



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**ALİFATİK VE AROMATİK TİYOLLER İLE DOYMAMIŞ
POLİHALOJENLİ BİLEŞİKLERDEN YENİ S-SÜBSTİTÜE
BİLEŞİKLERİN SENTEZİ**

Kim. Y. Müh. Hakan BAHAR

**Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

Danışman

Prof. Dr. Cemil İBİŞ

Kasım, 2012

İSTANBUL

Bu çalışma 26/11/ 2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

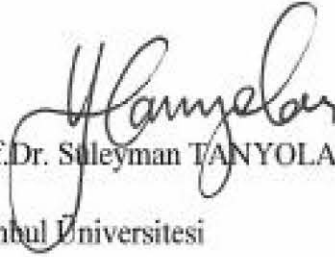


Danışman

Prof.Dr.Cemil İBİŞ

İstanbul Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Süleyman TANYOLAÇ

İstanbul Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr.Mustafa BULUT

Marmara Üniversitesi

Fen-Edebiyat Fakültesi



Prof.Dr. Ahmet AKAR

İstanbul Teknik Üniversitesi

Fen-Edebiyat Fakültesi



Prof.Dr.F.Serpil GÖKSEL

İstanbul Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterlięi'nin 4308 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Öncelikle doktora çalışmamın oluşması ve tamamlanmasında gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli hocam Prof. Dr. Cemil İBİŞ'e en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca bana her türlü konuda yardımcı olan değerli hocam Prof. Dr. F. Serpil GÖKSEL'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve manevi destekleriyle yanımda olan başta Araş. Gör. Dr Sibel ŞAHİNLER AYLA olmak üzere tüm çalışma arkadaşlarıma ve yardımlarını esirgemeyen İleri Analizler Laboratuvarı'ndaki tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Sevgileriyle, destek ve sabırlarıyla her zaman yanımda olan annem ve babama bu zorlu süreçte desteğini hep yanımda hissettiğim sevgili eşim Feryal BAHAR ve kızım Duru BAHAR'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

Kasım, 2012

Hakan BAHAR

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIM.....	3
2.1. KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLER.....	3
2.1.1. Kükürt Elementi	3
2.1.1.1. Kükürtün Nükleofilitesi.....	9
2.1.2. Kükürtlü Bileşiklerin Kullanım Alanları.....	12
2.1.3. Tiyoeterler.....	17
2.1.3.1. Tiyoeterlerin Eldesi	18
2.1.3.2. Tiyoeterlerin Reaksiyonları.....	23
2.1.3.2. Tiyoeterlerin Sülfoksite Sülfonlara Oksidasyonu ...	24
2.1.4. Tiyoller	27
2.1.4.1. Tiyollerin Sentez Yöntemleri.....	32
2.1.4.2. Tiyollerin Reaksiyonları.....	34
2.2. HALOJENLİ BİLEŞİKLER.....	42
2.2.1. Halojenli Bileşikler Hakkında Genel Bilgi	42
2.2.2. Halojenli Bileşiklerin Eldesi..	43
2.2.3. Halojenli Bileşiklerin Reaksiyonları.....	44
2.2.4. Halojenli Bileşiklerin Kullanım Alanları.....	45

2.3. DOYMAMIŞ KONJUGE SİSTEMLER	46
2.3.1. Doymamış Konjuge Sistemler Hakkında Genel Bilgi	46
2.3.2. Doymamış Konjuge Dienlerin Eldesi.....	50
2.3.3. Doymamış Konjuge Dienlerin Reaksiyonları	55
2.4. KÜMÜLE BİLEŞİKLER.....	57
2.4.1. Kümüle Bileşikler Hakkında Genel Bilgi ..	57
2.5. ÇALIŞMADA KULLANILAN BİLEŞİKLER....	60
2.5.1. Trikloretilen.....	60
2.5.2. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-Butadien	61
2.5.3. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-Buten ..	62
2.5.4. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-Buten	63
2.5.5. Benzoil Peroksit.....	63
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	64
3.1. YENİ S-SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİN SENTEZ YÖNTEMLER.....	64
3.1.1. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ile 4-Metoksibenzentiyl'ün reaksiyonu:.....	64
3.1.2. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ile 3-Metoksibenzentiyl'ün reaksiyonu:.....	67
3.1.3. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ile 4-Nitrobenzentiyl'ün reaksiyonu:.....	71
3.1.4. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ile 7-merkpto-4-metil-kumarin'in reaksiyonu:.....	74
3.1.5. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ile 4-Tersiyerbutilbenzentiyl'ün reaksiyonu:.....	78
3.1.6. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ile 3,4-Dimetoksibenzentiyl'ün reaksiyonu:..	81
3.1.7. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ile 4-florbenzentiyl'ün reaksiyonu:.....	84
3.1.8. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ile 4-brombenzentiyl'ün reaksiyonu:.....	87
3.1.9. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien'in ile 4-nitrobenzentiyl'ün reaksiyonu:.....	93
3.1.10. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien'in ile 3,4-dimetoksibenzentiyl'ün reaksiyonu:.....	99
3.1.11. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien'in ile 7-merkpto-4-metil-kumarin'in reaksiyonu:.....	102
3.1.12. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien'in ile 4-metksibenzentiyl'ün reaksiyonu:.....	106
3.1.13. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien'in ile 3-metksibenzentiyl'ün reaksiyonu:.....	109
3.1.14. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien'in ile 4-tersiyerbutilbenzentiyl'ün reaksiyonu:.....	112

3.1.15. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien'in ile 2,4,6-trimetilbenzilmerkaptan'ın reaksiyonu:.....	118
3.1.16. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien'in ile 4-brombenzentiylol'ün reaksiyonu:.....	121
3.1.17. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien'in ile 4-florbenzentiylol'ün reaksiyonu:.....	127
3.1.18. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ile 4-metoksibenzilmerkaptan'ın reaksiyonu:.....	130
3.1.19. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ile 2,5-diklorbenzentiylol'ün reaksiyonu:.....	134
3.1.20. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ile 4-terciyerbutilbenzilmerkaptan'ın reaksiyonu:.....	140
3.1.21. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ile 2,4,6-trimetilbenzilmerkaptan'ın reaksiyonu:.....	143
3.1.22. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ile 2,4,6-trimetilbenzilmerkaptan'ın reaksiyonu:.....	149
3.1.23. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ile 4-(4-sulfonilfenil)benzentiylol'ün reaksiyonu:.....	154
4.BULGULAR.....	158
4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALET VE KİMYASALLAR.....	158
4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ.....	159
4.2.1. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten	159
4.3. ÇALIŞMA YÖNTEMLERİ.....	159
4.3.1. Genel Çalışma Metodu 1:.....	159
4.3.2. Genel Çalışma Metodu 2.....	159
4.3.3. Genel Çalışma Metodu 3:.....	160
4.4.DENEMELER.....	160

4.4.1. <u>1. Deneme</u> :	1,1,4,4-tetrakis(4-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (2).....	160
4.4.2. <u>2. Deneme</u> :	1,1,4,4-tetrakis(3-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (3).....	160
4.4.3. <u>3. Deneme</u> :	1,1,4,4-tetrakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien (4).....	161
4.4.3. <u>4. Deneme</u> :	1,1,4,4-tetrakis(7-sülfanil-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (5).....	161
4.4.5. <u>5. Deneme</u> :	1,1,4,4-tetrakis(4-tertiyerbütülfenilsülfanil)-1,3-butadien (6).....	162
4.4.6. <u>6. Deneme</u> :	4-klor-1,1,4-tris(3,4-dimetoksifenilsülfanil) -1,3-butadien (7).....	162
4.4.7. <u>7. Deneme</u> :	4-klor-1,1,4-tris(4-florfenilsülfanil)-1,3-butadien (8).....	163
4.4.8. <u>8. Deneme</u> :	4-klor-1,1,4-tris(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien (9) ve (10) 1,1,4,4-tetrakis(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien.....	163
4.4.9. <u>9. Deneme</u> :	2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien (12) ve 3-klor- 1,1,2,4,4-pentakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3- butadien(13).....	164
4.4.10. <u>10. Deneme</u> :	2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(3,4-dimetoksifenilsulfonil)-1,3-butadien (14).....	165
4.4.11. <u>11. Deneme</u> :	2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(7-sülfanil-4-metil-kumarinil)-1,3- butadien(15).....	165
4.4.12. <u>12. Deneme</u> :	2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (16).....	166
4.4.13. <u>13. Deneme</u> :	2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(3-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (17).....	166
4.4.14. <u>14. Deneme</u> :	2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-tertiyerbütülfenilsülfanil)-1,3- butadien (18) ve 1,2,3-triklor-1,4,4-tris(4-tertiyerbütülfenilsülfanil)- 1,3-butadien (19).....	167
4.4.15. <u>15. Deneme</u> :	2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(2,4,6-trimetilfenilsülfanil)-1,3-butadien (20).....	168
4.4.16. <u>16. Deneme</u> :	2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien (21) ve 1,2,3,4,4- pentaklor-mono(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien (22).....	168
4.4.17. <u>17. Deneme</u> :	2-klor-1,1,3,4,4-pentakis(4-florfenilsülfanil)-1,3-butadien (23).....	169
4.4.18. <u>18. Deneme</u> :	1,1,2,4-(4-metoksibenzilsülfanil)-1-buten-3-in (25).....	169
4.4.19. <u>19. Deneme</u> :	3,4-diklor-1,1,4-tri(2,5-diklorfenilsüfanil)-1,3-butadien (26) ve 3,4,4-triklor-1,1-di(2,5-diklorfenilsüfanil)-1,3-butadien(27).....	170
4.4.20. <u>20. Deneme</u> :	3-klor-1,1,4-tri(4-tertiyerbütülbenzilsülfanil)-1,3-butadien (28).....	171
4.4.21. <u>21. Deneme</u> :	3-klor-1,1,4-tri(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (29) 3-klor- 1,1,4,4-tetra(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien(30).....	171

4.4.22. <u>22. Deneme</u> : 2-klor-1,1,4-tri(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1-buten-3-in (31)	
3,4,4-triklor-1,1-di(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (32).....	172
4.4.23. <u>23. Deneme</u> : 1,1,2-triklor-4-mono(1,1,2,4-tetraklor-4-(4-sulfonilfenilbenzen2,4,6-	
trimetilbenzilsülfanil)-1-buten-3-in (33).....	173
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	174
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ :.....	179
KAYNAKLAR.....	183
ÖZGEÇMİŞ.....	193

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Volkanik yanardağ ağzında sülfür oluşumu.....	4
Şekil 2.2: Kükürtün elektronegativite ve bağ kuvveti karşılaştırması.....	5
Şekil 2.3: Kristalin sülfür yapısı.....	6
Şekil 2.4: Kükürt elementi kristali.....	7
Şekil 2.5: Kükürtün oksidasyon basamakları ve sülfite, sülfoksit, sülfon yapıları.....	7
Şekil 2.6: Polar protik çözücünde iyonların davranışı.....	9
Şekil 2.7: Polar aprotik çözücünde iyonların davranışı.....	10
Şekil 2.8: S(II)'nin reaksiyonu (R-S-Cl oluşumu ve çifte bağ ile reaksiyonu.....	12
Şekil 2.9: Glutasyon bileşiğinin kanserojen maddenin aktifliğini önlemesi.....	13
Şekil 2.10: Saçın yapısı.....	14
Şekil 2.11: Hardal gazı reaksiyonu.....	15
Şekil 2.12: NaOH varlığında tiyol ve alkil halojenürden tiyoeter eldesi.....	18
Şekil 2.13: Lewisite gazı ve antidotu BAL.....	32
Şekil 2.14: 1,3 butadien bileşiğindeki bitişik p orbitalleri	48
Şekil 2.15: 1,3 butadien bileşiğinin bağ uzunlukları	48
Şekil 2.16: 1,3 butadien moleküler orbitali	49
Şekil 2.17: Konjuge dienlerin konformasyonu	49
Şekil 2.18: 1-buten ve 1,3 butadienin hidrojenlenme ısıları	49
<u>Şekil 3.1: 2 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	<u>65</u>
<u>Şekil 3.2: 2 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	<u>65</u>
<u>Şekil 3.3: 2 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	<u>66</u>
<u>Şekil 3.4: 2 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	<u>66</u>
<u>Şekil 3.5: 2 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	<u>67</u>
<u>Şekil 3.6: 3 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	<u>68</u>
<u>Şekil 3.7: 3 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	<u>69</u>
<u>Şekil 3.8: 3 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	<u>69</u>
<u>Şekil 3.9: 3 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u>	<u>70</u>
<u>Şekil 3.10: 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	<u>70</u>
<u>Şekil 3.11: 4 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u>	<u>71</u>
<u>Şekil 3.12: 4 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	<u>72</u>
<u>Şekil 3.13: 4 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	<u>72</u>
<u>Şekil 3.14: 4 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u>	<u>73</u>
<u>Şekil 3.15: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	<u>73</u>

<u>Şekil 3.16: 5 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u>	75
<u>Şekil 3.17: 5 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	75
<u>Şekil 3.18: 5 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	76
<u>Şekil 3.19: 5 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u>	76
<u>Şekil 3.20: 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....</u>	77
<u>Şekil 3.21: 5 bileşiğinin kloroformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu.....</u>	77
<u>Şekil 3.22: 6 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u>	78
<u>Şekil 3.23: 6 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	79
<u>Şekil 3.24: 6 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	79
<u>Şekil 3.25: 6 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u>	80
<u>Şekil 3.26: 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....</u>	80
<u>Şekil 3.27: 7 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u>	81
<u>Şekil 3.28: 7 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	82
<u>Şekil 3.29: 7 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	82
<u>Şekil 3.30: 7 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u>	83
<u>Şekil 3.31: 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....</u>	83
<u>Şekil 3.32: 8 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u>	84
<u>Şekil 3.33: 8 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	85
<u>Şekil 3.34: 8 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	85
<u>Şekil 3.35: 8 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u>	86
<u>Şekil 3.36: 8 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....</u>	86
<u>Şekil 3.37: 9 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u>	88
<u>Şekil 3.38: 9 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	88
<u>Şekil 3.39: 9 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	89
<u>Şekil 3.40: 9 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u>	89
<u>Şekil 3.41: 9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....</u>	90
<u>Şekil 3.42: 10 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u>	90
<u>Şekil 3.43: 10 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	91
<u>Şekil 3.44: 10 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	91
<u>Şekil 3.45: 10 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u>	92
<u>Şekil 3.46: 10 bileşiğinin UV-Vis spektrum.....</u>	92
<u>Şekil 3.47: 12 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u>	94
<u>Şekil 3.48: 12 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	94
<u>Şekil 3.49: 12 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....</u>	95
<u>Şekil 3.50: 12 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u>	95
<u>Şekil 3.51: 12 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....</u>	96

<u>Şekil 3.52: 13 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	97
<u>Şekil 3.53: 13 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	97
<u>Şekil 3.54: 13 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	98
<u>Şekil 3.55: 13 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	98
<u>Şekil 3.56: 13 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	99
<u>Şekil 3.57: 14 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	100
<u>Şekil 3.58: 14 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	100
<u>Şekil 3.59: 14 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	101
<u>Şekil 3.60: 14 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	101
<u>Şekil 3.61: 14 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	102
<u>Şekil 3.62: 15 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	103
<u>Şekil 3.63: 15 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	103
<u>Şekil 3.64: 15 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	104
<u>Şekil 3.65: 15 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	104
<u>Şekil 3.66: 15 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	105
<u>Şekil 3.67: 5 bileşiğinin kloroformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu</u>	105
<u>Şekil 3.68: 16 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	106
<u>Şekil 3.69: 16 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	107
<u>Şekil 3.70: 16 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	107
<u>Şekil 3.71: 16 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	108
<u>Şekil 3.72: 16 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	108
<u>Şekil 3.73: 17 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	109
<u>Şekil 3.74: 17 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	110
<u>Şekil 3.75: 17 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	110
<u>Şekil 3.76: 17 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	111
<u>Şekil 3.77: 17 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	111
<u>Şekil 3.78: 18 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	113
<u>Şekil 3.79: 18 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	113
<u>Şekil 3.80: 18 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	114
<u>Şekil 3.81: 18 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	114
<u>Şekil 3.82: 18 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	115
<u>Şekil 3.83: 19 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	115
<u>Şekil 3.84: 19 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	116
<u>Şekil 3.85: 19 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	116
<u>Şekil 3.86: 19 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	117
<u>Şekil 3.87: 19 bileşiğinin ESI-MS² spektrumu</u>	117

<u>Şekil 3.88: 19 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	118
<u>Şekil 3.89: 20 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	119
<u>Şekil 3.90: 20 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	119
<u>Şekil 3.91: 20 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	120
<u>Şekil 3.92: 20 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	120
<u>Şekil 3.93: 20 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	121
<u>Şekil 3.94: 21 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	122
<u>Şekil 3.95: 21 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	123
<u>Şekil 3.96: 21 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	123
<u>Şekil 3.97: 21 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	124
<u>Şekil 3.98: 21 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	124
<u>Şekil 3.99: 22 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	125
<u>Şekil 3.100: 22 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	125
<u>Şekil 3.101: 22 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	126
<u>Şekil 3.102: 22 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	126
<u>Şekil 3.103: 22 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	127
<u>Şekil 3.104: 23 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	128
<u>Şekil 3.105: 23 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	128
<u>Şekil 3.106: 23 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	129
<u>Şekil 3.107: 23 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	129
<u>Şekil 3.108: 23 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	130
<u>Şekil 3.109: 25 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	131
<u>Şekil 3.110: 25 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	132
<u>Şekil 3.111: 25 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	132
<u>Şekil 3.112: 25 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	133
<u>Şekil 3.113: 25 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	133
<u>Şekil 3.114: 26 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	135
<u>Şekil 3.115: 26 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	135
<u>Şekil 3.116: 26 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	136
<u>Şekil 3.117: 26 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	136
<u>Şekil 3.118: 26 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	137
<u>Şekil 3.119: 27 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	137
<u>Şekil 3.120: 27 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	138
<u>Şekil 3.121: 27 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	138
<u>Şekil 3.122: 27 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	139
<u>Şekil 3.123: 27 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	139

<u>Sekil 3.124: 28 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	140
<u>Sekil 3.125: 28 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	141
<u>Sekil 3.126: 28 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	141
<u>Sekil 3.127: 28 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	142
<u>Sekil 3.128: 28 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	142
<u>Sekil 3.129: 29 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	144
<u>Sekil 3.130: 29 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	144
<u>Sekil 3.131: 29 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	145
<u>Sekil 3.132: 29 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	145
<u>Sekil 3.133: 29 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	146
<u>Sekil 3.134: 30 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	146
<u>Sekil 3.135: 30 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	147
<u>Sekil 3.136: 30 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	147
<u>Sekil 3.137: 30 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	148
<u>Sekil 3.138: 30 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	148
<u>Sekil 3.139: 31 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	149
<u>Sekil 3.140: 31 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	150
<u>Sekil 3.141: 31 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	150
<u>Sekil 3.142: 31 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	151
<u>Sekil 3.143: 31 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	151
<u>Sekil 3.144: 32 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	152
<u>Sekil 3.145: 32 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	152
<u>Sekil 3.146: 32 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	153
<u>Sekil 3.147: 32 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	153
<u>Sekil 3.148: 32 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	154
<u>Sekil 3.149: 33 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u>	155
<u>Sekil 3.150: 33 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	155
<u>Sekil 3.151: 33 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)</u>	156
<u>Sekil 3.152: 33 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u>	156
<u>Sekil 3.153: 33 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u>	157

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 : Oksijen bileşikleri ve sülfür analogları.....	5
Tablo 2.2 : Kükürt içeren gruplar ve oksidasyon basamakları.....	28
Tablo 2.3 : Bazı Önemli Tiyollerin Fiziksel Özellikleri.....	30
Tablo 2.4 : Bazı Tiyollerin Suda ve 1N NaOH Çözeltisindeki çözünürlükleri (g/l).....	31
Tablo 2.5: Bazı haloalkanların Kaynama Noktaları (K.N, °C) ve dipol momentleri (Db).....	42
Tablo 2.6 : Dienlerin artan kararlılık sırası	47
Tablo 2.7: Elde edilen bazı kümüle yapılara örnekler (İbis C., Roedig A., ve diğ.)....	59

ÖZET

ALİFATİK VE AROMATİK TİYOLLER İLE DOYMAMIŞ POLİHALOJENLİ BİLEŞİKLERDEN YENİ S-SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

Tiyoller ve tiyoeterler organik kimyada başlıca ve önemli fonksiyonel gruplardır. Ayrıca kükürt içeren bileşiklerin biyolojik sistemlerde ve malzeme biliminde önemi bilinmektedir.

Bu çalışmanın ilk aşamasında Trikloroetilenin dibenzoilperoksit varlığında serbest radikaller üzerinden yürüyen dimerizasyonu sonucu 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (**24**) bileşiği elde edildi. Bu bileşikten ve 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien(11) ile 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten(1) kullanılarak yeni bilinmeyen –S sübstitüe bileşikleri elde edildi.

Çalışmanın ikinci safhasında 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten(1) kullanılarak DMF ve organik baz Trietilamin varlığında 3-metoksitiyofenol, 4-metoksitiyofenol, 3,4-dimetoksitiyofenol, 4-nitrotiyofenol, 7-merkapt-4-metil-kumarin, 4-flortiyofenol, 4-bromtiyofenol, 4-terciyerbutiltiyofenol ile reaksiyonlarından yeni tris ve tetrakis –S sübstitüe 2,3,4,5,6,7,8,9,10 bileşikleri sentezlendi.

Çalışmanın üçüncü safhasında 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien(11) kullanılarak DMF ve organik baz Trietilamin varlığında 3-metoksitiyofenol, 4-metoksitiyofenol, 3,4-dimetoksitiyofenol, 4-nitrotiyofenol, 7-merkapt-4-metil-kumarin, 4-flortiyofenol, 4-bromtiyofenol, 4-terciyerbutiltiyofenol, 2,4,6-trimetilbenzilmerkaptan ile reaksiyonlarından yeni mono, tris, tetrakis ve pentakis –S sübstitüe 12,13,14,15,16,17,18,19,20, 21,22,23 bileşikleri sentezlendi.

Çalışmanın dördüncü safhasında 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (**24**) bileşiği kullanılarak NaOH ve EtOH varlığında 4-metoksifenilmetantiyol, 2,5-diklortiyofenol, 4-terciyerbutilbenzilmerkaptan, 2,4,6-trimetilbenzilmerkaptan, 4-(4-sulfonilfenil)benzentiylol ile reaksiyonlarından yeni mono, bis, tris, tetrakis –S sübstitüe 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 bileşikleri sentezlendi.

Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları mikroanaliz, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, spektroskopi teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

SUMMARY

THE SYNTHESIS OF NEW S-SUBSTITUTED COMPOUNDS FROM ALIPHATIC AND AROMATIC THIOLS WITH UNSATURATED POLIHALOGENATED COMPOUNDS

Thiols and thioethers are fundamental and important functional groups in organic chemistry. Also, the importance of sulfur-containing compounds in biological systems and material science is known.

In this work, firstly 1,1,3,3,4,4-hexachloro-1-butene (**24**) compound was synthesized from the trichloroethylene's free radical dimerization with dibenzoylperoxide. This compound, and 1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-butadiene (11) and 1,1,3,4,4,4-Hexachloro-1-butene (1) through use of a new unknown - S substituted compounds were obtained.

New tris and tetrakis-S substituent 2,3,4,5,6,7,8,9,10 compounds were synthesized in the second stage of the work in the presence of DMF an organic base of triethylamine, reactions with the 1,1,3,4,4,4-Hexachloro-1-butene (1) through use, with 3-methoxythiophenol 4-methoxythiophenol, 3,4-dimethoxythiophenol, 4-nitrothiophenol, 7 - mercapto-4-methyl-coumarin, 4-fluorothiophenol, 4-bromothiophenol, 4-tert-butylthiophenol

New tris and tetrakis-S substituent 12,13,14,15,16,17,18,19,20, 21,22,23 compounds were synthesized. In the third stage of the work in the presence of DMF an organic base of triethylamine, reactions with the 1,1,3,4,4,4-Hexachloro-1-butene (1) through use with 3-methoxythiophenol 4-methoxythiophenol, 3,4-dimethoxythiophenol, 4-nitrothiophenol, 7 - mercapto-4-methyl-coumarin, 4-fluorothiophenol, 4-bromothiophenol, 4-tert-butylthiophenol, 2,4,6-trimethylbenzylmercaptan

New mono, bis, tris, tetrakis-S substituent 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 were synthesized in the fourth stage of the work in the presence of EtOH and NaOH reactions with the 1,1,3,3,4,4-Hexachloro-1-butene (24) through use with 4-methoxyphenylmethanethiol, 2,5-dichlorothiophenol, 4-tert-butylbenzylmercaptan, 2,4,6-trimethylbenzylmercaptan 4 - (4-sulfonylphenyl) benzenethiol reactions to, compounds.

The structures of these newly synthesized compounds were characterized by using microanalyses, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, spectroscopy

1.GİRİŞ

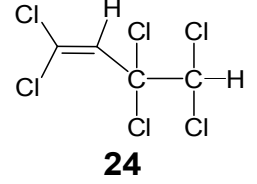
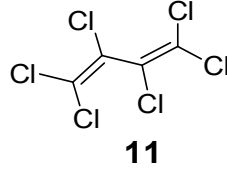
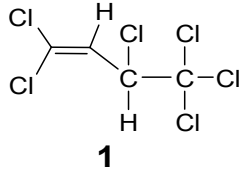
-SH grubu -OH grubundan daha az bazik bir güce sahiptir, proton gevşekliliğinde -OH grubundan daha fazladır. -SH grubu -OH grubundan daha güçlü bir nükleofildir ve bu durum tiyollerin halojenli organik bileşiklerle reaksiyonunu kolaylaştırır. Son yıllarda tiyosübstitüe bileşiklerinin sentezinde artış görülmektedir. Polihalojenli butadien bileşikleri de içerdikleri butadienil iskeletinden ötürü -S, -O, -N, -O,S, -N,S, gibi nükleofillerle sübstitüe butadien bileşikleri verirler.[91] Tiyollerin heksaklorbuten, pentaklor- ve perklor- 1,3- dienlerle reaksiyonlarından reaksiyon ortamına göre bis-, tris-, tetrakis(tiy) sübstitüe dien, trien ve butenin yapısındaki bileşikler sentezlenmiştir. [6-14]

Yapısında kükürt içeren bileşiklerden pekçok alanda faydalanılmaktadır. Örneğin: arilsülfidlerden Diyabet, Alzheimer ve Parkinson hastalıklarının tedavisi için kullanılan ilaçlarda [1], busulfan bileşiğinden kanser tedavisinde [2], haloalkilsülfon [3], karbosülfan [4], ve metiyokarb [4] gibi bileşiklerin antifungal (mantar öldürücü) veya insektisid (böcek öldürücü) özelliklerinden, poli(1,4-fenilen sülfid)'den elektrik/elektronik, uçak ve havacılık endüstrisinde [5], bazı yüksek oranda kükürt içeren bileşiklerin malzeme bilimi, nanokimya ve biyokimya gibi alanlardaki uygulamaları [6] vardır.

Dienler ve polienler malzeme bilimi, biyoloji ve organik sentezlerde önemli rol oynamaktadır [7]. Literatürde pek çok mono-, bis-, tris-, tetrakis-, pentakis-tiyosübstitüe dien bileşiği mevcuttur [6, 8-10]. Ayrıca bu tür bazı bileşiklerin biyolojik aktivite özelliğine sahip olduğu bilinmektedir (U.S Patent 3021370, Diamond Alkali Company).

Polihalojenli 1,3-butadien ve polihalojenli buten bileşiklerinin (1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten, 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ve 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien gibi) tiyoller ile reaksiyon şartlarına göre mono-, bis-, tris-, tetrakis- tiyosüstitüe butadien, butenin veya butatrien yapısına sahip tiyoeterler oluşturduğu bilinmektedir [8-10, 13,14]. Özellikle heterosiklik grup taşıyan tiyoeterler farmakolojik olarak önemli bileşiklerdir [15]. Ayrıca C-S bağının oluşumu biyolojik ve farmastatik etkili pekçok ara veya asıl ürünlerin sentezinde en önemli reaksiyonlardan biridir [16].

Bu tez çalışmasında 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten **1**, 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien **11** ve 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten **24** bileşikleri başlangıç maddeleri olarak kullanılmıştır.



1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten **1** ve 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien **11** bileşikleri dimetilformamid ve organik baz olarak kullanılan trietilamin ile oda sıcaklığında aromatik tiyoller ile reaksiyona sokularak yeni –S süstitüe mono, tris, tetrakis, pentakis butadien bileşikler sentezlendi. Yine 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten **24** bileşiği kullanılarak etanol ve sodyum hidroksit ortamında tiyoller ile reaksiyona sokularak yeni –S süstitüe bis, tris, tetrakis butenin ve butadien bileşikler sentezlendi. Sentezlenen tüm bileşikler kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemi ile saflaştırıldıktan sonra elementel analiz, FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS, gibi spektroskopik yöntemler ile karakterize edildi.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLER

2.1.1. Kükürt Elementi

Kükürt en az 4000 yıldır bilinen [17], tatsız, kokusuz [17, 18] açık sarı renkli [17] ısıyı ve elektriği iyi iletmeyen bir katıdır. Sıcak suya bir parça kükürt atıldığında hafif çatırtılar çıkartır. Isıtıldığında 113 derecede eriyerek açık sarı bir sıvıya dönüşür. Bu sıvı daha yüksek sıcaklıkta ağdalı bir kıvama ulaşarak esmerleşir. 220 dereceye doğru karararak akışkanlığını yitirir. Suda çözünmez, benzende az miktarda çözünür ve en iyi çözücüsü karbon sülfürdür.

Kükürdün kimyasal bir element olduğu 1777'de Lavoisier tarafından ortaya atılmış, 1810'a doğru Gay Lussac ile Thenard tarafından deneysel olarak doğrulanmıştır. Kükürdün Latince'si "sulfur" dır; sülfat, sülfite, sülfür gibi isimler buradan ileri gelir. "tio" ön ekinin kaynağı ise Eski Yunanca'dır. Kükürt kokusuz olmasına karşın diğer elementlerle bileşiminde genellikle kötü kokuludur [18].

Yerkabuğunun toplam elementel kütleinde bulunma oranı onbeşinci sırada [17, 18] olan (0.06%) kükürt insan vücudunda ise en çok bulunan [18] ilk on element arasındadır (0.26%). Ayrıca bitki ve hayvan dokularında da bulunmaktadır [17]. Elementel kükürt doğada sıcak kaynak suyu alanlarında ve volkanik bölgelerde [17] bulunur. Neredeyse saf halde elementel kükürt Amerika'nın körfez kıyısında, Polonya ve Sicilya'da çıkarılmaktadır [18]. Çoğunlukla metallere birleşmiş olarak görülür; demir, bakır, kurşun, ve çinko sülfürler, bu metallerin en önemli cevherleridir. Doğada saf element halinde ya da sülfat mineralleri ve sülfite olarak bulunur. Yaşam için vazgeçilmez bir elementtir. Pekçok aminoasidin yapısında bulunur.

Kükürt ticari olarak yeraltından Frasch prosesi¹ [17] ile veya rafine ham petrolün yan ürünü olarak elde edilebilir.

Ticari kullanımı daha çok gübre üretiminde olmakla birlikte barut, kibrit, böcek ve mantar öldürücü olarak da kullanılır. Ham kükürdün büyük bölümü, kükürt dioksit gazı, sülfürik asit, karbon sülfür, tiyosülfat üretiminde kullanılır. Arı kükürt, kara barut ve havai fişeklerin bileşimine girer. Kükürttten ayrıca kibrit yapımında, kauçuğun kükürtlenmesinde, ebonit üretiminde yararlanılır. Ayrıca bazı deri hastalıklarının tedavisinde kullanılan pomat ve şampuanların hazırlanmasında kükürttten yararlanıldığını özellikle belirtmek gerekir. Kükürt, hem dahilen hem de haricen kullanılan bir halk ilacıdır. Uyuz ve egzamada mangal külüyle karıştırılan kükürt, zeytin yağıyla pomat yapılarak hastalıklı bölgeye sürülür. Yanıklarda bir miktar kükürt kireçle karıştırılıp pomat haline getirilerek deriye sürülür. Anadolu'nun bazı yörelerinde hayvan uyuzunda ve hayvanların mide bağırsak parazitlerini düşürmek içinde dahilen kükürt kullanılır.

Şekil 2.1'de volkanik yanardağ ağzında oluşan sülfür resmedilmiştir [19].



Şekil 2.1: Volkanik yanardağ ağzında sülfür oluşumu

Kükürt, atom numarası 16 olan “S” sembolü ile gösterilen bir ametaldir.[20] Suda çözünmez. Kükürt, periyodik tabloda oksijenin altında bulunduğu için elektronik konfigürasyonu oksijeninkine benzer. Böylece kükürt, oksijenin bulunduğu pek çok moleküle analog olan bileşikler oluşturabilir.

¹ Frasch prosesi yeraltındaki kükürtün borular kullanılarak yüksek sıcaklıkta eritilip basıçlı hava ile yeraltından yeryüzüne çıkarılmasıdır [17].

Tablo 2.1 : Oksijen bileşikleri ve sülfür analogları

<i>Oksijen Bileşikleri</i>	<i>Sülfür Bileşikleri</i>
Na ₂ O (sodyum oksit)	Na ₂ S (sodyum sülfid)
H ₂ O (su)	H ₂ S (hidrojen sülfid)
O ₃ (ozon)	SO ₂ (sülfür dioksit)
CO ₂ (karbon dioksit)	CS ₂ (karbon disülfid)
OCN ⁻ (siyanat)	SCN ⁻ (tiyosiyanat)
OC(NH ₂) ₂ (üre)	SC(NH ₂) ₂ (tiyoüre)

Oksijen atomunun yerine kükürt atomunun bulunduğu moleküllerde “tiyo” ön eki kullanılır. Örneğin tiyosiyanat (SCN⁻) iyonu, (OCN⁻) siyanat iyonunun sülfür içeren analogudur.

Temelde kükürt ve oksijen kimyasında dört farklı özellik dikkat çekicidir.

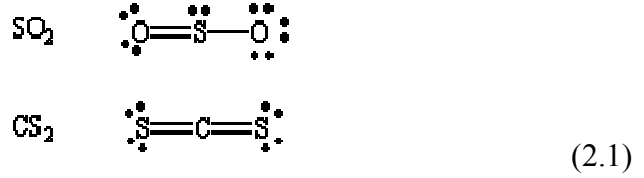
1. O=O çifte bağı, S=S çifte bağına göre daha güçlüdür. [20]
2. S-S tek bağı, O-O tek bağına göre iki kat daha güçlüdür. [20]
3. Sülfür (EN=2,58), oksijenden (EN=3,44) daha az elektronegatifdir.[17, 20]
4. Sülfür valens kabuğunu sekiz elektron tutacak şekilde genişletebilir. Fakat bu özellik oksijende bulunmaz. Kükürt atomunun çapı oksijen atomundan % 60 daha geniştir.

$$\text{Kükürtün Kovalent Çapı} / \text{Oksijenin kovalent çapı} = 0,104 \text{ nm} / 0,066 \text{ nm} = 1,58$$

	C	N	O	F						
Elektronegativite	2.5	3.0	3.5	4.0	Bağ	C-C	C-S	C-H	S-H	S-S
	Si	P	S	Cl						
Elektronegativite	1.8	2.1	2.5	3.0	kJmol ⁻¹	376	362	418	349	301

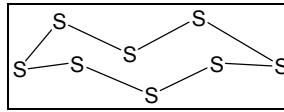
Şekil 2.2: Kükürtün elektronegativite ve bağ kuvveti karşılaştırması

Sonuç olarak , kükürt atomları için bağ oluşturacak yakınlığa gelmek daha zordur. S=S çifte bağı, O=O çifte bağından daha zayıftır. S-S ve S-halojen bağlarını içeren bileşikler kararlı ve izole edilebilen bileşiklerdir oysaki O-halojen ve O-O bileşikleri kararsız ve çoğunlukla patlayıcıdır [20]. Sülfürün oksijen ve karbon atomu ile yaptığı çifte bağlardan oluşan moleküler SO₂ ve CS₂ dir.



Bu bağlar oksijen ekivalentindeki O₃ ve CO₂'deki bağlara nazaran çok daha zayıf bağlardır. C=S bağı için entalpi değeri 477 KJ/mol iken, C=O çifte bağı için 745 KJ/mol'dür.

Elementel oksijen “O₂”, iki çift elektronun herbir atom tarafından paylaşılarak valens elektronlarının oktete tamamlanmasıyla oluşur. Kükürt güçlü S=S çifte bağı oluşturamadığından elementel kükürt çoğunlukla siklik “S₈” molekülünden oluşur. Burada iki komşu atom bir tek bağı oluşturacak şekilde oktetlerini tamamlarlar. [20] S₈ molekülü birden fazla kristal şeklinde bulunabilir. En kararlı formu volkan yakınlarından bulunan ortorombik kristal şeklindedir. Eğer bu kristal eriyene kadar ısıtılıp tekrar soğutulursa S₈ molekülünün monoklinik kristalinden oluşan allotrop kükürt şekli açığa çıkar. Bu monoklinik kristal zamanla daha stabil olan ortorombik yapıya dönüşür. Bu yapı aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.3: Kristalin sülfür yapısı



Şekil 2.4: Kükürt elementi kristali

Kükürt dış kabuğunda 6 elektron bulunan ve değişik oksidasyon basamaklarına (2, 4 ve 6) sahip bir atomdur [20]: Kükürt atomu sülfid (tiyoeter) yapısında 2 paylaşılmamış elektron çifti (lone pair) içerir, sülfoksit yapısında bu paylaşılmamış elektron çiftlerinden biri oksijen atomu ile bağ yapmakta kullanılır, sülfon yapısında ise bu elektron çiftlerinin her ikisini de oksijenle bağ yapmak için kullanmaktadır [20] (Şekil 2.5).

Oksidasyon basamağı	S(II)	S(IV)	S(VI)
Örnek	S^{2-} , RS^- , R_2S	$R_2S=O$, SF_4	R_2SO_2 , SF_6
Sülfid	Sülfoksit	Sülfon	Sülfon

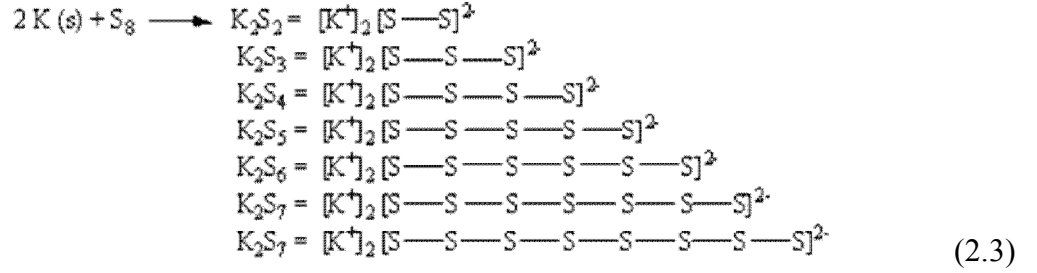
Şekil 2.5: Kükürtün oksidasyon basamakları ve sülfid, sülfoksit, sülfon yapıları

Diğer likitlere göre kükürt elementinin viskozitesi polimer zincirlerinin oluşması nedeniyle ısıtıldıkça artar.

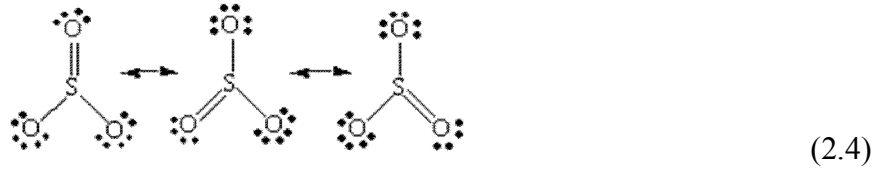
Kükürt aktif bir metalle reaksiyona girdiğinde sülfid iyonu (S^{2-}) oluşur.



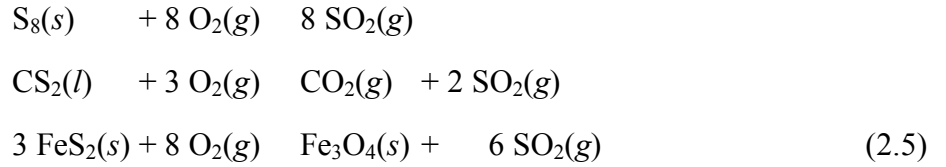
Bunun haricinde farklı kükürt atomu içeren -2 değerlikli polisülfid iyonları da oluşur.



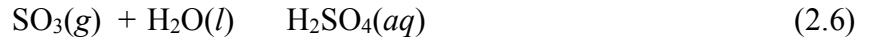
Kükürt atomu, oksijenle SO_2 ve SO_3 vermek üzere reaksiyona girer.



Pratikte kükürtün ya da kükürt bileşiklerinin yanması SO_2 verir.



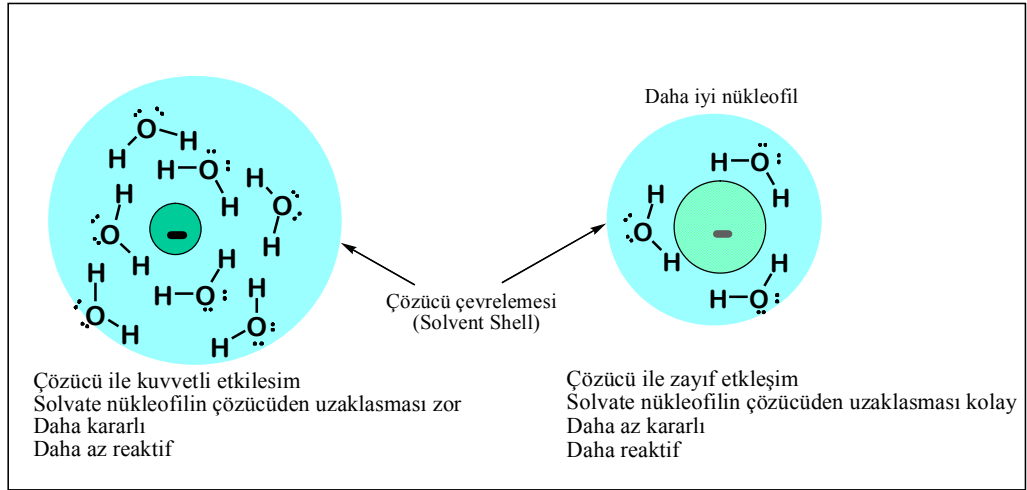
SO_2 'den SO_3 oluşumu oldukça yavaştır. Reaksiyon hızı uygun bir katalizör yardımıyla artırılabilir. Sanayide her yıl oldukça fazla miktarda SO_2 üretilir ve SO_3 'e çevirilir. SO_3 'de sülfirik asit (H_2SO_4) üretiminde kullanılır. Teoride sülfirik asit SO_3 gazını suda çözmekle elde edilebilir.



Reaksiyon gerçekleşirken reaksiyon ortamına su ilave edilir. Bunun amacı çözelti konsantrasyonunu ağırlıkça %96-98 H_2SO_4 aralığında tutmaktır. Sülfirik asit önemli bir endüstriyel kimyasaldır. Yıllık üretilen H_2SO_4 ün %50'den fazlası suni gübre üretiminde kullanılır. Geri kalanları ise kağıt, sentetik ip ve tekstilleri, insektisitler, deterjanlar, katkı maddeleri, boyalar, ilaçlar, antifriz, sentetik kauçuk, matbaa kimyasalları, fotoğraf filmleri, otomobil pilleri, magnezyum, Al, Fe ve çelik üretimine kullanılır.

2.1.1.1. Kükürtün Nükleofilitesi

Periyodik cetvelde aynı grupta aşağıya doğru ilerledikçe nükleofiliklik artar [22]. Böylece sülfür bileşikleri oksijen analoglarından daha iyi nükleofildir, benzer şekilde halojenürler için nükleofiliklik sırası $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ şeklindedir [22]. Ancak bu sıralamalar kullanılan çözücüye bağlıdır: Örneğin metanol, etanol, su gibi protik polar çözücülerde I^- iyonu Cl^- iyonundan daha büyük olduğu için (periyodik cetvelde aşağı doğru ilerledikçe atom çapı artar) çözücü çevrelemesi (solvent shell) daha küçüktür (daha az solvate), dolayısıyla I^- 'nin çözücü ile etkileşimi Cl^- 'nin çözücü ile olan etkileşiminden daha zayıf olduğundan çözücünden uzaklaşması kolaydır ve daha reaktiftir. Böylece protik çözümlerde büyük iyonlar küçük iyonlara göre daha az solvate olur iken daha iyi nükleofildirler [22-23] (Şekil 2.5, [23]) bu nedenle polar protik çözücülerde nükleofilik sıra periyodik cetvelde aynı grupta aşağıya doğru artar: halojenler için $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ ve benzer şekilde sülfür nükleofili $>$ oksijen nükleofili [22, 24].

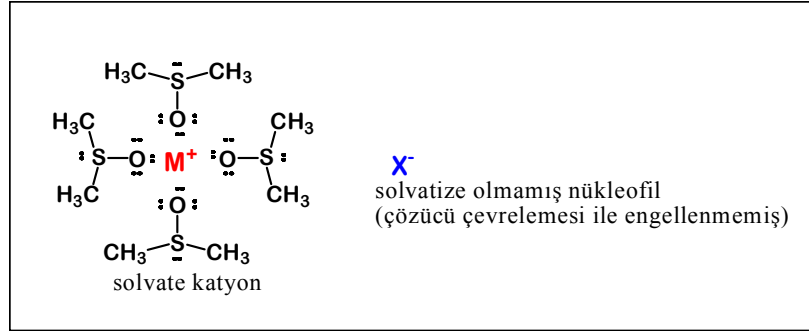


Şekil 2.6: Polar protik çözücülerde iyonların davranışı

Dimetilsülfoksit, dimetilformamid, aseton, asetonitril gibi polar aprotik² çözücülerde ise nükleofilite sırası protik çözücülerdekinin tersidir. Örneğin DMSO içinde nükleofilite sırası $I^- < Br^- < Cl^- < CH_3S^- < CH_3^-$ şeklindedir [24]; çünkü aprotik çözücüler sadece katyonları solvate ettikleri için anyonlar çözücü çevrelemesi ile (solvent shell) engellenmezler [23] yani anyonlar bir bakıma çıplaktır (naked) [24, 25] (Şekil 2.6, [23])

² aprotik çözücüler S-H, O-H, N-H gibi bağlar içermezler, hidrojen bağı oluşturmazlar. Sadece katyonları solvate ederler, anyonları solvate etmezler.

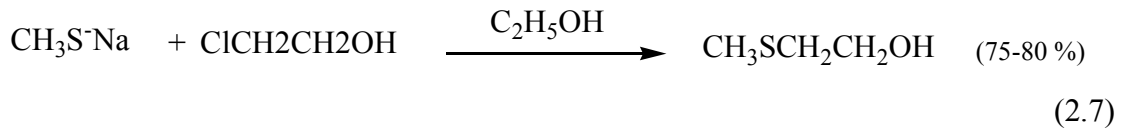
böylece tüm nükleofiller aprotik çözücülerde protik³ çözücülere göre daha reaktiftir [25]. Genellikle polar protik çözücüler için zayıf nükleofilik (F^- , RCO_2^- gibi) söz konusu olduğunda bunların yerine polar aprotik çözücüler kullanılır [25].



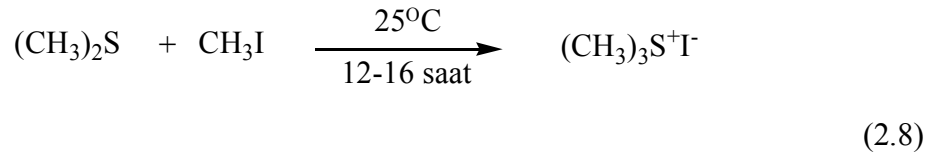
Şekil 2.7: Polar aprotik çözücünde iyonların davranışı

Kükürtlü bileşikler oksijen analoglarından daha iyi nükleofil olmaları nedeni ile pekçok durumda oksijen analoglarına göre daha hızlı ve kolay reaksiyona girer [22].

Tiyollerden ($R-SH$) türeyen anyonlar iyi nükleofillerdir ve halojenürler ile kolaylıkla alkillenebilirler [26].

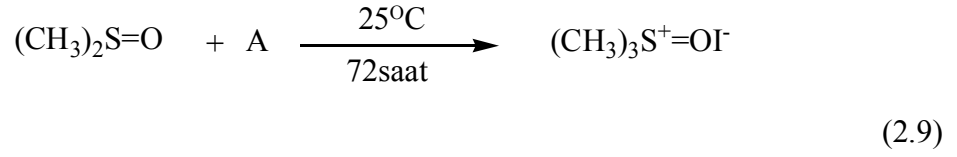


Aynı zamanda nötral kükürt bileşikleri de iyi nükleofillerdir. Sülfidler ve tiyoamitler metiliyodür ile kolaylıkla tuzlarını oluştururlar [26].

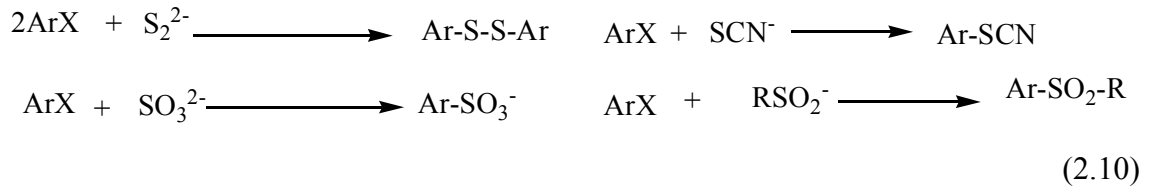


Yapısındaki oksijen sebebi ile nükleofilitesi azalmasına rağmen sülfoksit de metil iyodür ile alkillenebilir. Oluşan sülfoksinyum tuzları sentetik uygulamalar için kullanışlıdır.

³ protik çözücüler hidrojen bağı oluşturabilir, katyonların ve anyonların her ikisinin de solvatize edebilirler [23].



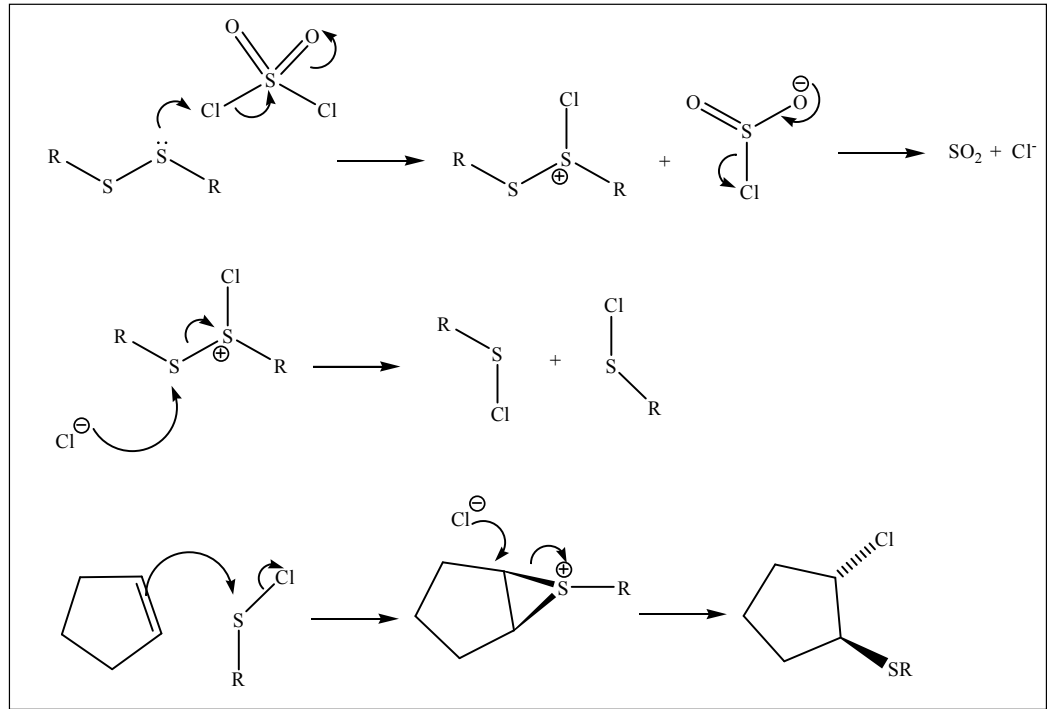
Diğer sülfür nükleofilleri aktive edilmiş aril halajenürler ile reaksiyona girebilirler [22].



S(II) bileşikleri yüksek enerjili bağlı olmayan-paylaşılmamış elektron çiftlerine sahip olmaları nedeniyle beklenildiği gibi iyi nükleofildirler. Ancak S(II) oksidasyon basamağındaki sülfür iyi bir nükleofil olduğu gibi aynı zamanda iyi bir elektrofildir [20]. Bu durum daha yüksek oksidasyon basamakları içinde geçerlidir (kükürtteki pozitif yük arttıkça daha sert elektrofил olma özelliği).

Şekil 2.8’de gösterildiği gibi RSCl bileşiği, disülfid ve sülfiril klorür (SO_2Cl_2) den kolaylıkla elde edilebilir [20];

- S(VI) klorid elektrofил Cl atomlarına sahiptir ve nükleofил disülfid saldırısı ile RSCl ve SO_2 oluşturur.
- Sülfonyum tuzundaki S atomuna klor saldırısı ile iki RSCl oluşur. Böylece orijinal disülfitten iki RSCl oluşmuştur.
- R-S-Cl iyi yumuşak (soft) bir elektrofилdir (özellikle alkenler için), böylece S(II)’nin iyi bir nükleofil olduğu gibi iyi bir elektrofил olduğunda görmekteyiz.



Şekil 2.8: S(II)'nin reaksiyonu (R-S-Cl oluşumu ve çifte bağ ile reaksiyonu

2.1.2. Kükürtlü Bileşiklerin Kullanım Alanları

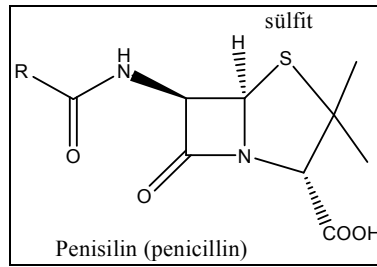
Eczacılık, kimya sanayi, petrokimya, şarapçılık, dokuma sanayi (renk giderme özelliğinden), kara barut ve havai fişek yapımı, kibrit ve kauçuk yapımı gibi bir çok alanda kükürt içeren bileşikler kullanılmaktadır.

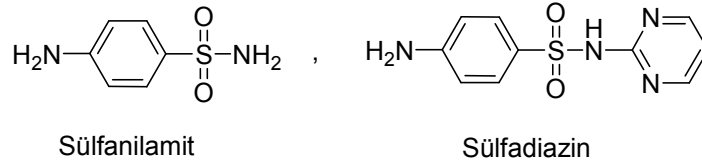
Kükürt içeren bileşiklerin kullanımına örnekler;

- Birçok hastalığın tedavisinde uygulanan ilaçların yapılarında kükürt bulunmaktadır; örneğin lepra⁴ hastalığı için dapsone ilacı [20], artrit (arthritis)⁵ tedavisinde Feldene ilacı [20] yapılarında kükürt içermektedir.
- Penisilin (penicillin) yapısında kükürt içeren kuvvetli bir antibiyotiktir [20].

⁴ Cüzzam hastalığı (leprosy) mikobakterium lepra (Mycobacterium leprae) tarafından oluşturulan bir hastalıktır.

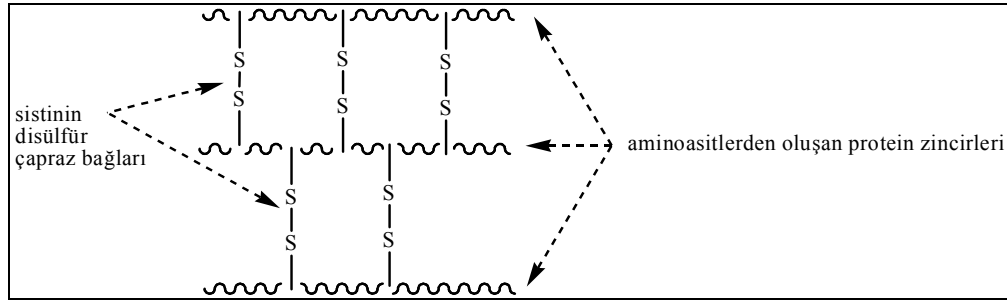
⁵ Artrit: eklemleri ve kemikleri etkileyen bazı ağrılı rahatsızlıkları tanımlamak için kullanılan bir terimdir.





(2.12)

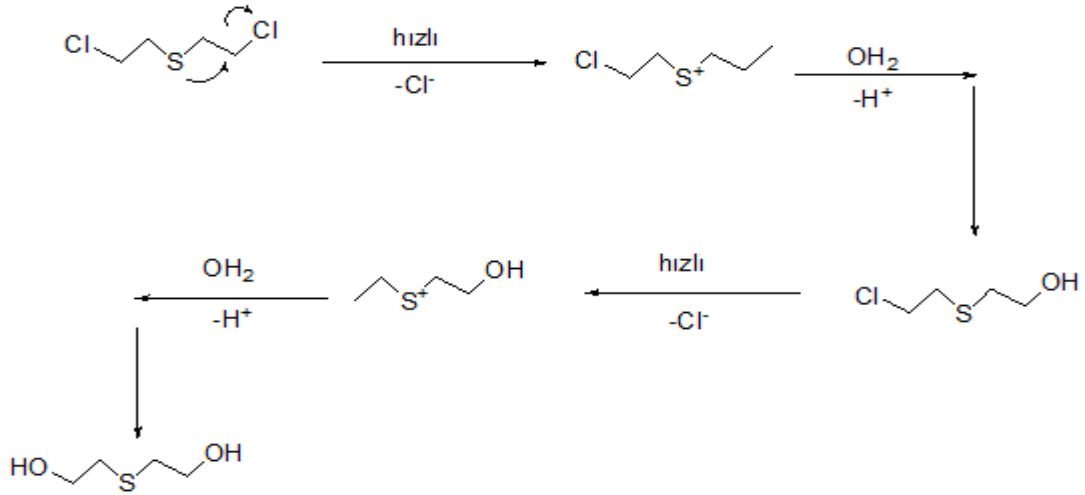
- Busulfan, kanser tedavisinde kullanılan bir alkil sulfonattır [2].
- Sülfoksitler ilaçların sentezinde kullanılan yararlı sentetik ara ürünlerdir [29].
- Saç keratin adı verilen ipliksi yapıda bir protein olup yapısında kükürtlü bir aminoasit olan sistin içerir [28]. Saçın dalgalı veya düz olması disülfür bağlarının yükseltgenmiş yada indirgenmiş olmasındandır. Saç ilk önce, S-S bağlarını kopararak sülfürlerin her birini –SH grupları haline dönüştüren indirgen ile muamele edilir. Bu sırada uzun protein zincirleri arasındaki çapraz bağlar kırılır. İndirgenmiş hale gelen saç artık dalgalı yada düz istenen şekle sokulabilir. Son olarak indirgenmiş ve yeniden düzenlenmiş saç, yeniden disülfür bağlarını oluşturmak üzere bir yükseltgenle muamele edilir. Oluşan yeni disülfür bağları artık önceki başlangıç konumlarında değildir ve saç, ona verilen yeni şeklinde korunur [28]. Şekil 2.9’da saçın şematik yapısı gösterilmektedir [28].



Şekil 2.10: Saçın yapısı

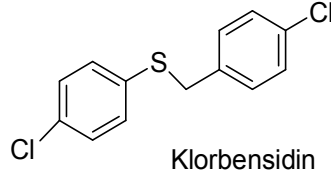
- Polimer zincirlerinin kükürt ile çapraz bağlanması sonucu (vulkanizasyon) elde edilen malzemeler (lastik gibi) geniş kullanım alanı bulmaktadır.
- Hardal gazı (Mustard gas), I. Dünya Savaşı’nda aerosol formunda savaş gazı olarak kullanılmış olan yüksek kaynama noktalı bir sıvıdır [30]. HCl ve diol vermek üzere hızlı bir şekilde hidroliz olur ve saldıdığı HCl askerlerin akciğerlerine nüfuz ederek onların

ölümüne yol açmıştır (Şekil 2.11, [30]). Hardal gazının hızlı hidrolizi komşu grup etkisi ile kükürt atomundaki bağa katılmamış serbest elektron çifti sebebiyledir.



Şekil 2.11: Hardal gazı reaksiyonu

- Klorbensidin keneleri (ticks) ve akarları (mites) öldürmek için kullanılmaktadır [20].

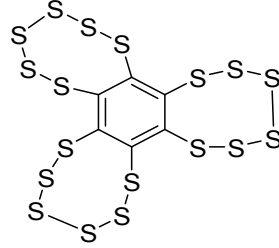


(2.13)

- Böcek öldürücü (insecticide) özelliğe sahip olan karbosulfan ($C_{20}H_{32}N_2O_3S$) pamuk, şeker pancarı, patates, pirinç, mısır, meyve, sebze ve kahve yetiştirmede haşereleri kontrol etmek için kullanılır [4].
- Böcek öldürücü olan metiyokarb ($C_{11}H_{15}NO_2S$) ekinde ki sümüklü böcek, salyangoz ve böceklerin kontrollünde kullanılır. Metiyokarb ayrıca tohum-muamelede kullanılmaktadır [4].
- Sülfatlar tarımsal insektisitler (böcek öldürücü) olarak ve suda alglerin öldürülmesinde kullanılmaktadır [18].

- Tetrazoller ve onların sülfidlerinin yapıları pek çok ilaç için (sartanes, β -lactam antibiyotikleri gibi) önemlidir. Onların yapılarında yapılan çeşitli modifikasyonlar farklı fizikokimyasal özelliklere, farklı farmakodinamik ve farmakokinetik özelliklere sahip bileşikler oluşturmak için kullanılabilir [31].
- Arilsülfidler diyabet, Alzheimer ve Parkinson hastalıklarının tedavisinde yaygın olarak kullanılan pekçok ilaçta işlevsel olarak bulunmaktadır [1].
- Haloalkil sülfonlar bitki öldürücü (herbicidal), bakteri öldürücü (bactericidal), antifungal ve böcek öldürücü gibi biyolojik özelliklere sahiptirler [3].
- Kükürt içeren organik florlu bileşikler çoğunlukla sahip oldukları biyooaktiviteleri sebebi ile farmasotik ve zirai alanda dikkat çekici bileşiklerdir [32].
- Kükürt saf halde iken mantar öldürücü ilaç (fungicide) olarak kullanılabilir [18].
- Yapılan bir çalışmada [33] K3 vitaminine analog yapısında kükürt içeren (tiyoeter yapısında) bazı bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin bazı tümör hücrelerine karşı güçlü bir inhibitör etki gösterdiği belirlenmiştir.
- Gaz kaçağının anlaşılabilmesi için, çok az miktarda tiyoller likit petrol gazı (LPG) [34] ve doğal gaza [18, 34] katılmaktadır.
- 1960'larda endüstriyel araştırmalar heksakis(alkiltiyo)benzen ve heksakis(ariltiyo)benzen'in biyosit özelliklerinin ilk uygulamalarına yol göstermiştir [35]. 1967'de "heksakis tiyoeterler" adıyla herbisit, insektisit, makine yağı için katkıları, boyar maddelerde ara ürünler ve biyolojik aktif maddeler olarak patent alınmıştır.
- Poliarilen eterler yüksek sıcaklık termoplastiklerinin (bunlar termal ve boyutsal kararlılığa sahip iyi mekaniksel özellikleri içerir) önemli bir sınıfını oluştururlar. Poliarilen tiyoeterler ise poliarilen eterlerin özellikleri ile kıyaslanabilir özelliklere sahiptir, ayrıca tiyoeter bağları sebebi ile daha yüksek refraktif indeksine sahiptir [36].

- Yüksek kapasiteli bataryalar elektrod-aktif (yeterli iyonik iletkenlik, yüksek dönüşümlü redoks prosesi ve çok iyi termal ve kimyasal kararlılık gösteren) maddelere gereksinim duyar. Bu bakımdan bazı şirketler katod-aktif malzemeler için organosülfür türlerini geliştirmiştir [35]: Örneğin, persülfürlü benzen türevlerinden katod-aktif malzemeler olarak yararlanılmaktadır, bu bileşik (2.8) sülfür ve heksabrombenzenden amonyak varlığında kolaylıkla hazırlanabilir.



(2.14)

- Yüksek oranda kükürt içeren bileşikler pek çok alanda önemli rol oynamaları sebebiyle günümüzde oldukça dikkat çekicidirler (malzeme bilimi, supramoleküler kimya, polimer kimyası, nanokimya ve biyokimya gibi) [6]. Malzeme kimyasında persülfürlü bileşikler elektronik iletken, organik ferromagnet, tek-molekül magnetleri, multivalent-iletken ve magnetik materyal, elektron-alıcı supramoleküller, optik materyaller olarak kullanılmaktadır [6].

Sülfür ligandları ile persübsitü aromatik zincirler (tiyoeter yapısında) kimya alanında merak uyandıran bileşiklerdir [35]: teorik, mekaniğe ait, supramoleküler, fotofiziksel ve sentetik açıdan ilgi çekici fiziksel organik özellikleri (redoks potansiyeli, UV/Vis absorpsiyon, iletkenlik, likit kristallik vb) sebebi ile önemlidirler

2.1.3. Tiyoeteler

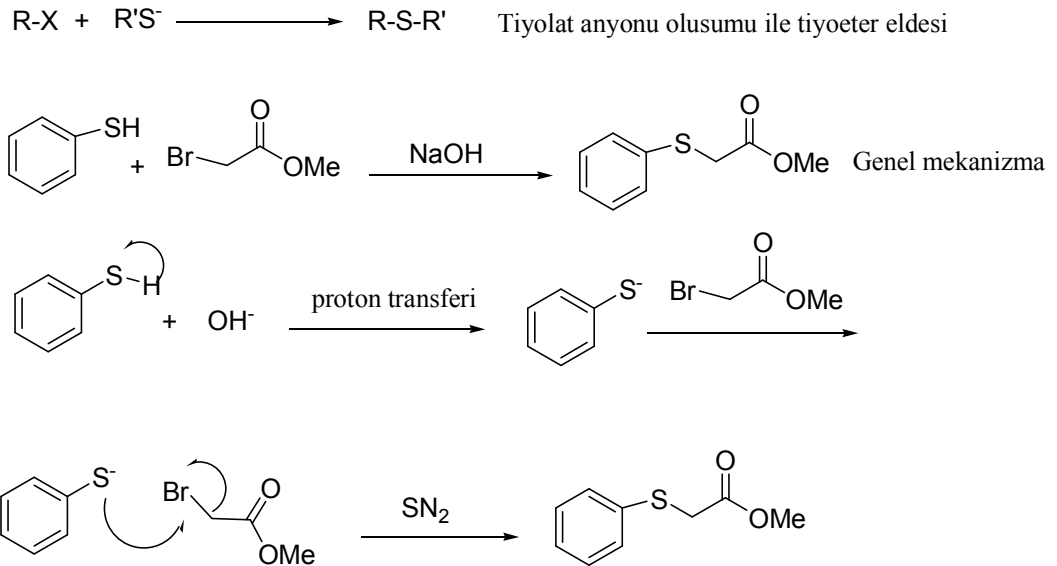
Tiyoeterler sülfidler olarakta adlandırılabilir [37]. Tiyoeterler eterlerin oksijen yerine kükürt geçmiş benzerleridir [34]. Genel formülleri $R-S-R'$ şeklindedir. Tiyoeterler suda ve bazda çözünmez, organik çözücülerde çözünürler [34]. Saf halde iken tiyollerin aksine kötü kokulu değildirler.

Tiyoeterler geniş kullanım alanına sahip olan bileşiklerdir (bazı hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçların yapılarında, tarım ilaçlarında, malzeme biliminde vb.)

2.1.3.1. Tiyoeterlerin Eldesi

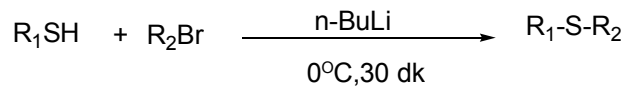
Tiyoeterler birçok şekilde elde edilebilir. Aşağıda tiyoeter eldesi ile ilgili örnekler verilmektedir;

- Tiyoeterler genellikle tiyollerin veya tiyofenollerin bazik şartlar altında alkil veya benzil halojenürler ile reaksiyonundan elde edilir [47]. Şekil 2.12’de tiyollerin NaOH ve alkil halojenürler ile tiyolat/ RS^- nükleofilik saldırısı yoluyla tiyoeterleri oluşturmaya örnek verilmiştir [20]. Alkil halojenürlerin tiyolat sübsitasyonu ile tiyoeter oluşturmaya tiyoeter eldesinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir [22, 48].



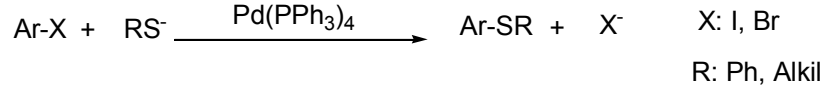
Şekil 2.12: NaOH varlığında tiyol ve alkil halojenürden tiyoeter eldesi

- Tiyollerin halojenürler ile reaksiyonunda tiyolün deprotone olması için organolityum bazları kullanılarak tiyoeterler elde edilebilir [22, 47, 48].



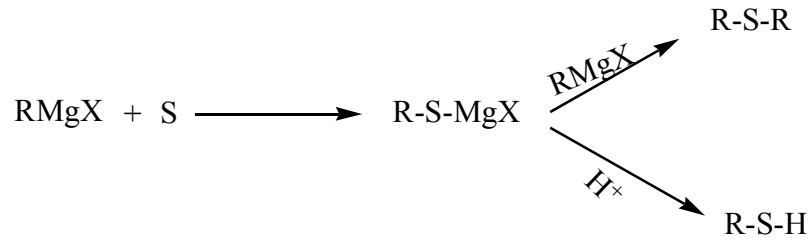
(2.15)

- Aril iyodürler ve bromürler tetrakis(trifenilfosfin)palladyum ($\text{Pd(PPh}_3)_4$) varlığında tiyolat anyonları ile diaril ve arilalkil sülfiteri oluştururlar [49].



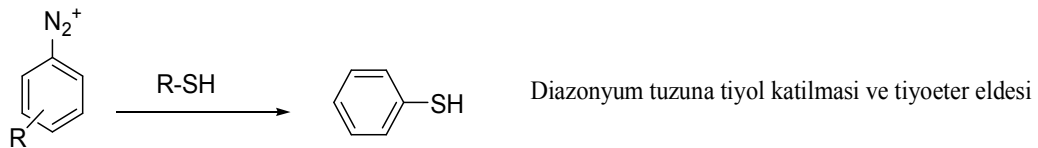
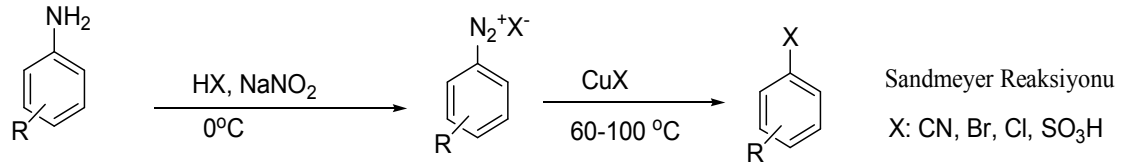
(2.16)

- Tiyoller ve sülfiter (tiyoeterler) kükürt ile grignard reaktiflerinin etkileşmesinden elde edilebilir.



(2.17)

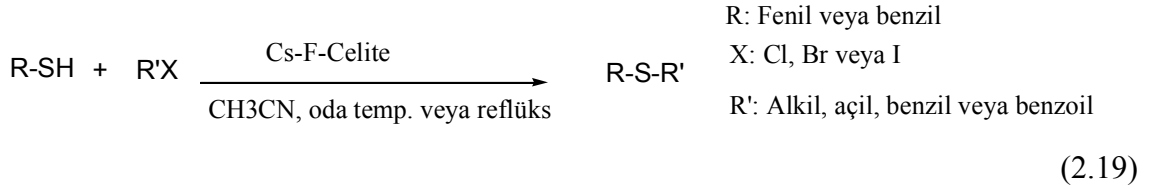
- Sandmeyer Reaksiyonu⁶ ile tiyoeter eldesi mümkündür. Pek çok Sandmeyer reaksiyonu bakır(I) katalizliğinde gerçekleşir iken tiyol, su ve potasyum iyodür varlığında katalizörsüz gerçekleşir.



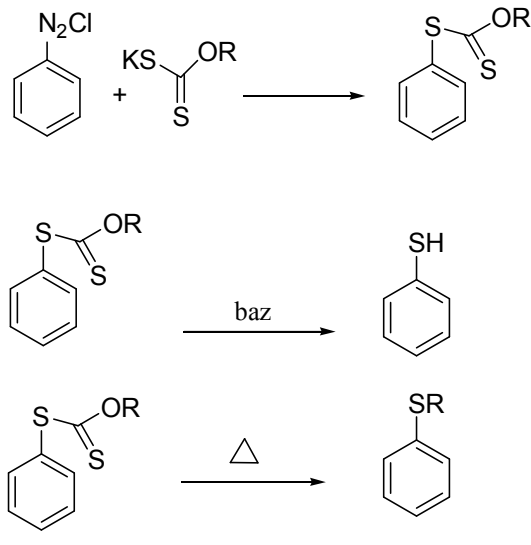
(2.18)

⁶ Sandmeyer Reaksiyonunda aromatik amino grubu diazonyum tuzu oluşturur ve Cl^- , I^- , CN^- , RS^- , HO^- gibi bir nükleofil ile yer değiştirir

- Alifatik veya aromatik tiyollerin CsF-Celite varlığında alkil, açıl, benzil ve benzoil halojenürler ile reaksiyonundan yüksek verimde tiyoeterler ve tiyoesterler elde edilebilir [47].

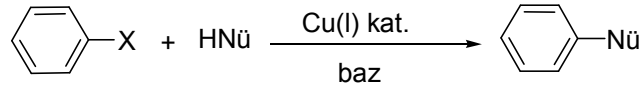


- Leuckart Reaksiyonu anilin veya onların diazonyum tuzlarından tiyofenollerin ve tiyoeterlerin eldesini sağlar. Reaksiyonun ilk adımında aril diazonyum tuzu ve potasyum alkil ksantan, aril ksantanı oluşturur, bunun bazik hidrolizi aril merkaptan veya ısı ile muamelesi aril tiyoeter oluşumunu sağlar.



(2.20)

- Ullmann reaksiyonu ile tiyoeter eldesi mümkündür, bu reaksiyonda çeşitli nükleofiller ile aril halojenürler arasında bakır katalizörlüğünde nükleofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu meydana gelmektedir ki bunun en yaygın kullanımlarından biri Ullmann eter sentezi'dir. Ayrıca vinilik halojenürler aktive edilmiş bakır tuzu ile Ullman Reaksiyonu'na analog olarak 1,3-butadienleri oluşturmak üzere kenetlenmektedirler. [22].



HNu: NHRR', HOAr, HSR, ...

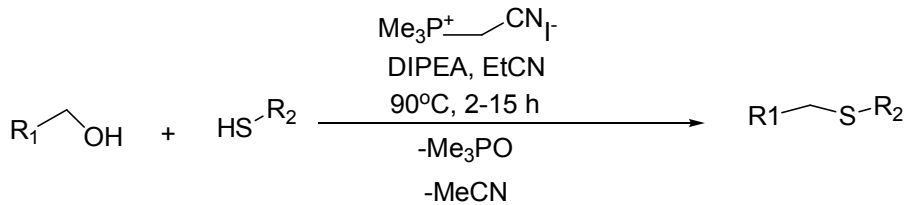
(2.21)

- Tiyollerin alkoller ile Mitsunobu Reaksiyonu⁷ şartları altında S alkilasyonu ile tiyoeterleri oluşturmaları mümkündür [50]. Mitsunobu Kondenzasyonu bir alkol ve bir karboksilli asit veya fenol arasında gerçekleşen reaksiyondur ancak asidik bileşen yerine halojen, amid, silanol gibi alternatif nükleofiller kullanılması ile reaksiyonun kullanım alanı genişlemiştir [51]. Falck ve diğ [51]. yaptıkları çalışmada alifatik tiyollerin Mitsunobu kondenzasyonuna katılmada zayıf asit olmaları nedeni ile imidazol, trimetilfosfin ve 1,1-(azodikarbonil)dipiperidin (ADDP) varlığında alifatik tiyoller ve alkollerden Mitsunobu kondenzasyonu ile tiyoeterler elde etmişlerdir.



(2.22)

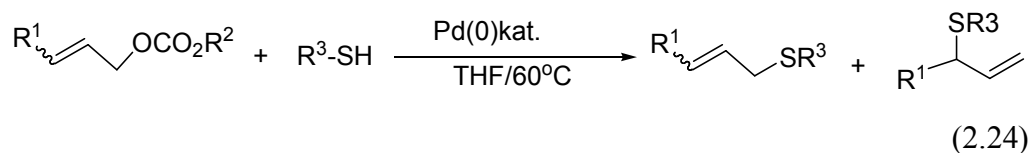
- Primer alifatik alkol, alifatik/aromatik tiyol, (siyanometil)trimetilfosfonyumiyod ve diizopropiletilamin (DIPEA) karışımı propionitril de ve 90-95°C'de tiyoeterleri oluştururlar [50]. Bu yeni tiyoeterlerin izolasyonunun kolaylığı Mitsunobu reaksiyonuna göre üstünlüğüdür.



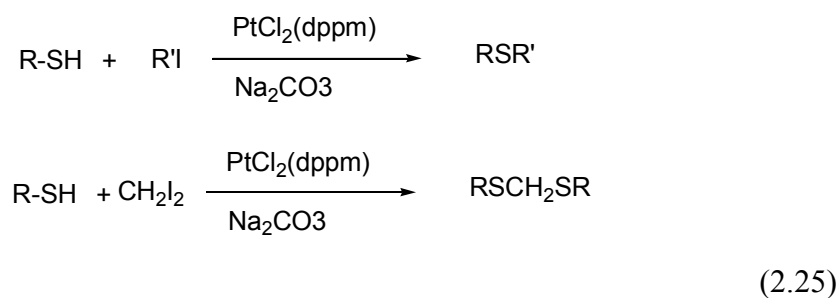
(2.23)

⁷ Mitsunobu Reaksiyonu primer ve sekonder alkollerin ester, fenil eter, tiyoeter ve diğer çeşitli bileşiklere dönüşmesini sağlayan bir reaksiyondur, 1967 yılında bulunmuştur.

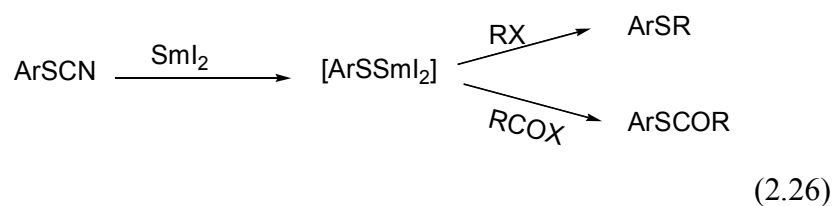
- Palladyum(0)-ortamlı alkilasyon tiyoeter eldesinde kullanılabilir. Goux ve diğ. [52] yaptıkları çalışmada allilik karbonatların çeşitli aromatik tiyoller ile palladium(0)-katalizli S-alkilasyonundan allilik aril sülfidler elde etmişlerdir.



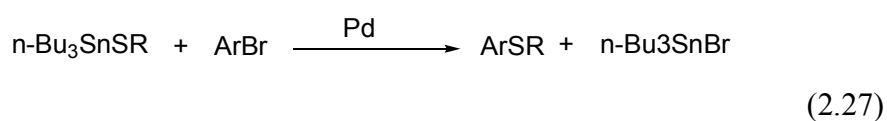
- Tiyollerin alkil halojenürler ile sodyum karbonat ve katalitik miktarda bis(difenilfosfin)-metan(dppm)-PtCl₂ kompleksi ile reaksiyonundan tiyoeterler elde edilebilir [53].



- Aril tiyosiyanatların SmI₂ (Samarium(II) iyodür) ile reaksiyonu aril alkil sülfidler ve aril tiyoesterlerin oluşumunu sağlar [54].



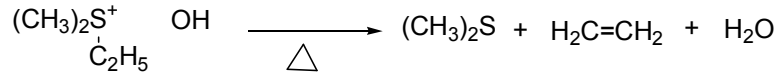
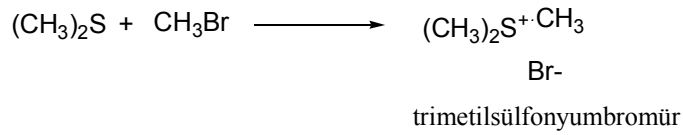
- Aril bromürlerin palladyum katalizörlüğünde kalay-sülfidler ile reaksiyonundan tiyoeter eldesi mümkündür [55].



- Ayrıca daha bir çok reaksiyonla tiyoeter yapısına sahip bileşikler sentezlenebilir: Vinilik tiyoeterler vinilik bromidlerin R_3SnSPH ile palladyum katalizli reaksiyonundan [22, 56], vinilik bromidlerin nikel kompleksi varlığında PhS^- ile reaksiyonundan [22, 57], vinilik bromidlerin $Pd(PPh_3)_4$ varlığında $PhSLi$ ile reaksiyonundan elde edilebilir. Tersiyer alkoller tiyoller ile sülfirik asit varlığında tiyoeterleri oluşturur [22] iken tiyoeter eldesi için başka bir yöntem ise kuaternal amonyum ve fosfonyum iyonlarının katalitik etkisi ile tiyofenoksit iyonu ($C_6H_5S^-$) ile 1-bromktan'nın reaksiyonudur [58].

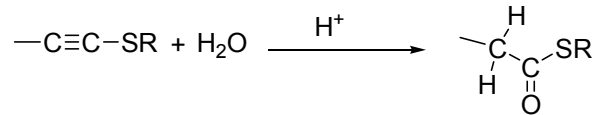
2.1.3.2. Tiyoeterlerin Reaksiyonları

- Tiyoeterler alkil halojenürler ile sülfonyum katyonu (tuzu) oluştururlar [34]. Sülfonyum halojenürler çözeltide neredeyse tamamen iyonize olur ve kuaternal amonyum halojenürlerin özellikleri ile kıyaslanabilirler [37]. Halojen sülfonyum tuzlarının sülfonyum hidroksitlere dönüşmesinde sulu Ag_2O kullanılabilir [34]. Sülfonyum hidroksitler güçlü bazlardır ve termolitik koşullarda alken ve tiyoeter oluştururlar [34].



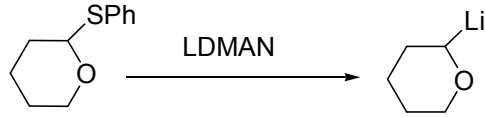
(2.28)

- Asetilenik tiyoeterlerin asit katalizli hidrasyonu ile tiyol-esterler elde edilebilir [22, 66].



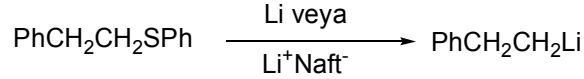
(2.29)

- Alkillityum reaktifleri sülfidlerin redüksiyonu ile elde edilebilir. Bu teknik özellikle α -lityoeter, sülfid ve silanların hazırlanılmasında kullanışlıdır. Naftalenin lityum radikal anyonu, detersiyerbutilbifenil (DTBB) veya dimetilaminonaftalen (LDMAN) indirgen madde olarak kullanılır.



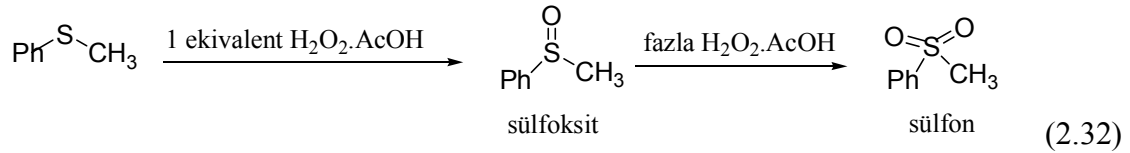
(2.30)

- Alkenillityum ve sübsitü alkillityum reaktifleri sülfidlerden hazırlanabilir.



(2.31)

- Katritzky ve diğ. [67] yaptıkları çalışmada benzotriazol-1-ilmetil metil tiyoeter bileşiğinin n-BuLi varlığında alkil halojenürler ile reaksiyonundan 1-(benzotriazol-1-il)-1-(metiltiyo) alkanlar elde edilmiştir ve bu S içeren alkanlar su-metanol ve sülfirik asit varlığında ketonları vermektedir.
- Tiyoeterler oksitleyici reaktifin türüne ve miktarına bağlı olarak sülfoksitlere veya sülfonlara oksitlenebilirler [20].



(2.32)

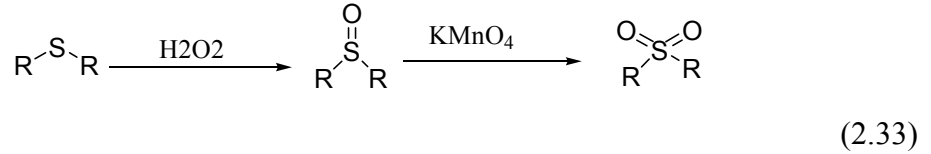
2.1.3.3. Tiyoeterlerin Sülfoksit ve Sülfonlara Oksidasyonu

Tiyoeterlerin (sülfidler) sülfoksitlere oksidasyonu sülfoksitlerin organik sentezlerde, ilaçların sentezinde [29] kullanışlı ara ürünler olmaları ve bazı sülfoksitlerin enzimlerin aktivasyonunda anahtar rol oynamaları sebebi ile önemlidir [69]. Sülfoksitlerin ve sülfonların kullanımı ile ilgili bazı örnekler Bölüm 2.1.2’de verilmektedir.

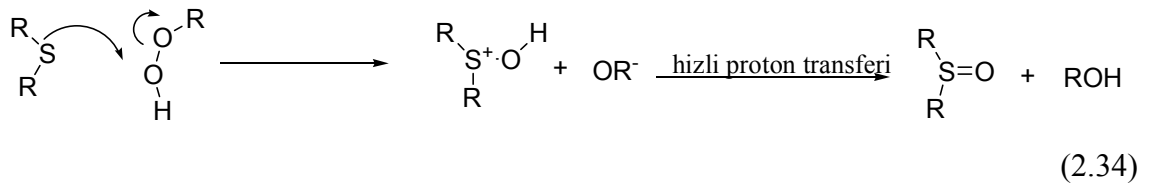
Sülfoksitlerden karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonlarında, moleküler düzenlenme ve fonksiyonel grup transformasyonlarında geniş bir alanda faydalanılmaktadır [29]. Sülfidler direkt oksidasyonu sülfoksitlerin hazırlanması için en önemli ve geniş ölçekte çalışılan reaksiyonlardan biridir [29].

Sülfitlerin sülfoksitlere oksidasyonu için pek çok oksitleyici (moleküler halojenler, sodyum ve kalsiyum hipokloritler, hidrojen peroksit (H₂O₂)⁸, NBS, mangan dioksit vb.) uygundur [29]. Ayrıca KO₂/Me₃SiCl, Fe(NO₃)₃/FeBr₃/hava, MnO₂ ve H₂SO₄/SiO₂ kat., hexametilen triamin-Br₂ ile CHCl₃-H₂O, sodyum perborat, hipervalent iyot bileşikler, peroksiasitler gibi daha bir çoğu tiyoeterlerin sülfoksitlere oksidasyonunda kullanılabilir [22]. Ancak bazı reaksiyonlar oldukça şiddetlidir veya daha uzun süre gerektirir, bu durumlar oksidasyonun ilerlemesinden ve istenmeyen yan ürünlerden kaçınmayı zorlaştırır [29].

Sülfoksitler ise H₂O₂, KMnO₄, sodyum perborat vb. ile sülfonlara dönüşürler [22]. Oksitleyici vasıtanın yeterince olması durumunda tiyoeterler direkt olarak (sülfoksitlerin ayırımı olmadan) sülfonlara dönüşebilir [22]. Tiyoeterlerin direkt olarak sülfonlara oksidasyonunda H₂O₂/AcOH/MgSO₄, üre-H₂O₂, NaIO₄/katalitik RuCl₃, H₂O₂ ve demir katalizör vb. kullanılabilir [22]. (2.42)'de tiyoeterlerin sülfoksit ve sülfonlara oksidasyonu gösterilmektedir.



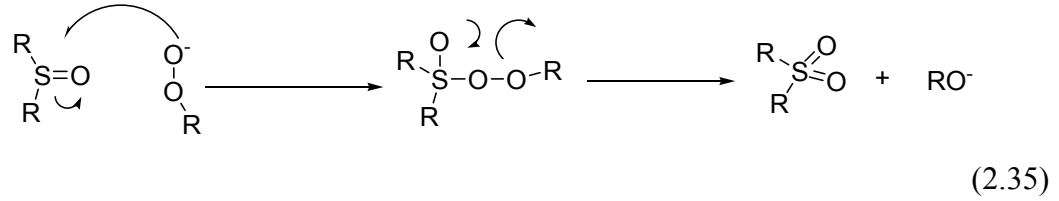
Oksitleyici vasıta bir peroksit olduğunda sülfoksit yapısına olan oksidasyon aşağıdaki gibidir [22]:



İkinci oksidasyon (Sülfoksitten sülfon oluşumu) ilkinde (sülfitten sülfon oluşumu) göre daha yavaş gerçekleşir [22]. Bu oksidasyon (sülfon oluşumu) nötral veya asidik

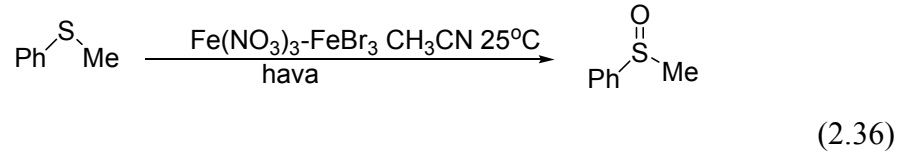
⁸ Sülfitlerin H₂O₂ ile sülfoksitlere oksidasyonu uzun bir geçmişe (1908 yılından itibaren) sahiptir [70] ve çeşitli çözücülerde katalizörlü veya katalizörsüz olarak yapılmıştır.

çözeltide benzer mekanizma gözlenirken bazik çözeltide peroksi (ROO^-) bileşiği bir nükleofil olarak SO grubuna saldırır.

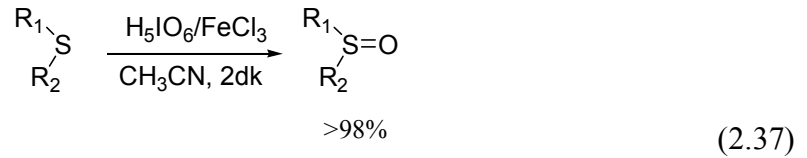


Aşağıda sülfitlelerin sülfoksitlere oksidasyonu ile ilgili yapılan çalışmalardan örnekler gösterilmektedir:

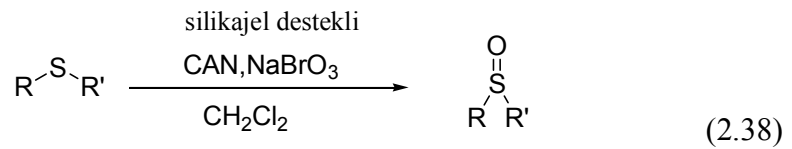
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-FeBr}_3$ ikili sistemi sülfitlelerin sülfoksitlere oksidasyonunda etkin bir katalizördür. Ilımlı koşullarda ve yüksek verimde gerçekleşir [69].



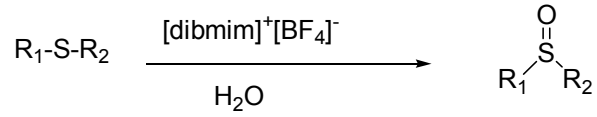
Tiyoeterlerin sülfoksitlere selektif yükseltgenmesi MeCN varlığında FeCl_3 katalizliğinde H_5IO_6 ile yapılabilir. Genellikle iki dakikadan az reaksiyon zamanında, hızlı, basit ve yüksek verimde (>98%) reaksiyon gerçekleşmektedir [71].



Sülfitlelerin sülfoksitlere oksidasyonu silika jel destekli seryum amonyum nitrat (CAN) reaktifinin katalitik miktarı ile gerçekleştirilebilir [72].



Ilımlı, etkin, yüksek seçimli ve çevreye dost olarak sülfitlelerin sülfoksitlere oksidasyonu geri dönüşümlü iyon-destekli hipervalent iyot reaktifi ile yapılabilir. Böylece alifatik ve aromatik sülfitleler oda sıcaklığında ve yüksek verimler ile seçimli olarak sülfoksitlere oksitlenebilirler [29].



hipervalent iyon reaktifi: $[\text{dibmim}]^+[\text{BF}_4]^-$

(2.39)

2.1.4. Tiyoller

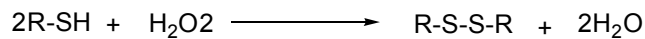
Periyodik sistemde oksijenin altında bulunan kükürt, oksijenli bileşiklere eşlenik bileşikler oluştururlar. Bu bileşikler, oksijenli bileşiklerin oksijen atomları yerine -2 değerlikli kükürt atomunun geçmesiyle oluşurlar ve “tiyo” bileşikleri olarak adlandırılırlar. H_2S ’den türemiş gibi kabul edilirler. İlk defa W.C.Zeise tarafından 1832 yılında sentezlenmişlerdir.[93,98] Civaoksit’le kristal civa bileşikleri vermelerinden Latince civa yakalayan anlamına gelen “mercurium captans” yani “merkaptanlar” olarak da bilinirler.[99] Genel formülleri R-SH ’dır. R grubu aromatik (Ar-SH) tiyofenoller olarak adlandırılırlar. Kükürt ve oksijen atomları periyodik tabloda aynı grupta (VI. Grup) bulunmalarına rağmen oksijen insan hayatı için gerekli olan renksiz bir gaz, kükürt ise sarı renkli katı bir elementtir. Aynı şekilde su molekülü hayati önem taşıyan bir likitken, hidrojen sülfür ölümcül ve zehirli bir gazdır.[100]

Tablo 2.2 : Kükürt içeren gruplar ve oksidasyon basamakları

Oksidasyon Basamağı	Kükürtlü Bileşik
-2	Na ₂ S, H ₂ S
-1	Na ₂ S ₂ , H ₂ S ₂
0	S ₈
+1	S ₂ Cl ₂
+2	S ₂ O ₃ ²⁻
+2 ¹ / ₂	S ₄ O ₆ ²⁻
+3	S ₂ O ₄ ²⁻
+4	SF ₄ , SO ₂ , H ₂ SO ₃ , SO ₃ ²⁻
+5	S ₂ O ₆ ²⁻
+6	SF ₆ , SO ₃ , H ₂ SO ₄ , SO ₄ ²⁻

Benzer kükürt ve oksijen bileşiklerinin kokuları bir tarafa kimyasal özellikleri de farklılıklar gösterirler. Bu farklılıklar geniş ölçüde kükürt bileşiklerinin aşağıdaki özelliklerinden kaynaklanır.

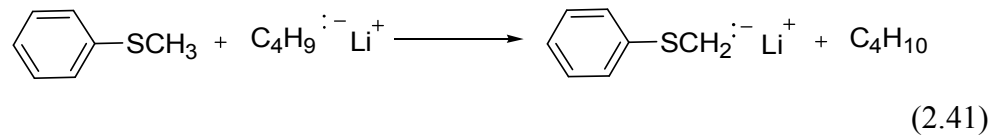
1. Kükürt atomu oksijen atomundan daha büyüktür ve daha fazla polarize olabilir. Bu yüzden kükürt bileşikleri daha güçlü nükleofillerdir ve yapılarında –SH içeren bileşikler oksijen benzerlerinden daha asidiktirler. Örneğin etantiyolat iyonu (CH₃CH₂S-) karbon atomları ile olan tepkimelerinde etoksit iyonundan (CH₃CH₂O-) çok daha güçlü bir nükleofildir. Diğer taraftan etanol, etantiyolden daha zayıf asit olduğundan etoksit iyonu iki konjuge bazın en kuvvetlisidir.
2. Tiyollerdeki S-H bağının bağ ayrışma enerjisi (330 kJ mol⁻¹) alkollerdeki O-H bağının bağ ayrışma enerjisinden (420 kJ mol⁻¹) daha azdır. S-H bağları zayıf olduğu için tiyoller, ılımlı yükseltgenme reaktifleriyle tepkimeye girdiklerinde yükseltgemeli kenetlenme tepkimeleri verirler. Tepkime ürünü bir disülfürdür.



(2.40)

Alkoller ise benzer tepkimeleri vermezler. Alkoller yükseltgen reaktiflerle etkileştiğinde yükseltgenme kuvvetli O-H bağından çok, daha zayıf olan C-H bağında (360 kJ mol^{-1}) meydana gelir.

3. Kükürt atomları daha kolay bir şekilde polarize olduğundan komşu bir atomdaki negatif yükü kararlı kılarlar. Bunun anlamı şudur: Alkiltiyo grubuna bitişik karbon atomlarındaki hidrojen atomları, bir alkoksi grubuna bitişik karbon atomlarındaki hidrojen atomlarından çok daha asidiktir. Örneğin tiyoanizol, bütillityum ile aşağıdaki şekilde tepkimeye girer:



Anizol ise benzer tepkimeyi vermez. Yukarıdaki tepkimelerde oluşan anyonlar sentetik amaçlı kullanılırlar. Örneğin bunlar epoksitlerin sentezinde kullanılabilirler. [75]

Merkaptanlar, kükürt atomunun değerliğine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar.

1. Sülfür(II) Bileşikleri :

- Basit tiyokimyasallar: Sülfür dioksit, Hidrojen sülfür, Sodyum sülfid, Sodyumtiyosülfat
- Merkaptanlar(Tiyoller): Metil merkaptan, Etil merkaptan
- Sülfidler: RSR' ; Dimetil sülfid, Dietil sülfid
- Polisülfidler: RSxR' ; Dimetil disülfid, t-nonyl polisülfid
- Sülfenik asitler ve türevleri: Benzen sülfenik asit/tuzu, Benzen sülfenil klorürler

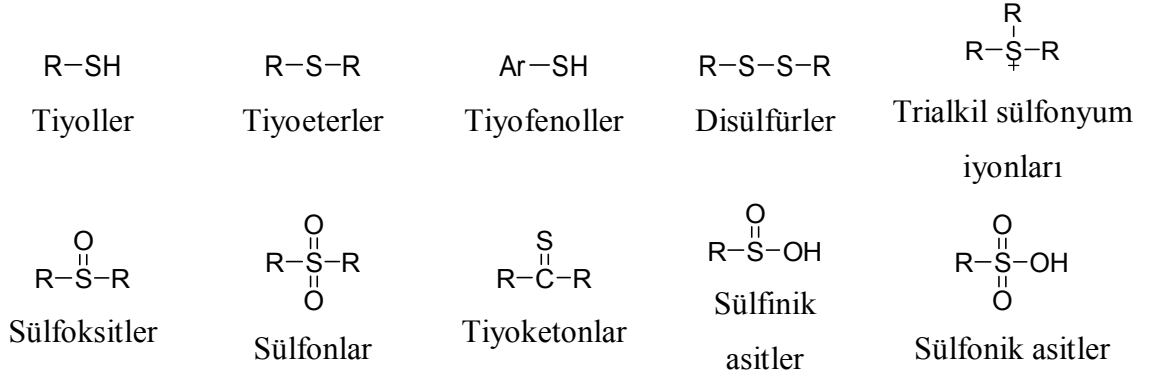
2. Sülfür(IV) Bileşikleri :

- Sülfoksit ve türevleri : RS(O)R ; Dimetil Sülfoksit
- Sülfenik asit ve türevleri: RS(O)OH , RS(O)X ; Benzen sülfenik asit, p-toluensülfenil klorür, arensülfanat esterleri ve tuzları.
- Sülfid esterleri: $(\text{RO})_2\text{SO}$; Etilen sülfid

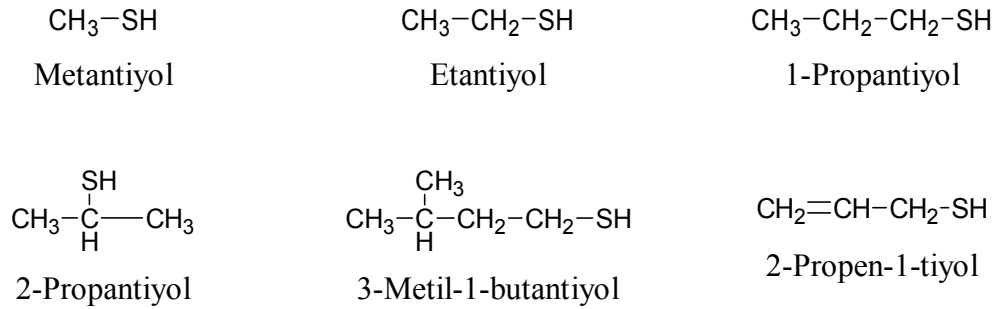
3. Sülfür(VI) Bileşikleri :

- Sülfonlar: $\text{R-SO}_2\text{-R}$; Sülfolan, dimetil sülfon
- Sülfenik asit ve türevleri: $\text{R-SO}_2\text{OH}$, $\text{R-SO}_2\text{X}$; Metansülfenik asit, p-toluen sülfenik asit, metansülfenil klorür, metansülfon amid

Bazı kükürtlü bileşiklerin genel formülleri aşağıda verilmiştir.



Alkantiyoller bir defa alkillendirilmiş hidrojen sülfürlerdir. Bu bileşikler türedikleri alkana veya içerdikleri alkile göre adlandırılırlar. Yapıları alkollere benzer. Ancak moleküler assosiyasyon yapmamaları nedeniyle karşılıkları olan alkollerden çok daha düşük sıcaklıklarda kaynarlar ve kaynama noktaları eşit molekül ağırlığındaki alkanlarınkiyle hemen hemen aynıdır. Suda çözünürlükleri alkollerinkinden çok daha azdır. [115]



En basit alkantiyol olan Metantiyol(metil merkaptan) renksiz, çürümüş lahana kokusuna sahip bir gazdır. Kan, beyin sıvısı, çeşitli hayvan ve bitki hücrelerinde doğal olarak bulunur. Ayrıca peynir ve fındıkta da mevcuttur.

Tablo 2.3 : Bazı Önemli Tiyollerin Fiziksel Özellikleri

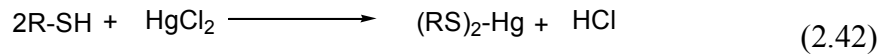
Tiyol	Erime Noktası °C	Kaynama Noktası °C	Yoğunluk (g.cm ⁻³)	Molar Kütle (g.mol ⁻¹)
Metantiyol	-123	5.95	0.8665	48.11
Etantiyol	-148	35	0.8617	62.13404
2-Merkaptoetanol	-100	157-158	1.11	78.13
Butantiyol	-115.8	98.2	0.8367	90.1882

Düşük molekül kütleli tiyoller, genellikle hoşla gitmeyen kokularıyla tanınırlar. Etantiyol doğalgaz kaçaklarını anlamak için çok az miktarda LPG veya doğalgaza katılır[37]. 1-propantiyol soğanda, 2-propen 1 tiyol ise sarmısakta bulunur. Butantiyol oldukça keskin bir kokuya sahip, endüstriyel kullanım alanı bulan bir tiyoldur. 3-metil-1-butantiyol kokarcanın doğal savunma sisteminden yayılan koku butantiyol kokusudur. Tiyollerin kaynama noktaları alkollerden daha düşüktür ve suda çözünmezler. Etanolün kaynama noktası 78°C, metantiyolün ise 6°C'dir. Bu büyük fark tiyol moleküllerinin kendi aralarında hidrojen bağı yapamamasından ileri gelir.

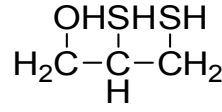
Tablo 2.4 : Bazı Tiyollerin Suda ve 1N NaOH Çözeltisindeki çözünürlükleri (g/l)

-Merkaptan	Su	1N NaOH
Metil	23.30	Çok çözünür
Etil	6.76	Çok çözünür
Propil	1.96	Çok çözünür
Butil	0.56	Çok çözünür
Amil	0.164	328
Heksil	0.047	94
Heptil	0.0138	27.6
Oktil	0.0040	8.0
Nonil	0.00115	2.3

Merkaptanlar, civa iyonları ve diğer ağır metal iyonlarıyla çökelti oluşturmak üzere tepkimeye girerler.



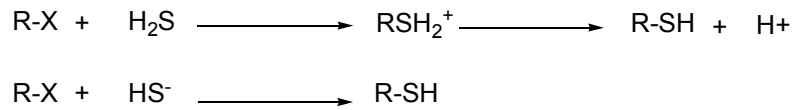
BAL (British Anti Lewisite =2,3-dimerkaptopropanol) 60 yılı aşkın bir süredir tıpta kullanılmaktadır. Arsenik, civa, gümüş ve altın gibi ağır metallerle kelat oluşturarak vücuttan atılmasını sağlar. II. Dünya Savaşı'nda savaş gazı olarak kullanılan Lewisite (2-chlorovinylchloroarsine)'in antidotu olarak kullanıldığından bu ismi almıştır.



Şekil 2.13: Lewisite gazı ve antidotu BAL

2.1.4.1. Tiyollerin Sentez Yöntemleri

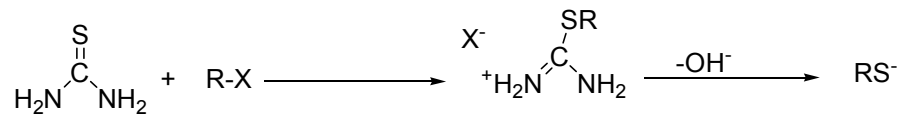
• Alkil halojenürlerin H_2S ile dehalojenasyon reaksiyonu tiyollerin eldesinde kullanılabilir [22]. NaSH alkil halojenürlerden tiyollerin eldesinde H_2S 'den daha iyi bir reaktiftir. Bunun için alkali çözeltisinden H_2S kabarcıkları geçirmek yeterlidir [22]. Bu reaksiyon primer halojenürler için çok kullanışlıdır. Sekonder substratlar daha düşük verimler vermektedir. Tersiyer halojenürler için ise tamamen başarısız bir reaksiyondur çünkü eliminasyon baskın gelmektedir. Sülfirik ve sülfonik esterler halojenürler yerine kullanılabilir. Tiyoterler genelde yan ürün olarak oluşurlar [22].



(2.43)

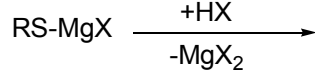
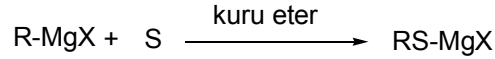
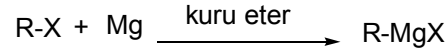
)

• Tiyol eldesinde indirekt bir metod alkil halojenürler ile tiyoürenin izotiyoüre tuzu vermesidir mütakiben alkali veya yüksek molekül ağırlıklı aminler tiyolleri meydana getirirler [22, 34, 38].



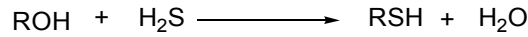
(2.44)

• Grignard reaktiflerinin kükürt ile etkileşmesi sonucu tiyoller elde edilebilir [34, 22].



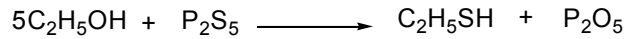
(2.45)

- Alkollerden tiyollerin eldesi mümkündür: Al_2O_3 gibi bir katalizör varlığında primer alkollerin H_2S ile muamelesi ile tiyoller elde edilebilir [22]. Alkol buharları ve H_2S 'in toryum oksit üzerinden ($400^\circ C$) geçirilmesi ile tiyol eldesi 1921 yılında bildirilmiştir [38].



(2.46)

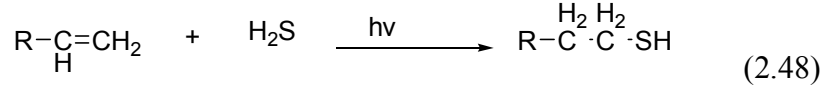
- Alkoller ve eterlerin oksijeni fosfor pentasülfür varlığında kükürt ile yerdeğiştirerek tiyoller elde edilebilir [38].



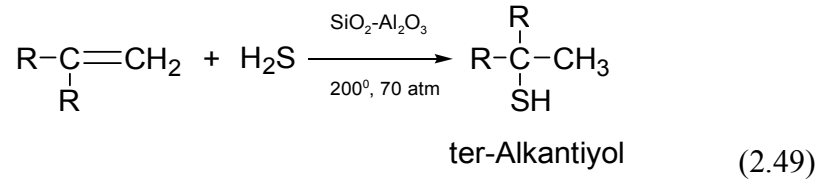
(2.47)

- Diğer indirekt metod ise halojenürlerin “sily”-tiyoller ve KH ile muamelesidir, takibinde florid iyonu ve su ile reaksiyona sokulur [22, 39, 40].
- Tersiyer nitro bileşikleri kükürt ve sodyum sülfid ile muamelesinde ve takiben amalgam aliminyum ile tiyolleri oluştururlar [22].
- Bunte tuzlarının ($RSSO_3^-$) hidrolizi de tiyol eldesinde kullanılabilir [22].
- Çeşitli indirgen vasıtalarla disülfidlerin suda indirgenmesi mümkündür, fosfitler disülfidlerin tiyollere indirgenmesinde geniş çapta çalışılmaktadır. Biyokimyasal çalışmalarda disülfid bağlarının indirgenmesi için suda-çözünen tris(2-karboksietil)fosfin (TCEP) ve “dithiothreitol” (DTT) kullanımı yaygındır [41].

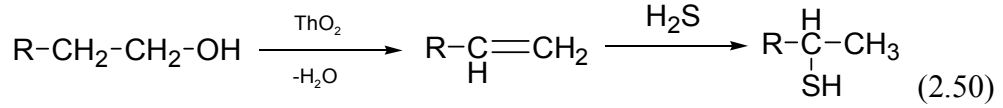
- Alkenlere likit fazda ve kısa dalgalı (2800 Å) ışıma altında hidrojen-sülfür katılması halinde alkantiyoller oluşurlar.



- Asimetrik sübstitüe etilenlerin yüksek temperaturde ve $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü üzerinde H_2S ile verdikleri katılmada tersiyer alkilli alkantiyoller oluşur.

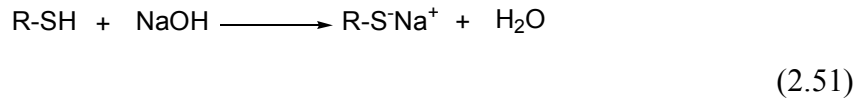


- Alkol buharı ve H_2S karışımının sıcak toryum oksid üzerinden geçirilmesiyle de tiyoller oluşurlar ki reaksiyon temelde alkolün dehidrasyonundan oluşan alkene H_2S katılmasıdır.



2.1.4.2 Tiyollerin Reaksiyonları

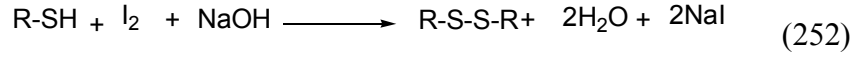
- Tiyollerden Tiyolat Eldesi: Tiyoller alkollerden daha güçlü asittir [28] (yaklaşık yüzbin kat [34]), örneğin etantiyolün pK_a 'sı 10.6, etanolün pK_a 'sı 15.9'dur, bu nedenle tiyoller sulu baz ile tiyolatları vermek üzere tepkirler [28, 34]. Tiyolatlar, suda çözünen katı maddelerdir; asitli ortamda tiyollere dönüşürler [34].



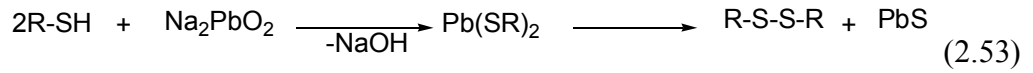
Bunlar suda çözünmeyen ve yüksek derecelerde eriyen bileşiklerdir. Tiyollerin tanınmalarında yararlanıldığı gibi, bir çözeltideki tiyol miktarını gümüş nitrat çözeltisiyle titre ederek belirleme olanağı da vardır.

Alkantiyollerin oksidasyonunda, kullanılan yükseltgene bağlı olarak, dialkil disülfürler veya sülfonik asitler oluşurlar. Sulu hidrojen peroksit, hipohalojenitler, bakır-2-klorür

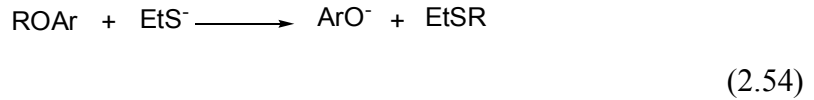
(CuCl₂), potasyum heksasiyanoferrit [K₃Fe(CN)₆] ve hava gibi ılımlı yükseltgenlerle yapılan oksidasyonda dialkil disülfürler oluşurlar. Bu reaksiyondan alkantiyollerin titrasyonla belirlenmesi için yararlanılır.



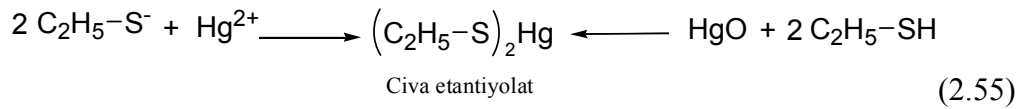
Tiyoller kükürt yanında sodyum plumbit [Na₂PbO₂] tarafından da disülfürlere yükseltgenirler ki, bu işlem petrol rafinasyonunda “Doctor İşlemi” olarak bilinir.



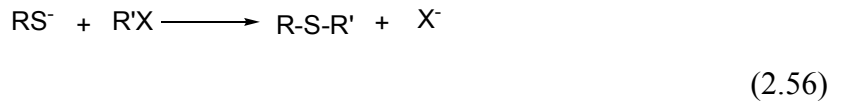
- Tiyolat anyonları ise bazı eterlerin, esterlerin, aminlerin ve kuaterner amonyum tuzlarının demetilasyonun da kullanılabilir [22]. Örneğin aril metil eterler EtS⁻ ile dipolar aprotik bir çözücü olan DMF ortamında ısıtılarak reaksiyona sokulabilir [22].



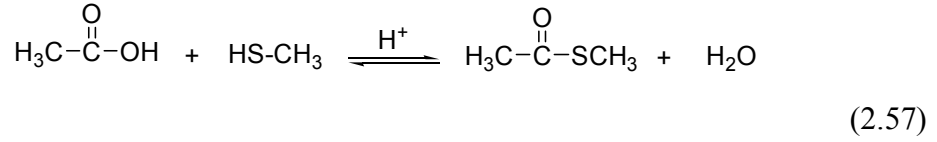
Alkantiyoller asidik oluşları ve indirgen olarak etki edebilmeleri nedeniyle çeşitli reaksiyonlar verirler. Hidrojen sülfürün sudan daha asidik olmasına paralel olarak alkantiyoller de alkollerden daha fazla asidiktirler ve sulu alkalilerde tuz oluşturarak çözünürler. Bunların tuzlarına “Alkantiyolatlar” denir. Alkali akantiyolat çözeltilerinin ağır metal tuzları ile veya alkantiyollerin ağır metal oksidleriyle muamelesinden ağır metal tiyolatlar oluşurlar.



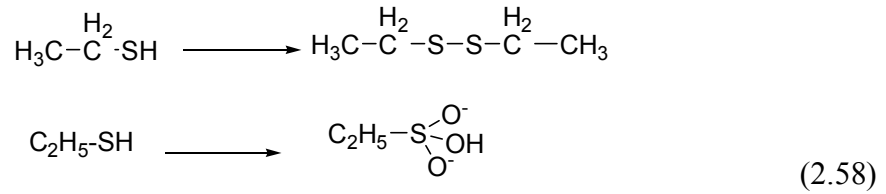
- Ayrıca tiyolat anyonunun alkil halojenürler ile nükleofilik reaksiyonu sonucu tiyoeterlerin eldesi mümkündür. [20]



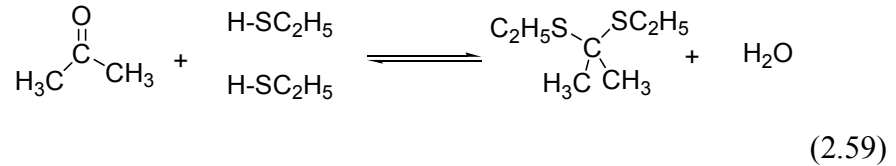
- Tiyoller organik asitler ile alkollerin esterleşmesine benzer şekilde reaksiyona girerler. S-H bağının asitliğinin alkole göre fazla olması nedeni ile reaksiyon alkollere göre daha zor gerçekleşir [37].



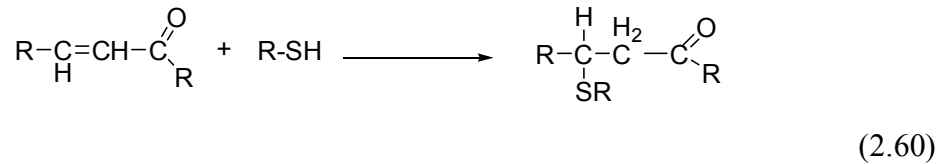
- Tiyoller KMnO_4 , HNO_3 gibi güçlü yükseltgenler ile sülfonik asitlere yükseltgenirler [34, 37];



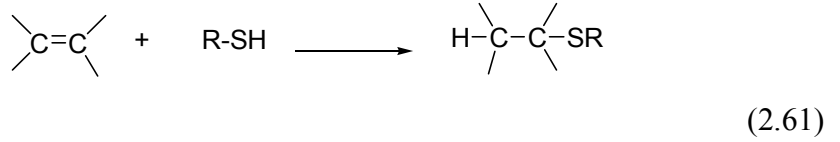
- Tiyoller aldehit ve ketonlar ile tiyoasetal ve tiyoketalleri oluştururlar [37].



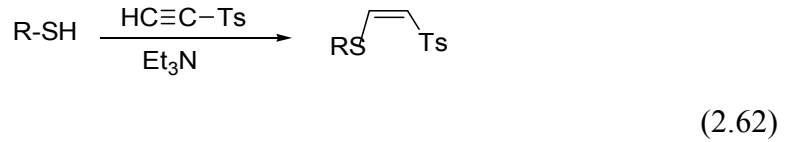
Alkantiyoller α,β -doymamış bileşiklere katılırlar ve bu reaksiyonda bir “alkiltiyo” bileşiği oluşur.



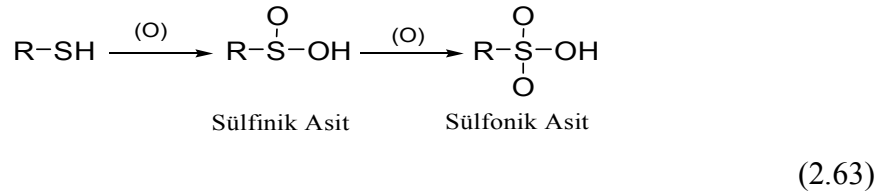
- Tiyollerin elektrofilik, nükleofilik veya serbest-radikal mekanizmaya göre alkenlere katılması sonucu tiyoeterler elde edilebilir [22].



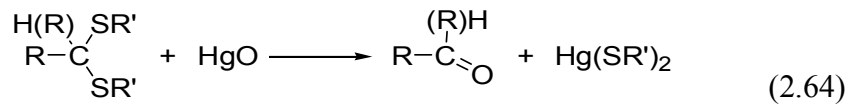
- Tiyollerin alkinler ile reaksiyonu sonucu vinil sülfidler elde edilebilir [22]. Arjona ve diğ. yaptıkları çalışmada tosilasetilen ve tiyollerden tosinvinil türevler elde etmişlerdir [44].



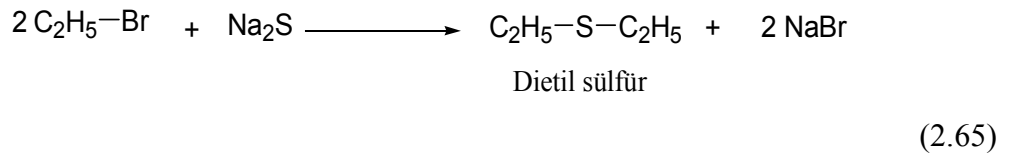
Tiyollerin nitrik asit, permanganat, v.b. gibi kuvvetli yükseltgenlerle oksidasyonunda, bu koşullar altında soyutlanamayan sülfirik asit üzerinden, sülfonik asitler oluşur.



Alkoller tarafından verilen asetal ve yarı asetal oluşturma reaksiyonları alkantiyoller tarafından daha kolay verilir ve üstelik bu bileşikler ketonlarla da tiyoasetal verirler. Tiyoasetaller asidik hidrolize normal asetallerden daha fazla dayanıklı olup civa oksid varlığında kolaylıkla parçalanırlar.

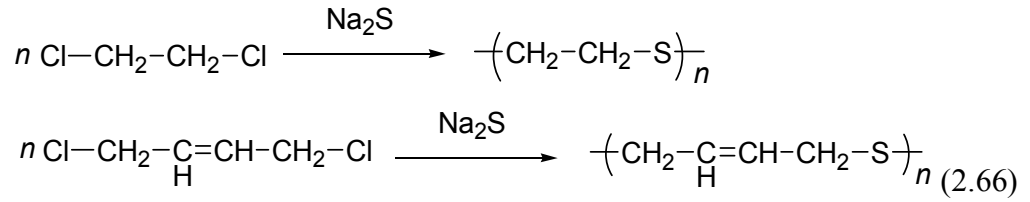


Tiyollerin alkilendirilmesiyle dialkil sülfürler elde edilir. Dialkil sülfürler oda sıcaklığında likittirler ve saf halde iken tiyollerin aksine güzel kokarlar. Aynı alkil grubunu içeren dialkil sülfürler, sodyum sülfürün alkollü çözeltisinde alkil halojenür veya alkil sülfat ile alkilendirilmesinden elde edilirler.

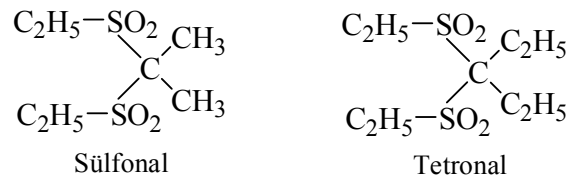


Etilenklorhidrinin sodyumsülfür ile reaksiyonundan oluşan tiyodiglikolün HCl ile reaksiyonundan β,β' -diklordietil sülfür elde edilir. Bu bileşik “İperit” adı ile bilinen savaş gazıdır.

Etilen klorür ve 1,4-diklor-2-buten gibi dihalojeno bileşiklerinin sodyum sülfür ile reaksiyonundan “Tiyokol” adı ile bilinen polimer bir ürün meydana gelir ve çifte bağ içeren kauçuk gibi vulkanize edilebilirler.

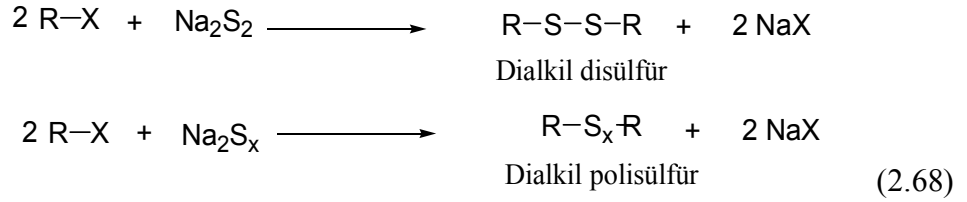


Dialkil sülfürlerin oda sıcaklığında nitrik asit, dikromat (VI) ve hidrojen peroksit gibi yükseltgenlerle oksidasyonundan dialkil sülfoksitler oluşur. Aynı bileşiklerin susuz asetik asit içerisinde perhidrol, dumanlı nitrik asit ve permanganat ile sıcakta yapılan oksidasyonu ise sülfoksit üzerinden dialkil sülfon verir. Bu yöntemle tiyoasetallerdeki sülfür grupları da sülfonil gruplarına yükseltgenebilir. Bu yoldan elde edilen 2,2-bis(etilsülfonilpropan) ve 3,3-bis(etilsülfonilpentan) sırasıyla “sülfonal” ve “tetronal” adları ile uyuşturucu ilaç olarak kullanılırlar.

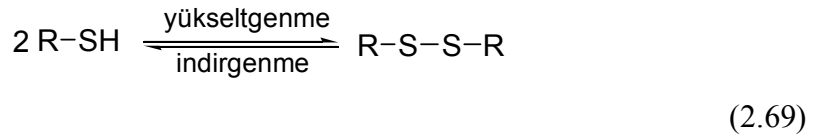


(2.67)

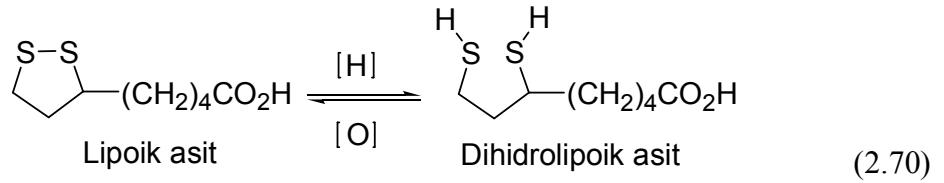
Dialkil disülfürler ise tiyollerin veya tiyolatların ılımlı yükseltgenlerle yükseltgenmesinden elde edildiği gibi sodyum disülfürün alkil halojenür ile alkilendirilmesinden de elde edilirler.



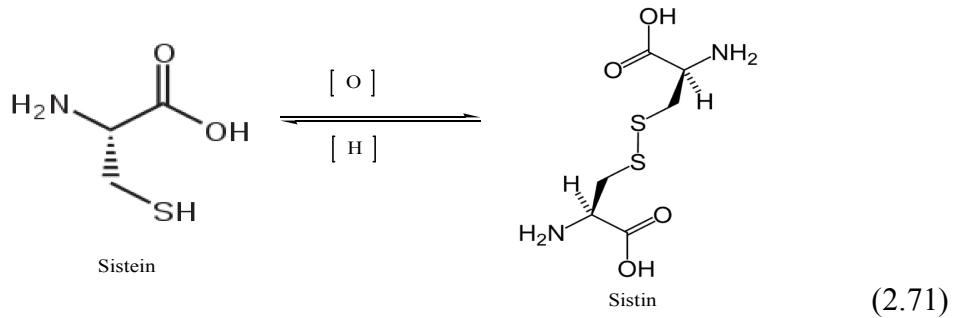
Tiyoller ve disülfürler, birçok biyolojik yükseltgenme indirgenme tepkimelerinde birbirlerine dönüşürler.



Örneğin lipoik asit biyolojik yükseltgenmede önemli bir kofaktördür ve yükseltgenme-indirgenme tepkimesine uğrar.

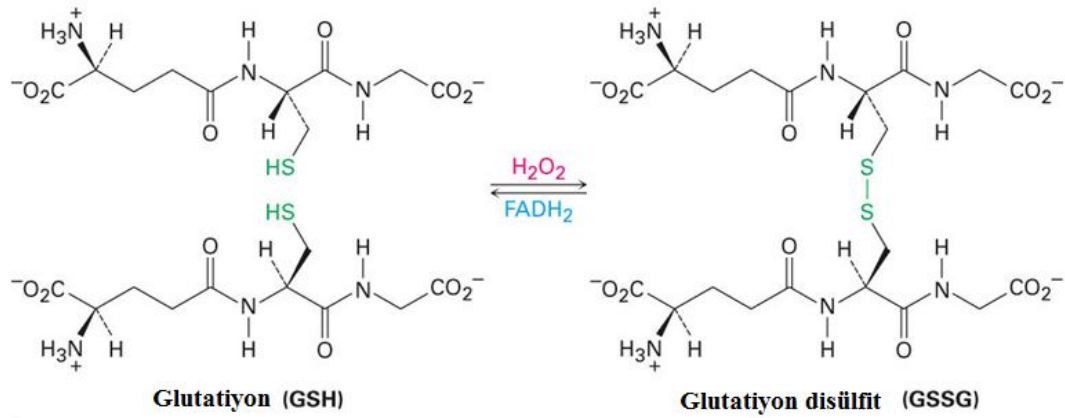


Alkantiyoller ile dialkil disülfürlerin birbirlerine dönüşmelerine ilişkin redoks sistemi vücutta bulunan sistin ve glutatyon gibi bileşikler arasında da gerçekleşir ve saçlardaki dalgalılık bu reaksiyondan ileri gelir. Yine aynı şekilde sistein ve sistin benzer yolla birbirine dönüşür. Sistein, sistinin indirgenmesiyle oluşan kükürtlü bir aminoasittir. Vücuttaki toksik maddeleri temizler ve hücreleri korur. Hücreleri radyasyonun, beyin ve karaciğeri ise alkol ve sigaranın zararlı etkilerinden korur. Mukusu parçalama özelliği olduğundan, bronşit, amfizem ve tüberküloz tedavisinde etkilidir.



Disülfid oluşumu hücrenin oksidatif bozunmalara karşı kendini koruma sürecinde de gerçekleşir. Bir tripeptid olan glutatyon zararlı oksidantları hücreden temizler ve

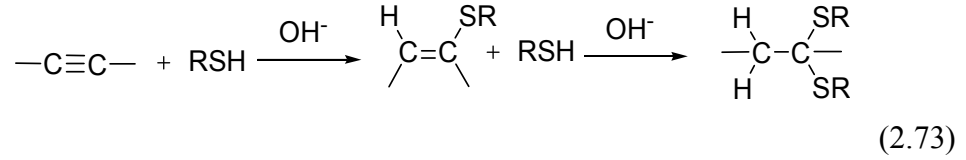
glutatiyon disülfid'e okside olur. Avokado, kuşkonmaz, brokoli gibi meyve ve sebzelerde bulunan glutatiyon DNA ve RNA' yı oksidatif baskıdan korur ve bağışıklık sisteminin güçlenmesine katkıda bulunur.



(2.72)

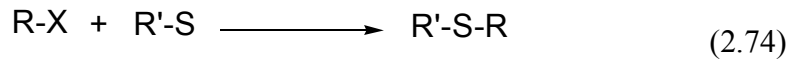
H₂S ve tiyoller elektrofilik, nükleofilik veya serbest radikal mekanizmasına göre alkenlere katılabilirler. [94] Başlatıcıların olmadığı durumlarda basit alkenlere katılma elektrofilik mekanizma üzerinden yürür ve katılma Markovnikov kuralına göre gerçekleşir. Fakat bir proton veya Lewis Asiti katalizörü kullanılmadıkça bu reaksiyon oldukça yavaştır ve çok zor gerçekleşir. Reaksiyonun gerçekleşmesi ancak derişik H₂SO₄ veya AlCl₃ varlığında olur. [101] Serbest radikal başlatıcılarının bulunduğu durumlarda ise tiyoller ikili ve üçlü bağa Anti-Markovnikov katılması olacak şekilde serbest radikal mekanizmasıyla katılırlar.[102] Bir alkene zeolit bulunan ortamda tiyofenol eklenmesiyle Anti-Markovnikov ürünü, sülfid oluşur. Serbest radikal katılması H₂S, RSH(R, Primer, sekonder veya tersiyer olabilir), ArSH veya RCOSH ile yapılabilir. R grubu birçok fonksiyonel grup içerebilir. Alkenler ise dallanmış siklik, terminal ve OH, COOH, COOR, NO₂ gibi birçok fonksiyonel grup içeriyor olabilir. Alkinler tiyoller ile reaksiyona girerek vinilsülfitleri oluştururlar, bir veya iki birim RSH katılması vinilsülfid veya di-tiyoketal oluşumuyla sonuçlanır. Tiyolün paladyum katalizörlüğünde üçlü bağlara moleküller arası katılımıyla süstitüe tiyofen türevleri elde edilebilir. [103,104] Tiyoller nükleofilik saldırıya karşı dayanıksız olan substratlarla bazik ortamda nükleofilik mekanizma üzerinden reaksiyon verirler. Bu substratlar Micheal tipi veya polihalo alken ve alkinler olabilir. [105,106] Serbest

radikal mekanizmasıyla alkinlere tiyol katılması, tiyoeter veya ditiyoasetallerin meydana gelmesiyle sonuçlanır.



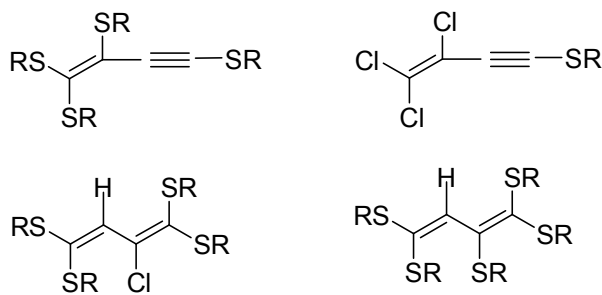
Tiyollerin alkenlere fotokimyasal koşullar altında katılımıyla tiyoeterler oluşur, reaksiyon moleküller arası gerçekleşirse siklik tiyoeterler de oluşabilir. [107]

Tiyoeterler, alkilhalojenürlerin tiyolat iyonlarıyla reaksiyonlarından hazırlanırlar.



R' alkil ya da aril grubu olabilir. Ancak tersiyer alkil grupları bu reaksiyonlar için uygun değildir. Organolityum bazıları tiyolu deprotonlamak için kullanılabilir. Williamson sentezinde olduğu gibi faz transfer katalizörleriyle verim arttırılabilir. [108,109]

Literatürde perklorbuten, perklorbutenin, heksaklorbuten ve heksaklorbutadienden mono-, bis-, tris-, tetrakis- ve pentakis(tiy) süstitüe dien, trien ve butenin yapısındaki bileşikler sentezlemiştir. [110-112]



2.2. HALOJENLİ BİLEŞİKLER

2.2.1. Halojenli Bileşikler Hakkında Genel Bilgi

Organik halojenli bileşikler alifatik ve aromatik olarak sınıflandırılabilir [37]: Alifatik (alkil) halojenürlerde halojen doymuş karbon atomuna bağlıdır ve aromatik (aril) halojenürlerde halojen aromatik zincirdeki bir karbon atomuna doğrudan bağlıdır. Alifatik ve aromatik halojenürler pekçok reaktifle olan reaksiyon hızlarında belirgin farklılıklara sahiptir (alkoller ve fenoller ile karşılaştırıldığında). Alkil halojenürler (alkoller gibi) primer ($R-CH_2-X$), sekonder (R_2CH-X) ve tersiyer (R_3C-X) olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmada her biri reaksiyonlarda hız ve bazen mekanizma açısından birbirlerinden farklı davranışlar bile hepsi aromatik halojenürlere göre daha yakın davranışa sahiptir [37]. Flor, klor, brom ve iyot içeren halojenürlerin reaktiviteleri birbirinden farklıdır. Florlu halojenürlerin reaktivitesi diğer halojenürlere göre çok çok düşüktür. Bu durum ise atom çapı ve karbon-halojen bağının gücü ile ilgilidir.

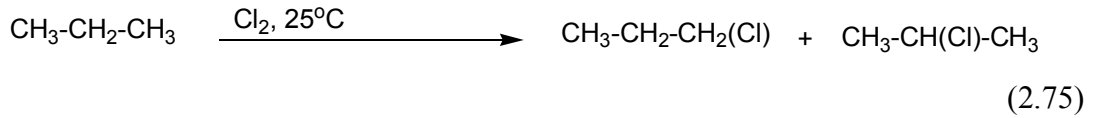
Halogenoalkanlar genellikle uçucu bileşiklerdir (birkaç tanesi gazdır: CH_3Cl , CH_3Br , C_2H_5Cl gibi). Suda çözünmezler organik çözücülerde çözünürler. Aynı sayıda karbon atomuna sahip alkanlarla karşılaştırıldığında daha yüksek kaynama noktasına sahiptirler (daha büyük molar kütleye sahip olmaları ve dipol-dipol etkileri sebebi ile). CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I alkil serisinde ise halojenin artan molar kütlesi ile kaynama noktası artar (kaynama noktasındaki bu artış dipol moment sebebi ile değildir, çünkü haloalkanlar yakın polariteye sahiptirler). Halogenoareenler ise daha kararlıdır, daha az uçucudurlar (daha yüksek kaynama noktası).

Tablo 2.5: Bazı haloalkanların Kaynama Noktaları (K.N, °C) ve dipol momentleri (Db)

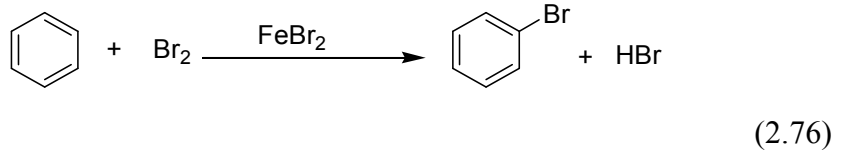
Haloalkan	K.N (°C)	Molar kütle $g.mol^{-1}$	Dipol moment (Db)
CH_3Cl	-24	50.5	1.87
CH_3Br	4	95	1.81
CH_3I	42	142	1.91

2.2.2. Halojenli Bileşiklerin Eldesi

- Alkanların UV ışığı veya ısı ile doğrudan süstitüsyonu (I₂ hariç⁹) yoluyla alkanlar halojenlenlenebilirler. Ayrıca bu reaksiyonlarda izomer karışımlarının oluşumu söz konusudur.



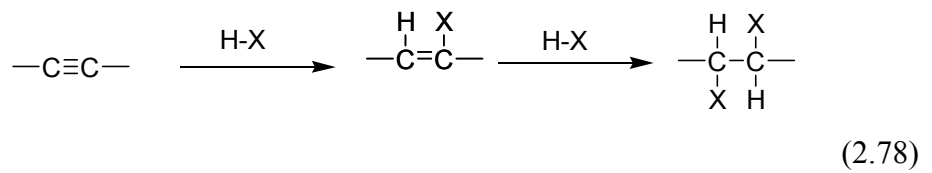
- Benzen türevlerinin halojenasyonu ile aromatik halojenürler elde edilebilir.



- Alkollerin hidrojen halojenürler (HX) ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu alkil halojenürler elde edilebilir. Ayrıca alkollerin PBr₃, PCl₃, PCl₅, SOCl₂ ile reaksiyonu sonucunda halejenli bileşiklerin eldesi (R-X) mümkündür [37].



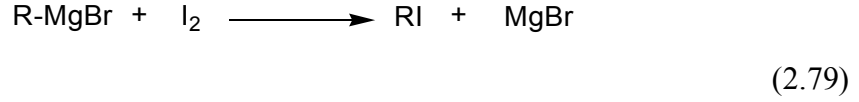
- HX veya X₂'nin alken veya alkine katılması ile halojenli bileşiklerin eldesi mümkündür.



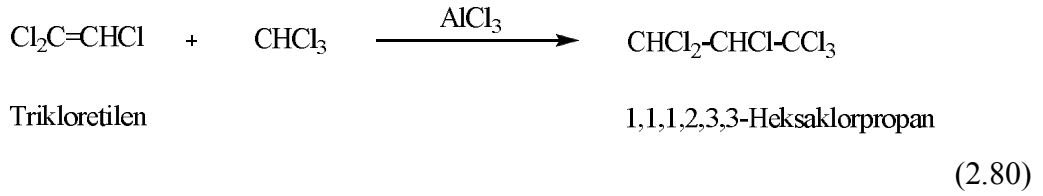
- Mono- ve poli-klorparafinler AlBr₃ varlığında mono- ve poli-bromparafinlere dönüşürler. Polihalojen ile antimon triflorür ve az miktarda antimon pentaklorür karışımının reflüks altında ısıtılması ile organik florürlerin sentezi mümkündür [38].

⁹ iyot ile doğrudan süstitüsyon reaksiyonun tersinir olması nedeni ile gerçekleşmeyebilir [38].
 $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{HI}$

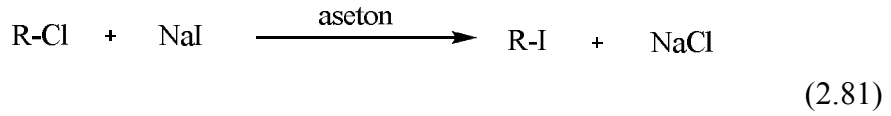
Organometalik bileşikler halojenlerle reaksiyona girerek organik halojenli bileşikleri verirler. [116]



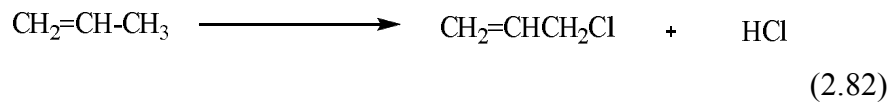
Halojenoalkanların halojenoalkenlere katılmasıyla polihalojenli organik bileşikler elde edilebilirler.



Halojen değiştirme yöntemiyle alkil halojenürler elde edilebilirler. Bu yöntem özellikle iyot ve klor bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılır. Klorür veya bromürler asetonda sodyum iyodürler ısıtılarak alkil iyodürlere dönüştürülür.



Alkenlerin α -karbon atomunun yüksek sıcaklıkta hidrojenlenmesiyle alkenlerin halojen türevleri elde edilir. [117]



2.2.3. Halojenli Bileşiklerin Reaksiyonları

- Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları (Hidroliz, alkolik çözeltide amonyaklı reaksiyon, alkolik çözeltide CN^- ile reaksiyon, alkoksit iyonu ile reaksiyon, halojeno bileşiklerin LiAlH_4 , $\text{Mg/Hg}+\text{H}_2\text{O}$ vb ile indirgenmesi gibi). Ayrıca genellikle sadece kuvvetli bazlar halogeno-alkanın halojeni ile yerdeğiştirir (OH^- , CN^- , OR^- , RCOO^- iyonları zayıf asitlerin konjuge bazlarıdır yani kuvvetli bazlardır).
- Halogeno-alkanların eliminasyon reaksiyonları

- Grignard reaktiflerinin oluşumunda ve lityum türevlerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

2.2.4. Halojenli Bileşiklerin Kullanım Alanları

Organik Halojenli Bileşiklerin pek çok alanda kullanımı mevcuttur: Kozmetik sanayinde, böcek ilaçlarında, temizlik sıvılarında, soğutma teknolojisinde, savaş endüstrisinde (örneğin fosgen gazı COCl_2 Birinci Dünya Savaşı'nda kimyasal silah olarak kullanılmıştır), ziraai alanda (örneğin Klorsiyan ClCN ziraat alanında fumigat olarak), tıpta (örneğin Kloral tıpta uyku getirici ilaç olarak) vb.

Ayrıca florrganik moleküller eczacılıkta, tarım ilaçlarında ve elektronik endüstrisinde değerli materyallar için uygulama alanı bulmaktadır. Son uygulamaların dikkate değer örnekleri plazma dielektrik “etching” için gaz halindeki flor karbonlardır. Xe ve Ar taşıyıcı gazlı heksaflor-1,3-butadien ihmal edilebilir Küresel Isınma Potansiyeli (GWP) ile tercih edilmektedir. Bir C_4F_6 -esasl “etching” prosesinden plazma emisyonunun C_3F_8 “etching” prosesi ile karşılaştırıldığında küresel ısınmada %80 azalma gösterdiği bildirilmiştir. Bu materyal çok kısa atmosferik ömre sahiptir, iki gün içerisinde bozunmaktadır [73].

Polihaloalkenler polimer sanayinde çokça kullanılır. Hidrokarbonların polihalojen bileşiklerinin bir başka kullanım alanı da haşarata karşıdır. Çok uzun zamandan beri pestisid olarak kullanılmış ve başarılı sonuçlar vermişlerdir. [116]

Tetrafluoretilen, bir polimer başlatıcı ile polimerleştğinde, politetrafluoretilen meydana gelir. Bunun özel adı teflondur. Teflon, erime ve bozunma sıcaklığı çok yüksek olan bir polimerdir. Yüzeyinin sürtünme katsayısı çok düşüktür ve çok kaygandır. Teflondan, kimyasal aşınmaya dayanıklı tüpler ve borular, tıplar yapılabilmektedir. Kızartma tavalarının yüzeyini kaplamada ve daha başka birçok yerde kullanılan önemli bir malzemedir.

DDT, γ -benzenheksaklorür gibi küçük molekülü polihalojenli bileşikler uzun zamandan beri pestisit olarak kullanılmaktaydı. DDT [1,1,1-triklor-2,2-bis(paraklorfenil)] etan 1939'dan beri kullanılmakta olup şu anda yasaklanmıştır. Bu bileşik sıtma hastalığı ile mücadelede çok iyi sonuçlar vermekle birlikte balık ve

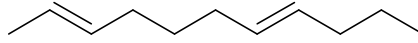
kuşların yağ dokularında birikerek zehir etkisi gösterir. İnsanlar için ölüm dozu kilogram başına 500 mg dır.

2.3. DOYMAMIŞ KONJUGE SİSTEMLER

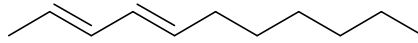
2.3.1. Doymamış Konjuge Sistemler Hakkında Genel Bilgi

İki çift bağ içeren hidrokarbonlara alkadien, üç çift bağ içeren hidrokarbonlara ise alkatrienler denir. Kısaca dienler veya trienler olarak isimlendirilirler. İki çift bağ bir molekül içerisinde aşağıdaki pozisyonlarda bulunabilir.

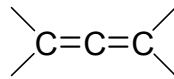
1. **İzole dienler:** Çift bağlar arasında iki veya daha fazla tek bağ mevcuttur.



2. **Konjuge dienler:** Çift bağlar arasında bir tek bağ mevcuttur.

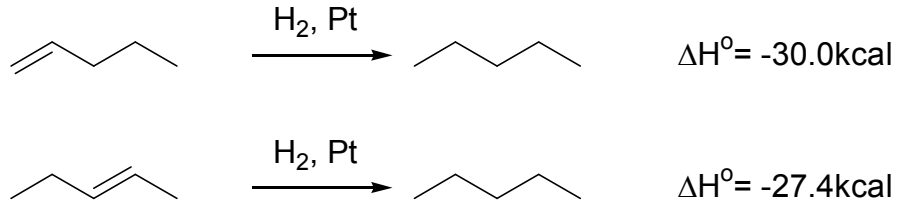


3. **Kümüle dienler :** Çift bağlar ardardadır. (Allenler)

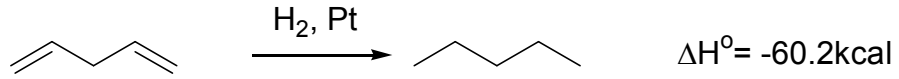


En kararlı sistem konjuge dienlerdir.

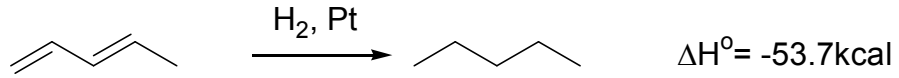
Disüstitue çift bağlar, monosüstitüe çift bağlardan daha karardır.



İki izole çift bağ içeren bir molekülün hidrojenlenme ısısı bu çift bağları tek başlarına hidrojenle doymak için gereken enerjilerin toplamına eşittir.

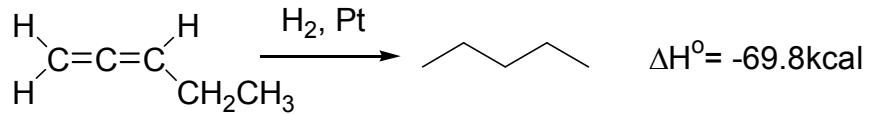


Konjuge dienlerde ise toplam hidrojenlenme ısısı bu çift bağların tek başlarına sahip oldukları hidrojenlenme ısılarının toplam değerinden daha düşüktür.



Yani konjuge dienler yaklaşık 3.7 kcal/mol kadar daha karardır.

Allenler ise izole bağlara göre daha az karardır.

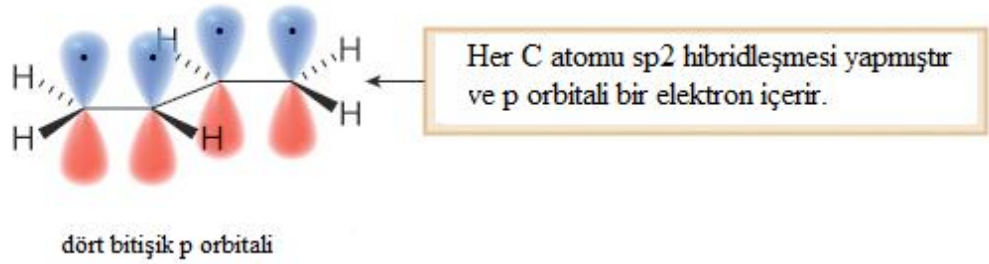


Hidrojenlenme ısılarına göre bazı dienlerin kararlılık sırası aşağıdaki sıraya göre artar.

Tablo 2.6 : Dienlerin artan kararlılık sırası

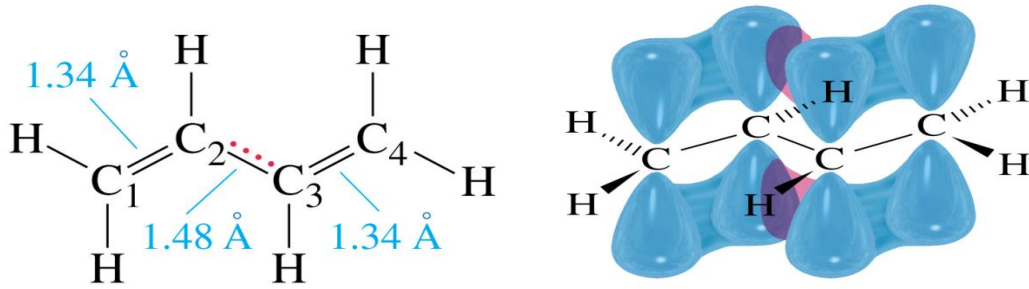
Kümüle dienler	-69.8kcal
Uç alkinler	-69.5kcal
İç alkinler	-65.8kcal
İzole dienler	-57.4kcal
Konjuge dienler	-53.7kcal

Konjuge çifte bağların analog izole çifte bağlara göre artan kararlılıkları konjugasyon ve rezonans enerjisiyle açıklanabilir. Konjugasyon; p orbitallerinin üç veya daha fazla atoma bitişik olduğu durumlarda meydana gelir. 1,3 butadiende komşu 4p orbitali sistemin konjugasyonunu sağlar.



Şekil 2.14: 1,3 butadien bileşiğindeki bitişik p orbitalleri

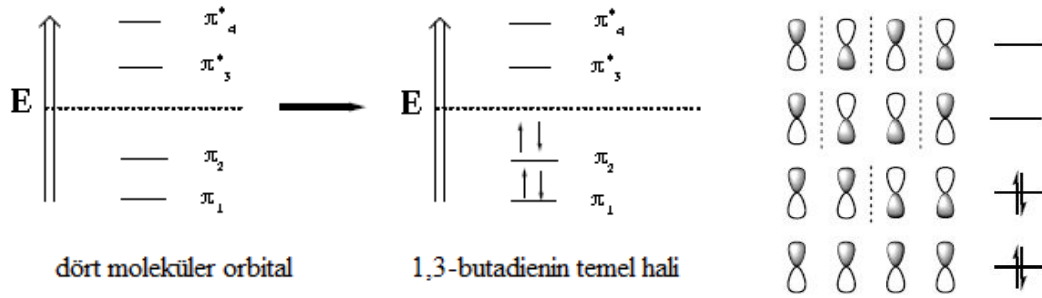
1,3 butadiendeki C2 ve C3 karbonları arasındaki uzunluk normal alkan tek bağına göre 1.48°A (0.148 nm) olup daha kısadır. Normalde tek bağ uzunluğu 1.54°A (0.154 nm)'dur. Bu durum p orbitallerinin girişiminden ileri gelir ve bu tek bağ sanki çifte bağ karakterine bürünmüş gibi davranır.



Şekil 2.15: 1,3 butadien bileşiğinin bağ uzunlukları

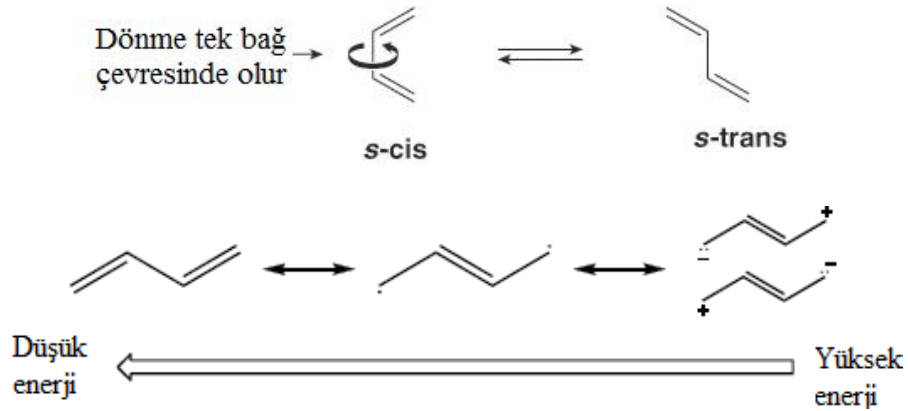
P orbitallerinin girişimi ve elektronların delokalizasyonu π bağlarındaki elektron yoğunluğunun daha geniş bir hacime yayılmasına neden olur ki bu durum molekül enerjisini düşürerek molekülü daha kararlı kılar. P orbitallerinin düzlemsel yapısı bu girişimi daha da güçlendirir ve elektronlar molekül boyunca delokalize olur. Moleküler orbitallerine bakacak olursak dört atomik ($2p$) orbitalleri 1,3-butadiende dört moleküler

orabitali oluştururlar. Bu dört π elektronları Pauli Prensiibine göre moleküler orbitallere yerleřirler ki bu da 1,3-butadienin temel halidir.



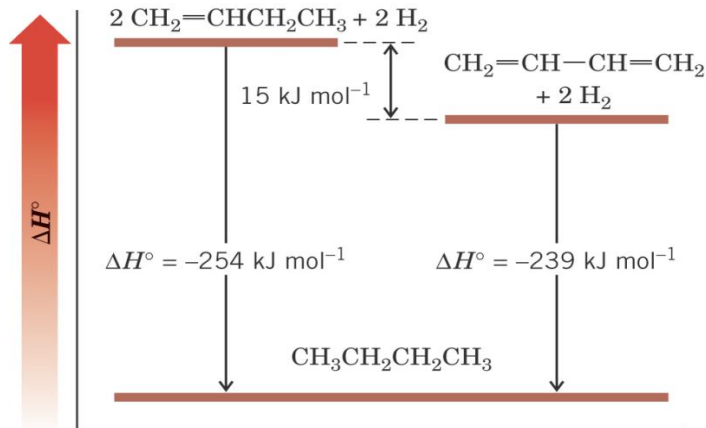
şekil 2.16: 1,3 butadien moleküler orbitali

Konjuge dienlerde yapının mümkün olan iki konformasyonu bulunmaktadır. Bu durum iki ifte bağa komşu olan C-C bağının kendi etrafında dönmesiyle gerçekleşir.



şekil 2.17: Konjuge dienlerin konformasyonu

1,3-butadienin hidrojenlenme ısısı 1-butenden 15kJ/mol daha düşüktür. Bu iki bileşiğin hidrojenlenmeyle doyrulmasıyla bütan elde edilir.



şekil 2.18: 1-buten ve 1,3 butadienin hidrojenlenme ısıları

2.3.2. Doymamış Konjuge Dienlerin Eldesi

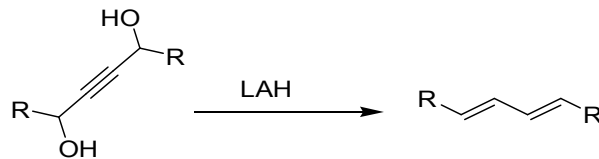
Dien yapısının oluşumunda en basit ve klasik yöntem uygun fonksiyonlu alkan, alken, allen veya alkin'den tekli veya ikili eliminasyondur. Bu eliminasyon reaksiyonları hem siklik hem de siklik olmayan (asiklik) dien ve polienlerin eldesinde uygulanabilir [7].

Bir olefinin brominasyonu ve 1,2-dibromlu yapının ikili dehidrobrominasyon reaksiyonu 1,3-dien eldesi için en klasik yöntemdir [7]; Bir çifte bağın brominasyonu moleküler brom ile veya piridinyum bromid perbromid ile yapılabilir. Dehidrobrominasyon için ise çeşitli bazlar kullanılabilir (Potasyum hidroksit, sodyum metoksit vb.) [7]. Ayrıca allilik halojenürlerin monodehidrohalojenasyonu ise dien sentezinde kullanılan diğer bir klasik metoddur [7].

1,2- ve 1,4-allilik dihalojenürlerin dehalojenasyonu ile dien ve polien elde edilebilir. Dehalojenasyon (özellikle debrominasyon) için Zn/DMF, çinko amalgam vb kullanılabilir. 1,3-dienlerin ve polienlerin eldesinde ise genellikle allilik alkollerin dehidrasyonu kullanılmaktadır. Allilik dehidrasyon için sülfürik asit, fosforik asit, metal oksitler, SnCl_4 , p-toluen sülfonik asit vb kullanılabilir [7].

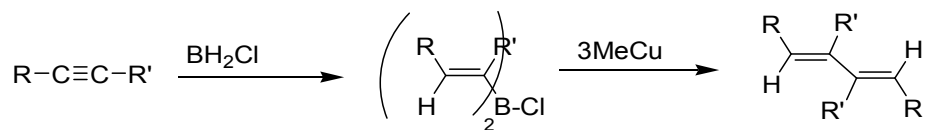
Aşağıda konjuge dien eldesi ile ilgili bazı örnekler gösterilmektedir;

- Asetilenik 1,4-dioller lityum alimünyum hidritle ile konjuge dienleri oluşturabilirler [7].



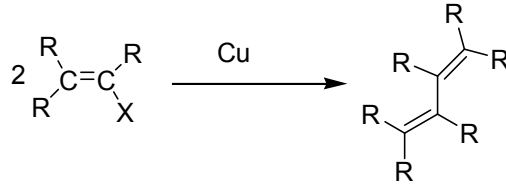
(2.83)

- Divinilklorboranların MeCu ile reaksiyonundan konjuge dienlerin eldesi mümkündür [22].



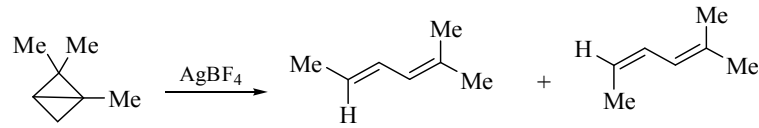
(2.84)

- Vinilik halojenürler bakır (copper) tozu ile aktive edilmiş bir kenetlenme (coupling) reaksiyonu ile 1,3-butadienleri oluşturabilirler. (Ullman reaksiyonuna¹⁰ analog) [22].



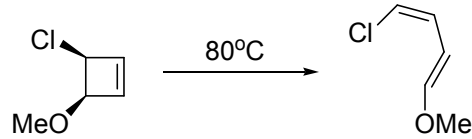
(2.85)

- Bisiklobutanlar dienlere dönüşebilirler [22].



(2.86)

- Siklobutenler ısıtılarak zincir açılması ile 1,3-dienlere dönüşmektedirler [7].



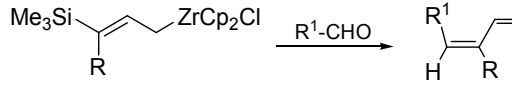
(2.87)

- Vinilik alimünyum bileşikleri (uygun geçiş metali katalizörlüğünde) allik halejenürler, asetatlar ve alkol türevleri ile 1,4-dienleri oluştururlar iken vinilik ve benzilik halejenürler ile ise 1,3-dienleri ve allilik arenleri oluştururlar [22].

Aşağıda 1,3-butadien yapısını içeren bazı bileşiklerin eldesi ile ilgili çalışmalardan bazı örnekler verilmektedir:

- Trimetilsilil-sübstitüe-terminal allenlerin hidrozirkonasyon ($\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$) reaksiyonundan elde edilen γ -Trimetilsilil-sübstitüte allillzirkonenlerin aldehitler ile reaksiyonundan 1,3-butadien yapısında bileşikler sentezlenmiştir [78].

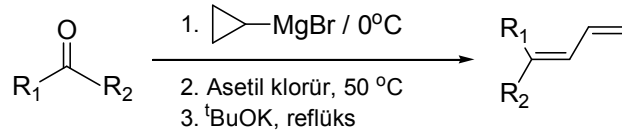
¹⁰ Ullmann reaksiyonu: aril halojenürler ile bakırın kenetlenme (coupling) reaksiyonudur [22].



R¹: p-BrC₆H₄, C₆H₅, p-CH₃O-C₆H₄...
R: Me, Et, n-But...

(2.88)

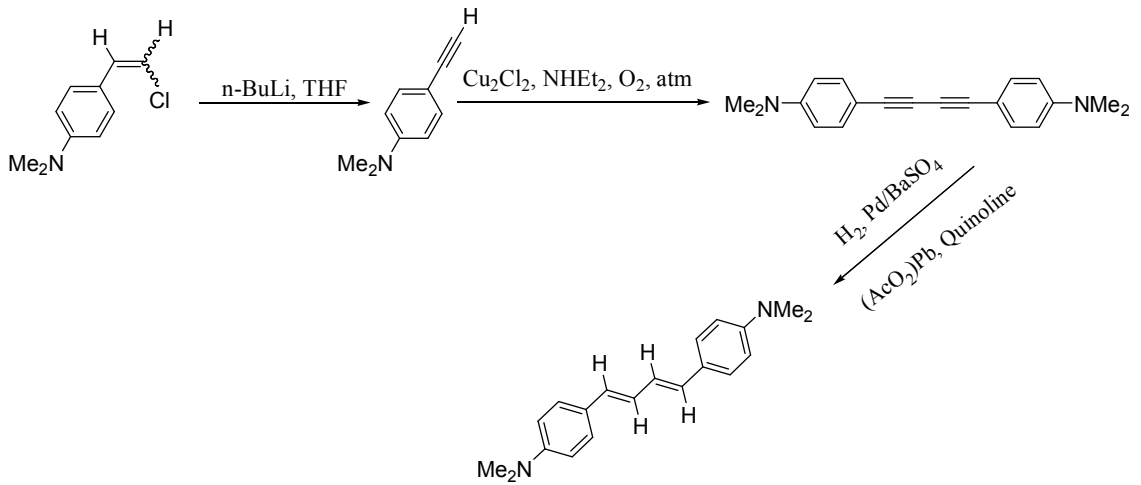
- Homoallilik halojenürlerin ter-BuOK gibi bir baz THF ile reflüks altında reaksiyonundan 1,3-butadien yapısına sahip bileşikler sentezlenmiştir [79].



R₁: Ph, R₂: H...

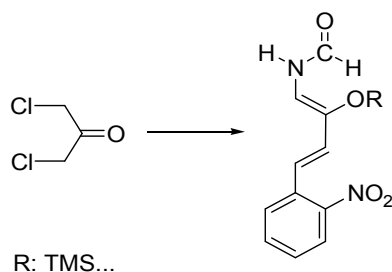
(2.89)

- 1,4-di(n-N,N-dimetilaminofenil)-1,3-butadien bileşikleri, 2-klor-1-(n-N,N-dimetilaminofenil)eten (n: -o-, -m-, -p) ve nikel kompleksinden sentezlenmiştir [80]. Aynı çalışmada 1,4-di(p-N,N-dimetilaminofenil)-1,3-butadien bileşiğinden aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi (2.62) 1,3-butadien yapısına sahip bileşik sentezlenmiştir.



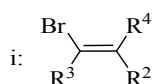
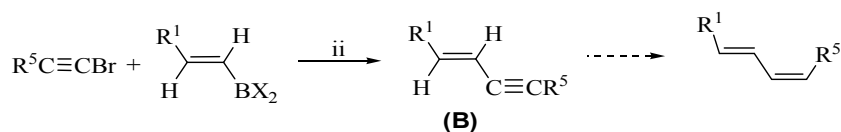
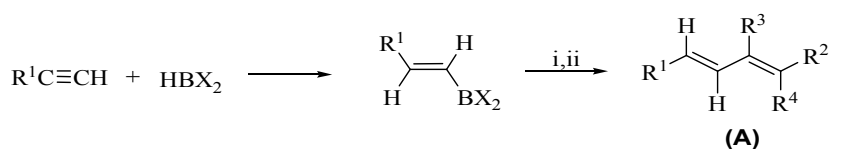
(2.90)

- Formamido-2-siloksi-1,3-butadienler 1,3-dikloraseton'dan yola çıkarak sentezlenmiştir [81].

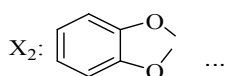


(2.91)

- Palladyum katalizliğinde E-alkenil halojenürler ile E-1-alkenilboranların çapraz-kenetlenme reaksiyonundan E,E-dienlerin (A) oluşumu sodyum metoksil veya etoksil gibi baz ilavesi ile hızlı şekilde oluşmaktadır [82]. Fakat 2-alkenil halojenürlerin reaksiyonunda ise yaklaşık 1:1 oranında E,E ve E,Z-dien karışımları oluşmaktadır. E, Z-dien için daha uygun prosedür 1-asetilenik bromid ile E-1-alkenilboran'ın kenetlenme reaksiyonunun ara ürün E-enin (B) oluşturmastır, bu reaksiyon yüksek verimde gerçekleşmektedir. Enin (B) yapısı ise hidroborasyon-protonoliz ile E,Z-diene dönüşebilmektedir.

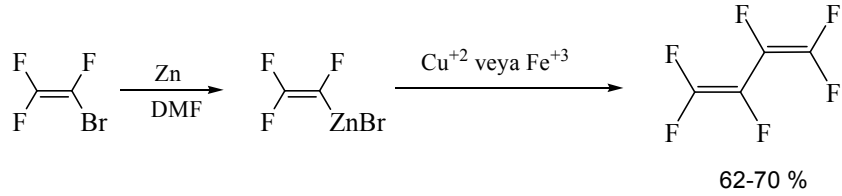


ii: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ baz (NaOEt) vb.)



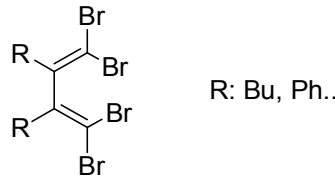
(2.92)

- Veeraraghavan Ramachandran ve Venkat Reddy yaptıkları çalışmada [73] farklı yöntemlerle C_4F_6 bileşiğini sentezlemişlerdir. (2.66)'da Heksaflor-1,3-butadien eldesi için kullandıkları bir yöntem gösterilmektedir.



(2.93)

- 1,1,4,4-tetrahalo-1,3-butadien yapısına sahip bileşikler Cp_2ZrBu_2 varlığında desilasyon-halojenasyon reaksiyonları ile sentezlenmiştir [83].



(2.94)

- Süstitüe-pentakis-organotiyobuta-1,3-dienler perklorbuteninlerin DMSO'da aromatik tiyolat tuzları ile reaksiyonundan elde edilmiştir [14, 82].
- Perflor-2,3-dimetil-1,3-butadien bileşiği, pentaflorpropenil-2-çinko reaktifi ile CuBr_2 veya FeCl_3 'in reaksiyonundan elde edilmiştir [84].

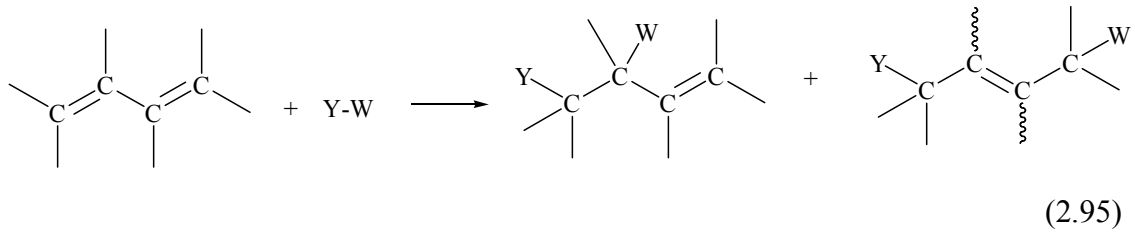
Yukarıda örneklerde gösterildiği gibi konjuge dienlerin eldesi için pek çok yöntem vardır: Eliminasyon reaksiyonu (dehidrohalojenasyon, dehalojenasyon, dehidrasyon, indirgen deoksijenasyon, dekarboksilatif eliminasyon, sülfoksitlerin eliminasyonu, Ramberg Backlund Reaksiyonu, Shapiro Reaksiyonu vb), katılma-eliminasyon reaksiyonu, kenetlenme reaksiyonu (Homo-kenetlenme, çapraz-kenetlenme, Stille kenetlenme vb), alkinler veya heterosiklik bileşiklerin bazı reaksiyonları gibi [7].

2.3.3. Doymamış Konjuge Dienlerin Reaksiyonları

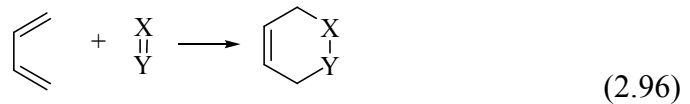
Konjuge dienlerin birçok reaksiyonu mümkündür: Elektrofilik katılma, nükleofilik katılma, sikloadisyon ile heterosiklik yapılar oluşturma, fotoperisiklik reaksiyonlar, organometalik kompleks oluşturma, düzenleştirim (rearrangements), indirgenme reaksiyonu gibi [77].

Aşağıda konjuge dienlerin reaksiyonları ile ilgili bazı örnekler verilmektedir:

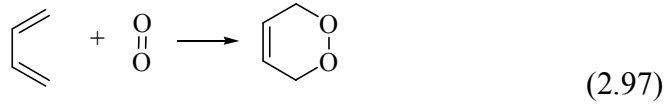
- Konjuge iki çifte bağlı bir bileşik elektrofilik katılma ile genellikle 1,2-katılma ürünü verir ancak bazı durumlarda 1,4-katılma ürünü daha yüksek verimde oluşabilir [22]. Ayrıca vinilik aliminyum bileşikleri (uygun geçiş metali katalizliğinde) alilik halojenürler, asetatlar ve alkol türevleri ile 1,4-dienleri oluştururken vinilik halojenürler ile 1,3-dienleri oluşturmaktadır [22].



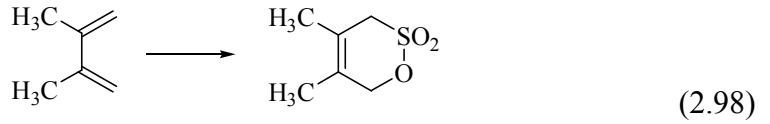
- Doymamış hidrokarbonlar elektronca zengin π -sistemleri sebebi ile nükleofilik katılmaya maruz kalmazlar: nükleofilik saldırı için çifte bağı aktif hale getirmede elektron yoğunluğunun azaltılması gerekmektedir, bu ise paladyum(II) gibi bir koordinasyon metali ile sağlanabilir [77].
- Konjuge dienler sikloadisyon reaksiyonu ile heterosiklik bileşikler oluşturmaktadır: Dienlerin heterodienofiller ile Diels-Alder reaksiyonundan genellikle altı-üyeli halkalı bileşikler oluşmaktadır [77].



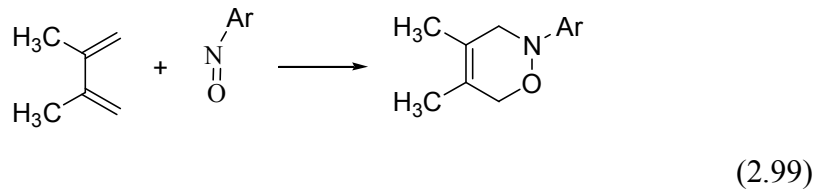
- Çok güçlü bir dienofil olan singlet oksijenin dienler ile sikloadisyonu “endo-peroksit” oluşumunu sağlamaktadır [77].



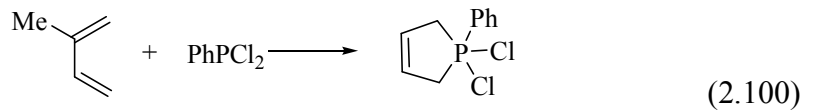
- Dioksan-sülfür trioksit kompleksi 2,3-dimetilbutadien ile düşük verimde “sultone” oluşturmaktadır [77].



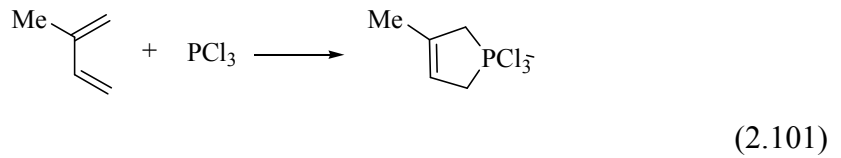
- Nitroarenlerin 2,3-dimetilbutadien’e katılması ile 2-aril-3,6-dihidro-2H-1,2-oksazinlerin oluşumu 1947 yılında belirtilmiştir. Genellikle nitroso bileşiklerinin 1,3-dienlere katılması eğer nitroso bileşiği elektron-çekici grup ile aktive edilmiş ise dihidro-1,2-oksazinler oluşturduğu görülmektedir [77].



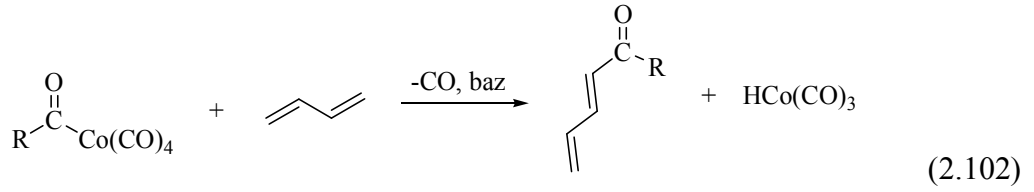
- 1-3-dienler ve diklorfosfinler’den “1-klorfosfolen klorid” eldesi 1953 yılında McCormack Tarafından bildirilmiştir [77].



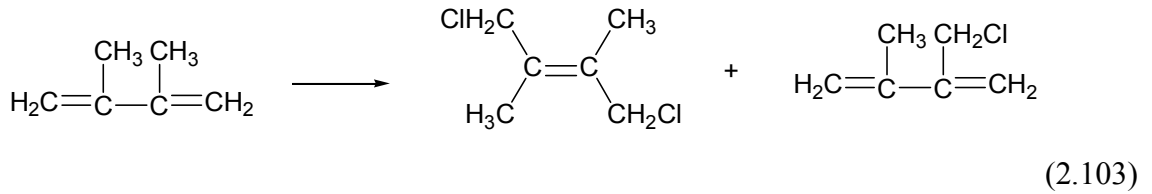
- Butadien, izopren ve 2,3-dimetil-1,3-butadienlerin fosfortrihalojenürlere eklenmesi ile 3-fosfolen 1,1,1-dihalojenürler meydana gelir [77].



- Konjuge dienler açıl- veya alkilkobalt tetrakarboniller ile baz katalizli açılabilir [22].



- 1,3-butadien'e klor katılması 1,2- ve 1,4- katılma ürünlerinin karışımını vermektedir [77]. Ayrıca asetik asit varlığında Cl_2 katılması ile 1,2- ve 1,4-diklor oluşumu yanında 3-asetoksi-4-klor-1-buten ve 1-asetoksi-4-klor-2-buten oluşumu da söz konusudur. 2,3-dimetil-1,3-butadien eşit mol oranında klor ile karbontetraklorür varlığında -20°C 'de trans-1,4-diklor-2,3-dimetil-2-buten ve 2-klormetil-3-metil-1,3-butadien bileşiklerini oluşturmaktadır [77].



- Tiyoketonlar, 1,3-dienler ile “dihydrothiapyran”ları oluştururlar [77].
- Dienlerin iminlere sikloadisyonu tetrahidropiridinleri oluşturmaktadır. Sıradan iminler dienler ile reaksiyona girmek için yeterince reaktif değildir. Bu nedenle “elektron-alıcı” süstitütetler ile aktive edilmeleri gerekmektedir [77].

2.4. KÜMÜLE BİLEŞİKLER

2.4.1. Kümüle Bileşikler Hakkında Genel Bilgi

İki veya daha fazla ardışık (kümüle) çift bağ içeren bileşiklerdir [76]. Hidrokarbonların bu serisinde en basit üyesi allen (1,2-propadien) ve sonra 1,2,3-butatrien'dir.

Günümüzde yaklaşık 200 doğal allenik metabolit, 2700'den fazla sentetik allenik bileşik ve yaklaşık 1300 kümülenik yapı bilinmektedir [11]. Doğal olarak oluşan allenik bileşikler mikroorganizmalarda, mantarlarda ve böceklerde bulunabilir [85].

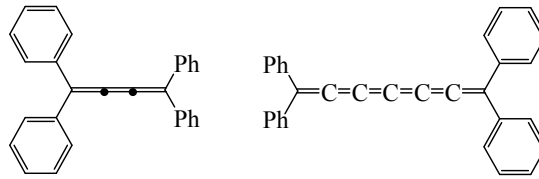
Allenlerin çeşitli kullanımları ile ilgili pekçok patent mevcuttur (boya, ilaç, antioksidan, fiber, elastomer, ısı ve korozyona dirençli malzemeler vb.) [86].

Allenlerin kimyası Jacobus Henricus van't Hoff (ilk Nobel Kimya Ödülü sahibi, 1901) ile başlamıştır [11]: 1875 yılında allenlerin ve kümülenlerin yapılarını tahmin etmiştir. İlk allenik dikarboksilik asit (glutinic acid: 2,3-pentadienedioic acid) 1908 yılında Hans tarafından *Alnus glutinosa* (European alder) isimli ağacın yaprak reçinesinden izole edilmiştir. Doğal organizmaların allen bağ sistemi içeren bileşikler oluşturduğu ilk kez 1952 yılında sağlanmıştır [86].

Allenik yağ (karboksilik) asitleri ve diğer lipofil metabolitler -HC=C=CH- grubu ve kümülenik yağ (karboksilik) asidi ve ilişkili bileşikler ise -HC=C=C=CH- grubu içermektedir. Her iki lipid grubu da doğada nadir bulunmaktadır [11]. Ayrıca silikon, fosfor ve kükürt gibi heteroatomlar ile süstitüe allenlerin dikkat çekici bileşikler olduğu bildirilmiştir [87]. Bunlar arasında sülfür-süstitüe allenler (mono-, 1,1-bis-, tris- ve tetrakis-(alkiltiyo)allenler gibi) 1960'larda sentezlenmiştir [87].

Kümülenler genellikle çok kararsız bileşiklerdir ve kümülenlere doğada pek rastlanmamaktadır [11]. Bazı bitkilerden izole edilmiş kümüle yapıya sahip bileşiklere ise şunları örnek olarak verebiliriz: 2,6,7,8-dekatetraen-4-inoik acid, 9-(metiltiyo)-, metil ester bileşiği "Anthemius austriaca" köklerinden izole edilmiştir. Ayrıca aynı bitkinin köklerinden iki δ -lakton (5-hidroksi-9-(metiltiyo)-2,4,6,7,8-dekapentaenoik acid ve izomeri) izole edilmiştir (Bu bileşikler yapılarında C=C=C=C grubu içermektedir) [11].

Kümüle fenolikler (2.77) bir papatya türü olan (*Matricaria inodora*: *Tripleurospermum perforatum*, Compositae) bitkisinden izole edilmiştir [11].



(2.104)

Doğal çifte bağlar içeren kümüle bileşikler ($\text{H}_2\text{C=C=C=CH}_2$, $2\text{HC=C=C=C=C=C=CRR}_1$ R, $\text{R}_1\text{:H}$ veya D, gibi) astronomik kaynaklarda keşfedilmiştir (bazı terminal hidrojen atomları dötoro atomlarla yer değiştirmiştir) [11]. Kümüle karbonlar düşük-molekül ağırlıklı yıldız-oluşum merkezinde hidrokarbon kimyası için

önemli bileşiklerdir. Basit bir allen olan (1,2-propadiene-1,3-diyilidene) and 1,2,3,4-pentatetraene-1,5-diyilidene TMC-1’de ilk kez Nobeyama 45-m teleskopu kullanılarak (Nobeyama Radio Observatory, Nagano, Japan) belirlenmiştir.

Kümüle karbenler ($H_2C=C=C=C=C=C=C=C=CRR_1$ ($R, R_1 = D/H$ vb.) IRC +10216 evrimleşmiş karbon yıldızında gözlenmiştir ve Harvard-Smithsonian Center (Cambridge, MA, USA)’dan bilim insanları tarafından keşfedilmiştir [11].

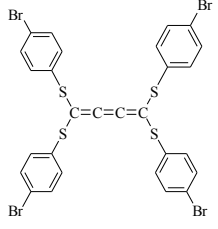
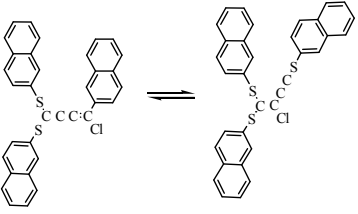
3-Kümülenler sentetik ve teorik kimyada dikkat çekici bileşiklerdir [88] ve antibiyotik “neocarzinostatin” (NCS)’in anahtar yapısal özelliği olduğu kabul edilir; ilk kez 1965 yılında bildirilmiştir ve güçlü antitümör aktivitesi göstermektedir. 3-Kümülenler genellikle kararsızdır ve birkaç asiklik enin-3-kümülenler yeni DNA ayırma vasıtaları geliştirmek için sentezlenmiştir.

Pekçok allenik doğal ürünlerin veya allenik türlerin biyolojik aktivite göstermesi onları farmakolojik olarak aktif bileşiklere dahil eder [85]; Böylece fonksiyonelize pek çok allen enzim inhibitör aktivitesi, sitotoksit veya antiviral aktiviteye sahiptir [85]. Örneğin Wang ve diğ. [85] yaptıkları çalışmada KB ve KBv200 hücrelerine karşı antitümör aktiviteye sahip allenik aromatik eterler elde etmişlerdir.

İbiş, Roedig ve diğ. [97-101] yaptıkları bazı çalışmalarda trien yapısına sahip bileşikler elde etmişlerdir. Bu bileşiklerden bazıları Tablo 2.6’da gösterilmektedir.

Tablo 2.7: Elde edilen bazı kümüle yapılara örnekler (İbiş C., Roedig A., ve diğ.)

Ref. (Yıl)	Elde edilen kümüle bileşik	Ref. (Yıl)	Elde edilen kümüle bileşik
10 (1994)	$\begin{array}{c} H_3C-(H_2C)_5-S \\ \\ C=C=C=C \\ \\ H_3C-(H_2C)_5-S \end{array}$	97 (1980)	$\begin{array}{c} (4)H_3C-C_6H_4-S \\ \\ C=C=C=C \\ \\ (4)H_3C-C_6H_4-S \end{array}$
97 (1980)	$\begin{array}{c} (4)Cl-C_6H_4-S \\ \\ C=C=C=C \\ \\ (4)Cl-C_6H_4-S \end{array}$	99 (1979)	$\begin{array}{c} (4)H_3C-C_6H_4-S \\ \\ C=C=C=C \\ \\ (4)H_3C-C_6H_4-S \end{array}$
98 (1977)	$\begin{array}{c} (4)Cl-C_6H_4-S \\ \\ C=C=C=C \\ \\ (4)Cl-C_6H_4-S \end{array}$	13 (1981)	$\begin{array}{c} (H_3C)_3C-S \\ \\ C=C=C=C \\ \\ (H_3C)_3C-S \end{array}$

13 (1981)	$\begin{array}{c} (4)\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-S} \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ (4)\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-S} \end{array}$	100 (2009)	
97 (1980)	$\begin{array}{c} (4)\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-S} \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ (4)\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-S} \end{array}$	100 (2009)	
98 (1977)	$\begin{array}{c} (4)\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-S} \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ (4)\text{H}_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-S} \end{array}$		

2.5. ÇALIŞMADA KULLANILAN BİLEŞİKLER

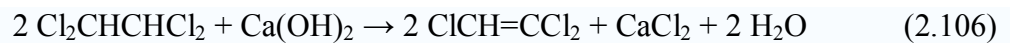
2.5.1. Trikloretilen

Trikloretilen (C_2HCl_3); 131.04 g/mol kütlesine sahip renksiz, berrak, keskin kokusu olan uçucu bir likittir. Kaynama noktası $86-88^\circ\text{C}$, erime noktası -73°C 'dir. 20°C 'deki yoğunluğu ve kırılma indisi sırasıyla 1.460-1.470 g/ml ve 1.4777'dir. Sudaki çözünürlüğü 1.280 g/l'dir. Eter, etanol ve klorformda çözünür. Ticari olarak TCE, Triklor, Trike ve Tricky olarak bilinir. Kuvvetli alkalilerle temasında dikloretilen gibi yangın tehlikesine sebep olabilecek maddeler açığa çıkarır. Lityum magnezyum, alüminyum, titanyum, baryum ve sodyum gibi metallerle ve asitlerle (özellikle HNO_3) şiddetli reaksiyona girer.

1970'lerden önce trikloretilen, asetilenden çıkarak iki basamakta elde ediliyordu. İlk basamakta asetilen, FeCl_3 varlığında 90°C 'de klorlanıyor ve 1,1,2,2-tetrakloretan elde ediliyordu.



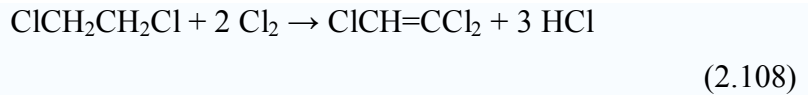
Daha sonra 1,1,2,2-tetrakloretanın yüksek sıcaklıkta deklorinasyonu ile trikloretilen elde ediliyordu. Reaksiyon sulu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'li ortamda ya da CaCl_2 katalizörlüğünde buhar fazında gerçekleşmekteydi.



Günümüzde ise trikloretilen, etilenin klorinasyonu ile elde edilmektedir. Etilen FeCl_3 varlığında klorlanır ve 1,1,2,2-tetrakloretilen elde edilir.



Klor ilavesi ve yüksek sıcaklıkta tetrakloretilen trikloretilene dönüşür.



Bu reaksiyon için çeşitli katalizörler önerilebilir. En çok kullanılanı potasyum klorür ve alüminyum klorürden oluşan bir karışımdır.

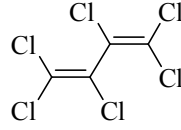
Trikloretilen pek çok organik materyal için iyi bir çözücüdür. İlk üretim yılı olan 1920'lerde daha çok soya fasulyesi, hindistan cevizi ve palmye gibi bitkilerden çeşitli maddelerin ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Ayrıca çeşitli baharat ve şerbetçiotundan trikloretilenle yapılan ekstraksiyonlarla elde edilen aromalar da besinlerde kullanılmıştır. 1930'lardan 1960'lara kadar trikloretilen Avrupa ve Kuzey Amerika'da uçucu anestezik gaz olarak kullanılmıştır. 1950'lilerde yerini perkloretilene bırakana kadar kuru temizlemede leke çıkarıcı solvent olarak da trikloretilenden yararlanılmıştır.[113]

2.5.2. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-Butadien

(CAS No: 87-68-3; $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCCl}=\text{CCl}_2$; 260.76 g/mol, 1.665 g/mL: 25 °C, sıvı, renksiz, suda çözünmez, etanol ve dietil eter de çözünür). Çözücü olarak kullanılabilen 2 bileşiği kanserojen etkiye sahiptir.

Hekzaklor-1,3-Butadien doğal kauçuk, sentetik kauçuk ve diğer polimerler için çözücü olarak kullanılır. Isı transfer sıvısı, transformer likit, hidrolik sıvı olarak ve hidrokarbonların uzaklaştırılmasında yıkama işleminde kullanılır. Doğal kaynaklarda

bulunmayan 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-Butadien **2** bileşiği başlıca klorlu çözücülerin ve türevlerinin üretiminde yan ürün olarak elde edilir.



2

1,1,2,3,4,4-heksakloro-1,3-butadien

(2.109)

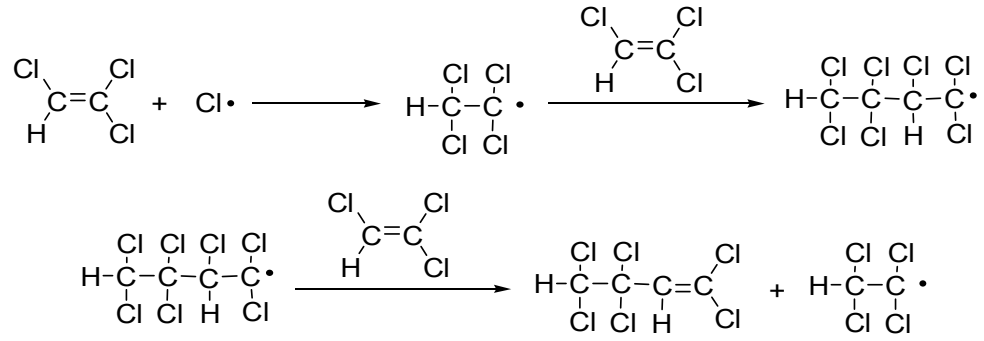
1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-Butadien **2** bileşiğinin bazı tiyoller ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_4\text{-SH}$, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-SH}$, $\text{HS-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{(OH)}$, $\text{n-CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-SH}$ gibi) ile reaksiyonu önceden bilinmektedir [102-105].

Ayrıca Schmidt ve diğ.'nin [6] yaptıkları çalışmadan (2009 yılı) heksaklor-1,3-butadien'den yola çıkarak elde edilen tetrakis-[4-(dimetil-amino)piridinyum]-substitüe-2,3-diklorbuta-1,3-dien bileşiğinin başlangıç maddesi olarak kullanımı ile 3-kümülenlerin, sülfanil sübsitüe buta-1,3-dienlerin eldesi bilinmektedir [6]

2.5.3. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-Buten

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ($\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_6$); 262.74 g/mol kütleline keskin kokulu bir likittir. Kaynama noktası 104°C , 20°C 'deki yoğunluğu ve kırılma indisi sırasıyla 1.6790 g/ml ve 1.5461'dir.

Heksaklorbuten; trikloretilenin dibenzoil peroksit varlığında serbest radikal dimerleşmesi sonucunda elde edilir [114].



Şekil 2.19: 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten'in sentezi

Bazı doymamış bileşikler polimerizasyon şartlarına göre beklenen yüksek molekül ağırlıklı bileşikler oluşturmak yerine dimer oluştururlar. Trikloretilen ve dikloretilen bu tip bileşiklerdir. Dimer/Yüksek Polimer oranı ara dimer radikalının reaktivitesine bağlıdır. Daha reaktif radikaller yüksek molekül ağırlıklı ürünlerin sayısını arttırırken, daha düşük reaktiviteli radikaller ise dimer ürün miktarını arttırırlar. Dimer/Yüksek Polimer oranını etkileyen bir diğer faktör ise sıcaklıktır. Yüksek sıcaklıklar daha yüksek Dimer/Polimer oranı verirler. Çünkü dimer radikalının stabilitesi azalır.

2.5.4. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-Buten

3,3-Diklorakrolein'in triklormetillityum ortamında reaksiyonundan elde edilmiştir. Molekül ağırlığı 262.78g/mol.[118]

2.5.5. Benzoil Peroksit

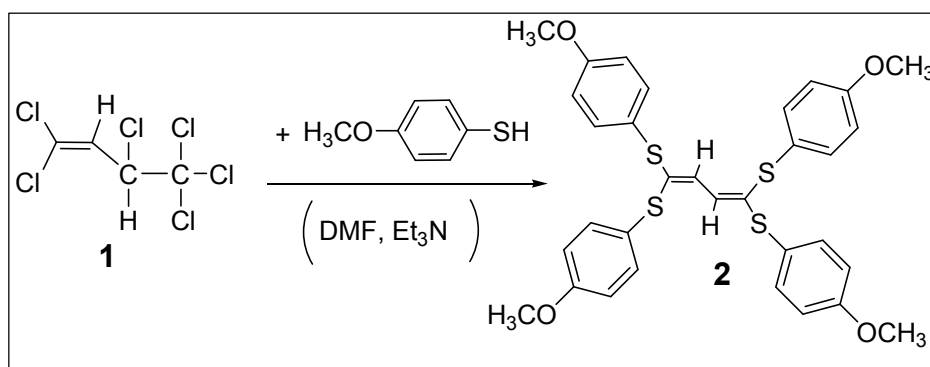
Antiseptik ve ağartıcı özelliklere sahip olan benzoilperoksit polimerizasyonda radikalik başlatıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. CAS No: 94-36-0, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$, 242.23 g/mol.

3. MALZEME VE YÖNTEM

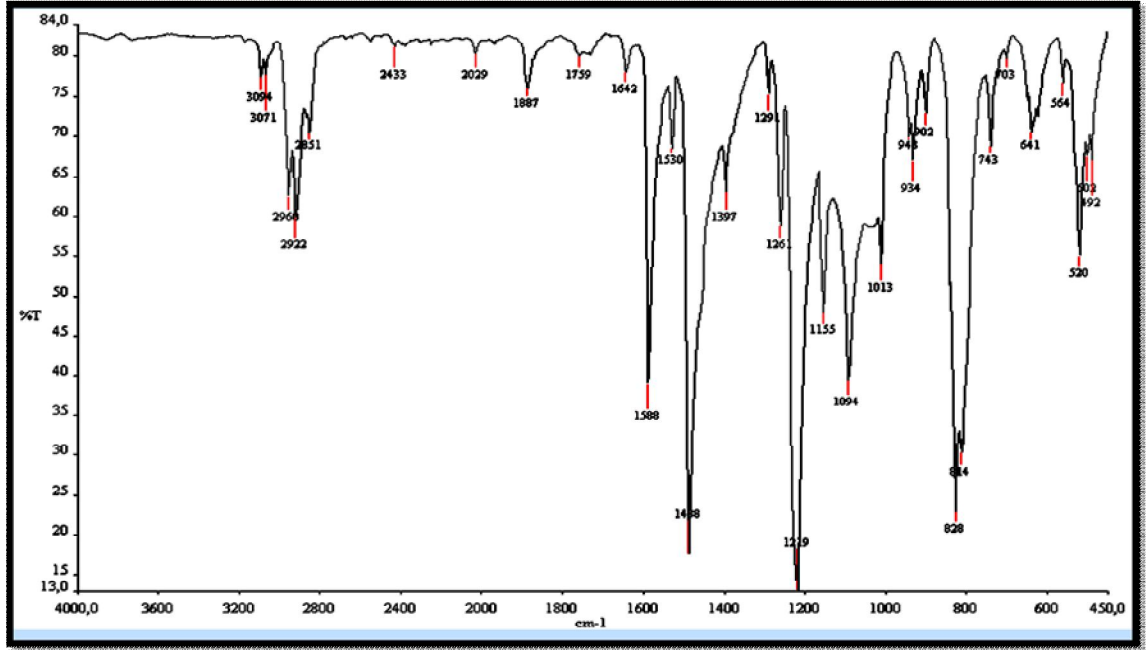
3.1. YENİ S-SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

3.1.1. 1,1,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 4-Metoksibenzentiylol'ün Reaksiyonu:

1,1,3,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ($\text{Cl}_3\text{-CHCl-CH=CCl}_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 4-metoksibenzentiylol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **2** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

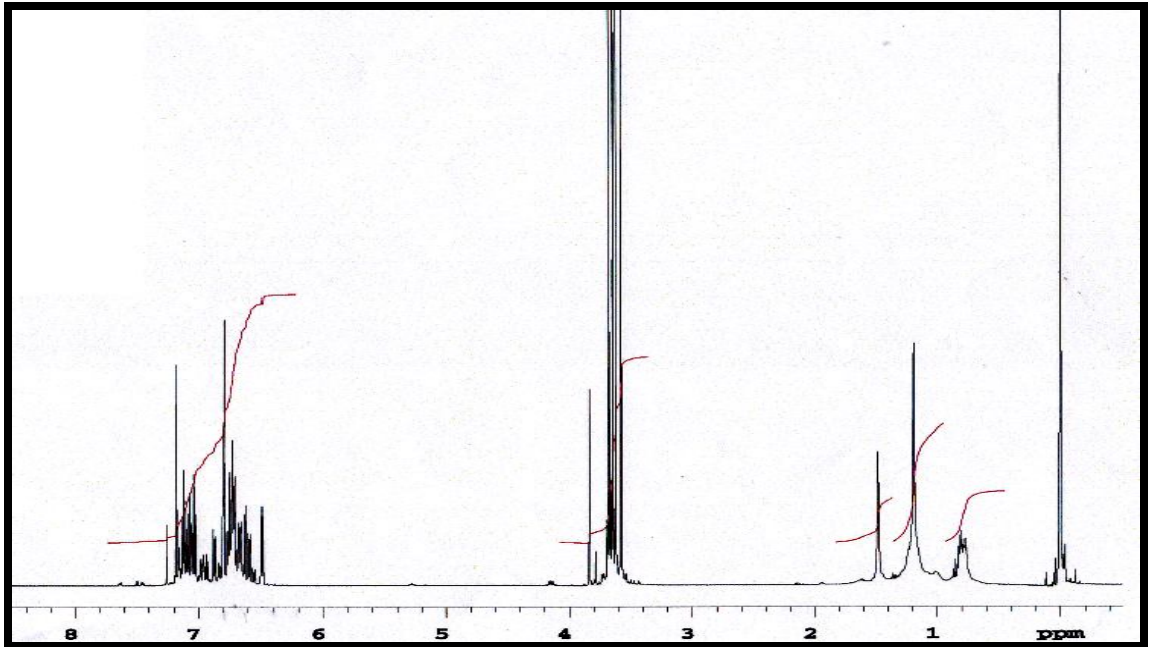


Tetrakis-1,3-butadien bileşiği **2**'nin IR(KBr) spektrumunda; aromatik grubu ait C-H gerilme bandı $\nu = 3058 \text{ cm}^{-1}$, -CH_3 grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2960, 2922, 2851 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1588 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 1)



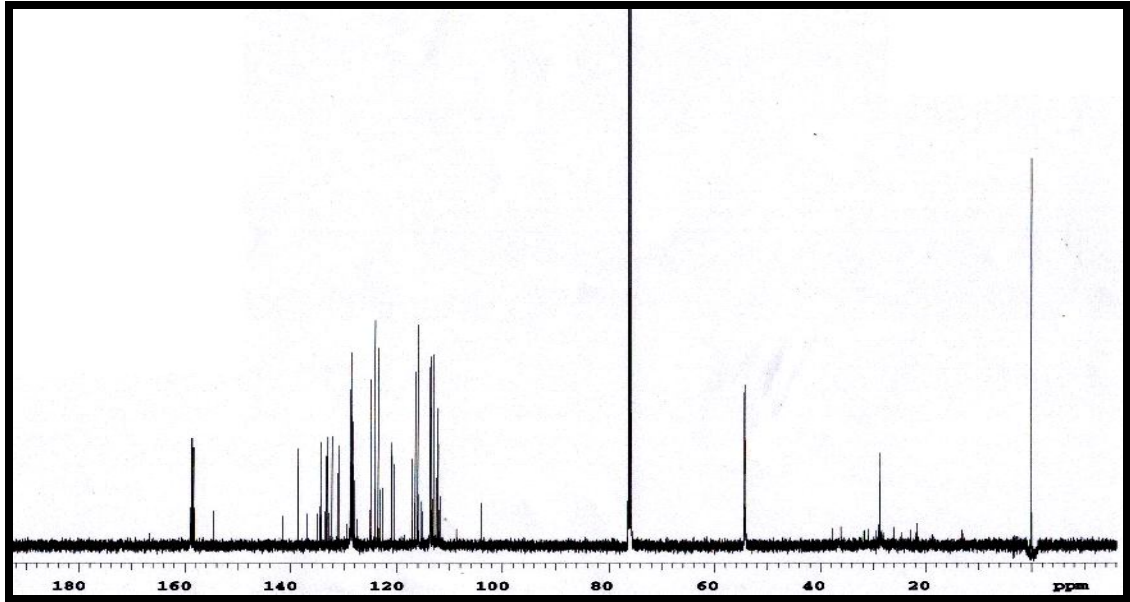
Şekil 3. 1: 2 bileşiğinin FTIR Spektrumu

2 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 3.57\text{-}3.68$ ppm'de multiplet, vinil protonu $\delta = 6.48$ ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.57\text{-}7.18$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 2)



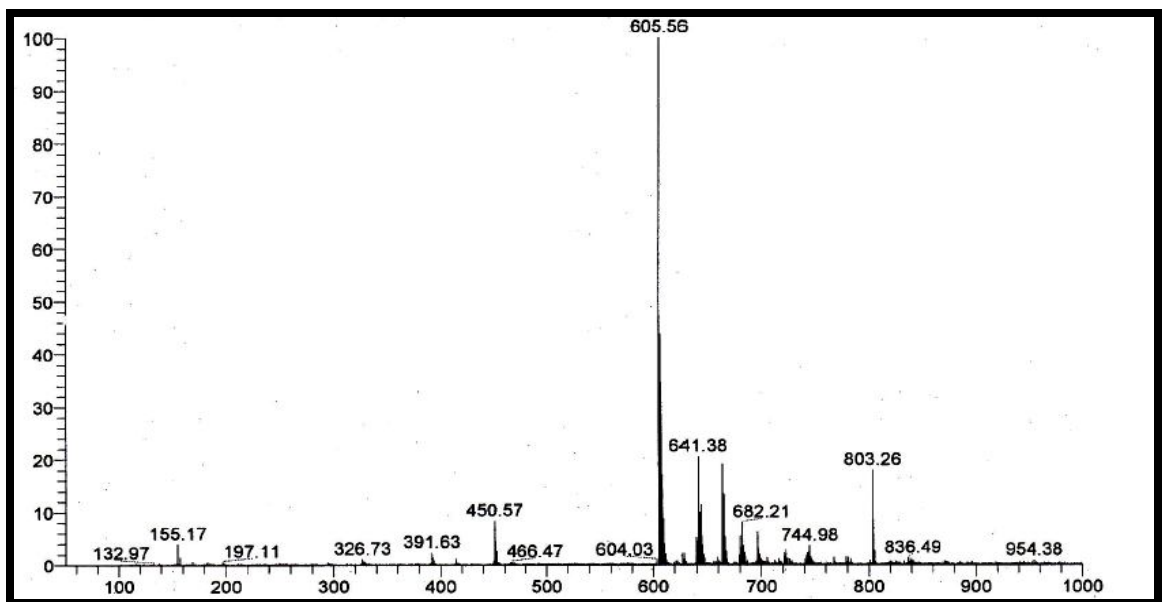
Şekil 3. 2: 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

2 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{OCH}_3$ karbonları $\delta = 54.20$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 116.06, 128.66, 132.21, 138.60, 158.67$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 3)



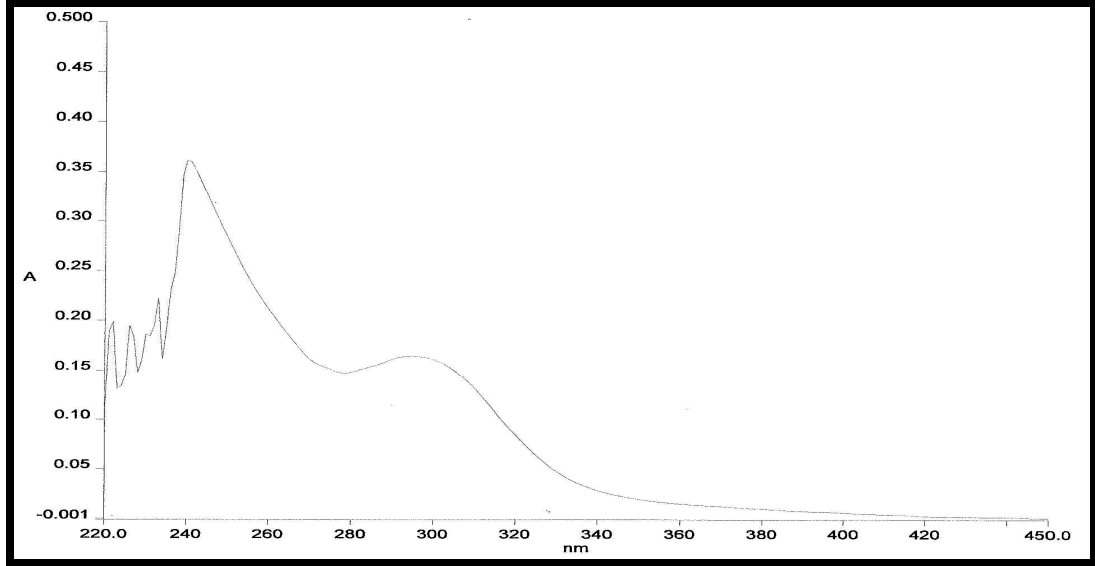
Şekil 3. 3: **2** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

2 Bileşiğinin ($\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{S}_4\text{O}_4$, 606.84 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **2** bileşiğinin mol piki $m/z = 606$ (M^-) olarak belirlendi.



Şekil 3. 4: **2** bileşiğinin MS spektrumu

2 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 240 nm’de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.5).

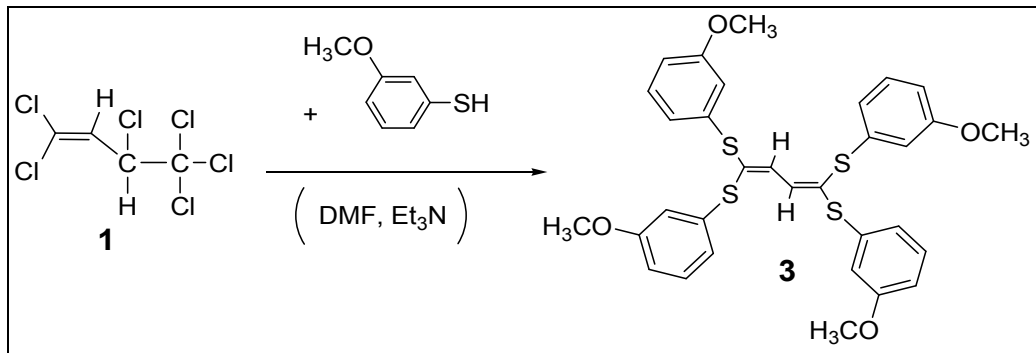


Şekil 3. 5: **2** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

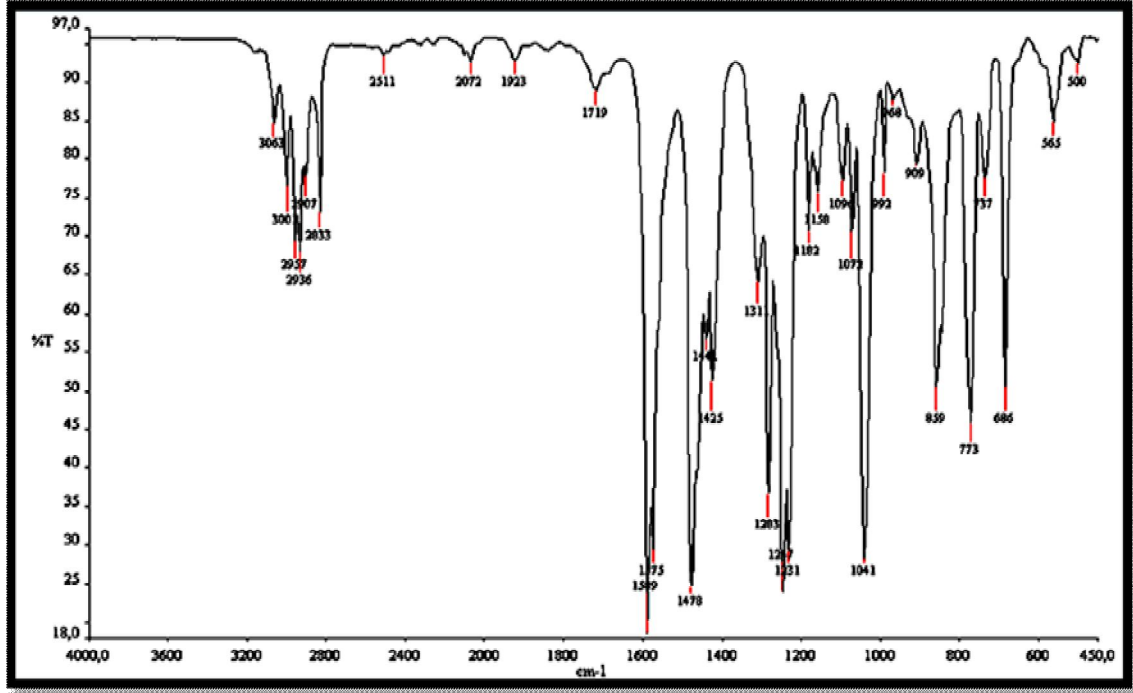
2 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **2** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.2. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 3-Metoksibenzentiylol’ün Reaksiyonu:

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten’in ($Cl_3-CHCl-CH=CCl_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 3-metoksibenzentiylol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **3** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

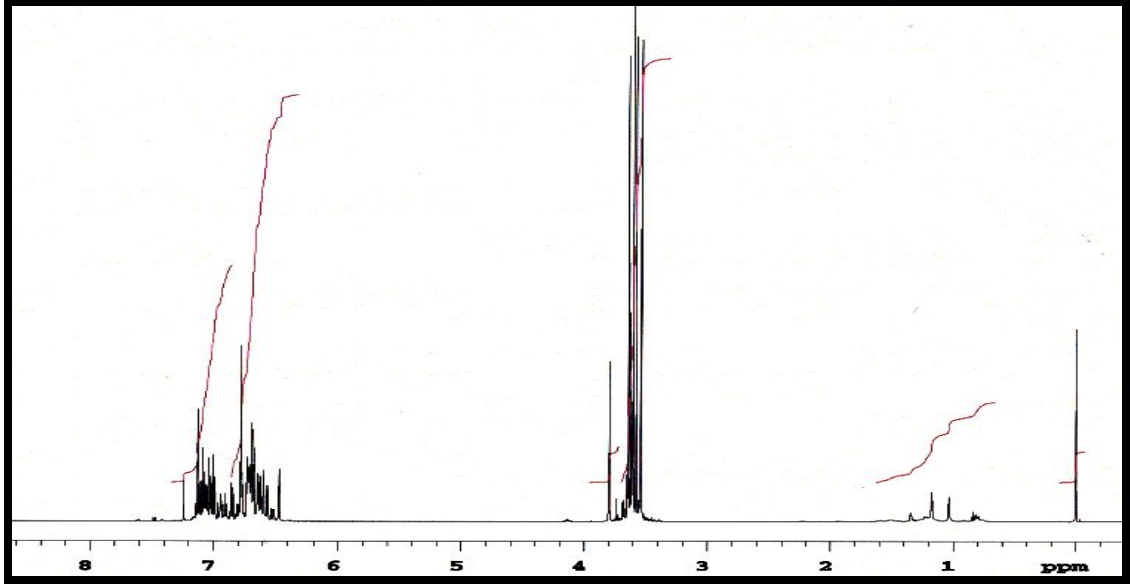


Tetrakis-1,3-butadien bileşiği **3**'ün IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3063, 3001, -\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2957, 2833\text{cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1589 \text{ cm}^{-1}$ ' de görüldü. (Şekil 3. 6)



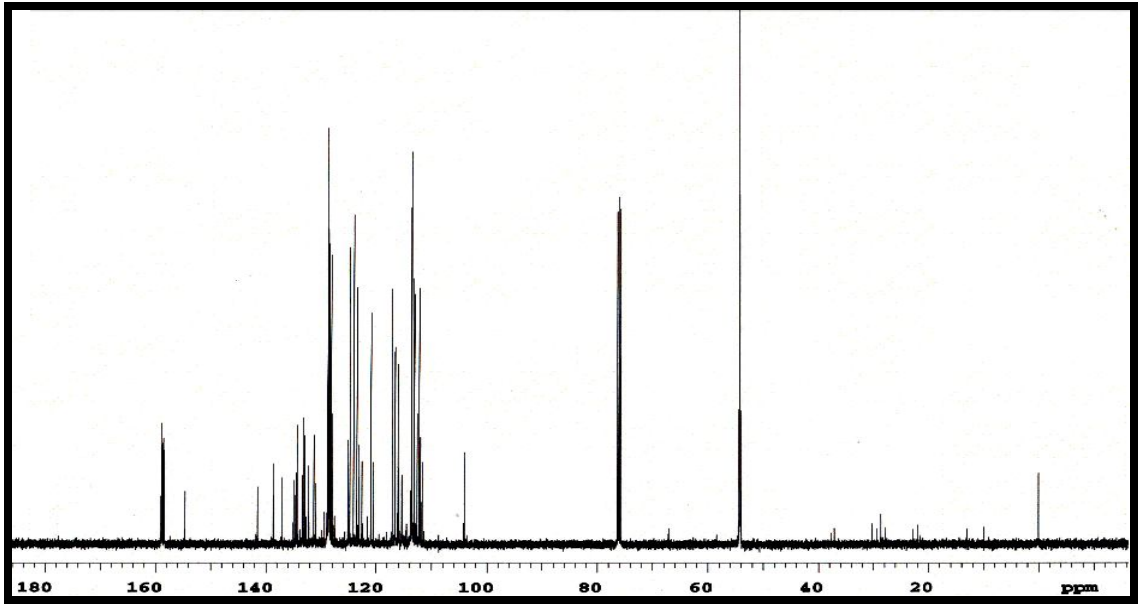
Şekil 3. 6: **3** bileşiğinin FTIR Spektrumu

3 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda $-\text{OCH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 3.53\text{-}3.63 \text{ ppm}$ 'de multiplet, vinil protonu $\delta = 6.42 \text{ ppm}$ 'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.59\text{-}7.12 \text{ ppm}$ 'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 7)



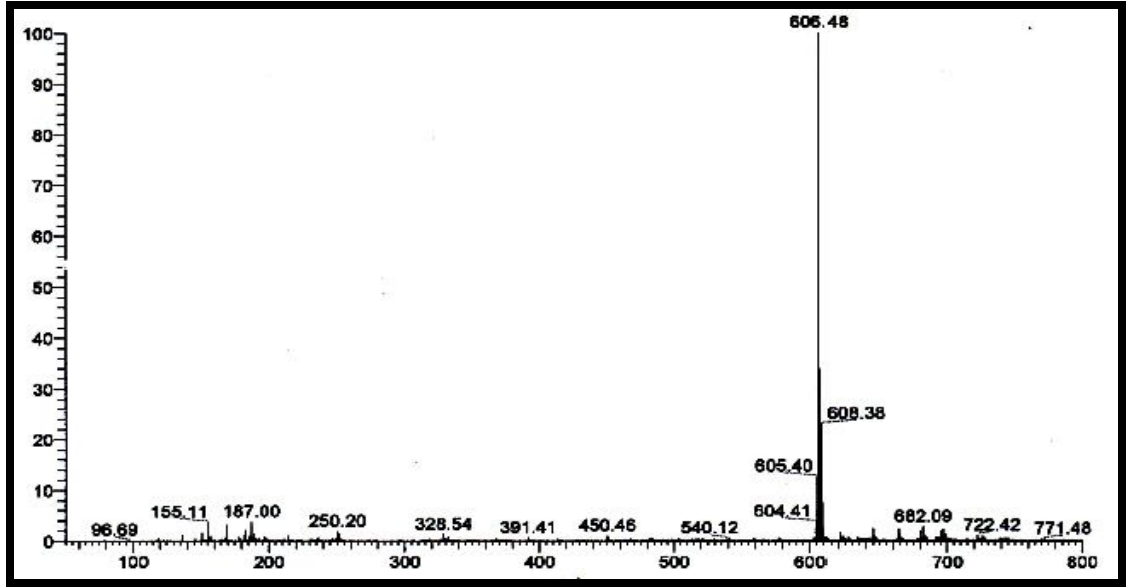
Şekil 3. 7: **3** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

3 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{OCH}_3$ karbonları $\delta = 54.20, 54.23$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 111.69, 112.13, 113.09, 124.05, 128.78, 128.62, 138.61, 154.59, 158.83$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 8)



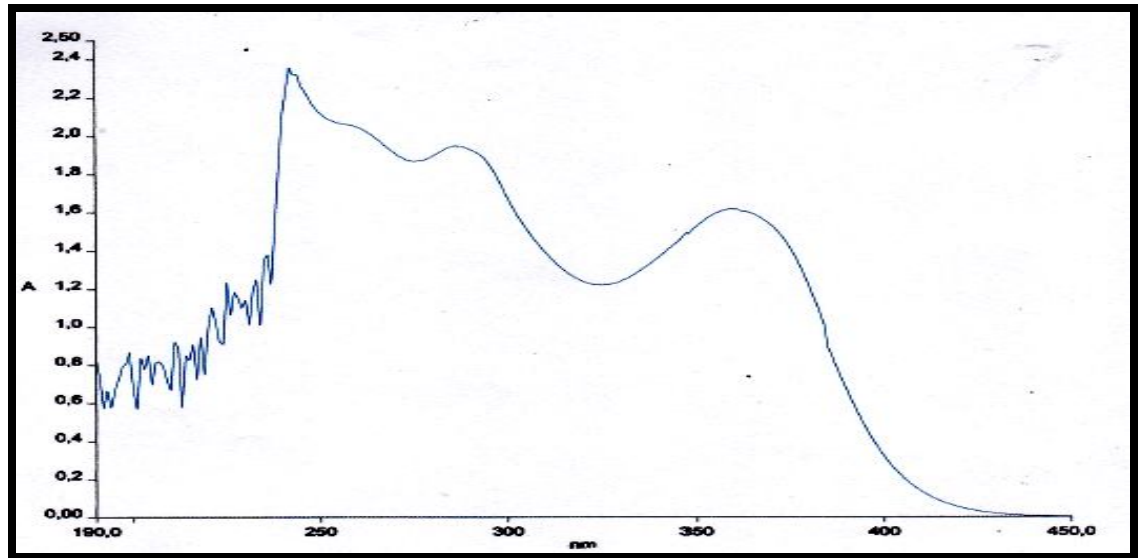
Şekil 3.8: **3** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

3 Bileşiğinin ($\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{S}_4\text{O}_4$, 606.84 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **3** bileşiğinin mol piki $m/z = 606$ (M)⁺ olarak belirlendi



Şekil 3. 9: **3** bileşiğinin MS spektrumu

3 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 242 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.10).

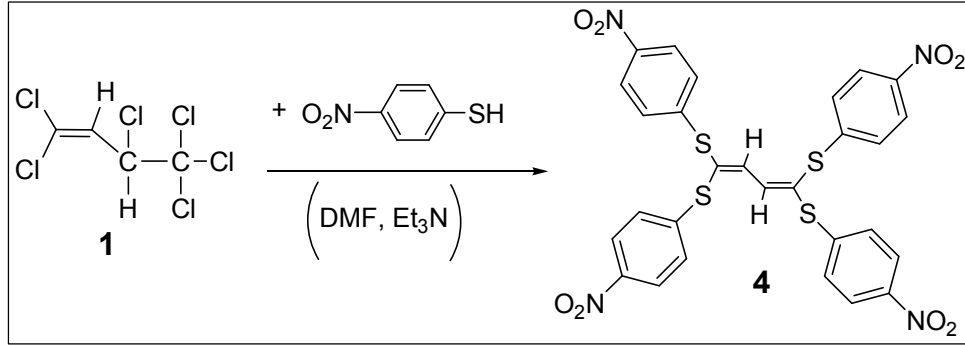


Şekil 3. 10: **3** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

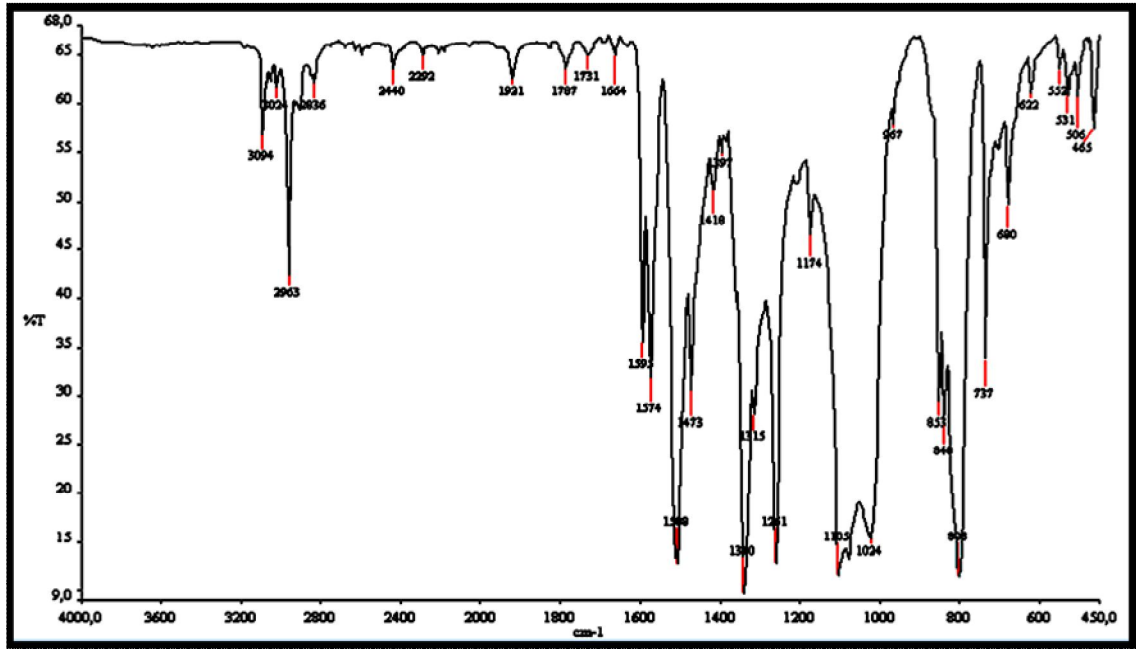
3 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **3** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.3. 1,1,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 4-Nitrobenzentiylol'ün Reaksiyonu:

1,1,3,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ($\text{Cl}_3\text{-CHCl-CH=CCl}_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 4-nitrobenzentiylol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **4** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

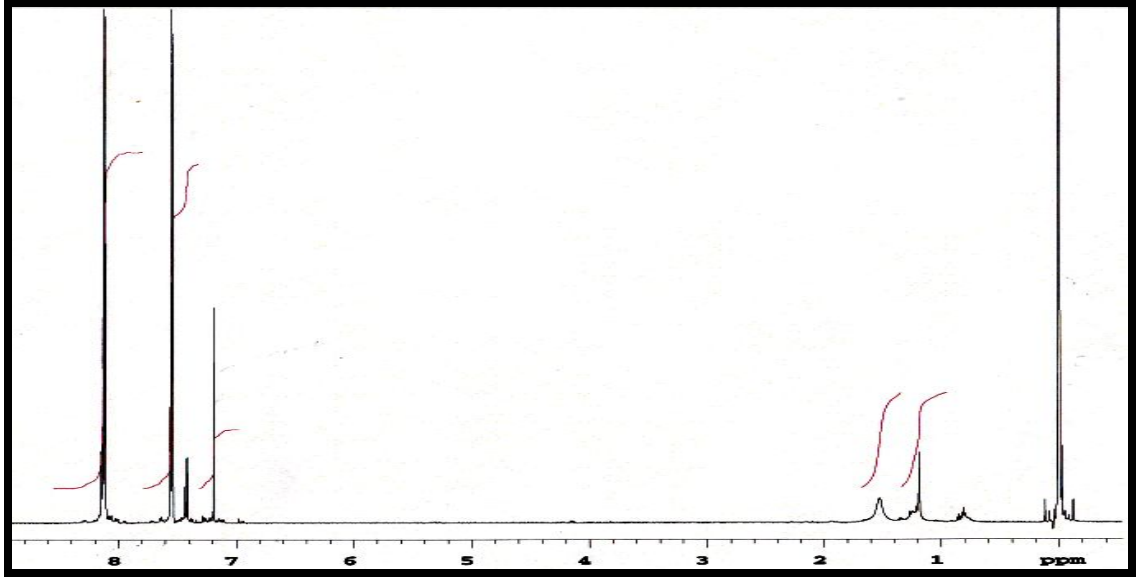


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **4**'ün IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3094$, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$ 'de N=O bağlarına ait gerilme $\nu = 1574, 1340 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 11)



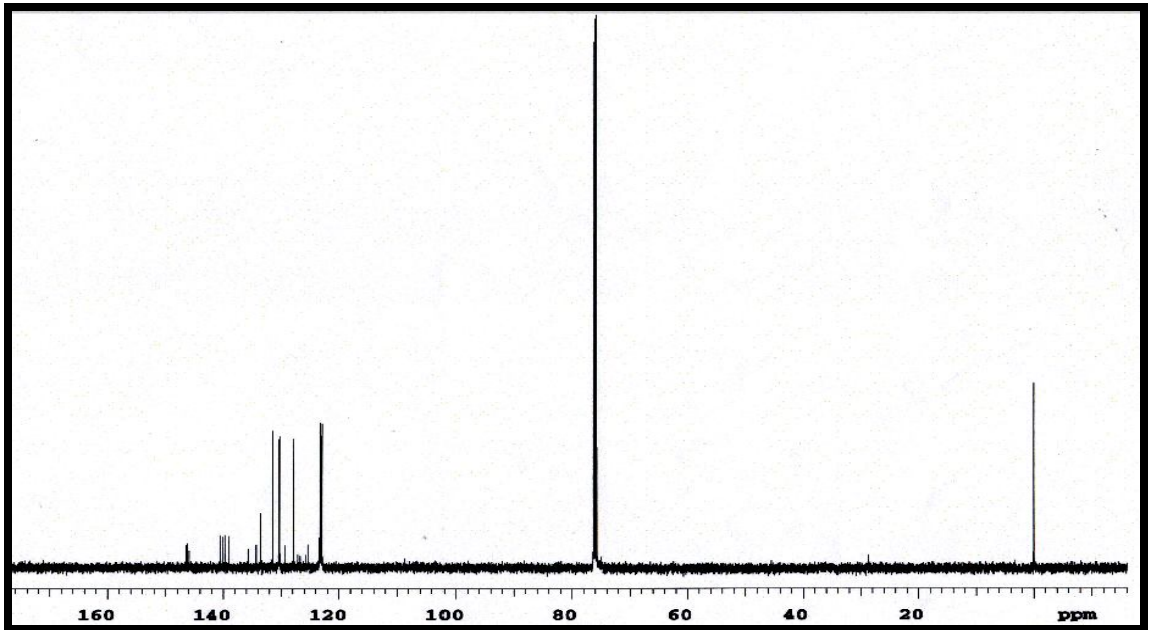
Şekil 3. 11: **4** bileşiğinin FTIR Spektrumu

9 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda C-H vinil proton $\delta = 7.19$ ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.53\text{-}8.12$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 12)



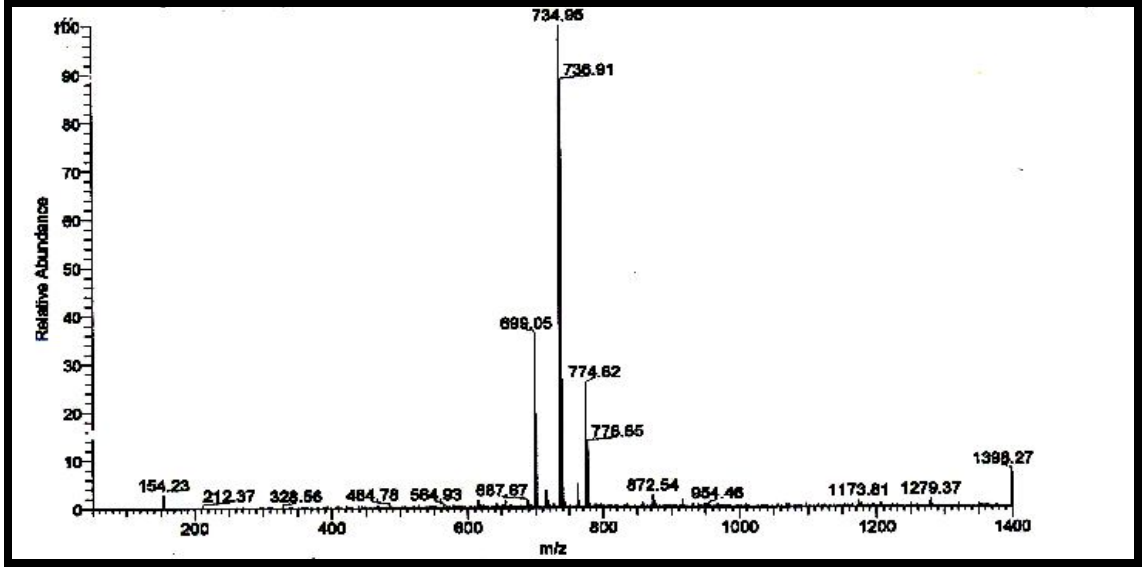
Şekil 3. 12: **4** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

4 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 122.89, 122.99, 123.16, 123.21, 127.90, 130.28, 130.77, 131.43, 133.52, 138.96, 139.72, 140.03, 140.48, 146.22$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 13)



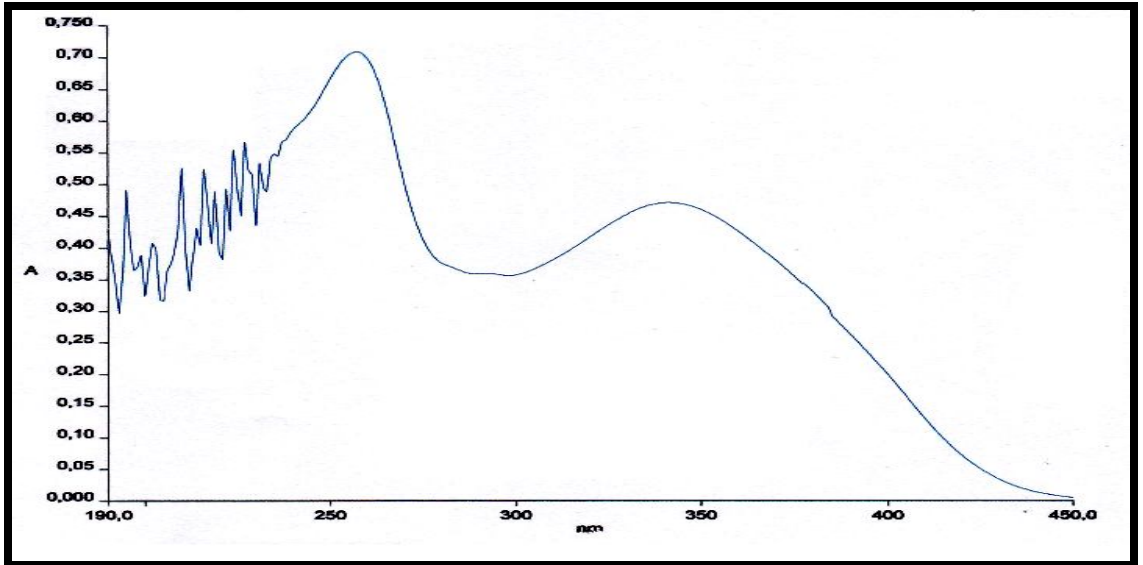
Şekil 3. 13: **4** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

4 Bileşiğinin ($C_{28}H_{18}S_4O_4N_4$, 666.72 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre 4 bileşiğinin mol piki $m/z = 701$ ($(M+Cl)^-$) olarak belirlendi.



Şekil 3. 14: 4 bileşiğinin MS spektrumu

4 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 257 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.15).

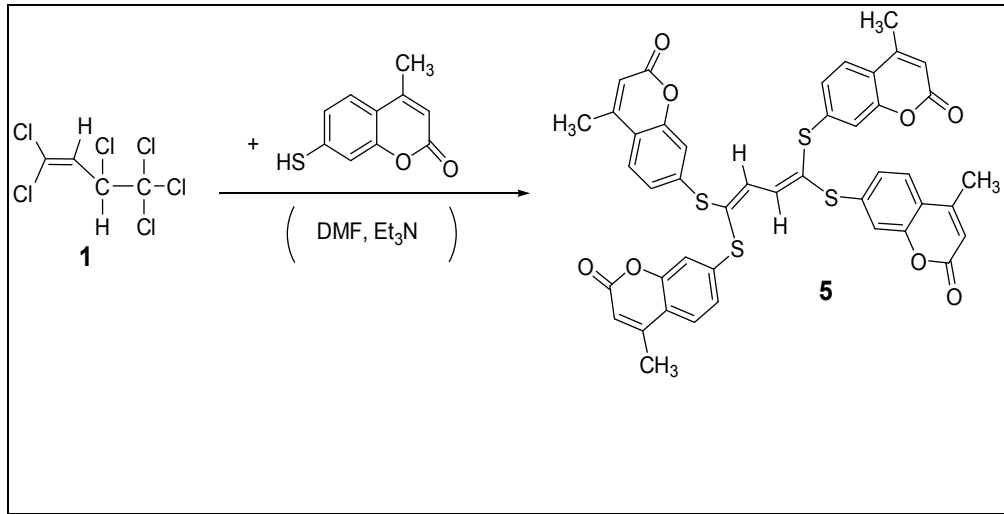


Şekil 3. 15: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

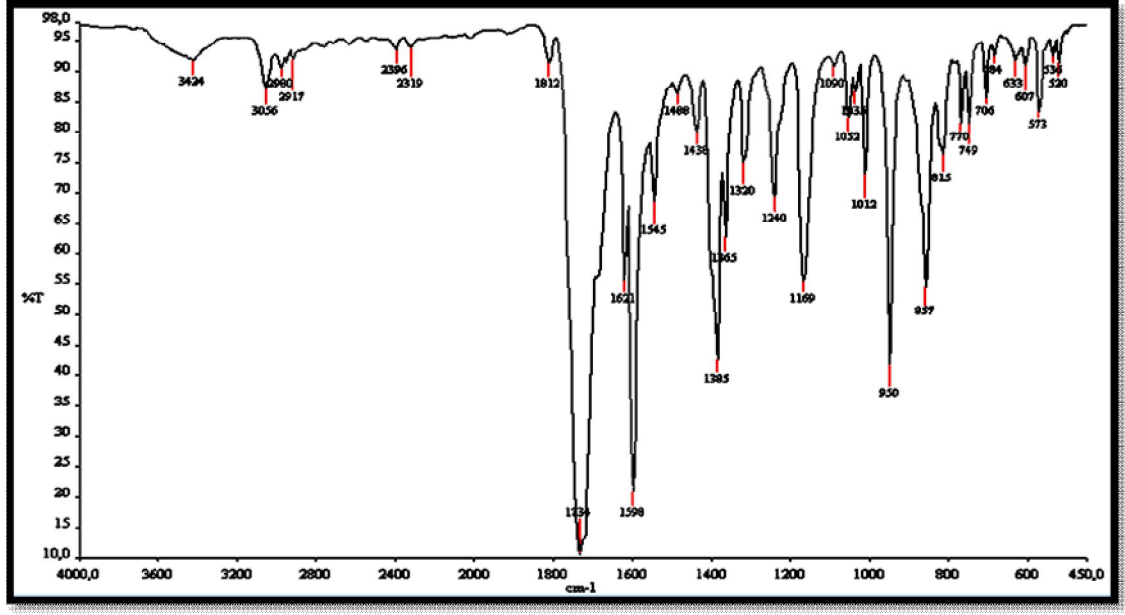
4 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri 4 bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.4. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 7-merkapt-4-metil-kumarin'in Reaksiyonu:

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ($\text{Cl}_3\text{-CHCl-CH=CCl}_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 7-merkapt-4-metil-kumarin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **5** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

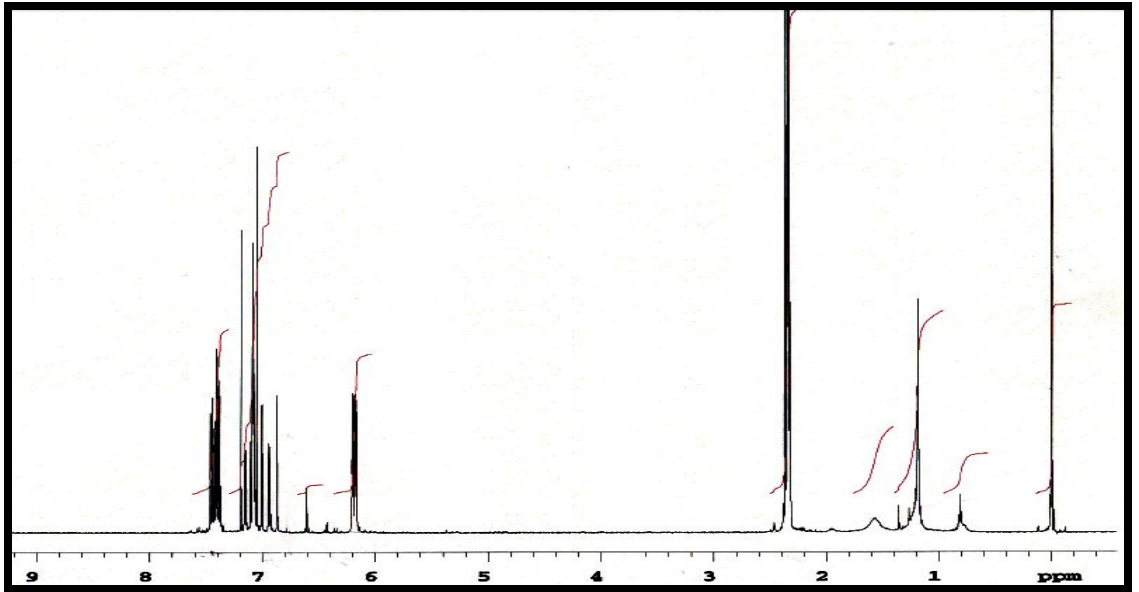


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **5**'in IR(KBr) spektrumunda; aromatik grubuna ait C-H gerilmesi $\nu = 3056$, $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2980 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=O bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1734 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C grubundaki gerilme $\nu = 1598 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 16)



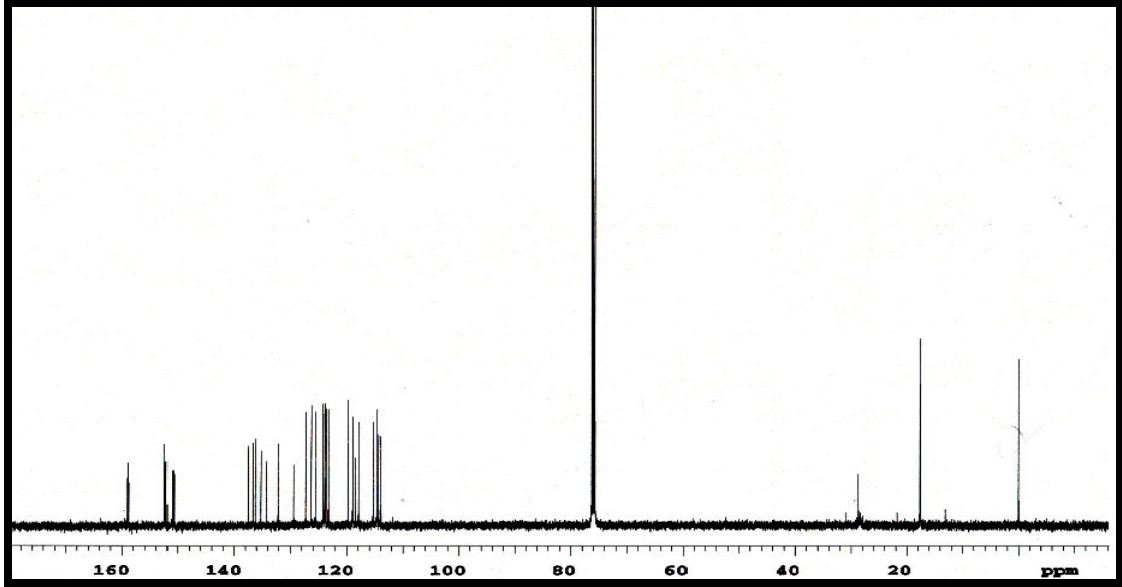
Şekil 3. 16: 5 bileşiğinin FTIR Spektrumu

5 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 2.32$ ppm'de singlet, vinil protonu $\delta = 6.61$ ppm'de singlet gösterdi. Lakton halkasındaki vinil protonu $\delta = 6.16\text{-}6.20$ ppm'de doublet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.87\text{-}7.46$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 17)



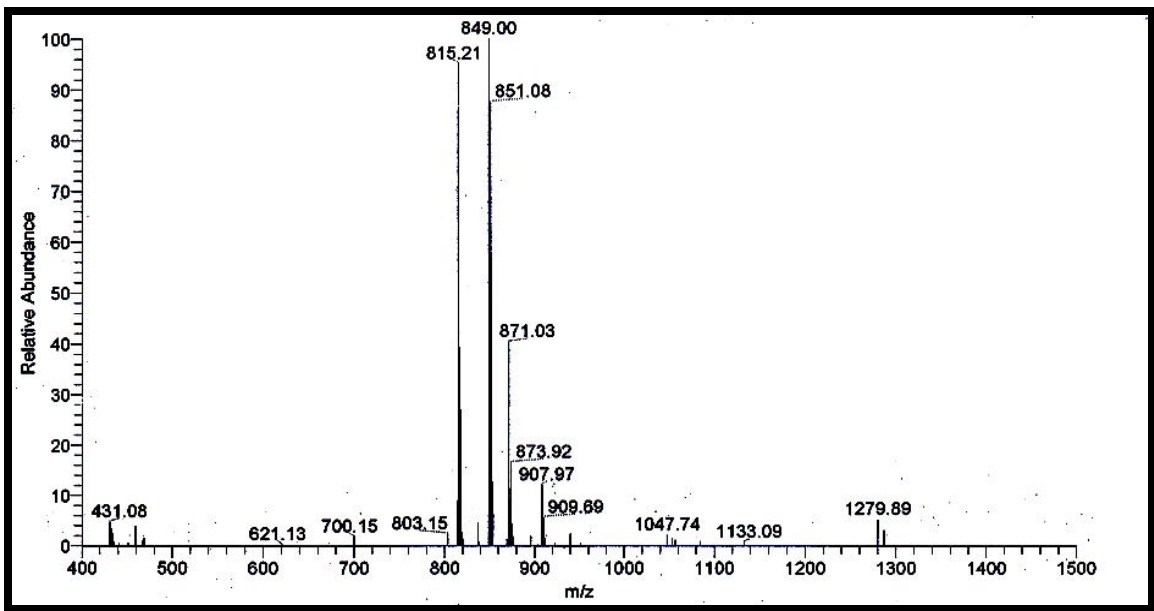
Şekil 3. 17: 5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

5 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; CH_3 karbonları $\delta = 17.56$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 113.99, 114.26, 114.60, 115.27, 118.87, 119.70, 123.05, 123.68, 123.84, 124.12, 124.17, 126.25, 127.25, 136.63, 137.42, 152.50, 158.91$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 18)



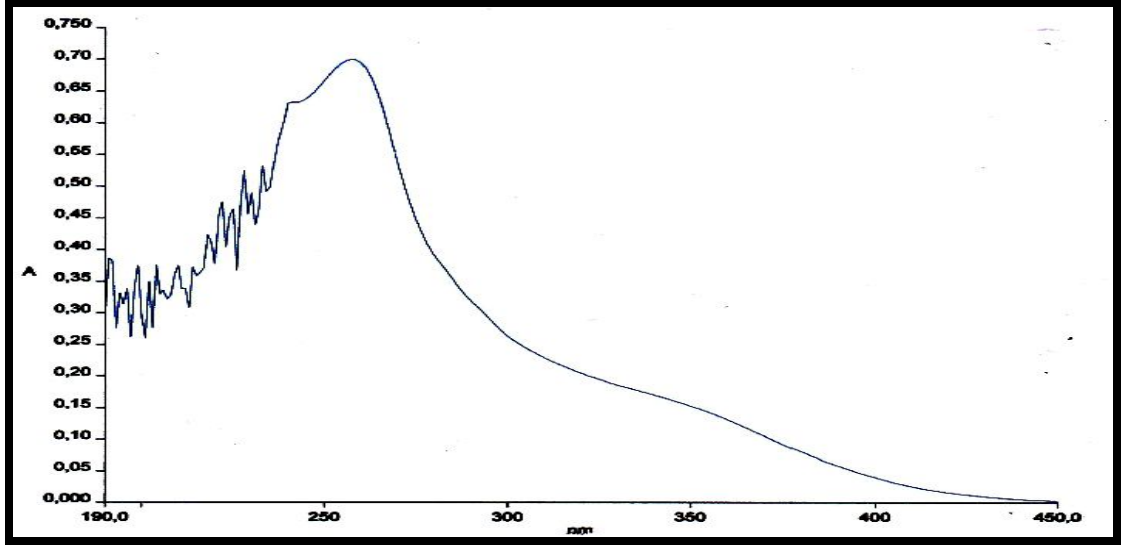
Şekil 3. 18: **5** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

5 Bileşiğinin ($\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{S}_4\text{O}_8$, 814.96 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **5** bileşiğinin mol piki $m/z = 815$ (M^-) olarak belirlendi.



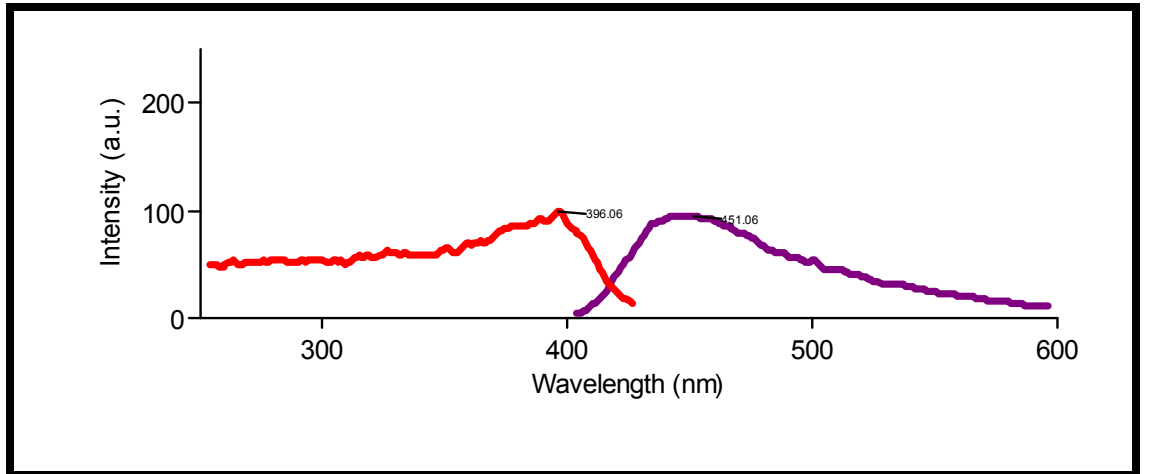
Şekil 3. 19: **5** bileşiğinin MS spektrumu

5 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 257 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.20).



Şekil 3. 20: **5** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

5 Bileşiğinin klorform içinde floresans spektrumları incelendiğinde uyarılma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 396.06 ve 451.06 nm olarak tespit edildi. (Şekil 3.21)

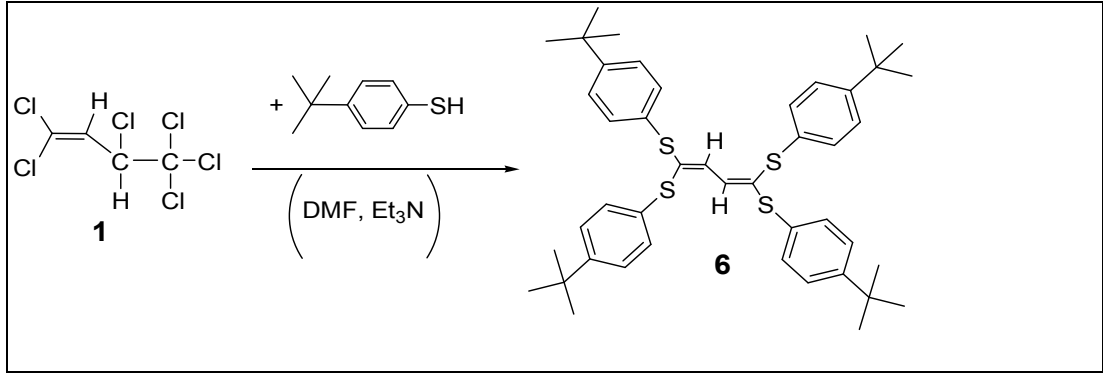


Şekil 3.21: **5** bileşiğinin (10^{-4} M) klorformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu

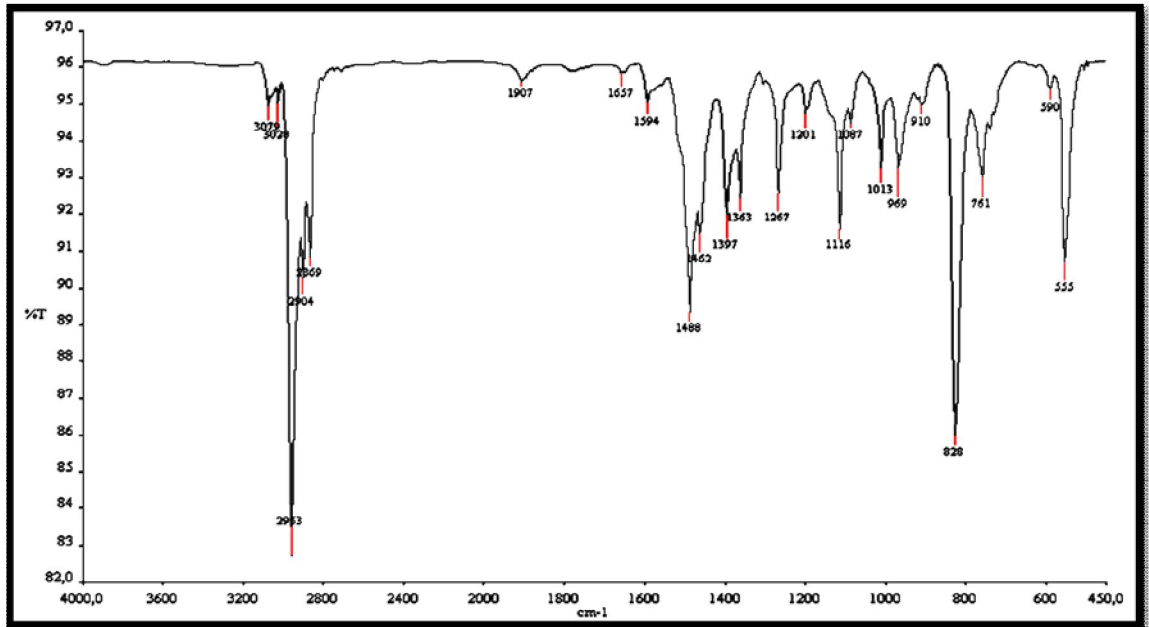
5 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **5** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.5. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 4-t-butilbenzentiylol'ün Reaksiyonu:

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ($\text{Cl}_3\text{-CHCl-CH=CCl}_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 4-t-butilbenzentiylol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **6** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

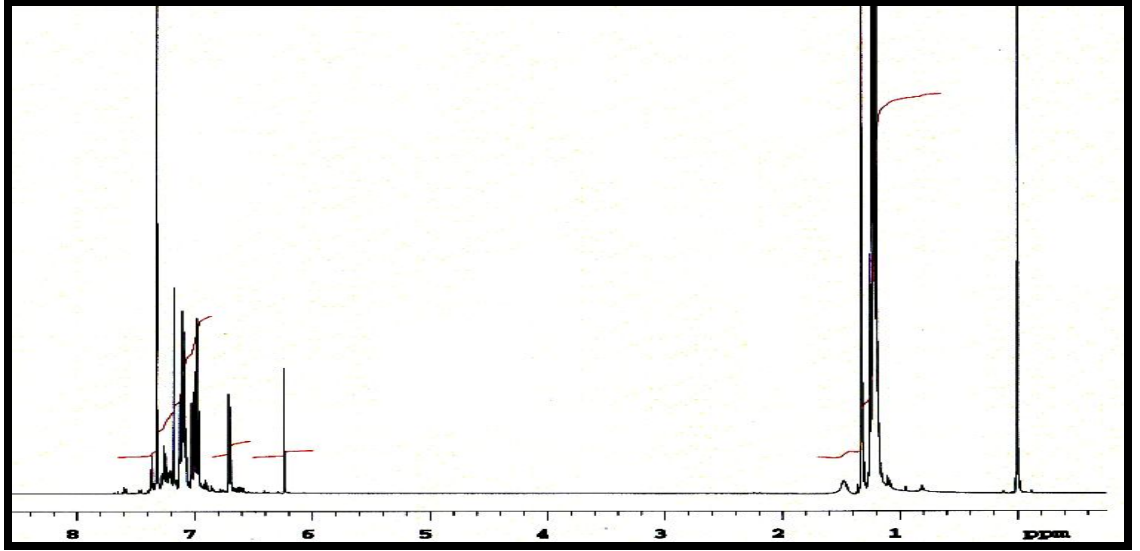


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **6**'nın IR(KBr) spektrumunda; aromatic gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3079, 3028$ cm^{-1} -CH₃ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2963$ cm^{-1} 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1594$ cm^{-1} 'de görüldü. (Şekil 3. 22)



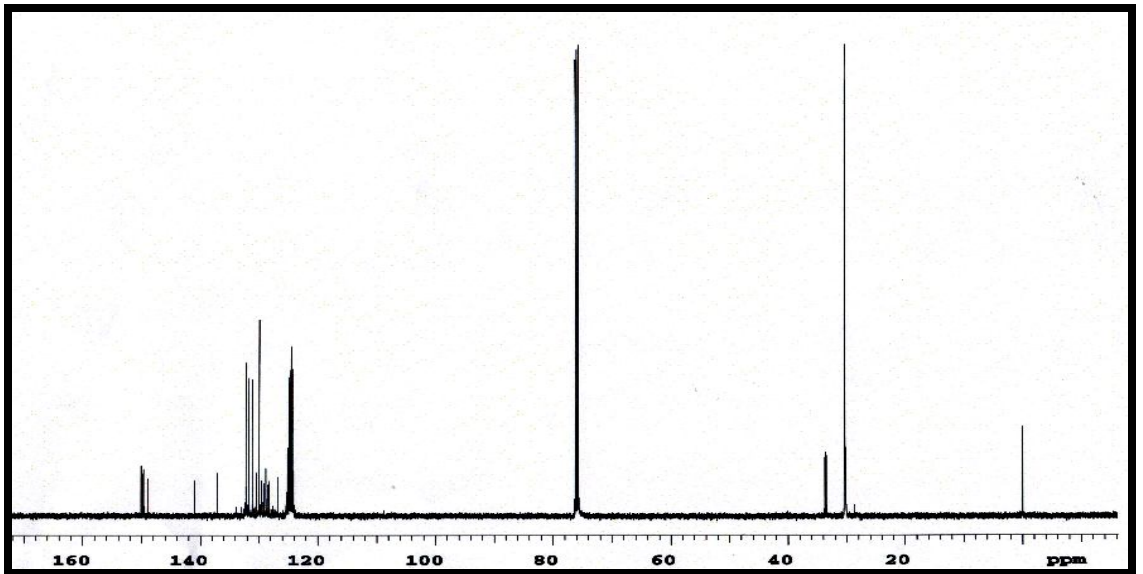
Şekil 3. 22: **6** bileşiğinin FTIR Spektrumu

5 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 1.19\text{-}1.32$ ppm'de multiplet, vinil protonu $\delta = 6.69$ ppm'de dublet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.08\text{-}7.17$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 23)



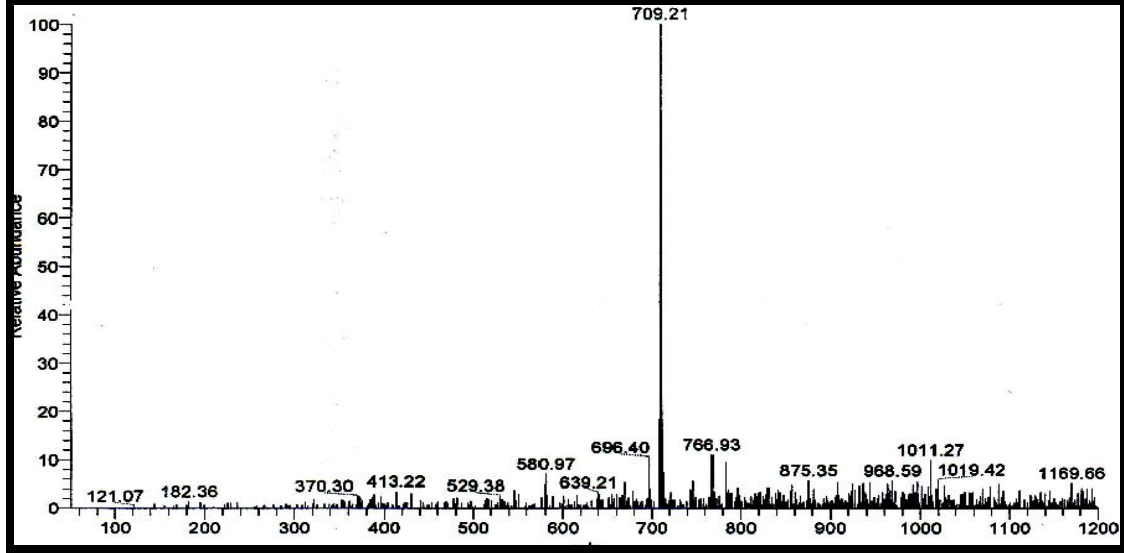
Şekil 3. 23: **6** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

6 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; tersiyer butil grubu karbonları $\delta = 30.24, 33.69$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 124.12, 124.43, 125.09, 129.88, 131.76, 132.19, 137.05, 150.07$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 24)



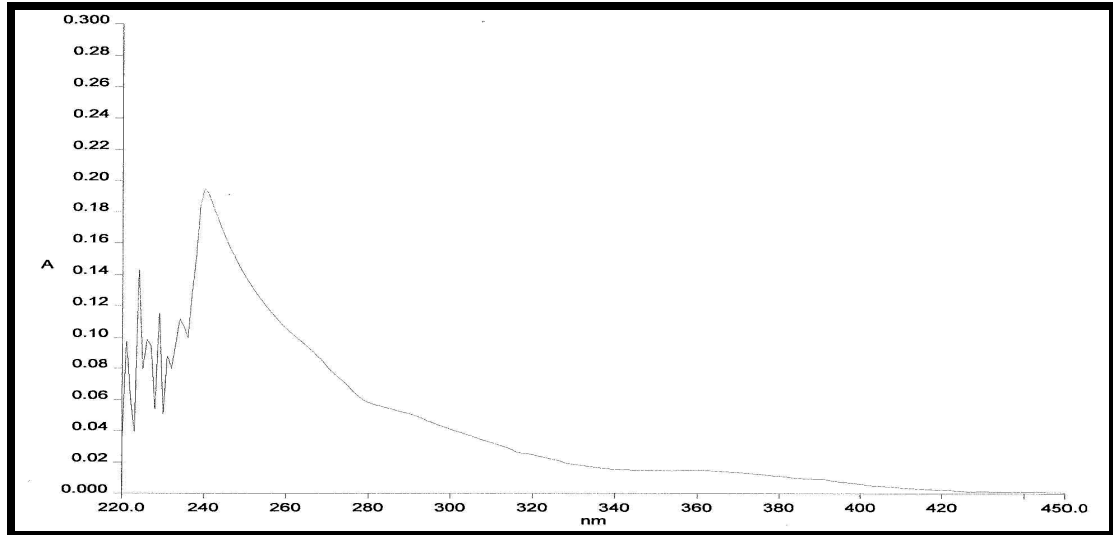
Şekil 3. 24: **6** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

6 Bileşiğinin ($C_{44}H_{54}S_4$, 711.16 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **6** bileşiğinin mol piki $m/z = 709$ ($M-H$)⁻ olarak belirlendi.



Şekil 3. 25: **6** bileşiğinin MS spektrumu

6 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 244 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.26).

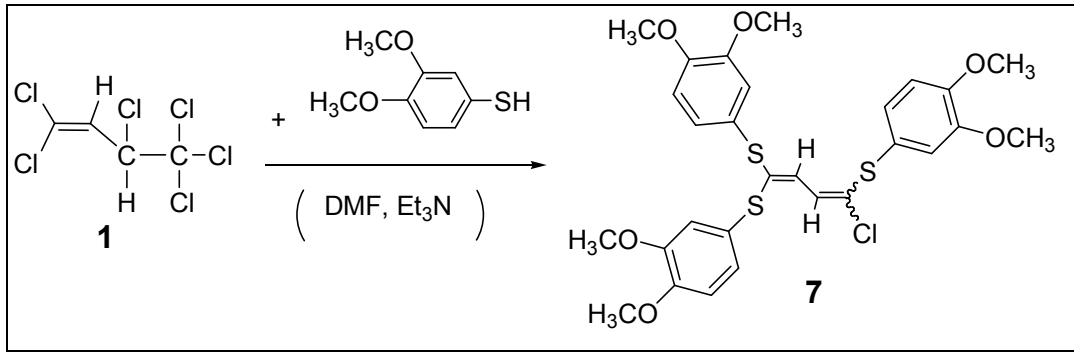


Şekil 3. 26: **6** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

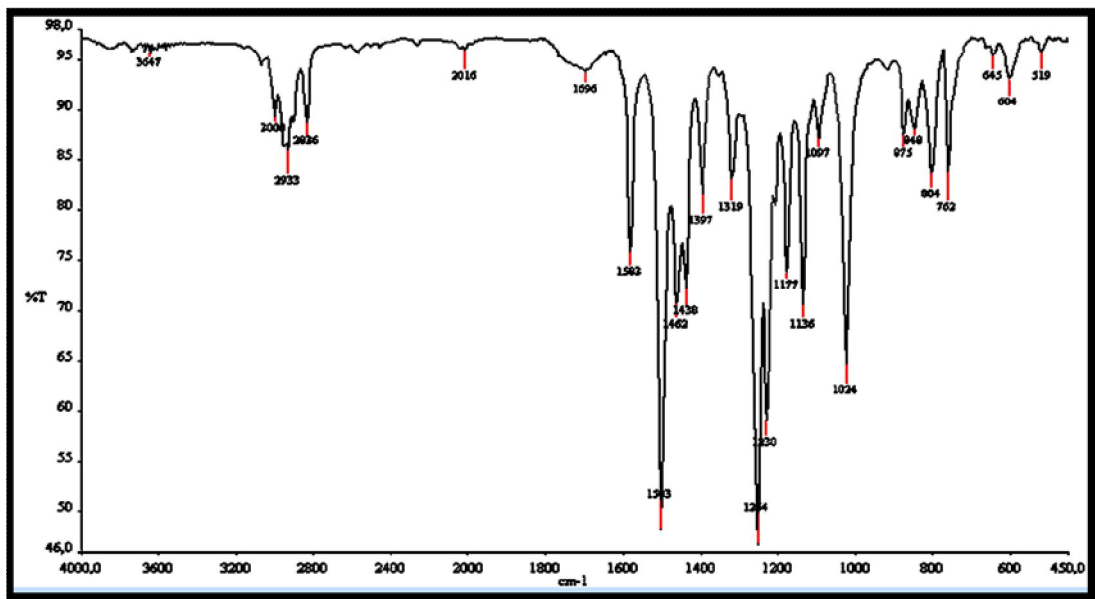
6 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **6** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.6. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 3,4-Dimetoksibenzentiyl'ün Reaksiyonu:

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ($\text{Cl}_3\text{-CHCl-CH=CCl}_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 3,4-dimetoksibenzentiyl ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tris substitüe 7 bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

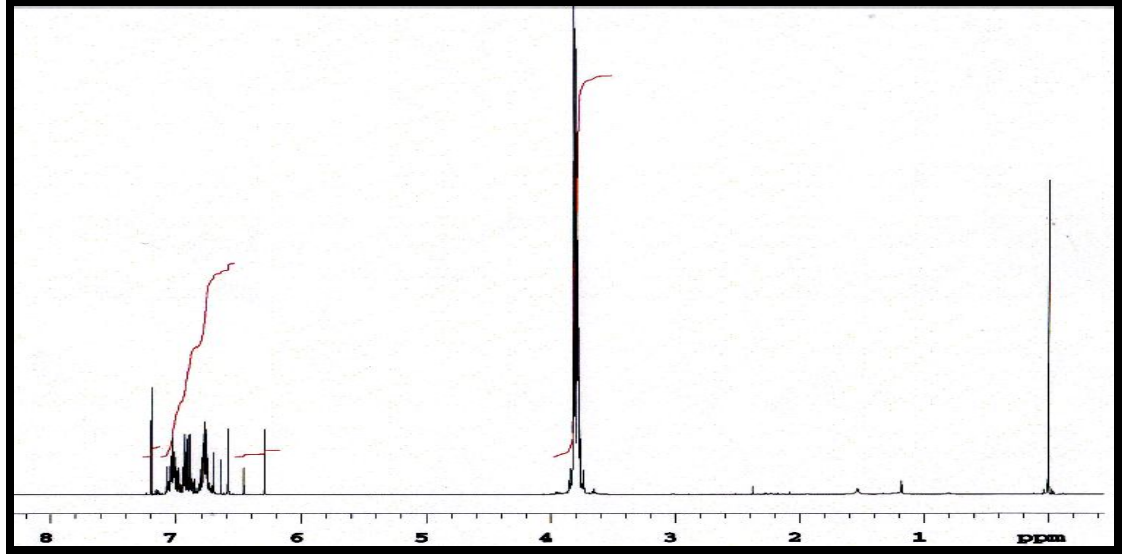


Tris süstitüe-1,3-butadien bileşiği 7'nin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3000$, $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2933 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1583 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-O bağlarına ait gerilme $\nu = 1264, 1024 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 27)



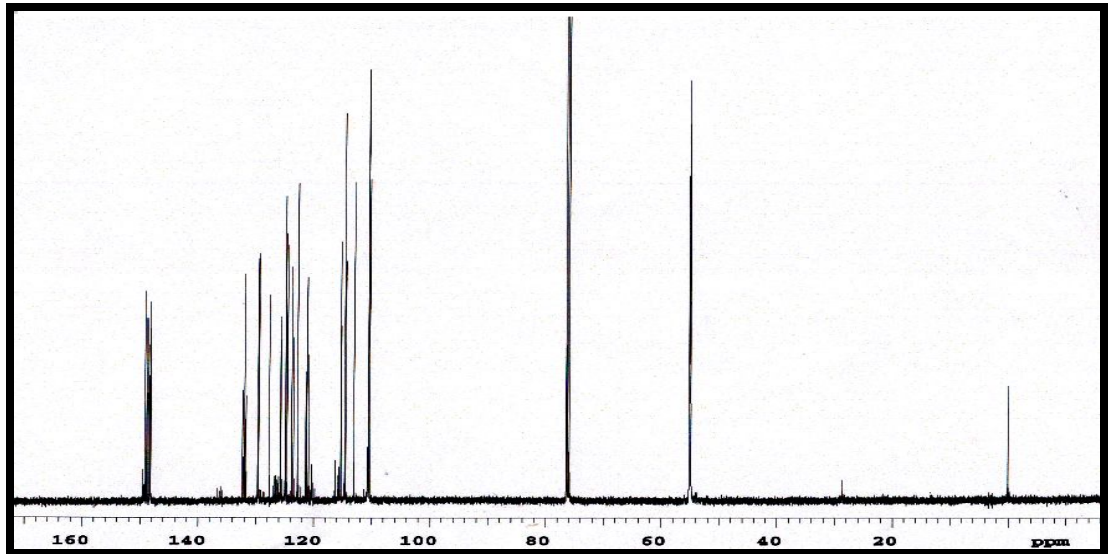
Şekil 3. 27: 7 bileşiğinin FTIR Spektrumu

7 Bileşiminin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 3.80\text{-}3.81$ ppm'de multiplet, vinil protonları $\delta = 6.58, 6.70$ ppm'de dublet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.74\text{-}7.19$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 28)



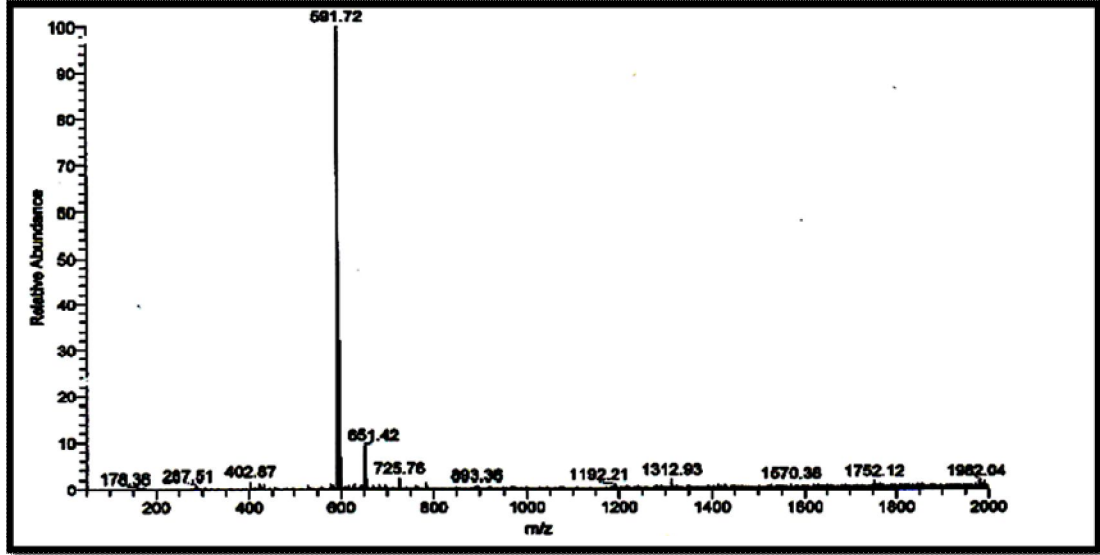
Şekil 3. 28: 7 bileşiminin ^1H NMR spektrumu

7 Bileşiminin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{OCH}_3$ karbonları $\delta = 54.92, 54.97, 54.99$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 110.62, 114.72, 122.83, 124.82, 129.50, 148.90, 149.22$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 29)



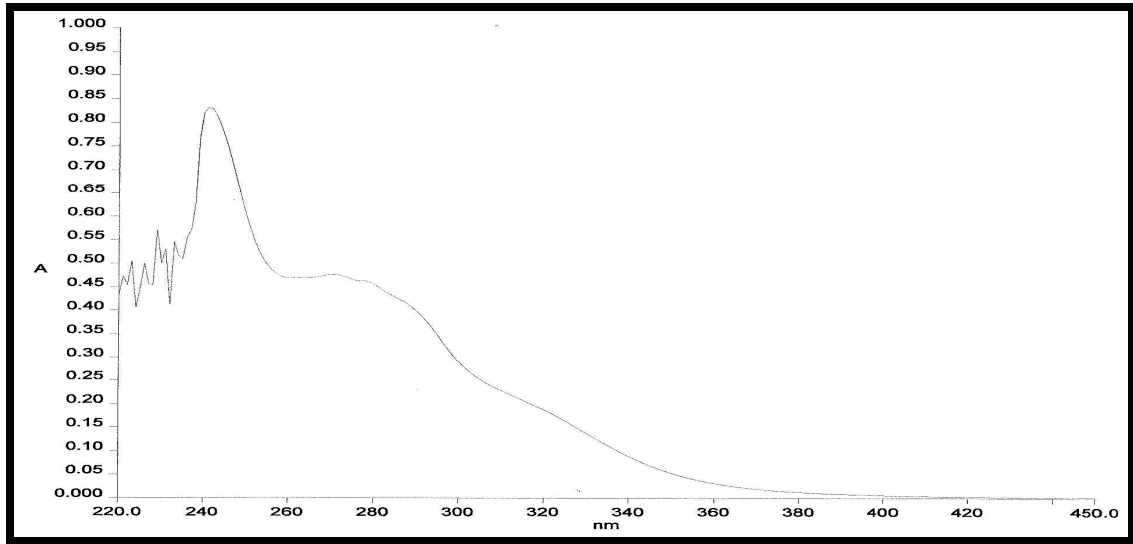
Şekil 3. 29: 7 bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu

7 Bileşiğinin ($C_{28}H_{29}S_3O_6Cl$, 593.17 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre 7 bileşiğinin mol piki $m/z = 592$ (M^-) olarak belirlendi.



Şekil 3. 30: 7 bileşiğinin MS spektrumu

7 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 250 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.31).

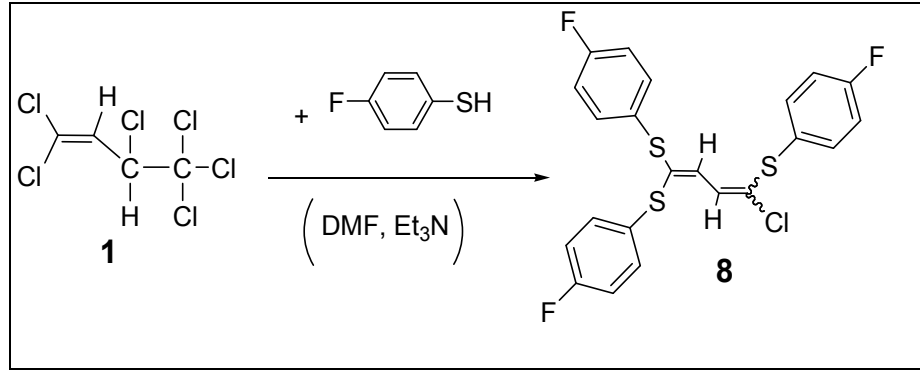


Şekil 3. 31: 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

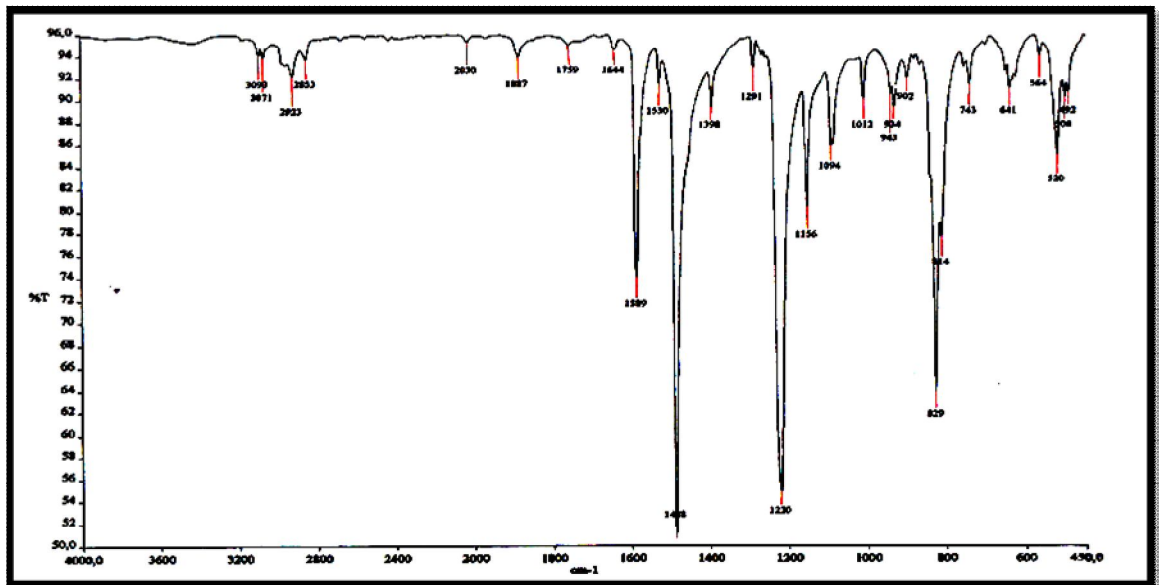
7 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri 7 bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.7. 1,1,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 4-florbenzentiylol'ün Reaksiyonu:

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ($\text{Cl}_3\text{-CHCl-CH=CCl}_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 4-florbenzentiylol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tris substitüe **8** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

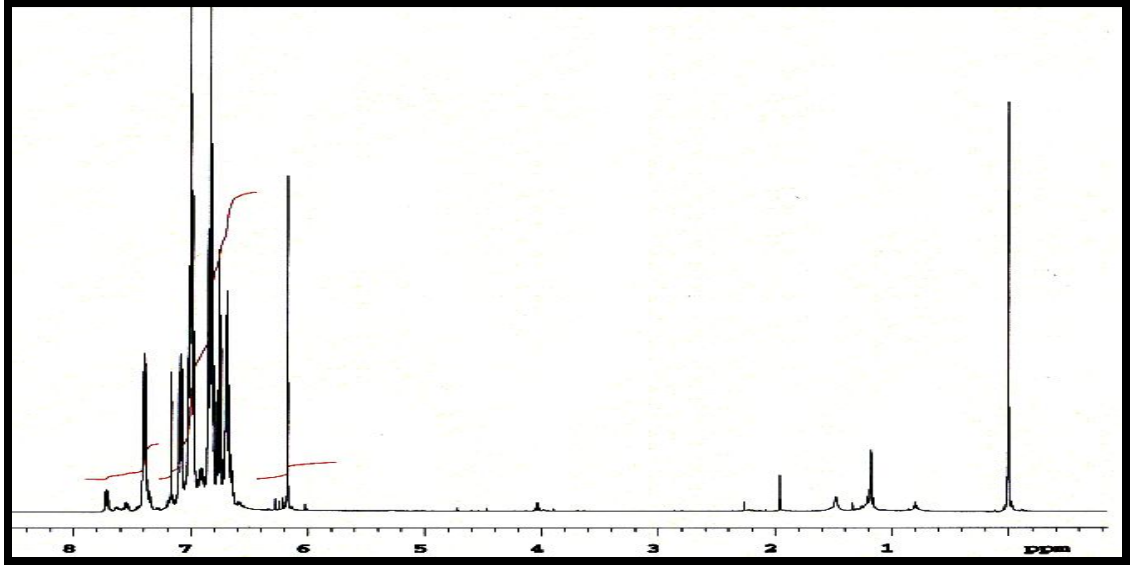


Tris süstitüe -1,3-butadien bileşiği **8**'in IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3093, 3071 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1589 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-F bağlarına ait gerilme $\nu = 1220, 1094 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 32)



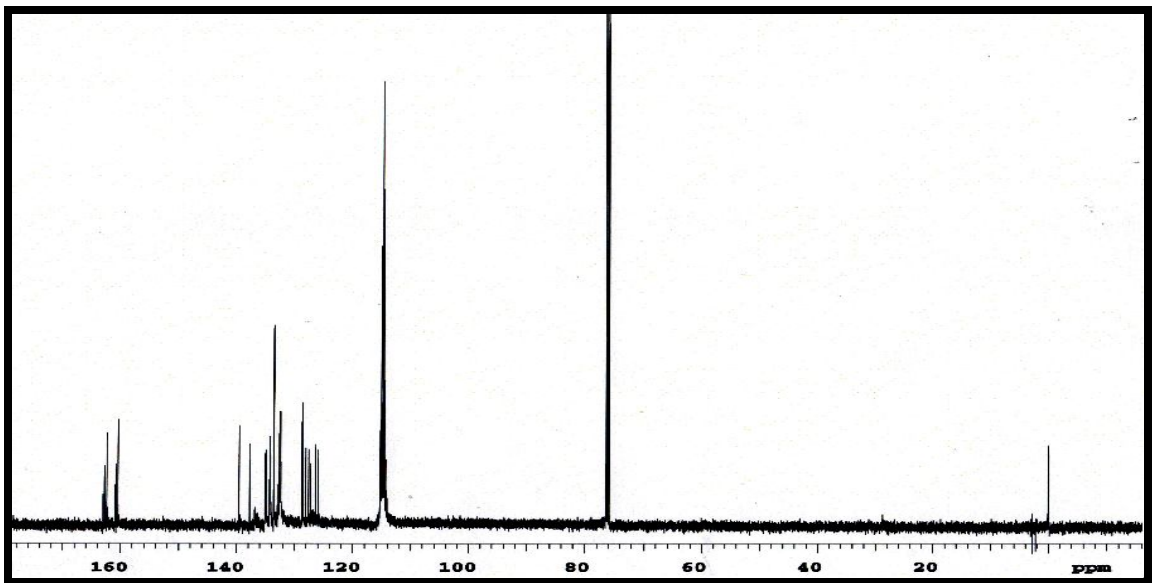
Şekil 3. 32: **8** bileşiğinin FTIR Spektrumu

8 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) vinil protonları $\delta = 6.63\text{-}6.72$ 7.19 ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.74\text{-}7.40$ ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 33)



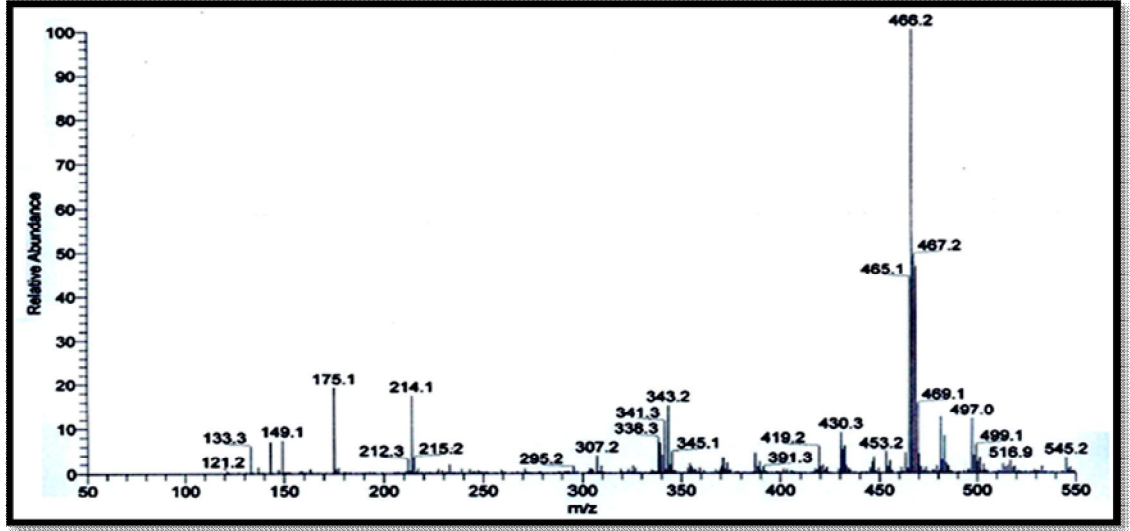
Şekil 3. 33: **8** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

8 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 114.31, 114.51, 114.68, 114.85, 133.51, 133.58, 137.73, 139.55, 160.39, 162.36$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 34)



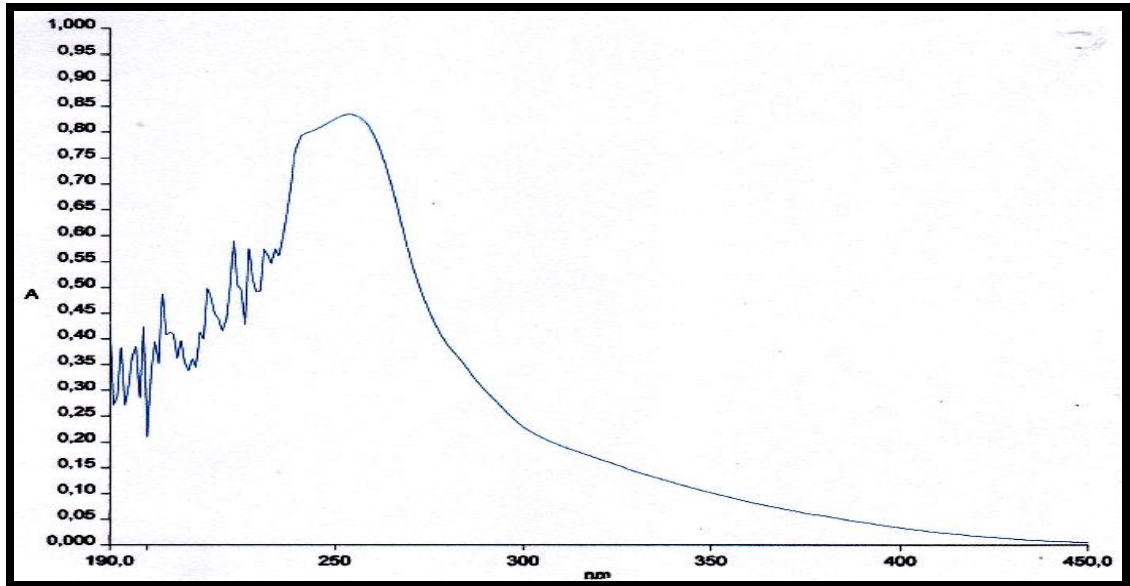
Şekil 3. 34: **8** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

8 Bileşiğinin ($C_{22}H_{14}S_3ClF_3$, 466.99 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **8** bileşiğinin mol piki $m/z = 466 (M)^+$ olarak belirlendi.



Şekil 3. 35: **8** bileşiğinin MS spektrumu

8 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; $\lambda (CHCl_3) = 253 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.36).

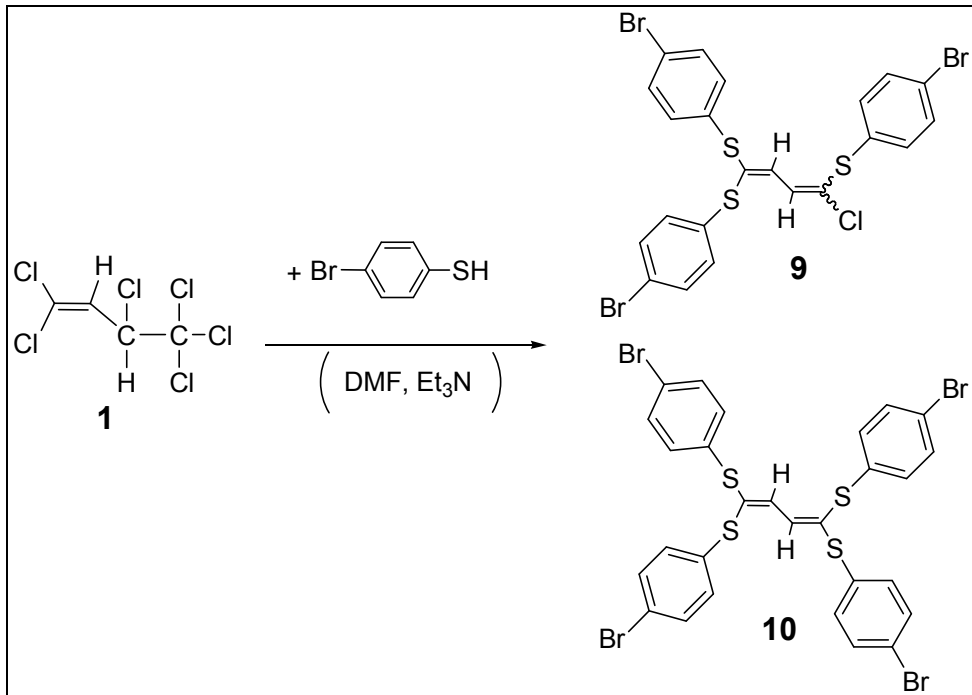


Şekil 3. 36: **8** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

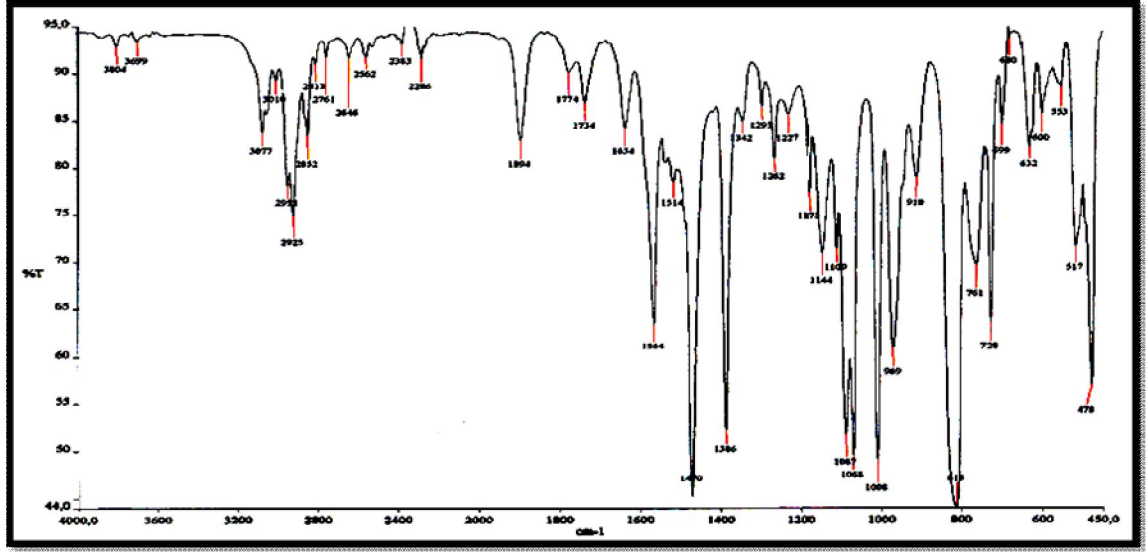
8 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **8** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.8. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 4-brombenzentiyl'ün Reaksiyonu:

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ($\text{Cl}_3\text{-CHCl-CH=CCl}_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 4-brombenzentiyl ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tris substitüe **9** ve tetrakis substitüe **10** bileşikleri elde edildi. Reaksiyon ürünleri kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

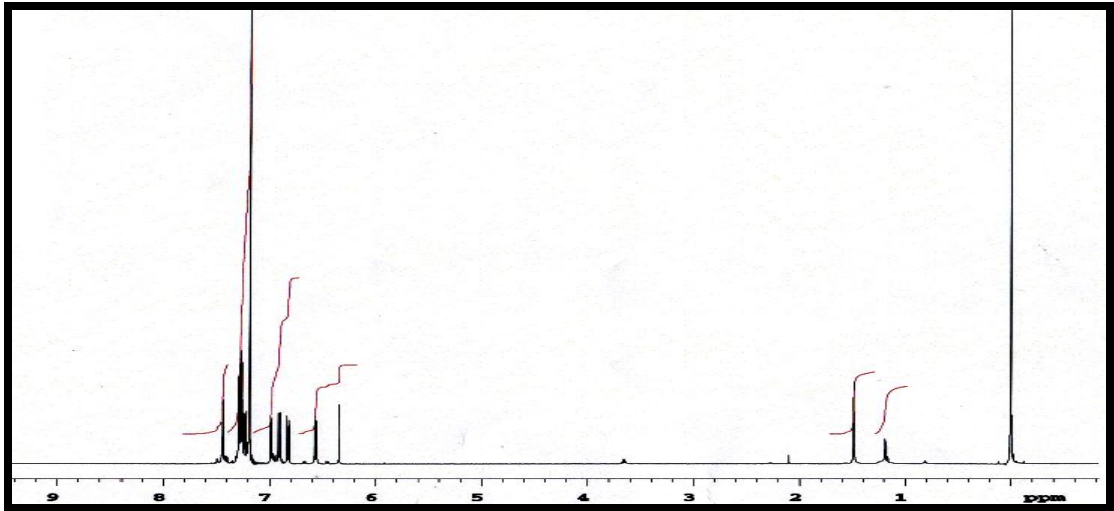


Tris sübstitüe -1,3-butadien bileşiği **9**'un IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3077, 3010 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1564 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 37)



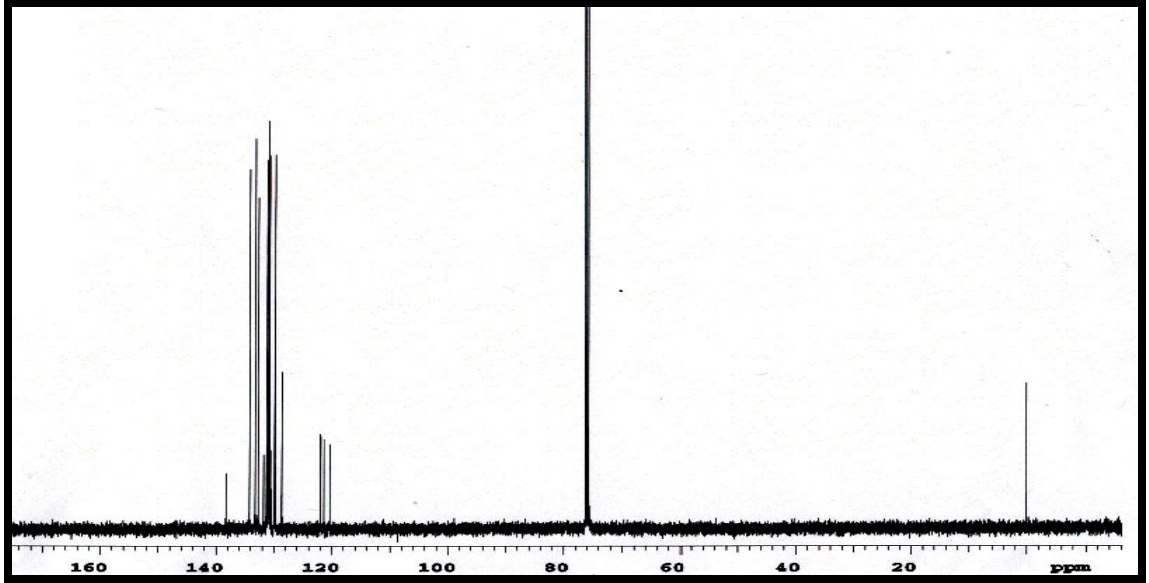
Şekil 3. 37: 9 bileşiğinin FTIR Spektrumu

9 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda vinil protonları $\delta = 6.53\text{-}6.83$ ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.89\text{-}7.44$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 38)



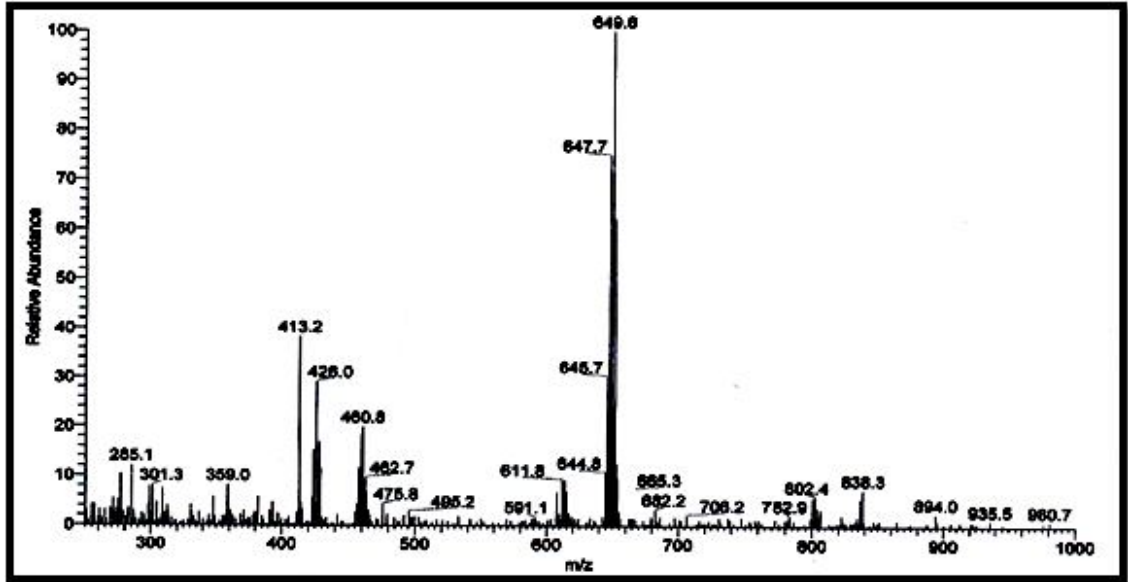
Şekil 3. 38: 9 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

9 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 120.31, 121.34, 121.89, 121.94, 128.58, 129.85, 130.54, 130.75, 130.93, 131.25, 133.21, 138.30$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 39)



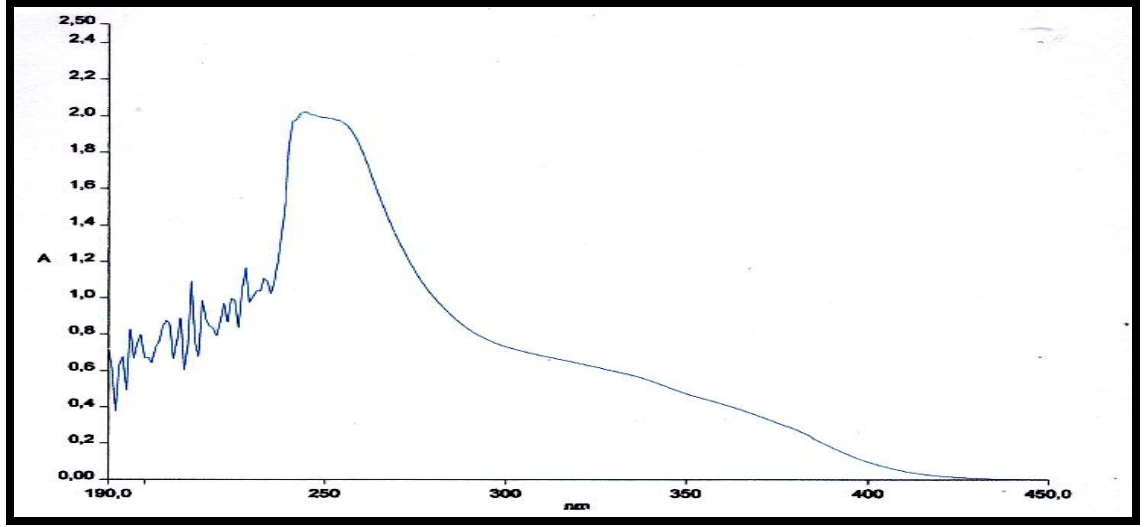
Şekil 3. 39: **9** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

9 Bileşiğinin ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{S}_3\text{Br}_3\text{Cl}$, 649.71 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **9** bileşiğinin mol piki $m/z = 649$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi.



Şekil 3. 40: **9** bileşiğinin MS spektrumu

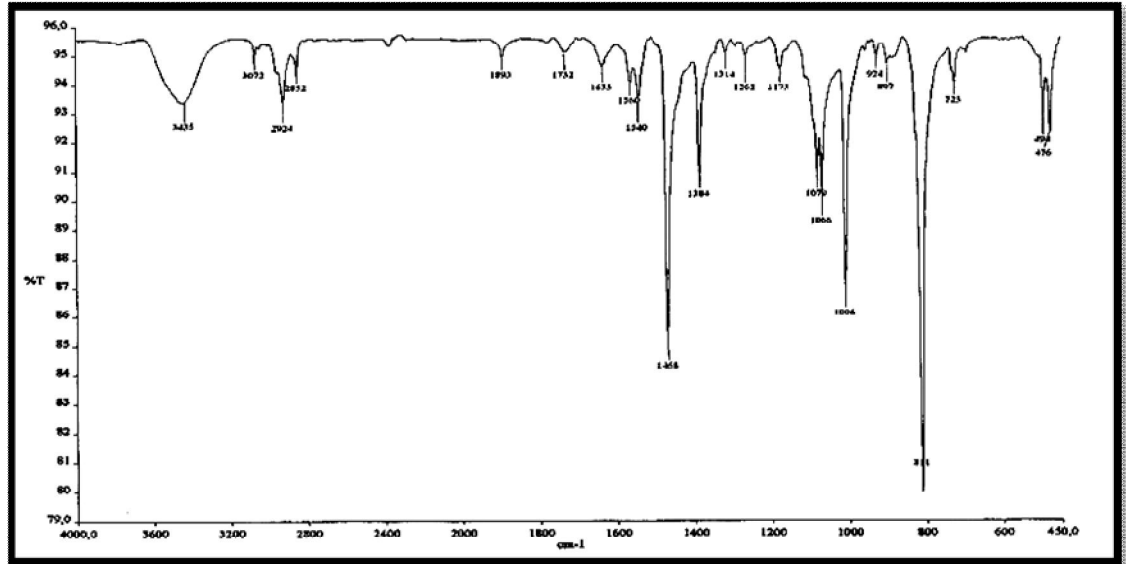
9 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ (CHCl_3) = 244 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.41).



Şekil 3. 41: 9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

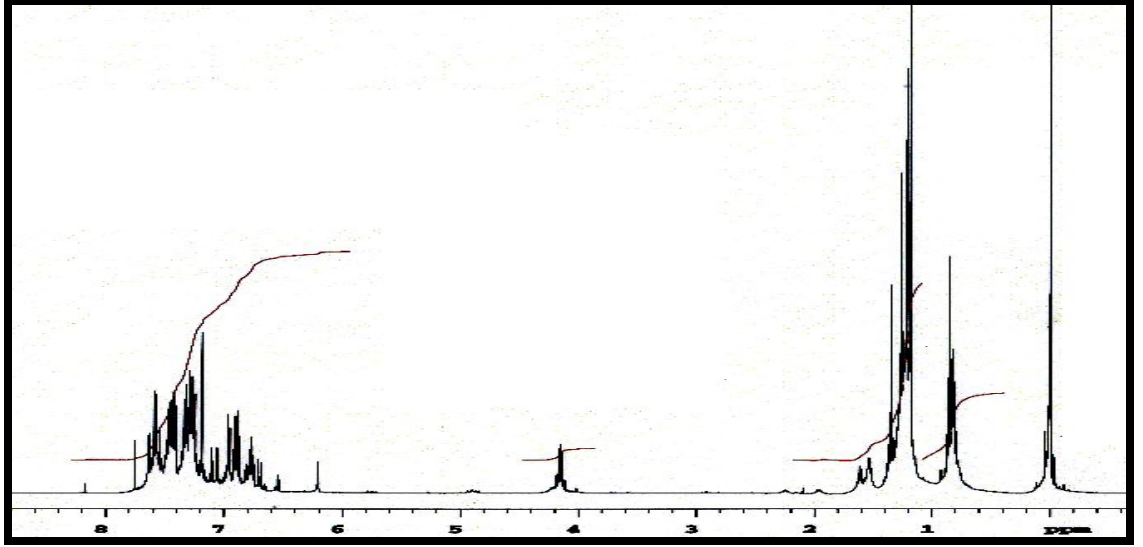
9 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri 9 bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

Tetrakis süstitüe -1,3-butadien bileşiği 10'un IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3072 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1560, 1540 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 42)



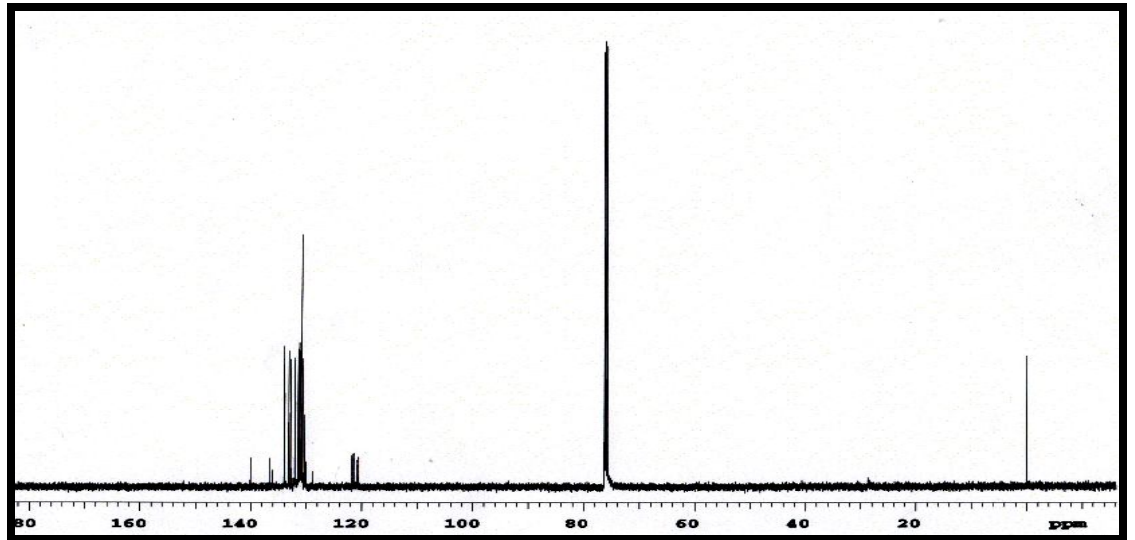
Şekil 3. 42: 10 bileşiğinin FTIR Spektrumu

10 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda vinil protonu $\delta = 6.20$ ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.70$ - 7.75 ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 43)



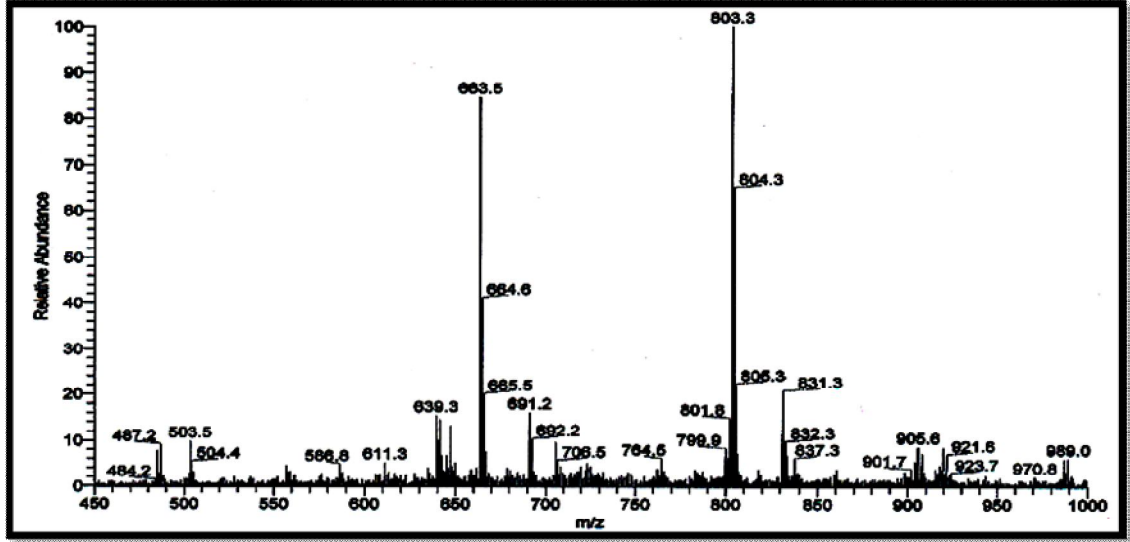
Şekil 3. 43: **10** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

10 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 120.65, 120.79, 121.38, 121.49, 121.82, 130.22, 130.83, 131.00, 131.40, 132.78, 133.92, 140.04$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 44)



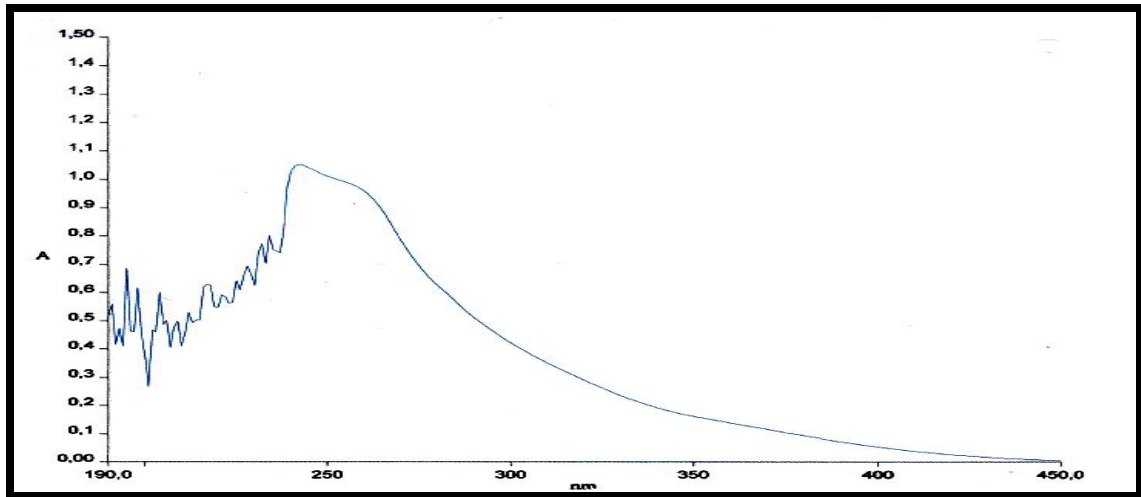
Şekil 3. 44: **10** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

10 Bileşiğinin ($C_{28}H_{18}S_4Br_4$, 802.32 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **10** bileşiğinin mol piki $m/z = 803(M+H)^+$ olarak belirlendi.



Şekil 3. 45: **10** bileşiğinin MS spektrumu

10 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 242 nm’de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.46).

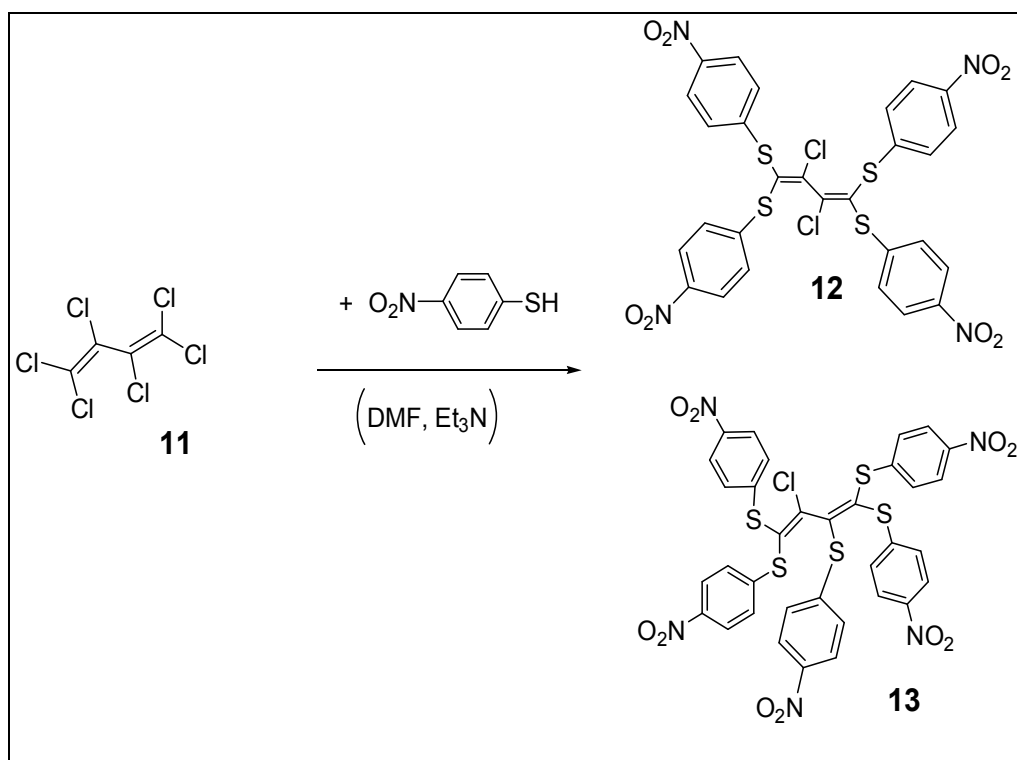


Şekil 3. 46: **10** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

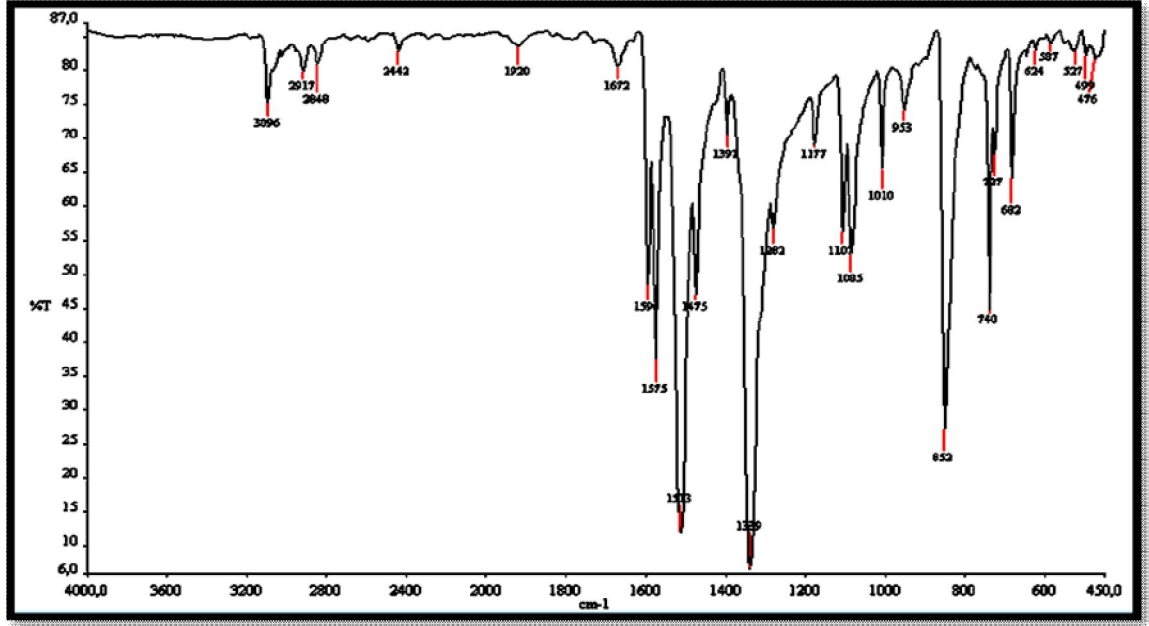
10 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **10** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.9. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ile 4-nitrobenzentiyl'ün Reaksiyonu:

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien'in ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında p-nitrotiyofenol (e) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **12** ve pentakis substitüe **13** bileşikleri elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

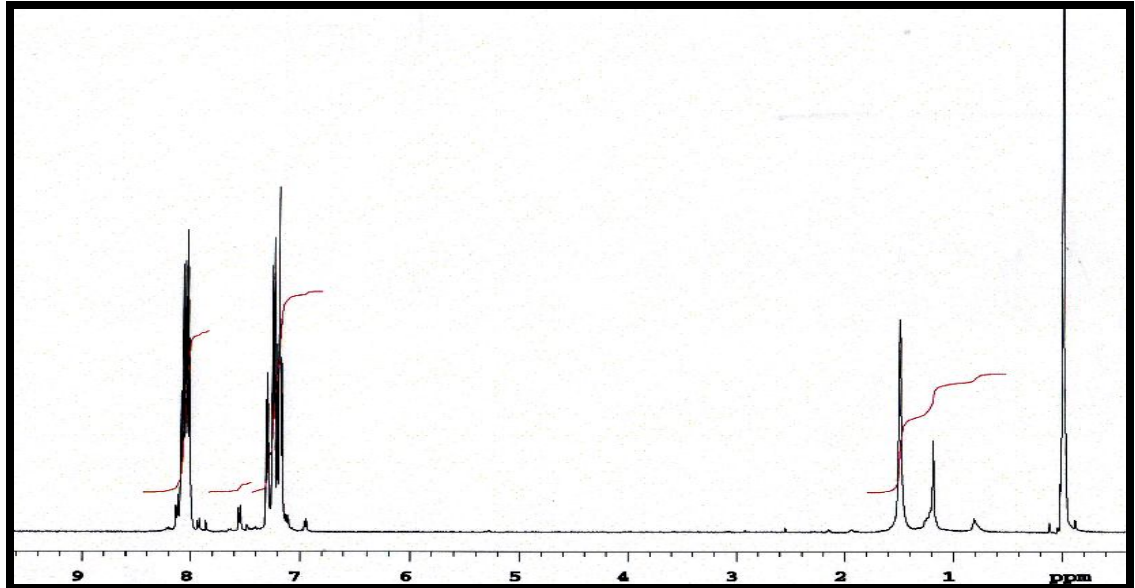


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **12**'nin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmes, $\nu = 3096 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1596 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (N=O) bağlarına ait gerilme $1575, 1339 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 47)



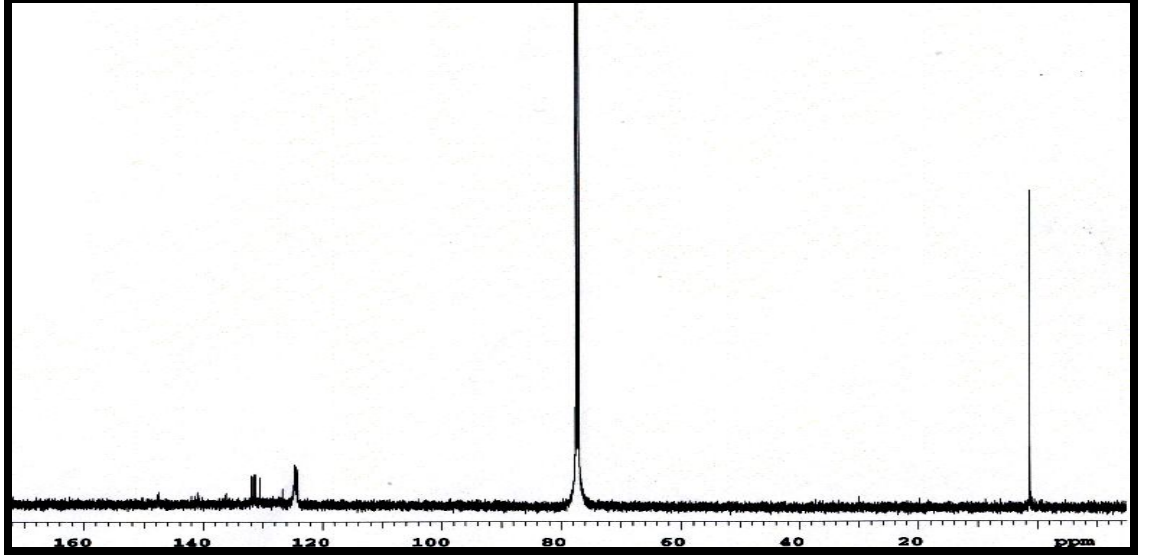
Şekil 3. 47: 12 bileşiğinin FTIR Spektrumu

12 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.19\text{-}8.20$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 48)



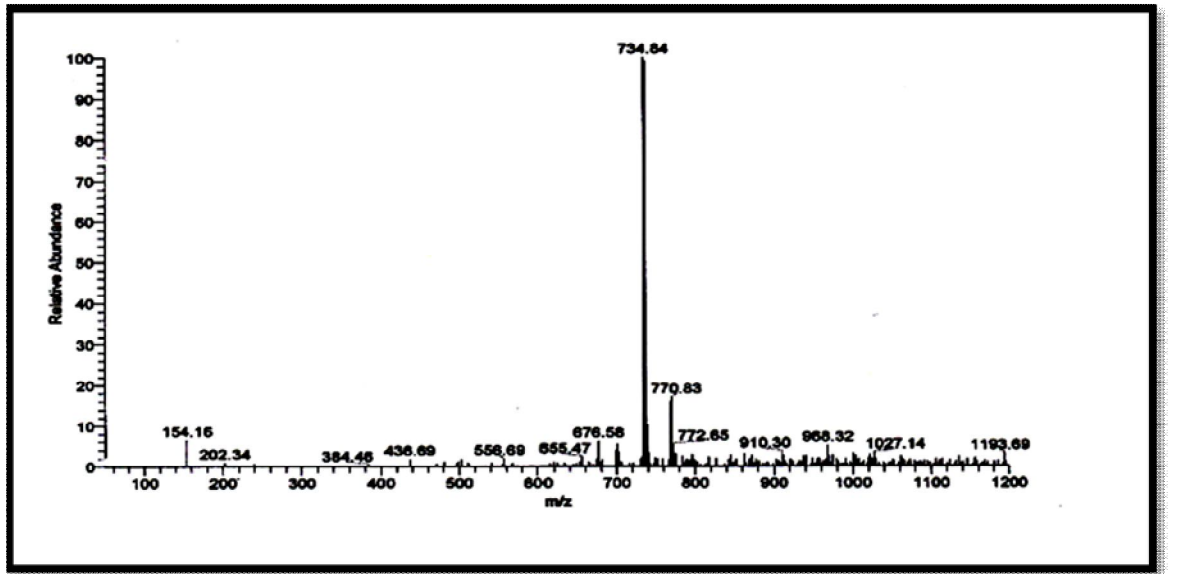
Şekil 3. 48: 12 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

12 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 124.06, 124.23, 124.40, 130.45, 131.15, 131.83, 140.96, 141.93$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 49)



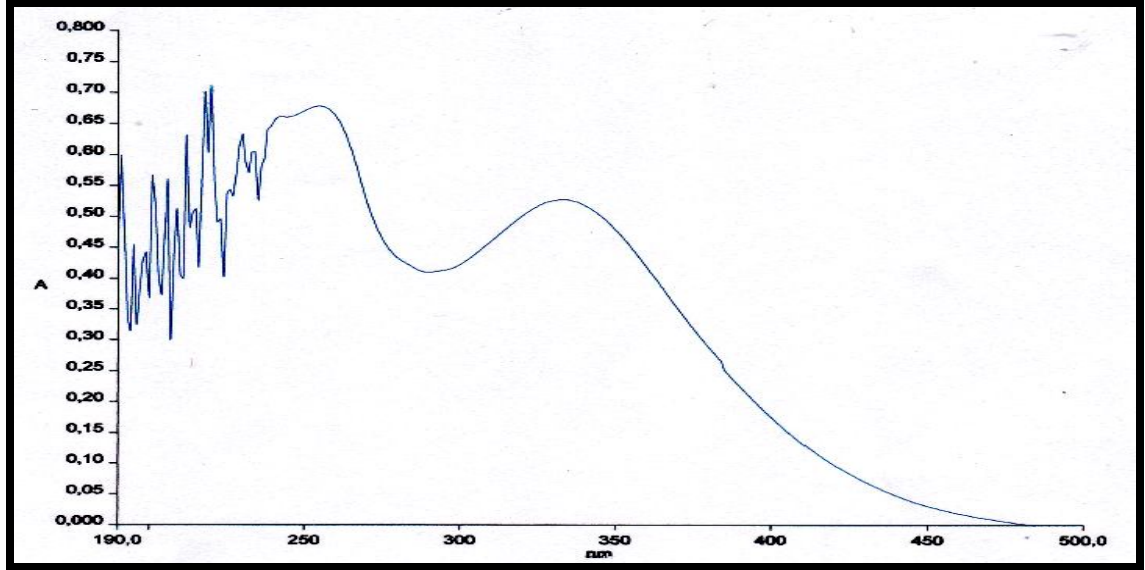
Şekil 3. 49: **12** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

12 Bileşiğinin ($\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{S}_4\text{O}_8\text{Cl}_2\text{N}_4$, 733.92 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **12** bileşiğinin mol piki $m/z = 734$ (M^+) olarak belirlendi.



Şekil 3. 50: **12** bileşiğinin MS spektrumu

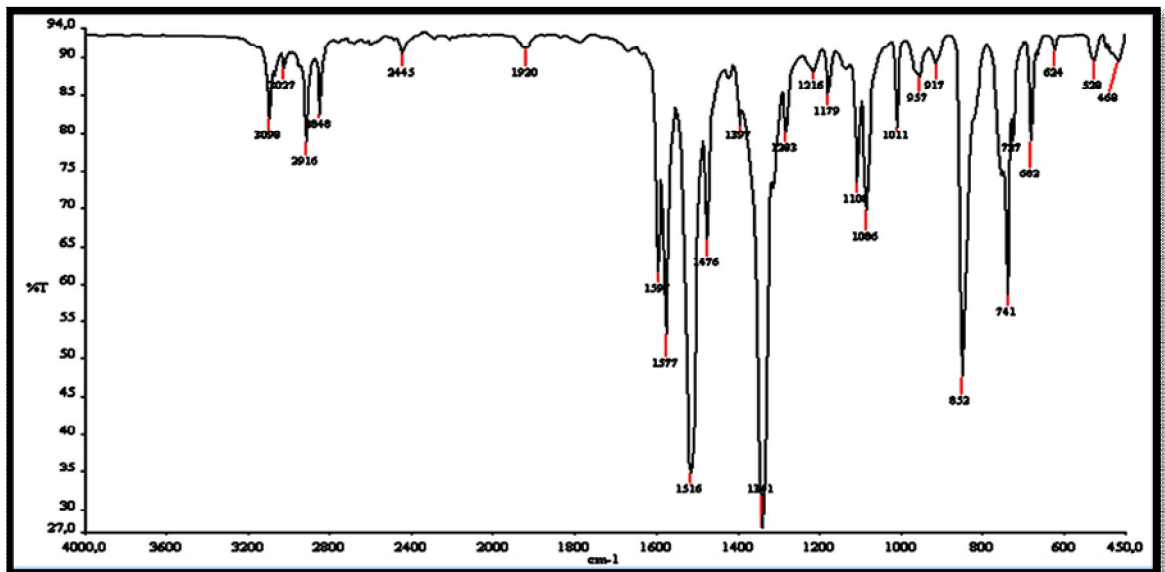
12 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 254 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.51).



Şekil 3. 51: **12** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

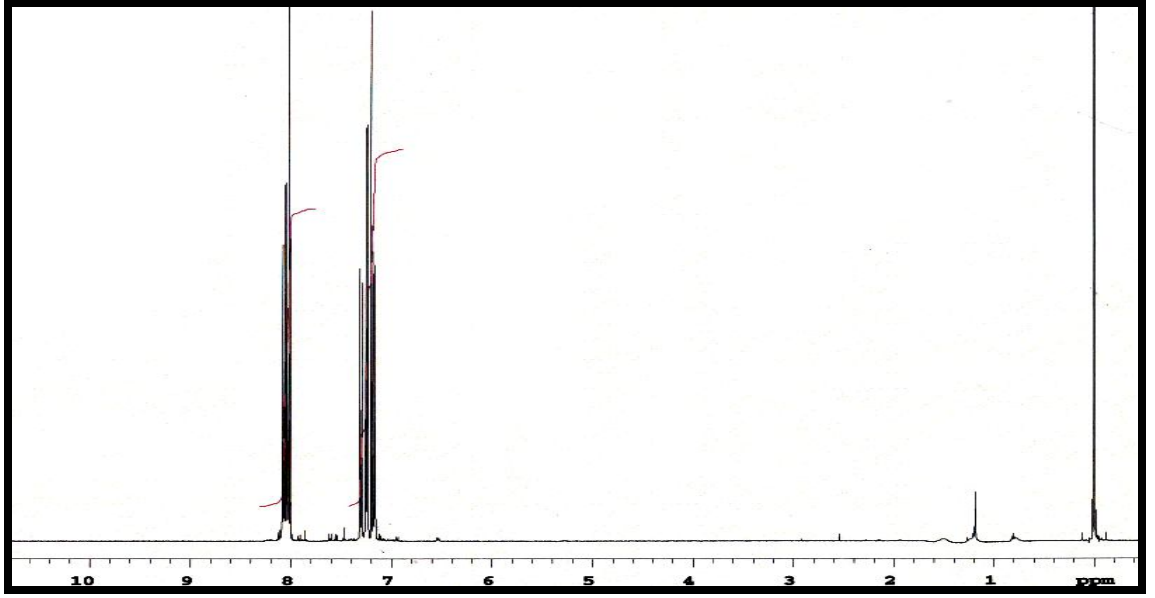
12 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **12** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **13**'ün IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3098 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1597 \text{ cm}^{-1}$ 'de N=O bağlarına ait gerilme $\nu = 1577, 1341 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 52)



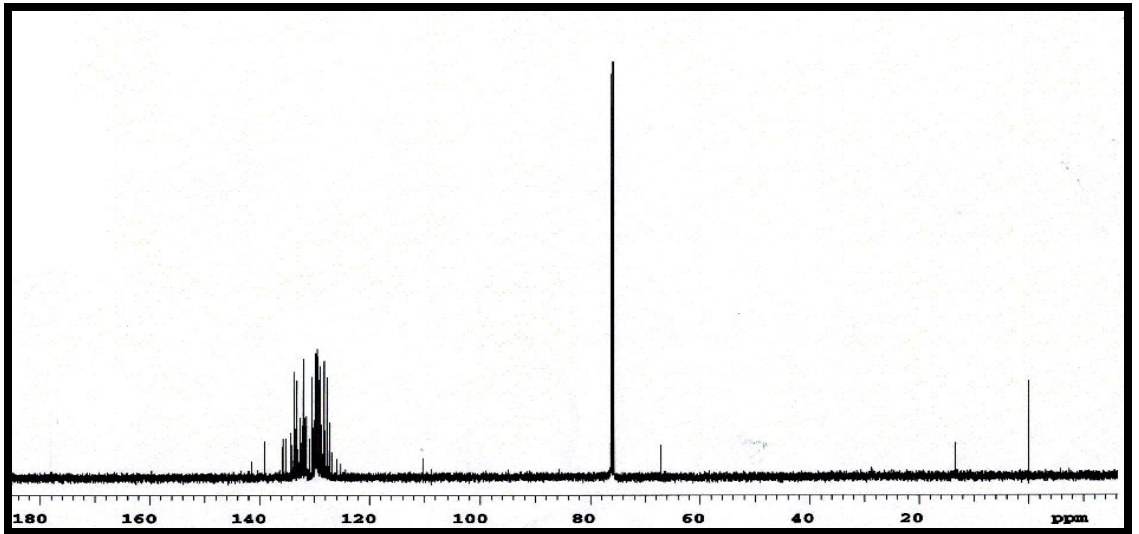
Şekil 3. 52: **13** bileşiğinin FTIR Spektrumu

13 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda aromatik hidrojenler $\delta = 7.18\text{-}8.08$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 53)



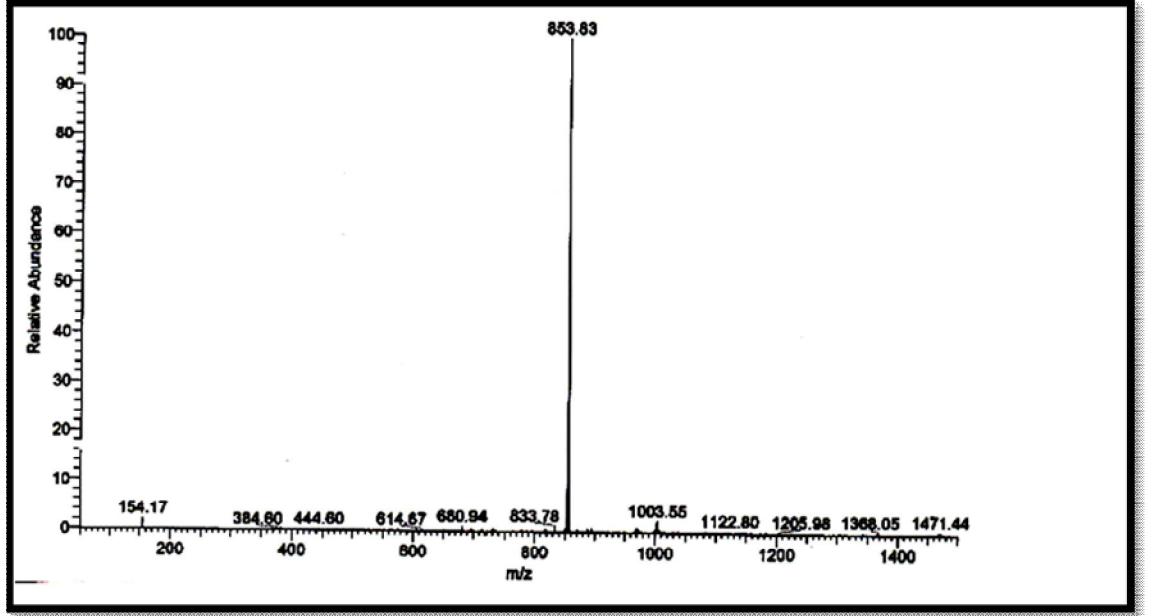
Şekil 3. 53: **13** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

13 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 125.86, 125.96, 126.81, 127.68, 128.19, 128.94, 129.46, 129.80, 130.42, 131.99, 141.45$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 54)



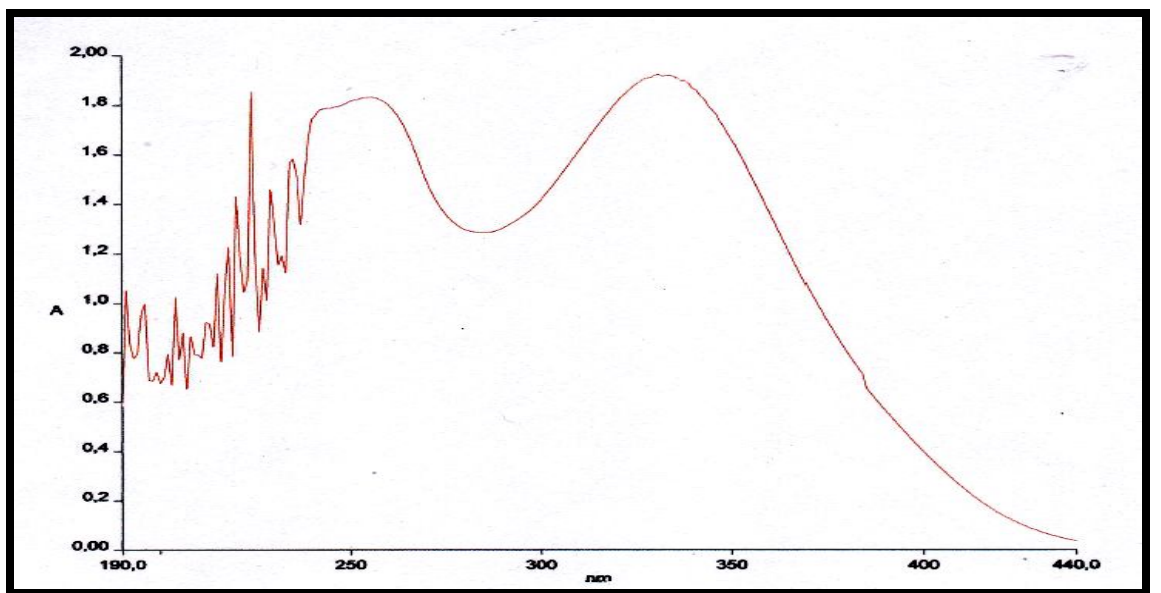
Şekil 3. 54: **13** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

13 Bileşiğinin ($C_{34}H_{20}N_5S_5O_{10}Cl$, 854.33 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **13** bileşiğinin mol piki $m/z = 854$ ($M+H$)⁺ olarak belirlendi.



Şekil 3. 55: **13** bileşiğinin MS spektrumu

13 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 255 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.56).

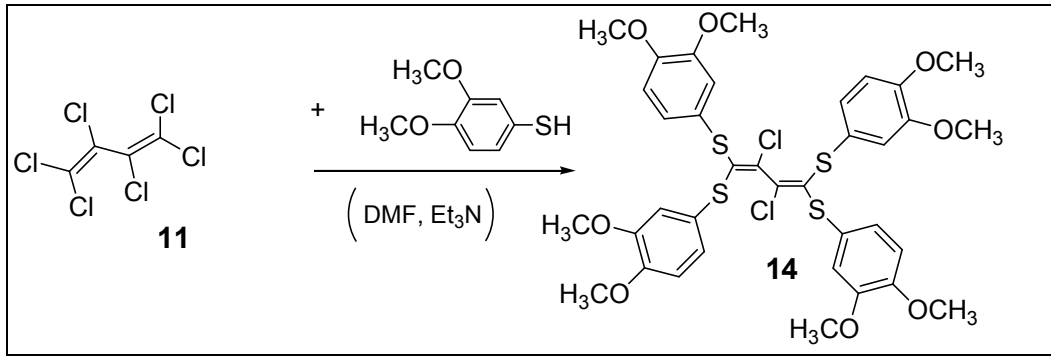


Şekil 3. 56: **13** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

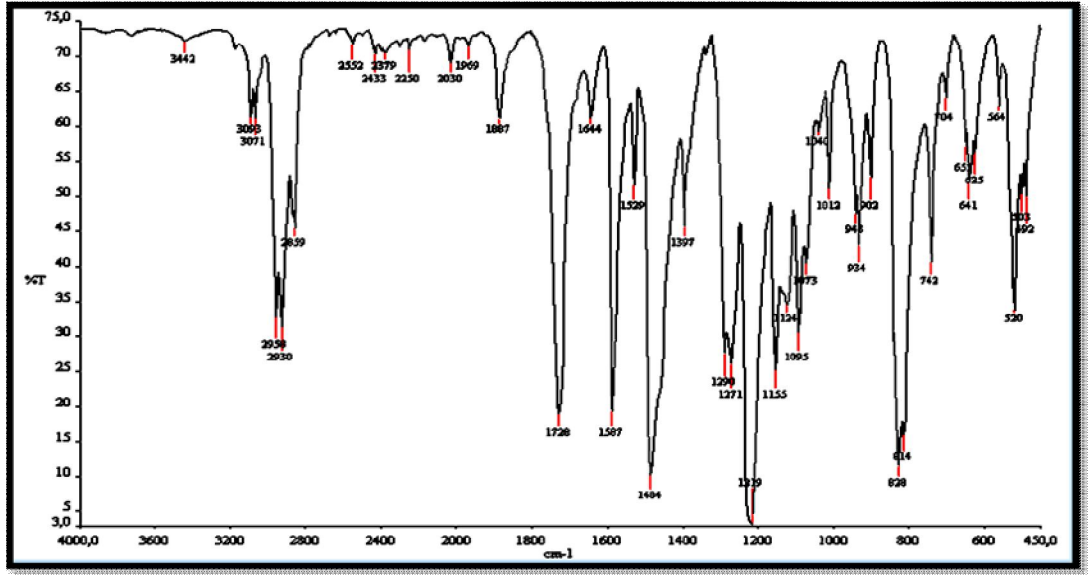
13 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **13** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.10. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ile 3,4-dimetoksibenzentiylol'ün Reaksiyonu:

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1-buten'in ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 3,4-dimetoksibenzentiylol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **14** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

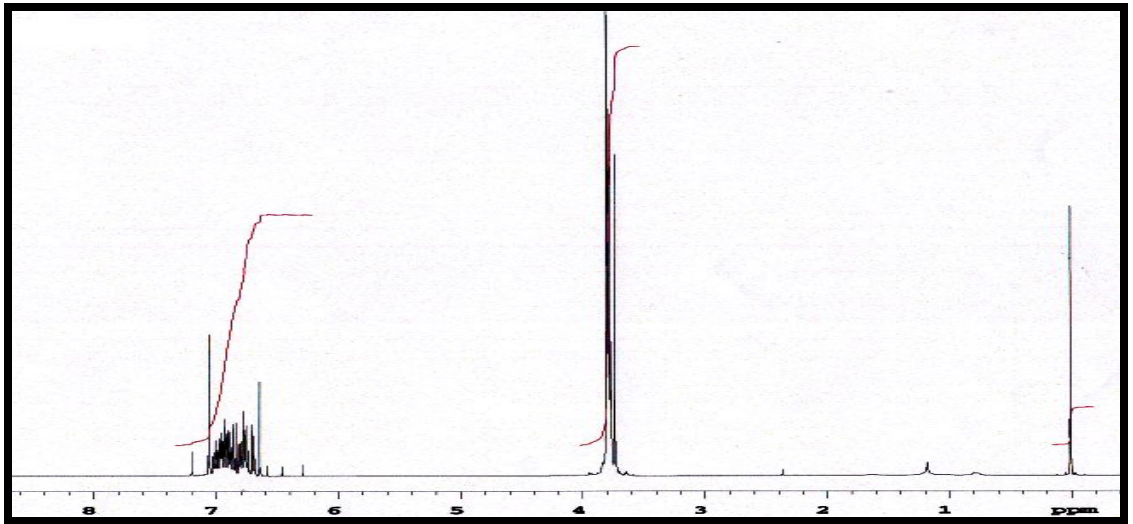


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **14**'ün IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3093, 3071 \text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2958 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1587 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 57)



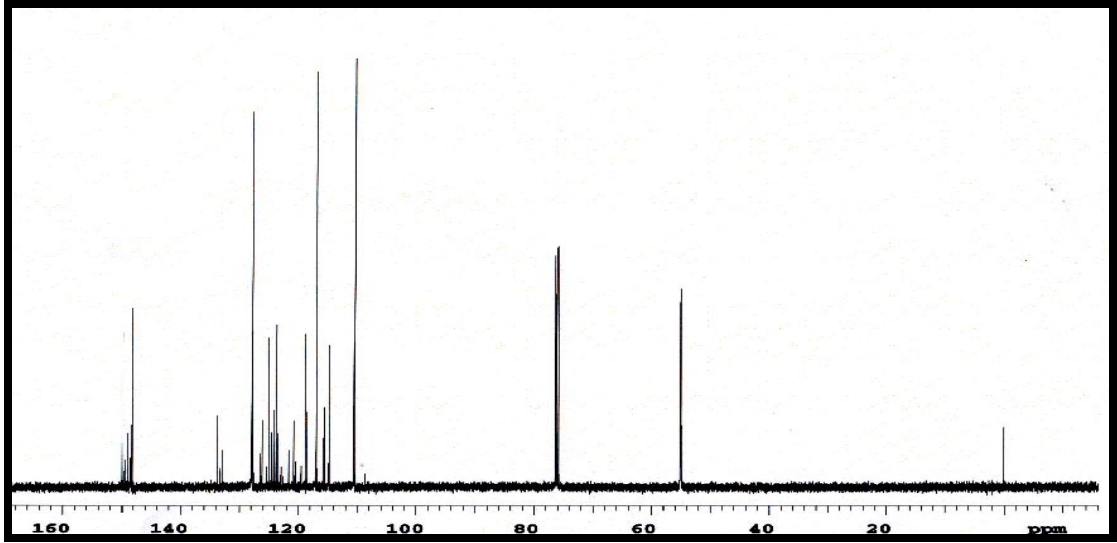
Şekil 3. 57: **14** bileşiğinin FTIR Spektrumu

14 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) OCH_3 grubu protonları $\delta = 3.80$ ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.64$ - 6.86 ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 58)



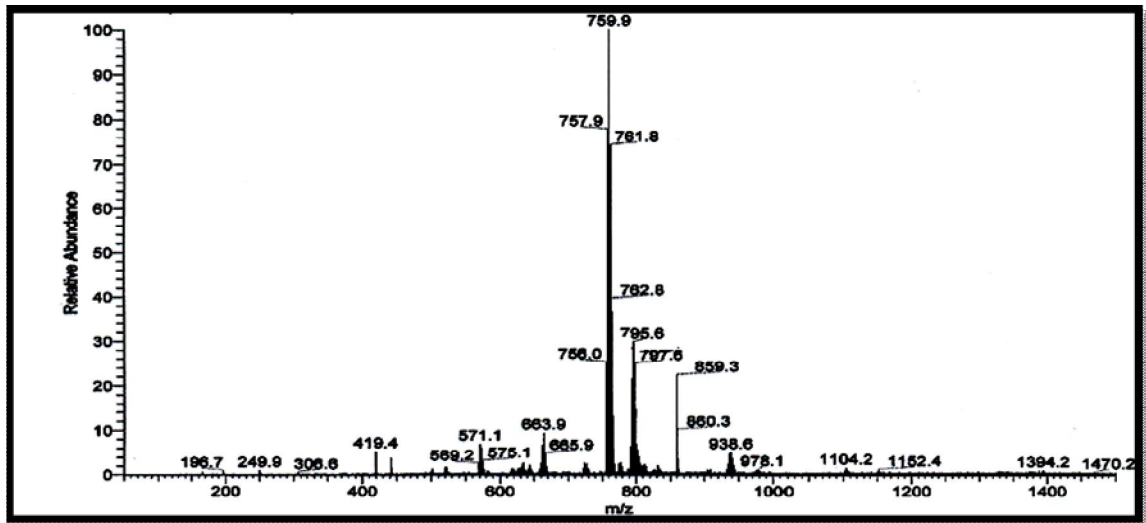
Şekil 3. 58: **14** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

14 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; OCH_3 grubu karbonları $\delta = 54.93$. butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 110.45, 116.99, 123.73, 125.03, 127.92, 133.68, 148.22, 149.68$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 59)



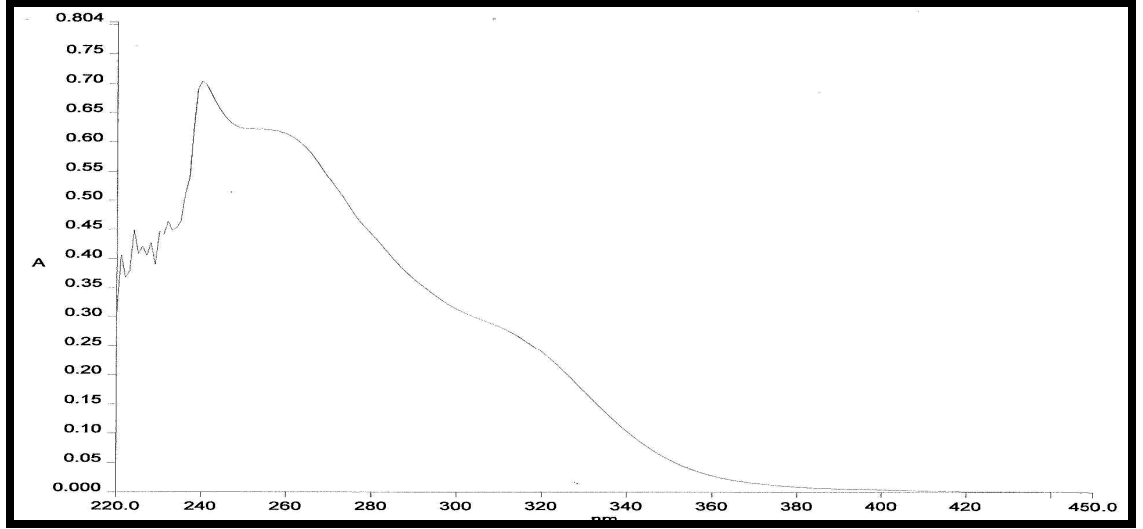
Şekil 3. 59: **14** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

14 Bileşiğinin ($\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{S}_4\text{O}_8\text{Cl}_2$, 795.83 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **14** bileşiğinin mol piki $m/z = 796 (\text{M})^+$ olarak belirlendi.



Şekil 3. 60: **14** bileşiğinin MS spektrumu

14 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; $\lambda (\text{CHCl}_3) = 248 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.61).

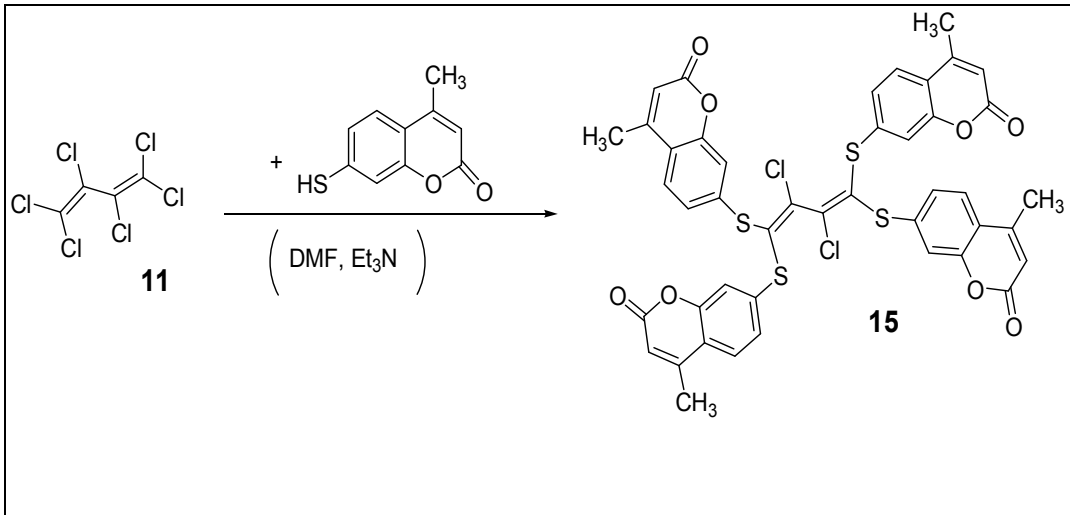


Şekil 3. 61: **14** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

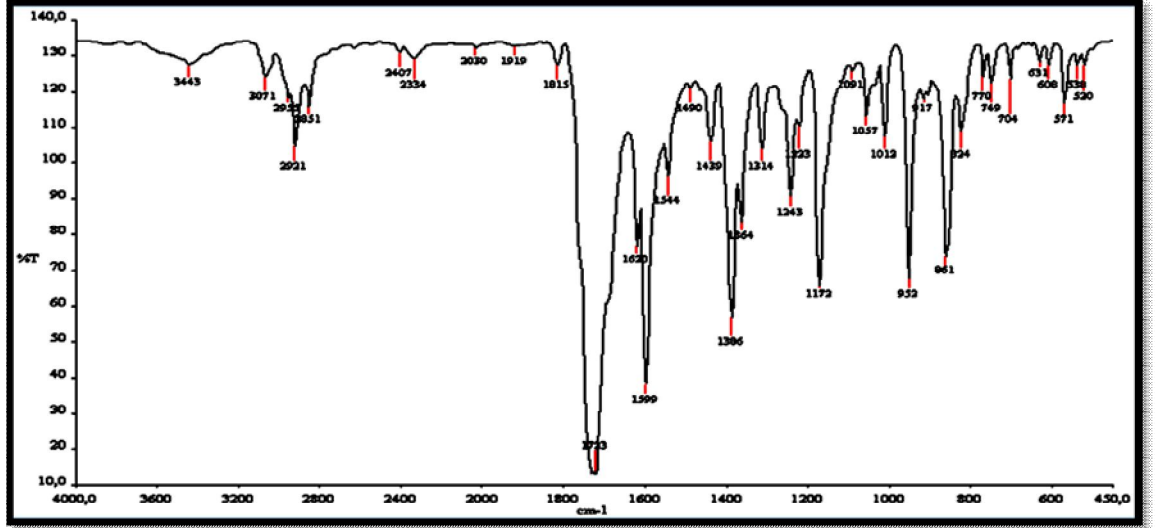
14 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **14** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.11. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ile 7-merkapt-4-metil-kumarin' in Reaksiyonu:

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1-butadien'in ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 7-merkapt-4-metil-kumarin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **15** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

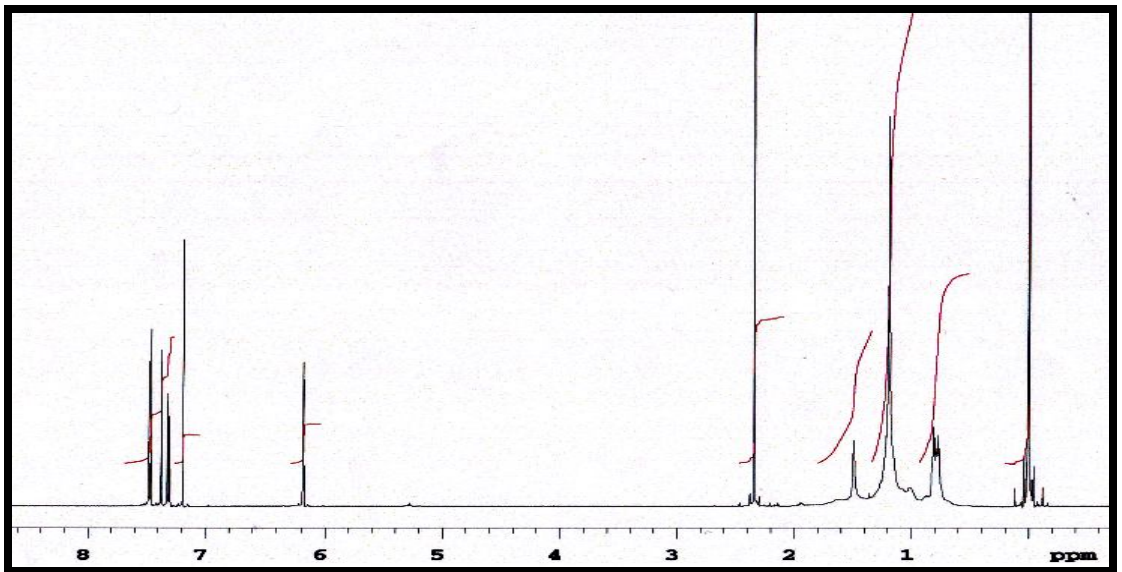


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **15**'in IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi = 3071 cm^{-1} 'de $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2921, 2925, 2851\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=O bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1723, 1599\text{ cm}^{-1}$ 'de, (C-O) bağlarına ait gerilme 1173 cm^{-1} 'de görüldü. (Şekil 3. 62)



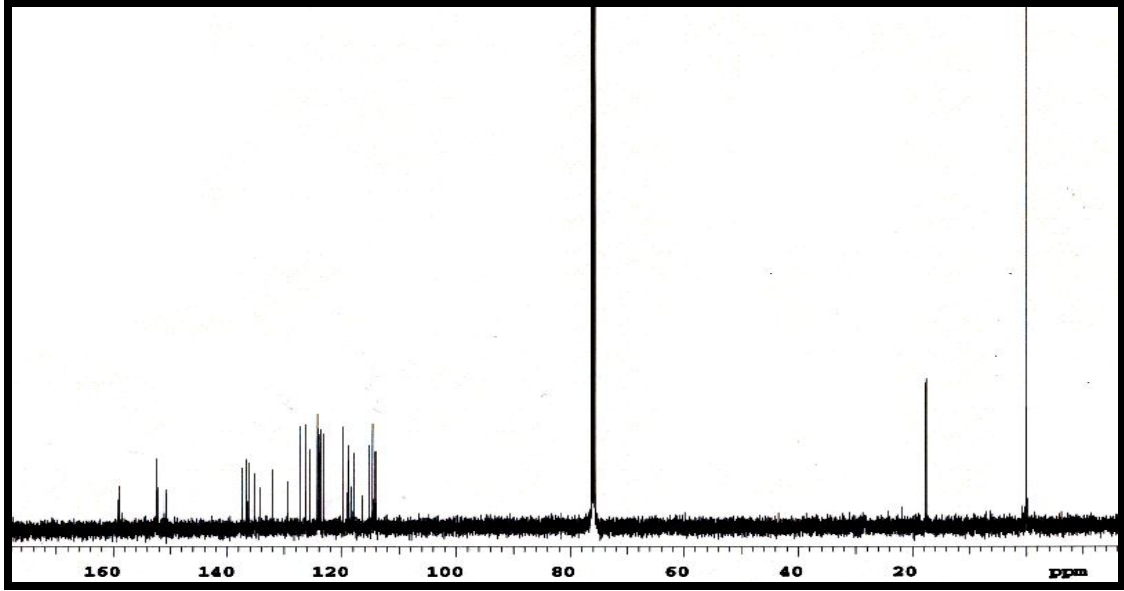
Şekil 3. 62: **15** bileşiğinin FTIR Spektrumu

15 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 2.34$ ppm'de singlet, vinil protonu $\delta = 6.18$ ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.18-7.47$ ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 63)



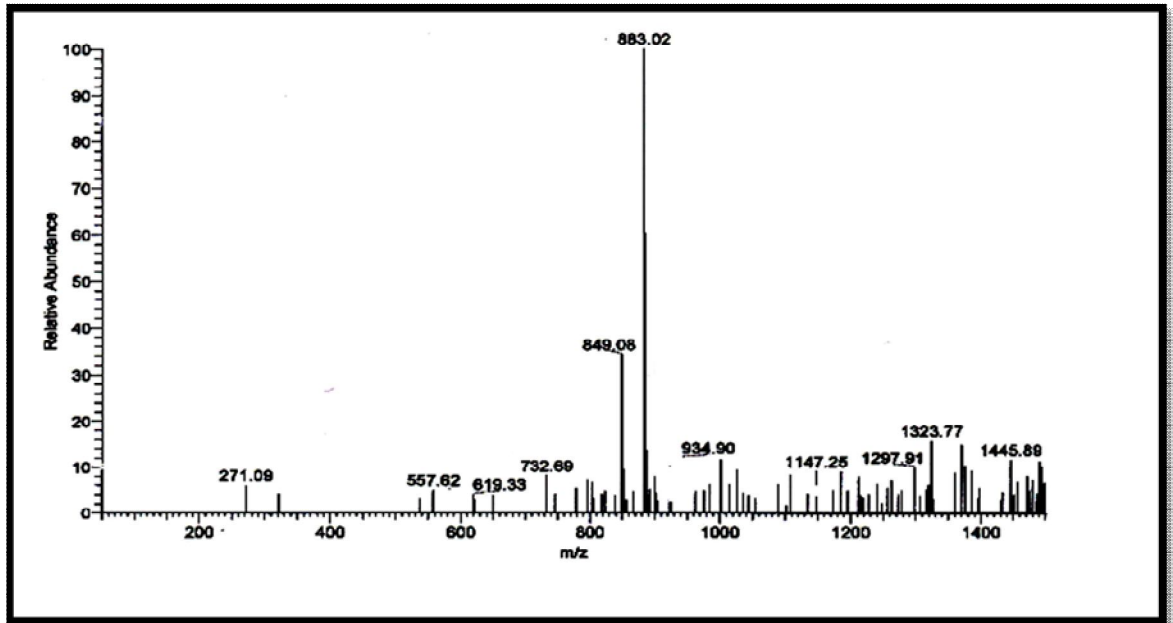
Şekil 3. 63: **15** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

15 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; CH_3 karbonları $\delta = 17.57$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 113.99, 114.26, 114.60, 115.27, 118.89, 119.71, 123.05, 123.67, 123.83, 124.11, 124.17, 126.25, 127.25, 136.64, 137.43, 152.50, 158.91$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 64)



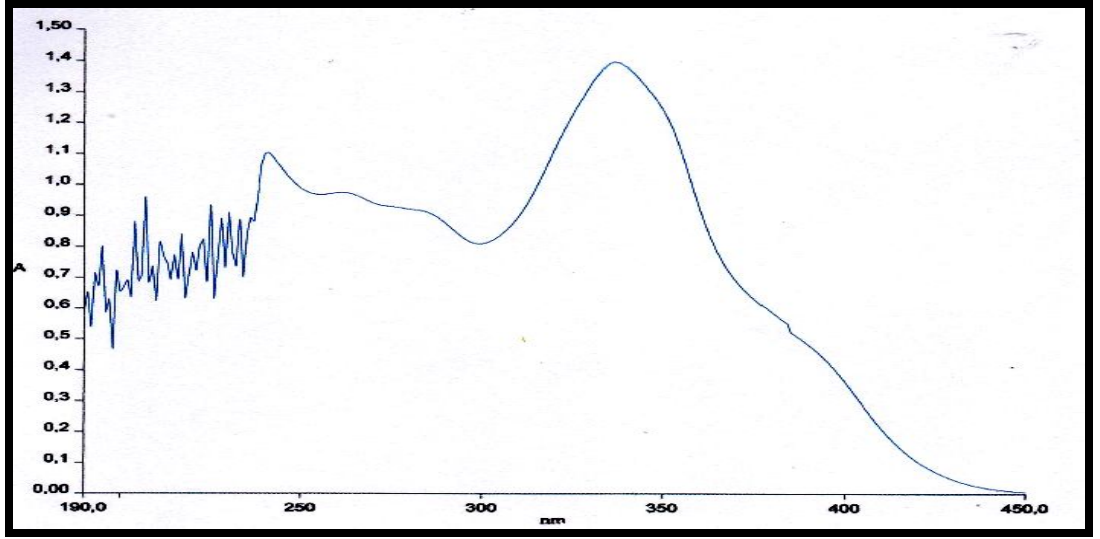
Şekil 3. 64: **15** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

15 Bileşiğinin ($\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{S}_4\text{O}_8\text{Cl}_2$, 883.85 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **15** bileşiğinin mol piki $m/z = 883$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ olarak belirlendi.



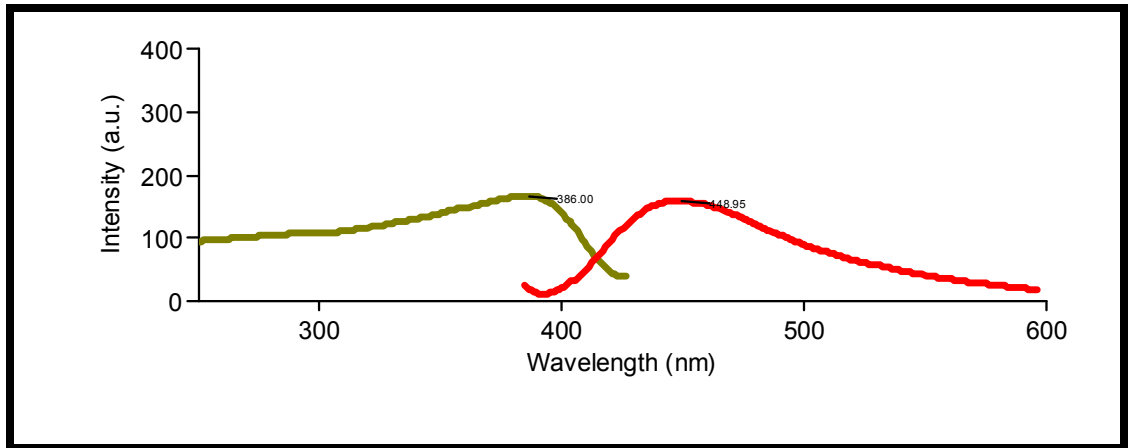
Şekil 3. 65: **15** bileşiğinin MS spektrumu

15 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 336, 240 nm’de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.66).



Şekil 3. 66: **15** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

15 Bileşiğinin klorform içinde Floresans spektrumları incelendiğinde uyarılma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 386.00 ve 448.95 nm olarak tespit edildi. (Şekil 3.67)

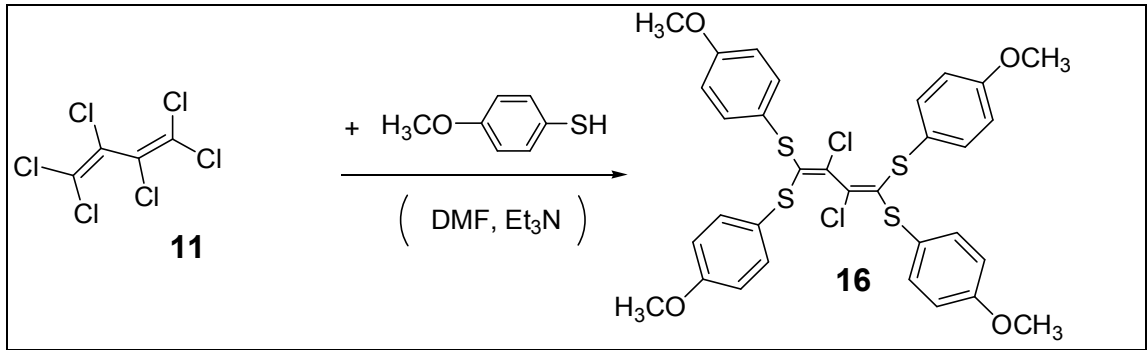


Şekil 3.67: **15** bileşiğinin (10^{-4} M) klorformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu

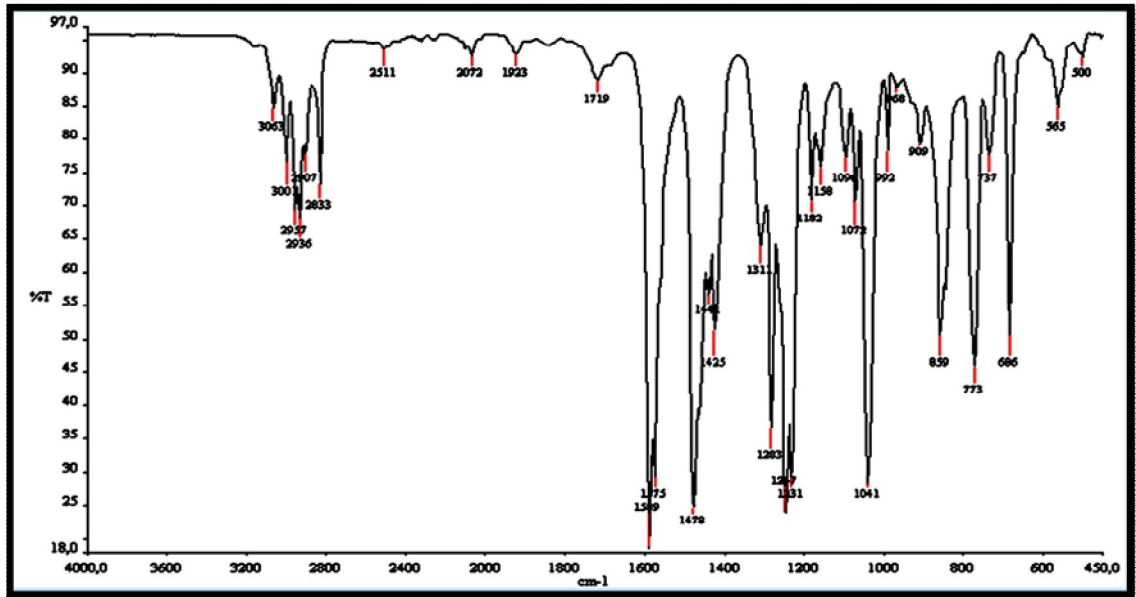
15 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **15** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.12. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ile 4-metoksibenzentiyl'ün Reaksiyonu:

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1-butadien'in ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 4-metoksibenzentiyl ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **16** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

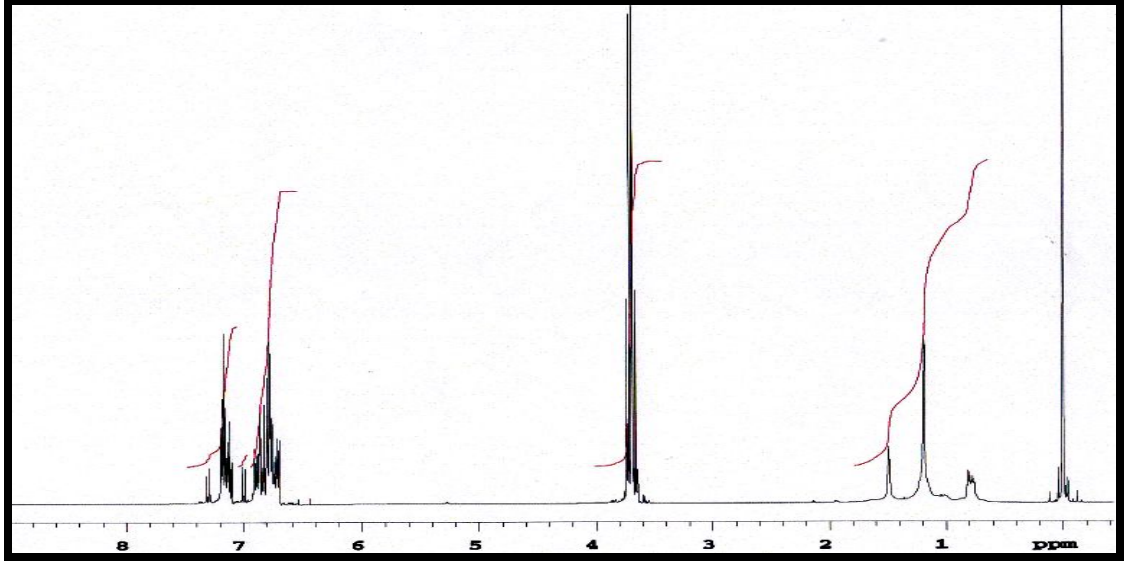


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **16**'nın IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3063, 3000 \text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2957, 2936 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1589 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-O bağlarına ait gerilme $\nu = 1231, 1041 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 68)



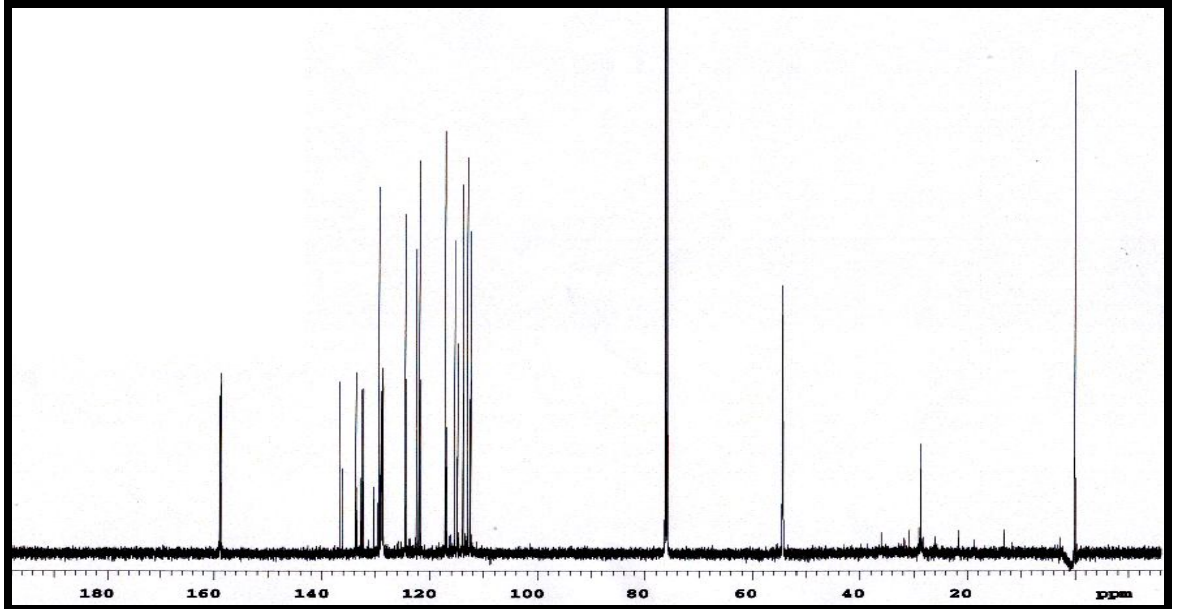
Şekil 3. 68: **16** bileşiğinin FTIR Spektrumu

16 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda $-\text{OCH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 3.68$ ppm'de multiplet, aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.77-7.19$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 69)



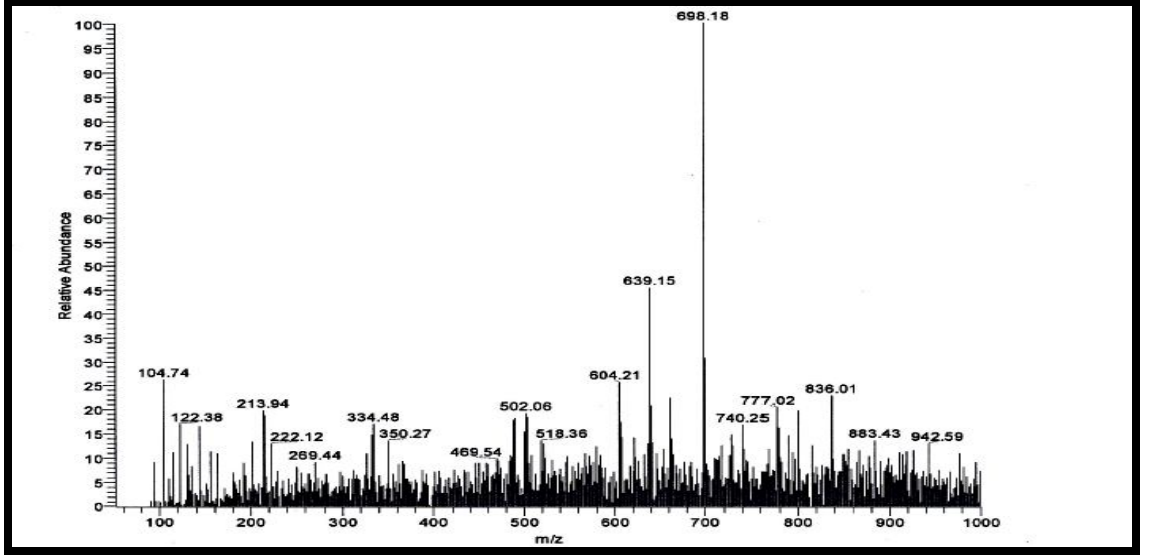
Şekil 3. 69: **16** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

16 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; CH_3 karbonları $\delta = 54.27, 54.41$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 112.42, 113.06, 124.56, 128.70, 158.78$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 70)



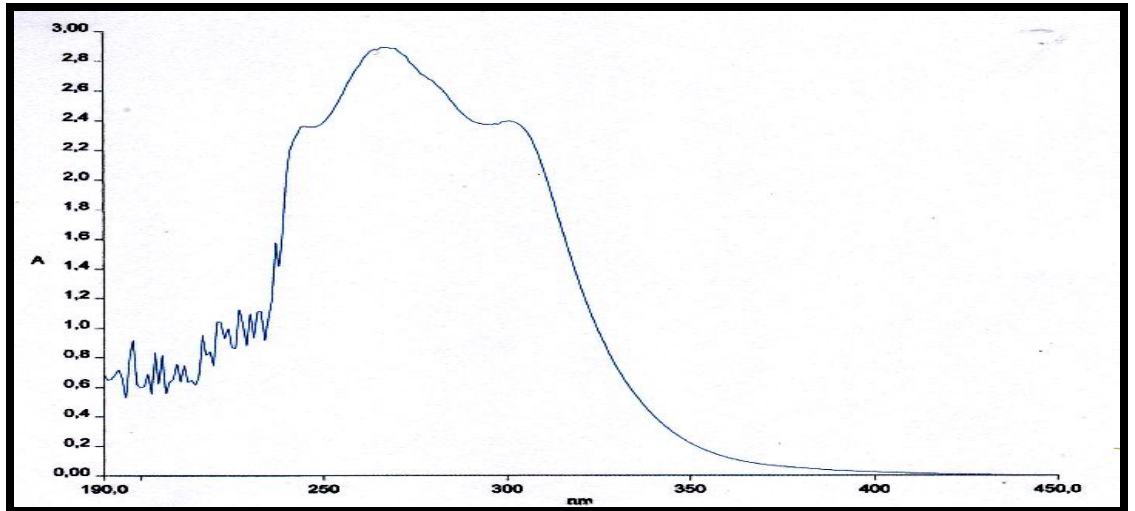
Şekil 3. 70: **16** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

16 Bileşiğinin ($C_{32}H_{28}S_4O_4Cl_2$, 675.23 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **16** bileşiğinin mol piki $m/z = 698$ ($M+Na$)⁺ olarak belirlendi.



Şekil 3. 71: **16** bileşiğinin MS spektrumu

16 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 266 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.72).

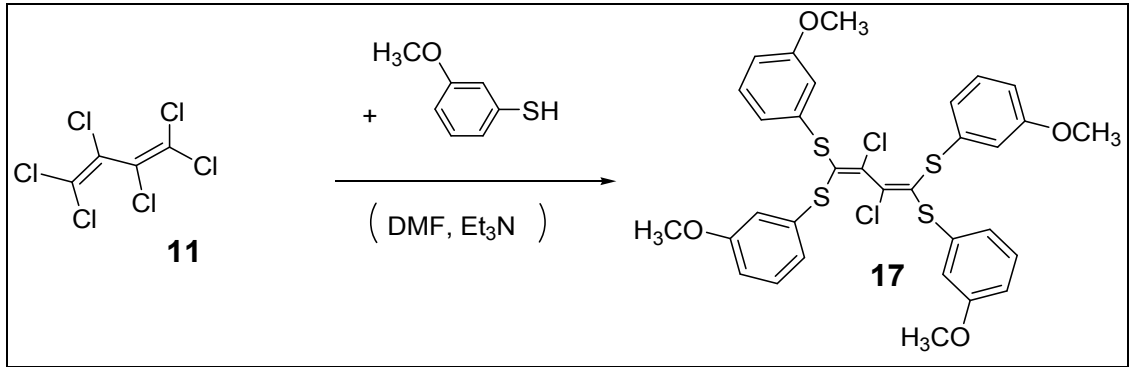


Şekil 3. 72: **16** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

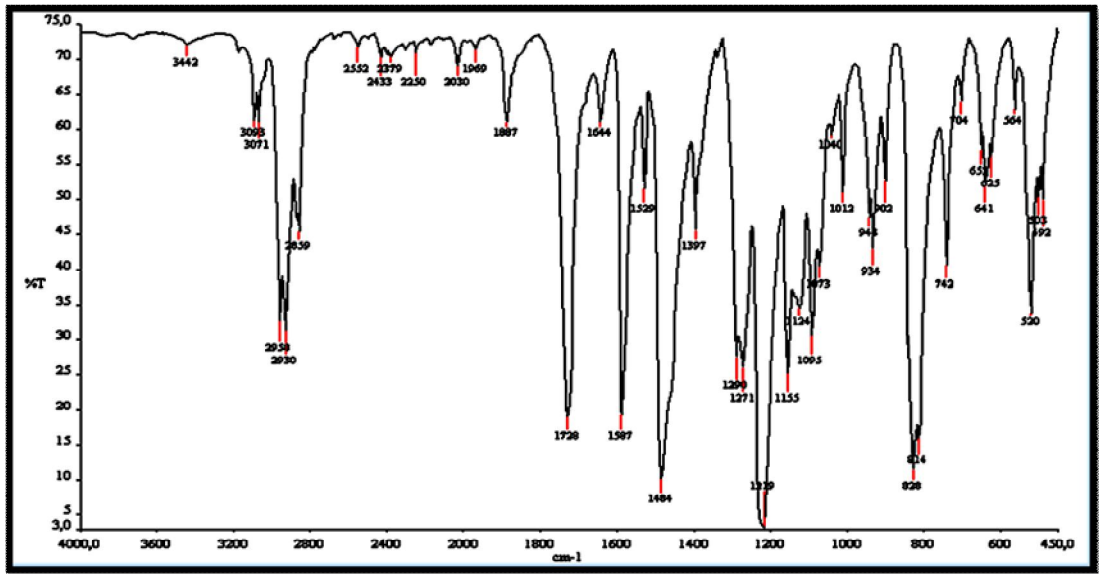
16 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **16** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.13. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ile 3-metoksibenzentiyo'l'ün Reaksiyonu:

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien'in ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$), organik baz (trietylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 3-metoksibenzentiyo'l ile oda sıcaklığindeki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **17** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

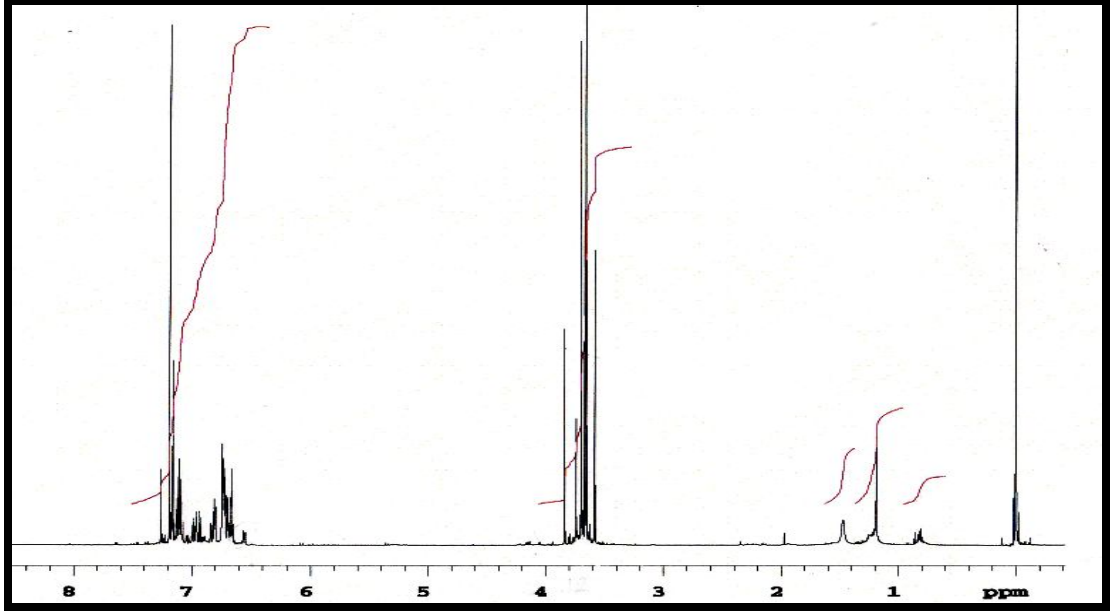


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **17**'nin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3093, 3071 \text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2958 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1587 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-O bağlarına ait gerilme $\nu = 1271, 1095 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 73)



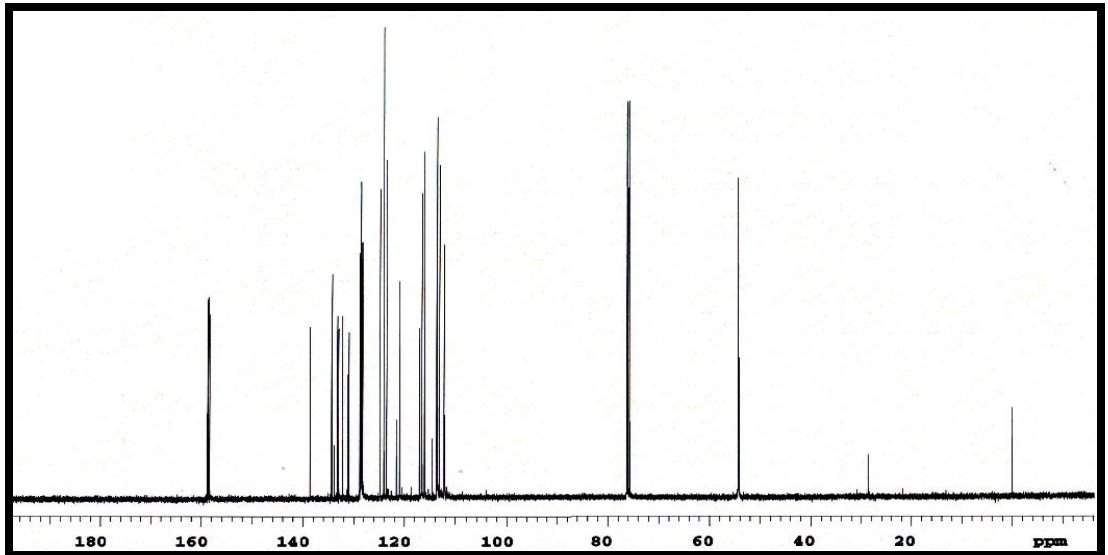
Şekil 3. 73: **17** bileşiğinin FTIR Spektrumu

17 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 3.57$ - 3.68 ppm'de multiplet, aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.66$ - 7.19 ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 74)



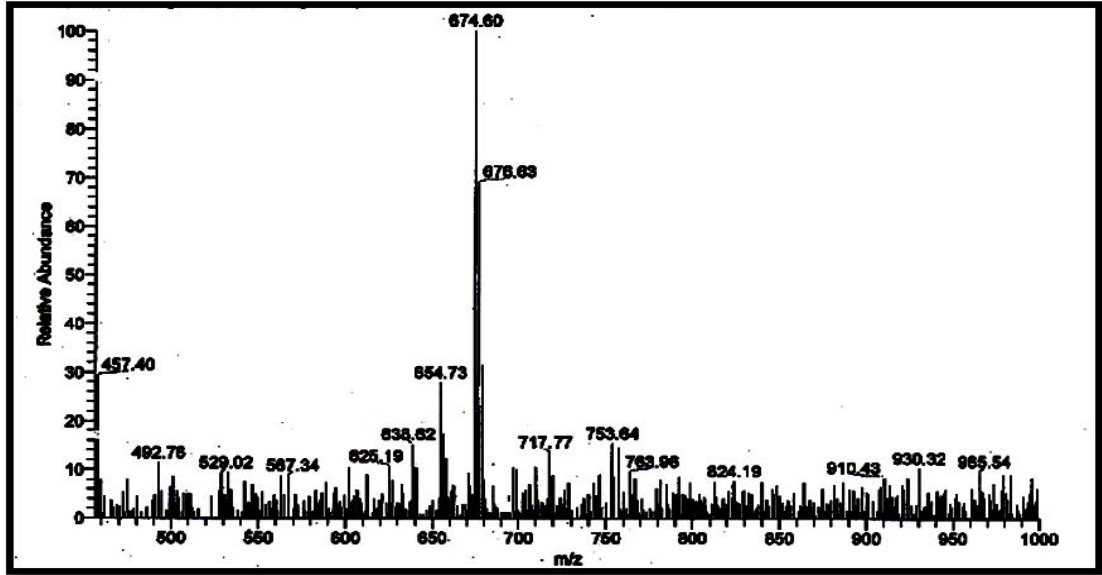
Şekil 3. 74: 17 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

17 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; CH_3 karbonları $\delta = 54.20$, 54.27 ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 113.11$, 113.64 , 116.06 , 124.06 , 128.64 , 134.31 , 138.60 , 158.63 ppm'de görüldü. (Şekil 3. 75)



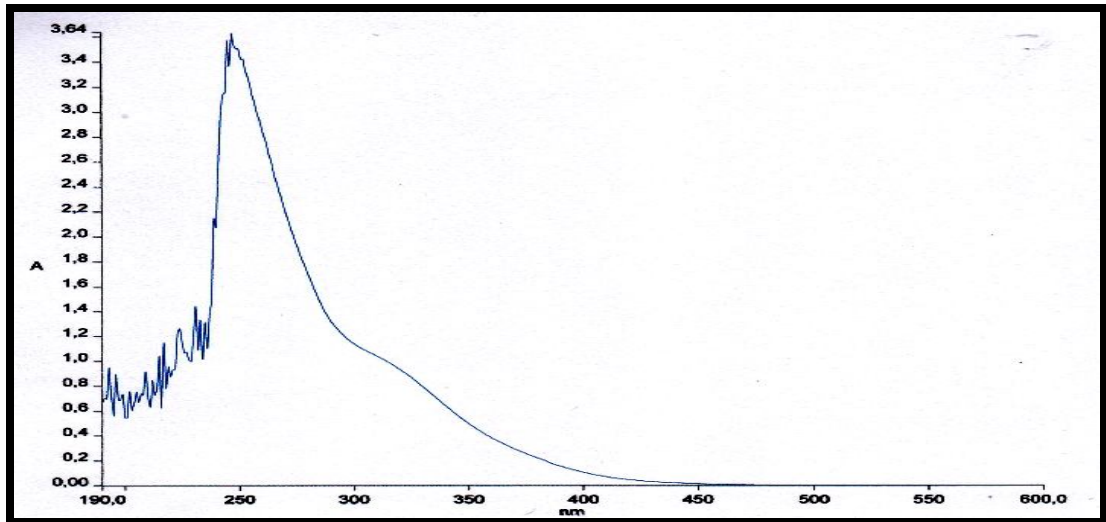
Şekil 3. 75: 17 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

17 Bileşiğinin ($C_{32}H_{28}S_4O_4Cl_2$, 675.23 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre 17 bileşiğinin mol piki $m/z = 675$ ($M+H$)⁺ olarak belirlendi.



Şekil 3. 76: 17 bileşiğinin MS spektrumu

17 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 247 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.77).

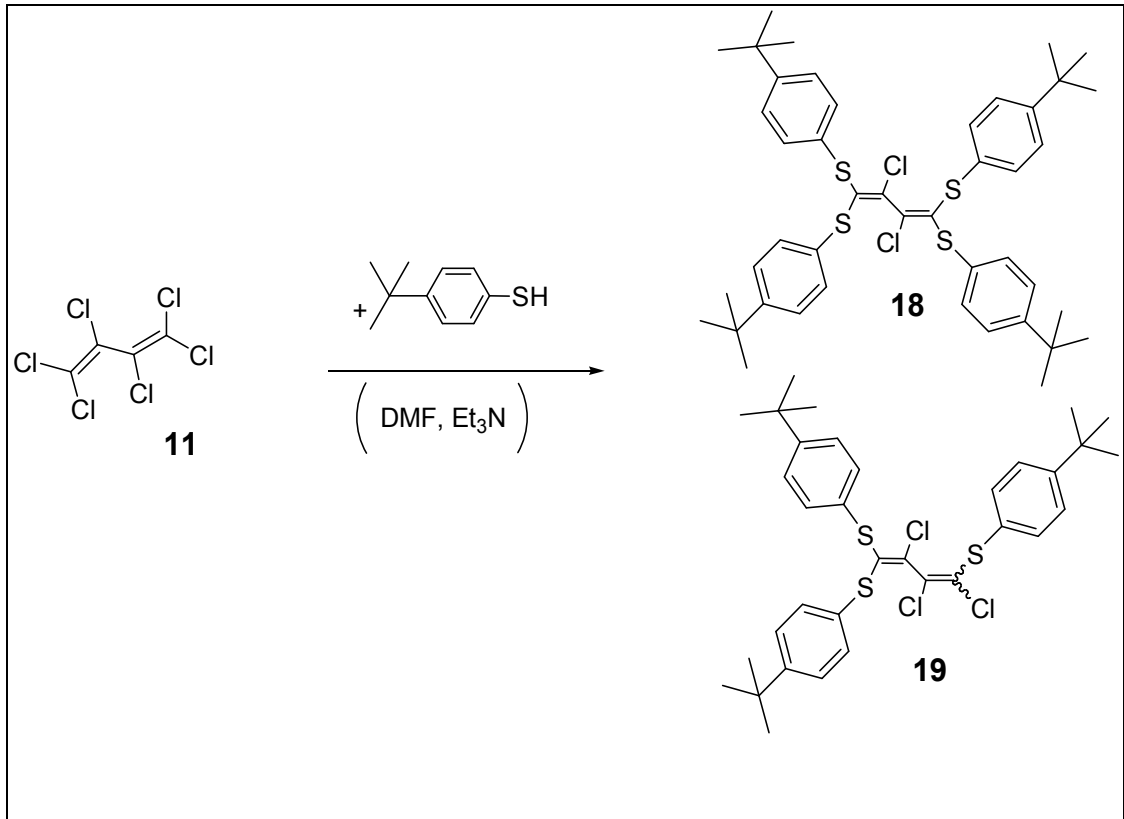


Şekil 3. 77: 17 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

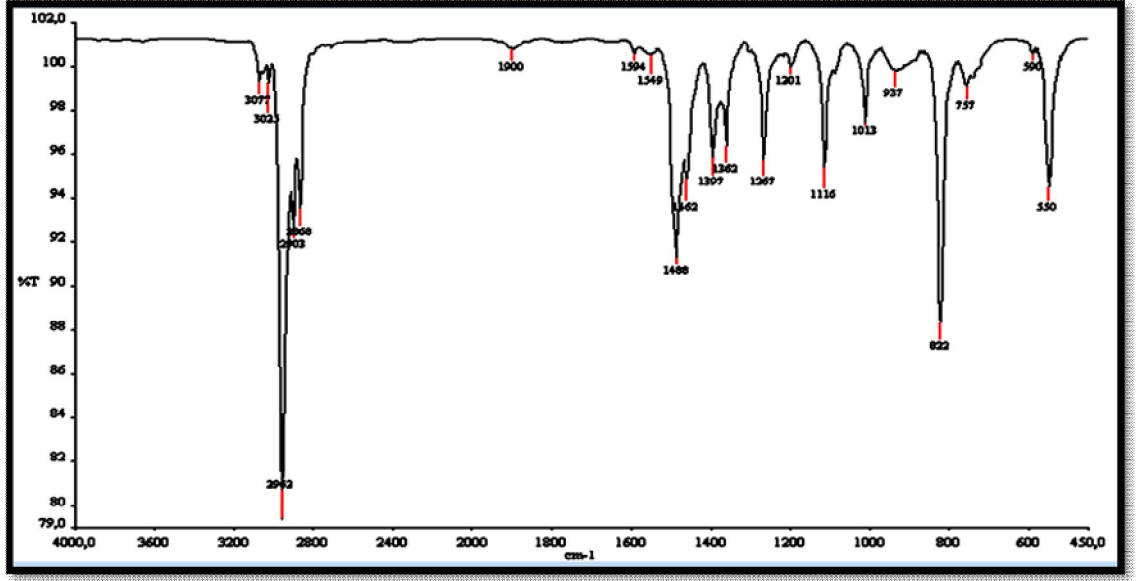
17 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri 17 bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.14. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ile 4-t-butilbenzentiyl'ün Reaksiyonu:

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien'in ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 4-t-butilbenzentiyl ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tris substitüe **18** ve tetrakis substitüe **19** bileşikler elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

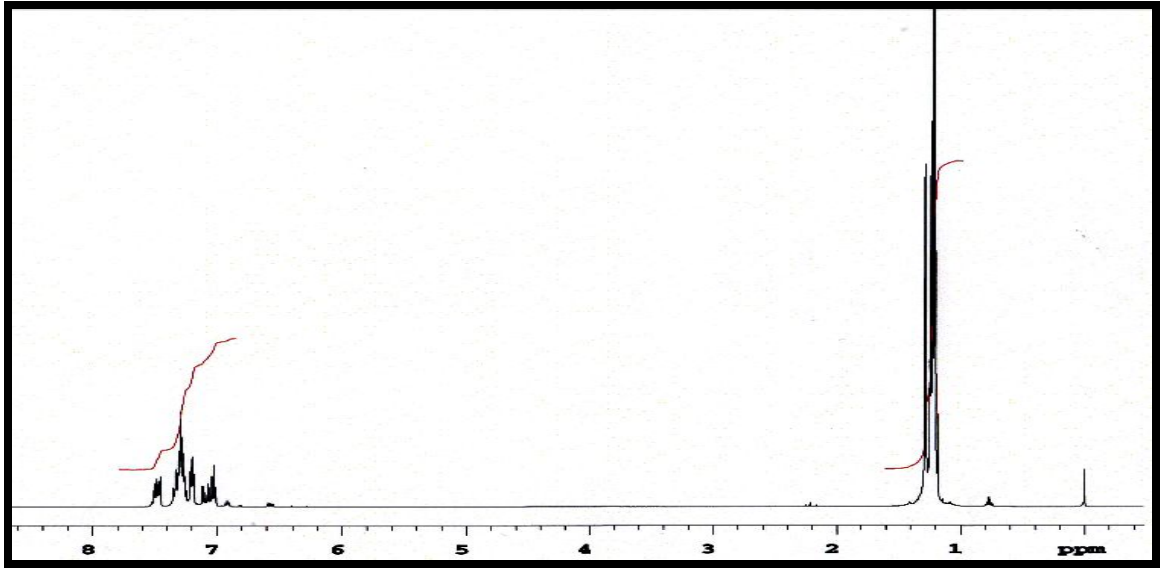


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **18**'in IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3077, 3025 \text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2962, 2903, 2868 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1594 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.78)



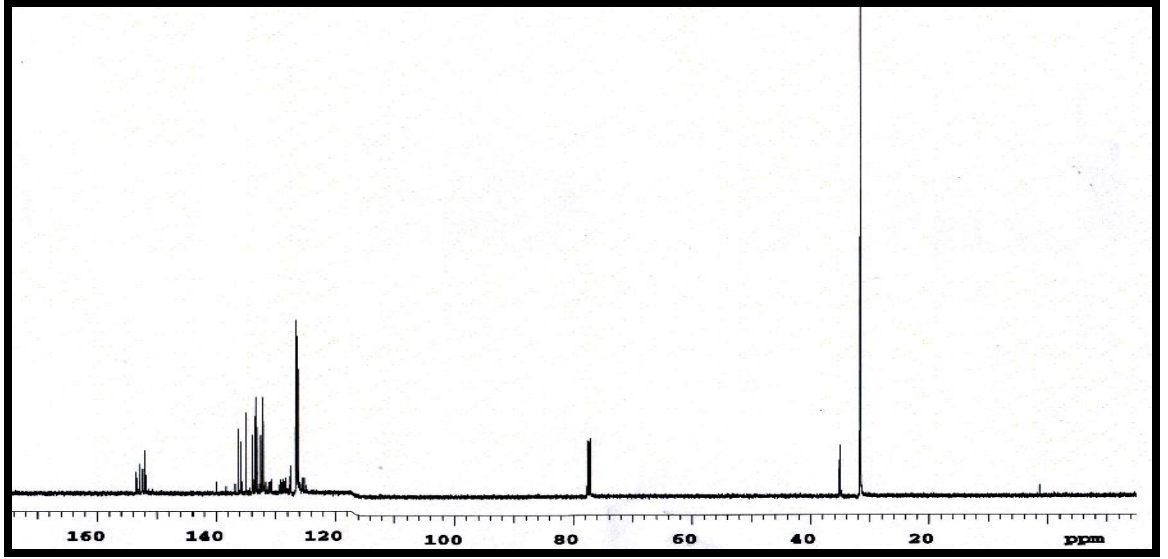
Şekil 3. 78: **18** bileşiğinin FTIR Spektrumu

18 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda CH_3 grubuna ait protonlar $\delta = 1.19\text{-}1.28$ ppm'de multipler, aromatik gruplara ait protonlar $\delta = 7.00\text{-}7.50$ ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 79)



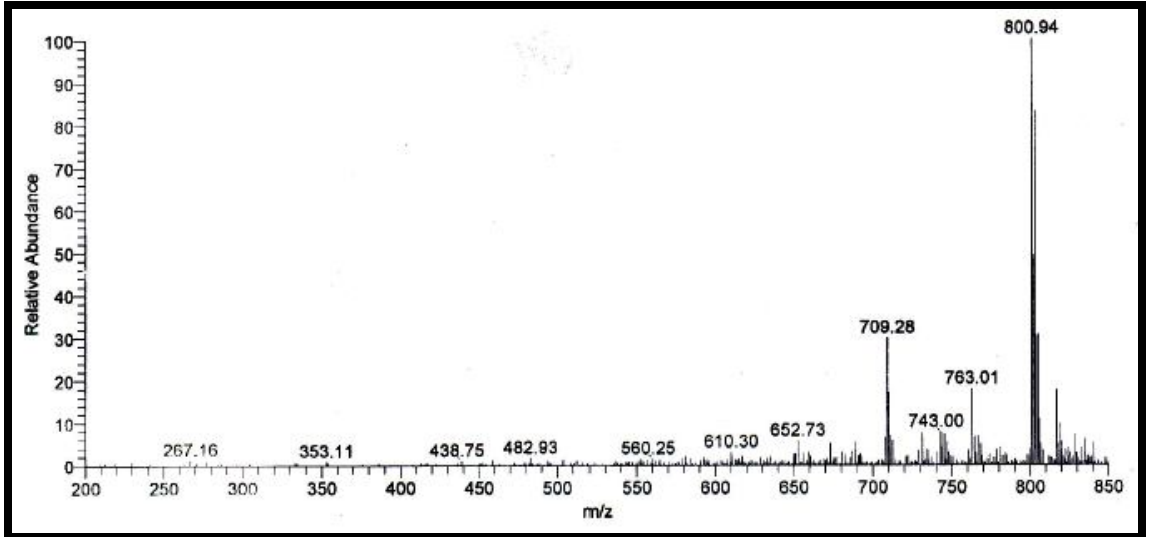
Şekil 3. 79: **18** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

18 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; tersiyer butil grubundaki karbonlar $\delta = 28.65, 29.02, 36.92$ ppm'de butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 126.04, 126.14, 126.58, 132.03, 132.05, 132.40, 133.25, 134.92, 136.16, 139.88, 151.95$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.80)



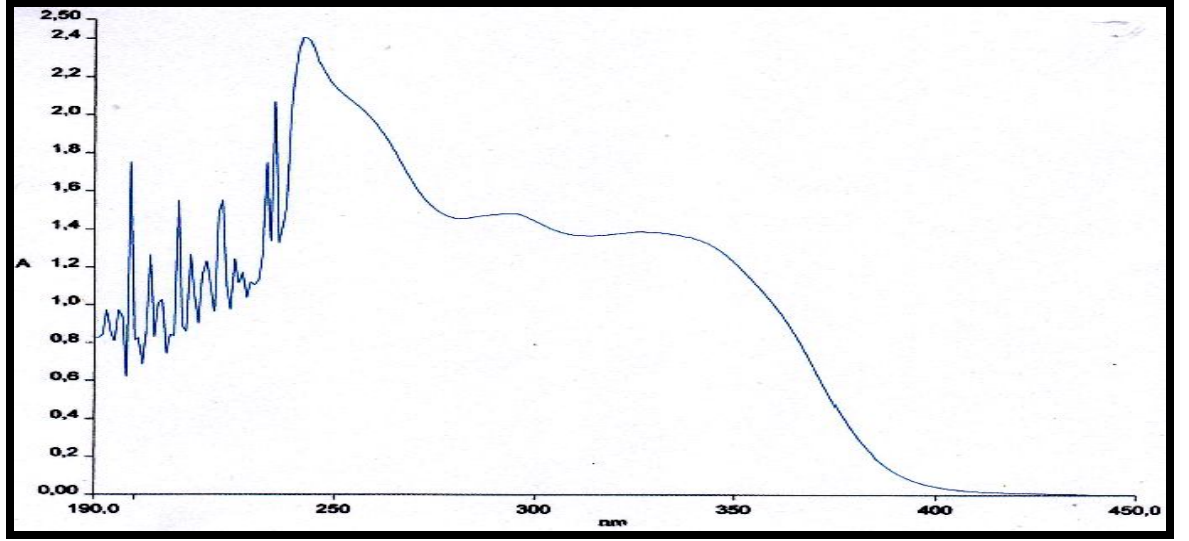
Şekil 3. 80: **18** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

18 Bileşiğinin ($\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{S}_4\text{Cl}_2$, 780.05 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **18** bileşiğinin mol piki $m/z = 803$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) ve izotopları olarak belirlendi.



Şekil 3. 81: **18** bileşiğinin MS spektrumu

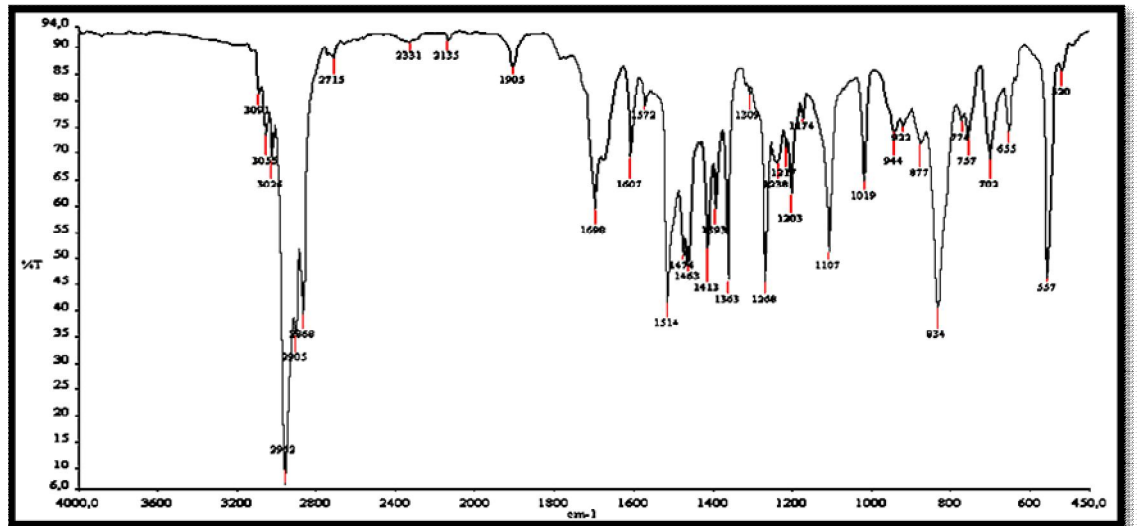
18 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ (CHCl_3) = 242 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.82).



Şekil 3. 82: **18** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

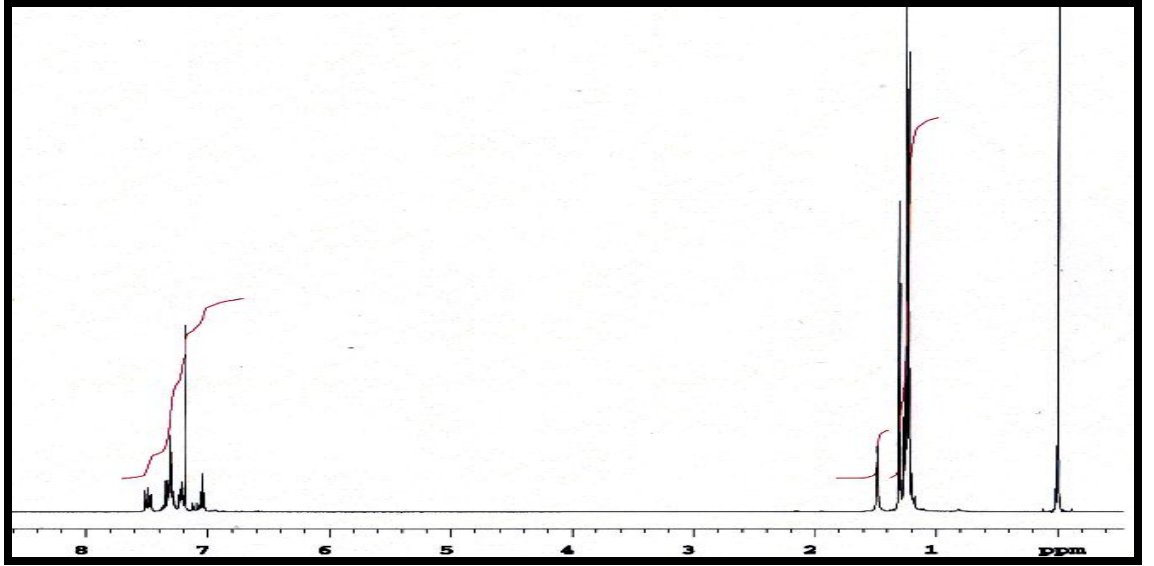
18 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **18** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

Tris substitüe-1,3-butadien bileşiği **19**'un IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi 3080, 3055 -CH₃ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2962 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1572 \text{ cm}^{-1}$ ' de görüldü. (Şekil 3.83)



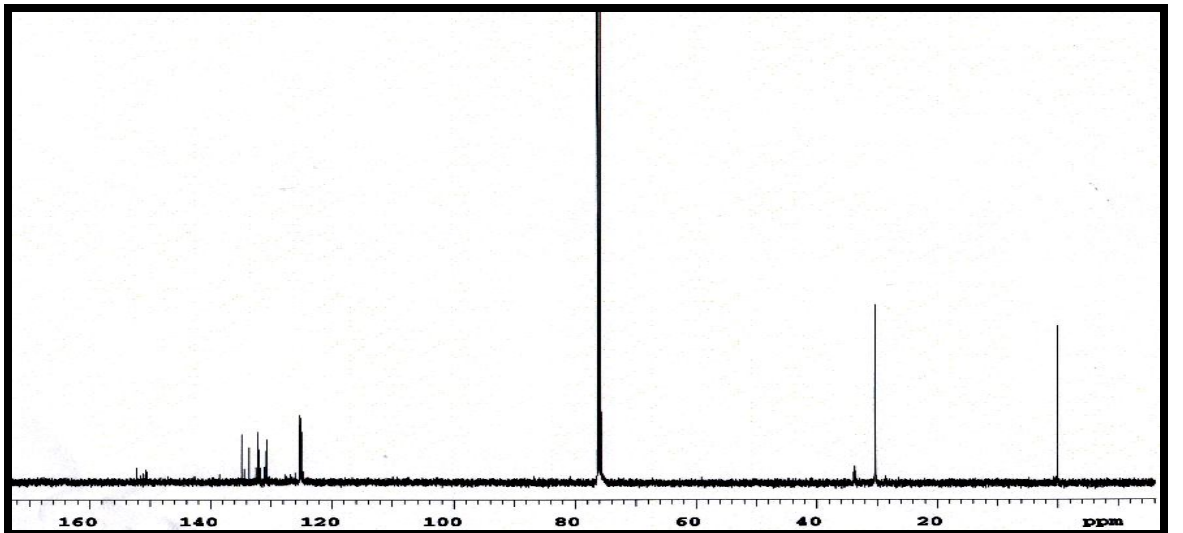
Şekil 3. 83: **19** bileşiğinin FTIR Spektrumu

19 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda CH_3 grubuna ait protonlar $\delta = 1.22\text{-}1.24$ ppm'de multiplet, aromatik gruba ait protonlar ise $\delta = 7.18, 7.33$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 84)



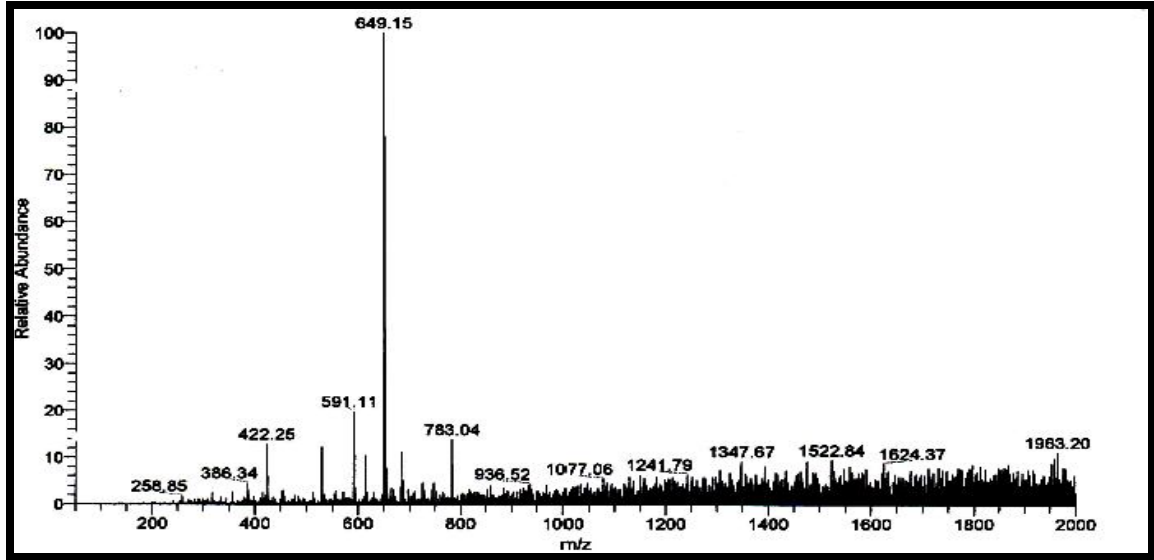
Şekil 3. 84: **19** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

19 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; tersiyer butil grubundaki karbonlar $\delta = 30.18, 30.21$, ppm'de butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 124.82, 125.05, 125.27, 130.70, 132.12, 152.21$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.85)

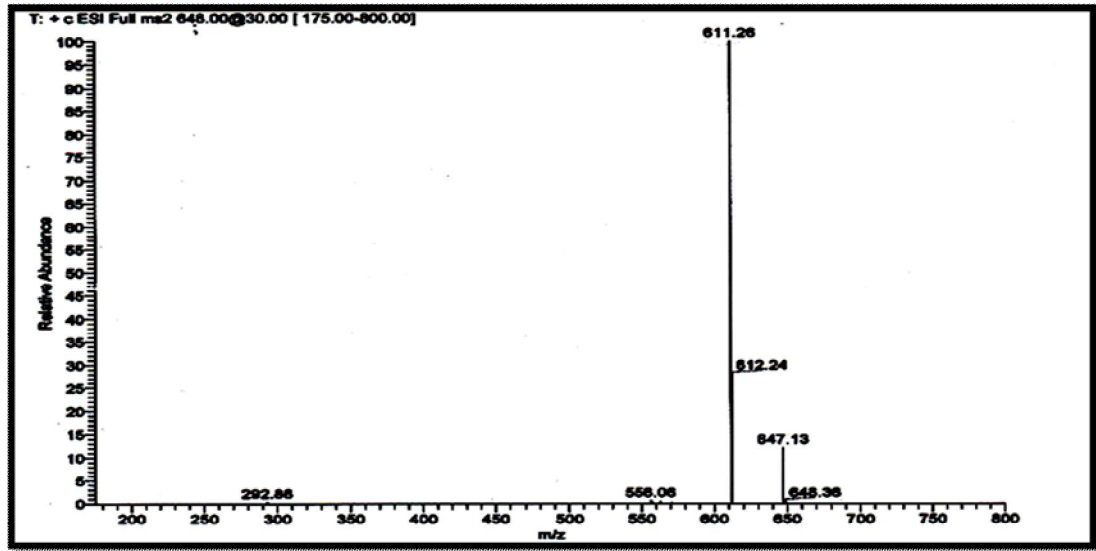


Şekil 3. 85: **19** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

19 Bileşiğinin ($C_{34}H_{39}S_3Cl_3$, 650.23 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **19** bileşiğinin mol piki $m/z = 648$ ($M-H$)⁻ olarak belirlendi. Yine **19** bileşiğinin ms^2 tekniği kullanılarak ve enerji verilerek yapılan parçalanma işleminde $m/z = 611$ ($M-Cl$) yapıdan klorunda koptuğu görüldü.

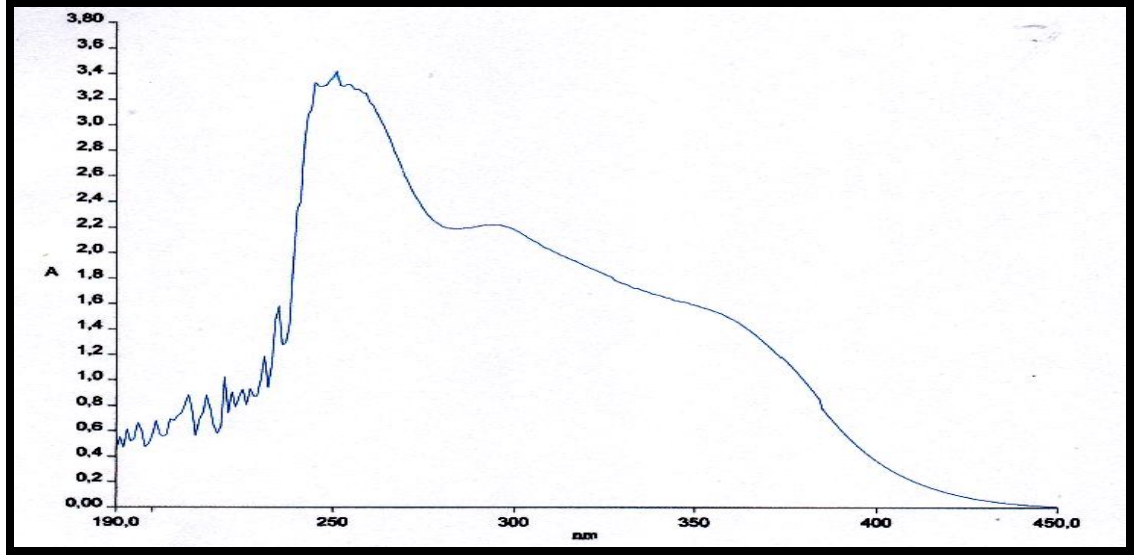


Şekil 3. 86: **19** bileşiğinin MS spektrumu



Şekil 3. 87: **19** bileşiğinin MS^2 spektrumu

19 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 250 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.88).

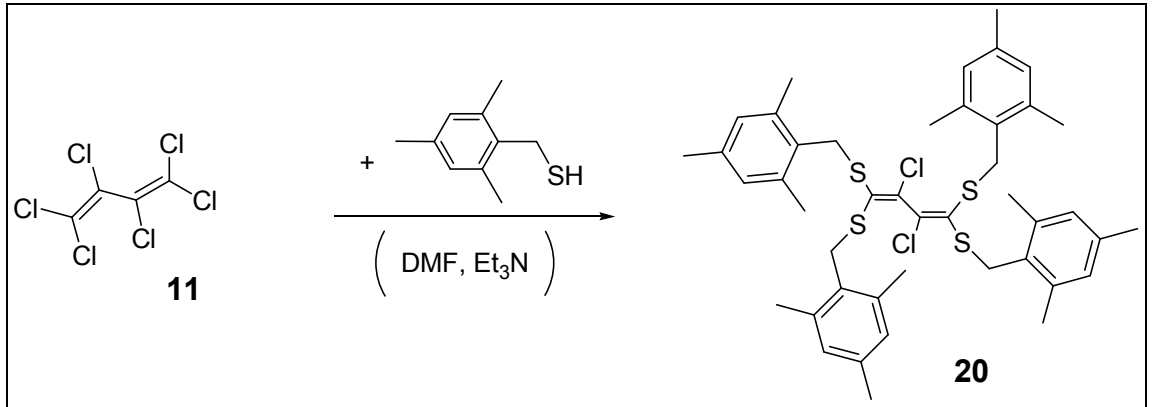


Şekil 3. 88: **19** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

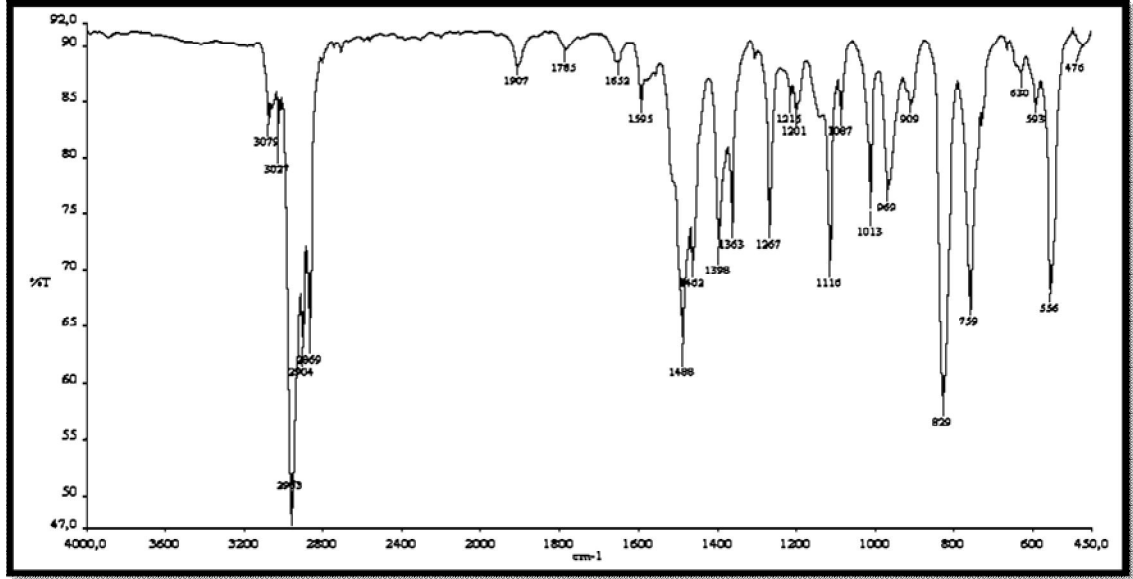
19 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri, **19** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.15. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ile 2,4,6-trimetilbenzilmerkaptan'ın Reaksiyonu:

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien'in ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 2,4,6-trimetil benzil merkaptan ile oda sıcaklığında reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **20** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

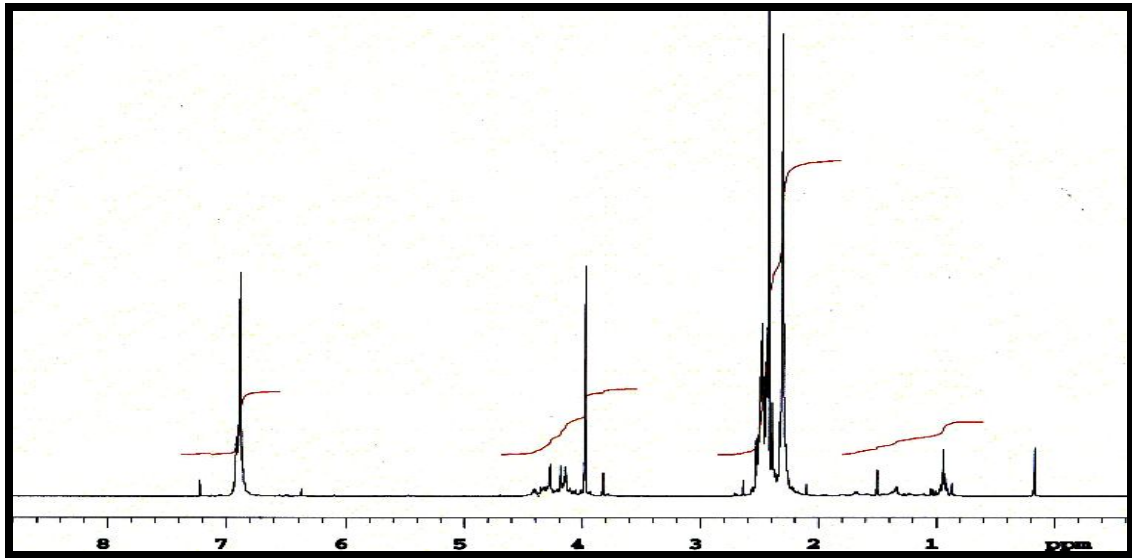


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **20**'nin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3073, 3027 \text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2953 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3. 89)



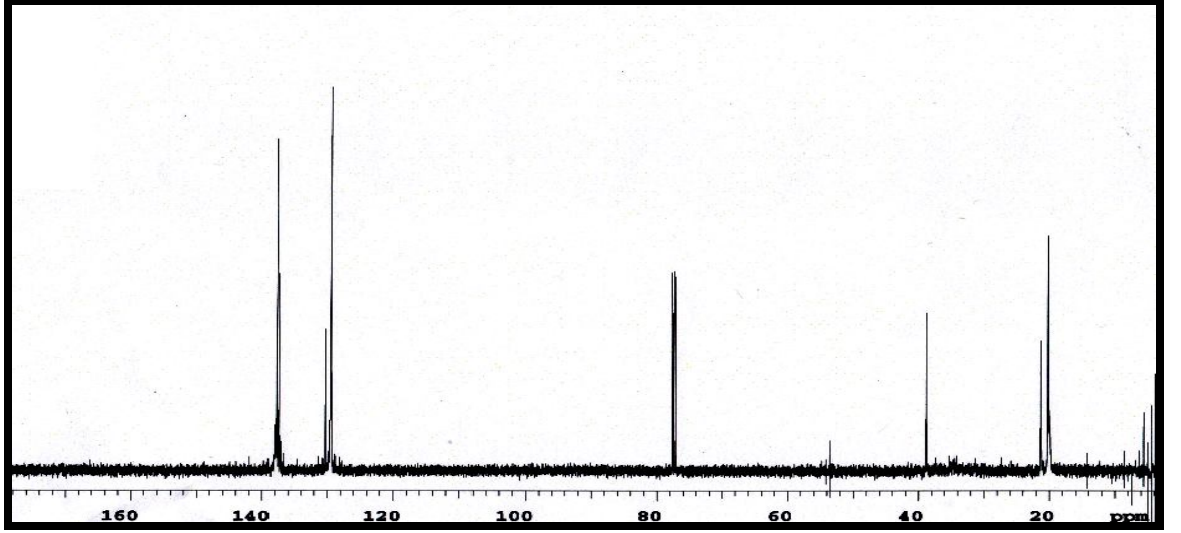
Şekil 3. 89: **20** bileşiğinin FTIR Spektrumu

20 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda CH_3 grubuna ait protonlar $\delta = 2.27\text{-}2.32 \text{ ppm}$ 'de multipler, SCH_2 grubuna ait protonlar $\delta = 3.97 \text{ ppm}$ 'de singlet, aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.87\text{-}6.91 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak görüldü. (Şekil 3. 90)



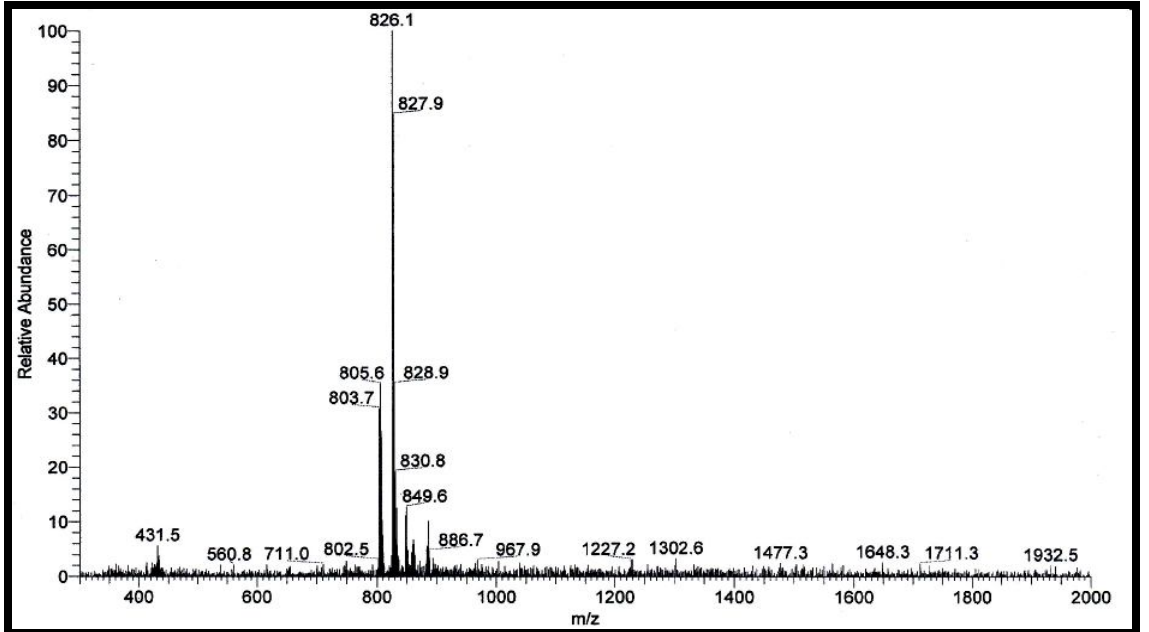
Şekil 3. 90: **20** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

20 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; CH_3 benzil grubu karbonları $\delta = 20.13, 21.33, 39.02$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 129.33, 129.46, 130.28, 137.37, 137.59, 137.66$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 91)



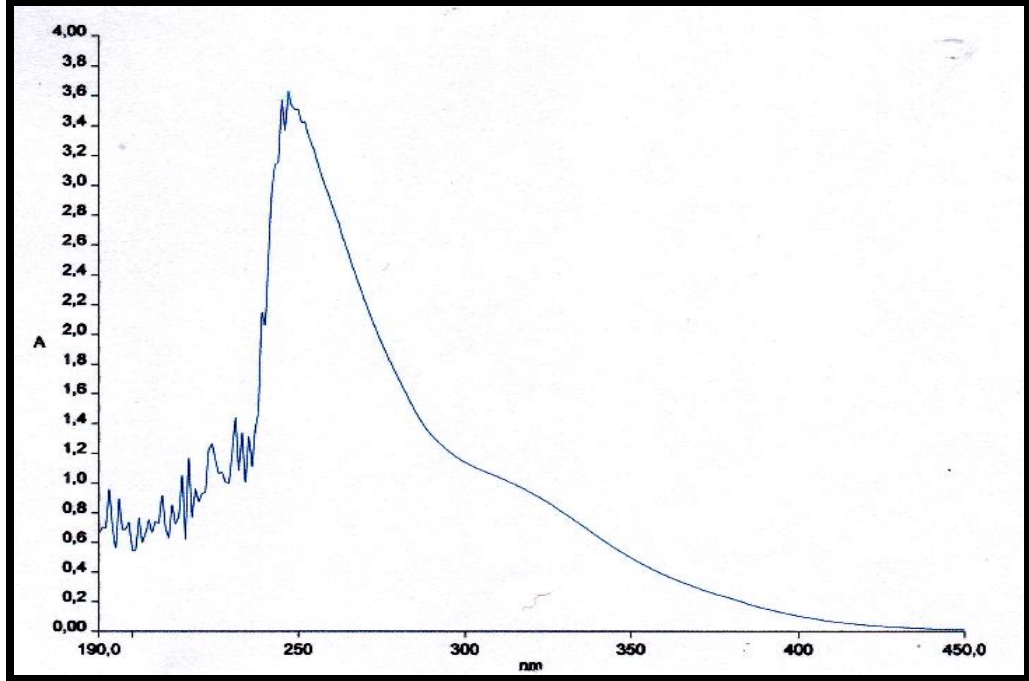
Şekil 3. 91: **20** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

20 Bileşiğinin ($\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{S}_4\text{Cl}_2$, 780.05/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **20** bileşiğinin mol piki $m/z = 803, 826$ ($\text{M}+\text{Na}^+$ ve $\text{M}+2\text{Na}^+$) olarak belirlendi.



Şekil 3. 92: **20** bileşiğinin MS spektrumu

20 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 247 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.93).

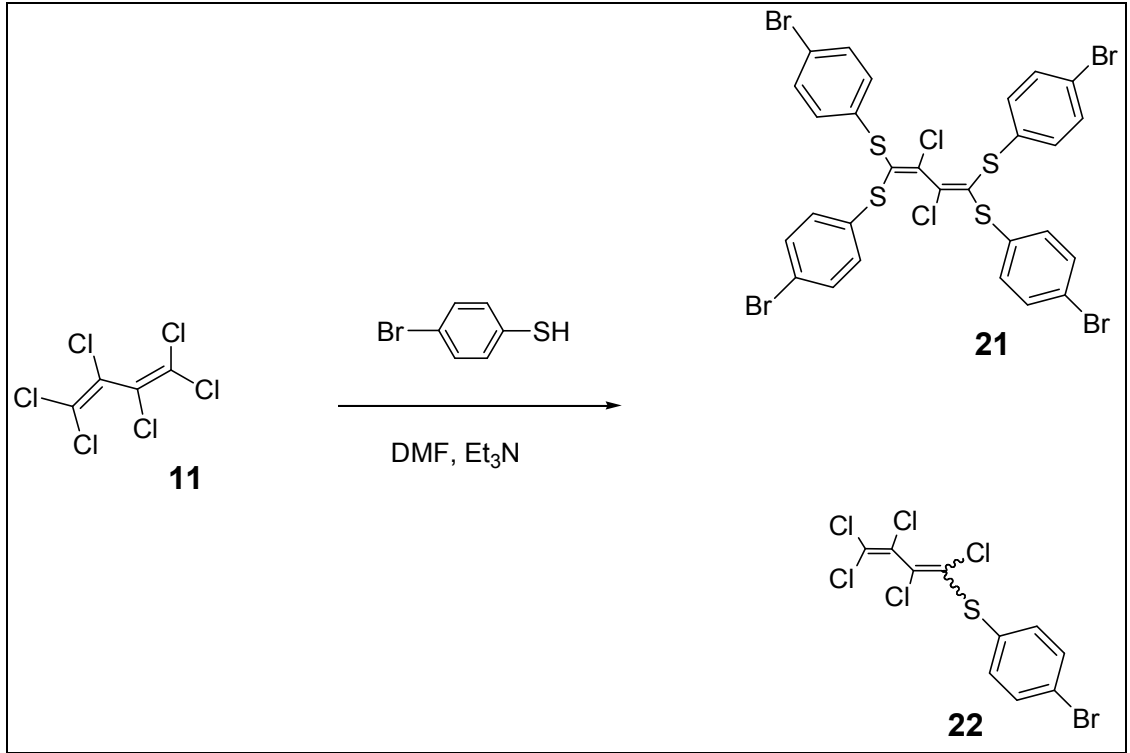


Şekil 3. 93: **20** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

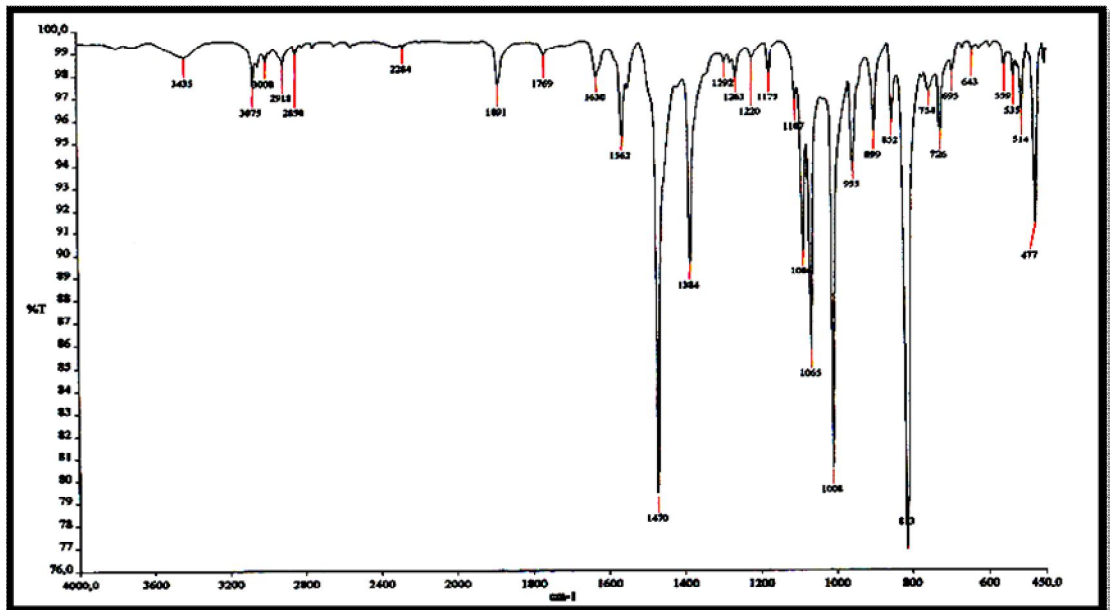
20 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **20** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.16. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ile 4-brombenzentiyl'ün Reaksiyonu:

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1-butadien'in ($Cl_2C=CCl-CCl=CCl_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 4-brombenzentiyl ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan mono substitüe [119] **22** ve bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **21** bileşikler elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

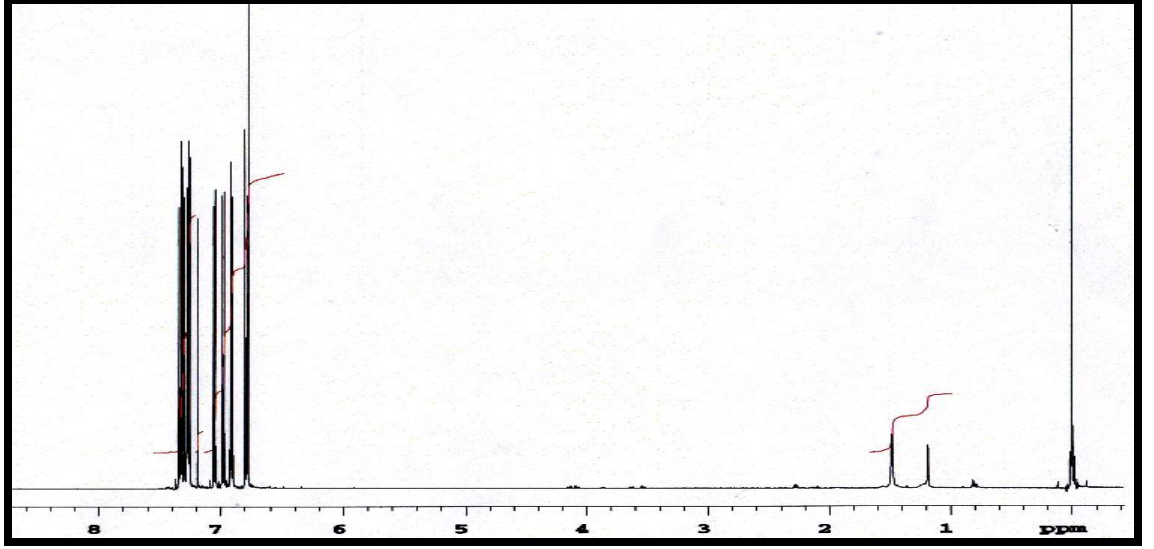


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **21**'nin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3075, 3008 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1562 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 94)



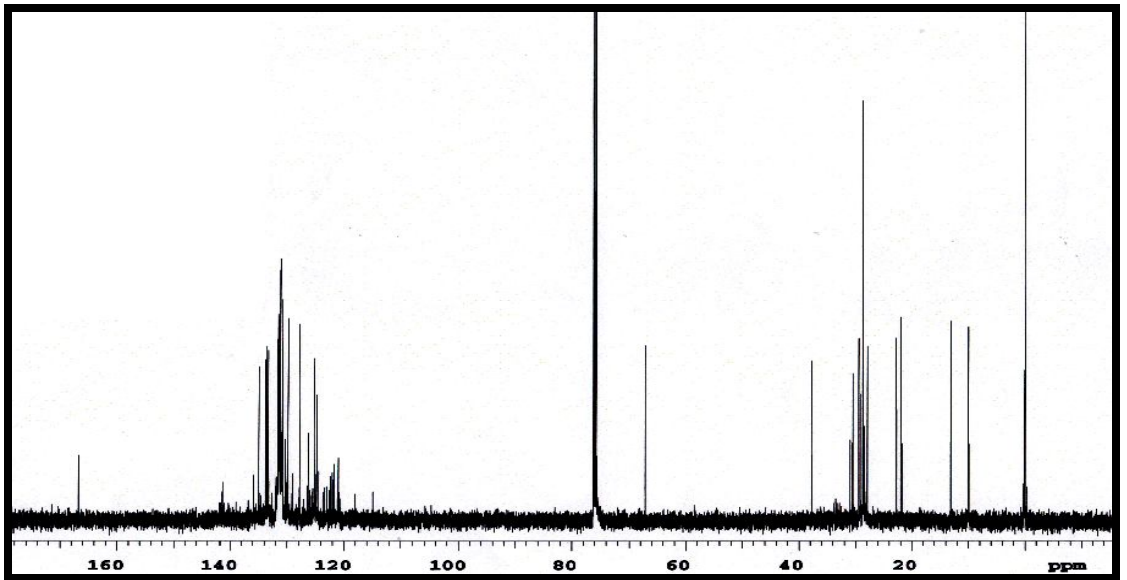
Şekil 3. 94: **21** bileşiğinin FTIR Spektrumu

21 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda aromatik hidrojenler $\delta = 6.90\text{-}7.34$ ppm’de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 95)



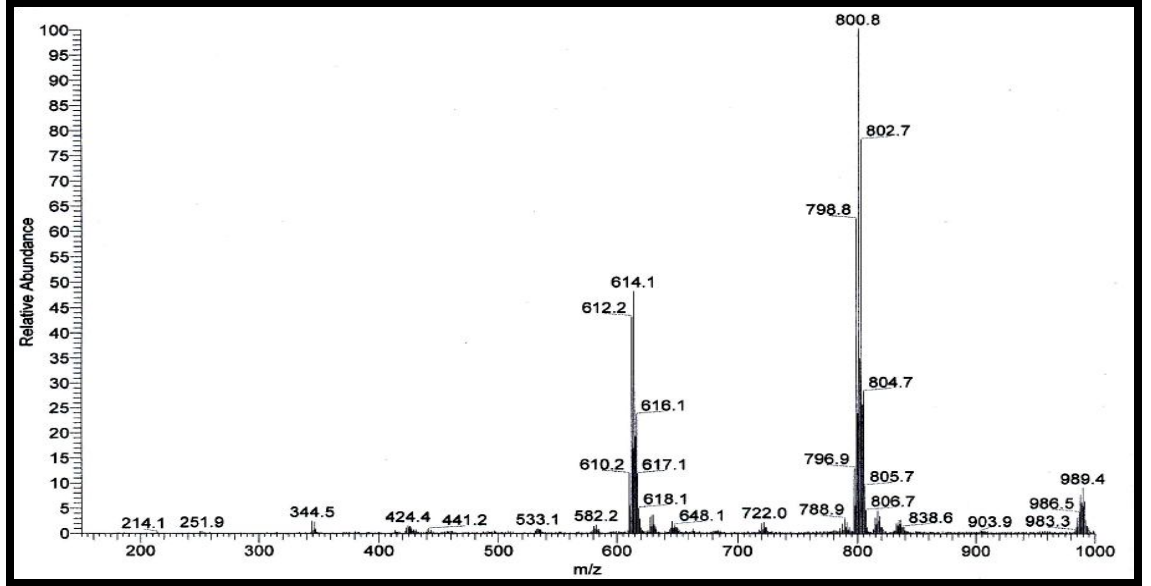
Şekil 3. 95: **21** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

21 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 120.98, 121.70, 124.78, 125.14, 129.85, 130.82, 131.14, 141.36$ ppm’de görüldü. (Şekil 3. 96)



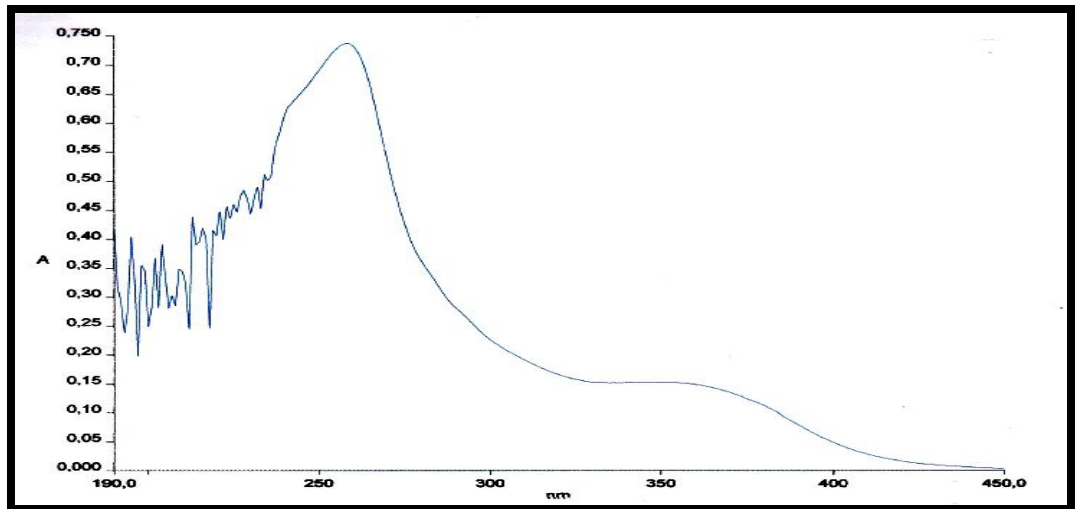
Şekil 3. 96: **21** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

21 Bileşiğinin ($C_{28}H_{16}Br_4Cl_2S_4$, 871 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **21** bileşiğinin mol piki $m/z = 800$ ($M-2Cl$)⁺ olarak belirlendi.



Şekil 3. 97: **21** bileşiğinin MS spektrumu

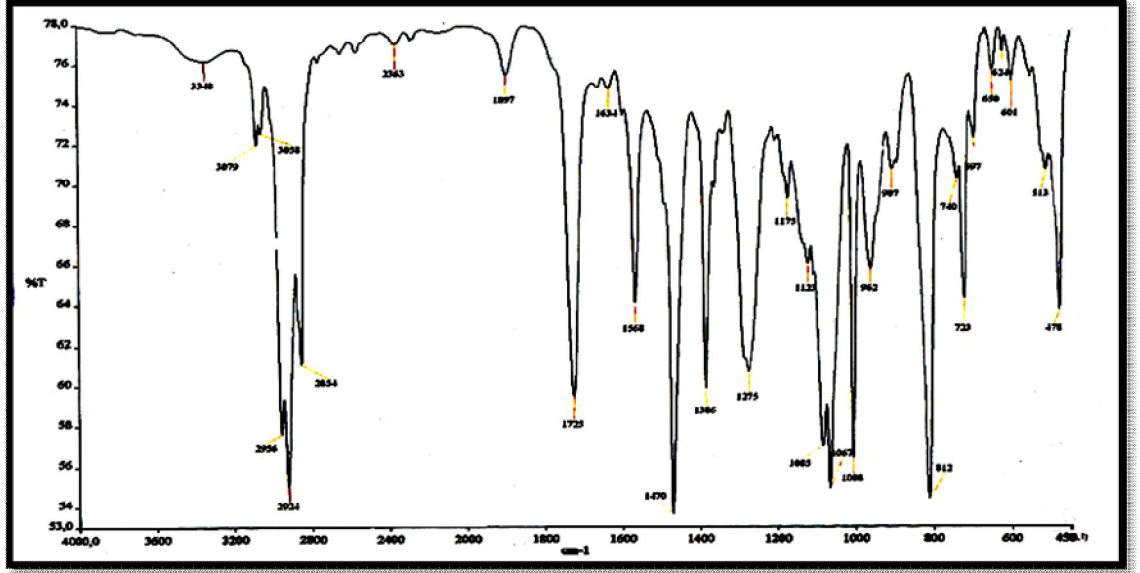
21 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 258 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.98).



Şekil 3. 98: **21** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

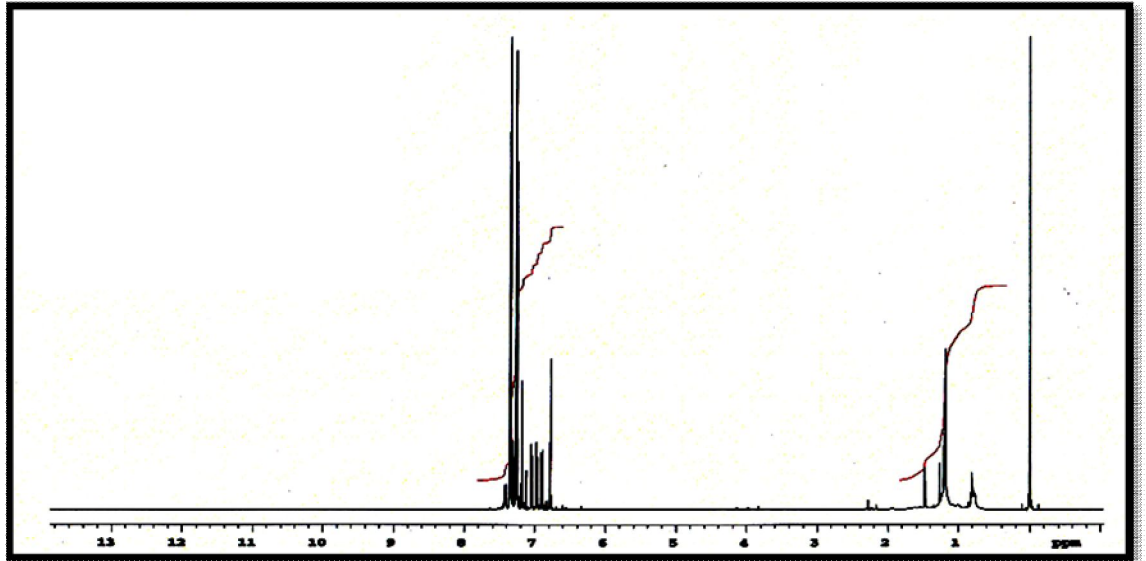
21 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **21** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

Mono sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **22**'nin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3079 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1568 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 99)



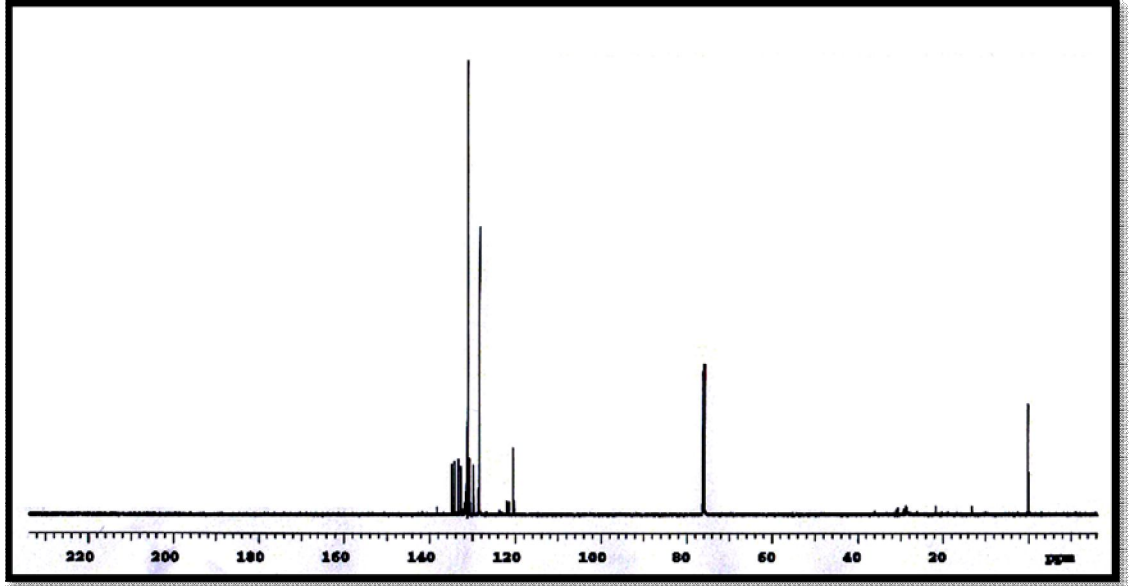
Şekil 3. 99: **22** bileşiğinin FTIR Spektrumu

22 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda aromatik hidrojenler $\delta = 6.77\text{-}7.35$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 100)



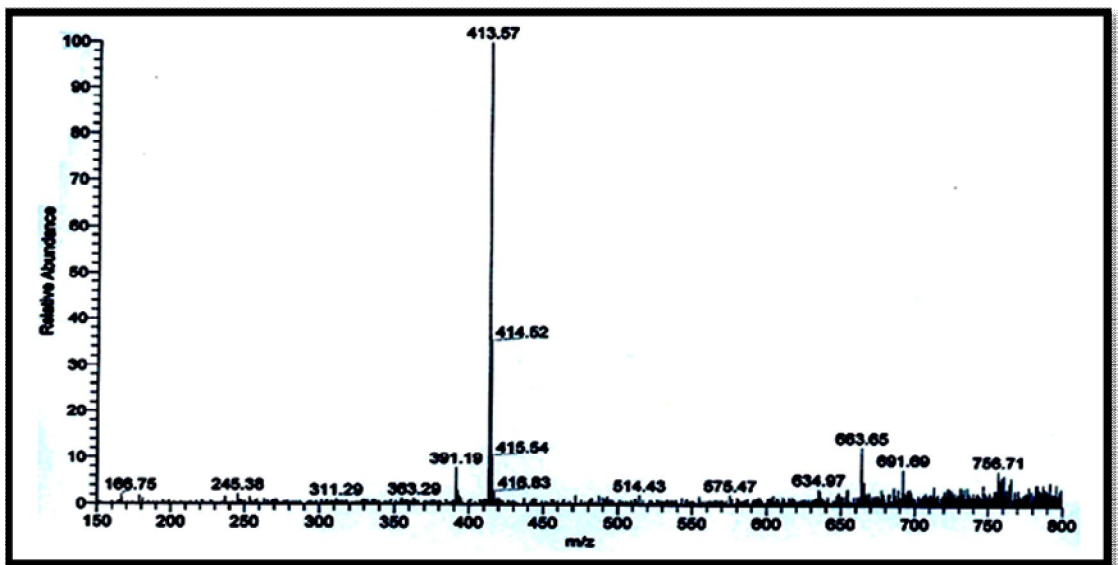
Şekil 3. 100: **22** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

22 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 120.52, 121.33, 121.88, 128.38, 129.85, 130.74, 130.87, 130.93, 131.20, 138.29$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 101)



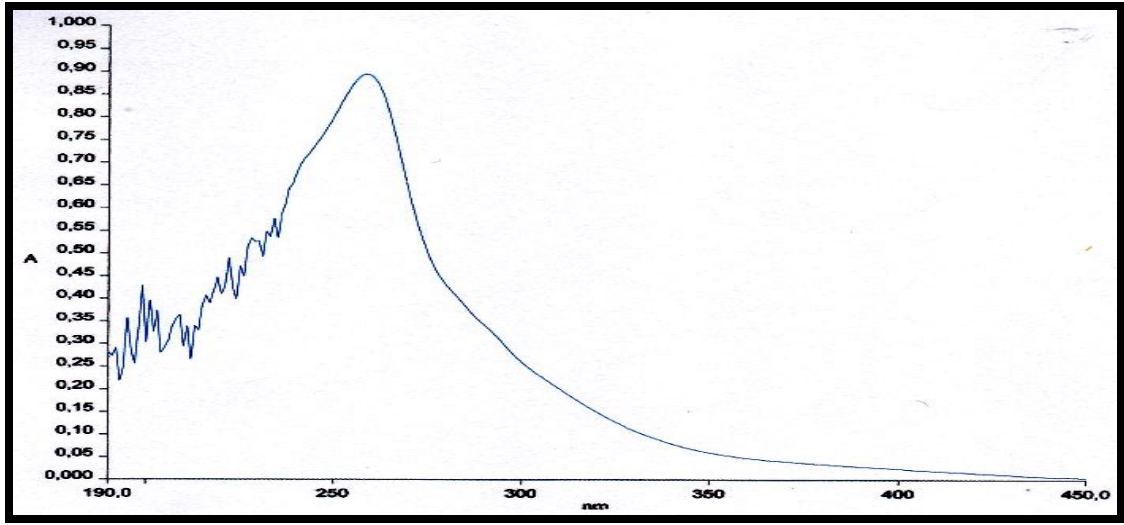
Şekil 3. 101: **22** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

22 Bileşiğinin ($\text{C}_{10}\text{H}_4\text{BrCl}_5\text{S}_1$, 413.3 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **22** bileşiğinin mol piki $m/z = 414$ (M)⁺ olarak belirlendi.



Şekil 3. 102: **22** bileşiğinin MS spektrumu

22 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 259 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.103).

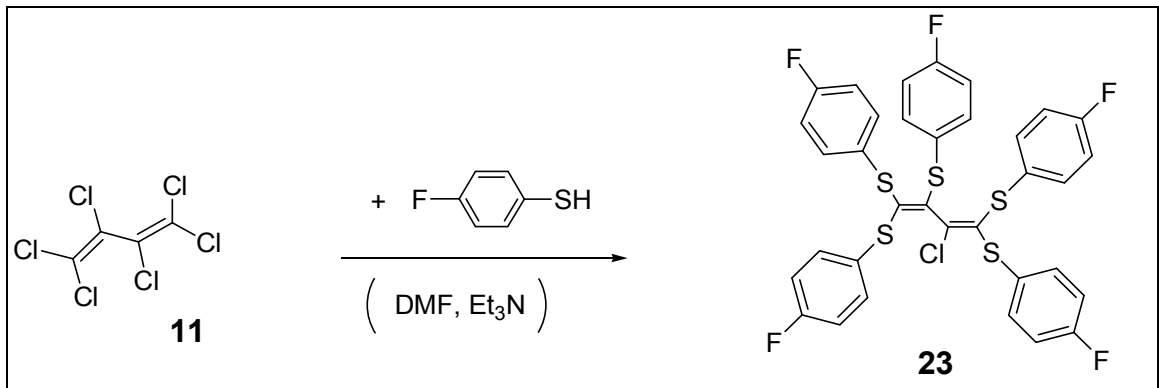


Şekil 3. 103: **22** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

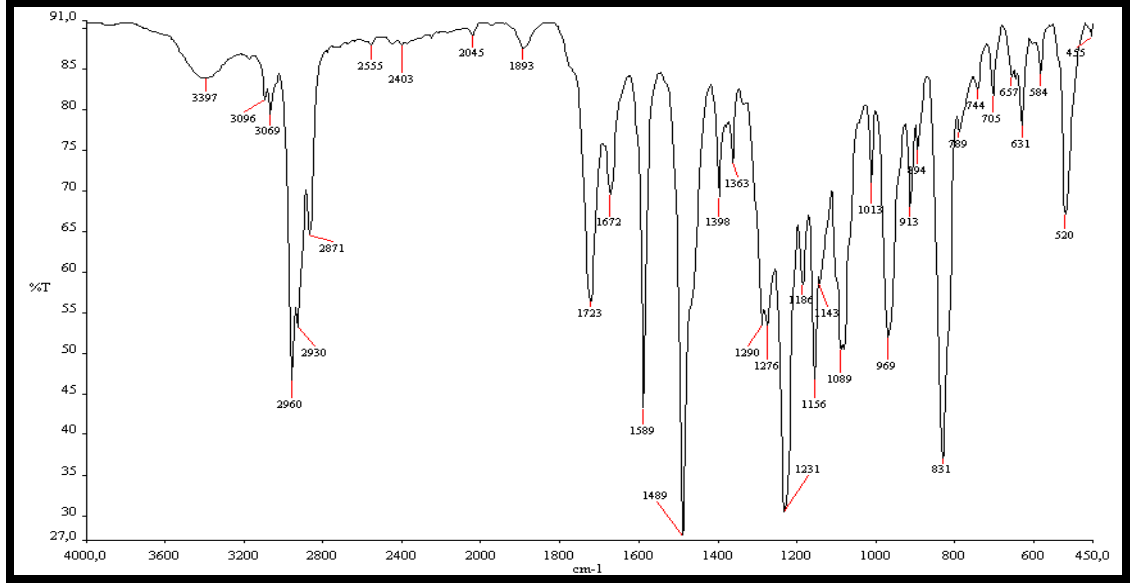
22 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **22** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.17. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ile 4-florbenzentiyl'ün Reaksiyonu:

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1-butadien'in ($Cl_2C=CCl-CCl=CCl_2$), organik baz (triethylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 4-florbenzentiyl ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni pentakis substitüe **23** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

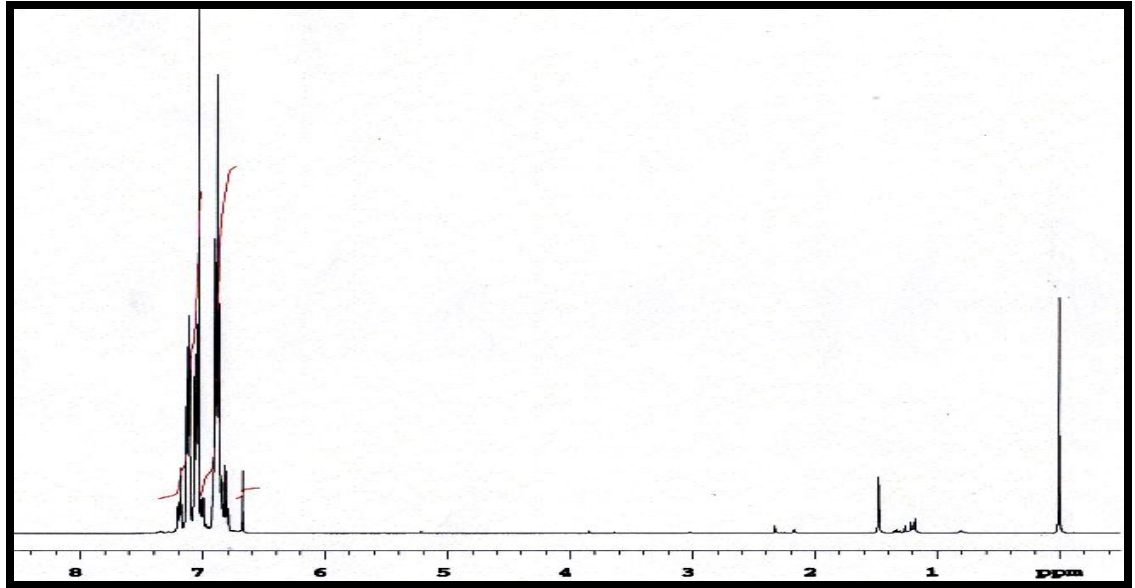


Pentakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **23**'ün IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruplara ait C-H gerilmesi $\nu = 3096, 3069 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1589, \text{cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 104)



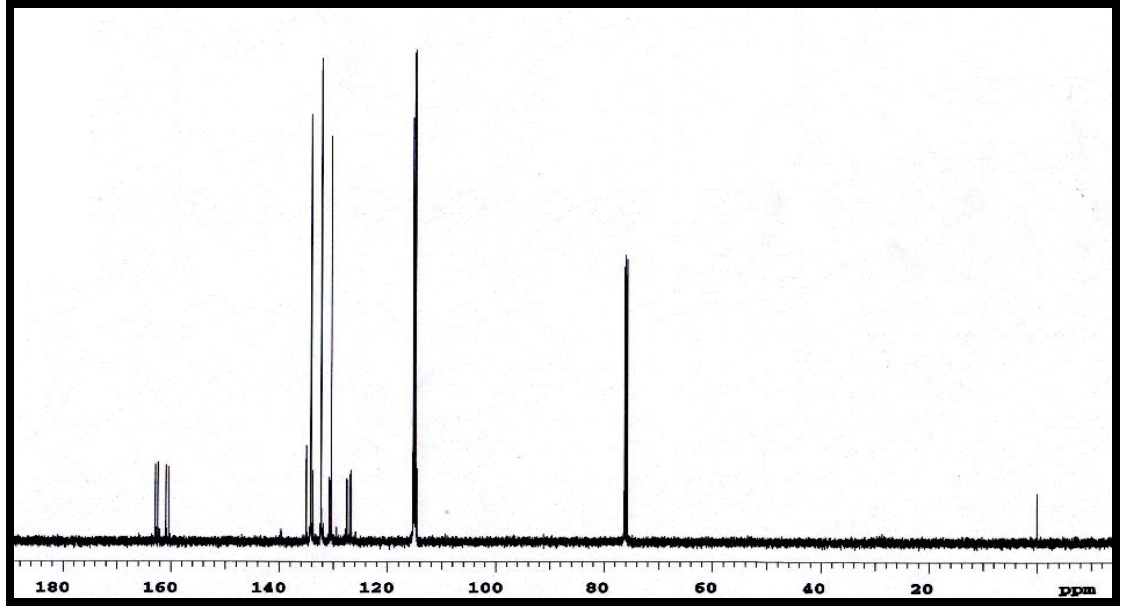
Şekil 3. 104: **23** bileşiğinin FTIR Spektrumu

23 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda aromatik hidrojenler $\delta = 6.84\text{-}7.13$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 105)



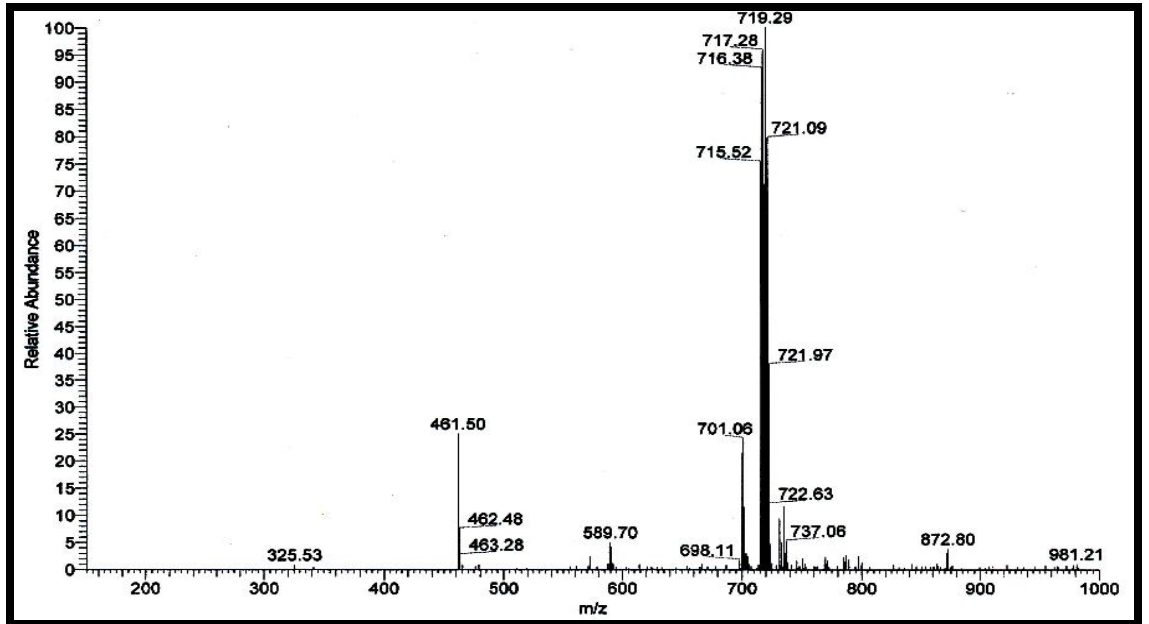
Şekil 3. 105: **23** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

23 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 114.83, 130.34, 132.19, 132.26, 134.10, 160.39$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 106)



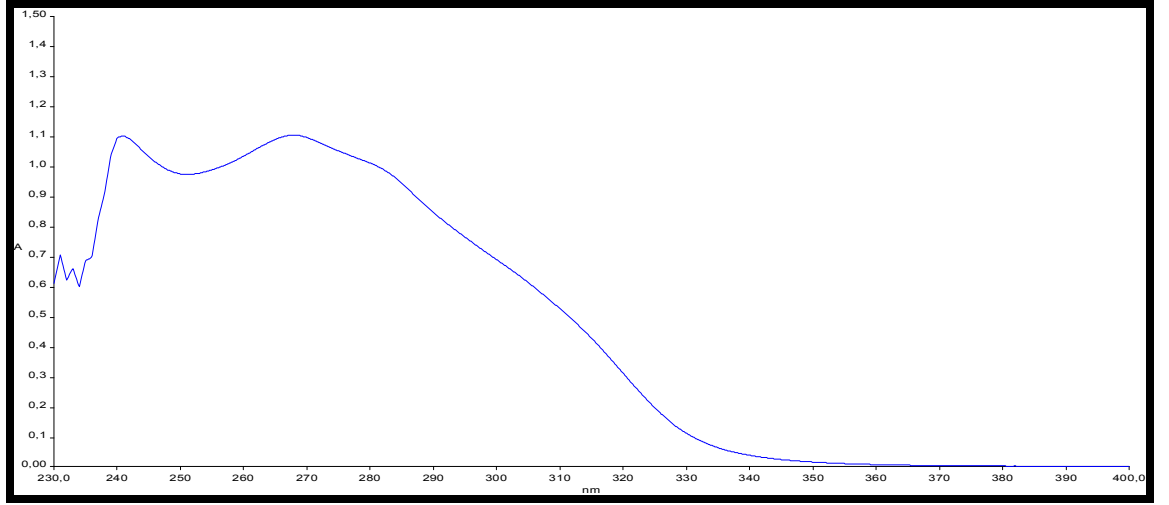
Şekil 3. 106: **23** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

23 Bileşiğinin ($\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{F}_5\text{ClS}_5$, 719.29 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **23** bileşiğinin mol piki $m/z = 719$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi



Şekil 3. 107: **23** bileşiğinin MS spektrumu

23 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 242 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.108).

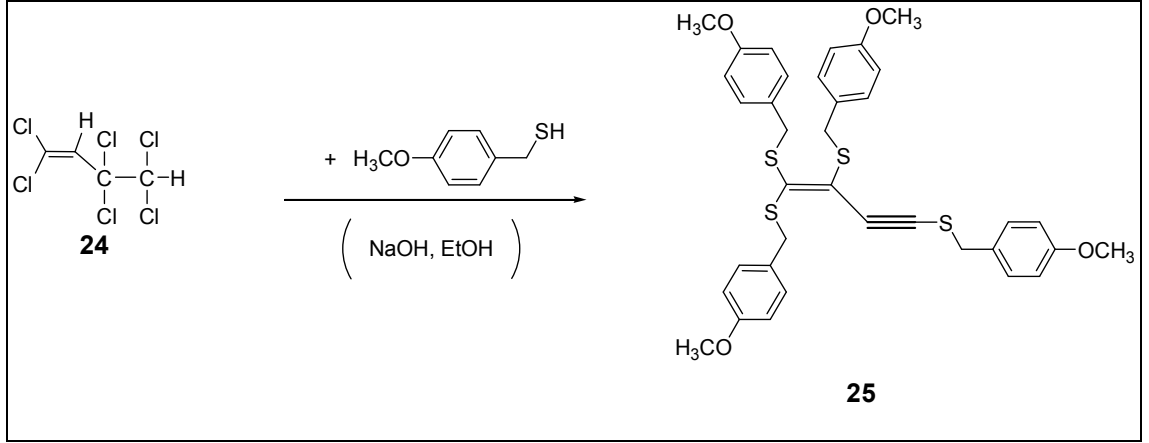


Şekil 3. 108: **23** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

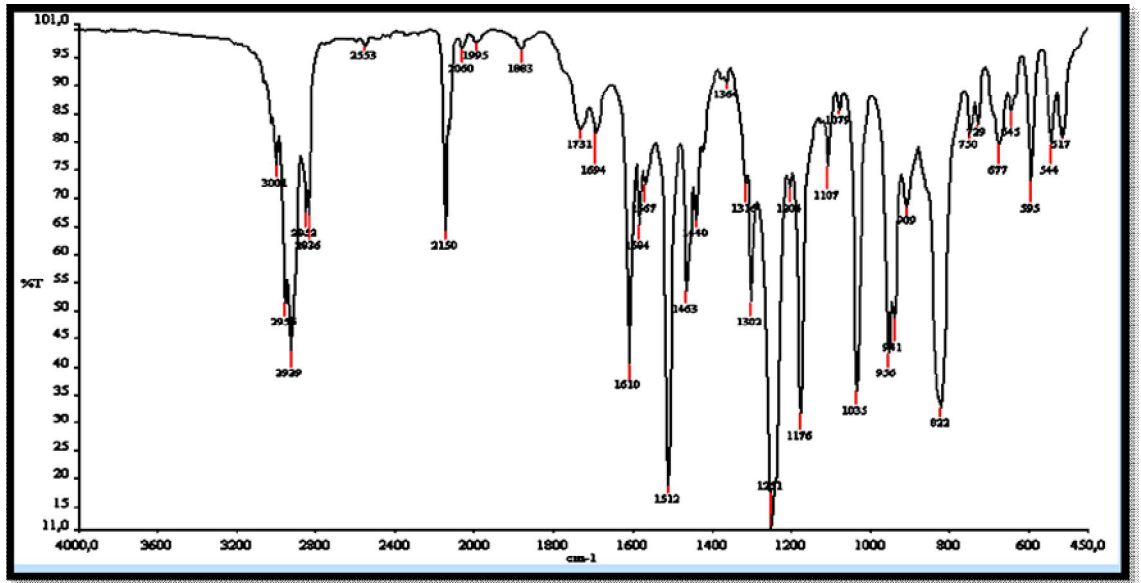
23 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **23** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.18. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 4-metoksibenzilmerkaptan'ın Reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-hekzaklor-1-buten ($Cl_2HC-CCl_2-CH=CCl_2$) Sodyum hidroksit ve etanol varlığında 4-metoksibenzilmerkaptan ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis süstitüe **25** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

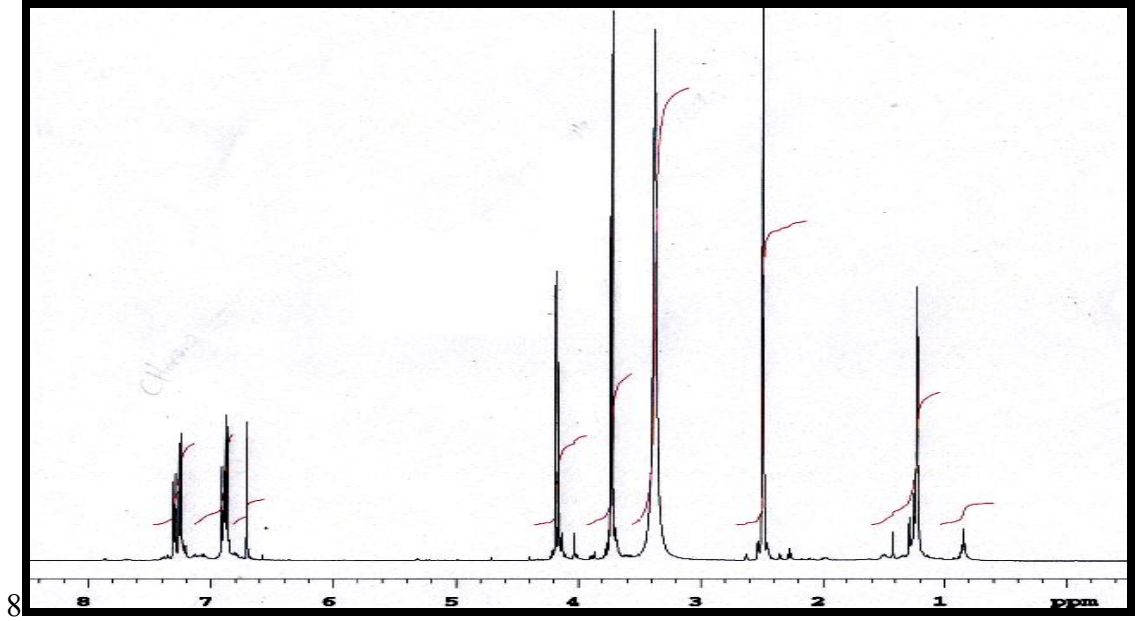


Tetrakis süstitüe butenin bileşiği **25**'in IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruplara ait C-H gerilmesi $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2955$, 2836 cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ bağına ait gerilme $\nu = 2150 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}=\text{C}$ bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1610 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 109)



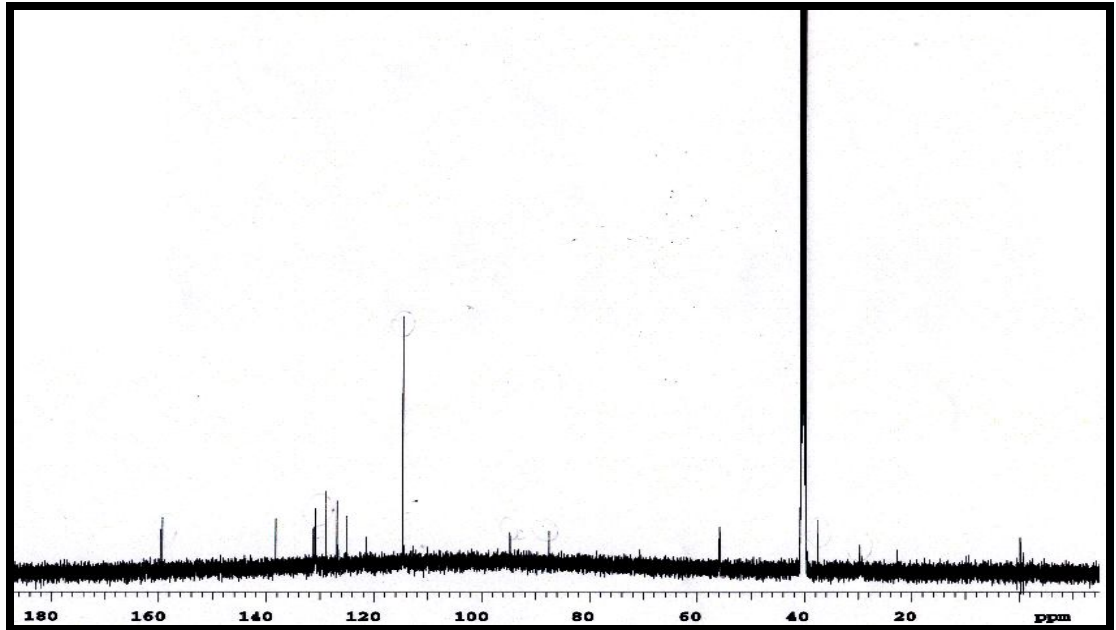
Şekil 3. 109: **25** bileşiğinin FTIR Spektrumu

25 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda $-\text{OCH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 3.37$ ppm'de singlet, SCH_2 grubuna ait protonlar $\delta = 3.71-4.18$ ppm'de multiyet, aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.70-7.31$ ppm'de multiyet olarak görüldü. (Şekil 3. 110)



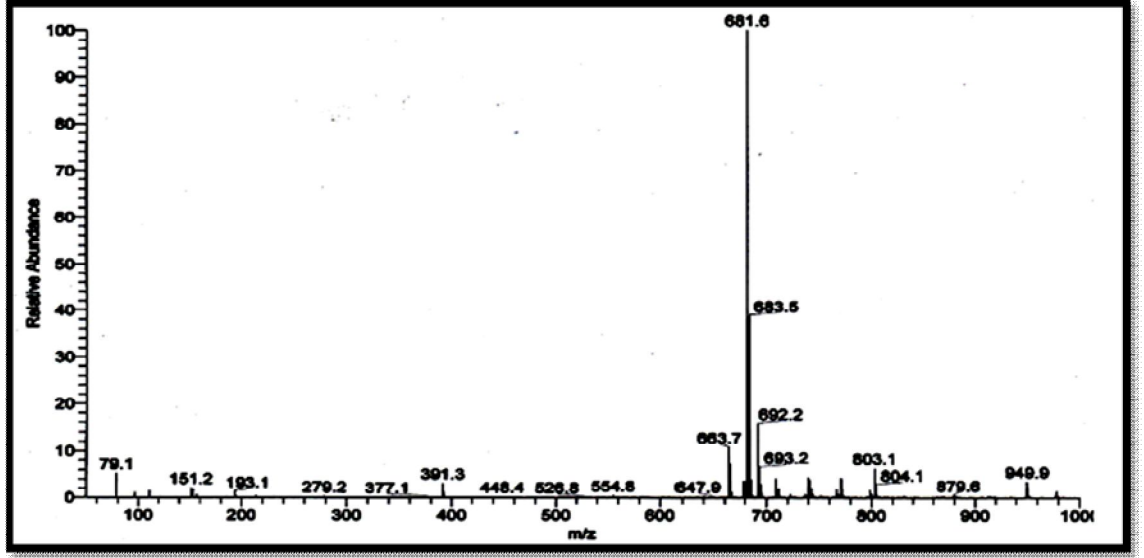
Şekil 3. 110: **25** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

25 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{OCH}_3$ karbonları $\delta = 55.82$ ppm'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ bağına ait karbonlar $\delta = 87.50$ - 94.74 ppm'de butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 121.48, 125.07, 126.86, 126.90, 128.89, 128.98, 130.83, 131.17, 138.21, 159.32, 159.69$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 111)



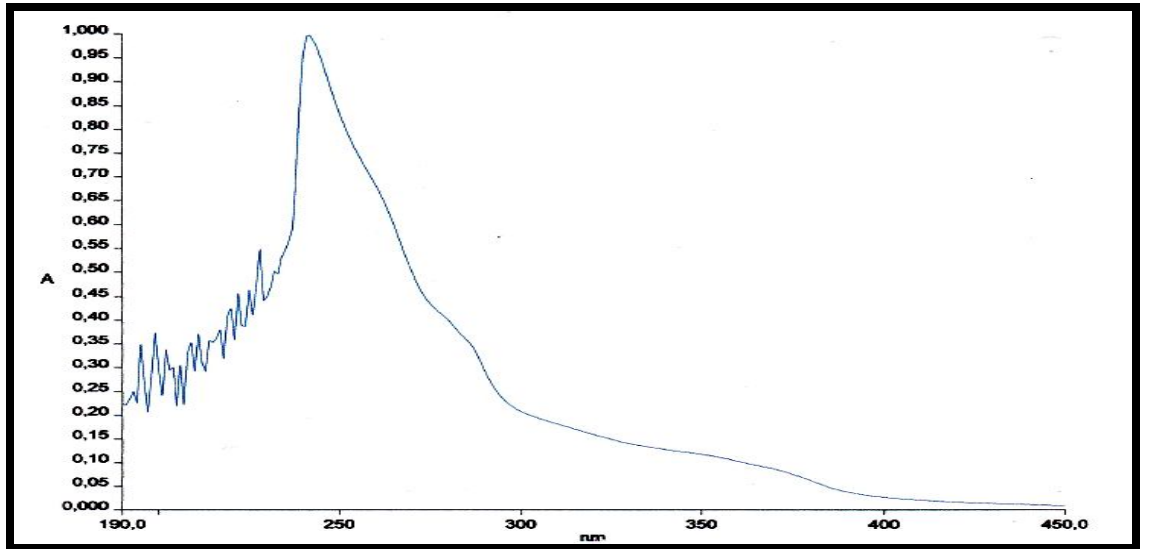
Şekil 3. 111: **25** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

25 Bileşiğinin ($C_{36}H_{36}S_4O_4$, 660.93 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **25** bileşiğinin mol piki $m/z = 683$ ($M+Na$)⁺ olarak belirlendi.



Şekil 3. 112: **25** bileşiğinin MS spektrumu

25 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 241 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.113).

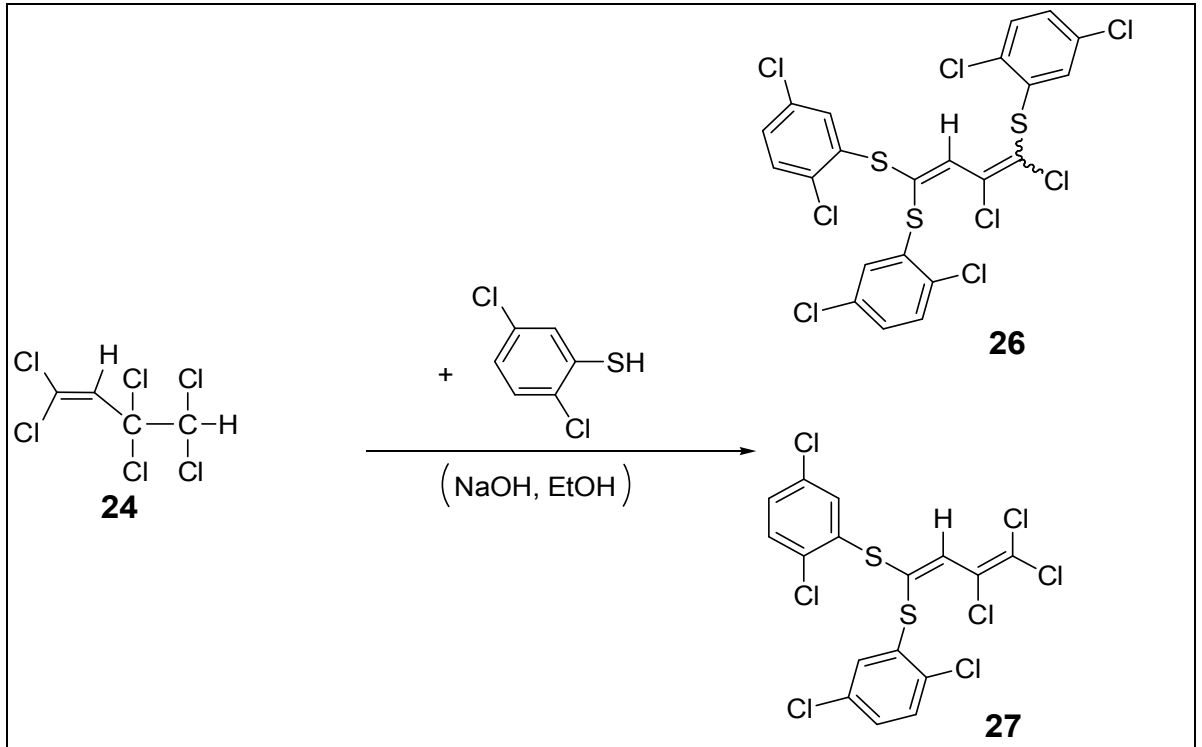


Şekil 3. 113: **25** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

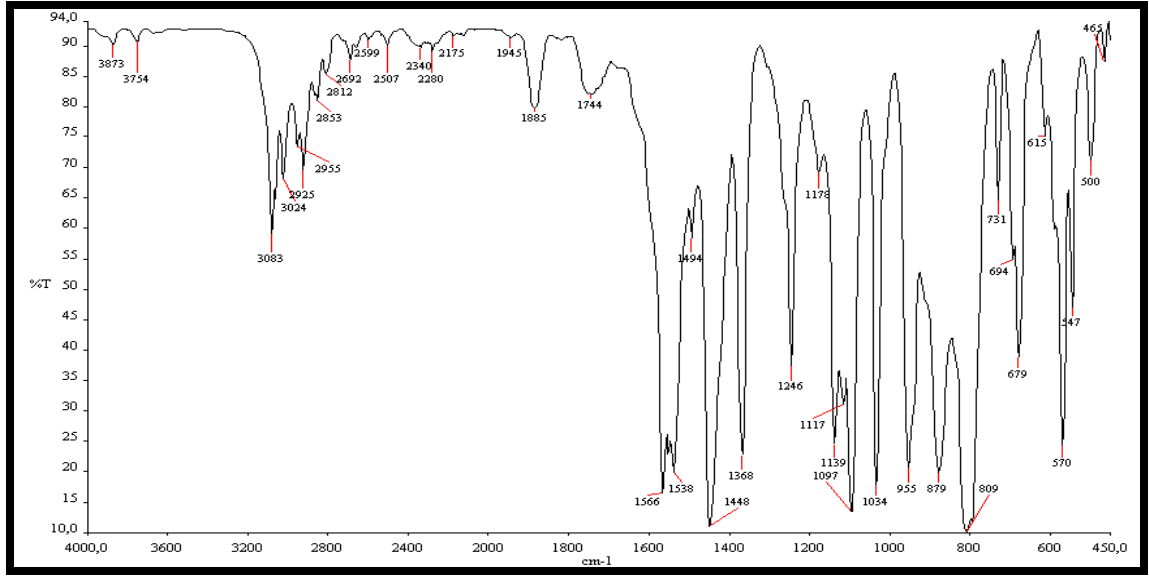
25 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **25** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.19. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 2,5-diklorbenzentiyl'ün reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-hekzaklorbuten ($\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CCl}_2-\text{CH}=\text{CCl}_2$) sodyum hidroksit ve etanol varlığında 2-5 diklorbenzentiyl ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni di substitüe **27** ve tris substitüe **26** ve bileşikleri elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromotografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

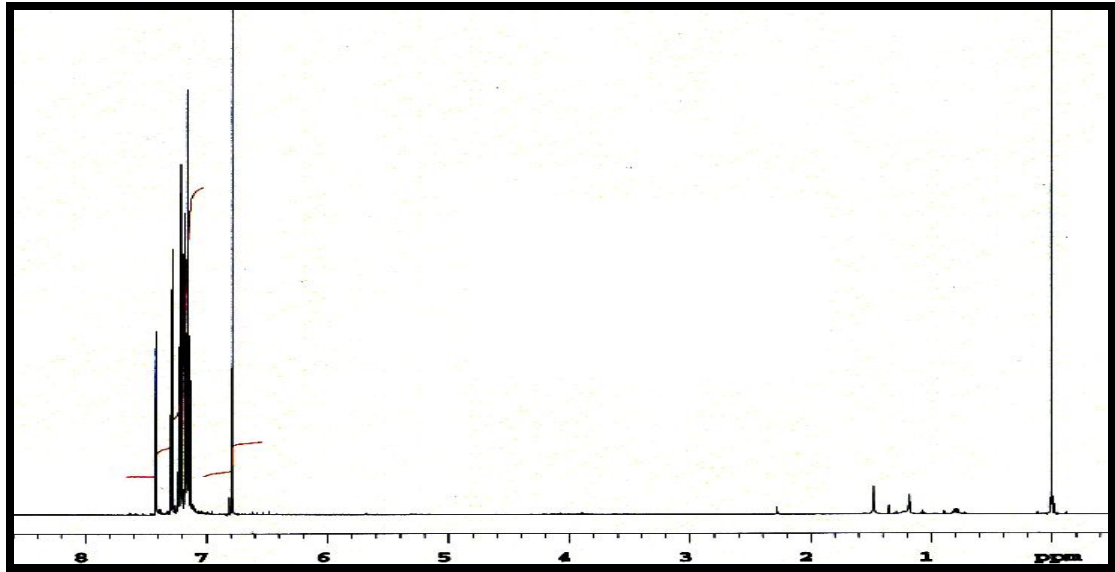


Tris süstitüe buten bileşiği **26**'nın IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3083, 3024 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}=\text{C}$ bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1566 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. (Şekil 3. 114)



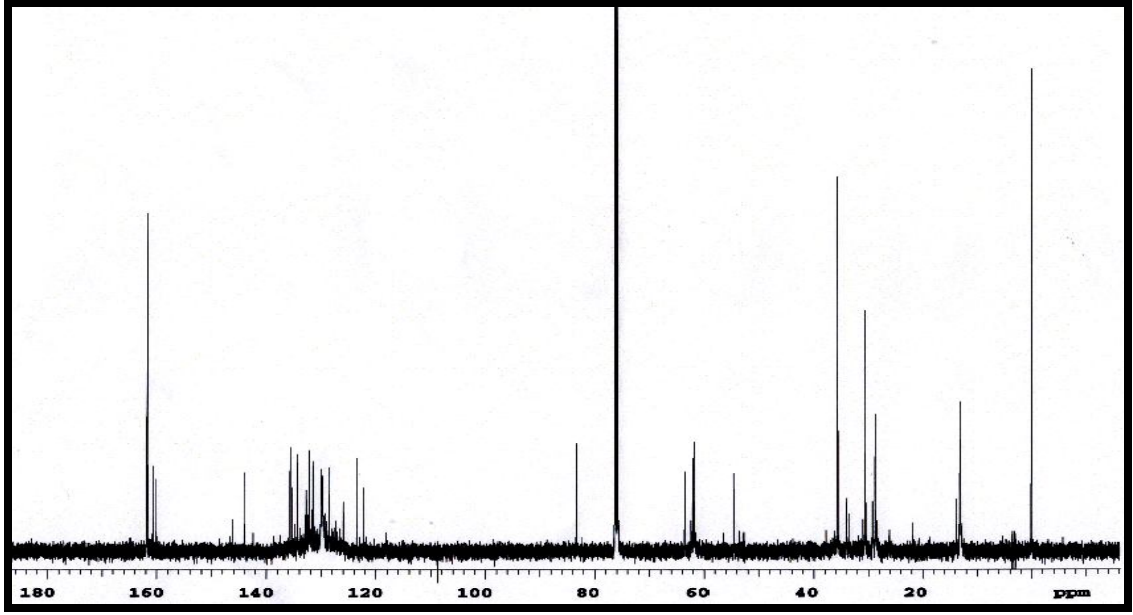
Şekil 3. 114: **26** bileşiğinin FTIR Spektrumu

26 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda vinil grubuna ait proton $\delta = 6.78$ ppm'de singlet, aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.12-7.42$ ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 115)



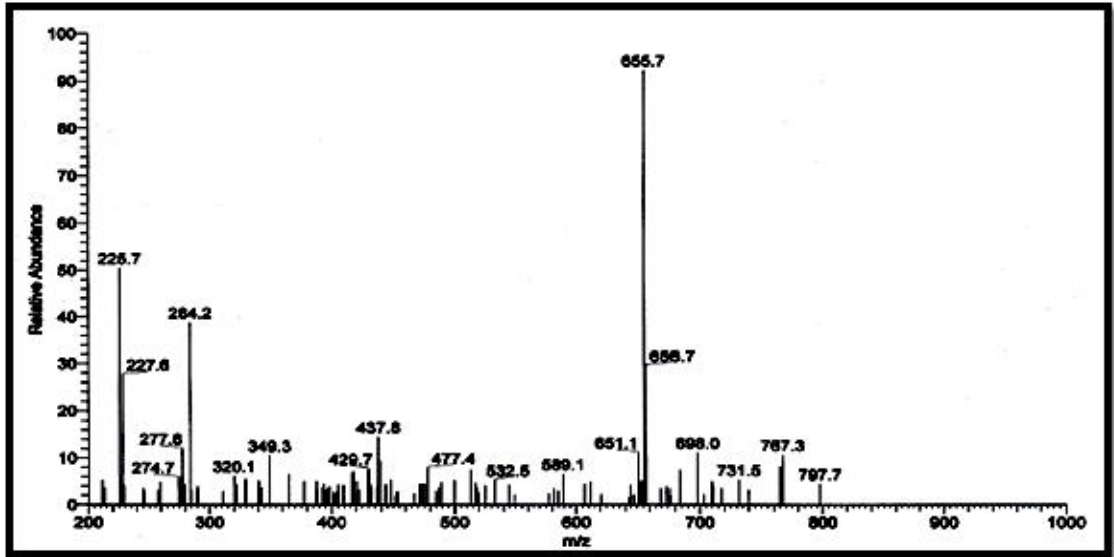
Şekil 3. 115: **26** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

26 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 122.25, 123.46, 144.08, 146.11, 128.51, 129.21, 129.71, 129.76, 129.87, 129.93, 131.45, 131.56, 132.12, 132.14, 134.26, 134.29, 134.33, 135.61, 135.63$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 116)



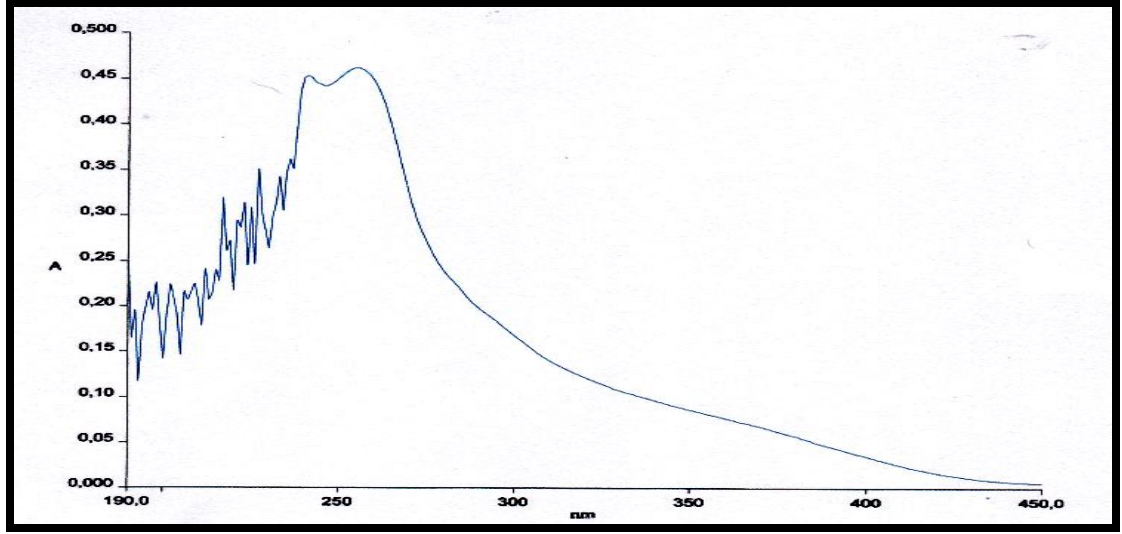
Şekil 3. 116: **26** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

26 Bileşiğinin ($\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{S}_3\text{Cl}_8$, 654.13g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **26** bileşiğinin mol piki $m/z = 655$ ($\text{M}+2\text{H}$)⁺ olarak belirlendi.



Şekil 3. 117: **26** bileşiğinin MS spektrumu

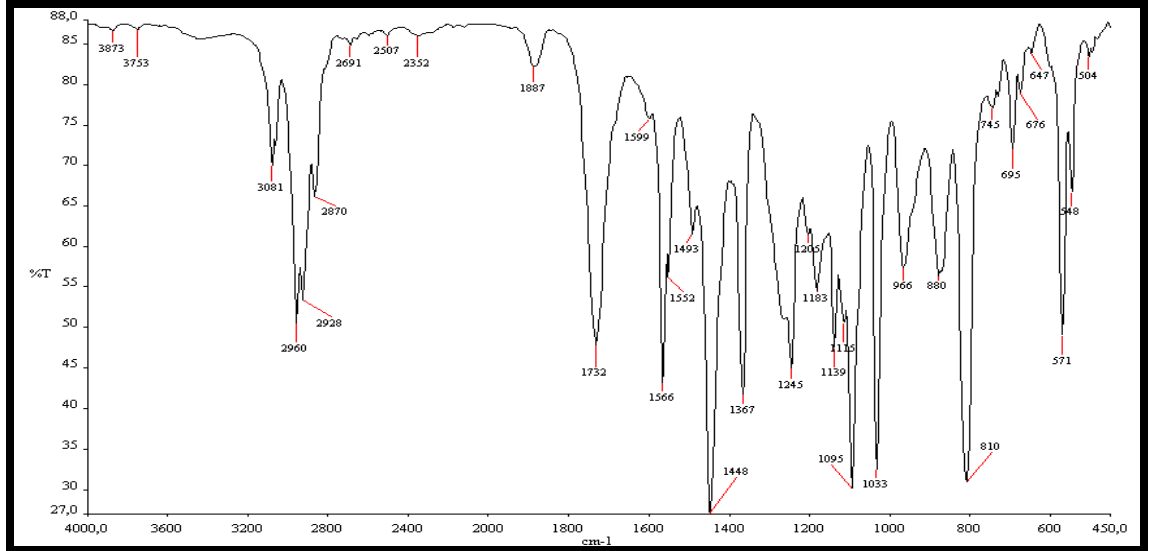
26 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ (CHCl_3) = 254 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.118).



Şekil 3. 118: **26** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

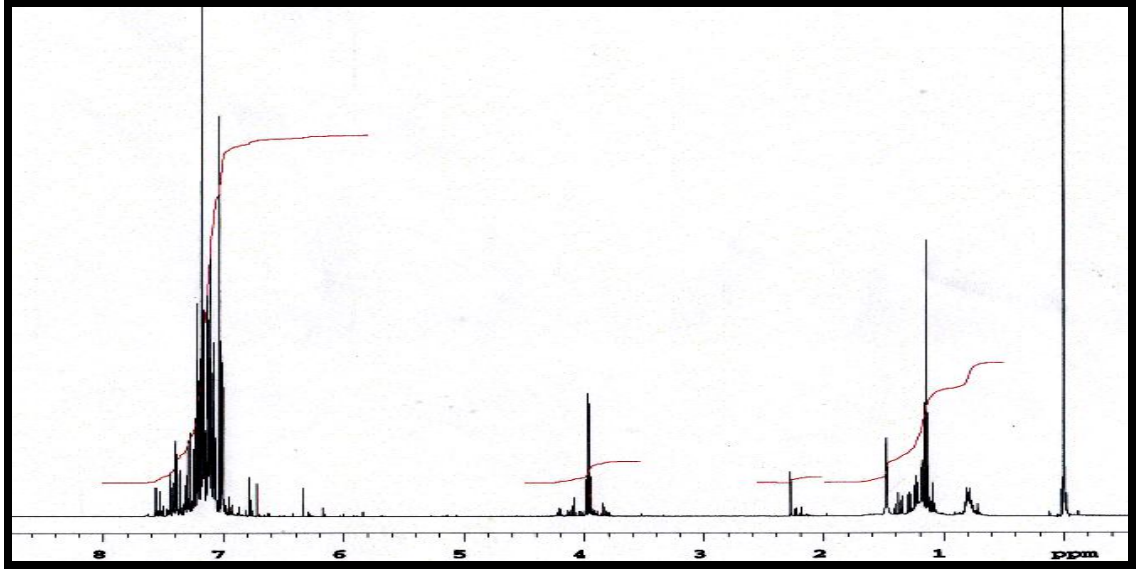
26 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri, **26** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

Di süstitüe butadien bileşiği **27**'nin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3081 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1566 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. (Şekil 3. 119)



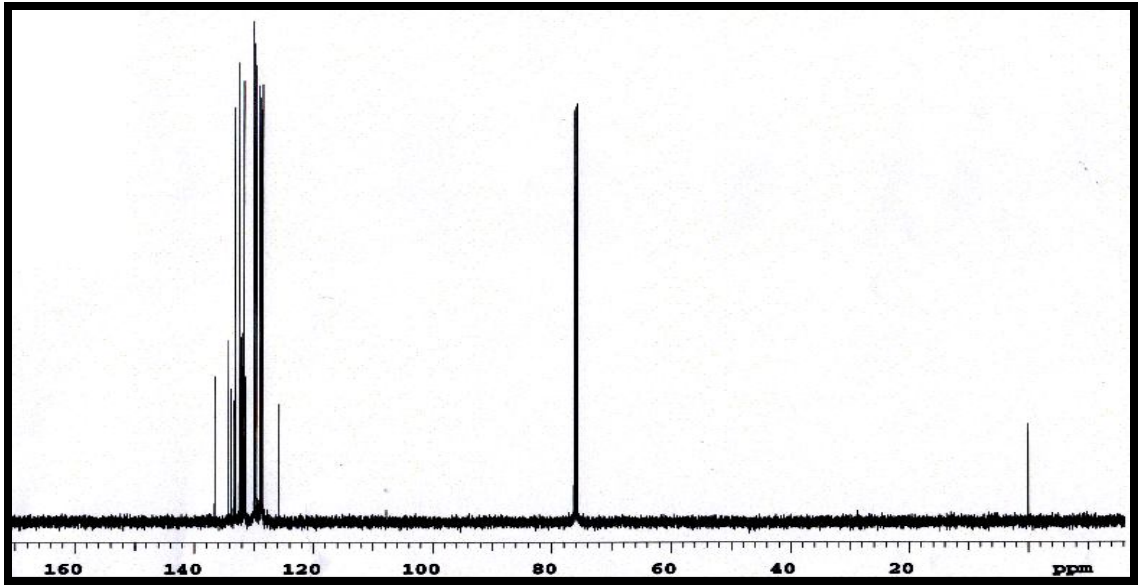
Şekil 3. 119: **27** bileşiğinin FTIR Spektrumu

27 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda CHvinil grubuna ve aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.79\text{-}7.44 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 120)



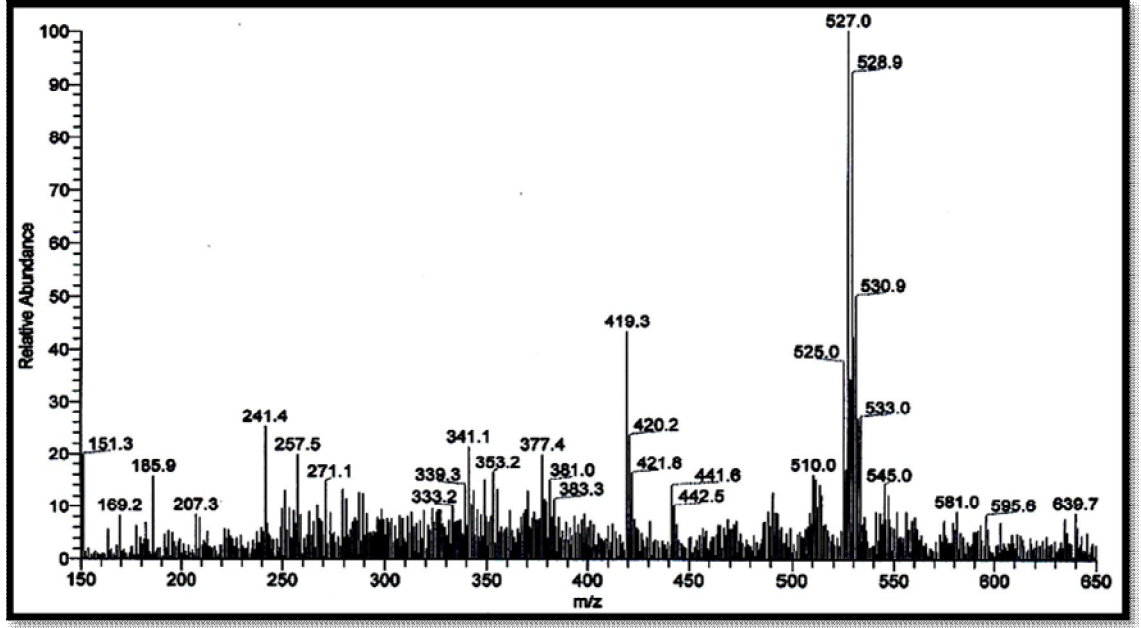
Şekil 3. 120: **27** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

27 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 125.68, 128.46, 128.66, 129.01, 129.53, 129.91, 131.58, 132.35, 133.08, 134.28, 135.56$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 121)



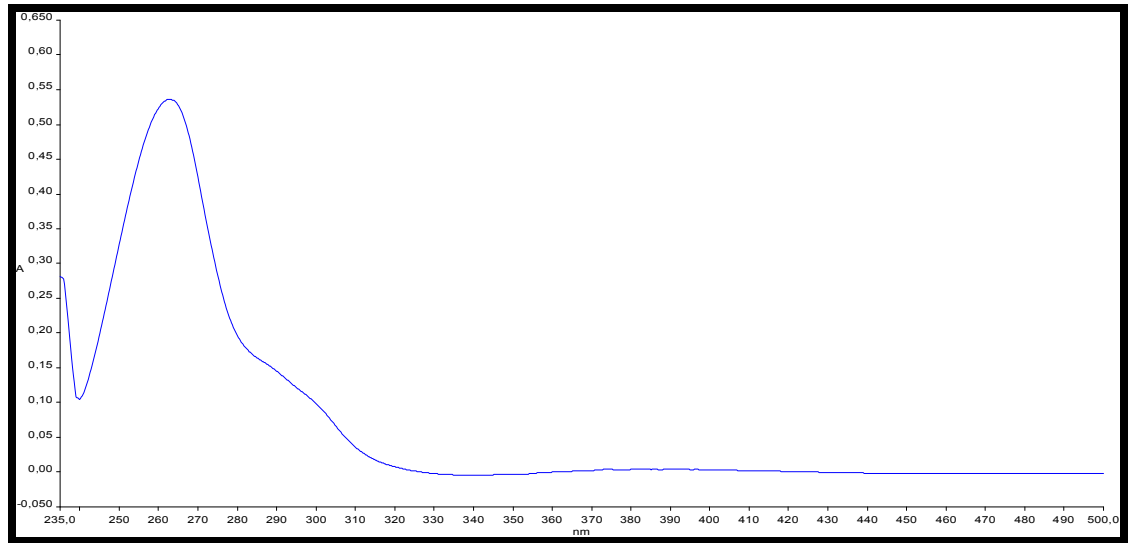
Şekil 3. 121: **27** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

27 Bileşiğinin ($\text{C}_{16}\text{H}_7\text{S}_2\text{Cl}_7$, 511.53g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **27** bileşiğinin mol piki $m/z = 533$ ($\text{M}+\text{Na}^+$) olarak belirlendi.



Şekil 3. 122: **27** bileşiğinin MS spektrumu

27 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 260 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.123).

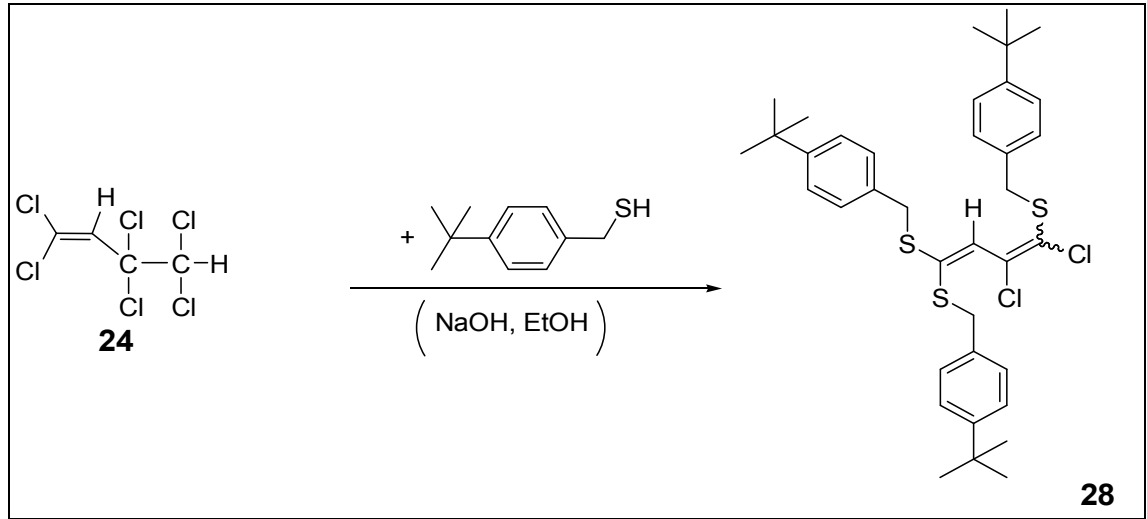


Şekil 3. 123: **27** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

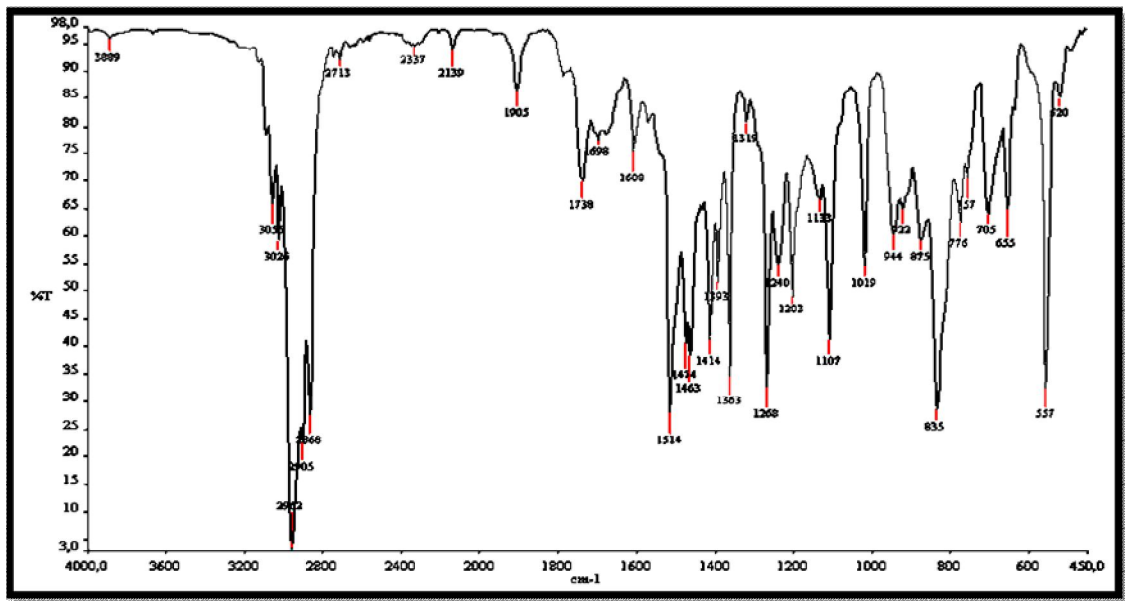
27 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri, **27** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.20. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 4-t-butilbenzilmerkaptan'ın Reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ($\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CCl}_2-\text{CH}=\text{CCl}_2$) sodyum hidroksit ve etanol varlığında 4-t-butilbenzilmerkaptan ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan tris substitüe **28** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

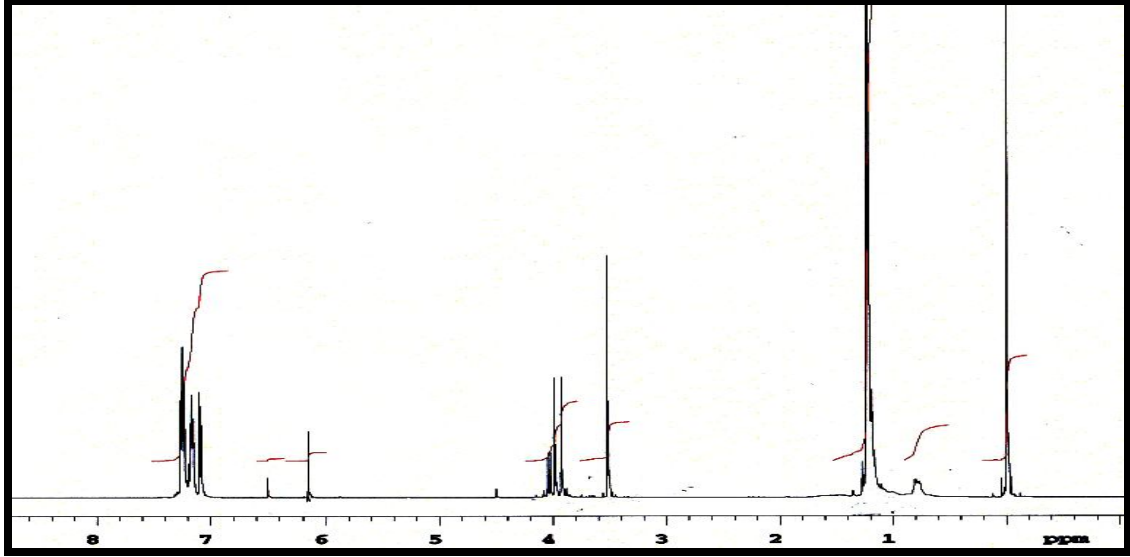


Tris substitüe butenin bileşiği **28**'in IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3026, 2982 \text{ cm}^{-1}$ 'de -CH₃ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2962, 2905, 2868 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1514 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. (Şekil 3. 124)



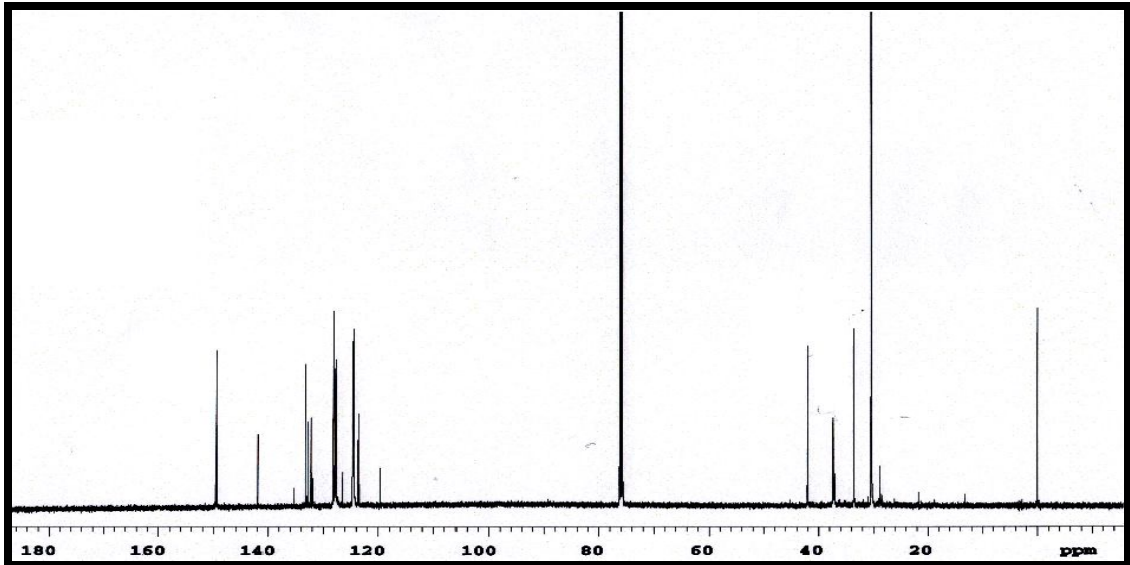
Şekil 3. 124: **28** bileşiğinin FTIR Spektrumu

28 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda CH_3 grubuna ait protonlar $\delta = 1.21\text{-}1.23$ ppm'de multiplet, SCH_2 grubuna ait protonlar $\delta = 3.51\text{-}3.97$ ppm'de multiplet, CH_{vinil} grubuna ait proton $\delta = 6.15$ ppm'de, aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.08\text{-}7.26$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 125)



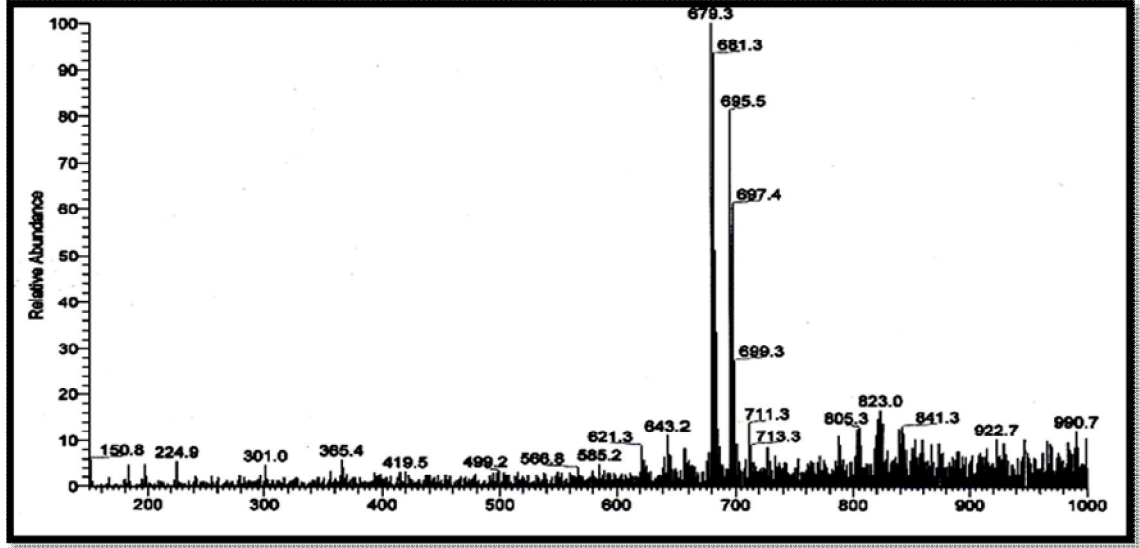
Şekil 3. 125: **28** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

28 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; CH_3 karbonları $\delta = 30.30$ ppm'de, C-C ve S- CH_2 karbonları $\delta = 37.28, 37.30, 37.33, 41.90, 41.96, 42.08$ ppm'de butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 123.57, 123.66, 124.37, 124.41, 124.44, 124.46, 124.55, 124.57, 127.64, 127.73, 127.75, 128.07, 128.09, 132.20, 132.83, 133.20, 149.30, 149.44, 149.45$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 126)



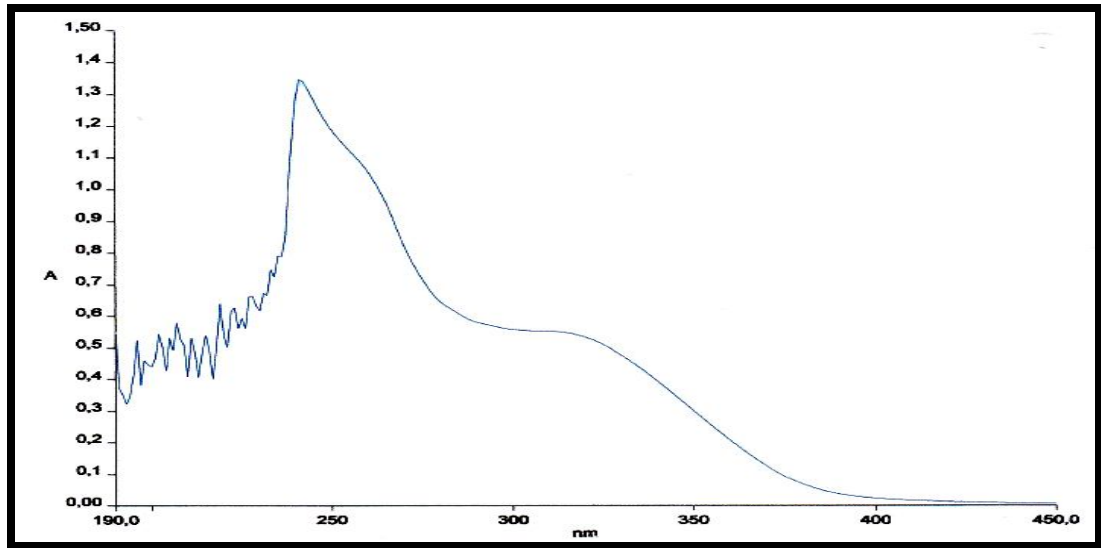
Şekil 3. 126: **28** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

28 Bileşiğinin ($C_{37}H_{46}S_3Cl_2$, 657.86 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **28** bileşiğinin mol piki $m/z = 679$ ($M+Na$)⁺ olarak belirlendi.



Şekil 3. 127: **28** bileşiğinin MS spektrumu

28 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 241 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.128).

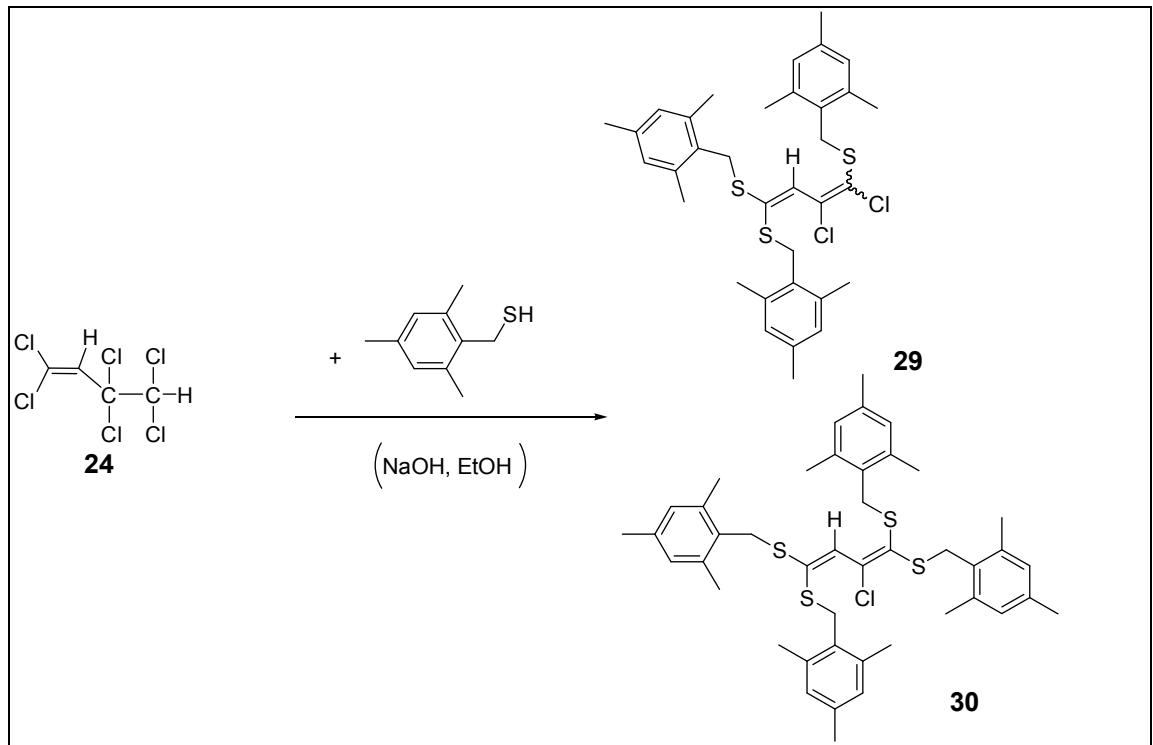


Şekil 3. 128: **28** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

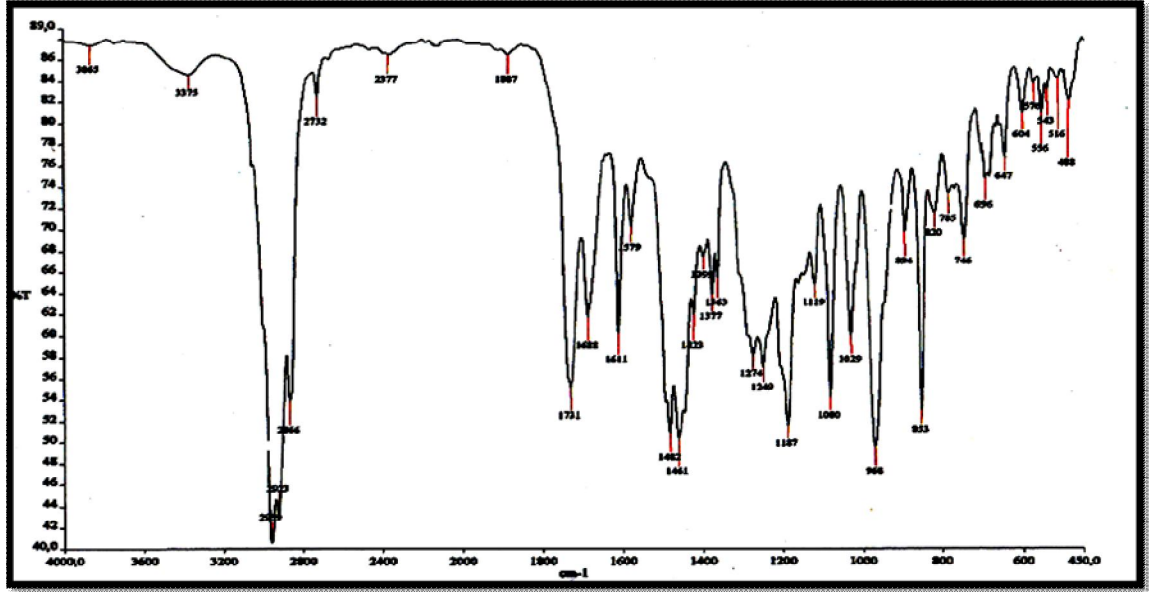
28 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **28** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.21. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 2,4,6-trimetilbenzilmerkaptan'ın Reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Hekzaklorbuten ($\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CCl}_2-\text{CH}=\text{CCl}_2$) sodyum hidroksit ve etanol varlığında 2,4,6-trimetilbenzilmerkaptan ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tris substitüe **29** ve tetrakis substitüe **30** bileşikleri elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

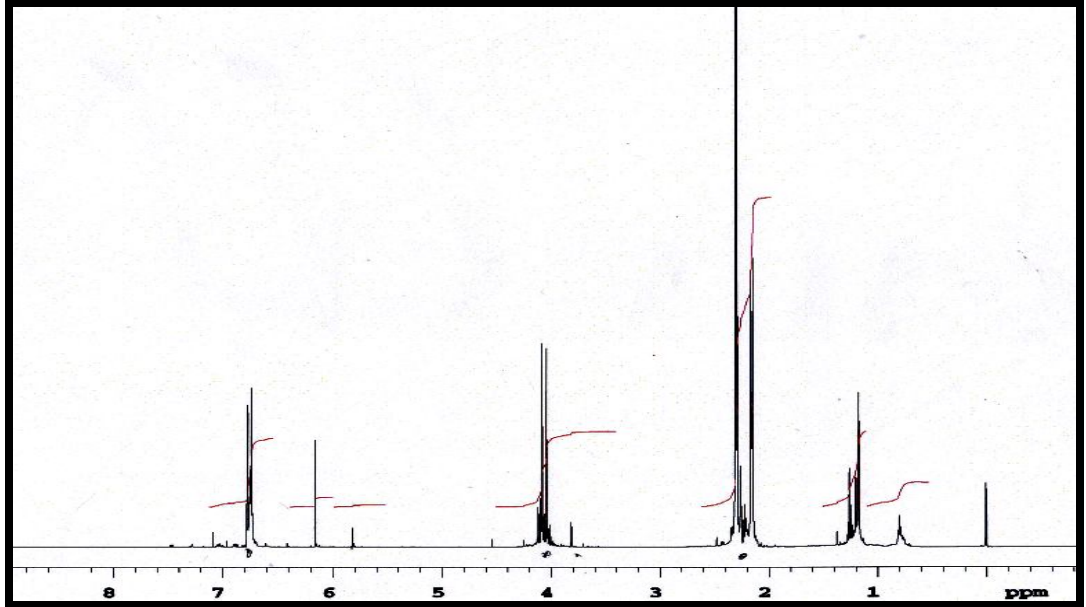


Tris substitüe butadien bileşiği **29**'un IR(KBr) spektrumunda; $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2959, 2923, 2866 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1579 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. (Şekil 3. 129)



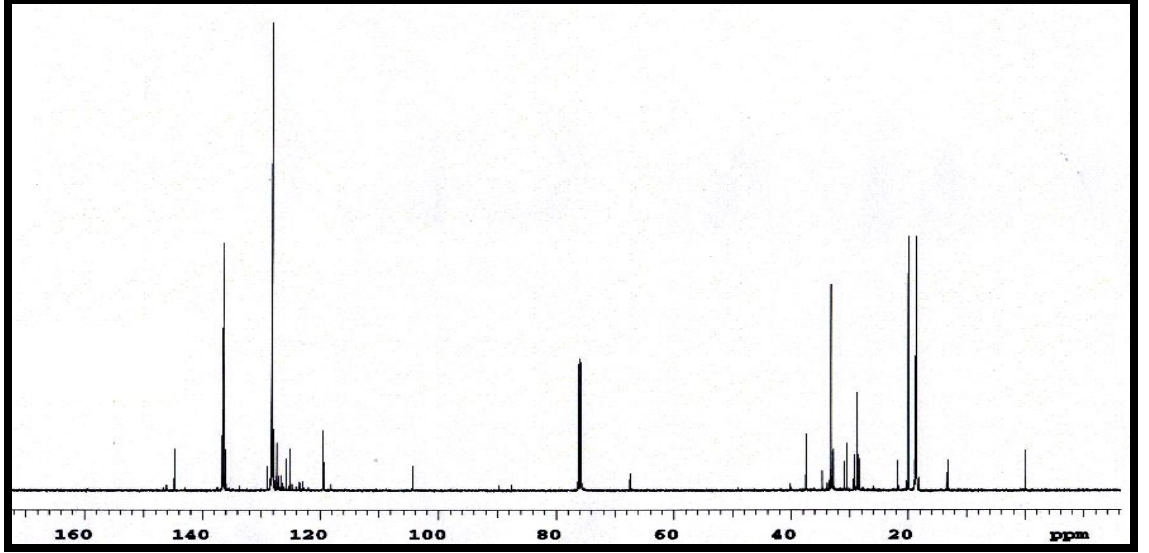
Şekil 3. 129: **29** bileşiğinin FTIR Spektrumu

29 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda CH_3 grubuna ait protonlar $\delta = 2.16$ - 2.36ppm 'de multipler, SCH_2 grubuna ait protonlar $\delta = 4.02$ - 4.18ppm 'de multipler, vinil grubuna ait proton $\delta = 6.18\text{ppm}$ 'de, aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.72$ - 6.80ppm 'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 130)



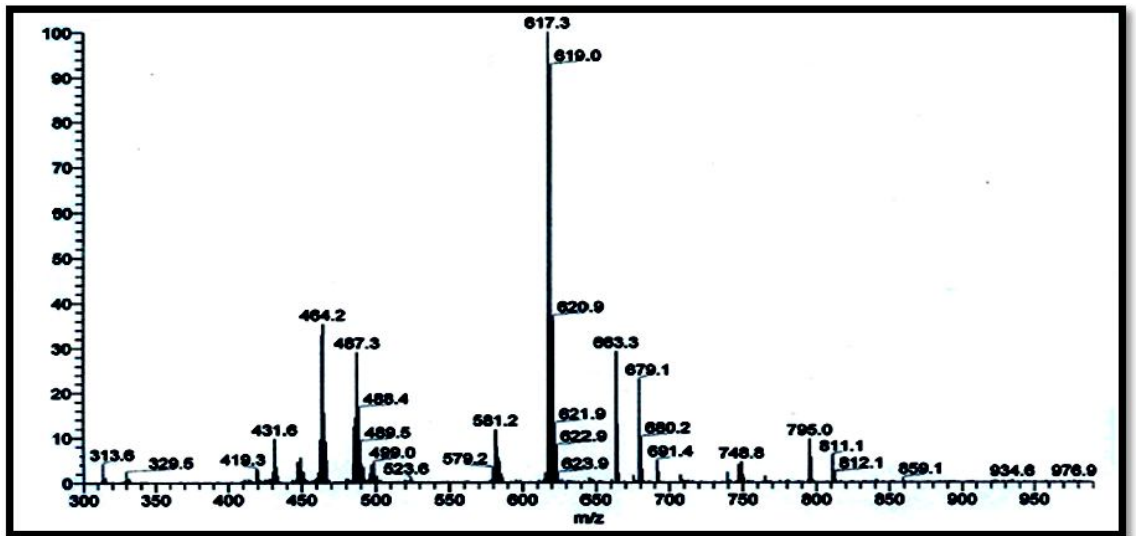
Şekil 3. 130: **29** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

29 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; CH_3 karbonları $\delta = 18.65, 19.29$ ppm'de, S-CH_2 karbonları $\delta = 33.16, 37.43$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 104.34, 119.27, 119.44, 125.07, 127.31, 127.88, 136.30, 136.50$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 131)



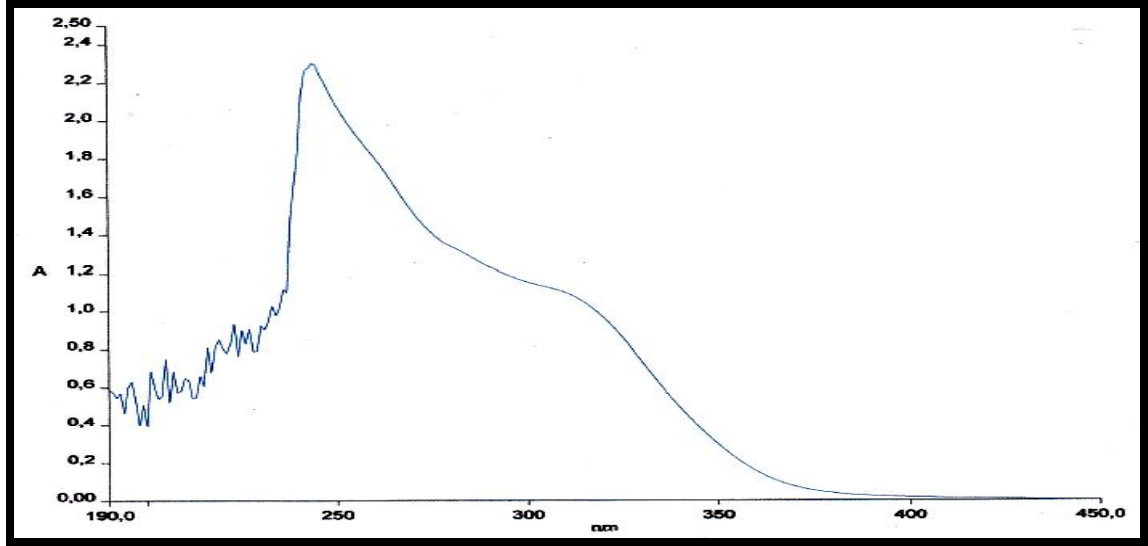
Şekil 3. 131: **29** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

29 Bileşiğinin ($\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{S}_3\text{Cl}_2$, 615.78 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **29** bileşiğinin mol piki $m/z = 617$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi.



Şekil 3. 132: **29** bileşiğinin MS spektrumu

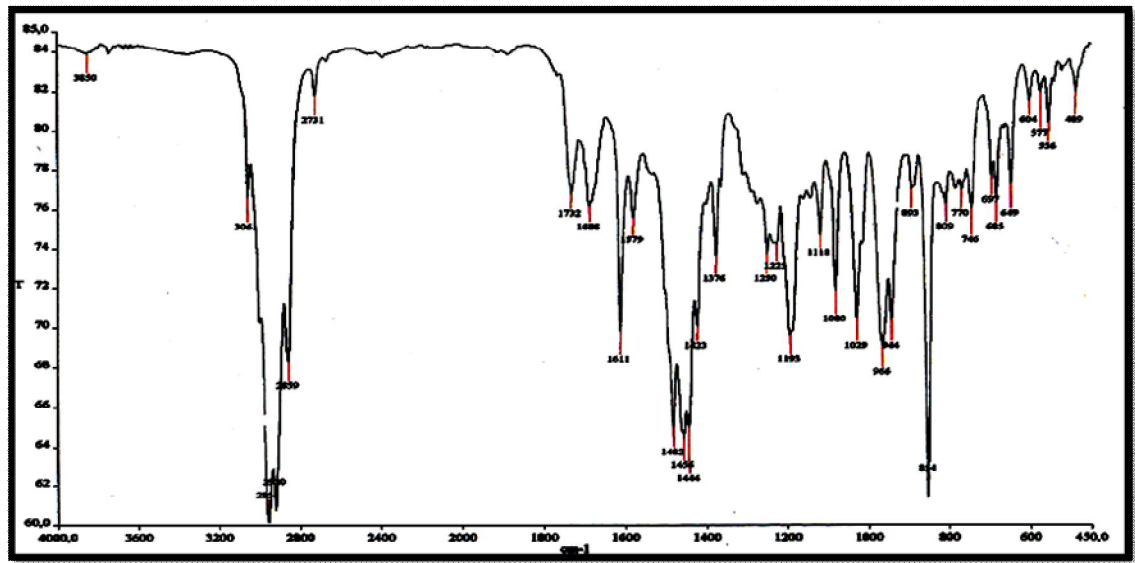
29 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 244 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.133).



Şekil 3. 133: **29** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

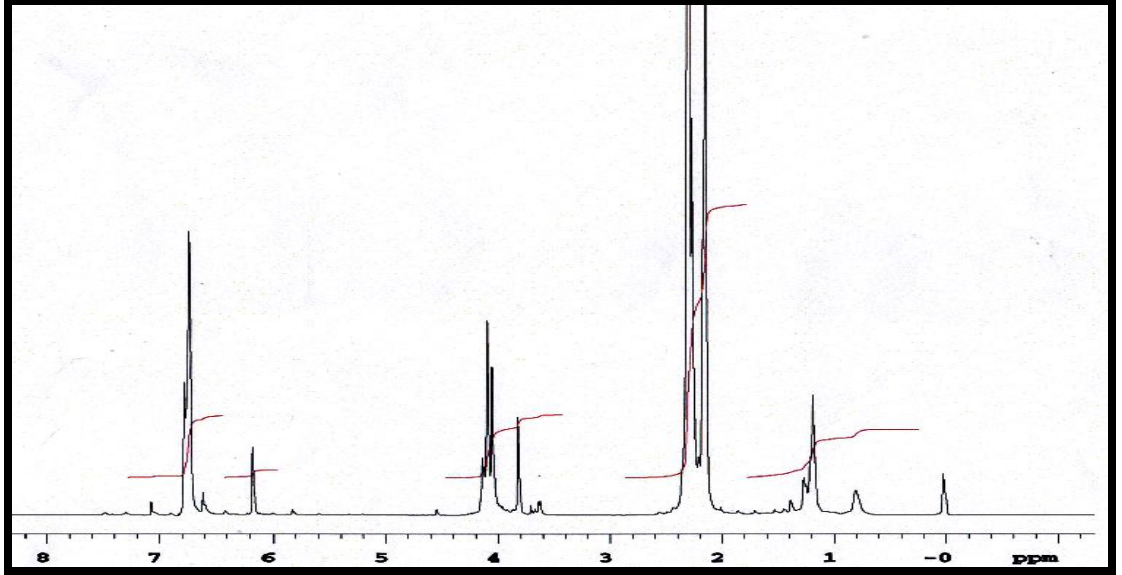
29 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri, **29** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

Tetra substitüe butadien bileşiği **30**'un IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3061 \text{ cm}^{-1}$ 'de $-CH_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2955, 2920, 2859 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $C=C$ bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1514 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. (Şekil 3.134)



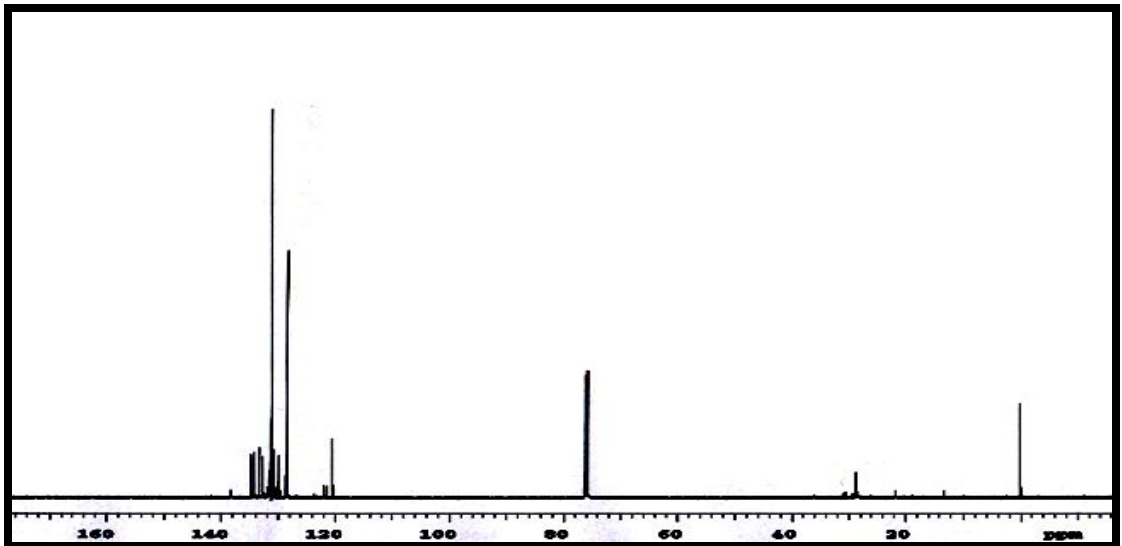
Şekil 3. 134: **30** bileşiğinin FTIR Spektrumu

30 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda CH_3 grubuna ait protonlar $\delta = 2.15\text{-}2.31$ ppm'de multiplet. SCH_2 grubuna ait protonlar $\delta = 4.05\text{-}4.14$ ppm'de multiplet, vinyl grubuna ait proton $\delta = 6.17$ ppm'de Aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.74\text{-}6.78$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 135)



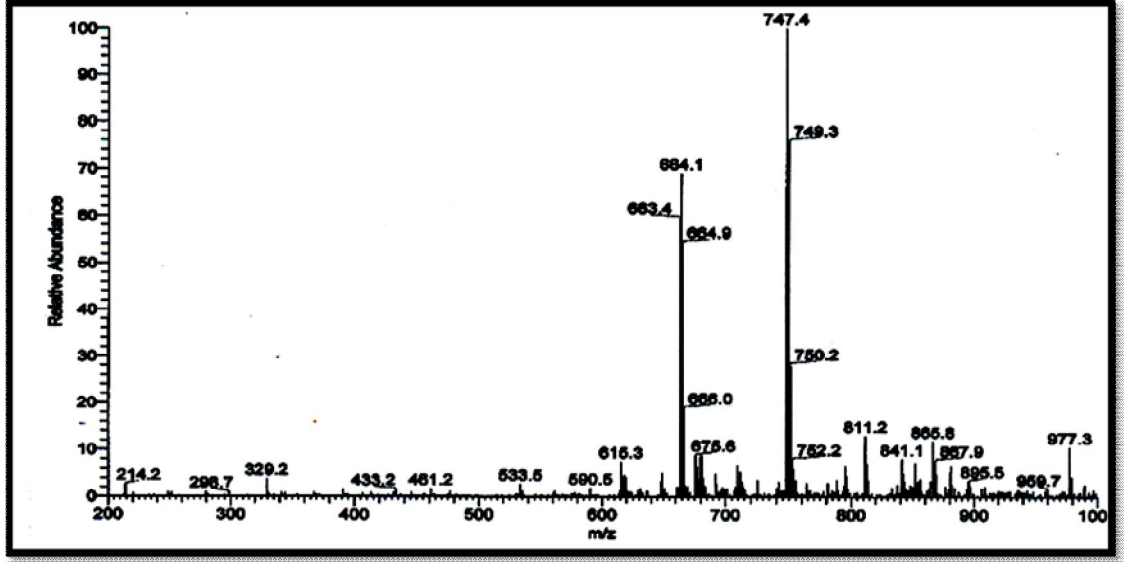
Şekil 3. 135: **30** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

30 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; CH_3 karbonları $\delta = 18.72, 21.67$ ppm'de, S-CH_2 karbonları $\delta = 28.68$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 114.69, 120.31, 120.52, 121.33, 128.38, 130.74, 131.20, 133.20, 134.71, 138.29$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 136)



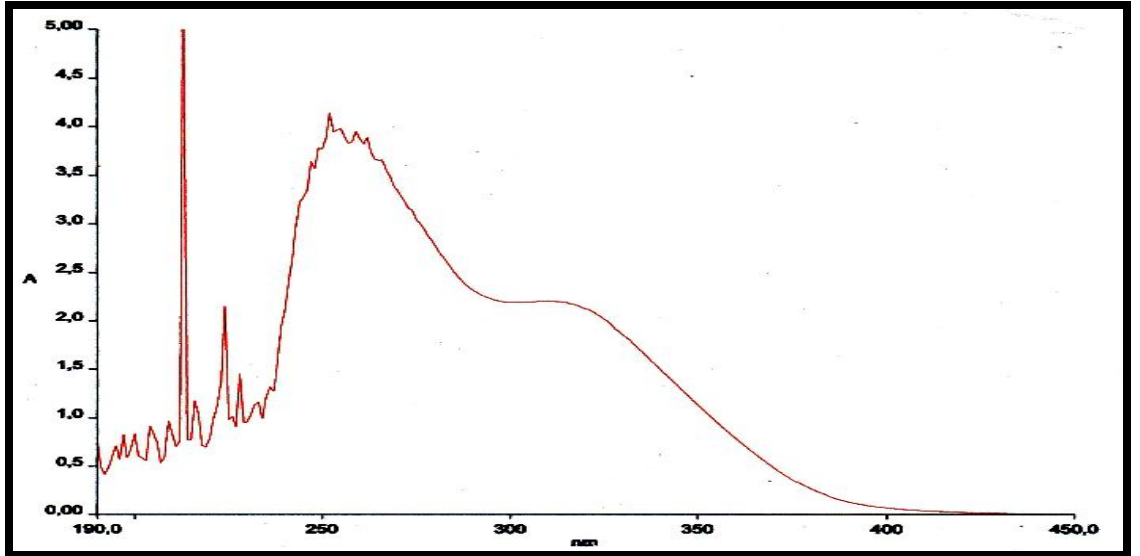
Şekil 3. 136: **30** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

30 Bileşiğinin ($C_{44}H_{53}S_4Cl$, 745.60 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **30** bileşiğinin mol piki $m/z = 747$ ($M+2H$)⁺ olarak belirlendi.



Şekil 3. 137: **30** bileşiğinin MS spektrumu

30 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 252 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.138).

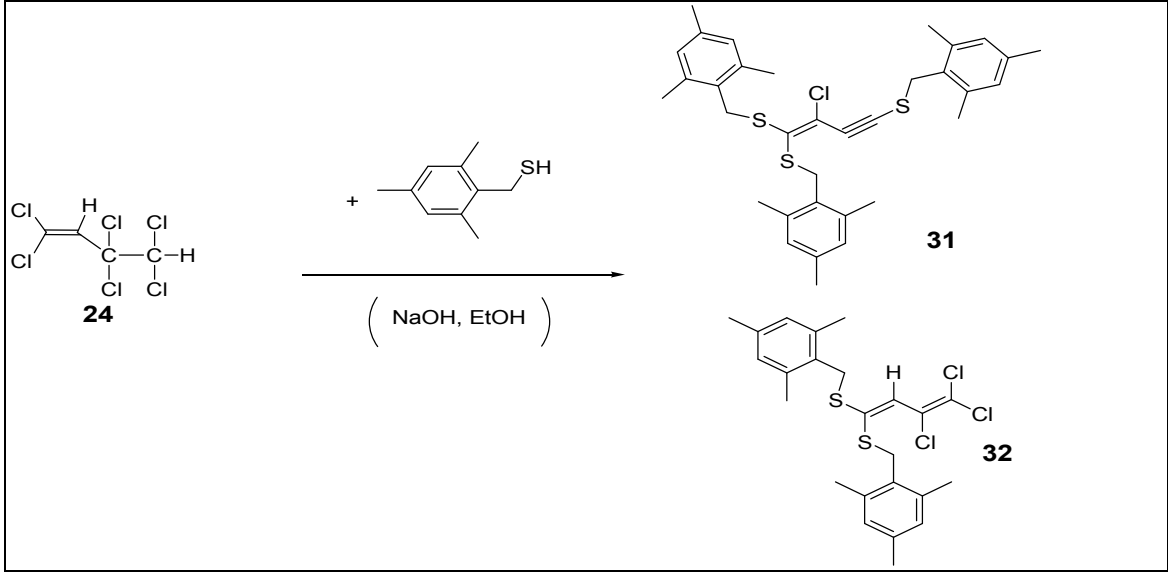


Şekil 3. 138: **30** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

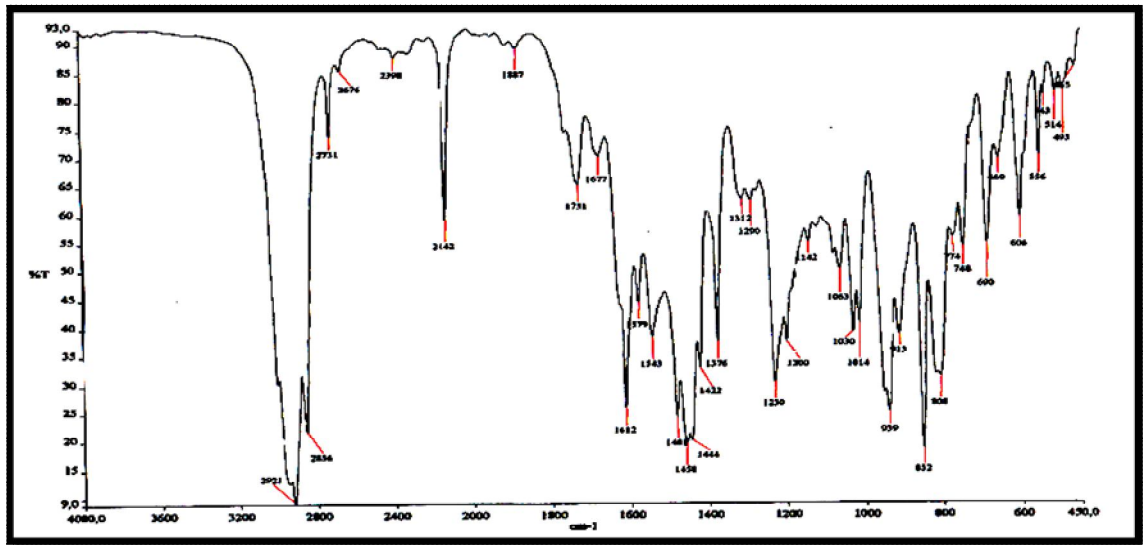
30 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **30** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.22. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 2,4,6-trimetilbenzilmerkaptan'ın reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-butadien'in ($\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CCl}_2-\text{CH}=\text{CCl}_2$), sodyum hidroksit ve etanol varlığında 2,4,6-trimetilbenzilmerkaptan ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni bis süstitüe **32** ve tris süstitüe **31** bileşenleri elde edildi. Reaksiyon ürünleri kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı

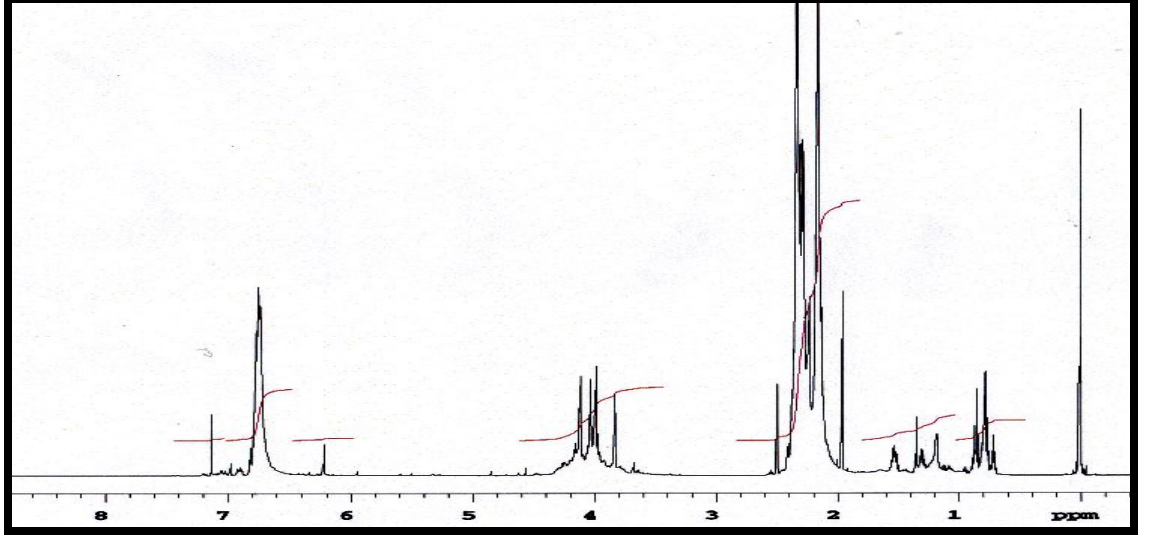


Tris süstitüe butenin bileşiği **31**'in IR(KBr) spektrumunda; $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2921 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ bağına ait gerilme $\nu = 2142 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}=\text{C}$ bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1612 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. (Şekil 3. 139)



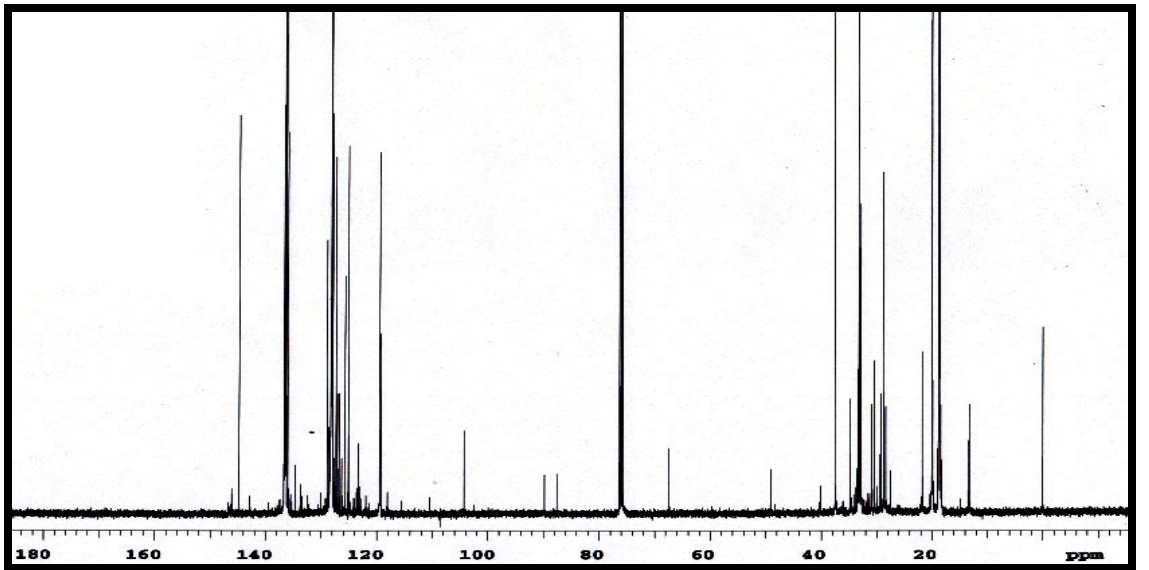
Şekil 3. 139: **31** bileşiğinin FTIR Spektrumu

31 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda CH_3 grubuna ait protonlar $\delta = 2.14\text{-}2.33$ ppm'de multiplet, SCH_2 grubuna ait protonlar $\delta = 3.97\text{-}4.14$ ppm'de multiplet, aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.71\text{-}6.76$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 140)



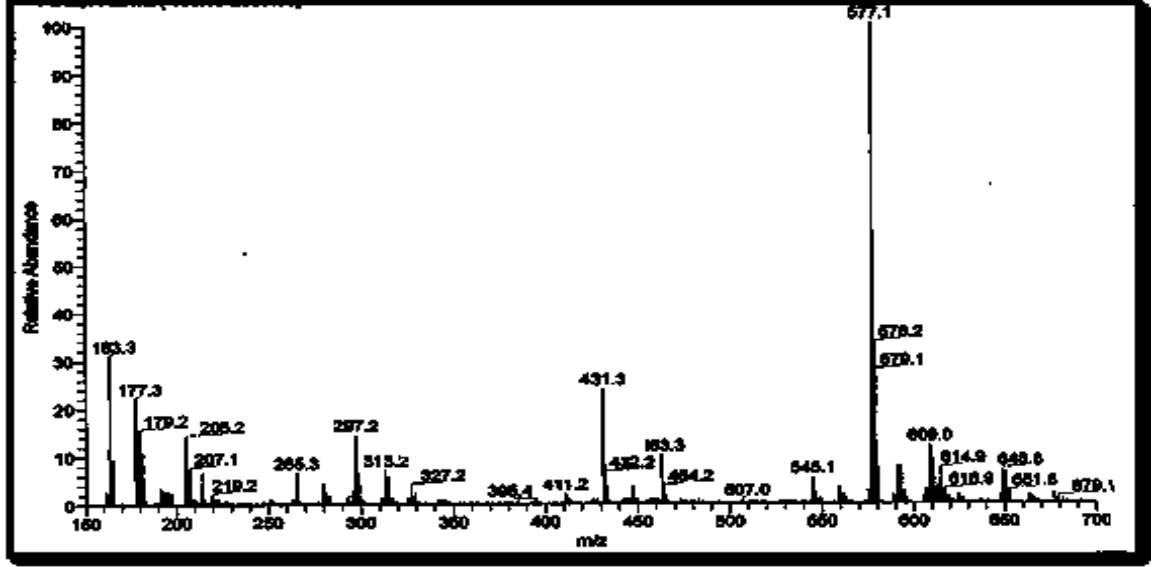
Şekil 3. 140: **31** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

31 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; CH_3 karbonları $\delta = 30.30$ ppm'de, CH_3 ve S-CH_2 benzil karbonları $\delta = 18.47, 18.53, 18.59, 18.63, 19.91, 19.92, 28.68, 30.39, 30.90, 32.75$ ppm'de butenin grubu karbonları $\delta = 87.58, 89.78, 104.24$ ppm'de, aromatik halka karbonları $\delta = 123.27, 125.07, 125.68, 126.60, 127.29, 128.05, 128.16, 135.97, 136.22, 136.26, 136.34, 136.46, 144.76$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 141)



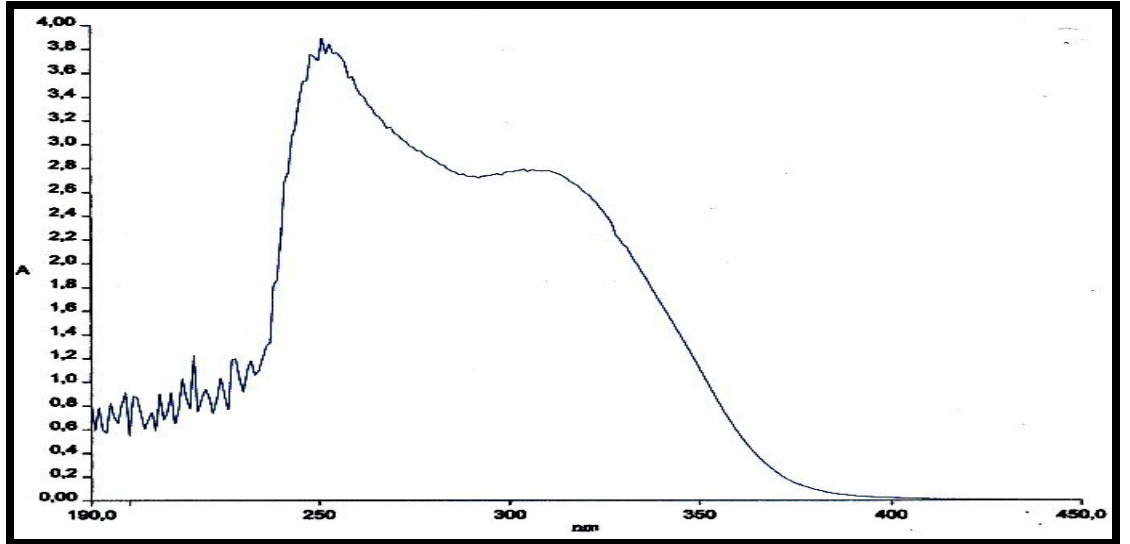
Şekil 3. 141: **31** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

31 Bileşiğinin ($C_{34}H_{39}S_3Cl$, 579.32 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **31** bileşiğinin mol piki $m/z = 578 (M)^+$ olarak belirlendi.



Şekil 3. 142: **31** bileşiğinin MS spektrumu

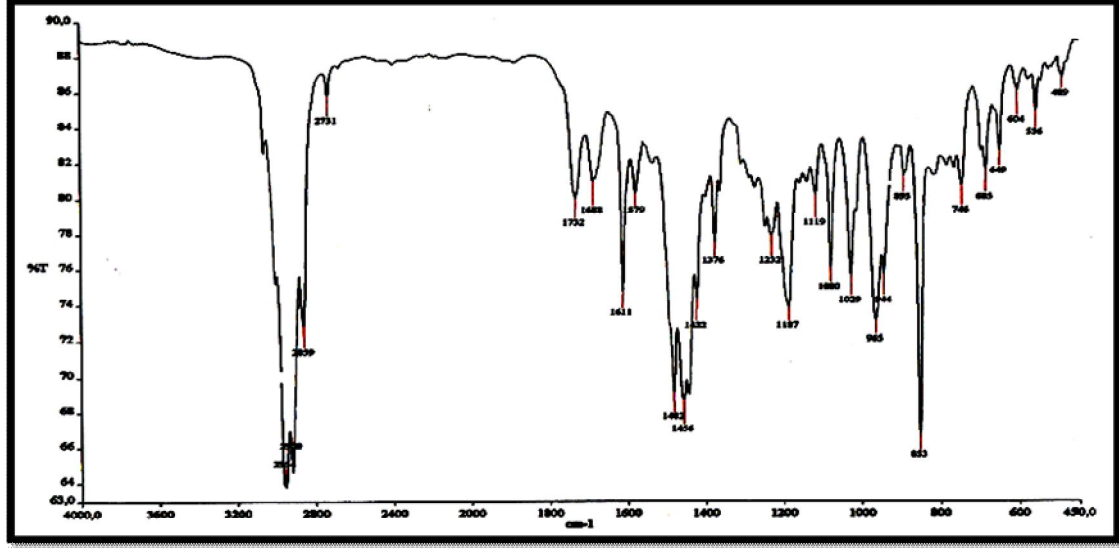
31 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; $\lambda (CHCl_3) = 251 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.143).



Şekil 3. 143: **31** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

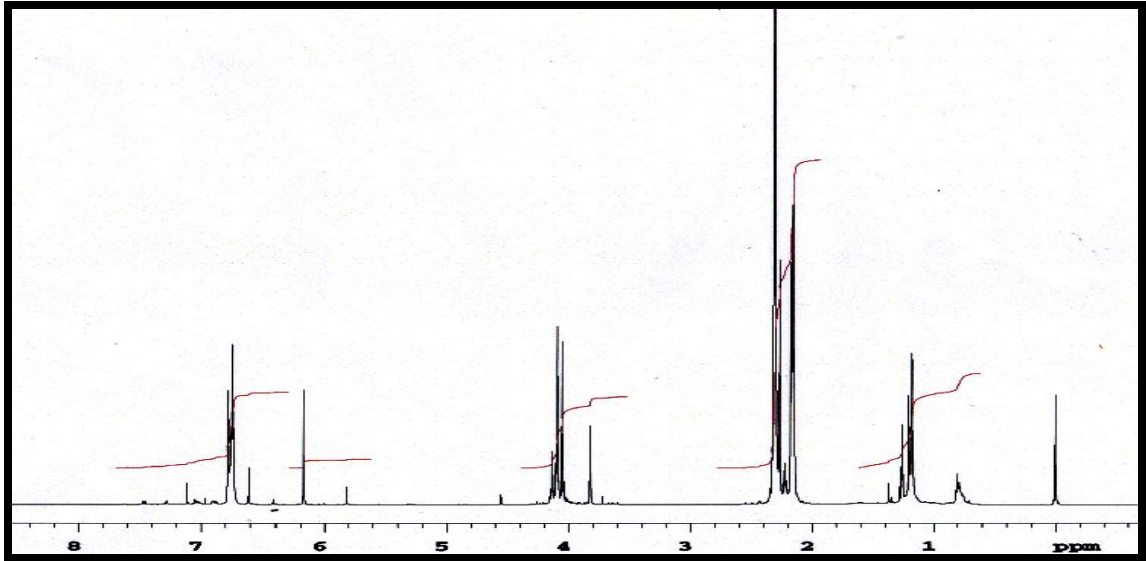
31 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **31** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

Bis süstitüe-1,3- butadien bileşiği **32**'nin IR(KBr) spektrumunda; $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2954 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}=\text{C}$ bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1611 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. (Şekil 3. 144)



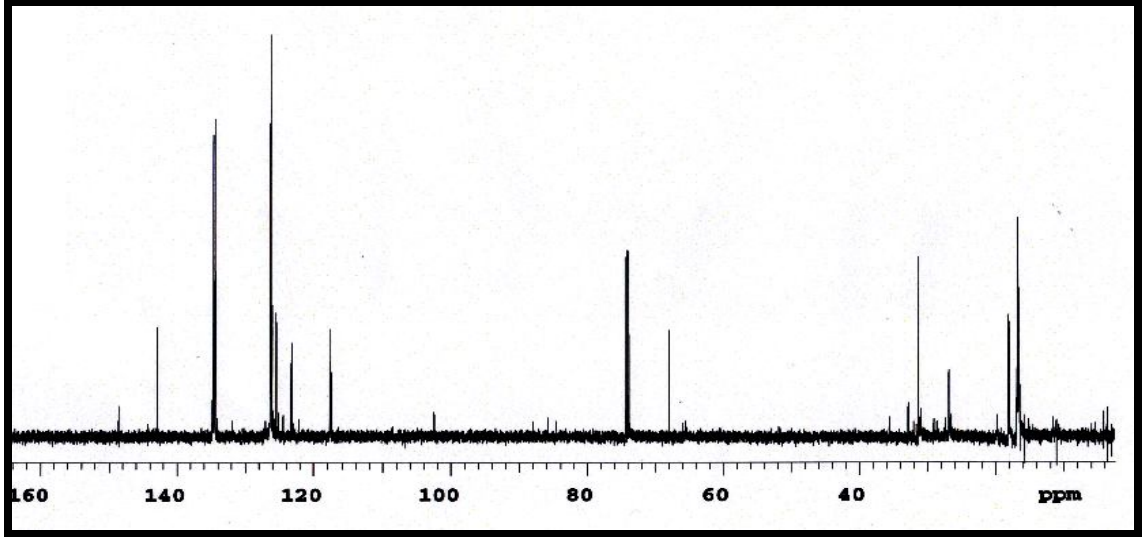
Şekil 3. 144: **32** bileşiğinin FTIR Spektrumu

32 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda CH_3 grubuna ait protonlar $\delta = 2.15\text{-}2.31$ ppm'de multiplet, SCH_2 grubuna ait protonlar $\delta = 4.05\text{-}4.10$ ppm'de multiplet, vinil grubuna ait proton $\delta = 6.17$ ppm'de ve aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.61\text{-}6.78$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 145)



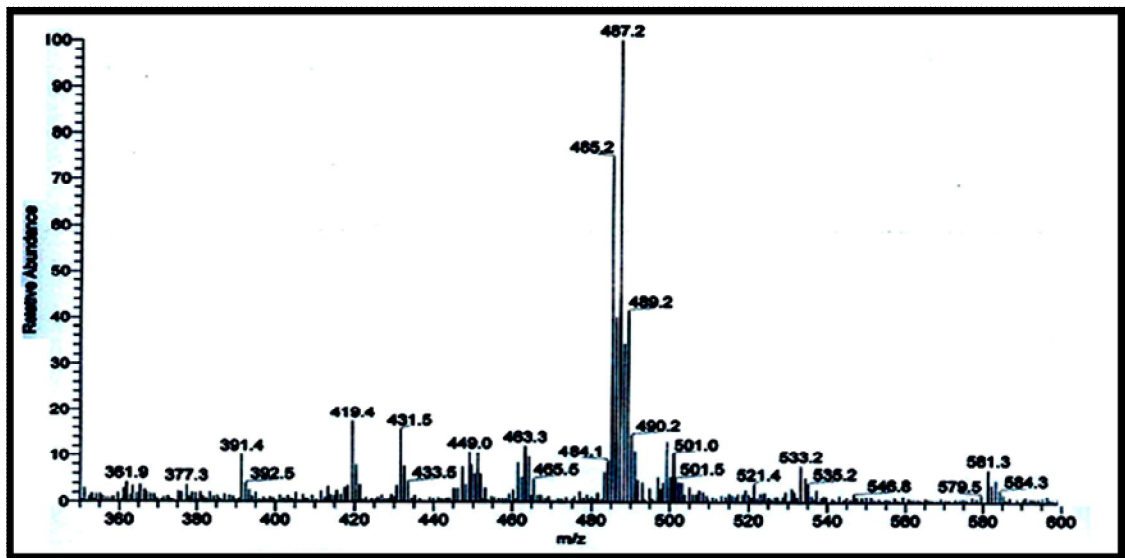
Şekil 3. 145: **32** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

32 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; CH_3 karbonları $\delta = 30.30$ ppm'de, CH_3 ve S-CH_2 benzil karbonları $\delta = 18.06, 18.11, 26.50, 26.85, 31.31, 31.35$ ppm'de butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 102.47, 123.23, 126.24, 126.34, 134.45, 134.52, 134.64, 142.92$ ppm'de görüldü. (Şekil 3. 146)



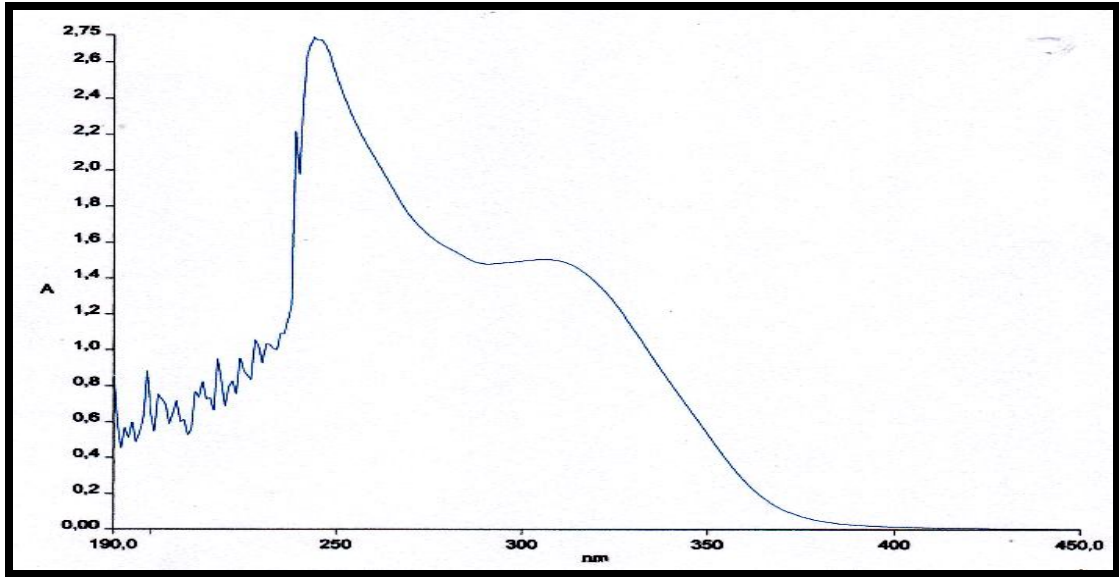
Şekil 3. 146: **32** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

32 Bileşiğinin ($\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{S}_2\text{Cl}_3$, 485.96 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **32** bileşiğinin mol piki $m/z = 487$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ olarak belirlendi.



Şekil 3. 147: **32** bileşiğinin MS spektrumu

32 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ (CHCl_3) = 244 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.148).

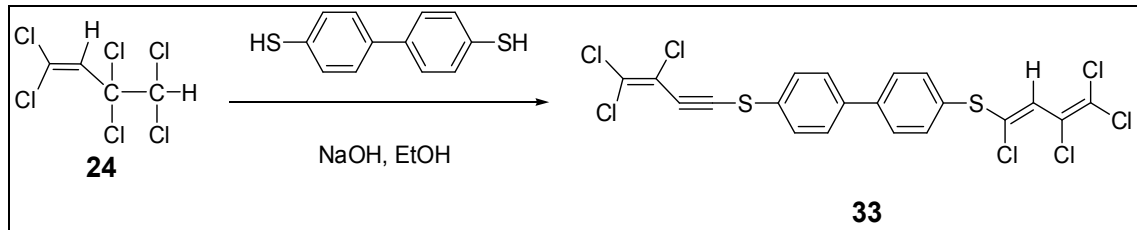


Şekil 3. 148: **32** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

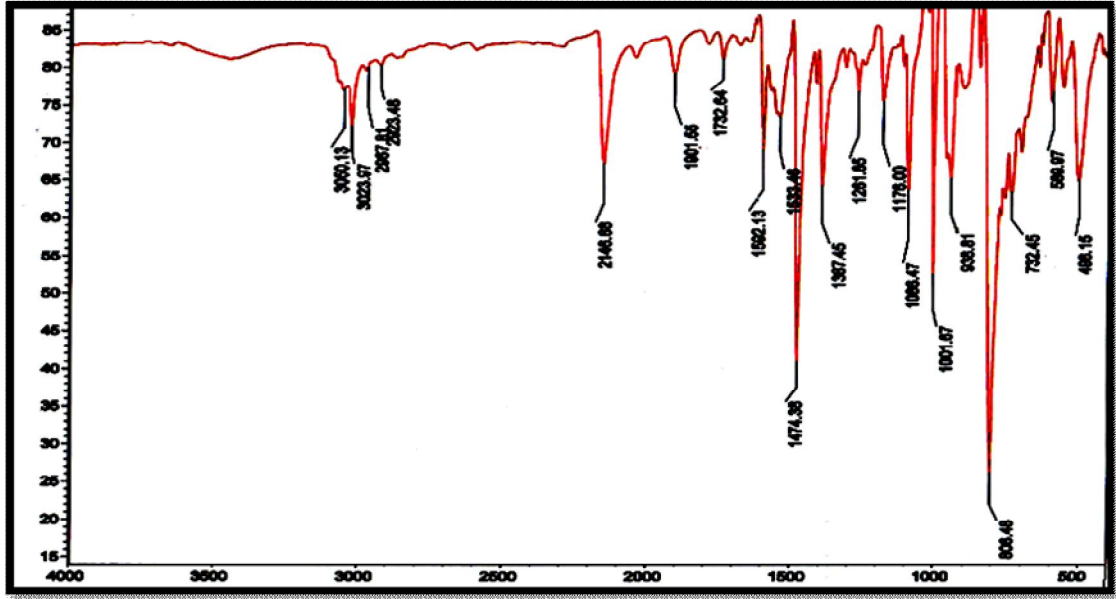
32 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **32** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.23. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 4-(4-sulfonilfenil)benzentiyl'ün reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ($\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CCl}_2-\text{CH}=\text{CCl}_2$) sodyum hidroksit ve etanol varlığında 4-(4-sulfonilfenil)benzentiyl ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tris substitüe **33** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

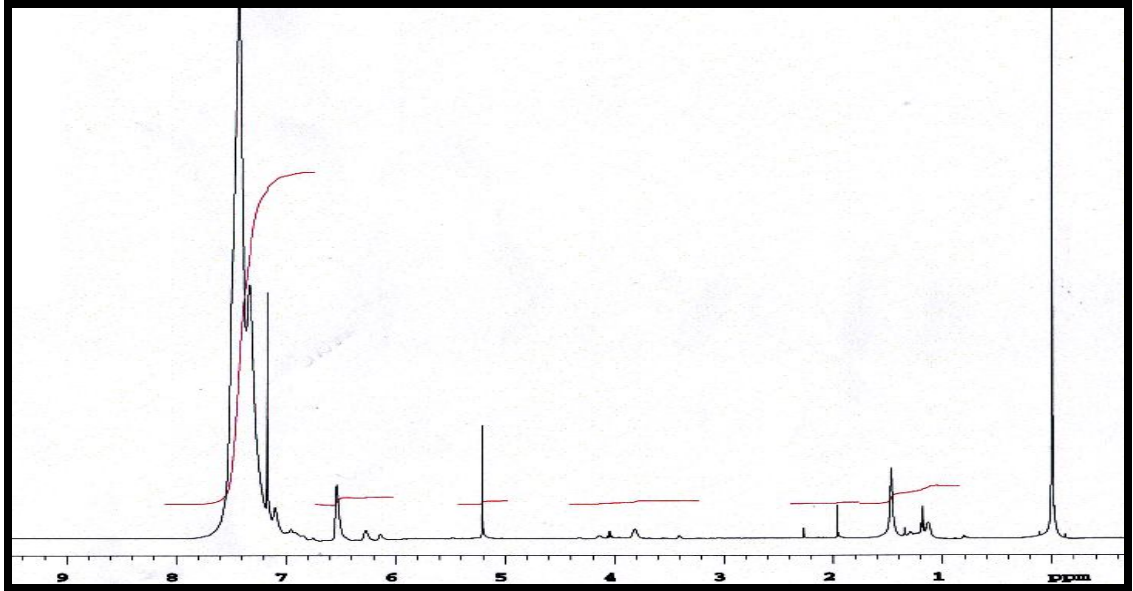


Tris süstitüe butenin bileşiği **33**'ün IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi $\nu = 3023 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ bağına ait gerilme $\nu = 2146 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}=\text{C}$ bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. (Şekil 3. 149)



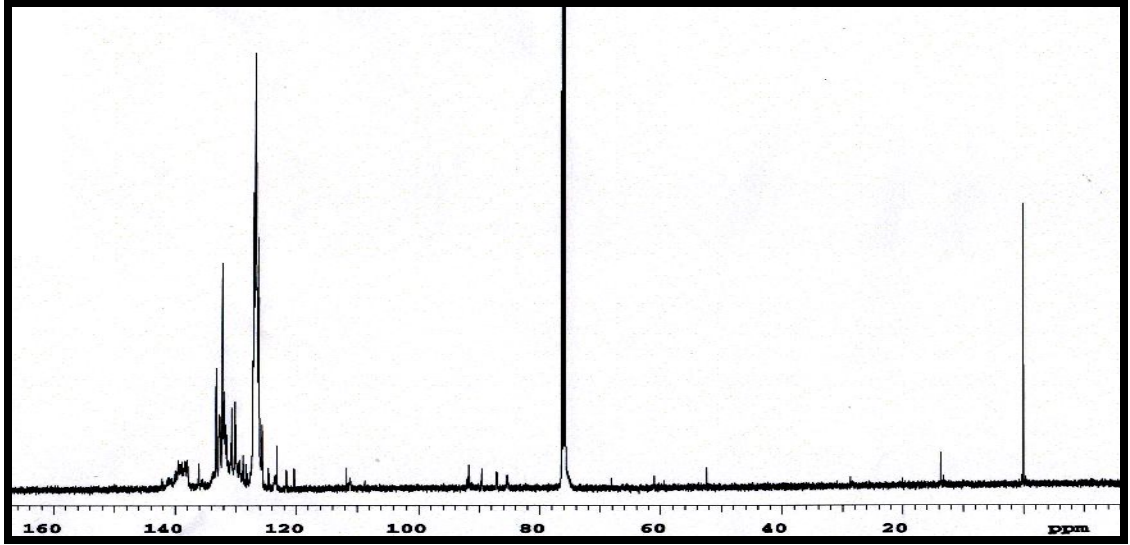
Şekil 3. 149: 33 bileşiğinin FTIR Spektrumu

33 Bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda vinil grubuna ait protonlar $\delta = 6.53$ ppm'de singlet. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.17$ - 7.43 ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 150)



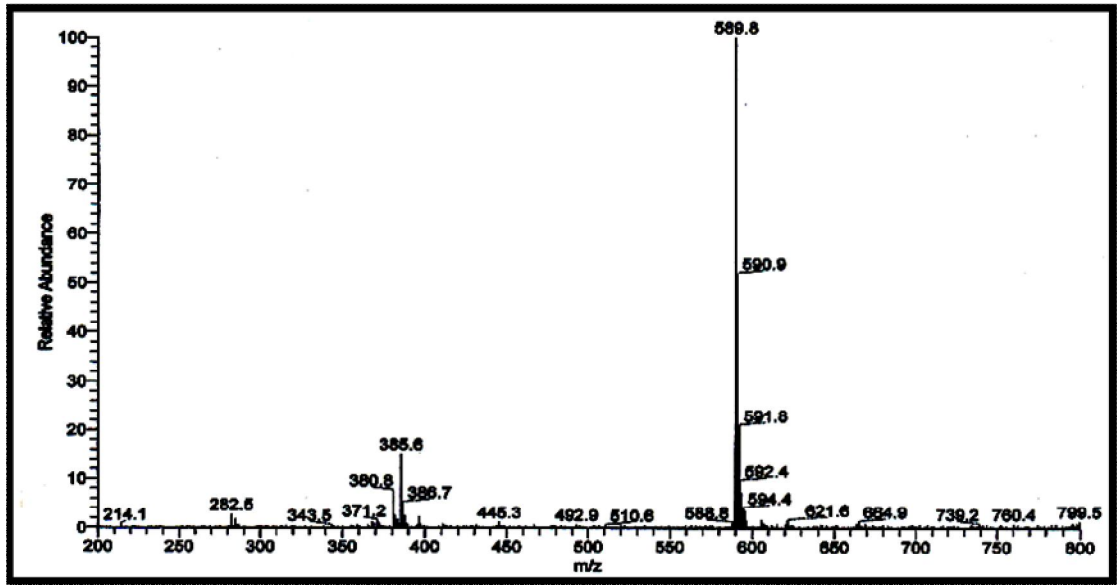
Şekil 3. 150: 33 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

33 Bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\text{C}\equiv\text{C}$ karbonları $\delta = 85.34$, 87.15 ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 11.67$, 120.31 , 123.20 , 126.09 , 127.03 , 132.15 , 133.14 , 136.06 , 139.43 ppm'de görüldü. (Şekil 3. 151)



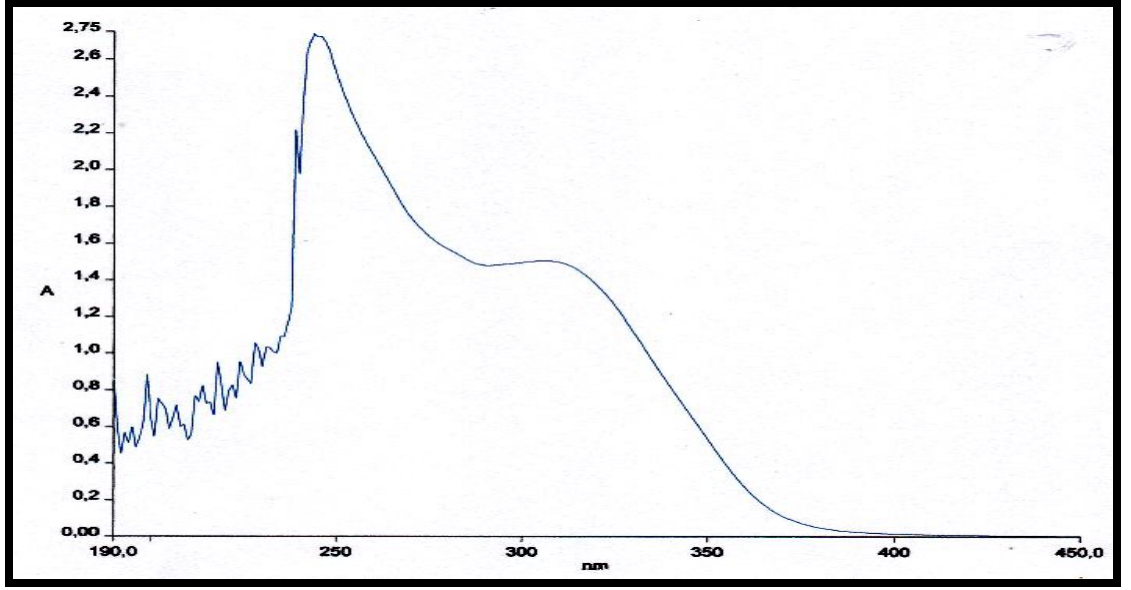
Şekil 3. 151: **33** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

33 Bileşiğinin ($\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{S}_4\text{Cl}_3$, 561.59 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **33** bileşiğinin mol piki $m/z = 589$ ($\text{M}+\text{Na}+4\text{H}$)⁺ olarak belirlendi.



Şekil 3. 152: **33** bileşiğinin MS spektrumu

33 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda; λ (CHCl_3) = 306, 234 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.153).



Şekil 3. 153: **33** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

33 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **33** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

4. BULGULAR

Tezin bu bölümünde, başlangıç maddelerinin ve bilinmeyen yeni bileşiklerin sentezi ile sentezlenen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihaz ve yöntemler hakkında bilgi verilmiştir.

4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALET VE KİMYASALLAR

Elde edilen ürünler Silika Jel (Fluka silica gel 60, partikül boyutu 63-200 μm) yardımıyla kolon koromatografisi ile saflaştırıldı. Sentezlenmiş yeni bileşiklerin erime noktaları Buchi B-540 erime cihazı kullanılarak tayin edildi. Elementel analiz verileri Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series cihazıyla bulundu. Infrared spektrumları (IR) Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR Spektrometresi, ^1H NMR, ^{13}C NMR spektrumları 500 MHz'de CDCl_3 ya da DMSO-d^6 kullanılarak Varian^{UNITY} INOVA cihazında alındı. Kütle spektrumlarının belirlenmesinde ise farklı iyonlaştırma teknikleriyle (APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) ve ESI (Electrospray Ionization)) Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS cihazı kullanıldı.

Hexan, petroleteri, karbon tetraklorür, klorform, diklormetan, metanol, etanol, etilasetat teknik çözücüleri saflaştırılarak kullanılmıştır. Trikloretilen (teknik), 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien (Merck), N,N-dimetilformamid (DMF) (Merck), trietilamin (Et_3N) (Merck), dietileter (Lachema), benzoilperoksit (Merck), NaOH (Merck), Na_2SO_4 (Merck),

7-merkpto-4-metil kumarin (Merck), 4-flortiyofenol (Aldrich), 4-metoksitiyofenol (Merck), 3-metoksitiyofenol (Merck), 2,4,6-trimetilbrnzilmerkaptan (Merck), 3,4-dimetoksitiyofenol (Aldrich), 4-nitrotiyofenol (Merck), 4-bromtiyofenol (Merck), 2,5-diklortiyofenol (Merck), 4-metoksibenzilmerkaptan (Merck), 4-tersiyerbutilmerkaptan (Merck), 4-(4-sulfonilfenil)benzentiyo (Merck).

4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

4.2.1. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten

Trikloretilenin dibenzoilperoksit ile serbest radikaller üzerinden yürüyen dimerizasyonu sonucu 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten (**23**) bileşiği elde edilir. Bunun için 358 ml trikloretilen ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$) iki boyunlu bir balona konup geri soğutucu altında kaynatılırken 11.616 g benzoil peroksit azar azar balona ilave edilir. 96 saat sonra reaksiyona girmeyen trikloretilen normal destilasyonla 87°C 'de alınır. Geriye kalan kaynama noktası yüksek kısma vakum destilasyonu yapılarak 8 mmHg'da 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}_2-\text{CHCl}_2$) elde edilir.

4.3. ÇALIŞMA YÖNTEMLERİ

4.3.1. Genel Çalışma Metodu 1:

Bu metoda göre 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$), organik baz (trietyl amin, 3 ml) ve dimetilformamid (30 ml) varlığında aromatik tiyoller ile oda sıcaklığında reaksiyona sokuldu ve bilinmeyen yeni politiyoeterler sentezlendi. Reaksiyonun oluşumu TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımına klorform ve 100 ml su eklenerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz suyla birkaç kez yıkanıp Na_2SO_4 veya MgSO_4 ile kurutuldu. Çözücünün rotavaporda geri kazanılmasından sonra reaksiyon ürünleri kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

4.3.2. Genel Çalışma Metodu 2:

Bu metoda göre 1,1,3,4,4,4-Heksaklor-1-buten ($\text{Cl}_3\text{C}-\text{CHCl}-\text{CH}=\text{CCl}_2$), organik baz (trietyl amin, 3 ml) ve dimetilformamid (30 ml) varlığında aromatik tiyoller ile oda sıcaklığında reaksiyona sokuldu ve bilinmeyen yeni politiyoeterler sentezlendi. Reaksiyonun oluşumu TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımına klorform ve 100 ml su eklenerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz suyla birkaç kez yıkanıp Na_2SO_4 veya MgSO_4 ile kurutuldu. Çözücünün rotavaporda geri kazanılmasından sonra reaksiyon ürünleri kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

4.3.3. Genel Çalışma Metodu 3:

Bu metoda göre 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ($\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CCl}_2-\text{CH}=\text{CCl}_2$), sodyum hidroksit (1.2 g NaOH, 8ml su) ve etil alkol (30 ml) varlığında aromatik tiyoller ile oda sıcaklığında reaksiyona sokuldu ve bilinmeyen yeni politiyoeterler sentezlendi. Reaksiyonun oluşumu TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımına klorform ve 100 ml su eklenerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz suyla birkaç kez yıkanıp Na_2SO_4 veya MgSO_4 ile kurutuldu. Çözücünün rotavaporda geri kazanılmasından sonra reaksiyon ürünleri kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

4.4. DENEMELER

4.4.1. 1. Deneme : 1,1,4,4-Tetrakis(4-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (2)

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten (0.5 g, 1.9 mmol) ve 4-metoksitiyofenol (1.06 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 2'e göre reaksiyonundan 1,1,4,4-tetrakis (4-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (2) bileşiği sentezlendi.

1,1,4,4-Tetrakis(4-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (2) : Verim 0.38 g (%24); sarı renkli yağ; R_f (CHCl_3): 0.4; IR(KBr, cm^{-1}): 3058 (C-H_{arom}), 2960, 2851 (C-H), 1013, 1229 (C-O), 1588 (C=C); UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 240 \text{ nm}$; ^1H NMR (499.74 MHz, CDCl_3): δ 3.57-3.68 (m, 12H, OCH_3), 6.48 (s, 2H, $>\text{C}=\text{CH}$), 6.57-7.18 (m, 16H, H_{arom}); ^{13}C NMR (125.66 MHz, CDCl_3): δ 116.06, 128.66, 132.21, 158.67 (C_{arom} , CH_{arom}), 138.60, (C_{butad}), 54.24 ($-\text{OCH}_3$); MS (+ESI): m/z 606 (M-H^-), 606 (M); $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{S}_4\text{O}_4$ (M, 606.84); Hesaplanan %C, 63.36; %H, 4.95; %S, 21.12. Bulunan %C, 62.95; %H, 4.27; %S, 21.44

4.4.2. 2. Deneme : 1,1,4,4-Tetrakis(3-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (3)

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten (0.5 g, 1.9 mmol) ve 3-metoksitiyofenol (1.06 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 2'e göre reaksiyonundan 1,1,4,4-tetrakis (3-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (3) bileşiği sentezlendi.

1,1,4,4-Tetrakis(3-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (3) : Verim 0.31 g (%20); sarı renkli yağ; R_f (CHCl_3): 0.35; IR(KBr, cm^{-1}): 3063, 3001, (C-H_{arom}), 2957, 2833 (C-H), 1589 (C=C); UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 242 \text{ nm}$; ^1H NMR (499.74 MHz, CDCl_3): δ 3.53-

3.63 (m, 12H, OCH₃), 6.42 (s, 2H, >C=CH), 6.59-7.12 (m, 16H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 111.69, 112.13, 113.09, 124.05, 128.78, 128.62, 138.61, 154.59, 158.83 (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), 54.20, 54.23 (-OCH₃); MS (+ESI): m/z 606 (M)⁺, 606 (M); C₃₂H₃₀S₄O₄ (M, 606.84); Hesaplanan %C, 63.36; %H, 4.95; %S, 21.12. Bulunan %C, 62.85; %H, 4.52; %S, 21.28

4.4.3. 3. Deneme : 1,1,4,4-Tetrakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien (4)

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten (0.5 g, 1.9 mmol) ve 4-nitrotiyofenol (1.18 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 2'e göre reaksiyonundan 1,1,4,4-tetrakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien (4) bileşiği sentezlendi.

1,1,4,4-Tetrakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien (4) : Verim 0.40 g (%24); kırmızı renkli katı, e.n.: 166,2-167,4°C; R_f (CHCl₃): 0.45; IR(KBr,cm⁻¹): 3094 (C-H_{arom}), 1574, 1340 (N-O), 1595 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 257 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 7.19 (s, 2H, >C=CH), 7.53-8.12 (m, 16H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 122.89, 122.99, 123.16, 123.21, 127.90, 130.28, 130.77, 131.43, 133.52, 138.96, 139.72, 140.03, 140.48, 146.22 (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}); MS (-ESI): m/z 699 (M+Cl)⁻, 666 (M); C₂₈H₁₈S₄O₄N₄ (M, 666.72); Hesaplanan %C, 50.42; %H, 2.72; %S, 19.21; %N, 8.40 Bulunan %C, 49.36; %H, 2.71; %S, 19.26; %N, 8.48

4.4.4. 4. Deneme : 1,1,4,4-Tetrakis(7-sülfanil-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (5)

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten (0.5 g, 1.9 mmol) ve 7-merkapt-4-metil-kumarin (1.46 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 2'e göre reaksiyonundan 1,1,4,4-tetrakis(7-sülfanil-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (5) bileşiği sentezlendi.

1,1,4,4-Tetrakis(7-sülfanil-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (5) : Verim 0.78 g (%40); sarı renkli katı, e.n.: 176,6-177,2°C; R_f (EtAc): 0.50; IR(KBr,cm⁻¹): 3056 (C-H_{arom}), 2980 (C-H), 1734, 1598 (C=O), 1545 (C=C); Floresans Spek: (CHCl₃) λ_{max}(ex): 396.06 , λ_{max}(em): 451.06 nm; UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 257 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 2.32 (s, 12H CH₃) 6.61 (s, 2H, >C=CH), 6.16-6.20 (d, 4H, O=C-CH), 6.87-7.46 (m, 12H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 17.56, (CH₃), 113.99,

114.26, 114.60, 115.27, 118.87, 119.70, 123.05, 123.68, 123.84, 124.12, 124.17, 126.25, 127.25, 136.63, 137.42, 152.50, 158.91, (C_{arom} , CH_{arom} , C_{butad}), MS (+ESI): m/z 815 (M)⁺, 815 (M); $C_{44}H_{30}S_4O_8$ (M , 814.96); Hesaplanan %C, 64.85; %H, 3.71; %S, 15.74. Bulunan %C, 64.40; %H, 3.48; %S, 15.73.

4.4.5. 5. Deneme : 1,1,4,4-Tetrakis(4-tertiyerbütülfenilsülfanil)-1,3-butadien (6)

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten (0.5 g, 1.9 mmol) ve 4-tertiyerbutilbenzentiylol (1.26 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 2'e göre reaksiyonundan 1,1,4,4-tetrakis (4-tertiyerbütülfenilsülfanil)-1,3-butadien (6) bileşiği sentezlendi.

1,1,4,4-Tetrakis(4-tertiyerbütülfenilsülfanil)-1,3-butadien (6) : Verim 0.26 g (%15); sarı renkli yağ; R_f ($CHCl_3$): 0.55; IR(KBr, cm^{-1}): 3079, 3028 ($C-H_{arom}$), 2963 ($C-H$), 1594, ($C=C$); UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max} = 244 nm; 1H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ 1.19-1.32 (m, 36H CH_3) 6.69 (d, 2H, $>C=CH$), 7.08-7.17 (m, 16H, H_{arom}); ^{13}C NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ 30.24, 33.69 ($-C(CH_3)_3$), 124.12, 124.43, 125.09, 129.88, 131.76, 132.19, 137.05, 150.07 (C_{arom} , CH_{arom}), 139.84 (C_{butad}), MS (-ESI): m/z 709 ($M-H$)⁻, 711 (M); $C_{44}H_{54}S_4$ (M , 711.16); Hesaplanan %C, 74.36; %H, 7.60; %S, 18.02. Bulunan %C, 75.08; %H, 7.71; %S, 17.94.

4.4.6. 6. Deneme : 4-Klor-1,1,4-tris(3,4-dimetoksifenilsülfanil) -1,3-butadien (7)

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten (0.5 g, 1.9 mmol) ve 3,4-dimetoksibenzentiylol (1.29 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 2'e göre reaksiyonundan 4-klor-1,1,4-tris (3,4-dimetoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (7) bileşiği sentezlendi.

4-Klor-1,1,4-tris(3,4-dimetoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (7) : Verim 0.40 g (%22); sarı renkli yağ; R_f ($CHCl_3$): 0.45; IR(KBr, cm^{-1}): 3000 ($C-H_{arom}$), 2933 ($C-H$), 1583 ($C=C$), 1264, 1024 ($C-O$); UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max} = 250 nm; 1H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ 3.80-3.81 (m, 9H CH_3) 6.58, 6.70 (s, 2H, $>C=CH$), 6.74-7.19 (m, 9H, H_{arom}); ^{13}C NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ 54.92, 54.97, 54.99 (OCH_3), 110.62, 114.72, 122.83, 124.82, 129.50, 148.90, 149.22, (C_{arom} , CH_{arom} , C_{butad}), MS (-ESI):

m/z 592 (M-H)⁻, 593 (M); C₂₈H₂₉S₃O₆Cl (M, 593.17); Hesaplanan %C, 56.69; %H, 4.93; %S, 16.22. Bulunan %C, 57.18; %H, 4.41; %S, 16.76.

4.4.7. 7. Deneme : 4-Klor-1,1,4-tris(4-florfenilsülfanil)-1,3-butadien (8)

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten (0.5 g, 1.9 mmol) ve 4-florbenzentiylol (0.97 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 2'e göre reaksiyonundan 4-klor-1,1,4-tris (4-florfenilsülfanil)-1,3-butadien (8) bileşiği sentezlendi.

4-Klor-1,1,4-tris(4-florfenilsülfanil)-1,3-butadien (8) : Verim 0.29 g (%20); sarı renkli katı, e.n.: 118,4-119,2°C; R_f (CHCl₃): 0.75; IR(KBr,cm⁻¹): 3093, 3071 (C-H_{arom}), 1589 (C=C), 1220, 1094 (C-F); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 253 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 6.63-6.72 (m, 2H, >C=CH), 6.74-7.40 (m, 12H, H_{arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 114.31, 114.51, 114.68, 114.85, 133.51, 133.58, 137.73, 139.55, 160.39, 162.36. (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), MS (+ESI): m/z 466 (M)⁺, 467 (M); C₂₂H₁₄S₃ClF₃ (M, 466.99); Hesaplanan %C, 56.58; %H, 3.02; %S, 20.60. Bulunan %C, 57.06; %H, 3.22; %S, 19.98.

4.4.8. 8. Deneme : 4-Klor-1,1,4-tris(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien (9) ve (10) 1,1,4,4-tetrakis(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten (0.5 g, 1.9 mmol) ve 4-brombenzentiylol (1.44 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 2'e göre reaksiyonundan 4-klor-1,1,4-tris (4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien (9) ve 1,1,4,4-tetrakis(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien (10) bileşikleri sentezlendi.

4-Klor-1,1,4-tris(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien (9): Verim 0.35 g (%18); sarı renkli katı, e.n.: 231-231,8°C, R_f (Petrol Eteri): 0.65; IR(KBr,cm⁻¹): 3072 (C-H_{arom}), 1560, 1540 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 244 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 6.37, 6.57 (s, 2H, >C=CH), 6.81-7.44 (m, 12H, H_{arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 120.31, 121.34, 121.89, 121.94, 128.58, 129.85, 130.54, 130.75, 130.93, 131.25, 133.21, 138.30. (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), MS (+ESI): m/z 649 (M)⁺, 649 (M);

$C_{22}H_{14}S_3Br_3Cl$ (M, 649.71); Hesaplanan %C, 40.67; %H, 2.17; %S, 14.81. Bulunan %C, 41.12; %H, 2.36; %S, 15.23

1,1,4,4-Tetrakis(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien (10): Verim 0.40 g (%21); sarı renkli katı, e.n.: 248-248,6°C; Rf (Petrol Eteri): 0.50; IR(KBr,cm⁻¹): 3077, 3010 (C-H_{arom}), 1564 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 242 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 6.20 (s, 2H, >C=CH), 6.70-7.75 (m, 16H, H_{arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 120.65, 120.79, 121.38, 121.49, 121.82, 130.22, 130.83, 131.00, 131.40, 132.78, 133.92, 140.04. (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), MS (+ESI): m/z 803 (M+H)⁺, 802 (M); C₂₈H₁₈S₄Br₄ (M, 802.32); Hesaplanan %C, 41.91; %H, 2.26; %S, 15.99. Bulunan %C, 42.23; %H, 2.51; %S, 16.37.

4.4.9. 9. Deneme : 2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien (12) ve 3-klor-1,1,2,4,4-pentakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien (13)

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien (0.5 g, 1.9 mmol) ve 4-nitrotiyofenol (1.18 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan, 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien (12) ve 3-klor-1,1,2,4,4-pentakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien (13) bileşikleri sentezlendi.

2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien (12) : Verim 0.38 g (%23); kırmızı renkli katı, e.n.: 260°C; Rf (CHCl₃): 0.45; IR(KBr,cm⁻¹): 3096 (C-H_{arom}), 1596 (C=C), 1575, 1339 (N-O); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 254 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ : 7.19-8.20 (m, 16H, H_{arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 124.06, 124.23, 124.40, 130.45, 131.15, 131.83, 140.96, 141.93. (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), MS (+ESI): m/z 734 (M)⁺, 734 (M); C₂₈H₁₆S₄O₈Cl₂N₄ (M, 733.92); Hesaplanan %C, 45.71; %H, 2.17; %S, 17.41; %N, 7.61. Bulunan %C, 47.36; %H, 3.71; %S, 17.54; %N, 7.80

3-Klor-1,1,2,4,4-pentakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien (13): Verim 0.38 g (%23); kırmızı renkli katı, e.n.: 224,225,2°C; Rf (CHCl₃): 0.30; IR(KBr,cm⁻¹): 3098 (C-H_{arom}), 1597 (C=C), 1577, 1341 (N-O); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 255 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ :7.18-8.08 (m, 20H, H_{arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 125.86,

125.96, 126.81, 127.68, 128.19, 128.94, 129.46, 129.80, 130.42, 131.99, 141.45. (C_{arom} , CH_{arom} , C_{butad}), MS (+ESI): m/z 854 ($M+H$)⁺, 853 (M); $C_{34}H_{20}N_5S_5O_{10}Cl$ (M, 854.33); Hesaplanan %C, 47.80; %H, 2.36; %S, 18.77; %N, 8.20. Bulunan %C, 47.44; %H, 2.55; %S, 18.34; %N, 7.92

4.4.10. 10. Deneme : 2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(3,4-dimetoksifenilsulfonyl)-1,3-butadien (14)

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien (0.5 g, 1.9 mmol) ve 4-tertiyerbutilbenzentiylol (1.29 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(3,4-dimetoksifenilsulfonyl)-1,3-butadien (14) bileşiği sentezlendi.

2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(3,4-dimetoksifenilsulfonyl)-1,3-butadien (14) : Verim 0.21 g (%12); sarı renkli yağ, R_f ($CHCl_3$): 0.55; IR(KBr, cm^{-1}): 3093, 3071 ($C-H_{arom}$), 2958 ($C-H$), 1587 ($C=C$); UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max} = 248 nm; 1H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ 3.80- (s, 24H CH_3), 6.64-6.86 (m, 12H, H_{arom}); ^{13}C NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ 54.93 (OCH_3), 110.45, 116.99, 123.73, 125.03, 127.92, 133.68, 148.22, 149.68., (C_{arom} , CH_{arom} , C_{butad}), MS (-ESI): m/z 760 ($M-Cl$)⁻, 795 (M); $C_{36}H_{36}S_4O_8Cl_2$ (M, 795.83); Hesaplanan %C, 54.33; %H, 4.56; %S, 16.12. Bulunan %C, 54.81; %H, 4.63; %S, 16.58.

4.4.11. 11. Deneme : 2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(7-sülfanil-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (15)

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien (0.5 g, 1.9 mmol) ve 7-merkapt-4-metil-kumarin (1.46 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(7-sülfanil-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (15) bileşiği sentezlendi.

2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(7-sülfanil-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (15) : Verim 0.88 g (%45); sarı renkli katı, e.n.: 196.4-198°C; R_f (EtAc): 0.5; IR(KBr, cm^{-1}): 3071 ($C-H_{arom}$), 2921, 2925, 2851 ($C-H$), 1723, 1599 ($C=O$), 1545 ($C=C$), 1173 ($C-O$); UV-Vis ($CHCl_3$): λ_{max} = 336, 240 nm; 1H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ 2.34 (s, 12H

CH₃), 6.18 (s, 4H, O=C-CH), 7.18-7.47 (m, 12H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 17.57, (CH₃), 113.99, 114.26, 114.60, 115.27, 118.89, 119.71, 123.05, 123.67, 123.83, 124.11, 124.17, 126.25, 127.25, 136.64, 137.43, 152.50, 158.91 (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), MS (+ESI): m/z 883 (M)⁺, 883 (M); C₄₄H₂₈S₄O₈Cl₂ (M, 883.85); Hesaplanan %C, 59.79; %H, 3.17; %S, 14.49. Bulunan %C, 60.40; %H, 3.45; %S, 14.77.

4.4.12. 12. Deneme : 2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (16)

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien (0.5 g, 1.9 mmol) ve 4-metoksitiyofenol (1.06 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 1,1,4,4-tetrakis (4-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (16) bileşiği sentezlendi.

2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (16) : Verim 0.32 g (%21); sarı renkli yağ; *R_f* (CHCl₃): 0.4; IR(KBr, cm⁻¹): 3063, 3000 (C-H_{arom}), 2957, 2936 (C-H), 1041, 1231 (C-O), 1589 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 266 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 3.57-3.68 (m, 12H, OCH₃), 6.66-7.19 (m, 16H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 112.42, 113.06, 124.56, 128.70, 158.78 (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), 54.27, 54.33, 54.35, 54.39, 54.41 (-OCH₃); MS (+ESI): m/z 698 (M+Na)⁺, 675 (M); C₃₂H₂₈S₄O₄Cl₂ (M, 675.23); Hesaplanan %C, 56.87; %H, 4.14; %S, 18.95. Bulunan %C, 55.96; %H, 4.08; %S, 18.23

4.4.13. 13. Deneme : 2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(3-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (17)

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien (0.5 g, 1.9 mmol) ve 3-metoksitiyofenol (1.06 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 1,1,4,4-tetrakis (3-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (17) bileşiği sentezlendi.

2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(3-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (17) : Verim 0.42 g (%27); sarı renkli yağ; *R_f* (CHCl₃): 0.4; IR(KBr, cm⁻¹): 3093, 3071 (C-H_{arom}), 2958

(C-H), 1095, 1271 (C-O), 1587 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ = 247 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 3.53-3.63 (m, 12H, OCH₃), 6.59-7.12 (m, 16H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 113.11, 113.64, 116.06, 124.06, 128.64, 134.31, 138.60, 158.63 (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), 54.20, 54.27 (-OCH₃); MS (+ESI): m/z 676 (M+H)⁺, 675 (M); C₃₂H₂₈S₄O₄Cl₂ (M, 675.23); Hesaplanan %C, 56.87; %H, 4.14; %S, 18.95. Bulunan %C, 57.11; %H, 4.28; %S, 18.64

4.4.14. 14. Deneme : 2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-tertiyerbütilfenilsülfanil)-1,3-butadien (18) ve 1,2,3-triklor-1,4,4-tris(4-tertiyerbütilfenilsülfanil)- 1,3-butadien (19)

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien (0.5 g, 1.9 mmol) ve 4-tertiyerbütilbenzentiylol (1.26 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-tertiyerbütilfenilsülfanil)-1,3-butadien (18) ve 1,2,3-triklor-1,4,4-tris(4-tertiyerbütilfenilsülfanil)-1,2,3-triklor-1,3-butadien (19)

2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-tertiyerbütilfenilsülfanil)-1,3-butadien (18): Verim 0.29 g (%17); sarı renkli yağ; R_f (CHCl₃): 0.8; IR(KBr, cm⁻¹): 3077, 3025 (C-H_{arom}), 2962 (C-H), 1594 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ = 242 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 1.19-1.28 (m, 36H CH₃) 7.00-7.50 (m, 16H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 28.65, 29.02, 36.92 (CH₃, C-CH₃), 126.04, 126.14, 126.58, 132.03, 132.05, 132.40, 133.25, 134.92, 136.16, 139.88, 151.95 (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}) MS (+ESI): m/z 801 (M+Na-H)⁺, 780 (M); C₄₄H₅₂S₄Cl₂ (M, 780.05); Hesaplanan %C, 67.75 %H, 6.72; %S, 16.44. Bulunan %C, 67.91; %H, 6.32; %S, 16.54.

1,2,3-Triklor-1,4,4-tris(4-tertiyerbütülfenilsülfanil)-1,2,3-triklor-1,3-butadien (19): Verim 0.22 g (%13); sarı renkli yağ; R_f (CHCl_3): 0.70; IR(KBr, cm^{-1}): 3080, 3055 (C-H_{arom}), 2962 (C-H), 1572 (C=C); UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 250 \text{ nm}$; ^1H NMR (499.74 MHz, CDCl_3): δ 1.22-1.24 (m, 27H CH_3) 7.18-7.33 (s, 12H, H_{Arom}); ^{13}C NMR (125.66 MHz, CDCl_3): δ 30.18, 30.21 (CH_3 , C-CH_3), 124.82, 125.05, 125.27, 130.70, 132.12, 152.21 (C_{arom} , CH_{arom} , C_{butad}), MS (+ESI): m/z 648 (M-H^+), 650 (M); $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{S}_3\text{Cl}_3$ (M, 650.23); Hesaplanan %C, 62.80 %H, 6.05; %S, 14.79. Bulunan %C, 62.76; %H, 6.39; %S, 15.23

4.4.15. 15. Deneme : 2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(2,4,6-trimetilfenilsülfanil)-1,3-butadien (20)

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien (0.5 g, 1.9 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzentiyoil (1.26 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(2,4,6-trimetilfenilsülfanil)-1,3-butadien (20) bileşiği sentezlendi.

2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(2,4,6-trimetilfenilsülfanil)-1,3-butadien (20) : Verim 0.54 g (%31); sarı renkli yağ; R_f (Petrol Eteri): 0.60; IR(KBr, cm^{-1}): 3073, 3027 (C-H_{arom}), 2953 (C-H), 1595 (C=C); UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 247 \text{ nm}$; ^1H NMR (499.74 MHz, CDCl_3): δ 2.27-2.32 (m, 36H CH_3), 3.97 (s, 8H SCH_2) 6.87-6.91 (s, 8H, H_{Arom}); ^{13}C NMR (125.66 MHz, CDCl_3): δ 20.13, 21.33, 39.02 (CH_3), 129.33, 129.46, 130.28, 137.37, 137.59, 137.66 (C_{arom} , CH_{arom} , C_{butad}) MS (+ESI): m/z 803 (M+Na^+), 780 (M); $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{S}_4\text{Cl}_2$ (M, 780.05); Hesaplanan %C, 67.75 %H, 6.72; %S, 16.44. Bulunan %C, 67.86; %H, 6.46; %S, 15.83

4.4.16. 16. Deneme : 2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien (21) ve 1,2,3,4,4-pentaklor-mono(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien (22)

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien (0.5 g, 1.9 mmol) ve 4-brombenzentiyoil (1.44 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien (21) ve 1,2,3,4,4-pentaklor-mono(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien (22) bileşikler sentezlendi.

2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien (21) : Verim 0.62 g (%32); sarı renkli katı, e.n.: 135,2-136°C; R_f (Petrol Eteri): 0.55; IR(KBr, cm^{-1}): 3075, 3008 (C-H_{arom}), 1562 (C=C); UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$; ^1H NMR (499.74 MHz,

CDCl₃): δ 6.90-7.34(m, 16H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 120.98, 121.70, 124.78, 125.14, 129.85, 130.82, 131.14, 141.36. (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), MS (-ESI): m/z 800 (M-2Cl)⁻, 871 (M); C₂₈H₁₆Br₄Cl₂S₄ (M, 871.21); Hesaplanan %C, 38.60 %H, 1.85; %S, 14.72. Bulunan %C, 37.96; %H, 1.98; %S, 15.13

1,2,3,4,4- Pentaklor-mono(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien (22) : Verim 0.21 g (%11); kırmızı renkli katı, e.n.: 177-177,8°C; R_f (Petrol Eteri): 0.7; IR(KBr,cm⁻¹): 3079 (C-H_{arom}), 1568 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 259 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 6.77-7.35 (m, 16H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 120.52, 121.33, 121.88, 128.38, 129.85, 130.74, 130.87, 130.93, 131.20, 138.29.. (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), MS (+ESI): m/z 413 (M)⁺, 413 (M); C₁₀H₄BrCl₅S₁ (M, 413.3); Hesaplanan %C, 29.06 %H, 0.98; %S, 7.76. Bulunan %C, 29.92; %H, 1.12; %S, 7.32

4.4.17. 17. Deneme : 2-Klor-1,1,3,4,4-pentakis(4-florfenilsülfanil)-1,3-butadien (23)

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien (0.5 g, 1.9 mmol) ve 4-florbenzentiyoil (0.97 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 2-klor-1,1,3,4,4-pentakis (4-florfenilsülfanil)-1,3-butadien (23) bileşiği sentezlendi.

2-Klor-1,1,3,4,4-pentakis(4-florfenilsülfanil)-1,3-butadien (23) : Verim 0.34 g (%23); sarı renkli yağ, R_f (CHCl₃): 0.7; IR(KBr,cm⁻¹): 3096, 3069 (C-H_{arom}), 1589 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 242 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 6.84-7.13(m, 20H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 114.31, 114.51, 114.68, 114.85, 133.51, 133.58, 137.73, 139.55, 160.39, 162.36. (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), MS (+ESI): m/z 719 (M)⁺, 719 (M); C₃₄H₂₀F₅ClS₅ (M, 719.29); Hesaplanan %C, 56.77; %H, 2.80; %S, 22.29. Bulunan %C, 57.12; %H, 3.08; %S, 22.46

4.4.18. 18. Deneme : 1,1,2,4-(4-Metoksibenzilsülfanil)-1-buten-3-in (25)

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten (1g, 3.8 mmol) ve 4-metoksibenzilmerkaptan (0.59 g, 3.8 mmol) genel çalışma metodu 3'e göre reaksiyonundan 1,1,2,4-tetra(4-metoksibenzilsülfanil)-1-buten-3-in (25) bileşiği sentezlendi.

1,1,2,4-Tetra(4-metoksibenzilsülfanil)-1-buten-3-in (25): Verim 0.54 g (%34); kırmızı renkli yağ; R_f (CHCl₃): 0.8; IR(KBr,cm⁻¹): 3000 (CH_{arom}), 2955, 2836 (C-H), 2150

(C≡C), 1610 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ = 241 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ : 3.37 (s, 12H, -OCH₃), 3.71-4.18(m, 8H, SCH₂), 6.70-7.31(m, 16H, H_{arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ : 55.82 (-OCH₃), 87.50, 94.74 (C≡C) (121.48, 125.07 126.86, 126.90 128.89 128.98, 130.83, 131.17, 138.21, 159.32, 159.69 (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), MS (+ESI): m/z 683 (M+Na)⁺, 660 (M); C₃₆H₃₆O₄S₄ (M, 660.93); Hesaplanan %C, 65.42; %H, 5.49; %S, 19.41. Bulunan %C, 65.82; %H, 5.63; %S, 19.86

4.4.19. 19. Deneme : 3,4-Diklor-1,1,4-tri(2,5-diklorfenilsüfanil)-1,3-butadien (26) ve 3,4,4-triklor-1,1-di(2,5-diklorfenilsüfanil)-1,3-butadien (27)

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten (1g, 3.8 mmol) ve 2,5-diklorsibenzentiylol (0.68 g, 3.8 mmol) genel çalışma metodu 3'e göre reaksiyonundan 3,4-diklor-1,1,4-tri(2,5-diklorfenilsüfanil)-1,3-butadien (**26**) ve 3,4,4-triklor-1,1-di(2,5-diklorfenilsüfanil)-1,3-butadien (**27**) bileşikleri sentezlendi

3,4-Diklor-1,1,4-tri(2,5-diklorfenilsüfanil)-1,3-butadien (26): Verim 0.43 g (%26); sarı renkli katı, e.n.: 175-176°C; R_f (CHCl₃): 0.75; IR(KBr,cm⁻¹): 3083, 3024 (C-H_{arom}), 1566 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ = 254 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 6.78 (s, H, >C=CH), 7.12-7.42(m, 9H, H_{arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 122.25, 123.46, 144.08, 146.11, 128.51, 129.21, 129.71, 129.76, 129.87, 129.93, 131.45, 131.56, 132.12, 132.14, 134.26, 134.29, 134.33, 135.61, 135.63. (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), MS (+ESI): m/z 655 (M+H)⁺, 654(M); C₂₂H₁₀S₃Cl₈ (M, 654.13); Hesaplanan %C,40.39; %H, 1.54; %S, 14.71. Bulunan %C, 40.83; %H, 1.72; %S, 14,35

3,4,4-Triklor-1,1-di(2,5-diklorfenilsüfanil)-1,3-butadien (27): Verim 0.30 g (%18); kırmızı renkli yağ, R_f (CHCl₃): 0.65; IR(KBr,cm⁻¹): 3081 (C-H_{arom}), 1566 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ = 260 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 6.79-7.44 (m, 7H, >C=CH, H_{arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 125.68, 128.46, 128.66, 129.01, 129.53, 129.91, 131.58, 132.35, 133,08, 134.28, 135.56. (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), MS (+ESI): m/z 533 (M+Na)⁺, 511(M); C₁₆H₇S₂Cl₇ (M, 511.53); Hesaplanan %C, 37.57; %H, 1.38; %S, 12.54. Bulunan %C, 37.91; %H, 1,45; %S, 12,68

4.4.20. 20. Deneme : 3-Klor-1,1,4-tri(4-tertiyerbutilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (28)

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten (0.5g, 1.9 mmol) ve 4-tertiyerbutilbenzilmerkaptan (1.03 g, 5.7 mmol) genel çalışma metodu 3'e göre reaksiyonundan 3-klor-1,1,4-tri(4-tertiyerbutilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (28) bileşiği sentezlendi

3-Klor-1,1,4-tri(4-tertiyerbutilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (28): Verim 0.49 g (%32); kırmızı renkli yağ; R_f (Petrol Eteri): 0.8; IR(KBr, cm^{-1}): 3026, 2982 (C-H_{arom}), 2962, 2905, 2868 (C-H), 1514 (C=C); UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 241 \text{ nm}$; ^1H NMR (499.74 MHz, CDCl_3): δ 1.21-1.23 (m, 27H, CH_3), 3.51-3.97 (m, 6H, SCH_2), 6.15 (s, H, $>\text{C=CH}$), 7.08-7.26(m, 12H, H_{arom}); ^{13}C NMR (125.66 MHz, CDCl_3): δ 30.30 (CH_3), 37.28, 37.30, 41.96 (S-CH_2) 123.57, 123.66, 124.37, 124.41, 124.44, 124.46, 124.55, 124.57, 127.64, 127.73, 127.75, 128.07, 128.09, 132.20, 132.83, 133.20, 149.30, 149.44, 149.45. (C_{arom} , CH_{arom} , C_{butad}), MS (+ESI): m/z 680 ($\text{M}+\text{Na}^+$), 657 (M); $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{S}_3\text{Cl}_2$ (M, 657.86); Hesaplanan %C, 67.55; %H, 7.05; %S, 14.62. Bulunan %C, 67.23; %H, 7.24; %S, 14.40

4.4.21. 21. Deneme : 3-Klor-1,1,4-tri(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (29) 3-klor-1,1,4,4-tetra(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (30)

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten (1g, 3.8 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzilsülfanil (1.77 g, 11.4 mmol) genel çalışma metodu 3'e göre reaksiyonundan 3-klor-1,1,4-tri(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (29) ve 3-klor-1,1,4,4-tetra(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (30) bileşikleri sentezlendi

3-Klor-1,1,4-tri(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (29): Verim 0.78 g (%28); kırmızı renkli yağ; R_f (Petrol Eteri): 0.6; IR(KBr, cm^{-1}): 2959, 2923, 2866 (C-H), 1579 (C=C); UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 244 \text{ nm}$; ^1H NMR (499.74 MHz, CDCl_3): δ 2.16-2.36 (m, 27H, CH_3), 4.02-4.18 (m, 6H, SCH_2), 6.18 (s, H, $>\text{C=CH}$), 6.72-6.80(m, 6H, H_{arom}); ^{13}C NMR (125.66 MHz, CDCl_3): δ 18.65, 19.29 (CH_3), 33.16, 37.43 (S-CH_2) 104.34, 119.27, 119.44, 125.07, 127.31, 127.88, 136.30, 136.50 (C_{arom} , CH_{arom} , C_{butad}),

MS (+ESI): m/z 617 ($M+H$)⁺, 616 (M); C₃₄H₄₀Cl₂S₃ (M, 615.78); Hesaplanan %C, 66.32; %H, 6.55; %S, 15.62. Bulunan %C, 66.62; %H, 6.86; %S, 16,08

3-Klor-1,1,4,4-tetra(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (30): Verim 0.72 g (%23); kırmızı renkli yağ; R_f (Petrol Eteri): 0.7; IR(KBr,cm⁻¹): 3061 (C-H_{arom}), 2955, 2920, 2859 (C-H), 1514 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 252 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 2.15-2.31 (m, 36H, CH₃), 4.05-4.14 (m, 8H, SCH₂), 6.17 (s, H, >C=CH), 6.74-6.78(m, 8H, H_{arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 18.72, 21.67 (CH₃), 28.68 (S-CH₂), 114.69, 120.31, 120.52, 121.33, 128.38, 130.74, 131.20, 133.20, 134.71, 138.29 (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), MS (+ESI): m/z 747 ($M+H$)⁺, 746 (M); C₄₄H₅₃S₄Cl (M, 745.60); Hesaplanan %C, 70.88; %H, 7.16; %S, 17.20 Bulunan %C, 70.26; %H, 7.12; %S, 16,90

**4.4.22. 22. Deneme : 2-Klor-1,1,4-tri(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1-buten-3-in (31)
3,4,4-triklor-1,1-di(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (32)**

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten (1g, 3.8 mmol) ve 2,4,6-trimetilbenzilsülfanil (0.59 g, 3.8 mmol) genel çalışma metodu 3'e göre reaksiyonundan 2-klor-1,1,4-tri(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1-buten-3-in (31) ve 3,4,4-triklor-1,1-di(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (32) bileşikleri sentezlendi

2-Klor-1,1,4-tri(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1-buten-3-in (31): Verim 0.38 g (%24); kırmızı renkli yağ; R_f (Petrol Eteri): 0.8 IR(KBr,cm⁻¹): 2921 (C-H), 2142 (C≡C), 1612 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 251 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 2.14-2.33 (m, 27H, CH₃), 3.97-4.14 (m, 6H, SCH₂), 6.71-6.76(m, 6H, H_{arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 30.30 (CH₃), 28.68, 30.39, 30.90 (S-CH₂), 87.58, 89.78 (C≡C) 123.27, 125.07, 125.68, 126.60, 127.29, 128.05, 128.16, 135.97, 136.22, 136.26, 136.34, 136.46, 144.76 (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), MS (+ESI): m/z 579 (M)⁺, 579 (M); C₃₄H₃₉S₃Cl (M, 579.32); Hesaplanan%C, 70.49; %H, 6.79; %S, 16.60 Bulunan %C, 69.86; %H, 6.55; %S, 16,82

3,4,4-Triklor-1,1-di(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (32): Verim 0.32 g (%20); kırmızı renkli yağ; R_f (Petrol Eteri): 0.75; IR(KBr,cm⁻¹): 2954 (C-H), 1611 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 244 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 2.15-2.31 (m, 18H,

CH₃), 4.05-4.10 (m, 4H, SCH₂), 6.71-6.78(m, 4H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 30.30 (CH₃), 26.85, 31.31 (S-CH₂), 102.47, 123.23, 126.24, 126.34, 134.45, 134.52, 134.64, 142.92 (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}), MS (+ESI): m/z 487 (M+H)⁺, 486 (M); C₂₄H₂₇S₂Cl₃ (M, 485.96); Hesaplanan %C, 59.32; %H, 5.60; %S, 13.20 Bulunan %C, 59.86; %H, 5.82; %S, 13,62

4.4.23. 23.Deneme: 4((3,4,4-Triklor-1-buten-3in)4'(1,3,4,4-tetraklor-1-3-butadien) sulfonilfenil) (33)

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten (0.75g, 2.85 mmol) ve 4-(4-sulfonilfenil)benzentiyoil (0.62 g, 2.85 mmol) genel çalışma metodu 3'e göre reaksiyonundan 4((3,4,4-triklor-1-buten-3in)4'(1,3,4,4-tetraklor-1-3-butadien)sulfonilfenil) (33) bileşiği sentezlendi

1,1,2-Triklor-4-mono(1,1,2,4-tetraklor-4-(4-sulfonilfenilbenzen2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1-buten-3-in (33) : Verim 0.49 g (%36); sarı renkli yağ; *R_f* (Petrol Eteri): 0.65; IR(KBr,cm⁻¹): 3023 (C-H_{arom}), 2146 (C≡C), 1592 (C=C); UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} = 306, 234 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 6.53 (s, 1H, >C=CH), 7.17-7.43(m, 4H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 85.34, 87.15(C≡C), 111.67, 120.31, 123.20, 126.09, 127.03, 132.15, 133.14, 136.06, 139.43, MS (+ESI): m/z 589 (M+4H+Na)⁺, 562 (M); C₂₀H₉S₂Cl₇ (M, 561.59); Hesaplanan %C, 42.77; %H, 1.62; %S, 11.42 Bulunan %C, 42.36; %H, 1,52; %S, 11.68

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada amaçlandığı gibi polihalojenli buten ve butadien başlangıç maddelerinin S-nükleofilleri ile reaksiyonlarından bilinmeyen yeni S-substitüte butadien ve butenin yapısındaki bileşikler sentezlendi. Çalışmanın ilk aşamasında 1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten (**24**) sentezlenerek bu bileşik başlangıç maddeleri olarak kullanıldı.

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien'in (**11**) ve 1,1,3,4,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1**) dimetilformamid ve organik baz varlığındaki –S nükleofillerle olan reaksiyonundan **2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10** bileşikleri sentezlendi. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien'in (**11**) dimetilforamid ve organik baz varlığındaki S-nükleofillerle olan reaksiyonundan **12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 ve 23** bileşikleri sentezlendi. Etanol ve sodyum hidroksit varlığında, 1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**24**) ile -S nükleofillerle olan reaksiyonundan ise **25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları; mikro analiz, FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS, spektroskopi yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ve 4-metoksitiyofenol'ün reaksiyonundan elde edilen 1,1,4,4-tetrakis(4-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (**2**) bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) NMR spektrumu incelendiğinde vinil protonları $\delta = 6.48$ ppm'de singlet göstermiştir. Sentezlenen bileşiğin kütlesi beklendiği gibi m/z 606 olarak görüldü.

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ve 3-metoksitiyofenol'ün reaksiyonundan elde edilen 1,1,4,4-tetrakis(3-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien (**3**) bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) NMR spektrumu incelendiğinde metoksi grubu 3.57-3.68 ppm'de multiplet, vinil protonları $\delta = 6.81$ ppm'de singlet göstermiştir. Sentezlenen bileşiğin FTIR spektroskopisinde aromatik hidrojenler $3063, 3001\text{cm}^{-1}$ ve C-H grubu $2957, 2833\text{cm}^{-1}$ de görüldü.

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ve 4-nitrotiyofenol'ün reaksiyondan elde edilen 1,1,4,4-tetrakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien (**4**) bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) NMR spektrumu incelendiğinde NO_2 grubunun etkisi ile aromatik hidrojenlerinin sola kaydığı görülmüştür. $\delta = 7.53-8.12$ ppm'de multiplet olarak görülmüştür.

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ve 7-merkapt-4-metil-kumarin'in reaksiyonundan elde edilen 1,1,4,4-tetrakis(7-sülfanil-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (**5**) bileşiğinin FTIR spektrumunda C=O bağına ait gerilme $1734-1598\text{cm}^{-1}$ de görüldü. Yine ^1H NMR

(CDCl₃) spektrumu incelendiğinde lakton halkasında ki vinil grubunun $\delta = 6.16-6.20$ ppm'de dublet olarak görüldü.

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ve 4-t-butilbenzentiyl'ün reaksiyonundan elde edilen 1,1,4,4-tetrakis(4-t-bütilfenilsülfanil)-1,3-butadien **(6)** bileşiğinin yapısını aydınlatılması için yapılan MS analizi neticesinde $m/z = 709$ piki yapıdan bir adet Hidrojen atomunun koparak iyonlaştığını (M-H) göstermiştir.

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ve 3,4-dimetoksibenzentiyl'ün reaksiyonundan elde edilen 4-klor-1,1,4-tris(3,4-dimetoksifenilsülfanil)-1,3-butadien **(7)** bileşiğinin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde butadien üzerindeki vinil hidrojenleri $\delta = 6.58, 6.70$ ppm'de singlet olarak görülmüş yine MS spektroskopisinde yapının mol piki $m/z = 592$ yapıdan bir hidrojenin koparak iyonlaştığını göstermiştir.

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ve 4-florbenzentiyl'ün reaksiyonundan elde edilen 4-klor-1,1,4-tris(4-florfenilsülfanil)-1,3-butadien **(8)** bileşiğinin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde flor grubunun etkisinin NO₂ kadar olmadığını $\delta = 6.74-7.40$ ppm'de multipler olduğu görüldü.

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ve 4-brombenzentiyl'ün reaksiyonundan elde edilen 4-klor-1,1,4-tris(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien **(9)** bileşiğinin MS spektroskopisi incelendiğinde $m/z = 649$ olduğu ve yapının direk olarak iyonlaştığı görüldü. FTIR spektrumunda 3071 cm⁻¹ yapıdaki aromatik gruplardaki hidrojenlerin verdiği gerilme değeri görüldü, yine bu reaksiyon neticesinde elde edilen 1,1,4,4-tetrakis(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien **(10)** bileşiğinin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde vinil protonlarının $\delta = 6.55-6.57$ ppm'de dublet, aromatik protonları ise $\delta = 6.81-7.44$ ppm'de multipler olarak görüldü.

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ve 4-nitrotiyofenol'ün reaksiyonundan elde edilen 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien **(12)** bileşiğinin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde NO₂ gruplarının etkisi neticesinde aromatik protonlar $\delta = 7.19-8.20$ ppm'e kadar kaydığı görüldü. Yapının kütle spektroskopisi incelendiğinde ($m/z = 734$) yapının direk olarak iyonlaştığı görüldü. Yine aynı reaksiyon sonucu oluşan 3-klor-1,1,2,4,4-pentaklis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien **(13)** bileşiğinin FTIR spektroskopisinde aromatik hidrojenlerin verdiği gerilmenin 3098 cm⁻¹ olduğu görüldü. Yapının kütle spektroskopisi incelendiğinde ($m/z = 854$) yapının hidrojen alarak iyonlaştığı gözlemlendi.

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ve 4-t-butilbenzentiylol'ün reaksiyonundan elde edilen 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(3,4-dimetoksifenilsulfonil)-1,3-butadien **(14)** bileşiğinin FTIR spektrumu incelendiğinde 3093, 3071 cm^{-1} de aromatik gruba ait hidrojenlerin gerilmesi gözlemlendi 1958 cm^{-1} de ise tersiyer butil grubu üzerindeki metil gruplarının hidrojenlerinin gerilmesi gözlemlendi.

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ve 7-merkapt-4-metil-kumarin'in reaksiyonundan elde edilen 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(7-sülfanil-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien **(15)** bileşinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde lakton halkasındaki vinil hidrojeni $\delta=6.18$ ppm'de singlet olarak görüldü. FTIR spektrumunda karbonil grubu 1723 cm^{-1} 'de görüldü. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ve 4-metoksitiyofenol'ün reaksiyonundan elde edilen 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien **(16)** bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde metoksi gruplarının protonları $\delta=3.68$ ppm'de görüldü. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ve 3-metoksitiyofenol'ün reaksiyonundan elde edilen 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(3-metoksifenilsülfanil)-1,3-butadien **(17)** bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde metoksi gruplarının protonları $\delta=3.53-3.63$ ppm'de multipler olarak görüldü, yine yapının kütle spektroskopisi incelendiğinde yapının ($m/z=676$) hidrojen alarak iyonlaştığı görüldü. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ve 4-tersiyerbutilbenzentiylol'ün reaksiyonundan elde edilen 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-t-bütilfenilsülfanil)-1,3-butadien **(18)** bileşiğinin . FTIR spektrumunda aromatik hidrojenlerinin 3077, 3025 cm^{-1} 'de tersiyer bütil gruplarındaki metillerde bulunan hidrojenlerin gerilmeleri ise 2962 cm^{-1} 'de görüldü.

Aynı bileşiklerin reaksiyonunda elde edilen bir diğer bileşik olan 1,2,3-triklor-1,4,4-tris(4-t-bütilfenilsülfanil)-1,2,3-triklor-1,3-butadien **(19)** bileşiğinin kütle spektroskopisi neticesinde yapının hidrojen vererek iyonlaştığı ve molpikinin $m/z=648$ olduğu görüldü. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ve 2,4,6-trimetilbenzentiylol'ün reaksiyonundan elde edilen 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(2,4,6-trimetilfenilsülfanil)-1,3-butadien **(20)** bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde S- CH_2 grubu protonları $\delta=3.97$ ppm'de görüldü.

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ve 4-brombenzentiylol'ün 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien **(21)** ve 1,2,3,4,4-pentaklor-mono(4-bromfenilsülfanil)-1,3-butadien **(22)** bileşikleri sentezlendi. **(21)** nolu bileşiğin kütle

spektrumu incelendiğinde yapının 2 klor koparak iyonlaştığı ($m/z=800$) (**22**) numaralı bileşiğin ise direk olarak ($m/z=413$) iyonlaştığı görüldü.

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ve 4-florbenzentiyl'ün reaksiyonundan elde edilen 2-klor-1,1,3,4,4-pentakis(4-florfenilsülfanil)-1,3-butadien (**23**) bileşiğinin FTIR spektrumu incelendiğinde aromatik hidrojenlerin 3096, 3069 cm^{-1} gerilme gösterdiği görüldü.

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ve 4-metoksibenzilmerkaptan'ın reaksiyonundan elde edilen 1,1,2,4-tetra(4-metoksibenzilsülfanil)-1-buten-3-in (**25**) bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde S-CH_2 grubu protonları $\delta=3.71\text{-}4.18$ ppm'de görüldü.

1,1,3,3,4,4-hekzaklor-1-buten ve 2,5-diklorbenzentiyl'ün reaksiyonundan elde edilen 3,4-diklor-1,1,4-tri(2,5-diklorfenilsüfani)-1,3-butadien (**26**) bileşiğinin kütle spektroskopisi incelendiğinde yapının ($m/z=655$) hidrojen alarak iyonlaştığı görüldü. Yine aynı reaksiyon sonucu oluşan 3,4,4-triklor-1,1-di(2,5-diklorfenilsüfani)-1,3-butadien (**27**) bileşiğinin FTIR spektroskopisi sonucunda aromatik gruplara ait hidrojenlerin gerilmesinin 3081cm^{-1} olduğu görüldü. Yine bu yapının iyonlaşması sonucunda yapıya sodyum bağlandığı görüldü. ($m/z=533$)

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ve 4-t-butilbenzilmerkaptan'ın reaksiyonundan elde edilen 3-klor-1,1,4-tri(4-t-butilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (**28**) bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde S-CH_2 grubu protonları $\delta=3.51\text{-}3.97$ ppm'de görüldü.

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ve 2,4,6-trimetilbenzilsülfanil'in reaksiyonundan elde edilen 3-klor-1,1,4-tri(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (**29**) bileşiğinin kütle spektroskopisi incelendiğinde yapının iyonlaşırken bir hidrojen aldığı ($m/z=617$) görüldü. Yine aynı reaksiyon sonucu elde edilen 3-klor-1,1,4,4-tetra(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (**30**) bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde metil grupları $\delta=2.15\text{-}2.31$ ppm'de multipler olarak görüldü.

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ve 2,4,6-trimetilbenzilsülfanil'in reaksiyonundan elde edilen 2-klor-1,1,4-tri(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1-buten-3-in (**31**) bileşiğinin FTIR spektroskopisi incelendiğinde yapıdaki karbon karbon 3'lü bağına ait gerilmenin 2142cm^{-1} de olduğu görüldü. Yine aynı reaksiyon sonucu elde edilen 3,4,4-triklor-1,1-di(2,4,6-trimetilbenzilsülfanil)-1,3-butadien (**32**) bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde S-CH_2 grubu protonları $\delta=4.05\text{-}4.10$ ppm'de görüldü.

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten ve 4-metoksibenzilmerkaptan'ın reaksiyonu sonucu elde edilen 1,1,2-triklor-4-mono(1,1,2,4-tetraklor-4-(4-sulfonilfenilbenzen-2,4,6-trimetilbenzil sulfanil)-1-buten-3-in (**33**) bileşiğinin FTIR spektroskopisi incelendiğinde yapıdaki karbon karbon 3'lü bağına ait gerilmenin 2146 cm^{-1} de olduğu görüldü.

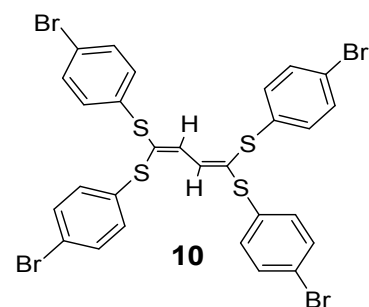
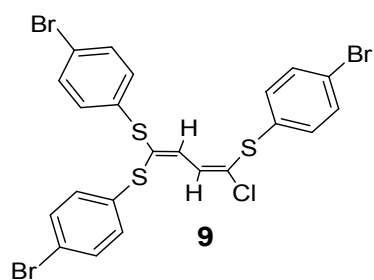
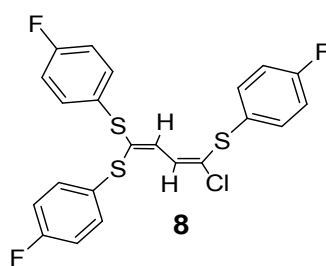
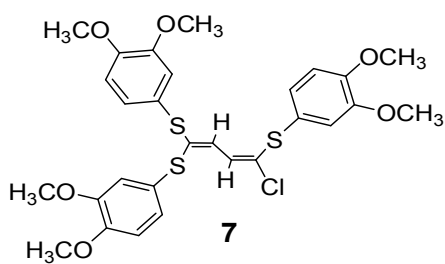
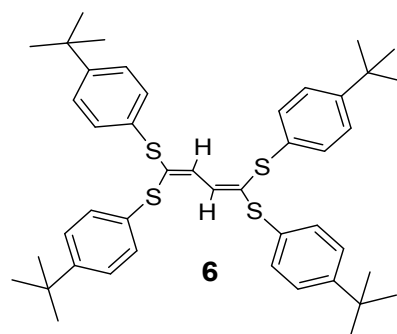
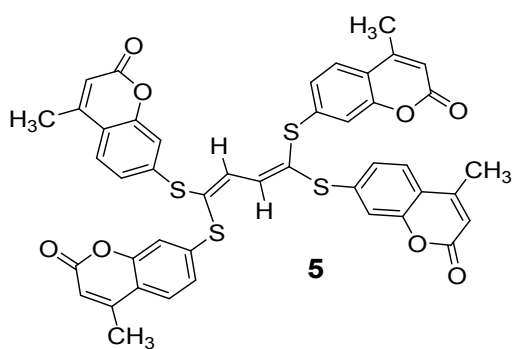
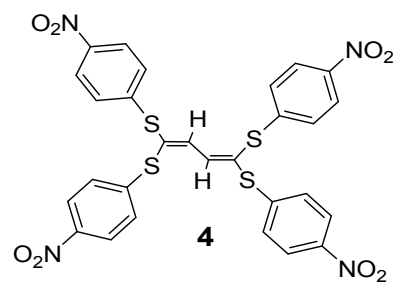
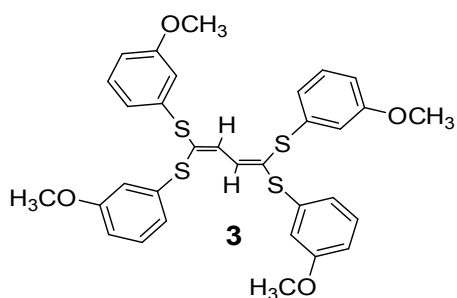
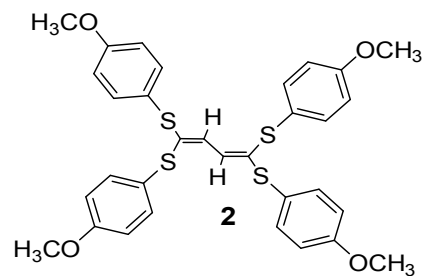
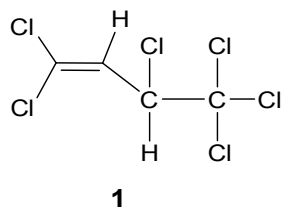
Yapılan denemelerde molce $\frac{1}{4}$ oranında çalışma yapıldığında beklenen tetrakis ürünlerin yanında tris, di, mono ürünler de elde edildi bunun nedeni başlangıç maddelerinin saf olmaması reaksiyonlar sonucunda elde edilmiş olmasından kaynaklanmaktadır.

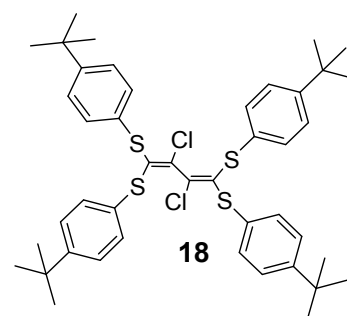
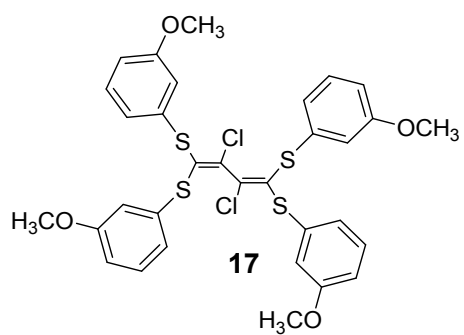
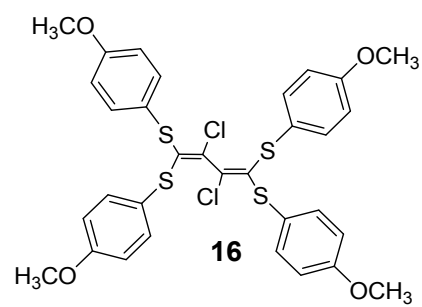
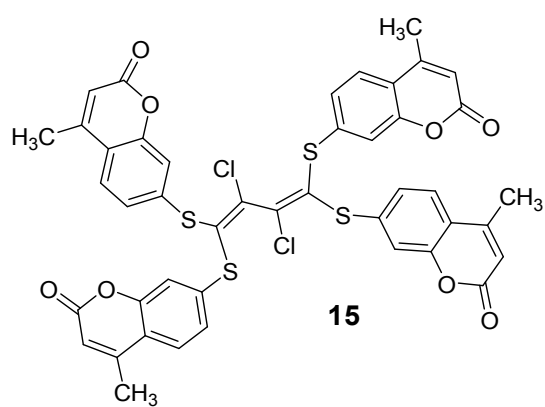
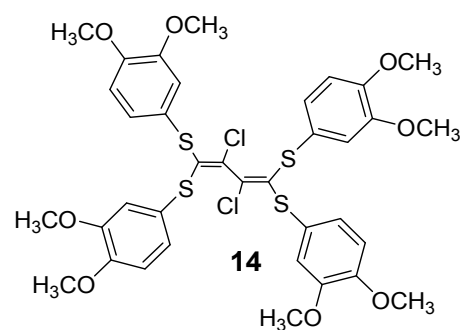
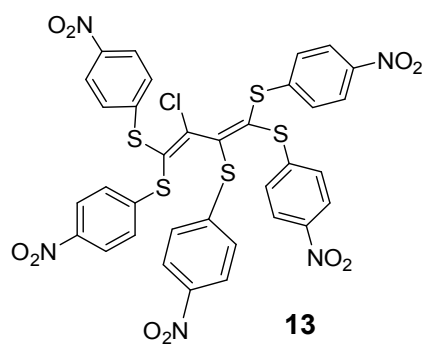
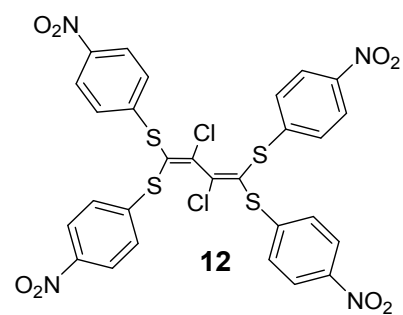
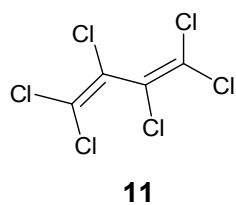
1,1,3,4,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1**) tiyolle yaptığı reaksiyonlar önce deklorizasyon ile 1,1,4,4-tetraklor-1,3-butadien üzereinden ve ardından gerçekleşen süstitüsyon üzereinden olduğu öngörülmektedir.

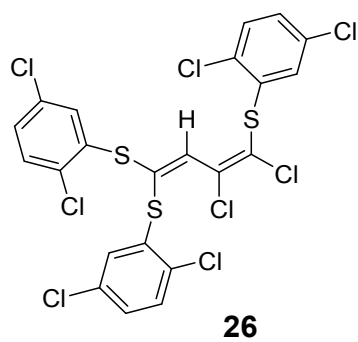
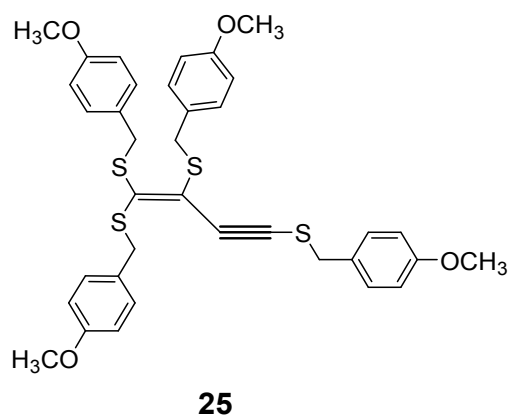
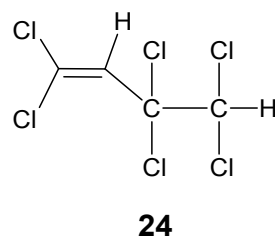
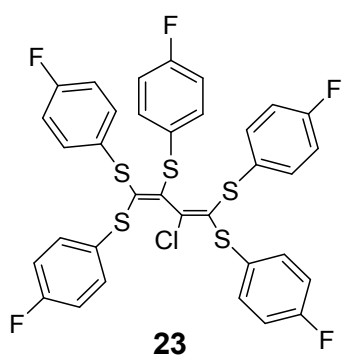
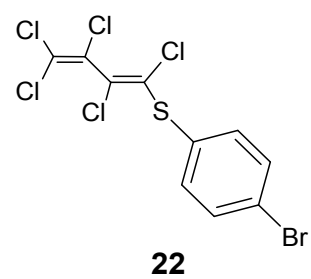
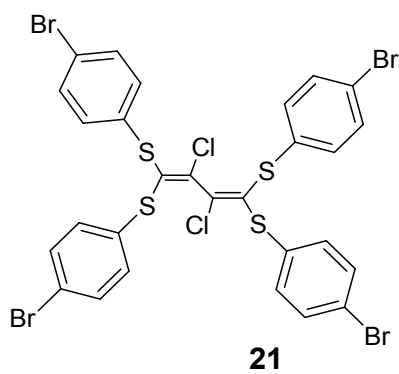
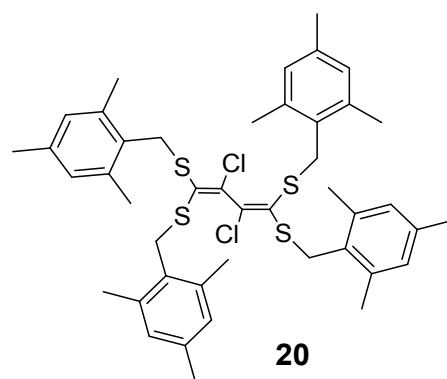
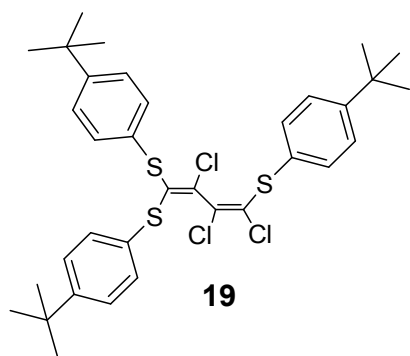
1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien'in (**11**) tiyoller ile yaptığı reaksiyon süstitüsyon reaksiyonudur.

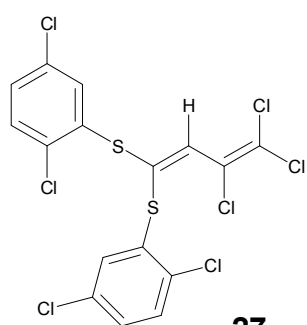
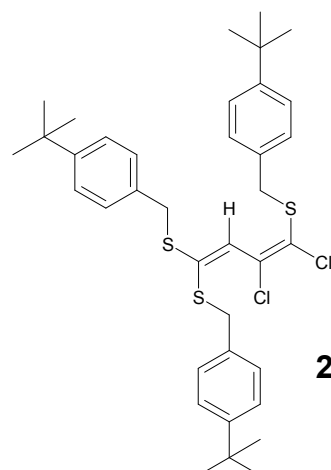
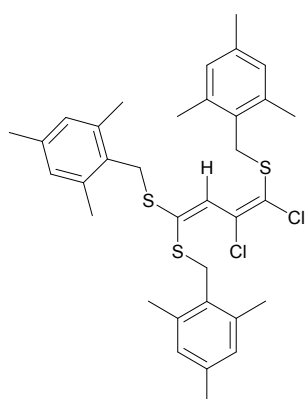
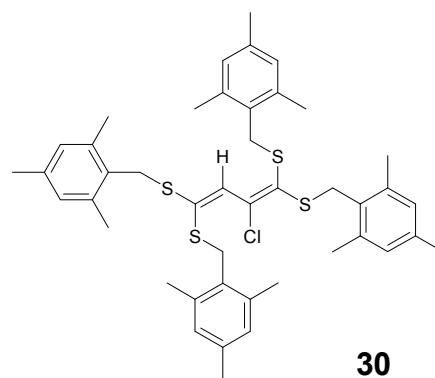
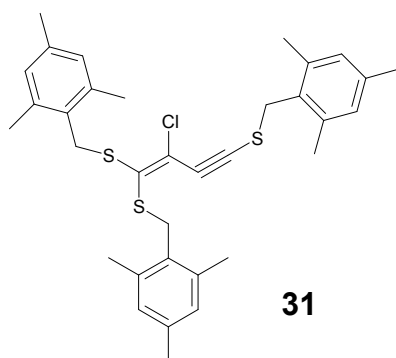
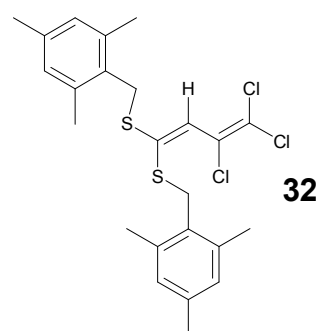
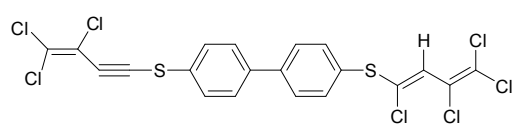
1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**24**) tiyoller ile yaptığı reaksiyon buten-in oluşumu ve onun süstitüstonu ile dien tiyosüstitüe ürünler erdiği ve yine buten-in oluşumu üzereinden butatrien araürünü üzereinden tekrar süstitüsyon ile buten-in bileşikleri oluştuğu öngörülmüştür.

5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ :







**27****28****29****30****31****32****33**

KAYNAKLAR

1. GOMEZ-BENÍTEZ, V., BALDOVINO-PANTALEON, O., HERRERA-ÁLVAREZ, C., TOSCANO, R.A., MORALES-MORALES, D., 2006, High yield thiolation of iodobenzene catalyzed by the phosphinite nickel PCP pincer complex: $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$, *Tetrahedron Letters*, 47, 5059-5062.
2. MATRAY-DEVOTİ, J., TRİGGLE, D.J. (Danışman Editör), 2006, *Cancer Drugs, Drugs The Straight Facts*, Chelsea House, New York, 0-7910-8554-6.
3. N. SURYAKİRAN, P. PRABHAKAR, T. SRİKANTH REDDY, K. CHİNNI MAHESH, K. RAJESH AND Y. VENKATESWARLU, 2007, Chemoselective mono halogenation of β -keto-sulfones using potassium halide and hydrogen peroxide; synthesis of halomethyl sulfones and dihalomethyl sulfones, *Tetrahedron Letters*, 48, 877-881.
4. ROBERTS, T.R., HUTSON, D.H., Lee, P.W., NİCHOLLS, P.H., PLİMMER, J.R., 1999, *Metabolic Pathways of Agrochemicals, Part 2: Insecticides and Fungicides*, The Royal Society of Chemisty, ISBN(online): 978-1-84755-137-5 ISBN(print):978-0-85404-499-3.
5. VİCENTE, J., ABAD, J.A., LOPEZ-NİCOLÁS, R.M., 2008, Synthesis of molecular chains: phenylene thioether and sulfoxide oligomers, *Tetrahedron*, 64, 6281-6288.
6. SCHMİDT, A., RAHİMİ, A., GJİKAJ, M., 2009, Sulfanyl-Substituted [3]Cumulenes and Buta-1,3-dienes from a Tetrakis(pyridinium)-Substituted Butadiene, *Synthesis*, 14, 2371-2378.
7. RAPPOPORT, Z., 1997, *The Chemistry of Dienes and Polyenes, Volume 1*, SUBRAMANIAN, L. R., John Wiley & Sons, Ltd., England, 0-471-96512-X
8. İBİŞ, C., GÖKMEN, Z., YILMAZ BOZKURT, N., 2002, N,S-Substituted dienes from mono(arylthio)substituted- and S-, S,S-substituted dienes, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 177, 2907-2914.
9. İBİŞ, C., BAL, T., 2002, Neue thiosubstituierte butadien- und butenin verbindungen aus hexachlorbutenen und thiolen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 178, 431-438.
10. İBİŞ, C., SAYIL, Ç., 1994, Von 1,3-di-H-tetrachlorbutadien und 2H-pentachlorbutadien dargestellte neue thiosubstituierte butadiene, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 86, 55-59.
11. DEMBITSKY, V.M., MAOKA, T., 2007, Allenic and cumulenenic lipids, *Progress in Lipid Research*, 46, 328-375.

12. BILDSTEIN, B., SKIBAR, W., SCHWEIGER, M., KOPACKA, H., WURST, K., 2001, In situ synthesis of the first C_7 cumulene $(Fc)_2C=C=C=C=C=C(Fc)_2$ via deprotonation of its conjugate acid $[(Fc)_2C_7H(Fc)_2]^+BF_4^-$ (Fc=ferrocenyl), *Journal of Organometallic Chemistry*, 622, 135–142
13. ROEDIG, A., İBİŞ, C., ZABY, G., 1981, Reactionen von Polychlor-1,3-butadienen und Polychlorbutenen mit Thiolaten, *Chem. Ber.*, 114, 684-698.
14. ROEDIG, A., ZABY, G., 1979, Pentakis(organylthio)-1,3-butadiene aus perchlorbutenin und tetrakis(organylthio)butatrienen oder -butenen mit thiolen und thiolaten, *Liebigs Ann. Chem.*, 10, 1614-1625.
15. SCHOPFER, U., SCHLAPBACH, A., 2001, A general palladium-catalysed synthesis of aromatic and heteroaromatic thioethers, *Tetrahedron*, 57, 3069-3073.
16. SHE, J., JIANG, Z., WANG, Y., 2009, Simple, efficient and recyclable catalytic system for performing copper-catalyzed C-S coupling of thiols with aryl iodides in PEG and PEG-H₂O, *Tetrahedron Letters*, 50, 593-596.
17. LEE, G.L., VAN ORDEN, H.O., 1965, *General Chemistry Inorganic and Organic*, W.B. Saunders Company, Library of Congress, M8.679. 196111.
18. KNIGHT, J. (written by) ve SCHLAGER, N. (Edited by), 2002, *Science of Everyday Things: Volume 1 Real-life Chemistry*, Gale Group, U.S.A, 0-7876-5632-1 (vol 1), 0-7876-5631-3 (set)
19. <http://www.chemicool.com/elements/sulfur.html> [Ziyaret Tarihi: 14 Mart 2010]
20. CLAYDAN, J., GREEVES, N., WARREN, S., WOTHERS, P., 2000, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, USA, 0198503466.
21. HANSON J.R., 2001, *Functional Group Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, U.K, ISBN(online): 978-1-84755-093-4 ISBN(print):978-0-85404-627-0.
22. SMITH, M.B., MARCH, J., 2007, *March's Advanced Organic Chemistry*, John Wiley Sons, Inc., USA, ISBN 13: 978-0-471-72091-1, ISBN 10: 0-471-72091-7.
23. <http://www.chem.wvu.edu/pavia/chap10d.ppt#3> [Ziyaret tarihi: 14 Mart 2010].
24. <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/react3.htm#rx10> [Ziyaret tarihi: 14 Mart 2010].
25. <http://www.lasalle.edu/~price/Nucleophilic%20Substitution.pdf> [Ziyaret tarihi: 14 Mart 2010].

26. CAREY, F.A., SUNDBERG, R.J., 2002, *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reaction and Synthesis*, Kluwer Academic Publishers, 0-306-46244-3.
27. TOWNSEND, D.M., TEW, K.D., TAPIERO, H., 2003, The importance of glutathione in human disease, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 57, 145-155.
28. HART, H., HART, D.J., CRAİNE, L.E., Türkçe Çeviri (Tahsin Uyar), 2005, *Organik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 975-7477-37-0.
29. QIAN, W., PEI, L., 2006, Efficient and Highly Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides in the Presence of an Ionic Liquid Containing Hypervalent Iodine, *Synlett*, 5, 709-712.
30. BRUCKNER, R., 2002, *Advanced Organic Chemistry Reaction Mechanisms*, Elsevier, 978-0-12-138110-3.
31. HRABALEK, A., MYZNIKOV, L., KUNES, J., VAVROVA, K., KOLDOBSKIĬ, G., 2004, A simple method for the preparation of 5-alkylsulfinyl-1-aryltetrazoles, *Tetrahedron Letters*, 45, 7955-7957.
32. AKIRA KUNUGI, A., HAYASHI, K., YUMOTO, H., UNO, H., 1999, Electrosynthesis of sulfur-containing organic fluorine compounds from triflormethyl-substituted cumulene derivatives using a sacrificial sulfur-graphite electrode, *Electrochimica Acta*, 44, 1999, 2899-2907.
33. CHEN, C., LIU, Y-Z, SHIA, K-S., TSENG, H-Y., 2002, Synthesis and Anticancer Evaluation of Vitamin K3 Analogues, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 12, 2729-2732.
34. TÜZÜN, C., 2005, *Organik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 975-7477-19-2.
35. GINGRAS, M., Jean-Manuel Raimundo, J-M., Chabre, Y.M., 2006, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (11), 1686-1712.
36. INSIK IN, I., KIM, S.Y., 2006, Poly(arylene thioether) Synthesis via Nitro-Displacement Reaction, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 44, 2440-2447.
37. ENGLISH, J., CASSIDY, H.G., BAIRD, R.L., *Principles of Organic Chemistry*, 4. Baskı, McGraw-Hill Book Company, U.S.A, 76-137125.
38. RODD, H.E., A.C.G.I., D.I.C., D.S.C., F.R.I.C, 1951, *Chemistry of Carbon Compounds*, Volume 1, Part A, Elsevier Publishing.
39. MIRANDA, E.I., DI'AZ, M.J., ROSADO, I., SODERQUIST, J.A., 1994, Thiols, unsymmetrical sulfides and thioacetals from the new reagent: Triisopropylsilanethiol, *Tetrahedron Letters*, 35 (20), 3221-3224.

40. RANE, A.M., MIRANDA, E.I., SODERQUIST, J., 1994, Potassium triisopropylsulfanethiolate: Vinyl and aryl sulfides through Pd-catalyzed cross coupling, *Tetrahedron Lett.*, 35 (20), 3225-3226.
41. LI, C-J, CHAN, T-H, 2007, *Comprehensive Organic Reactions in Aqueous Media*, John Wiley & Sons., 978-0-471-76129-7.
42. SYKES, P., 1985, *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, 6. Baski, Longman Scientific & Technical ve John Wiley & Sons, Inc., New York.
43. PARSONS, A.F., 2003, *Keynotes in Organic Chemistry*, Blackwell Science, U.K, 0-632-05816-1.
44. ARJONA, O., MEDEL, R., ROJAS, J., COSTA, A.M., VILARRASA, J., 2003, Chemoselective protection of thiols versus alcohols and phenols. The Tosvinyl group, *Tetrahedron Letters*, 44, 6369-6373.
45. MESHARAM, H. M., SUDERSHAN REDDY, GONDİ, BİNDU, K. HİMA, YADAV, J.S., 1998, Zinc Promoted Convenient and General Synthesis of Thiol Esters, *Synlett*, 877.
46. MUKAIYAMA, T., SAIGO, K., 1973, A Convenient method for the preparation of vinyl sulfides from carbonyl compounds by using TiCl_4 , *Chemistry Letters*, 479-482.
47. SHAH, S.T.A., KHAN, K.M., HEINRICH, A.M., VOELTER, W., 2002, An alternative approach towards the syntheses of thioethers and thioesters using CsF -Celite in acetonitrile, *Tetrahedron Letters*, 43, 8281-8283.
48. YIN, J., PIDGEON, C., 1997, A Simple and Efficient Method for Preparation of Unsymmetrical Sulfides, *Tetrahedron Letters*, 38 (34), 5953-5954.
49. MIGITA, T., SHIMIZU, T., ASAMI, Y., SHIOBARA, J-I., KATO, Y., KOSUGI, M., 1980, The Palladium Catalyzed Nucleophilic Substitution of Aryl Halides by Thiolate Anions, *The Chemical Society of Japan*, 53, 1385-1389.
50. ZARAGOZA, F., 2001, (Cyanomethyl)trimethylphosphonium iodide as reagent for the intermolecular S-alkylation of thiols with alcohols, *Tetrahedron*, 57, 5451-5454.
51. FALCK, J.R., LAI, J.Y., CHO, S-D., YU, J., 1999, Alkylthioether synthesis via imidazole mediated Mitsunobu condensation, *Tetrahedron Letters*, 40, 2903-2906.
52. GOUX, C., LHOSTE, P., SİNOU, D., 1992, Synthesis of allyl aryl sulphides by palladium(0)-mediated alkylation of thiols, *Tetrahedron Letters*, 33, Issue 52, 8099-8102.

53. BULMAN PAGE, P.C, KLAIR, S.S., BROWN, M.P., HARDING, M.M., SMITH, C.S., MAGINN, S.J., MULLEY, S., 1988, Carbon—sulphur bond formation catalysed by bis(diphenylphosphino)-methane complexes of platinum (II), *Tetrahedron Letters*, 29 (35), 4477-4480.
54. TOSTE, F.D., LARONDE, F., STIL, I.W.J, 1995, Thiocyanate as a versatile synthetic unit: Efficient conversion of ArSCN to aryl alkyl sulfides and aryl thioesters, *Tetrahedron Letters*, 36 (17), 2949-2952.
55. KOSUGI, M., OGATA, T., TERADA, M., SANO, H., MIGITA, T., 1985, Palladium-catalyzed reaction of stannyl sulfide with aryl bromide. Preparation of aryl sulfide, *The Chemical Society of Japan*, 58, 3657-3658.
56. CARPITA, A., ROSSI, R., SCAMUZZI, B., 1989, Palladium - catalyzed reactions of trialkylstannyl phenyl sulfides with alkenyl bromides. A new diastereoselective synthesis of (E)-1-alkenyl phenyl sulfides, *Tetrahedron Letters*, 30 (20), 2699-2702.
57. H.J. CRISTAU, B.CHABAUD, R.LABAUDINIERE, H. CHRISTOL, 1986, Synthesis of vinyl selenides or sulfides and ketene selenoacetals or thioacetals by nickel(II) vinylation of sodium benzeneselenolate or benzenethiolate, *The Journal of Organic Chemistry*, 51 (6), 875–878.
58. HERRIOTT, A.W., PICKER, D., 1975, Phase Transfer Catalysis. An Evaluation of Catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 97, 2345-2349.
59. YOU, N-H., SUZUKI, Y., YORIFUJI, D., ANDO, S., UEDA, M., 2008, Synthesis of High Refractive Index Polyimides Derived from 1,6-Bis(p-aminophenylsulfanyl)-3,4,8,9-tetrahydro-2,5,7,10-tetrathiaanthracene and Aromatic Dianhydrides, *Macromolecules*, 41, 6361-6366.
60. FANG, W., CHEN, Y., HE, D., YANG, X., WU, F., 2008, Synthesis and substitution reaction of β -alkoxyvinyl bromdiflormethyl ketones, *Journal of Fluorine Chemistry*, 129, 1167-1172.
61. POTIN, D., PARNET, V., TEULON, J-M., CAMBORDE, F., CAUSSADE, F., MEIGNEN, J., PROVOST, D., CLOAREC, A., 2000, Novel 3-(4-piperidinylthio)-1*H*-indoles as potent nonopioid orally active central analgesics, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 10(8), 805-809.
62. POLLARD, M.M., VEDERAS, J.C., 2006, A convenient preparation of thioether functionalized porphyrins, *Tetrahedron*, 62, 11908-11915.
63. FUKUZAWA, S-İ., SHIMIZU, E., ATSUUMI, Y., HAGA, M., OGATA, K., 2009, Copper-catalyzed direct thiolation of benzoxazole with diaryl disulfides and aryl thiols, *Tetrahedron Letters*, 50, 2374-2376.
64. KHODAEI, M.M., ALIZADEH, A., PAKRAVAN, N., 2008, polyfunctional tetrazolic thioethers through electrooxidative/michael-type sequential reactions

- of 1,2- and 1,4-dihydroxybenzenes with 1-phenyl-5-mercaptotetrazole, *The Journal of Organic Chemistry*, 73, 2527-2532.
65. SHIN, K.-J., KOO, K.D., YOO, K.H., KANG, Y.K., PARK, S.W., KIM, D.J., 2001, Synthesis and biological properties of new 1 β -methylcarbapenems containing heteroaromatic thioether moiety, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 11, 2397-2399.
 66. BRAGA, A.L., MARTINS, T.L.C., SILVEIRA, C.C., RODRIGUES, O.E.D., 2001, Synthesis of chalcogenoacetylenes, *Tetrahedron*, 57, 3297-3300.
 67. KATRITZKY, A.R., ONICIU, D.C., GHIVIRIGA, I., SOTI, F., 1998, Synthesis of dialkyl and functionalized ketones via 1-(benzotriazol-1-yl)alkyl methyl thioethers, 63, 2110-2115.
 68. LIEBESKIND, L.S., SROGL, J., 2002, Heteroaromatic thioether-boronic acid cross-coupling under neutral reaction conditions, *Organic Letters*, 4(6), 979-981.
 69. MARTIN, S.E., ROSSI, L.I., 2001, An efficient and selective aerobic oxidation of sulfides to sulfoxides catalyzed by Fe(NO₃)₃-FeBr₃, *Tetrahedron Letters*, 42, 7147-7151.
 70. SATO, K., HYODO, M., AOKI, M., ZHENG, X.-Q., NOYORI, R., 2001, Oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with 30% hydrogen peroxide under organic solvent- and halogen-free conditions, *Tetrahedron* 57, 2469-2476.
 71. KIM, S.S., NEHRU, K., KIM, S.S., KIM, D.W., JUNG, H.C., 2002, A Mild and Highly Efficient Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Periodic Acid Catalyzed by FeCl₃, *Synthesis*, 17, 2484-2486
 72. ALI, M.H., KRIEDELBAUGH, D., WENCEWICZ, T., 2007, Ceric Ammonium Nitrate Catalyzed Oxidation of Sulfides to Sulfoxides, *Synthesis*, 22, 3507-3511.
 73. RAMACHANDRAN, P.V., REDDY, G.V., 2008, Preparative-scale one-pot syntheses of hexafluoro-1,3-butadiene, *Journal of Fluorine Chemistry*, 129 (5), 443-446.
 74. IUPAC COMPENDIUM OF CHEMICAL TERMINOLOGY, 1997, <http://old.iupac.org/goldbook/D01699.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 21 Mart 2010].
 75. T.W. GRAHAM SOLOMONS- CRAIG B. FRYLE, ÇEVİRİ EDITÖRLERİ: GÜROL OKAY- YILMAZ YILDIRIR, Literatür Yayıncılık, İstanbul, ISBN: 975-8431-87-0.

76. ORCHIN, M., MACOMBER, R.S., PINHAS, A.E., 2005, WILSON, R.M., The vocabulary and concepts of organic chemistry, 2. baskı, John Wiley & Sons, Inc, 0-471-68028-1.
77. RAPPOPORT, Z., 2000, *The Chemistry of Dienes and Polyenes, Volume 2*, John Wiley & Sons, Ltd., England, 0-471-72054-2.
78. Pİ, J-H, HUANG, X., 2004, γ -Trimethylsilyl-substituted allylzirconenes in organic synthesis. Stereoselective synthesis of terminal 1,3-butadienes and functionalized vinylsilanes, *Tetrahedron Letters*, 45, 2215–2218.
79. WONG, K-T., HUNG, Y-Y., 2003, A convenient one-pot synthesis of homoallylic halides and 1,3-butadienes, *Tetrahedron Letters*, 44, 8033–8036.
80. RODRÍGUEZ, J.G., TEJEDOR, J.L., RUMBEROA, A., CANOIRA, L., 2006, Stereospecific synthesis of conjugated (1E,3E)- and (1Z,3Z)-1,4-di(n-N,N-dimethylaminophenyl)-1,3-butadienes from 2-chloro-1-(n-N,N-dimethylaminophenyl)ethenes: fluorescence properties, *Tetrahedron*, 62, 3075–3080.
81. ALONSO, D., CABALLERO, E., MEDARDE, M., TOME, F., 2007, New nitrogenated siloxy butadienes from 1,3-dichloroacetone, *Tetrahedron Letters*, 48, 907–910.
82. PATTENDEN, G., (Editor), 1981, General and Synthetic Methods Volume 4 ISBN (online): 978-1-84755-616-5 ISBN (print): 978-0-85186-854-7.
83. ZHANG, H.J., SONG, Z., WANG, C., BRUNEAU, C., Xİ, Z., 2008, Synthesis of stereo-defined 1,1,4,4-tetrahalo- and 1,1,4,4-mixed-tetrahalo-1,3-butadienes, *Tetrahedron Letters*, 49, 624–627.
84. BURTON, D.J., HANSEN, S.W., MORKEN, P.A., MACNEİL, K.J., DAVIS, C.R., XUE, L., 2008, Coupling routes to hexafluoro-1,3-butadiene, substituted-1,3-fluorine-containing butadienes and fluorinated polyenes, *Journal of Fluorine Chemistry*, 129, 435–442.
85. WANG, S-Y., MAO, W.W., SHE, Z.G., LI, C-R., YANG, D.Q., LIN, Y-C., FU, L-W, 2007, Synthesis and biological evaluation of 12 allenic aromatic ethers, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 17, 2785–2788.
86. TAYLOR, D.R., 1967, The Chemistry of Allenes, *Chemical reviews*, Volume 67, 317-359.
87. İBİŞ, C., ŞAHİN, A., 2010, The Synthesis and Characterization of Some Novel Thioethers: Thio-Substituted [3]Cumulenes,-1-Buten-3-ynes and Buta-1,3-dienes, *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 (8), 2255-2260.

88. YOSHITAKA ARAKI AND TOSHIO KONOIKE, 1998, A New Route to Cumulenes by Stannylation-Deoxystannylation of Propargylic Alcohols. Application to Synthesis of Conjugated Enyne[3]cumulene as a Model Compound of Neocarzinostatin Chromophore, *Tetrahedron Letters*, 39 (31), 5549-5552.
89. BRIDGES, A.J.; FISCHER, W.J., 1984, Preparation and Diels-Alder Reactivity of Several New Chalcogen-Halogen Substituted Butadienes, *J. Org. Chem.* 49, 2954-2961.
90. İBİŞ, C., SAYIL, C., 1994, Heterocyclic Compounds From Perhalo-2-Nitro-1,3-Butadienes And Dithiols, *Synth. Commun.*, 24, 2797.
91. UEMURA, M., TAKAYAMA, Y., SATO, F., 2004, Site-selective Pd-catalyzed coupling of 1,4-diiodo-1,3-alkadienes with Grignard reagents and its application to the synthesis of fulvenes, *Org. Lett.*, 6, 5001-5004.
92. ROEDIG, A.; ZABY, G.; *Tetrahedron Lett.* 1977, 18, 1771-1772.
93. İBİŞ, C., 1987, Monobis(Aryl/Alkylthio)Butenynes and Bis(Aryl/Alkylthio)Butenynes, Bistris(Aryl/Alkylthio)Butadienes and Tris(Aryl/Alkylthio)Butadienes From Pentachlorobutadiene and Hexachlorobutene, *Liebigs Ann. Chem.*, 11. 1009-1011.
94. İBİŞ, C., AYLA SAHİNLER, S., 2008, The Synthesis and Spectral Investigation of New Thiosubstituted Butadienes and Butenynes, *ARKIVOC*, (xvi), 29-37.
95. İBİŞ, C., 1984, Thio-Substituted Butynes and Butadienes From Polychlorobutenes and Thiols, *Liebigs Ann. Chem.*, 11. 1873-1877.
96. BECHT, J., WAGNER, A., MIOSKOWSKI, C., 2003, Facile Introduction of SH Group on aromatic substrates via electrophilic substitution reactions, *Journal of Organic Chemistry*, 68, 5758-5761.
97. MAKOTO, I., TAKASHI, S., SUAACHIIN, S., IYUIN, Z., HON, R., SHIYUUUEI, I., YASUNOBU, K., YUMIKO, K., ITARU, T., MANABU, Y., HIROYUKI, T., 1996, Prophylactic and Remedy for Hepatitis C, Japan Patent JP8268890.
98. JENSEN, K.A., 1989, The Early History of Organic Sulfur Chemistry, *Centaurus*, 32 (3), 324-335.
99. İBİŞ, C., 1996, Neue thioethermit dien- und tetraenstruktur aus reaktionen von 2-nitropentachlorbutadien mit dithiolen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 105, 317-320.
100. YEN, J. H., SIRINIVAS, V. R., SMITH, G.S; 2005, Thiochemicals: Mercaptans, Sulfides and Polysulfides, *Encyclopedia of Chemical Processing*, 10.1081/E-ECHP-120033979.

101. SHOSTAKOVSKIĭ, M.F., KUL'BOVSKAYA, N.K., GRACHEVA, E.P., LABA, V.I., YAKUSHINA, L.M, 1962, Journal of General Chemistry of U.S.S.R, 32, 707.
102. VORONKOV, M.G., MARTYNOV, A.V., MIRSKOVA, A.N., 1986, Sulfur Rep., 6, 77
103. KUMAR, P., PANDEY, R.K., HEGDE, V.R., 1999, Synlett, 1921
104. ANANIKOV, V.P., BELETSKAYA, I.P., 2004, Org. Biomol. Chem., 2, 284-287.
105. GASSMAN, P.G., GILBERT, D.P., COLE, S.M., 1977, J. Org. Chem., 42, 3233-3236.
106. SHOSTAKOVSKII, M.F., TROFIMOV, B.A., ATAVIN, A.S., LAVROV, V.I., 1968, Russ. Chem. Rev. 37, 907-919.
107. KIRPICHENKO, S.V., TOLSTIKOVA, L.L., SUSLOVA, E.N., VORONKOV, M.G., 1993, Tetrahedron Lett., 34, 3889-3892.
108. KORNBLUM, N., QIDMER, J., 1978, Am. Chem. Soc. , 100, 7086-7088.
109. WEBER, W.P., GOKEL, G.W., 1977, Phase transfer catalysis in Organic Synthesis, Springer, NY, 221-233.
110. İBİS, C., GÜRÜN, Ç., 1992, Reaktionen von perchlorbutadien mit dithiolen, Phosphorus, Sulphur and Silicone, 72, 225-228.
111. İBİS, C., SAYIL, Ç., 1994, Von 1,3-D,4-H-Tetrachlorbutadien und 2H-pentachlorbutadien dargestellte neue thiosubstituierte butadiene, Phosphorus, Sulphur and Silicone, 86, 55-59.
112. LU, W., MA, J., YANG, Y., CHAN, T.H., 2000, Organometallic reactions in aqueous media. Indium-mediated 1,3-Butadiene-2-ylation of Carbonyl Compounds, Organic Letters, 2, 3469-3471.
113. PATERNO, O., 1906, Chem. Ber., 7, 81-85.
114. FRANK, C.E., BLACKHAM, A.U.; 1950, Free-Radical Initiated Dimerizations, J. Am. Chem. Soc., 72, 2213-2216.
115. KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1969, Encyclopedia of Chemical Technology, Thiols, 20, Interscience Publishers, a division of John WILEY & SONS., Inc., Newyork. 858-867.
116. COFFEY, S., 1965, Halogenated Aliphatic Hydrocarbon, Rodd's Chemistry of Carbon Compounds Vol 1 Part A., Elsevier Publishing Company., Newyork.

117. GROLL, H. P., HEORNE, G., 1939, Halogention of hydrocarbons, Ind.Eng.Chem., 31, 1530-1537.
118. ALFRED, R., GODFRİED, Z., WOLFGANG, S., 1977, Tetrakisbutatriene aus Thiolaten, Chem.Ber., 110, 1484-1491.
- 119.ONUL, N., WAFAA, M. DİB BRİMO., İBİS. C., 2011, Synthesis of Novel Thioethers from Polyhalobutadiens and Thiols., Phosphorus,Sulfur and Silicon, 186:2180-2188.
- 120 . İBİS, C., AYLA SAHİNLER, S., 2011, The Synthesis of New Thiosubstituted Compounds with Butadienyl and Butenynyl Groups, Phosphorus, Sulphur and Silicone., 186:58–66, 2011.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında doğdum. İlkokulu Bayrampaşa Uluğbey İlköğretim Okulu'nda, orta okulu Eyüp Nişancı ortaokulunda, lise öğrenimini Bayrampaşa Rıfat Canayakın Lise'sinde tamamladım. 1998 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği eğitimine başladım, 2002 yılında mezun oldum. 2006 yılında Kimya Mühendisliği Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimimi tamamladım. 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Organik Kimya Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak göreve başladım. 2006 yılında İstanbul Üniversitesi Organik Kimya Anabilim Dalı'nda doktora eğitime başladım. 2004 yılından beri İ.Ü İleri Analizler Laboratuvarı'nda ICP/MS ve AAS cihazlarının kullanımında görev almaktayım.