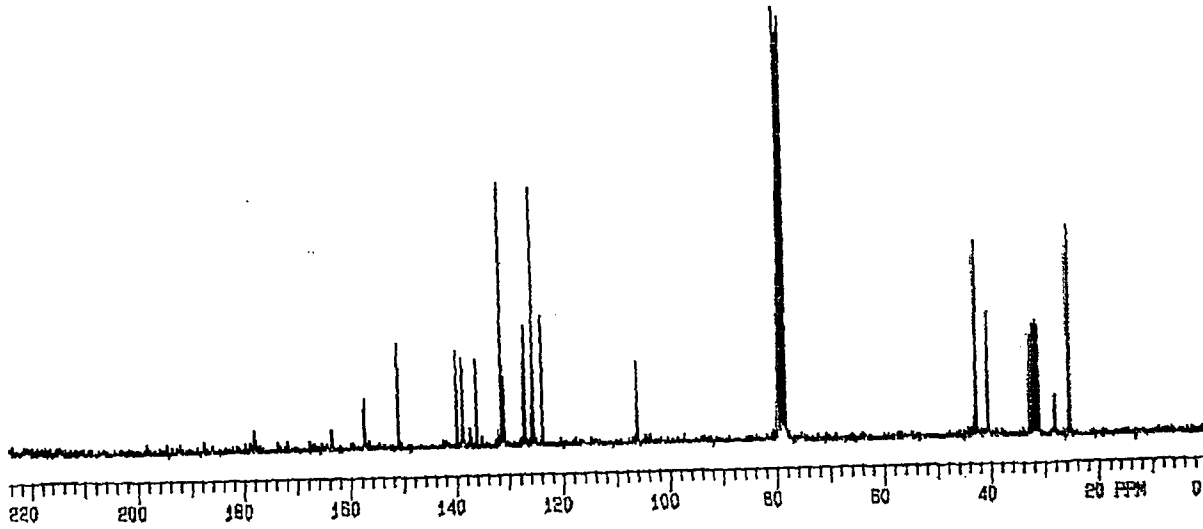
Şekil.4.13.1.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-nitrofeniltiyöüre'nin IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3289	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3105	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3049	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşi
1650-1600	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1600 1590	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1560	cm ⁻¹	C-NO ₂ gerilme titreşimi.
1405	cm ⁻¹	N-C=S Amid bandı
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil.4.13.2.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-nitrofeniltiyöüre'nin ⁴¹H-NMR Spektrumu



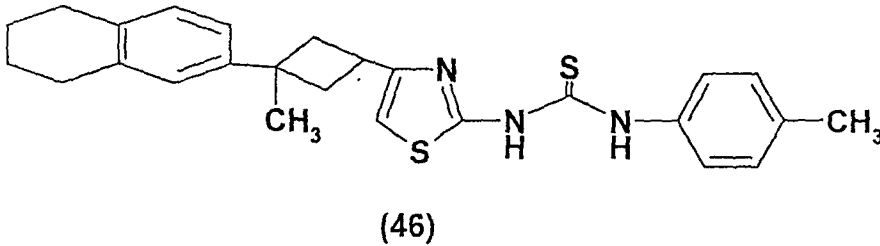
Şekil.4.13.2.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-nitrofeniltiyoüre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

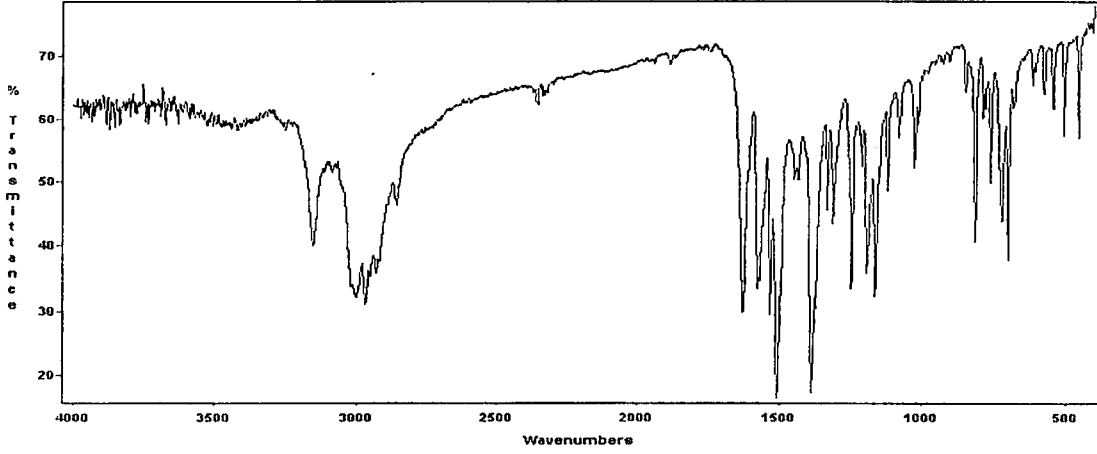
^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 10.55-10.11 (br, 2H, -NH); 7.44-6.76 (m, 7H,

Aromatik protonlar); 6.40 (s, 1H, CH=, tiyazolda ); 3.72-3.58 (p, 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.76-2.61 (m, 4H, tetralin -CH₂); 2.56-2.38 (m, 4H, Siklobütandaki CH₂ protonları), 1.81-1.74 (m, 4H, tetralin CH₂), 1.59 (s, 3H, CH₃ protonlar).

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); 177.7 (C=S); 162.9, 157.35 (Tiyazoldeki Quaterner C'ları); 151.05, 139.08, 137.48, 135.09, 131.0, 126.03, 125.56, 123.81, (Aromatik C'lar); 106.34 (Tiyazolda  metin C'u); 79.6 (CH₂Cl); 79.3, 78.1, 42.36, 41.50; (Siklobütandaki (CH₂)₂ C'ları) 39.85; (Siklobütandaki CH C'u); 32.20, 31.52, 31.05, 29.83; (tetralin (CH₂)₂ C'ları); 25.27 (CH₃).

4.14. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metilfeniltiyoüre 'nin Karakterizasyonu

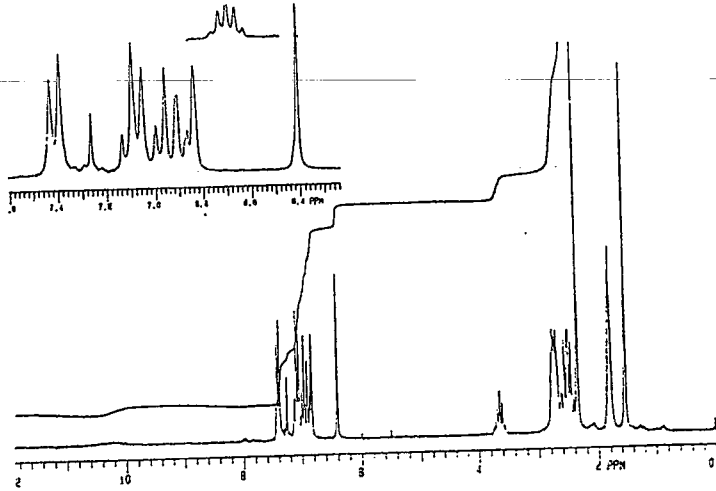




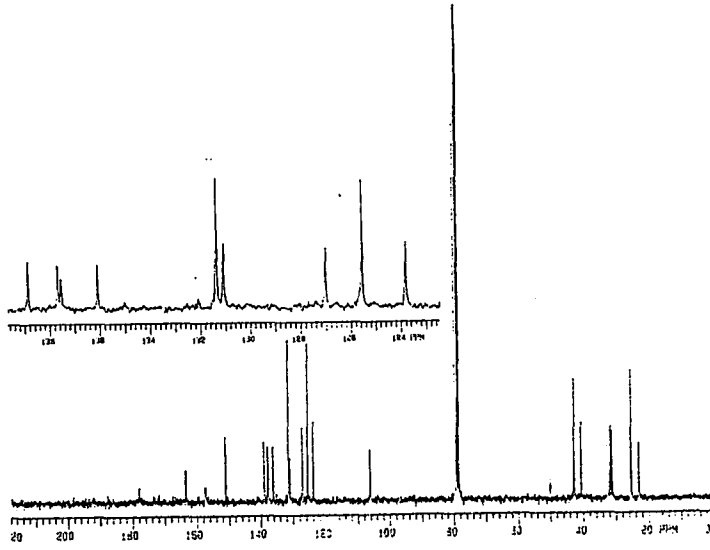
Şekil.4.14.1.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metilfeniltiyöre 'nin IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3290	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3105	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3049	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2981	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1654	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1590	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1300	cm ⁻¹	N-C=S Amid bandı
1157	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil.4.14.2.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metilfeniltiyöre 'nin ¹H-NMR Spektrumu



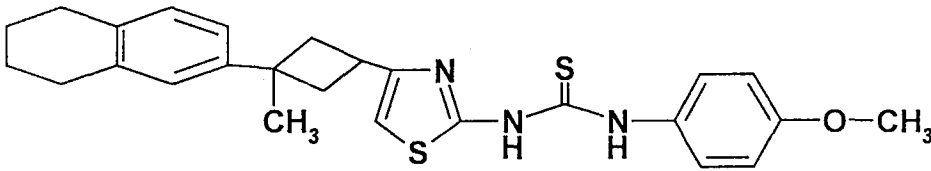
Şekil.4.14.3.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metilfeniltiyoüre 'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 10.55-10.11 (br, 2H, -NH); 7.43-6.82 (m, 7H,

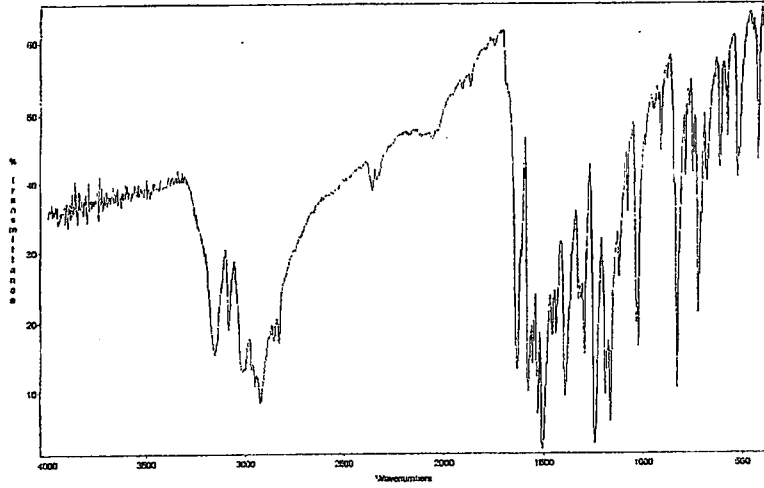
Aromatik protonlar); 6.40 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$, tiyazolda H ); 3.74-3.55 (p, 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.76-2.62 (m, 4H, tetralin $-\text{CH}_2$); 2.57-2.41 (m, 4H, Siklobütandaki CH_2 protonları), 2.35 (s, 3H, $\text{Ar}-\text{CH}_3$), 1.81-1.74 (m, 4H, tetralin CH_2), 1.53 (s, 3H, CH_3 protonlar).

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); 177.7 ($\text{C}=\text{S}$); 162.9, 157.35 (Tiyazoldeki Quaterner C'ları); 151.05, 139.08, 137.48, 135.09, 131.0, 126.03, 125.56, 123.81, (Aromatik C'lar); 106.34 (Tiyazolda H  metin C'u); 79.6 (CH_2Cl); 79.3, 78.1, 42.36, 41.50; (Siklobütandaki $(\text{CH}_2)_2$ C'ları) 39.85; (Siklobütandaki CH C'u); 32.20, 31.52, 31.05, 29.83; (tetralin $(\text{CH}_2)_2$ C'ları); 25.27 (CH_3), 22.94 ($\text{Ar}-\text{CH}_3$).

4.15. 4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metoksifeniltiyoüre 'nin Karakterizasyonu



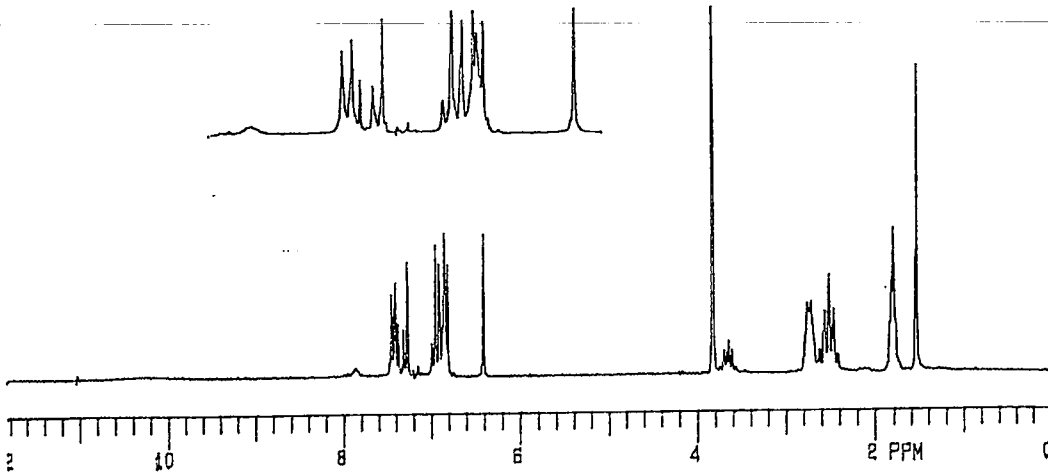
(47)



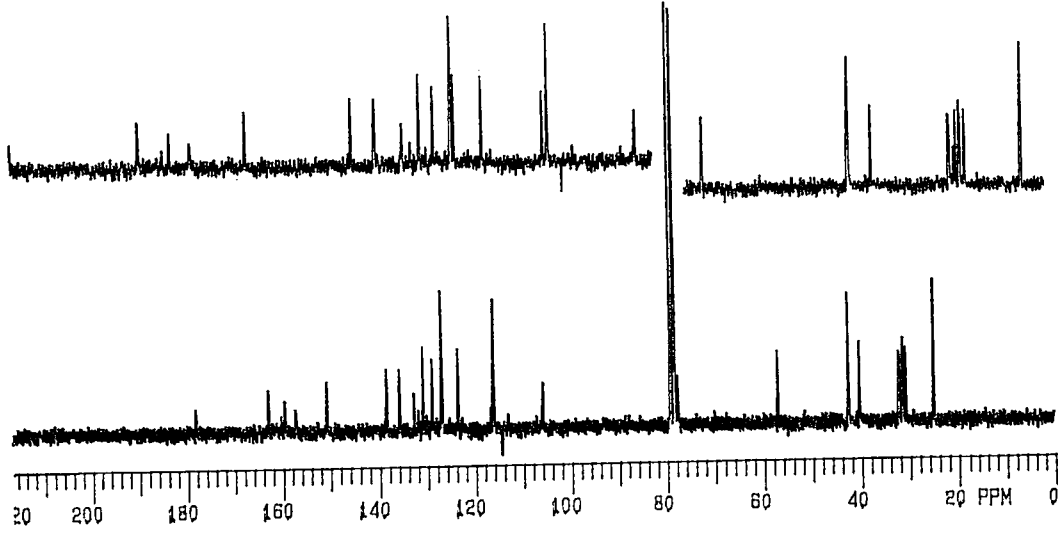
Şekil.4.15.1.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metoksifeniltiyöre 'nin IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3281	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3105	cm ⁻¹	şiklo alkan C - H gerilme titreşimi
3050	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2981	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşi
1647	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1598	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1400	cm ⁻¹	N-C=S Amid bandı
1200	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil.4.15.2.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metoksifeniltiyöre 'nin ¹H-NMR Spektrumu

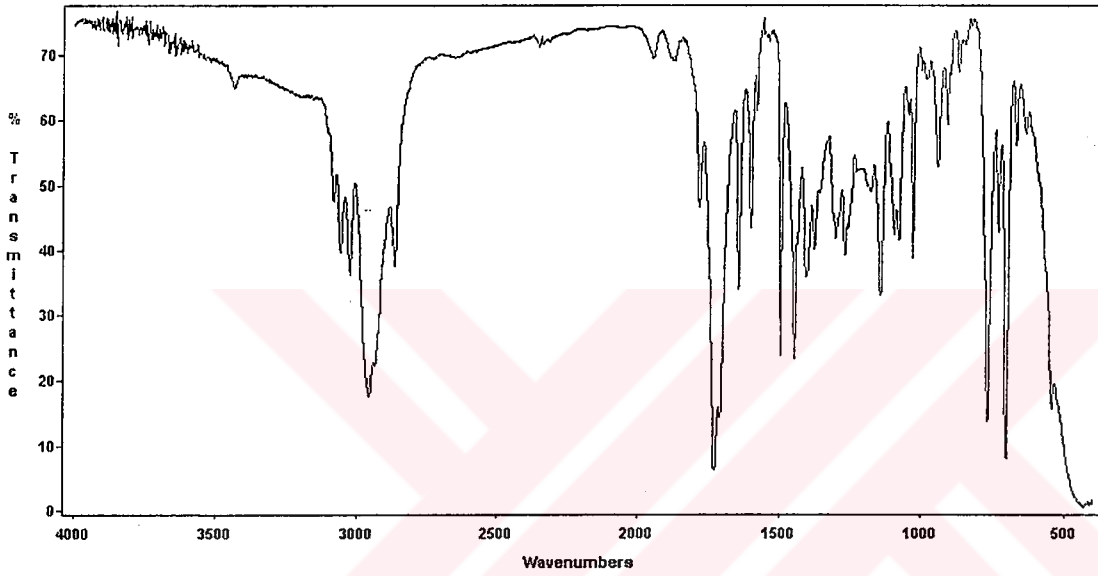
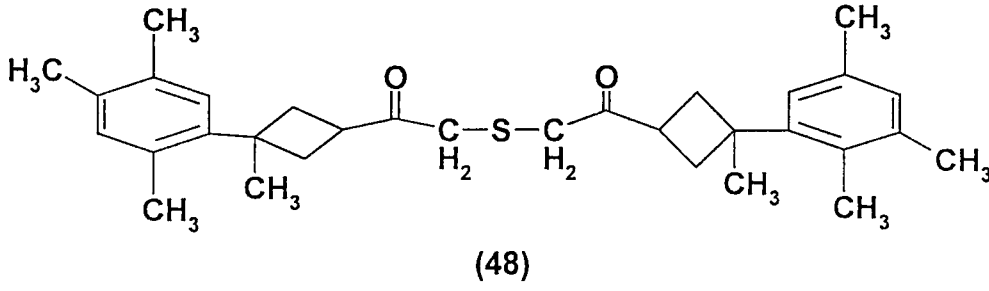


Şekil.4.15.3.4-[1-Metil-1-(2-tetralino)-Siklobütan-3-il-tiyazol-2-il]-4-metoksifeniltiyöre 'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 10.55-10.11.(br, 2H, -NH); 7.86-6.79 (m, 7H, Aromatik protonlar); 6.40 (s, 1H, CH=, tiyazolda H ); 3.82(s, 3H, -O-CH₃); 3.69-3.61 (p, 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.66-2.56 (m, 4H, tetralin -CH₂); 2.50-2.41(m, 4H, Siklobütandaki CH₂ protonları), 1.85-1.53 (m, 4H, tetralin CH₂), 1.49 (s, 3H, CH₃ protonlar).

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); 178.44 (C=S); 163.39; 160.35 (Tiyazoldeki Quaterner C'ları); 151.05, 139.08, 137.48, 135.09, 131.0, 126.03, 125.56, 123.81, (Aromatik C'lar); 106.34 (Tiyazolda H  metin C'u); 57.11, (O-CH₃), 42.36, 41.50; (Siklobütandaki (CH₂)₂ C'ları) 39.85; (Siklobütandaki CH C'u); 32.20, 31.52, 31.05, 30.83; (tetralin (CH₂)₂ C'ları); 25.27 (CH₃).

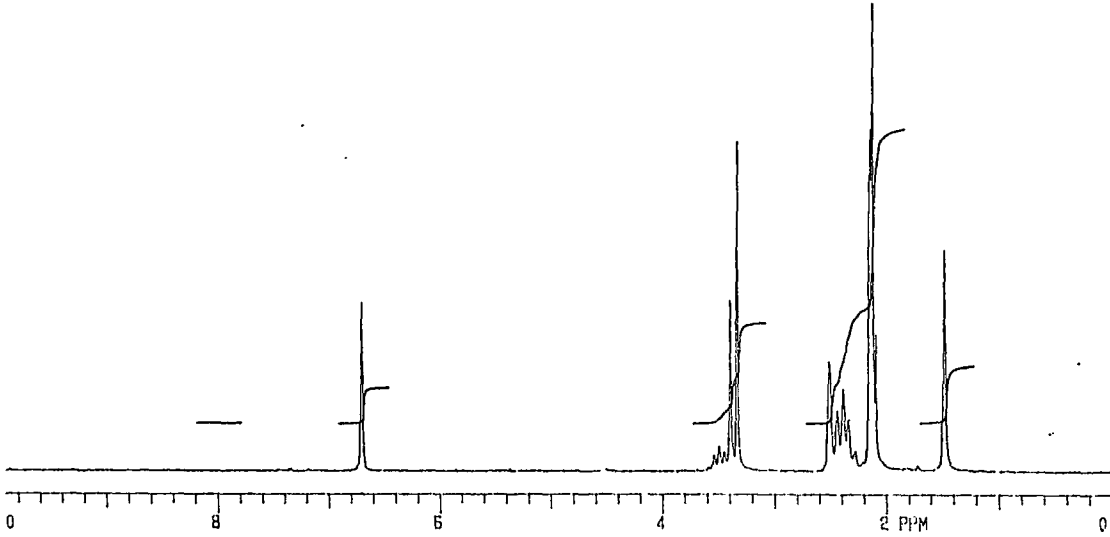
4.16. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-3-(1-oksietil))sülfid'in Karak-
terizasyonu



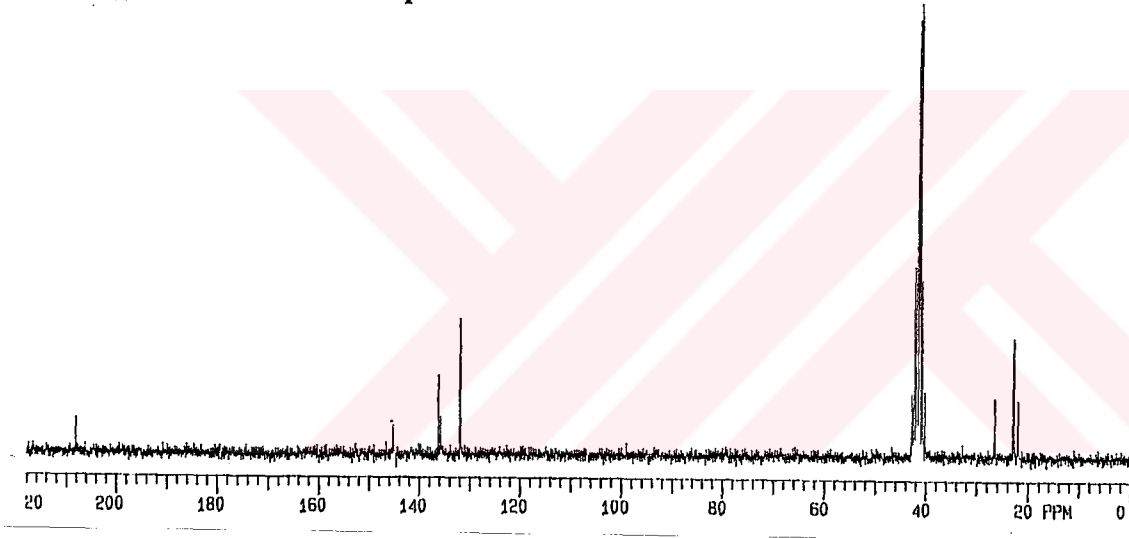
Şekil.4.16.1.Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-3-(1-oksietil))
sülfid'in IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3105	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3049	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşi
1695-	cm ⁻¹	C = O gerilme titreşimi
1600 1590	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi

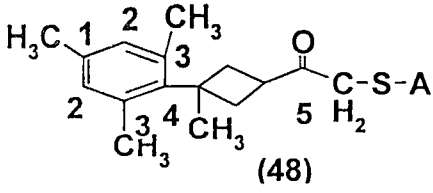


Şekil.4.16.2.Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-3-(1-oksietyl)sülfid'in ¹H-NMR Spektrumu



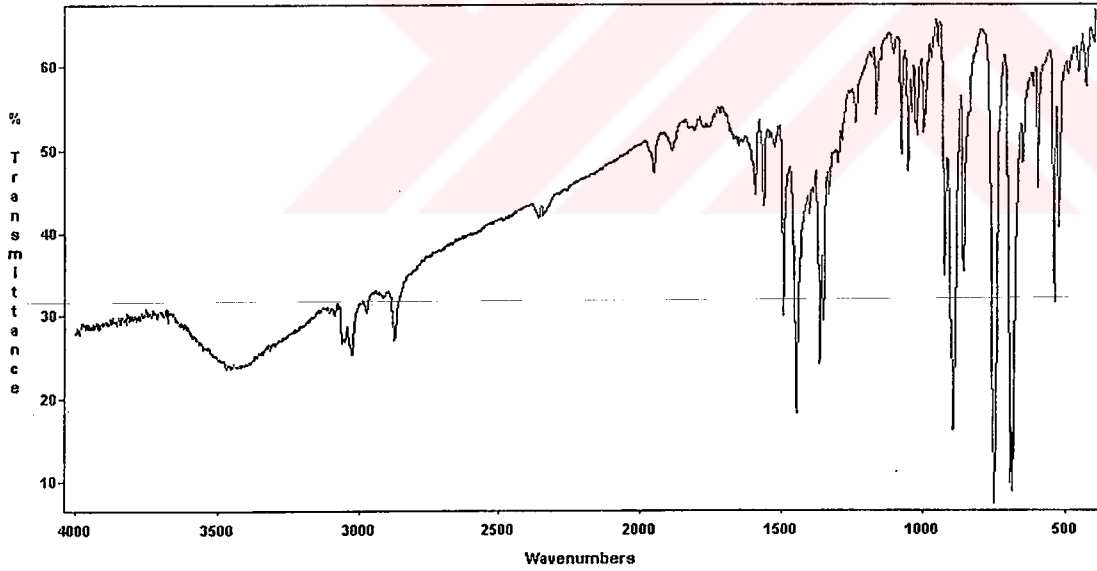
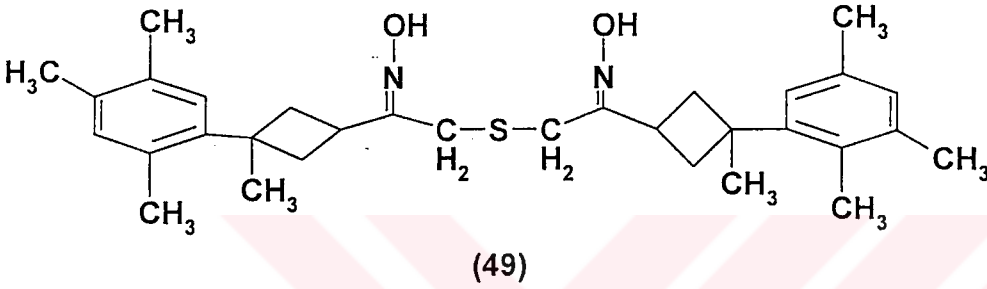
Şekil.4.16.3.Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-3-(1-oksietyl)sülfid'in ¹³C-NMR Spektrumu

¹H-NMR (200 MHz, DMSO, ppm); δ 6.71 (s, 4H, Aromatik protonlar); 3.54-3.31 (m, 2x1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2x2H, -CH₂-S); 2.51-2.22 (m, 2x4H, siklobütan -CH₂); 2.16 (s, 2x9H, mesitilendeki CH₃ protonları), 1.49 (s, 2x3H, CH₃ protonlar).



^{13}C -NMR (200 MHz, DMSO, ppm); Yapı simetriktir. 5, Aromatik karbon biri karbonildir. 207.97 (C=O); 145.09, 136.23, 135.66, 131.79, (Aromatik C'lar); 42.24, 41.82, 40.15, 26.46, (siklobütan ve alifatik-CH₂); 21.85 (CH₃).

4.17. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil) siklobütan-3-il,-3-(1-oksietil) dioksim] sülfid'in Karakterizasyonu

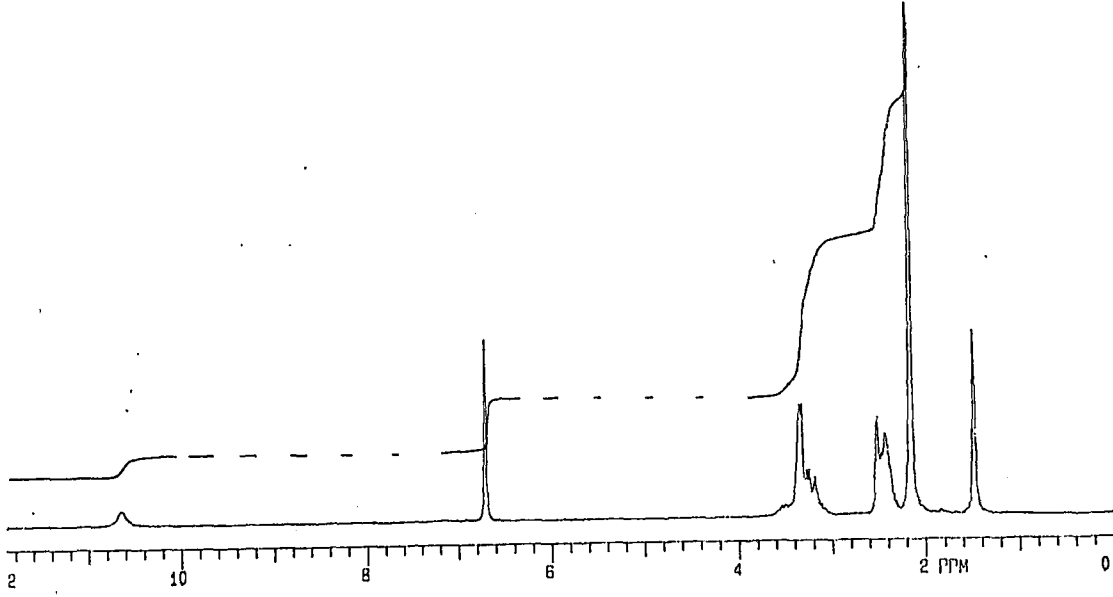


Şekil.4.17.1.Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il,-3-(1-oksietil)dioksim]sülfid'in IR Spektrumu

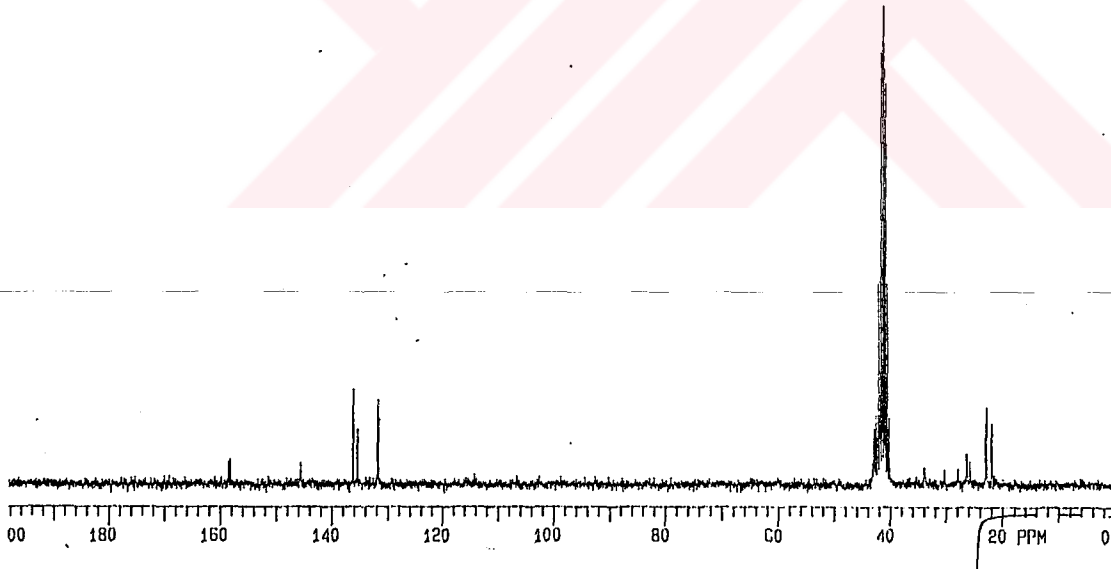
IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3348-3253	cm ⁻¹	O-H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi

2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1650-1600	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1600	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi

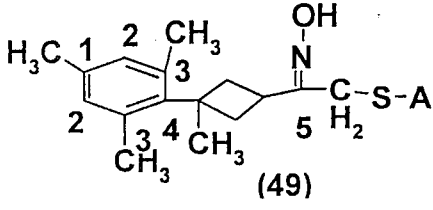


Şekil.4.17.2.Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il,-3-(1-oksietyl)dioksim]sülfid'in ¹H-NMR Spektrumu



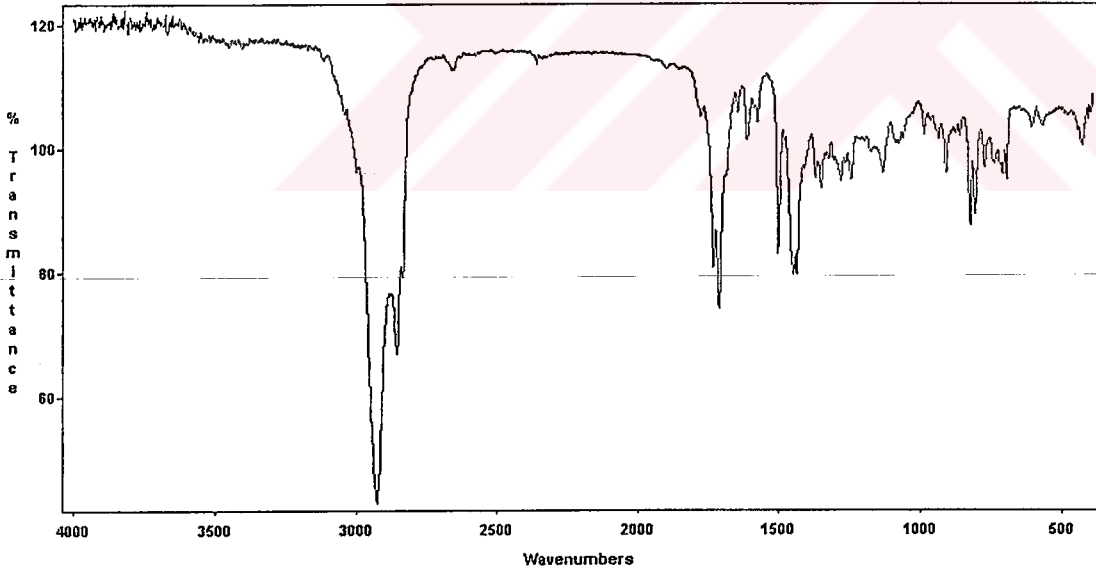
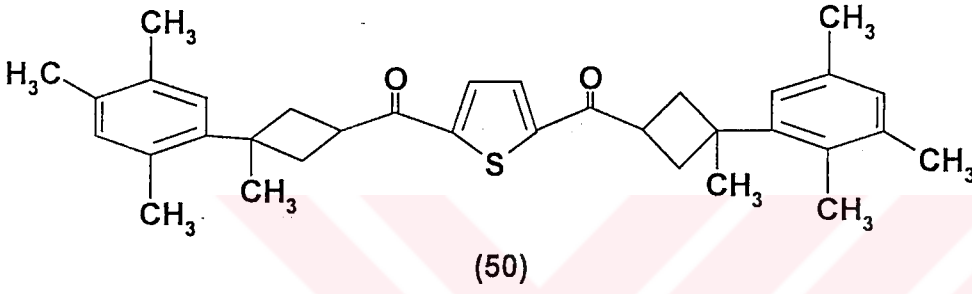
Şekil.4.17.3.Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il,-3-(1-oksietyl)dioksim]sülfid'in ¹³C-NMR Spektrumu

¹H-NMR (200 MHz, DMSO, ppm); δ 10.66-10.63 (br, 2xH, N-OH); 6.71 (s, 4H, Aromatik protonlar); 3.35-3.18 (m, 2x1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu; 2x2H, -CH₂-S); 2.52-2.31 (m, 2x4H, siklobütan -CH₂); 2.15 (s, 2x9H, mesitilendeki CH₃ protonları). 1.48 (s, 2x3H, CH₃ protonlar).



^{13}C -NMR (200 MHz, DMSO, ppm); 158.51 (C=N-OH); 145.74, 136.24, 135.47, 131.79, (Aromatik C'lar); 43.25, 41.82, 40.15, 26.46, (siklobütan ve alifatik-CH₂); 21.85 (CH₃).

4.18. 2,5-Di[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-iloil]tiyofen'in Karakterizasyonu

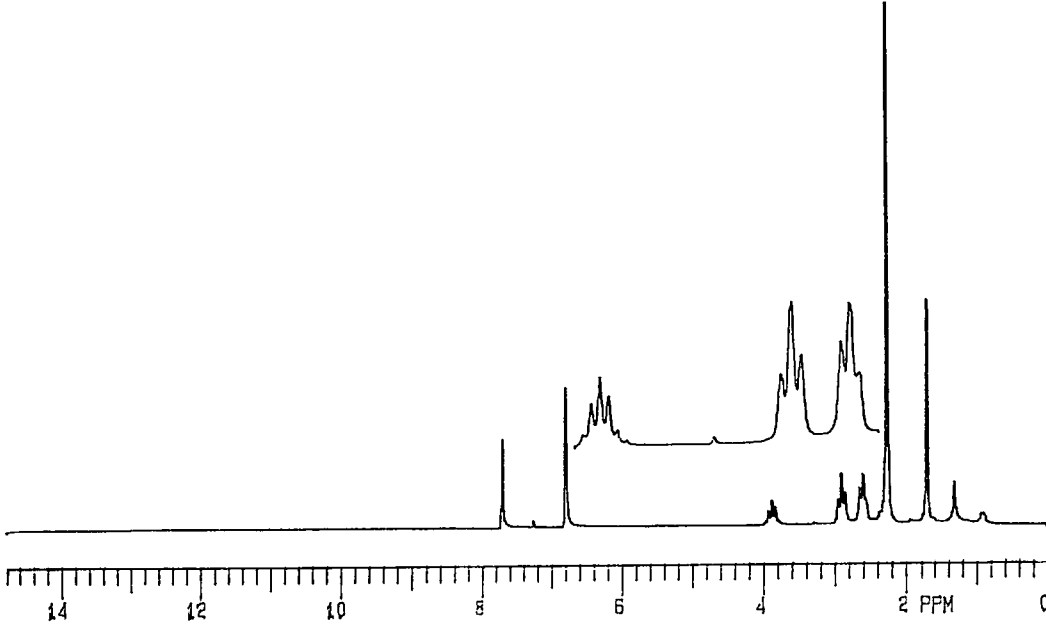


Şekil.4.18.1.2,5-Di[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-iloil]tiyofen'in IR Spektrumu

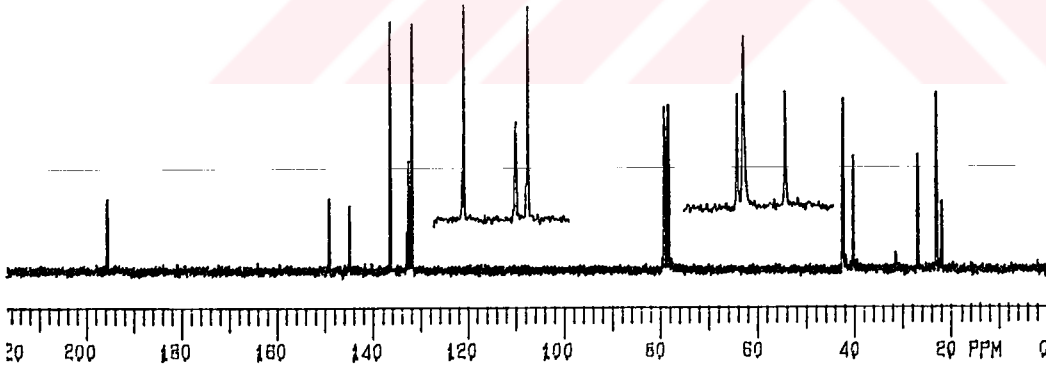
IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3105	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3049	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşi

1675-	cm ⁻¹	C = O gerilme titreşimi
1600 1590	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil.4.18.2. 2,5-Di[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-iloil]tiyofen'in ¹H-NMR Spektrumu

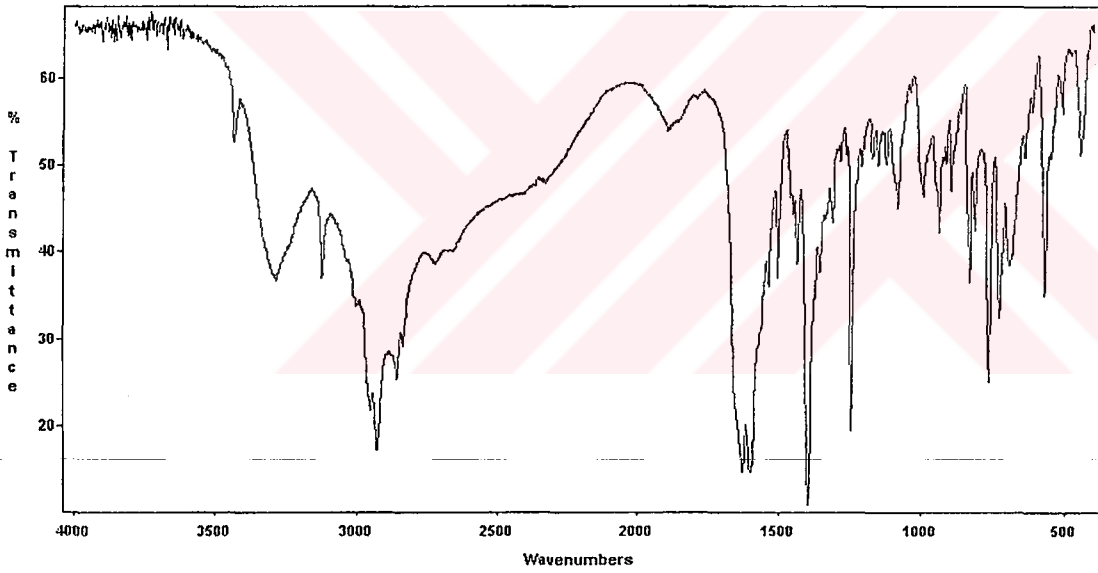
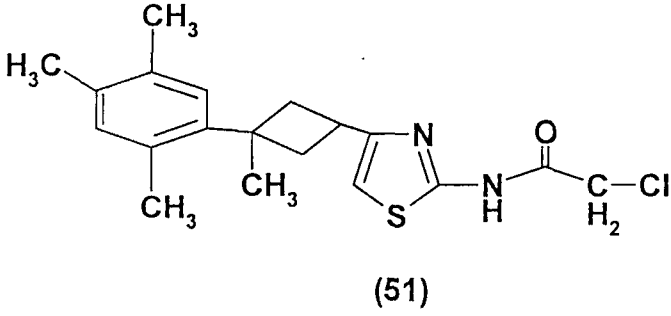


Şekil.4.18.3. 2,5-Di[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-iloil]tiyofen'in ¹³C-NMR Spektrumu

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm); δ 7.70 (s, 2H, tiyofen olofenik halkasına ait protonlar); 6.79 (s, 2x2H, Aromatik protonlar); 3.92-3.83 (m, 2x1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.95-2.55 (m, 2x4H, siklobütan -CH₂); 2.36-2.25 (s, 2x9H, mesitilendeki CH₃ protonları), 1.69 (s, 2x3H, CH₃ protonlar).

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); Yapı simetriktir. 195.82 (C=O); 149.45,145.19 (İpso Aromatik C'lar); 136.88(Tiyofendeki-CH C'lar); 133.23(Tiyofendeki ipso C'lar); 132.41(Aromatik halkanın -CH C'ları); 42.78,42.49,40.55(Siklobütandaki C'lar); 27.28 (Siklobütan-CH₃ C'u); 23.26,22.36 (Ar-CH₃ C'ları)..

4.19. 4-[1-metil-1-(2,4,5-tri metil fenil)siklobütan-3-il]-2-(2-klorasetamido)tiyazol'un karakterizasyonu

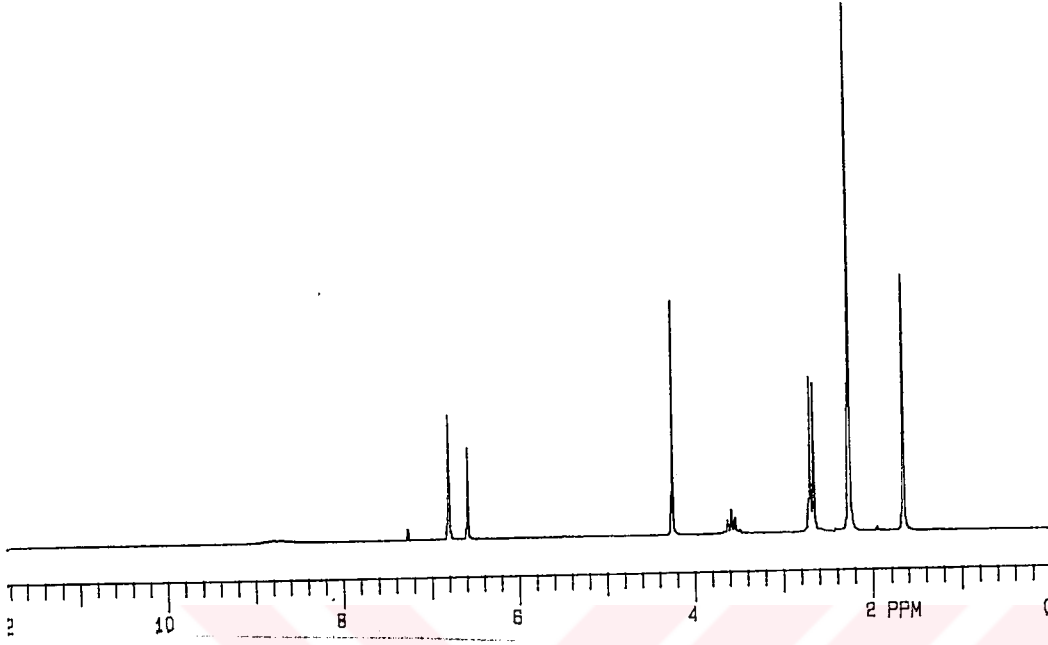


Şekil. 4.19.1. 4-[1-metil-1-(2,4,5-tri metil fenil)siklobütan-3-il]-2-(2-klorasetamido)tiyazol'un IR Spekturumu

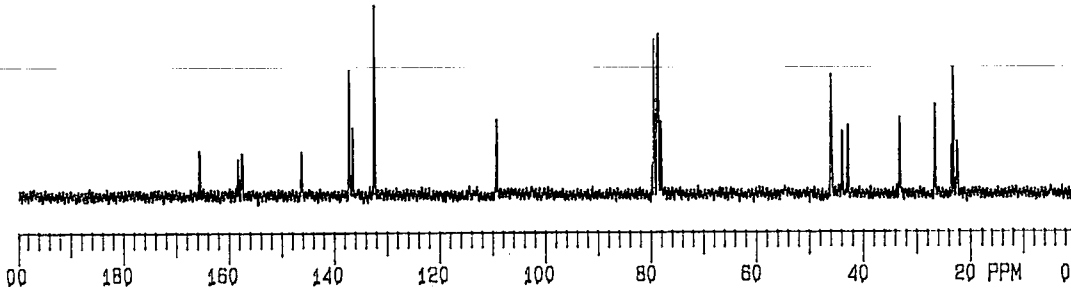
IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3330-3210	cm^{-1}	N - H gerilme titreşimi
3106	cm^{-1}	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3050	cm^{-1}	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm^{-1}	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1678	cm^{-1}	C = O gerilme titreşimi
1650-1600	cm^{-1}	C = N gerilme titreşimi

1600	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
706	cm ⁻¹	C - Cl gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil. 4.19.2. 4-[1-metil-1-(2,4,5-tri metil fenil)siklobütan-3-il]-2-(2-klorasetami do)tiyazol'un ¹H-NMR Spektrumu



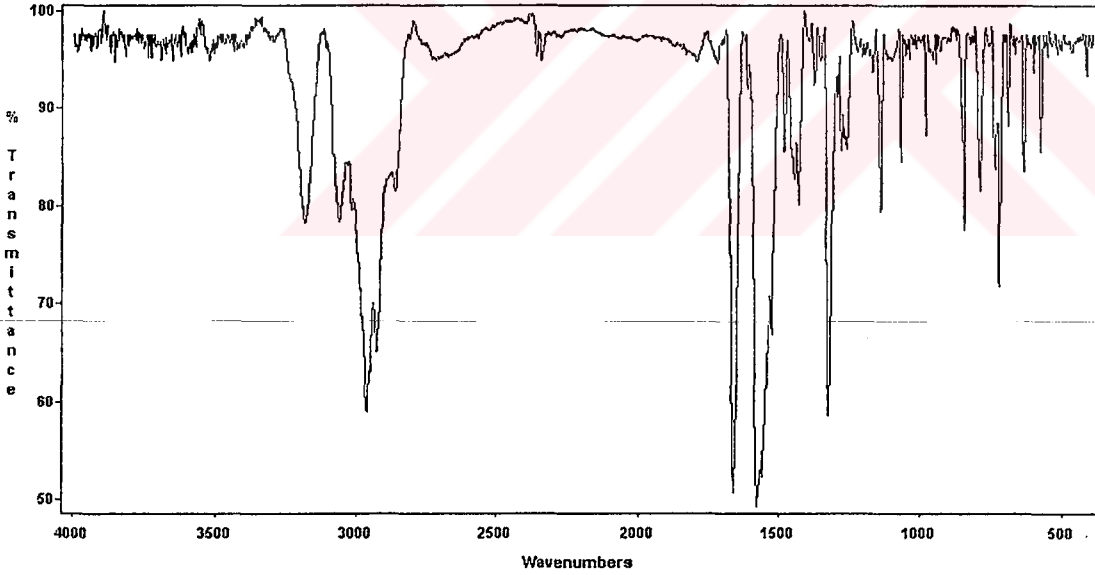
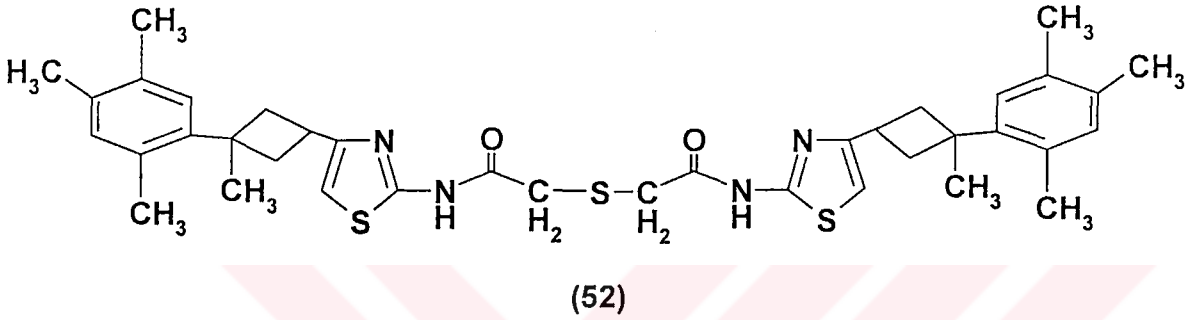
Şekil. 4.19.3. 4-[1-metil-1-(2,4,5-tri metil fenil)siklobütan-3-il]-2-(2-klorasetami do)tiyazol'un ¹³C-NMR Spektrumu

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm); δ 8.79-8.77 (br, 1H, N-H), 7.26-6.80 (s, 2H, Aromatik protonlar), 6.58 (s, 1H, Tiyazoldeki metin protonu), 4.25 (s, 2H, CH₂-Cl), 3.66-3.9

(p, 1H, Siklobütandaki metin protonu), 2.70-2.41 (m, 4H, Siklobütandaki metilenik protonları); 2.33-2.19 (s, 9H, CH₃) 1.64 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm); 165.65 (C = O), 157.28, 157.49 (Ar-halka ipso C'ları); 146.32 (Tiyazol halkasındaki ipso C'lar); 137.17 (Tiyazol halkasındaki-CH C'nu); 136.59 (tiyazoldaki C-NH C'nu); 132.35 (Ar-halkadaki CH C'ları); 109.33 (Siklobütandaki metin C'u), 45.89 (-CH₂-CI daki C'u); 43.90, 42.87 (Siklobütan -CH₂, C'ları); 33.30 (siklobütan -CH₃); 23.30, 22.32 (Mesitilendeki -CH₃).

4.20. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-]-2-(2-oksietilamido) tiyazol sülfid'in Karakterizasyonu

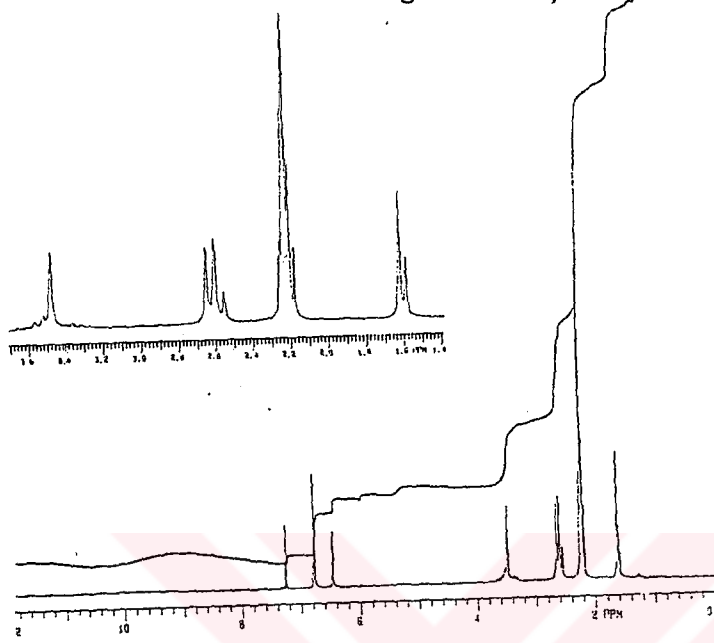


Şekil.4.20.1. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il-]-2-(2-oksietil amido) tiyazol sülfid'in IR Spektrumu

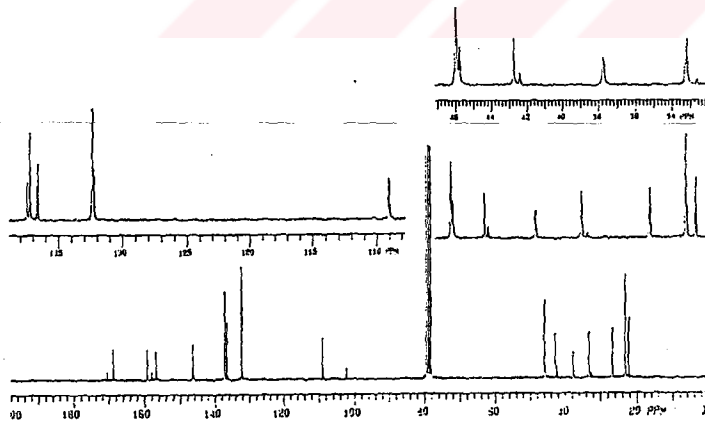
IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3330-3210	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3106	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3050	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi

2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1668	cm ⁻¹	C = O gerilme titreşimi
1650-1600	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1600	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil.4.20.2. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-oksetila mido) tiyazol sülfid'in ¹H-NMR Spektrumu



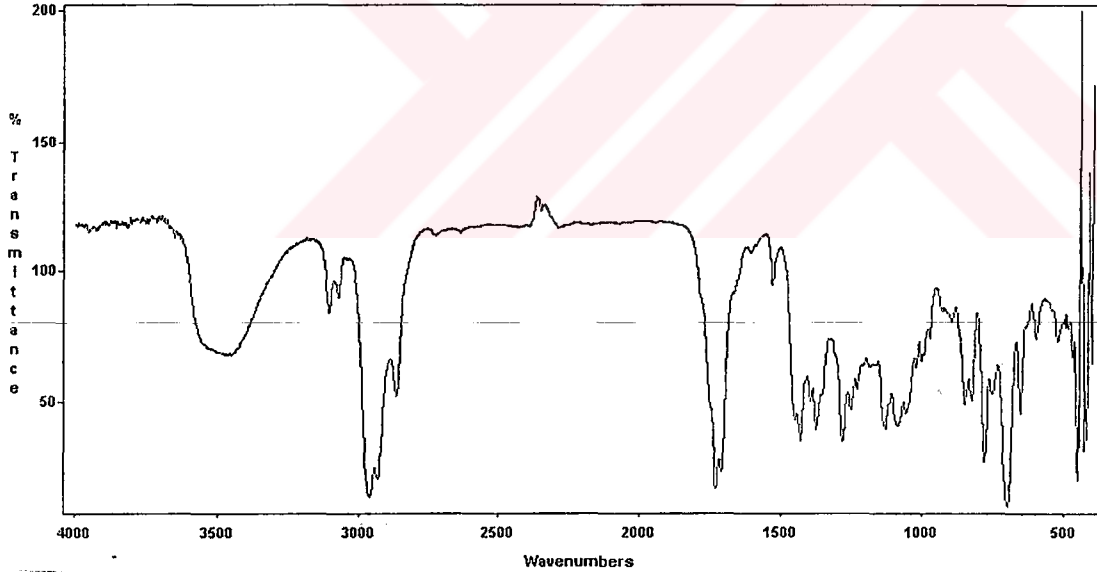
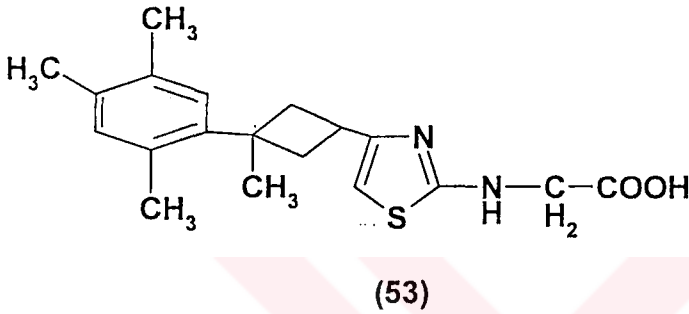
Şekil.4.20.3. Bis[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-oksetila mido) tiyazol sülfid'in ¹³C-NMR Spektrumu

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm); δ 7.7 (s, 2x1H, N-H), 6.78 (s, 2x2H, Aromatik protonlar), 6.46 (s, 1H, Tiyazoldeki metin protonu), 3.56-3.48 (m, 6H, CH₂-S; Siklobütandaki

metin protonu), 2.65-2.55 (m, 2x4H, Siklobütandaki metilenik protonları); 2.25-2.17 (s, 2x9H, CH₃); 1.64 (s, 2x3H, CH₃).

¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm); 170.55 (C = O), 159.28, 158.49, 156.81 (Ar-halka ipso C'ları); 146.63 (Tiyazol halkasındaki ipso C'lar); 137.17 (Tiyazol halkasındaki-CH C'nu); 136.59 (tiyazoldaki C-NH C'nu); 132.35 (Ar-halkadaki CH C'ları); 109.33 (Siklobütandaki metin C'u), 45.89 (-CH₂-S deki C'u); 42.90, 42.87 (Siklobütan -CH₂, C'ları); 33.20 (siklobütan -CH₃); 26.72, 23.30, 22.32 (Mesitilendeki -CH₃).

4.21. 4-[1-metil-1-(2,4,5-tri metil fenil)siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoikasit) tiyazol'un Karakterizasyonu

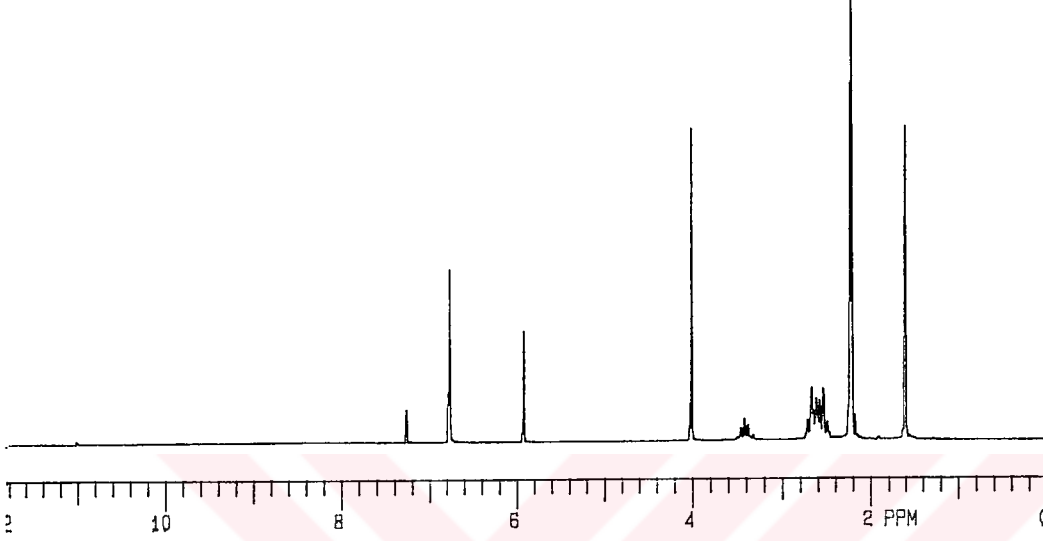


Şekil. 4.21.1. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoikasit)tiyazol'un IR Spektrumu

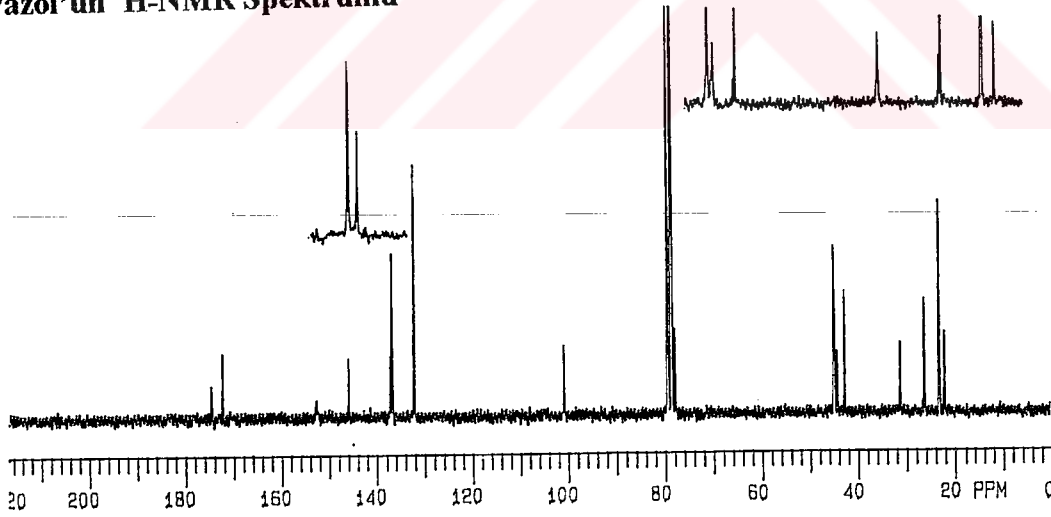
IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3355-3253	cm ⁻¹	O-H gerilme titreşimi
3338-3310	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi

3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1750	cm ⁻¹	C = O gerilme titreşimi
1650-1600	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1630 1600	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil. 4.21.2. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetan oikasit) tiyazol'un ¹H-NMR Spektrumu



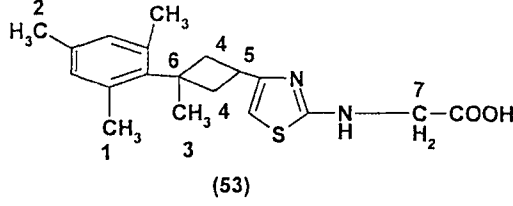
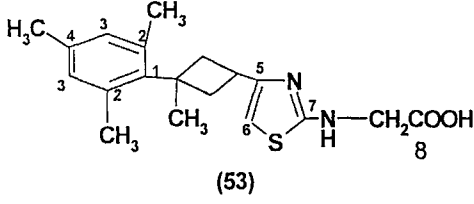
Şekil. 4.21.3. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-aminoetanoikasit) tiyazol'un ¹³C-NMR Spektrumu

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm); δ 12.75-12.70(br, 1H, -COOH); 8.39-8.20 (br, 1H, NH), 7.26-6.77 (2H, Aromatik protonlar), 5.92 (s, 1H, tiyazoldaki CH), 4.01 (s, 2H,

CH₂), 3.46-3.37 (p, 1H, siklobütandaki-CH protonu), 2.72-2.53 (m, 4H, Siklobütandaki CH₂ protonları), 2.48-2.17 (d, 9H, Ar-CH₃), 1.60-1.57 (s, 3H, CH₃ protonlar).

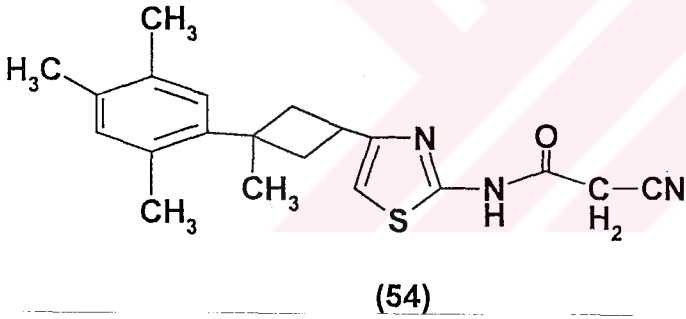
OLEFENİK KARBONLAR

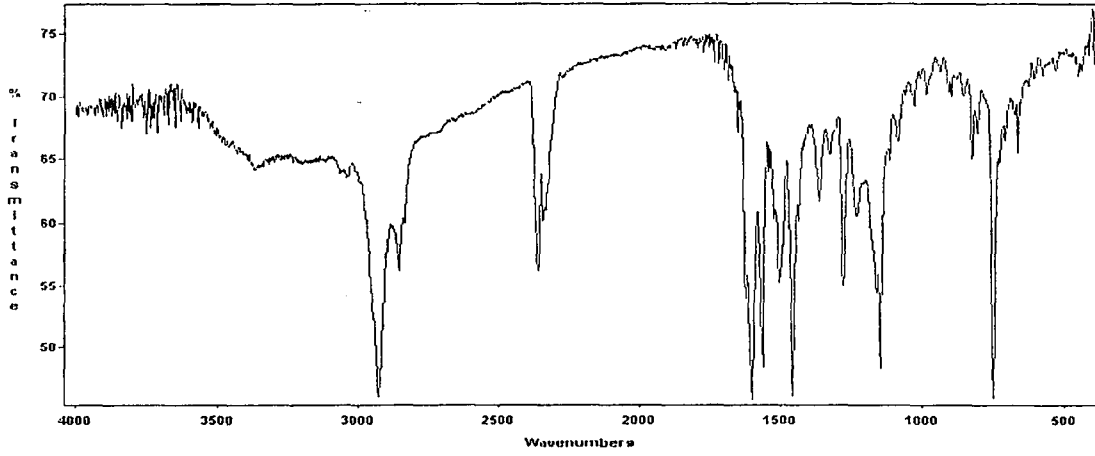
ALİFATİK KARBONLAR



¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm); 174.64, 172.43, 152.75, 152.64, 145.96, 137.07, 136.72, 132.30, (OLEFENİK VE Ar-C'lar); 100.91, 45.02, 44.58, 31.50, 26.59, 26.59, 23.26, 22.30 (ALİFATİK KARBONLAR C'lar).

4.22. 4-[1-metil-1-(2,4,5-tri metil fenil)siklobütan-3-il]-2-(2-nitrilasetamido) tiyazol'un Karakterizasyonu



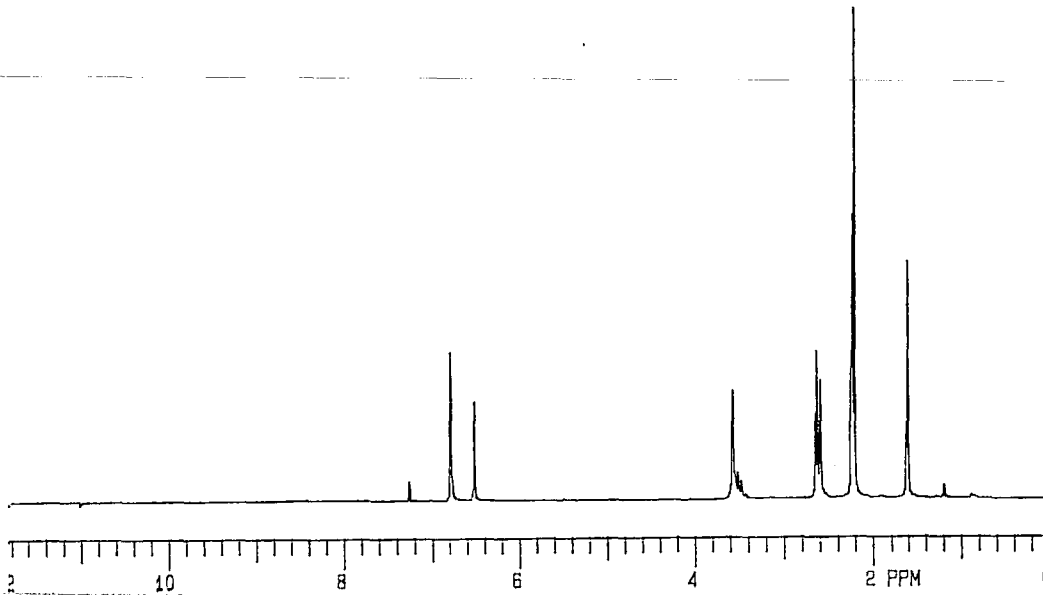


Şekil. 4.22.1. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-nitrilasetamido)

tiyazol'un IR Spektrumu

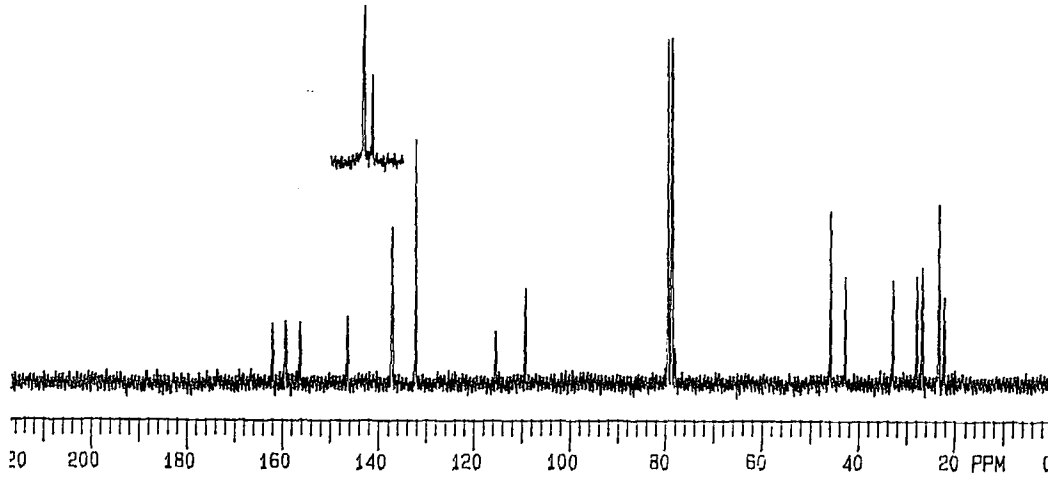
IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3338-3310	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
2376	cm ⁻¹	CN gerilme titreşimi
1695	cm ⁻¹	C = O gerilme titreşimi
1650-1600	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1630 1600	cm ⁻¹	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil. 4.22.2. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-nitrilasetamido)

tiyazol'un ¹H-NMR Spektrumu



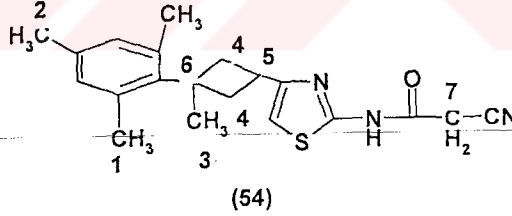
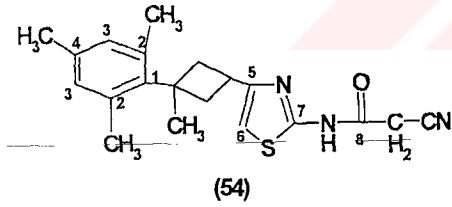
Şekil. 4.22.3. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-nitrilasetamido)

tiyazol'un ^{13}C -NMR Spektrumu

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 8.39-8.20 (br, 1H, NH), 7.26-6.77 (2H, Aromatik protonlar), 5.92 (s, 1H, tiyazoldaki CH), 4.01 (s, 2H, CH_2), 3.46-3.37 (p, 1H, siklobütandaki-CH protonu), 2.72-2.53 (m, 4H, Siklobütandaki CH_2 protonları), 2.48-2.17 (d, 9H, Ar- CH_3), 1.60-1.57 (s, 3H, CH_3 protonlar).

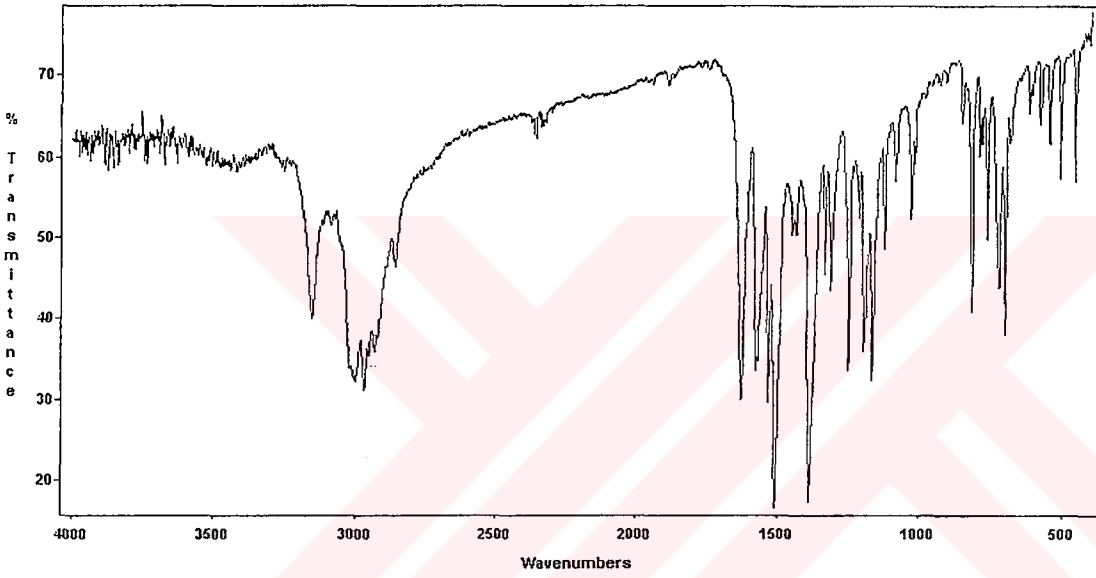
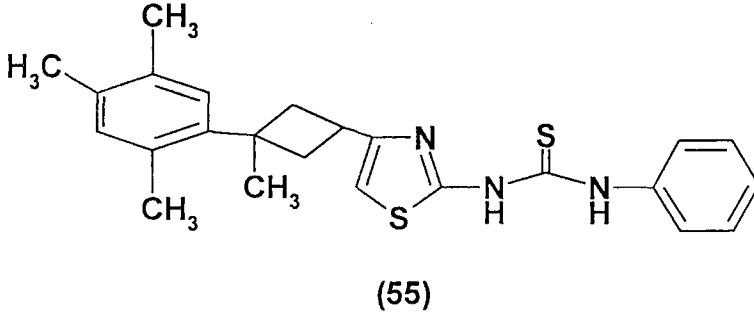
OLEFENİK KARBONLAR

ALİFATİK KARBONLAR



^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); 161.98, 159.26, 156.53, 146.31, 137.23, 132.41, (OLEFENİK VE Ar-C'lar); 115.33(CN C'u), 109.47, 45.90, 42.78, 32.98, 28.06, 23.27, 22.31 (ALİFATİK KARBONLAR C'lar).

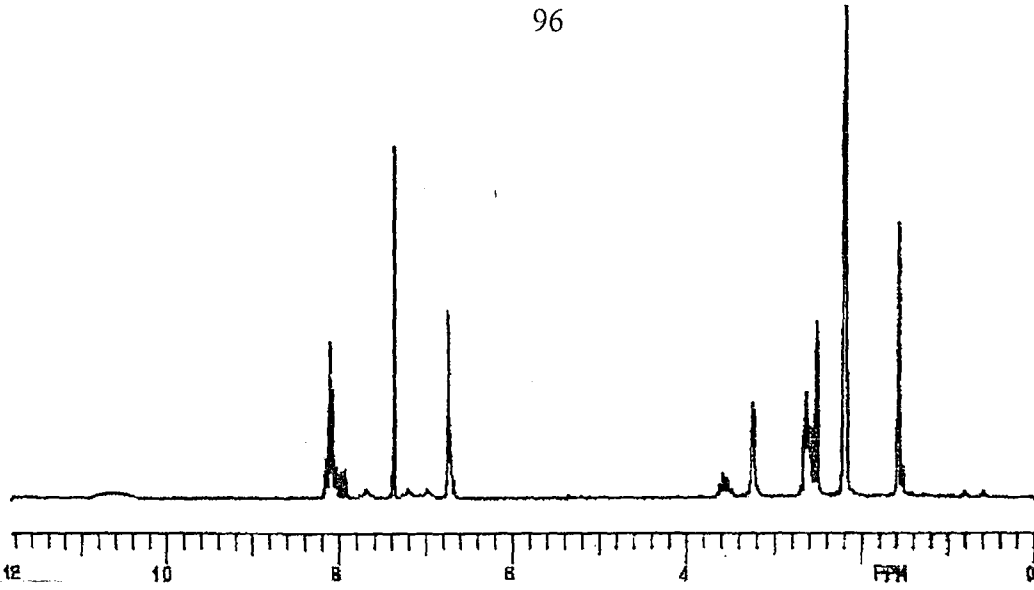
4.23. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-feniltiyoüre 'nin Karakterizasyonu



Şekil. 4.23.1. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-feniltiyoüre'nin IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

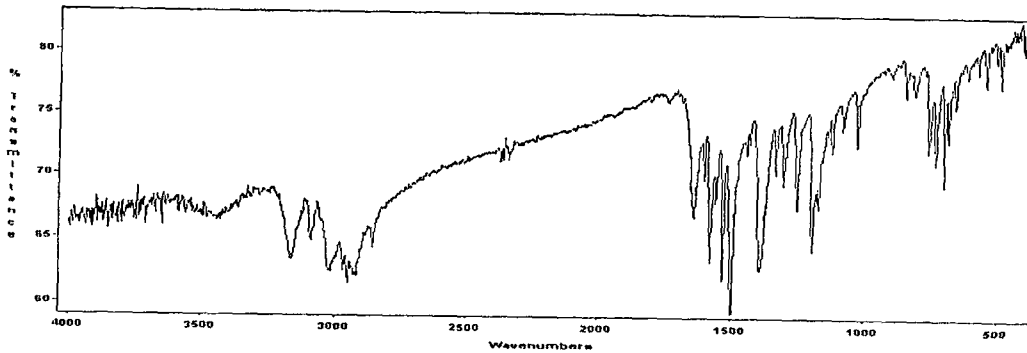
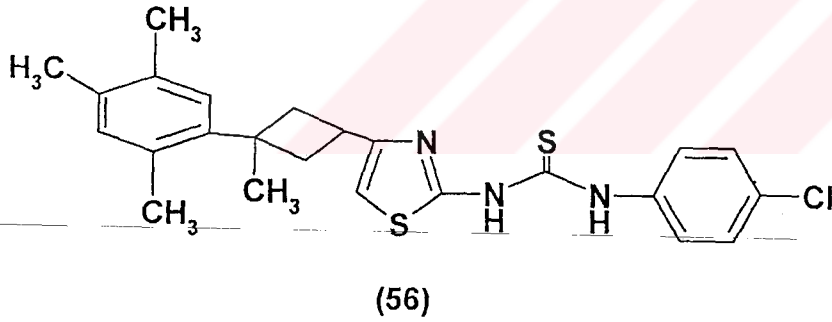
3280-3200	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1600-1590	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1360-1340	cm ⁻¹	C=S gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil. 4.23.2. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol (-2-il)-feniltiyoüre'nin ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 8.22-7.42.(m.2x 1H, -NH, 7H, Aromatik protonlar); 6.59 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$, tiyazolda H); 3.81-3.43 (p, 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.69-2.54 (m, 4H, Siklobütandaki CH_2 protonları), 2.25-2.11 (s, 9H, mesitilen CH_3), 1.62-1.53 (s, 3H, CH_3 protonlar).

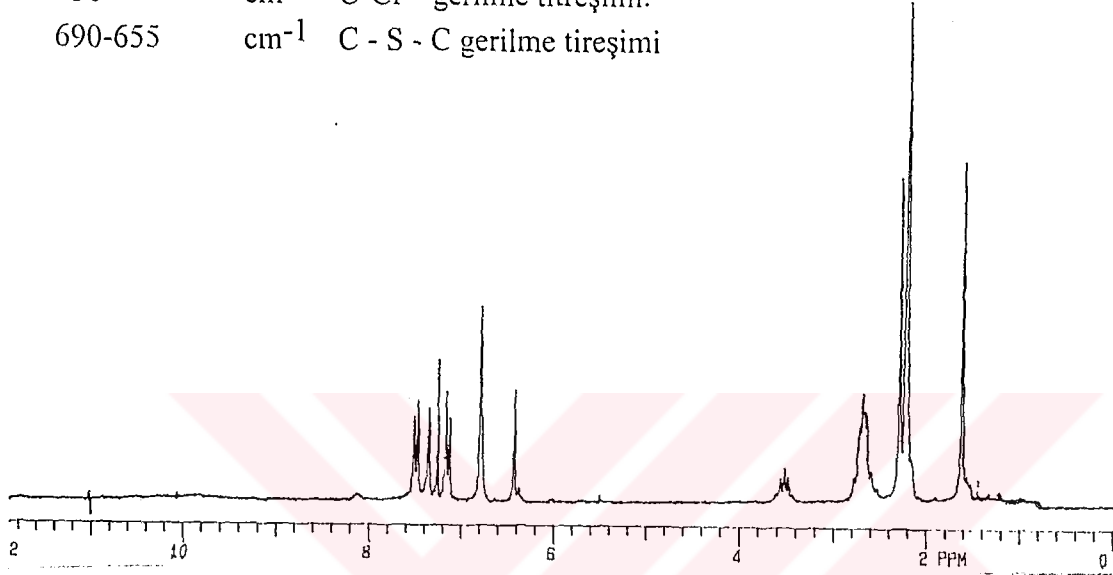
4.24. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-4-klor feniltiyoüre'nin karakterizasyonu



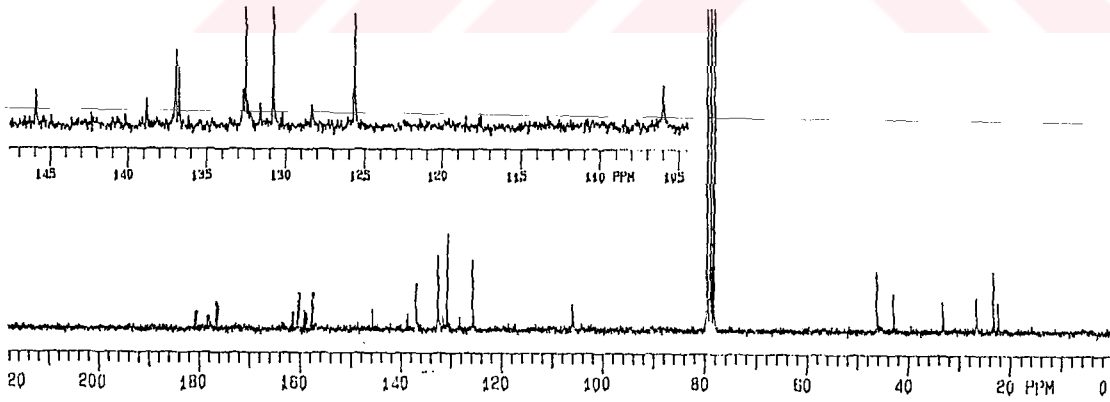
Şekil. 4.24.1. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-4-klor feniltiyoüre'nin IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3280-3200	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1600-1590	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1360-1340	cm ⁻¹	C=S gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
730	cm ⁻¹	C-Cl gerilme titreşimi.
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil. 4.24.2. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-klor feniltiyoüre'nin ¹H-NMR Spektrumu



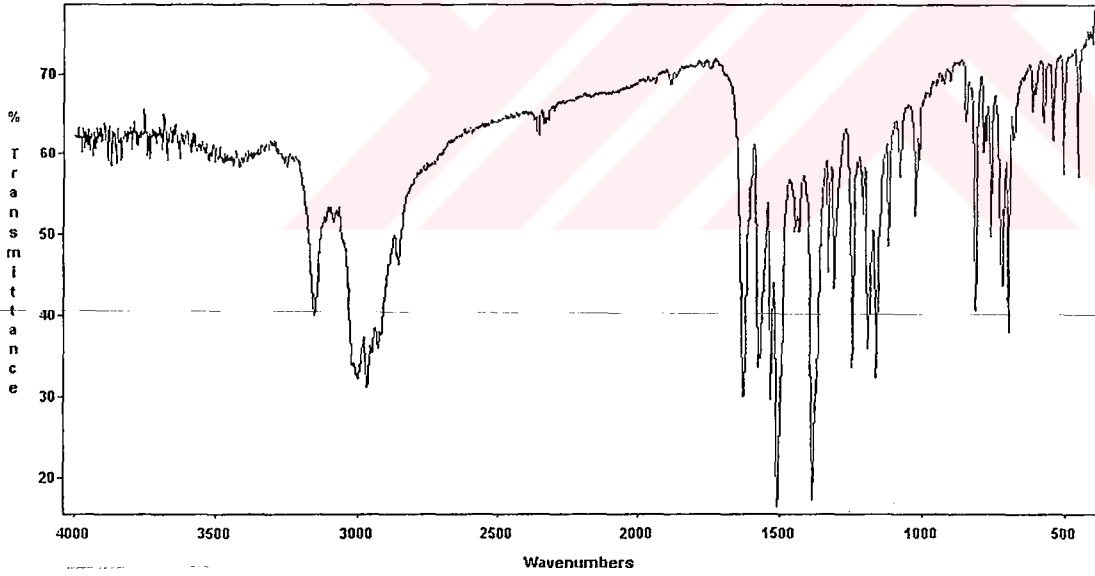
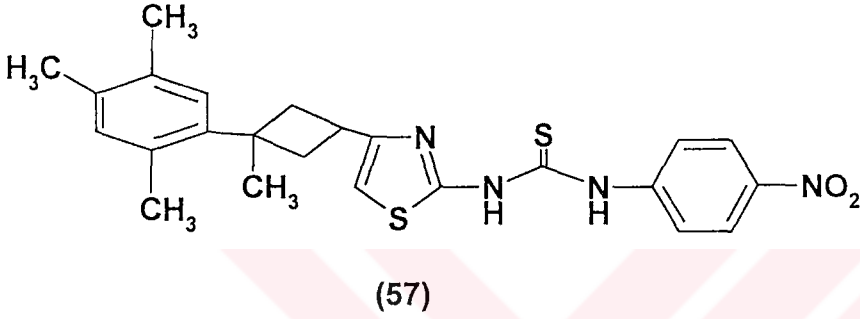
Şekil. 4.24.3. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-klor feniltiyoüre'nin ¹³C-NMR Spektrumu

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm); δ 8.12-6.73.(m, 2x 1H, -NH, 6H, Aromatik protonlar); 6.42-6.36 (s, 1H, CH=, tiyazolda ); 3.57-3.48 (p, 1H, Siklobütan

halkasındaki metin protonu); 2.78-2.58 (m, 4H, Siklobütandaki CH₂ protonları), 2.29-2.13 (s, 9H, mesitilen CH₃), 1.62-1.53 (s, 3H, CH₃ protonlar).

¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm); 182.91 (NH-C=S C'ları); 163.45, 160.73, 159.77, (Ar-halka ipso C'ları); 146.05 (Tiyazoldaki ipso C'ları); 136.99 (tiyazoldaki CH C'u); 133.46, 132.46, 132.11, 129.36, 128.75, 126.83 (Ar-halkanın Metin C'ları); 116.81 (Tiyazol halkasındaki HN-C C'u); 106 (Siklobütan metin C'nu); 46.04, 45.64, 42.91 (Siklobütan CH₂- C'ları); 33.26 (Siklobütan -CH₃ C'ları); 26.70, 26.55, 23.31, 22.38 (Ar-halkasındaki CH₃ C'ları).

4.25. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-nitro feniltiyöüre'nin karakterizasyonu

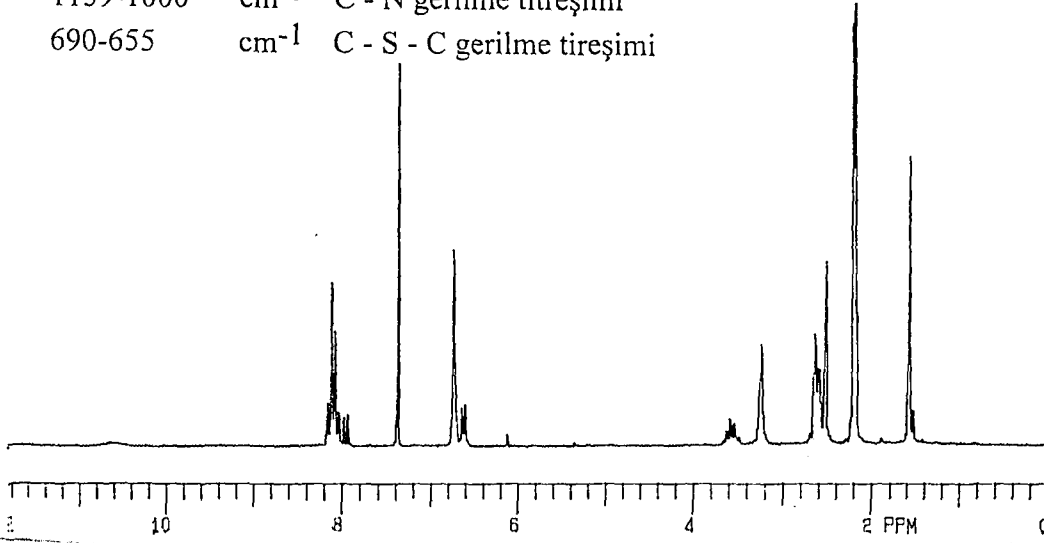


Şekil. 4.25.1. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-nitro feniltiyöüre'nin IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

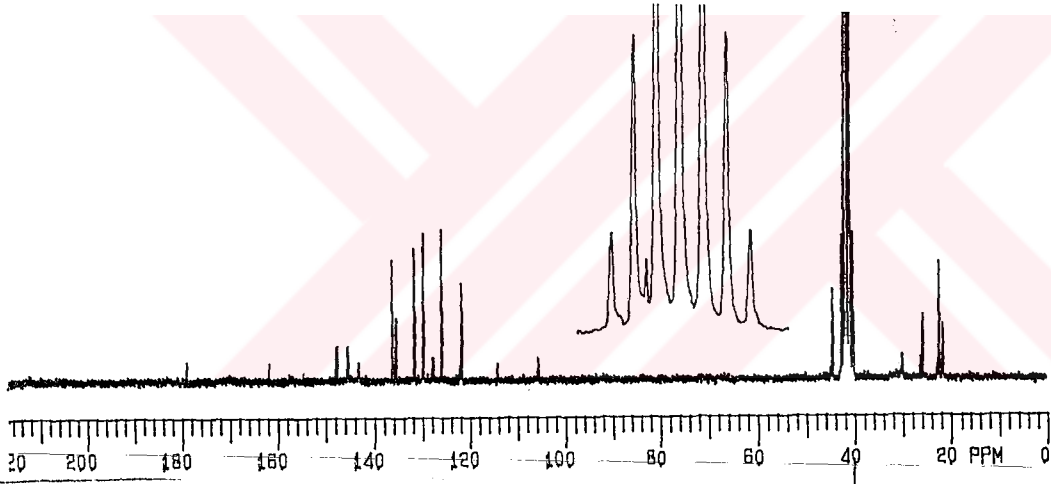
3280-3200	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi

1600-1590	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1360-1340	cm ⁻¹	C=S gerilme titreşimi
1290	cm ⁻¹	C-NO ₂ -gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil. 4.25.2. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-nitro

feniltiyoüre'nin ¹H-NMR Spektrumu



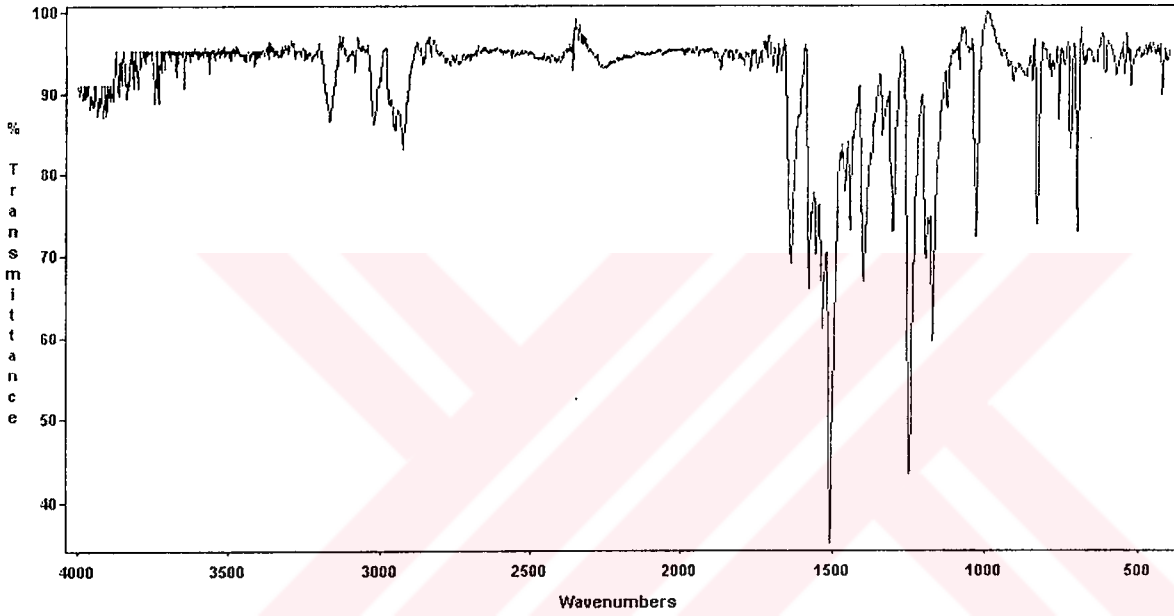
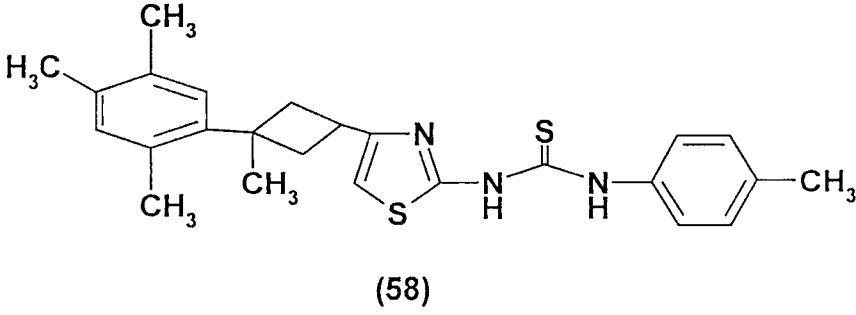
Şekil. 4.25.3. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-nitro

feniltiyoüre'nin ¹³C-NMR Spektrumu

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm); δ 8.12-6.73.(m, 2x 1H, -NH, 6H, Aromatik protonlar); 6.42-6.36 (s, 1H, CH=, tiyazolda H ); 3.57-3.48 (p, 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.78-2.58 (m, 4H, Siklobütandaki CH₂ protonları), 2.29-2.13 (s, 9H, mesitilen CH₃), 1.62-1.53 (s, 3H, CH₃ protonlar).

¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm); 182.91 (NH-C=S C'ları); 163.45, 160.73, 159.77, (Ar-halka ipso C'ları); 146.05 (Tiyazoldaki ipso C'ları); 136.99 (tiyazoldaki CH C'u); 133.46, 132.46, 132.11, 129.36, 128.75, 126.83 (Ar-halkanın Metin C'ları); 116.81 (Tiyazol halkasındaki HN-C C'u); 106 (Siklobütan metin C'nu); 46.04, 45.64, 42.91 (Siklobütan CH₂- C'ları); 33.26 (Siklobütan -CH₃ C'ları); 26.70, 26.55, 23.31, 22.38 (Ar-halkasındaki CH₃ C'ları).

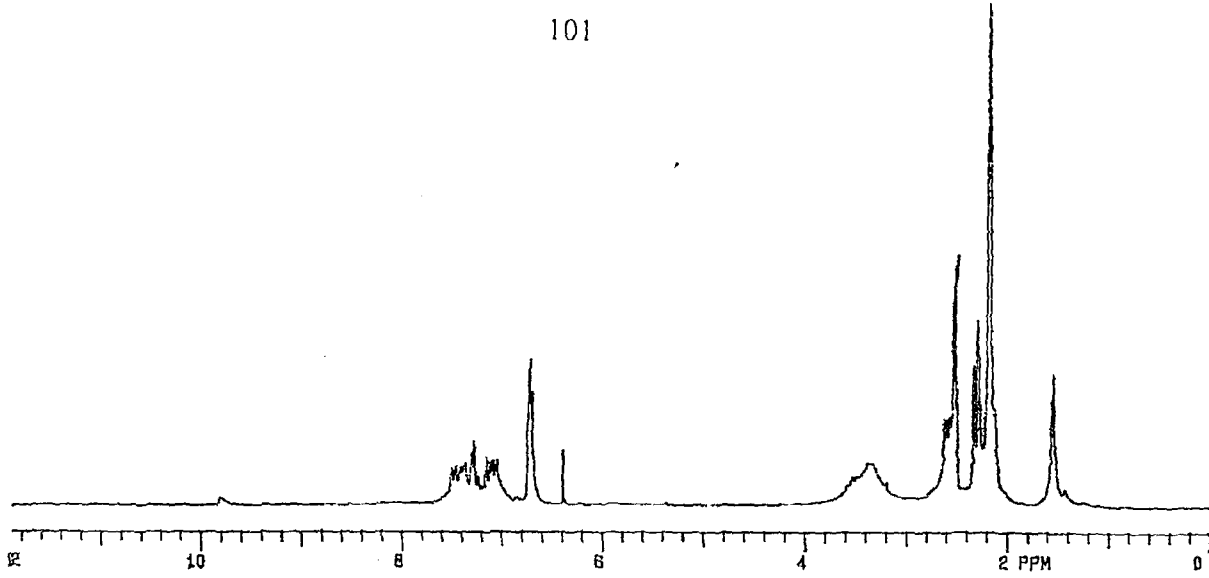
Şekil. 4.26. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-4-metil feniltiyöüre'nin karakterizasyonu



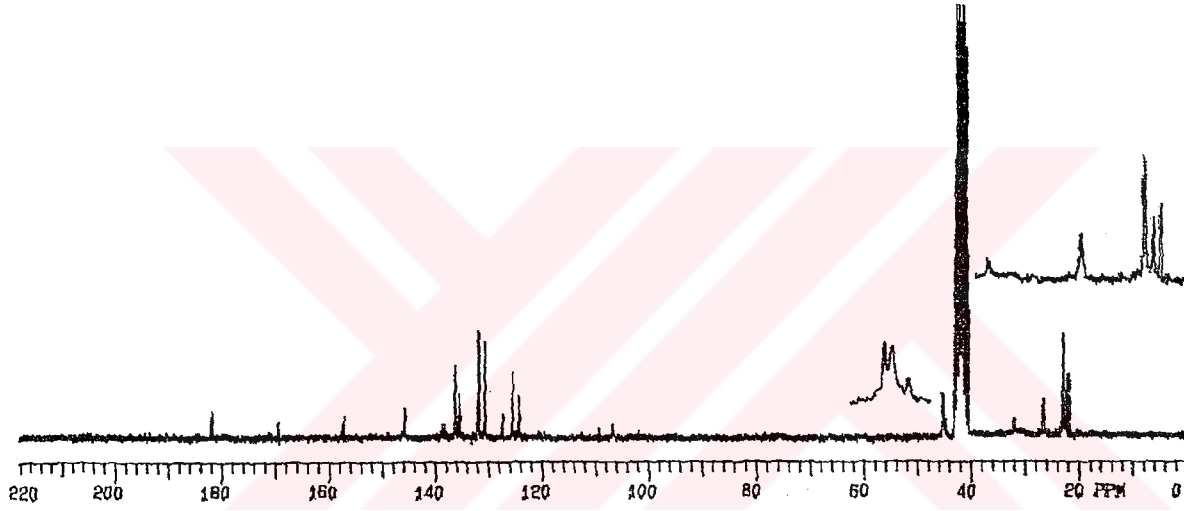
Şekil. 4.26.1. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)-4-metil feniltiyöüre'nin IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3288	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1600-1590	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1360-1340	cm ⁻¹	C=S gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil. 4.26.2. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-metil feniltiyöüre'nin ^1H -NMR Spektrumu

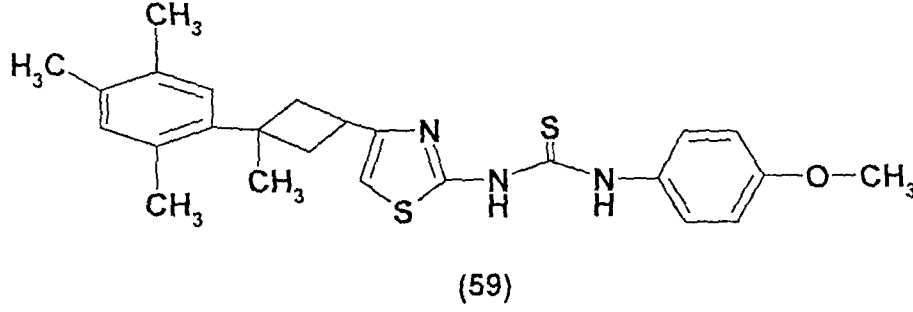


Şekil. 4.26.3. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol (-2-il)]-4-metil feniltiyöüre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

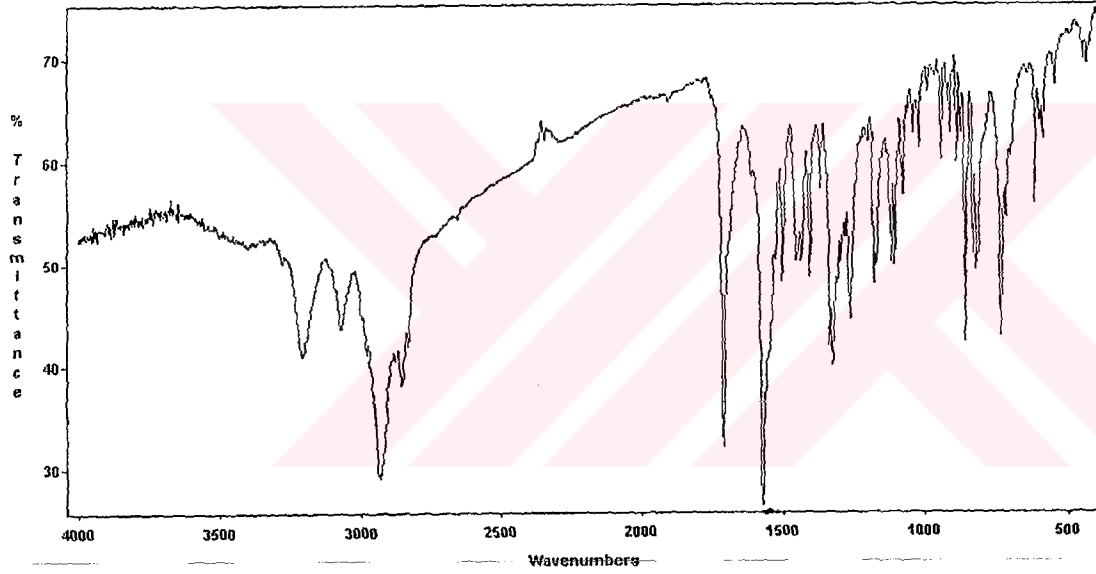
^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 8.12-6.73.(m, 2x 1H, -NH, 6H, Aromatik protonlar); 6.42-6.36 (s, 1H, CH=, tiyazolda H-C₅); 3.57-3.48 (p, 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.78-2.58 (m, 4H, Siklobütandaki CH₂ protonları), 2.29-2.13 (m, 9H, mesitilen CH₃; 3H, Ar-CH₃), 1.62-1.53 (s, 3H, CH₃ protonlar).

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); 182.91 (NH-C=S C'ları); 163.45, 160.73, 159.77, (Ar-halka ipso C'ları); 146.05 (Tiyazoldaki ipso C'ları); 136.99 (tiyazoldaki CH C'u); 133.46, 132.46, 132.11, 129.36, 128.75, 126.83 (Ar-halkanın Metin C'ları); 116.81 (Tiyazol halkasındaki HN-C C'u); 106 (Siklobütan metin C'nu); 46.04, 45.64, 42.91 (Siklobütan CH₂- C'ları); 33.26 (Siklobütan -CH₃ C'ları); 26.70, 26.55, 23.31, 22.38 (Ar-halkasındaki CH₃ C'ları).

4.27. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-metoksi
feniltiyöre'nin karakterizasyonu

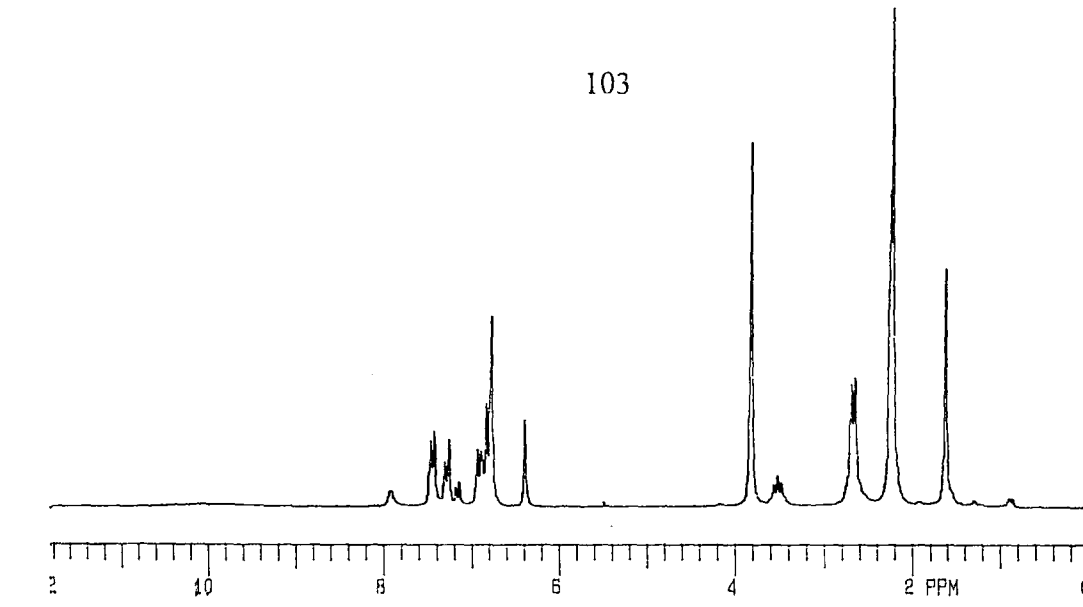


Şekil. 4.27.1. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-metoksi feniltiyöre'nin IR Spektrumu

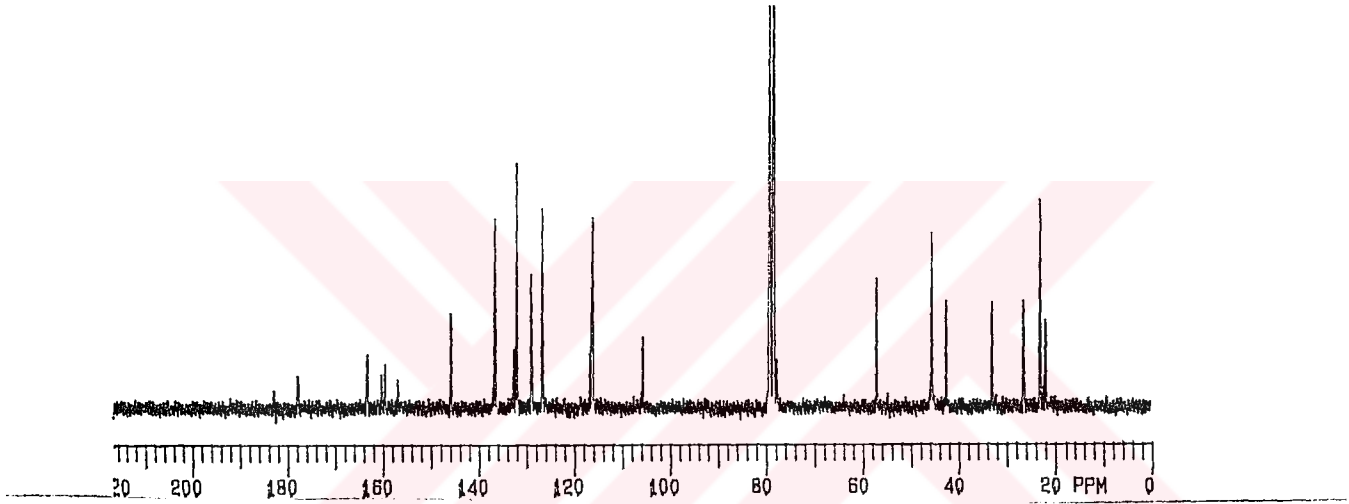


IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3280-3200	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1600-1590	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1360-1340	cm ⁻¹	C=S gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil. 4.27.2. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-metoksi feniltiyoüre'nin ^1H -NMR Spektrumu

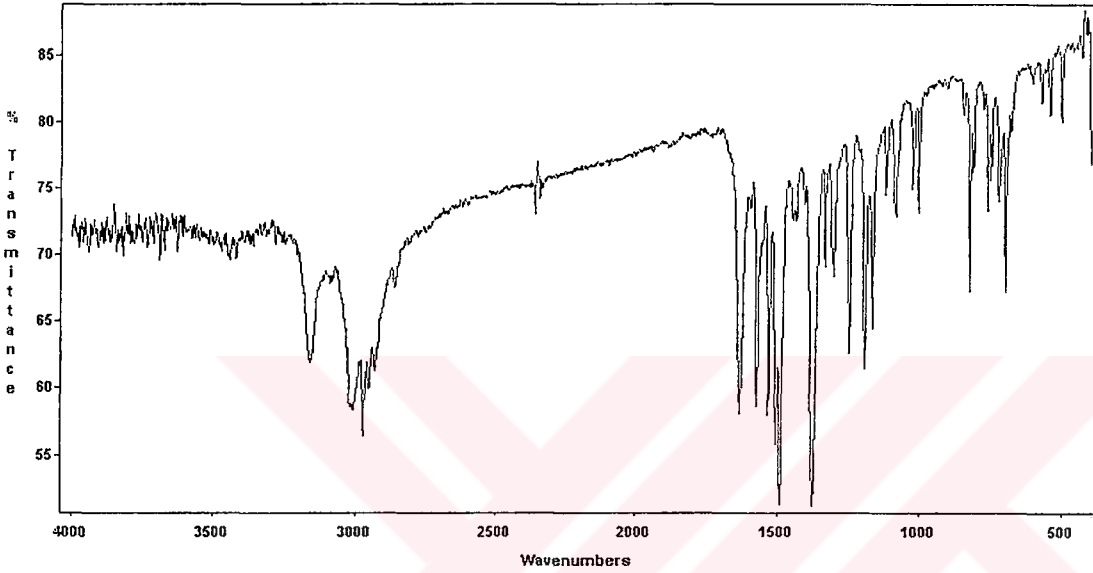
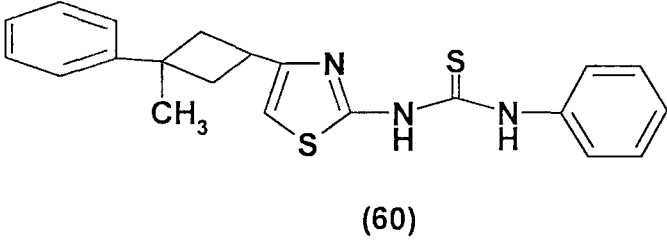


Şekil. 4.27.3. 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-tiyazol(-2-il)]-4-etoksi feniltiyoüre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 7.92-6.72.(m, 2x 1H, -NH, 6H, Aromatik protonlar); 6.39 (s, 1H, CH=, tiyazolda H ); 3.81-3.75(s, 3H, O-CH₃); 3.56-3.43 (p, 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.69-2.54 (m, 4H, Siklobütandaki CH₂ protonları), 2.25-2.11 (m, 9H, mesitilen CH₃), 1.62-1.53 (s, 3H, CH₃ protonlar).

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); 182.91 (NH-C=S C'ları); 163.45, 160.73, 159.77, (Ar-halka ipso C'ları); 146.05 (Tiyazoldaki ipso C'ları); 136.99 (tiyazoldaki CH C'u); 133.46, 132.46, 132.11, 129.36, 128.75, 126.83 (Ar-halkanın Metin C'ları); 116.81 (Tiyazol halkasındaki HN-C C'u); 106 (Siklobütan metin C'nu); 57.47 (O-CH₃ C'u); 46.04, 45.64, 42.91 (Siklobütan CH₂- C'ları); 33.26 (Siklobütan -CH₃ C'ları); 26.70, 26.55, 23.31, 2238 (Ar-halkasındaki CH₃ C'ları).

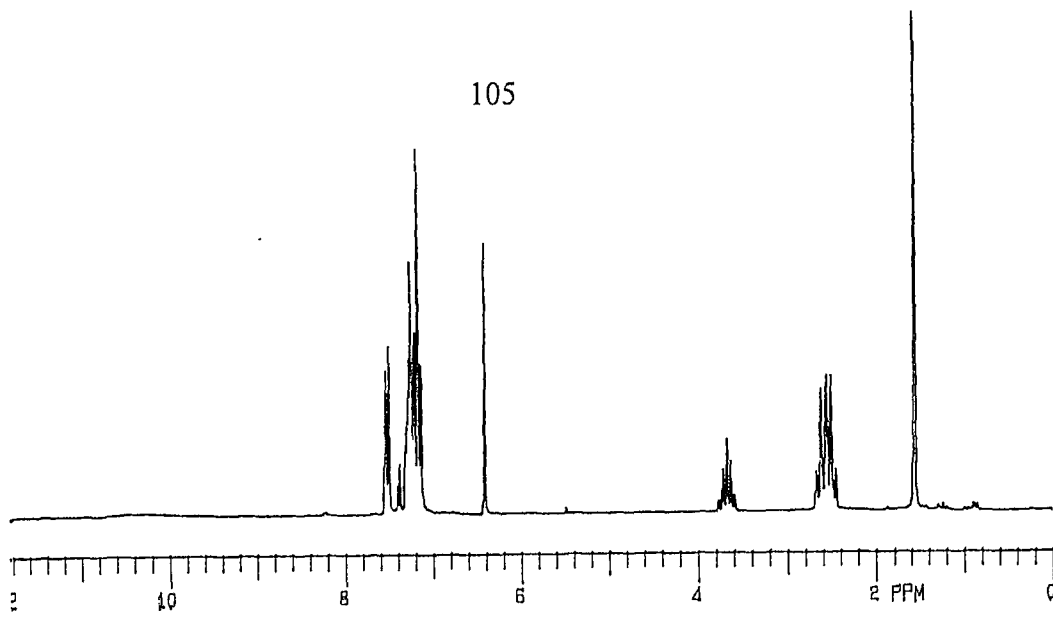
4.28. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-feniltiyoüre'nin Karakteri-zasyonu



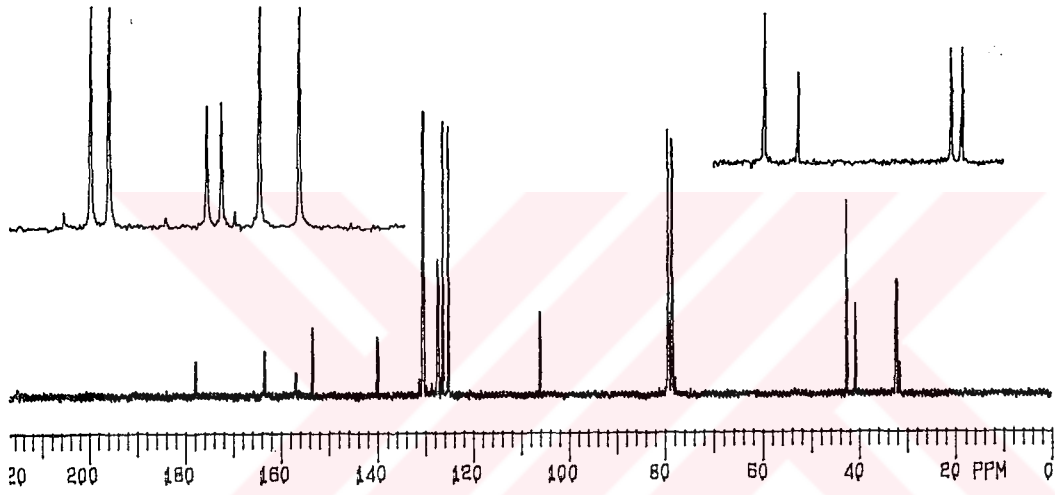
Şekil.4.28.1. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-feniltiyoüre'nin IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3280-3200	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1600-1590	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1360-1340	cm ⁻¹	C=S gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil.4.28.2. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-feniltiyoüre'nin ^1H -NMR Spektrumu

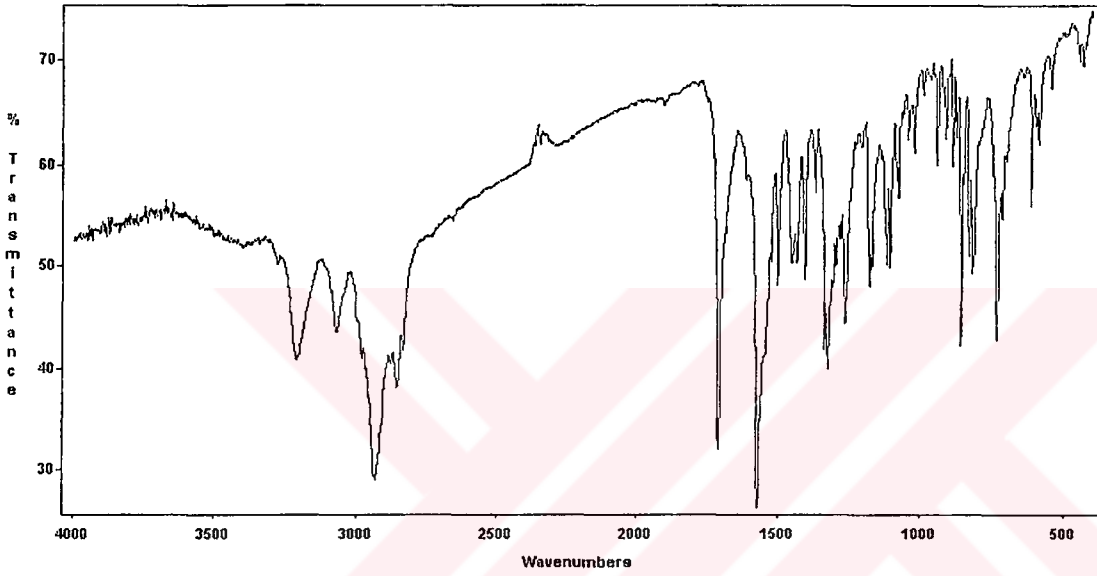
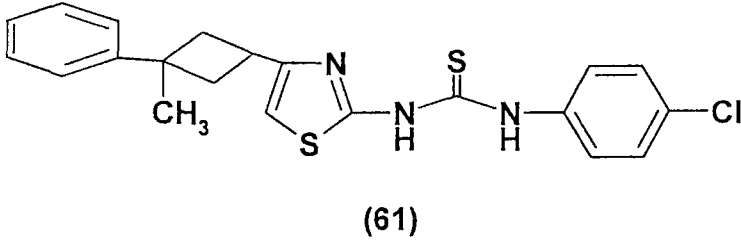


Şekil.4.28.3. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-feniltiyoüre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 10.46-10.06(br, 2H, 2xNH); .7.55-7.12(m, 10H, Aromatik protonlar); 6.42 (s, 1H, CH=, tiyazolda H ); 3.73-3.60 (p, 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.68-2.46 (m, 4H, Siklobütandaki CH_2 protonları), 156 (s, 3H, CH_3 protonlar).

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); 178.22($\text{C}=\text{S}$, C'ları); 163.11 (Tiyazoldeki C-2), 157.09 (Aromatik Kuarterner C'u), 153.81 (Tiyazoldeki C-4), 140.79, 131.41, 130.30, 127.84, 126.49, 125.47 (Aromatik C'lar), 106.56 (Tiyazoldeki C-5), 42.73, 40.93 (Siklobütan (CH_2) $_2$ C'ları); 32.61, (Siklobütan CH); 32.03 (CH_3).

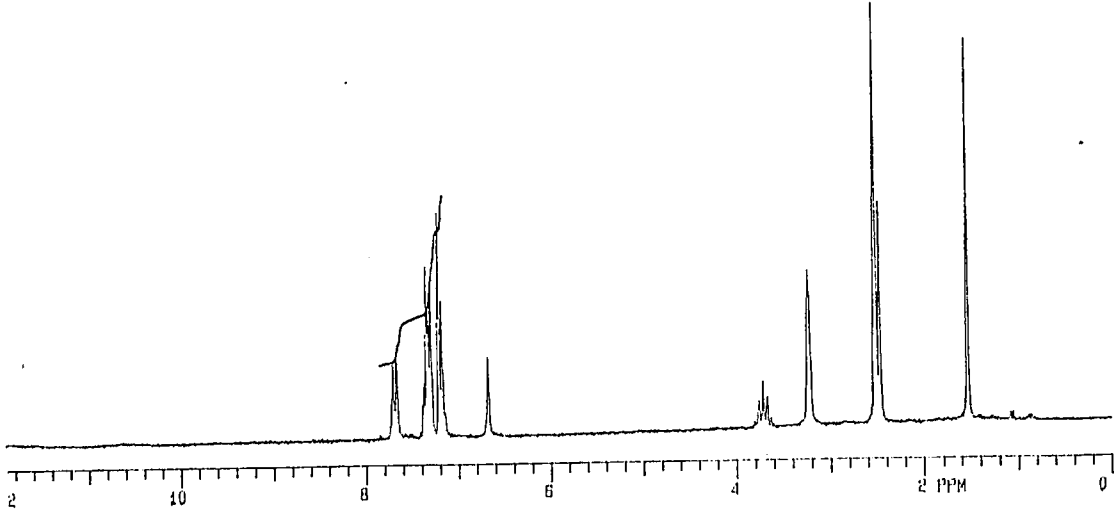
4.29. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Klorfeniltiyoüre'nin Karakterizasyonu



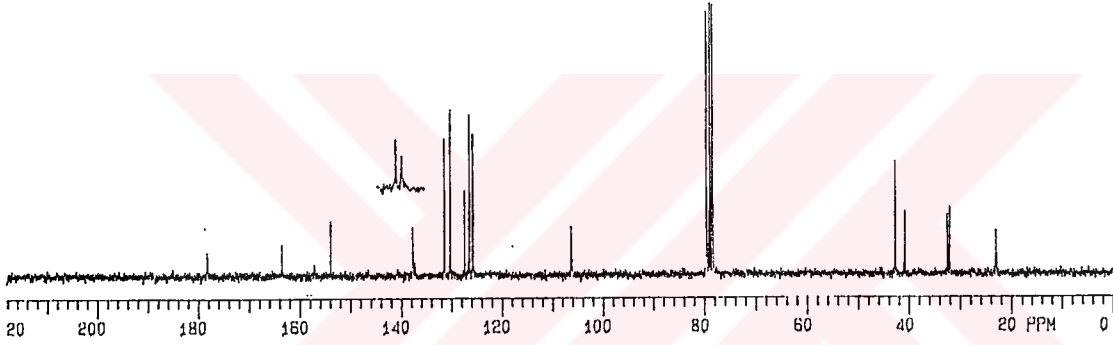
Şekil.4.29.1. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Klorfeniltiyo-üre'nin IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3280-3200	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1600-1590	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1360-1340	cm ⁻¹	C=S gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi
735	cm ⁻¹	C-Cl gerilme titreşimi.



Şekil.4.29.2. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Klorfeniltiyo-üre'nin ¹H-NMR Spektrumu

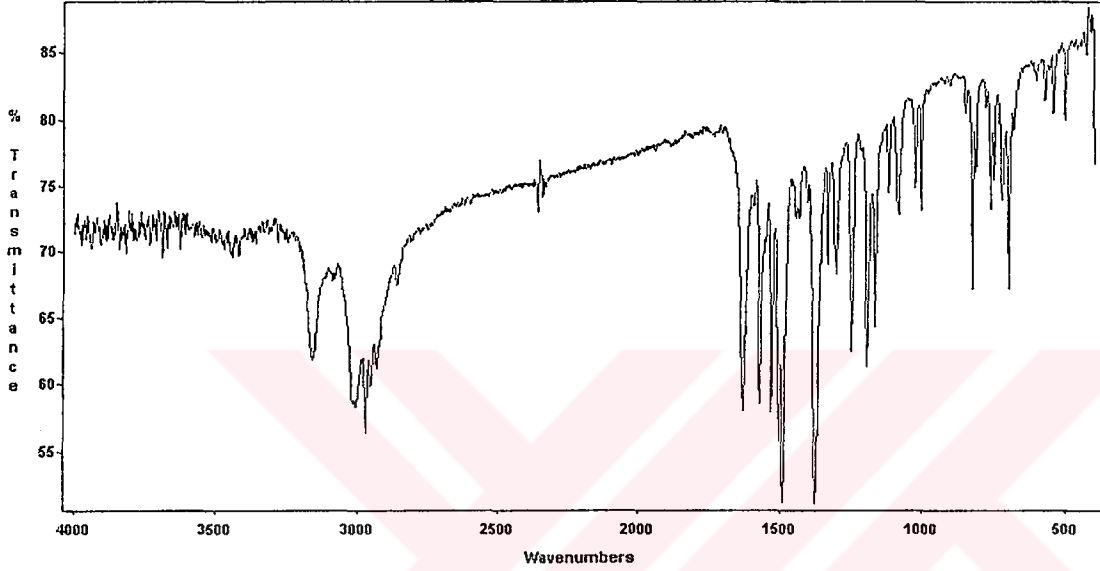
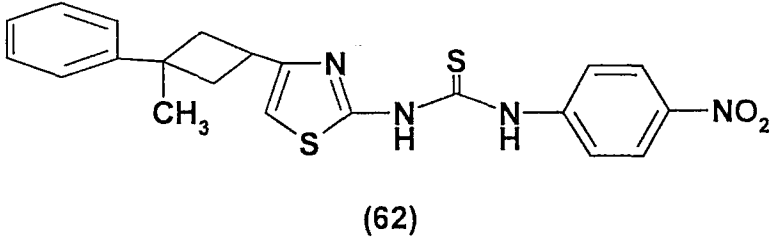


Şekil.4.29.3. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Klorfeniltiyo-üre'nin ¹³C-NMR Spektrumu

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm); δ 10.40-10.16(br, 2H, 2xNH); 7.70-7.14(m, 9H, Aromatik protonlar); 6.67 (s, 1H, CH=, tiyazolda H ); 3.76-3.18 (p, 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.51-2.46 (m, 4H, Siklobütandaki CH₂ protonları), 1.59 (s, 3H, CH₃ protonlar).

¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm); 178.21(C=S, C=O'ları); 163.11 (Tiyazoldeki C-2), 157.09 (Aromatik Kuarterner C'u), 153.81 (Tiyazoldeki C-4), 140.79, 131.41, 130.30, 127.84, 126.49, 125.47 (Aromatik C'lar), 106.56 (Tiyazoldeki C-5), 42.73, 40.93 (Siklobütan (CH₂)₂ C'ları); 32.61, (Siklobütan CH); 32.03 (CH₃).

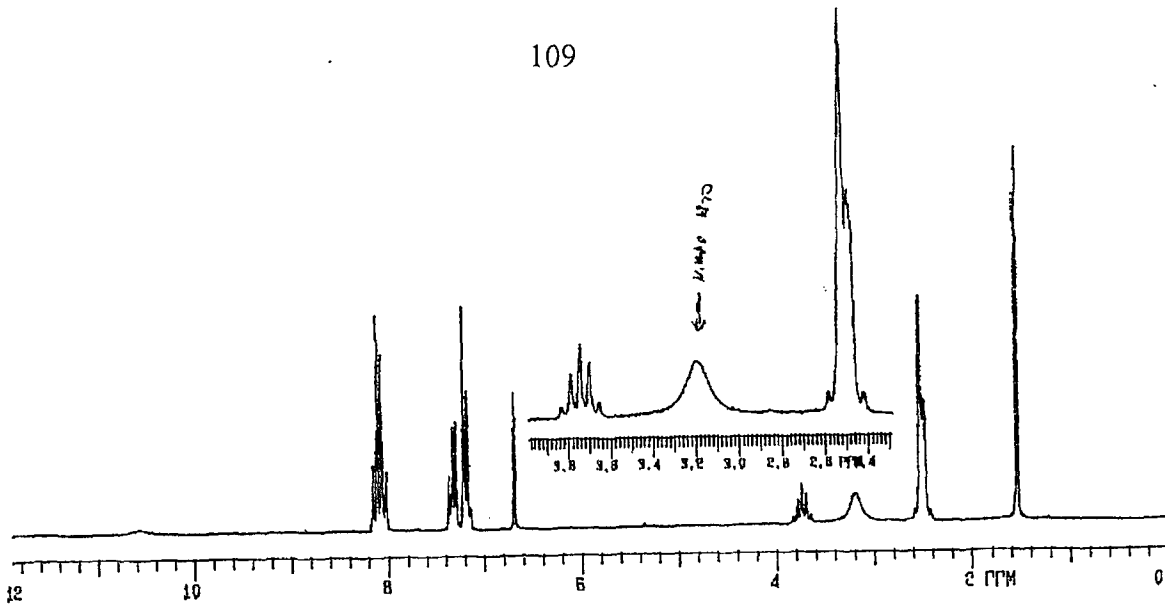
4.30. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Nitrofeniltiyoüre'nin Karakterizasyonu Karak-



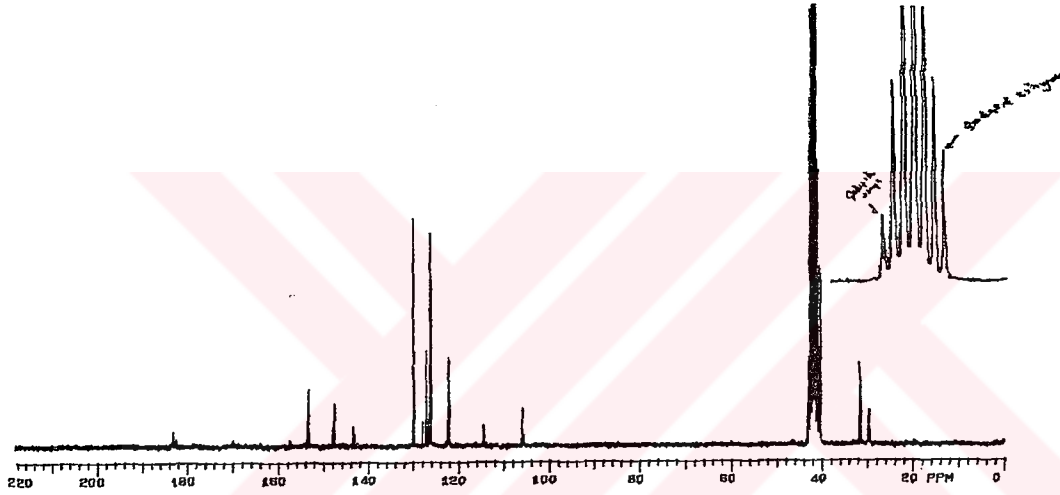
Şekil.4.30.1. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Nitrofeniltiyo-üre'nin IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3280-3200	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1600-1590	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1360-1340	cm ⁻¹	C=S gerilme titreşimi
1290	cm ⁻¹	C-NO ₂ -gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil.4.30.2. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Nitrofeniltiyo-üre'nin ^1H -NMR Spektrumu



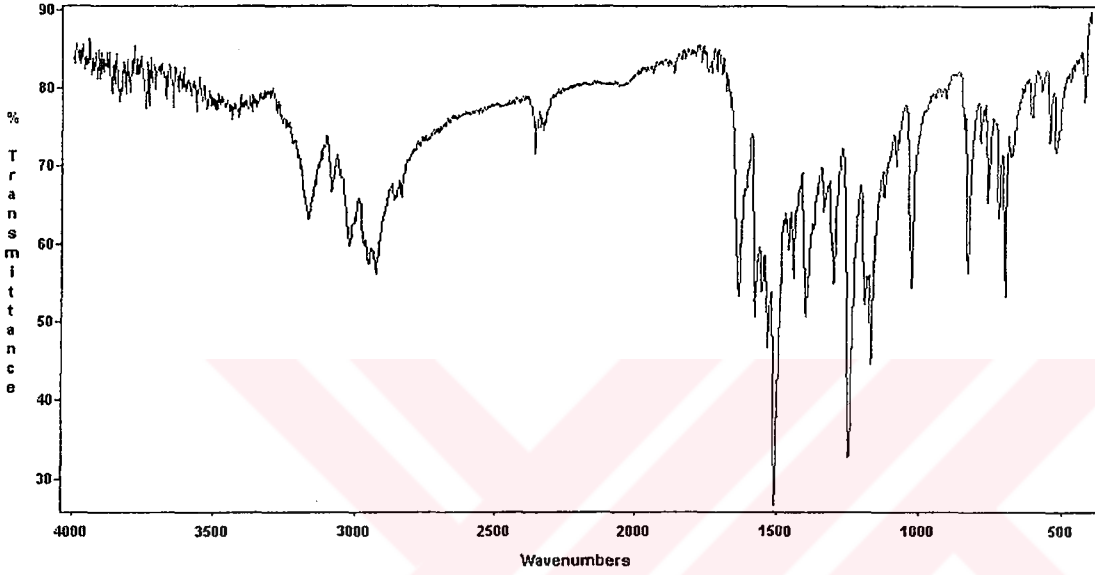
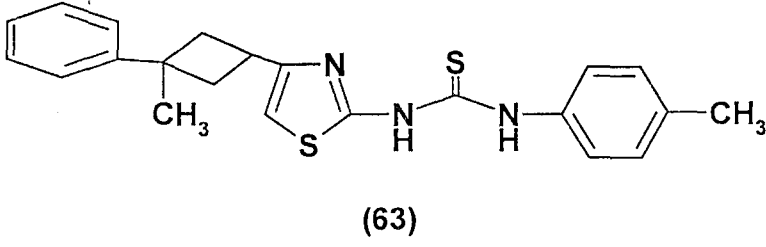
Şekil.4.30.3. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Nitrofeniltiyo-üre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 10.46-10.06(br, 2H, 2xNH); 7.55-7.12(m, 9H,

Aromatik protonlar); 6.42 (s, 1H, CH=, tiyazolda H ); 3.73-3.60 (p, 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.68-2.46 (m, 4H, Siklobütandaki CH_2 protonları), 156 (s, 3H, CH_3 protonlar).

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); 178.22(C=S, C'ları); 163.11 (Tiyazoldeki C-2), 157.09 (Aromatik Kuarterner C'u), 153.81 (Tiyazoldeki C-4), 140.79, 131.41, 130.30, 127.84, 126.49, 125.47 (Aromatik C'lar), 106.56 (Tiyazoldeki C-5), 42.73, 40.93 (Siklobütan (CH_2) $_2$ C'ları); 32.61, (Siklobütan CH); 32.03 (CH_3).

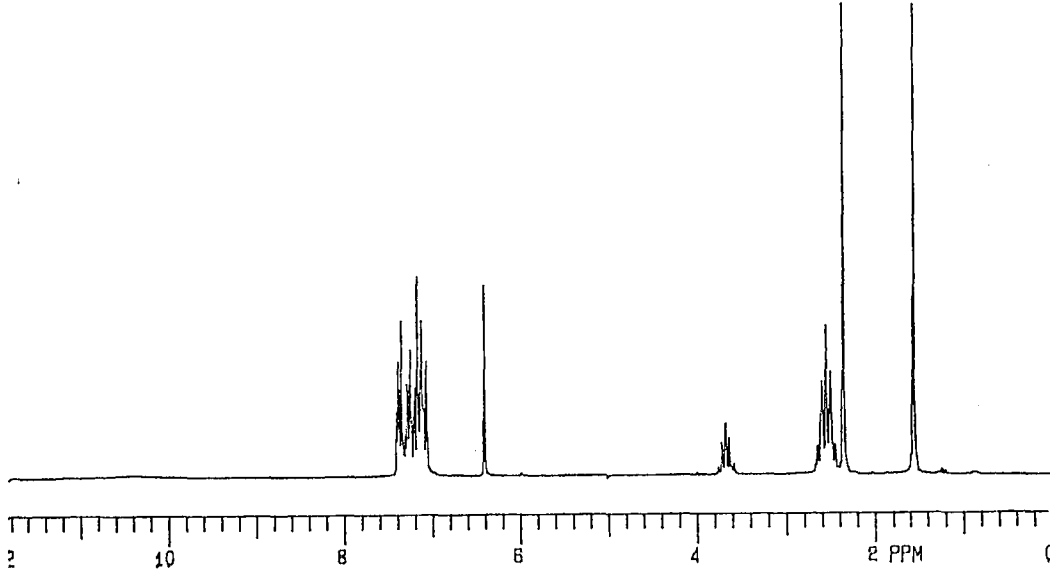
4.31. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-metilfeniltiyoüre'nin Karakterizasyonu



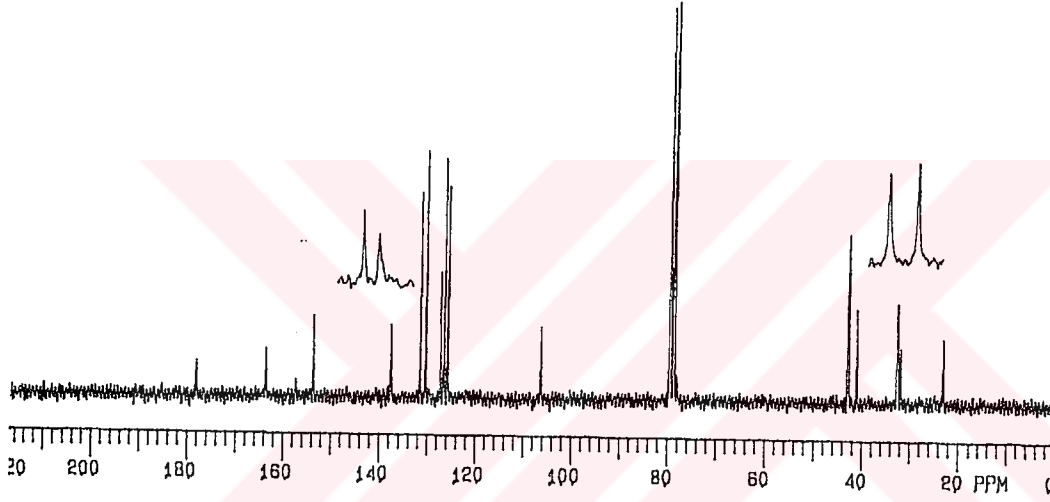
Şekil.4.31.1. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Metilfeniltiyo-üre'nin IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3280-3200	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1600-1590	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1360-1340	cm ⁻¹	C=S gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil.4.31.2. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Metilfeniltiyoüre'nin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil.4.31.3. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Metilfeniltiyoüre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

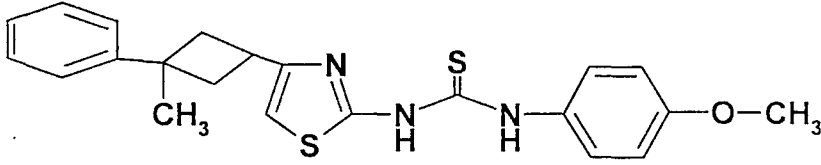
^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); δ 10.61-10.40(br, 2H, 2xNH); 7.40-7.11(m, 9H,

Aromatik protonlar); 6.41 (s, 1H, CH=, tiyazolda H ); 3.76-3.59 (p, 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.65-2.45 (m, 4H, Siklobütandaki CH_2 protonları),

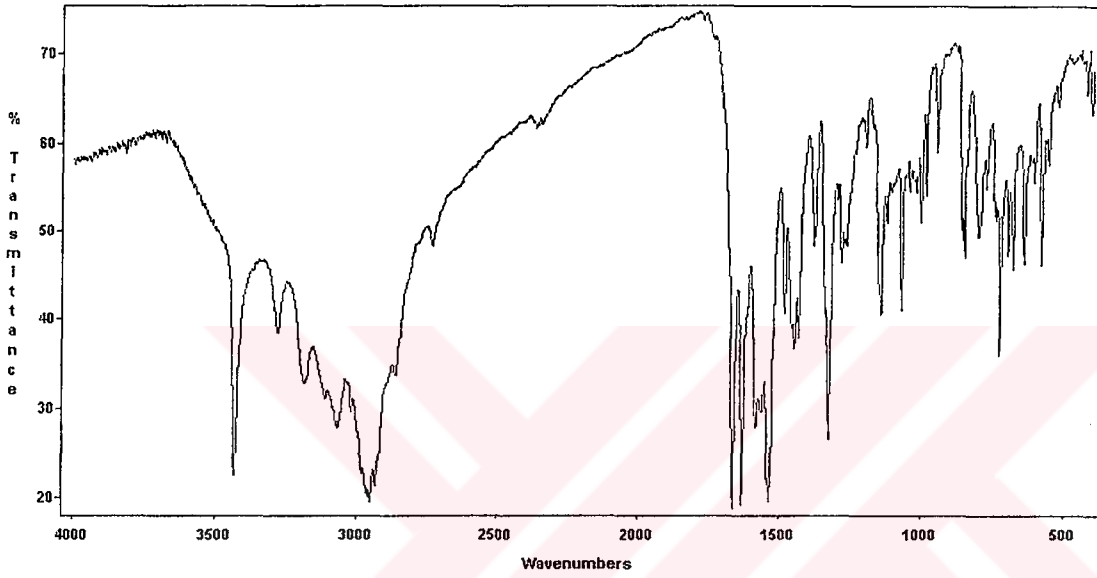
2.35-2.31(s, 3H, Ar- CH_3); 1.56 (s, 3H, CH_3 protonlar).

^{13}C -NMR (200 MHz, CDCl_3 , ppm); 178.28(C=S, C'ları); 163.53 (Tiyazoldeki C-2), 157.16, 157.12 (Aromatik Kuarterner C'u), 153.81 (Tiyazoldeki C-4), 140.79, 131.41, 130.30, 127.84, 126.49, 125.47 (Aromatik C'lar), 106.56 (Tiyazoldeki C-5), 42.73, 40.93 (Siklobütan (CH_2) $_2$ C'ları); 32.61, (Siklobütan CH); 32.57(Ar- CH_3 , C'u); 32.01 (CH_3).

4.32. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-metoksifeniltiyoüre'nin Karakterizasyonu



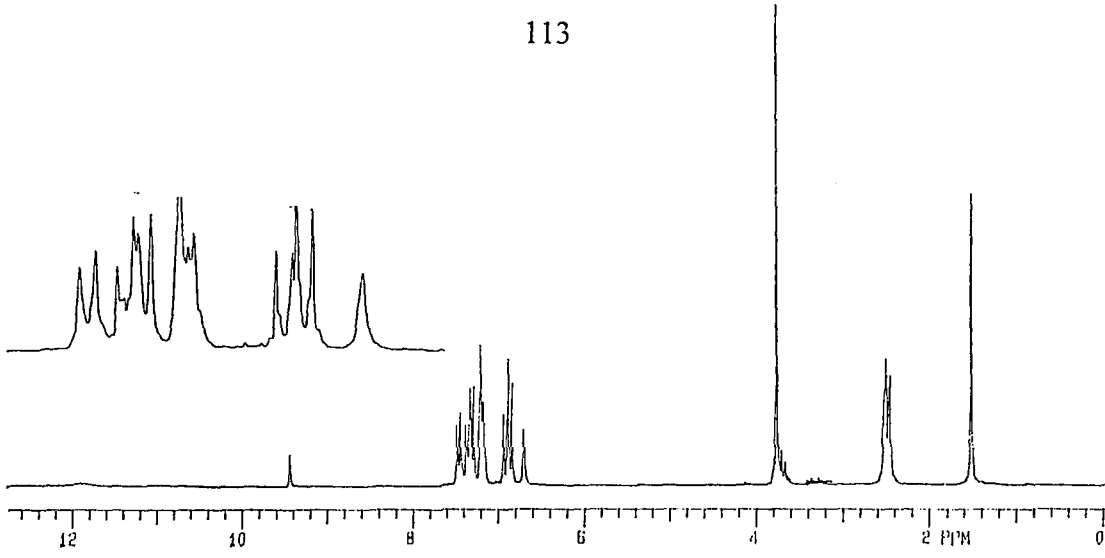
(64)



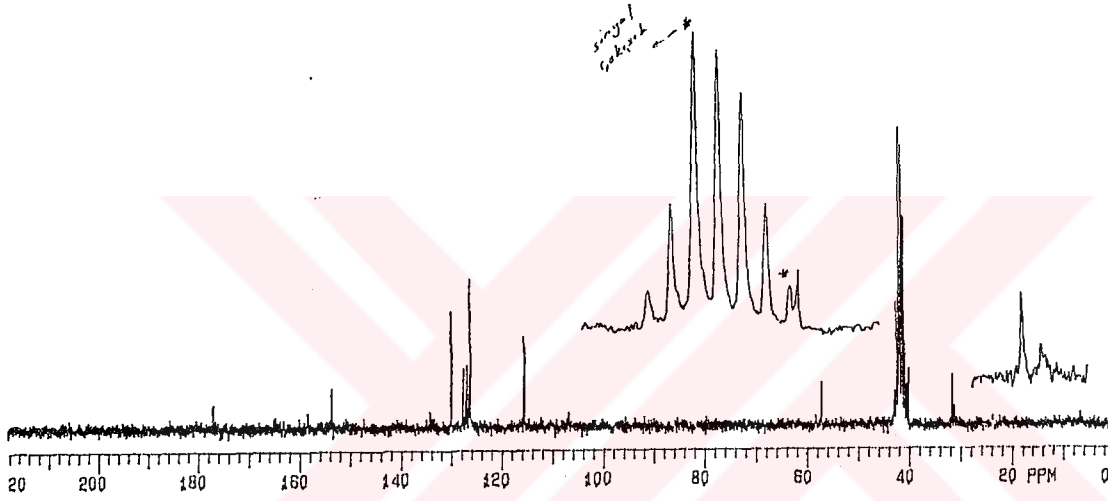
Şekil.4.32.1. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Metoksifeniltiyoüre'nin IR Spektrumu

IR spektrumu (KBr diskinde alındı) :

3280-3200	cm ⁻¹	N - H gerilme titreşimi
3107	cm ⁻¹	siklo alkan C - H gerilme titreşimi
3055	cm ⁻¹	Aromatik C - H gerilme titreşimi
2980-2870	cm ⁻¹	Alifatik C - H gerilme titreşimi
1600-1590	cm ⁻¹	C = N gerilme titreşimi
1360-1340	cm ⁻¹	C=S gerilme titreşimi
1159-1000	cm ⁻¹	C - N gerilme titreşimi
690-655	cm ⁻¹	C - S - C gerilme titreşimi



Şekil.4.32.2. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Metoksifeniltiyoüre'nin ^1H -NMR Spektrumu



Şekil.4.32.3. 4-[1-fenil-1-metilsiklobütan-3-il]tiyazol-2-il]-4-Metoksifeniltiyoüre'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

^1H -NMR (90 MHz, DMSO, ppm); δ 13.01-12.72(br, 2H, 2xNH); 7.47-6.81(m, 9H,

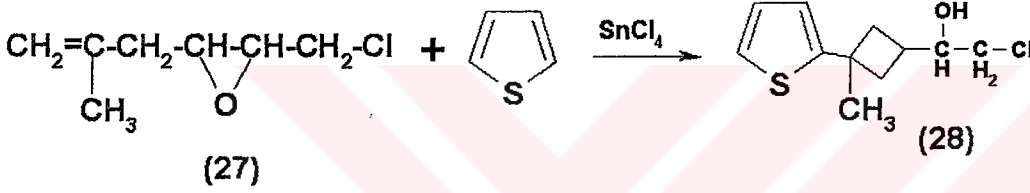
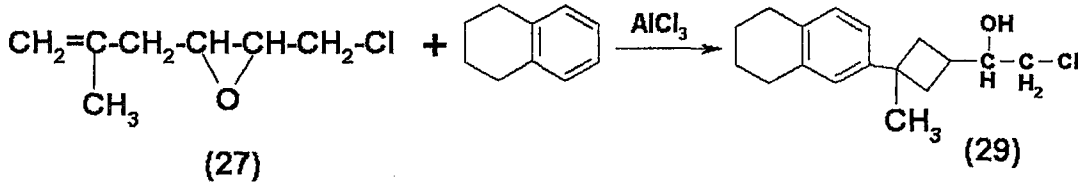
Aromatik protonlar); 6.37 (s, 1H, CH=, tiyazolda H ); 3.79-3.31 (m, 3H, O-CH₃; ve 1H, Siklobütan halkasındaki metin protonu); 2.55-2.45 (m, 4H, Siklobütandaki CH₂ protonları), 151 (s, 3H, CH₃ protonlar).

^{13}C -NMR (200 MHz, DMSO, ppm); 178.28(C=S, C'ları); 163.53 (Tiyazoldeki C-2), 157.16, 157.12 (Aromatik Kuarternar C'u), 153.81 (Tiyazoldeki C-4), 140.79, 131.41, 130.30, 127.84, 126.49, 125.47 (Aromatik C'lar), 106.56 (Tiyazoldeki C-5), 57.14(O-CH₃, C'u); 42.73, 40.93 (Siklobütan (CH₂)₂ C'ları); 32.61, (Siklobütan CH); 32.01 (CH₃).

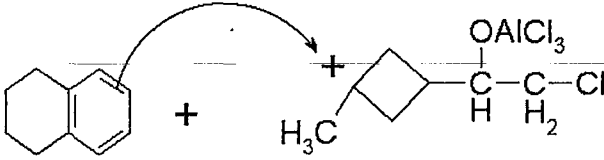
5. TARTIŞMA

2,3-dikloropropanal (25) izobutilenle -20-30 °C'de SnCl_4 yanında reaksiyonuna sokularak 1,2-diklor-5-metil-3-hekzenol (26) dönüştürüldü ve sonradan reaksiyon ortamına % 50 NaOH çözeltisi ilave edilerek, % 80 verimle 1-klor-5-metil-2,3-epoksi-5-hekzen (27) sentezlendi.(Ahmedov, 1991).

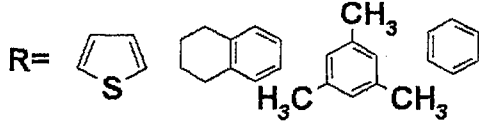
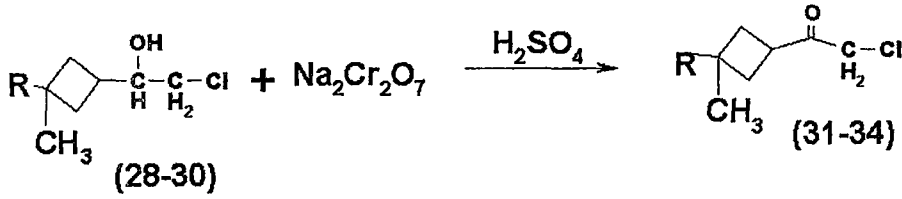
Metallilsüstitüe epiklorhidrin (27) tiyofen (SnCl_4), ile tetralin, mesitilen,benzen AlCl_3 katalizörlüğünde sikloalkilleştirilerek(28-30), No lu bileşikler sentezlendi



Bu reaksiyondan elde edilen siklobütan klorhidrininin (28-30) oluşmasının nedeni daha kararlı siklobütil karbokatyonunun elektrofilik olarak nükleofilik tetralin halkasına saldırması sonucudur.



Arilsüstitüe siklobütan klorhidrinler(28-30), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve H_2SO_4 'le reaksiyona sokularak yeni siklobütan süstitüe α - klormetil ketonlar (31-34) elde edildi.



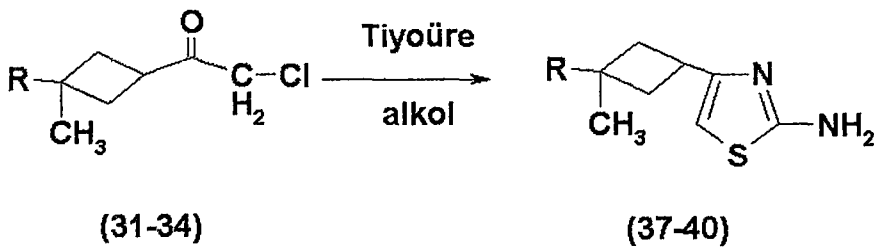
IR spektrumunda 3340 cm^{-1} (OH) bandının kaybolması ve 1720 cm^{-1} keton gurubunun pılması (31-34) bileşiğinin eldesini gösterir.

Klorhidrin (28-29) bileşiğinin KOH ile eterde etkileşmesi sonucu %90 verimle yeni bir epoksit (35-36) bileşiği elde edilmiştir.

Bu dönüşüm sırasında (28-29) klorhidrin bileşiğinin IR spektrumunda 3500 cm^{-1} 'deki O-H gerilme ve 735 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi bandları kaybolarak 1250 cm^{-1} 'de -C-O-C- gerilme titreşim bandları ortaya çıkmıştır.



Sentezlemiş olan siklobütan süstitüe α - klormetil ketonlar(31-34) tiyüre ile etil alkolü ortamında $40-50^\circ\text{C}$, 40 dakika müddetinde kolay reaksiyona girerek 2-amino tiyazol türevine dönüşür.

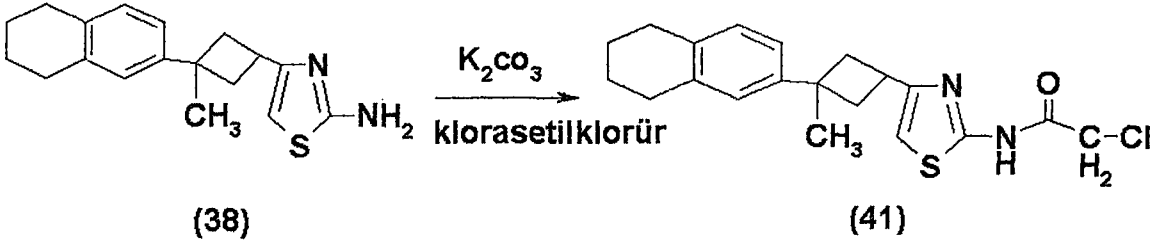


R=(tiyofen,tetralin,mesitilen,benzen).

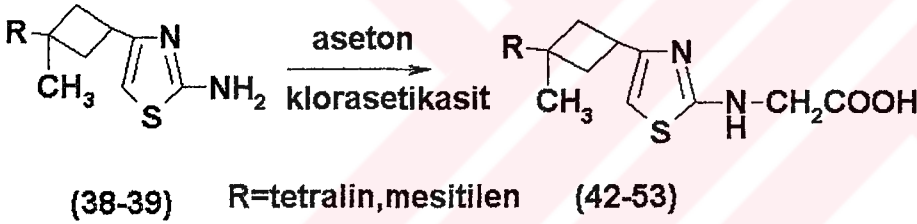
29, 30, 36, No 'lu bileşiklerin oluşumunda ve spektrumlarında cis-trans oluşumundan ve oranlarından bahs etmiştik, ancak 38 No' lu bileşikte cis-trans gözükmemektedir. %17 cis klor ketonun oluşturduğu, 2-amino tiyazolun verimi oldukça düşüktür ayrıca saflaştırma ve kristallendirme sonucu %100 trans ürün elde edilmiştir. 38 no'lu bileşik üzerinden elde ettiğim bileşiklerde de mutlak olarak izomerleşme olmayacağı açıktır.

28 nlu bileşik de ise tiyofenin hem 2- hem de 3-konumunda alkillendiğini ve oluşma oranlarının da 40/60 olduğunu $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki integral eğrilerinden hesaplanmıştır.

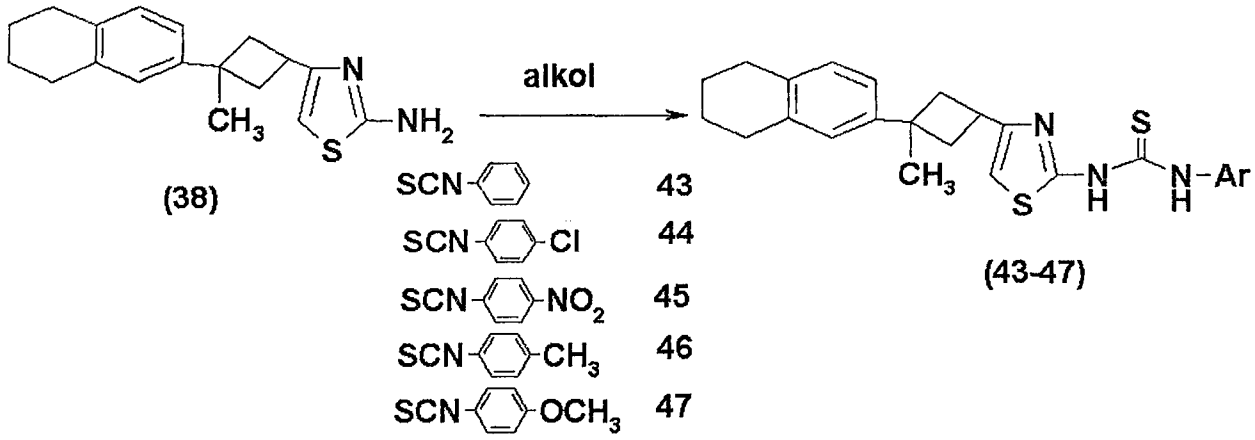
2-amino tiyazol bileşiği (38), klorasetiklorür ile K_2CO_3 yanında aseton ortamında 50-70°C'de çok kolay tepkimeye girerek % 60-75 verimle yeni heterosiklik bileşik veriyor (41)



(38-39) Bileşikler klorasetikasitle'de reaksiyona girerek aminoasid türevleri sentezlendi.

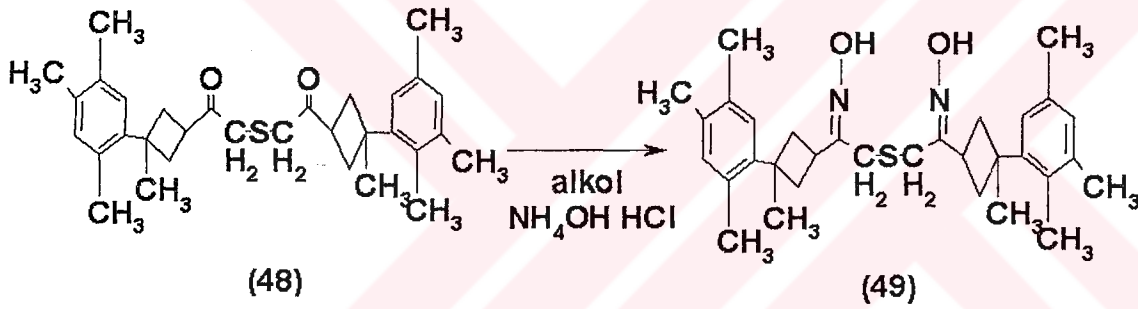


2-amino tiyazol bileşiği (38) fenilizotiyosiyanat bileşikler ile etilalkol ortamında reflaks edilerek %65 verimle yeni sübtütie tiyoüre türevlerine dönüşmüştür.(43, 44, 45, 46, 47.)

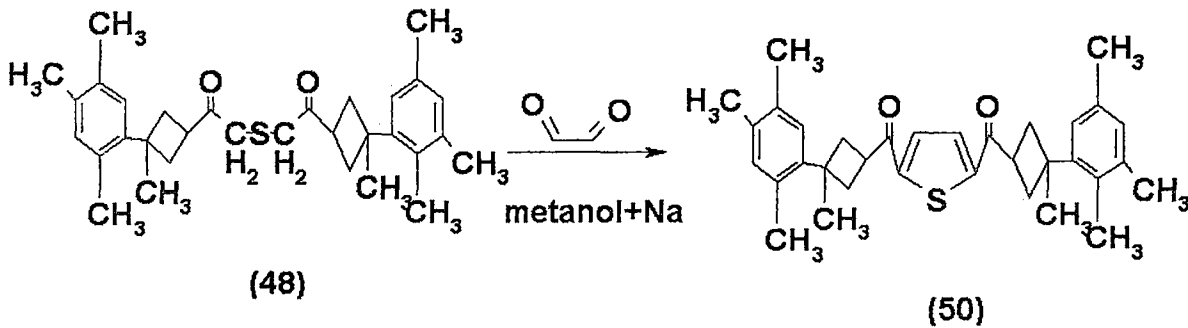


Mesitilen siklobütan sübstütüe α - klormetil keton (33) Na_2S ile etilalkol ortamında oda şartlarında etkileştirilerek %70 verimle di keto sülfür bileşiği sentezlendi. (48)

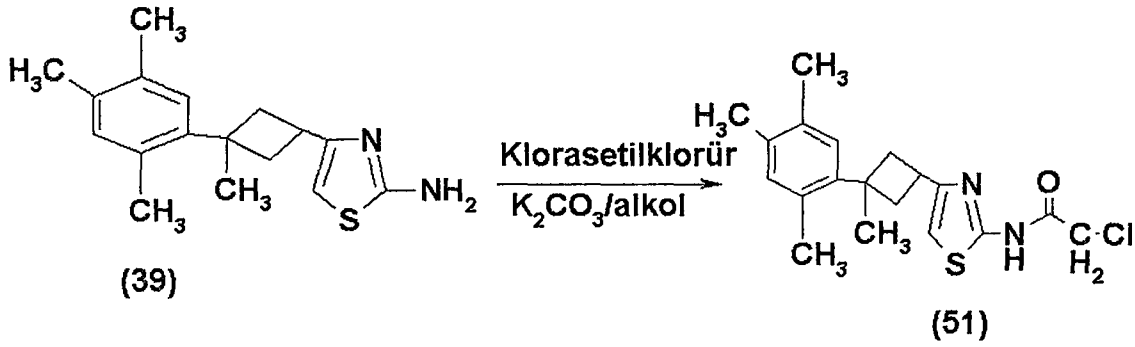
Siklobütan sübstütüe di ketosülfür türevinde keton grubunun varlığını ve yeni türevlerini sentezlemek amacı ile (48) bileşiği hidroksilamin etilalkol ortamında reaksiyona sokularak dioksim türevi elde edildi.



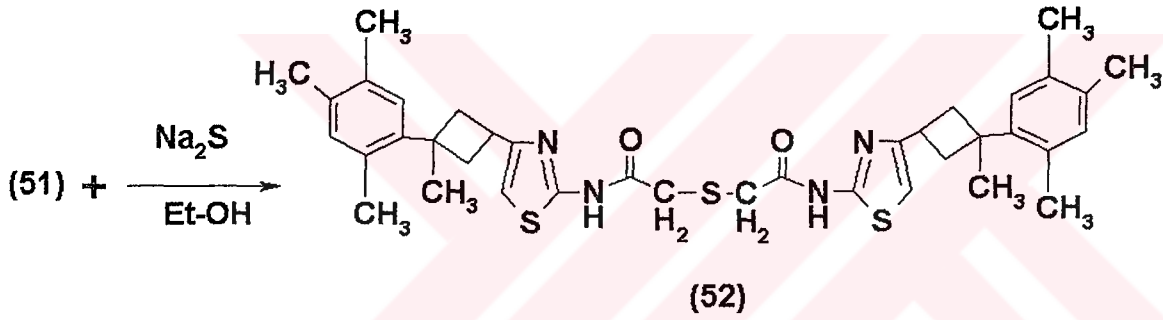
Siklobütan sübstütüe di ketosülfür bileşiği gilioksal ile metanol ortamında Hisberg metodu ile % 55 verimle yeni 2,5-di sübstütüe tiyofen (50) bileşiği elde edildi.



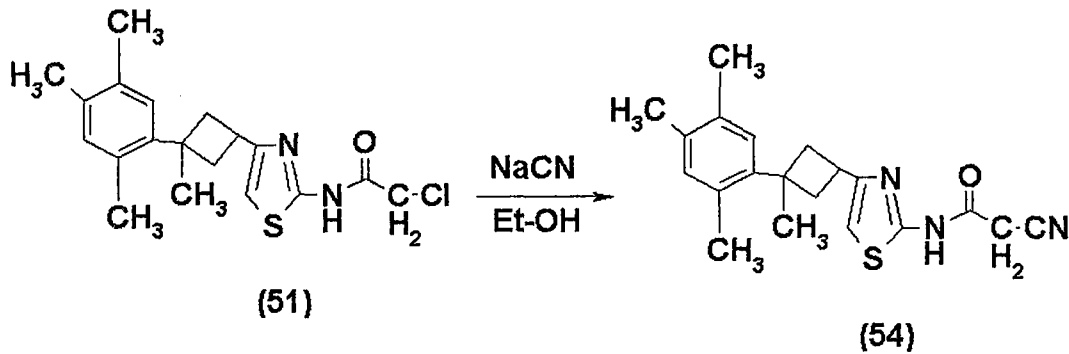
4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol(39) klorasetilklorür ile K_2CO_3 yanında 18 - 20°C reaksiyona sokularak yeni asetil klorür türevi (51) sentezlendi



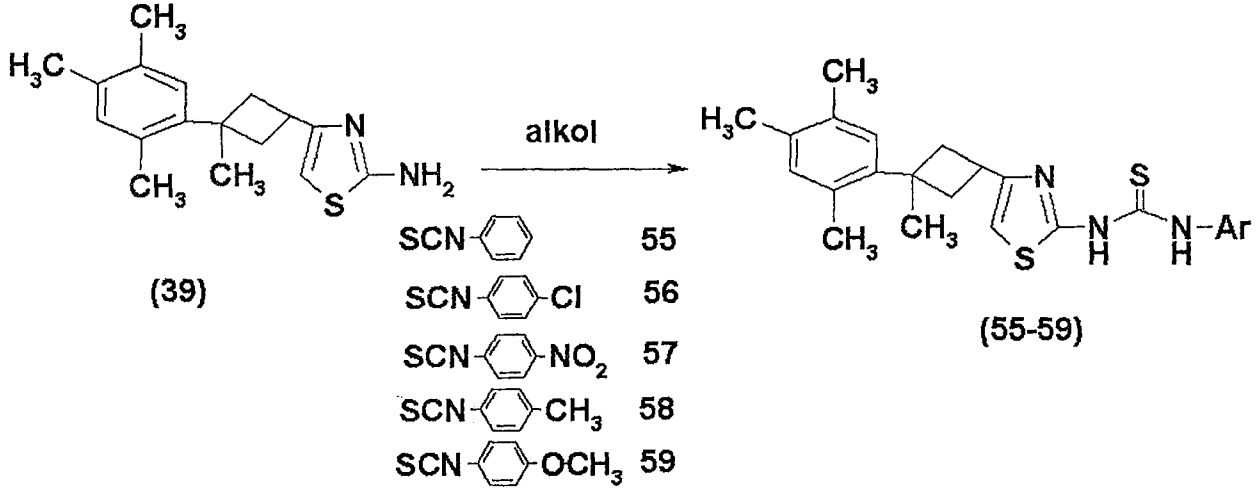
Elde edilen amidoasetil klorür bileşiği (51) ile etilalkol ortamında sodyum sülfür yanında reaksiyona sokularak yeni siklobütan süstitüe di aset amido sülfid bileşiği %60 verimle sentezlendi(52).



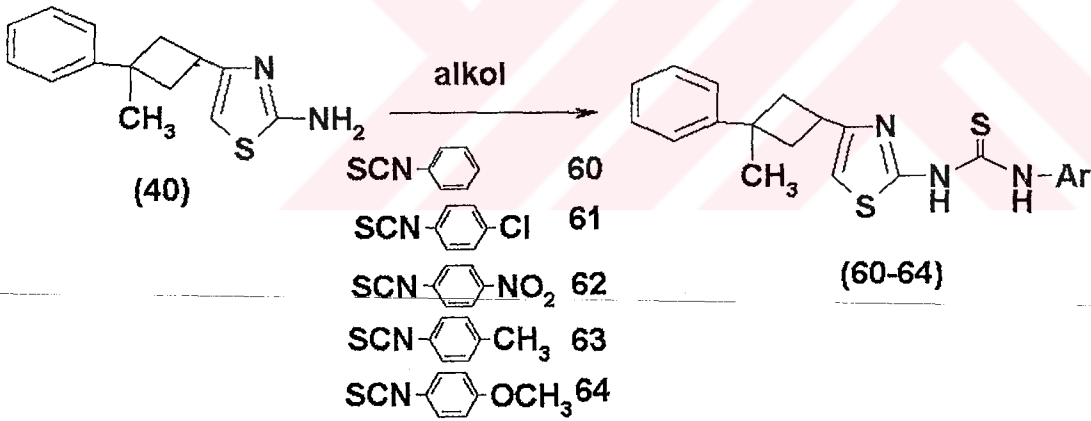
Sentezlenmiş olan 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-kloroasetamido)tiyazol (51) bileşiği ile NaCN etilalkol ortamında soğukta etkileştirilerek 4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-(2-nitrilasetamido) tiyazol (54).%70 verimle sentezlendi. (54)



4-[1-metil-1-(2,4,5-trimetilfenil)siklobütan-3-il]-2-aminotiyazol (39) fenilizotiyosiyanat bileşikleri ile etilalkol ortamında reflaks edilerek %65-70 verimle yeni siklobütan sübstittüe tiyoüre bileşikleri sentezlendi..(55, 56, 57, 58, 59)



2-amino-4-[1-fenil-1-metil-siklobütan-3-il]tiyazol bileşiği(40) fenilizotiyosiyanat bileşikleri ile etilalkol ortamında reflaks edilerek %65-70 verimle yeni siklobütan sübstittüe tiyoüre bileşiklerine döüşmüş tür.(60, 61, 62, 63, 64)



Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları tayin edilmiş, ince tabaka ve kolon kromatografisi ile saflaştırılması için gerekli çözücü sistemleri kullanılmıştır

6. KAYNAKLAR

- ABIGNENTE, E., CAPRARÜS, P., GIOVANNI, M., PATSEOT, R., 1987. **J. Heterocyclic Chem.**, 24, 155.
- ABIGNENTE, P., 1983. **İl farmaco.Ed.Sc.** Vo. 38, fasc. 8.
- AHMEDOV, M.A., AHMEDOV, I.M., MUSAYEVA, H.E., SERDAROV, I.K. and KOSTIKOV, R.R., 1991. **J. Org. Chem.**, 27 (11), 2294 (USSR).
- AHMEDOV, M.A., MUSTAFAYEVA, Z.G., AHMEDOV, I.M., KOSTIKOV, R.R., 1991, **J. Org. Chem.**, 27 (7), 1434-1440 (USSR).
- AKHMEDOV, M.A., MUSTAFAYEVA, Z.G., AKHMEDOV, I.M., KOSTIKOV, R.R., SARDAROV, E.K., SNAKYUROVA, M.E., and BAIRAMOV, A.A., 1991. **Zh. Organicheskoi Khimii**, Vo. 27, No : 8, pp 1674-1680.
- ANDREA, S., MARIA, S., and FILIPPO, R., 1988. Condensed Heterocycles Containing the Pyrimidine Nucleus, **J. Heterocyclic Chem.**, Vol. 25, pp. 949.
- BALCI, M., 1983. **Organik Kimya Reaksiyon Mekanizmaları**, A.Ü. Fen-Edeb. Fak., Fen Bilimleri Yayınları, Sayı 19, Erzurum.
- BALCI, M., 1986. **Nükleer Manyetik Rezonans**, İstanbul.
- BOSCH, J., 1983. **J. Heterocyclic Chem.**, 20, 595.
- CARLONI, P., GRECI, L., and STIPA, P., 1989. Imidazo (2, 1-b) Thiazole Carbamates and Acylureas as Potntial Insect Control Agents, **J. Heterocyclic Chem.**, Vol. 26, pp. 525.
- DODSON, R.M., and KING, L.C., 1944. The Reaction of Ketones With Halogens and Thiourea, **J. Am. Chem. Soc.**, Vol. 67, pp. 2242.
- ECKEHARD, J.D. and SCHMIDT, S., 1990. **Liebigs Ann. Chem.**, 411-414.

- HOFFMAN, H.M.R., 1969. *Au. Gew. Int. Ed.*, p. 556.
- IBATULLIN, U G., PETRUSİNA, T F., 1993. *Ufa 450074 Bashkir state Universty*. No. 5. Pp. 715-718
- İKİZLER, A., 1984. *Heterosiklik Bileşikler*, Karadeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları No: 38, s. 197-212, Trabzon.
- İKİZLER, A., 1985. *Heterohalkalı Bileşikler*, Karadeniz Teknik Üniv. Fen-Edebiyat Fak., Yay. No: 38, Trabzon.
- LTER, Z., COŞKUN, M., EROL, İ., 2001, *J. POLYM.Sci., Part A, Polym. Chem.*, Vol. 39 2326-2331
- JAMES, M.R., TE, T.S., 1981. Bleomycin Analogs. Synthesis and Proton NMR Spectral Assignments of Tiazoye Amides Related to Bleomycin A₂, *J. Heterocyclic Chem.*, Vol. 18, pp. 1213.
- JOULE, J.A., SMITH, G.F., 1978. *Heterocyclic Chemistry*, Published by Van Nostrand Reinhold Company Ltd., Molly Millars Lane, Wokingham, Berkshire, England, pp. 303-320.
- KEVIN, T., KANE, M., 1989. *J. Hetrocyclic. Chem.* 26. 1289.
- KOPARIR, M., 1998. *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, BasılmışYüksek lisans semineri, ELAZIĞ
- KOPARIR, M., 1998. *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, BasılmışYüksek lisans Tezi, ELAZIĞ
- KOPARIR, M., SERVİ, S, CANSIZ, A, ACAR, A., 2001. *Russian Journal.of organic Chemistry.*, 37(11). 1542-1548.
- KOPARIR, M., 2000. XIV. Ulusal kimya Kongresi, OK-S36. Diyarbakır.
- MARTIN, W B., CEDRIC, W H., WYNANDJ, V., 1990.*Synthetic.* 20. 15. 2235-2449.
- MİLSTEİN, N., 1968. *J. Hetrocyclic. Chem.* N. 3. C. 337-338.
- NAKAJIMA, T., SUGA, S., SUGITA, J.K., 1969. *Tetrahedron*, No: 8, p. 1807-1816.
- OSKAY, E., 1979. *Denel Organik Kimya*, H.Ü. Yayınları, Ankara.
- PATENT, 1975. İngiliz No: 1.517.562.
- RIGGLE, K., LYNDE-KERNELL, T., and SCHLEMPER, E.O., 1992. *J. Coard Chem.*, Vol. 25, pp 117-125.
- ROGER, E., PIERRE, L.J., PUALETTE, V., ÇERARD, Ç., CHAPAT, J.P., ROBERT, Ç, 1977. *Eur. J. Med. Chem. Tehemther*, 12 (6), p. 50.
- SADIKZADE, S.I., AHMEDOV, M.A., KAZIMOV, S.K. and MUSTAFAYEVA, Z.G., SUEGUN, V.Y., 1977. *J. Org. Chem.*, 13 (11), 2447 (USSR).
- SADIKZADE, S.I., AHMEDOV, M.A., MEMEDOV, G.H., 1973. *J. Org. Chem.*, 9 (1), 66-69 (USSR).
- SADIKZADE, S.I., KURBANOV, S.B., MUSTAFAYEV, D.A.N., 1970. *Azerbaijan S.S.R., C.* 26, No: 5, p. 22-27.

- SARIGINA, I.V., 1951. *J. Org. Chem.*, Vol. 21, No: 7, p. 1273-1276.
- SCHOSCH, A., HERMAN, L., SZEMRO, B., 1925. *Ber*, V. 58, p. 1917-1916.
- SEOK, K., KOOKKOH, Y., HYEAKCHOI, J., 1998. *J.Heterocyclic. Chem.* 35. 177.
- SHAFİEE, A., MAZLOUMİ, A., 1979. *J.Heterocyclic. Chem.* 16, 1563.
- SMİAT, R. A., NATELSON, S., 1931. *J. Am. Chem. Soc.* Vo., 53. P. 3476-3479
- SOLOMONS, T.W.G., 1984. *Organic Chemistry*, University of Sounth Florida.
- STOCK, H. W., HETZHEIN, A., 1987. *Pharmazie*. 42. H. 3.
- SUBBAGH, HIEL., GBAİD, A., 1996. *Eur. J. Met. Chem.* 31.
- TANAKA, K., NOMURA, K., ODA, H., YOSHIDA, S., and MITSUHASHI, K., 1991. *J. Heterocyclic Chem.*, 28, 907.
- TAYLOR, S. K., HOKERMAN, G. H., 1983. *J. Org. Chem.* Vo, 48. P. 2449-2452.
- ÜN, R., 1971. *Organik Kimya II Ders Notları*, İSTANBUL.
- VENKATACHALAM, T.K., SUDBECK, A., 2001. *Bioorganic. Medicinal.Chem istry. Leters.* 11. 523-528.
- WOBİNG, D., 1988. *Liebigs Ann. Chem.* 409-411.
- YOSHIKAWA, H., FUJIMOTO, E., and DOR, K., 1992. *Biosci. Biotech. Biochem.*, 56 (2), 256-260.