



**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

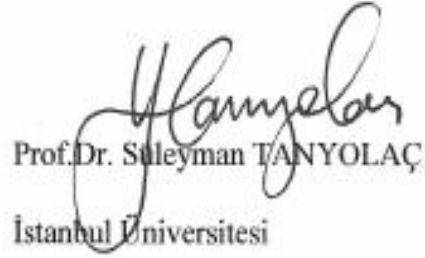


Danışman

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 Sekreterliđi'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 dileklerle 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 AYLAK 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-brombenzentiyo'l'ün reaksiyonu:.....	121
3.1.17. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien'in ile 4-florbenzentiyo'l'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-diklorbenzentiyo'l'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)benzentiyo'l'ün reaksiyonu:.....	154
<b>4.BULGULAR.....</b>	<b>158</b>
<b>4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALET VE KİMYASALLAR.....</b>	<b>158</b>
<b>4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ.....</b>	<b>159</b>
4.2.1. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten .....	159
<b>4.3. ÇALIŞMA YÖNTEMLERİ.....</b>	<b>159</b>
4.3.1. Genel Çalışma Metodu 1:.....	159
4.3.2. Genel Çalışma Metodu 2.....	159
4.3.3. Genel Çalışma Metodu 3:.....	160
<b>4.4.DENEMELER.....</b>	<b>160</b>

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-tertiyerbütilfenilsülfanil)-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-tertiyerbütilfenilsülfanil)-1,3- butadien (18) ve 1,2,3-triklor-1,4,4-tris(4-tertiyerbütilfenilsülfanil)- 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-tertiyerbutilbenzilsülfanil)-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
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	<b>174</b>
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ :.....	179
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>183</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>193</b>

## 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 sülfid, sülfoksit, sülfon yapıları.....	7
Şekil 2.6: Polar protik çözücüde iyonların davranışı.....	9
Şekil 2.7: Polar aprotik çözücüde 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 <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u>	<u>65</u>
<u>Şekil 3.3: 2 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</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 <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u>	<u>69</u>
<u>Şekil 3.8: 3 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</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 <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u>	<u>72</u>
<u>Şekil 3.13: 4 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</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>

<b><u>Şekil 3.16: 5 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u></b>	<b>75</b>
<b><u>Şekil 3.17: 5 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u></b>	<b>75</b>
<b><u>Şekil 3.18: 5 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u></b>	<b>76</b>
<b><u>Şekil 3.19: 5 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u></b>	<b>76</b>
<b><u>Şekil 3.20: 5 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....</u></b>	<b>77</b>
<b><u>Şekil 3.21: 5 bileşiğinin kloroformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu.....</u></b>	<b>77</b>
<b><u>Şekil 3.22: 6 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u></b>	<b>78</b>
<b><u>Şekil 3.23: 6 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u></b>	<b>79</b>
<b><u>Şekil 3.24: 6 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u></b>	<b>79</b>
<b><u>Şekil 3.25: 6 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u></b>	<b>80</b>
<b><u>Şekil 3.26: 6 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....</u></b>	<b>80</b>
<b><u>Şekil 3.27: 7 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u></b>	<b>81</b>
<b><u>Şekil 3.28: 7 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u></b>	<b>82</b>
<b><u>Şekil 3.29: 7 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u></b>	<b>82</b>
<b><u>Şekil 3.30: 7 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u></b>	<b>83</b>
<b><u>Şekil 3.31: 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....</u></b>	<b>83</b>
<b><u>Şekil 3.32: 8 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u></b>	<b>84</b>
<b><u>Şekil 3.33: 8 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u></b>	<b>85</b>
<b><u>Şekil 3.34: 8 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u></b>	<b>85</b>
<b><u>Şekil 3.35: 8 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u></b>	<b>86</b>
<b><u>Şekil 3.36: 8 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....</u></b>	<b>86</b>
<b><u>Şekil 3.37: 9 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u></b>	<b>88</b>
<b><u>Şekil 3.38: 9 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u></b>	<b>88</b>
<b><u>Şekil 3.39: 9 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u></b>	<b>89</b>
<b><u>Şekil 3.40: 9 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u></b>	<b>89</b>
<b><u>Şekil 3.41: 9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....</u></b>	<b>90</b>
<b><u>Şekil 3.42: 10 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u></b>	<b>90</b>
<b><u>Şekil 3.43: 10 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u></b>	<b>91</b>
<b><u>Şekil 3.44: 10 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u></b>	<b>91</b>
<b><u>Şekil 3.45: 10 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u></b>	<b>92</b>
<b><u>Şekil 3.46: 10 bileşiğinin UV-Vis spektrum.....</u></b>	<b>92</b>
<b><u>Şekil 3.47: 12 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....</u></b>	<b>94</b>
<b><u>Şekil 3.48: 12 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u></b>	<b>94</b>
<b><u>Şekil 3.49: 12 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).....</u></b>	<b>95</b>
<b><u>Şekil 3.50: 12 bileşiğinin ESI-MS spektrumu.....</u></b>	<b>95</b>
<b><u>Şekil 3.51: 12 bileşiğinin UV-Vis spektrumu.....</u></b>	<b>96</b>

<b>Şekil 3.52: 13 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</b> .....	97
<b>Şekil 3.53: 13 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</b> .....	97
<b>Şekil 3.54: 13 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</b> .....	98
<b>Şekil 3.55: 13 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</b> .....	98
<b>Şekil 3.56: 13 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</b> .....	99
<b>Şekil 3.57: 14 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</b> .....	100
<b>Şekil 3.58: 14 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</b> .....	100
<b>Şekil 3.59: 14 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</b> .....	101
<b>Şekil 3.60: 14 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</b> .....	101
<b>Şekil 3.61: 14 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</b> .....	102
<b>Şekil 3.62: 15 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</b> .....	103
<b>Şekil 3.63: 15 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</b> .....	103
<b>Şekil 3.64: 15 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</b> .....	104
<b>Şekil 3.65: 15 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</b> .....	104
<b>Şekil 3.66: 15 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</b> .....	105
<b>Şekil 3.67: 5 bileşiğinin kloroformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu</b> .....	105
<b>Şekil 3.68: 16 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</b> .....	106
<b>Şekil 3.69: 16 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</b> .....	107
<b>Şekil 3.70: 16 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</b> .....	107
<b>Şekil 3.71: 16 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</b> .....	108
<b>Şekil 3.72: 16 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</b> .....	108
<b>Şekil 3.73: 17 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</b> .....	109
<b>Şekil 3.74: 17 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</b> .....	110
<b>Şekil 3.75: 17 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</b> .....	110
<b>Şekil 3.76: 17 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</b> .....	111
<b>Şekil 3.77: 17 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</b> .....	111
<b>Şekil 3.78: 18 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</b> .....	113
<b>Şekil 3.79: 18 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</b> .....	113
<b>Şekil 3.80: 18 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</b> .....	114
<b>Şekil 3.81: 18 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</b> .....	114
<b>Şekil 3.82: 18 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</b> .....	115
<b>Şekil 3.83: 19 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</b> .....	115
<b>Şekil 3.84: 19 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</b> .....	116
<b>Şekil 3.85: 19 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</b> .....	116
<b>Şekil 3.86: 19 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</b> .....	117
<b>Şekil 3.87: 19 bileşiğinin ESI-MS<sup>2</sup> spektrumu</b> .....	117



<b><u>Şekil 3.88: 19 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u></b> .....	118
<b><u>Şekil 3.89: 20 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u></b> .....	119
<b><u>Şekil 3.90: 20 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	119
<b><u>Şekil 3.91: 20 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	120
<b><u>Şekil 3.92: 20 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u></b> .....	120
<b><u>Şekil 3.93: 20 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u></b> .....	121
<b><u>Şekil 3.94: 21 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u></b> .....	122
<b><u>Şekil 3.95: 21 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	123
<b><u>Şekil 3.96: 21 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	123
<b><u>Şekil 3.97: 21 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u></b> .....	124
<b><u>Şekil 3.98: 21 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u></b> .....	124
<b><u>Şekil 3.99: 22 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u></b> .....	125
<b><u>Şekil 3.100: 22 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	125
<b><u>Şekil 3.101: 22 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	126
<b><u>Şekil 3.102: 22 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u></b> .....	126
<b><u>Şekil 3.103: 22 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u></b> .....	127
<b><u>Şekil 3.104: 23 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u></b> .....	128
<b><u>Şekil 3.105: 23 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	128
<b><u>Şekil 3.106: 23 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	129
<b><u>Şekil 3.107: 23 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u></b> .....	129
<b><u>Şekil 3.108: 23 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u></b> .....	130
<b><u>Şekil 3.109: 25 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u></b> .....	131
<b><u>Şekil 3.110: 25 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	132
<b><u>Şekil 3.111: 25 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	132
<b><u>Şekil 3.112: 25 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u></b> .....	133
<b><u>Şekil 3.113: 25 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u></b> .....	133
<b><u>Şekil 3.114: 26 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u></b> .....	135
<b><u>Şekil 3.115: 26 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	135
<b><u>Şekil 3.116: 26 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	136
<b><u>Şekil 3.117: 26 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u></b> .....	136
<b><u>Şekil 3.118: 26 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u></b> .....	137
<b><u>Şekil 3.119: 27 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u></b> .....	137
<b><u>Şekil 3.120: 27 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	138
<b><u>Şekil 3.121: 27 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	138
<b><u>Şekil 3.122: 27 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u></b> .....	139
<b><u>Şekil 3.123: 27 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u></b> .....	139

<b><u>Şekil 3.124: 28 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u></b> .....	140
<b><u>Şekil 3.125: 28 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	141
<b><u>Şekil 3.126: 28 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	141
<b><u>Şekil 3.127: 28 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u></b> .....	142
<b><u>Şekil 3.128: 28 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u></b> .....	142
<b><u>Şekil 3.129: 29 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u></b> .....	144
<b><u>Şekil 3.130: 29 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	144
<b><u>Şekil 3.131: 29 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	145
<b><u>Şekil 3.132: 29 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u></b> .....	145
<b><u>Şekil 3.133: 29 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u></b> .....	146
<b><u>Şekil 3.134: 30 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u></b> .....	146
<b><u>Şekil 3.135: 30 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	147
<b><u>Şekil 3.136: 30 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	147
<b><u>Şekil 3.137: 30 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u></b> .....	148
<b><u>Şekil 3.138: 30 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u></b> .....	148
<b><u>Şekil 3.139: 31 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u></b> .....	149
<b><u>Şekil 3.140: 31 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	150
<b><u>Şekil 3.141: 31 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	150
<b><u>Şekil 3.142: 31 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u></b> .....	151
<b><u>Şekil 3.143: 31 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u></b> .....	151
<b><u>Şekil 3.144: 32 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u></b> .....	152
<b><u>Şekil 3.145: 32 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	152
<b><u>Şekil 3.146: 32 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	153
<b><u>Şekil 3.147: 32 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u></b> .....	153
<b><u>Şekil 3.148: 32 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u></b> .....	154
<b><u>Şekil 3.149: 33 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)</u></b> .....	155
<b><u>Şekil 3.150: 33 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	155
<b><u>Şekil 3.151: 33 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)</u></b> .....	156
<b><u>Şekil 3.152: 33 bileşiğinin ESI-MS spektrumu</u></b> .....	156
<b><u>Şekil 3.153: 33 bileşiğinin UV-Vis spektrumu</u></b> .....	157

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1 :</b> Oksijen bileşikleri ve sülfür analogları.....	5
<b>Tablo 2.2 :</b> Kükürt içeren gruplar ve oksidasyon basamakları.....	28
<b>Tablo 2.3 :</b> Bazı Önemli Tiyollerin Fiziksel Özellikleri.....	30
<b>Tablo 2.4 :</b> Bazı Tiyollerin Suda ve 1N NaOH Çözeltisindeki çözünürlükleri (g/l).....	31
<b>Tablo 2.5:</b> Bazı haloalkanların Kaynama Noktaları (K.N, °C) ve dipol momentleri (Db).....	42
<b>Tablo 2.6 :</b> Dienlerin artan kararlılık sırası .....	47
<b>Tablo 2.7:</b> 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, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C 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 substituted 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 substituted 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 substituted 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, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, MS, spectroscopy

## 1.GİRİŞ

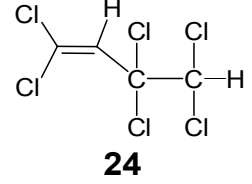
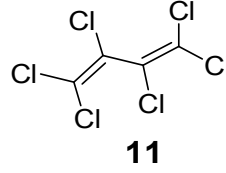
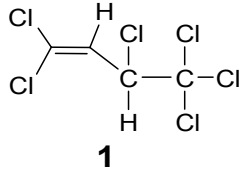
-SH grubu -OH grubundan daha az bazik bir güce sahiptir, proton gevşekliğide –OH grubundan daha fazladır. –SH grubu –OH grubundan daha güçlü bir nükleofildir ve bu durum tiyollerin halojenli organik bileşiklerle reaksiyonunu kolaylaştırır. Son yıllarda tiyosüstitüe bileşiklerinin sentezinde artış görülmektedir.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

Yapısında kükürt içeren bileşiklerden pekçok alanda faydalanılmaktadır. Örneğin: arilsüfitlerden 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 süfit)'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-tiyosüstitüe 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 bileşikleri 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 bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen tüm bileşikler kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemi ile saflaştırıldıktan sonra elementel analiz, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-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" dür; sülfat, sülfıt, 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 kütlesinde 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 metallere en önemli cevherleridir. Doğada saf element halinde ya da sülfat mineralleri ve sülfıt olarak bulunur. Yaşam için vazgeçilmez bir elementtir. Pekçok aminoasidin yapısında bulunur.



Kükürt ticari olarak yeraltından Frasch prosesi<sup>1</sup> [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 yararlanır. Ayrıca bazı deri hastalıklarının tedavisinde kullanılan pomat ve şampuanların hazırlanmasında kükürttten yararlandığını 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.

<sup>1</sup> Frasch prosesi yeraltındaki kükürdün 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 <sub>2</sub> O (sodyum oksit)	Na <sub>2</sub> S (sodyum sülfid)
H <sub>2</sub> O (su)	H <sub>2</sub> S (hidrojen sülfid)
O <sub>3</sub> (ozon)	SO <sub>2</sub> (sülfür dioksit)
CO <sub>2</sub> (karbon dioksit)	CS <sub>2</sub> (karbon disülfid)
OCN <sup>-</sup> (siyanat)	SCN <sup>-</sup> (tiyosiyanat)
OC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (üre)	SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (tiyoüre)

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

Temelde kükürt ve osijen kimyasında dört farklı özellik dikkat çekicidir.

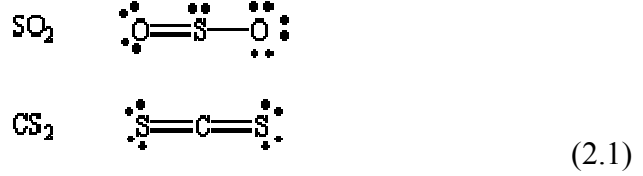
1. O=O çifte bağı, S=S çifte bağına göre daha güçlüdür. [20]
2. S-S tek bağı, O-O tek bağına göre iki kat daha güçlüdür. [20]
3. Sülfür (EN=2,58), oksijenden (EN=3,44) daha az elektronegatifdir.[17, 20]
4. Sülfür valens kabuğunu sekiz elektron tutacak şekilde genişletebilir. Fakat bu özellik oksijende 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 <sup>-1</sup>	376	362	418	349	301

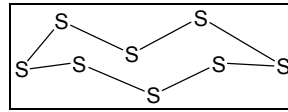
Şekil 2.2: Kükürtün elektronegativite ve bağ kuvveti karşılaştırması

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 SO<sub>2</sub> ve CS<sub>2</sub> dir.



Bu bağlar oksijen ekivalentindeki O<sub>3</sub> ve CO<sub>2</sub>'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 "O<sub>2</sub>", iki çift elektronun herbir atom tarafından paylaşılarak valens elektronlarının oktete tamamlanmasıyla oluşur. Kükürt güçlü S=S çifte bağı oluşturamadığından elementel kükürt çoğunlukla siklik "S<sub>8</sub>" molekülünden oluşur. Burada iki komşu atom bir tek bağı oluşturacak şekilde oktetlerini tamamlarlar. [20] S<sub>8</sub> molekülü birden fazla kristal şeklinde bulunabilir. En kararlı formu volkan yakınlarından bulunan ortorombik kristal şeklindedir. Eğer bu kristal eriyene kadar ısıtılıp tekrar soğutulursa S<sub>8</sub> molekülünün monoklinik kristalinden oluşan allotrop kükürt şekli açığa çıkar. Bu monoklinik kristal zamanla daha stabil olan ortorombik yapıya dönüşür. Bu yapı aşağıdaki gibidir.

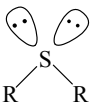
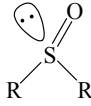
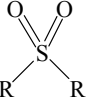


Şekil 2.3: Kristalin sülfür yapısı



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

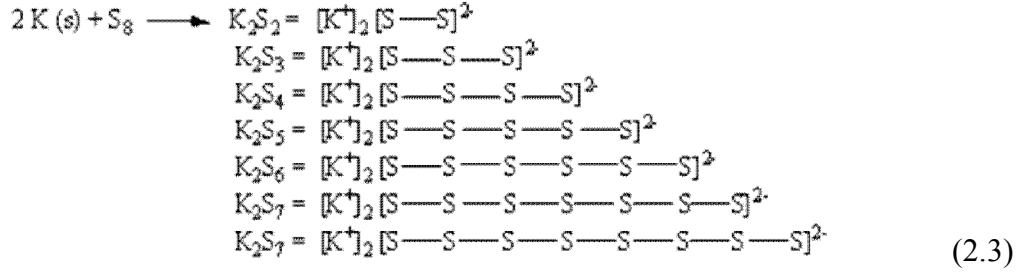
Şekil 2.5: Kükürtün oksidasyon basamakları ve sülfid, sülfoksit, sülfon yapıları

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

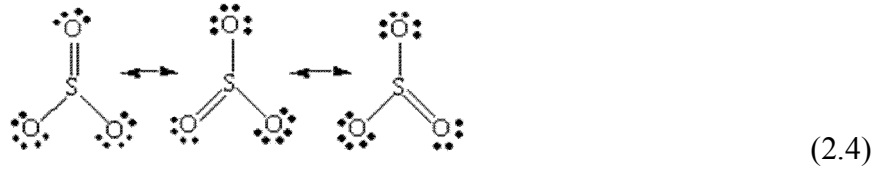
Kükürt aktif bir metalle reaksiyona girdiğinde sülfid iyonu ( $S^{2-}$ ) oluşur.



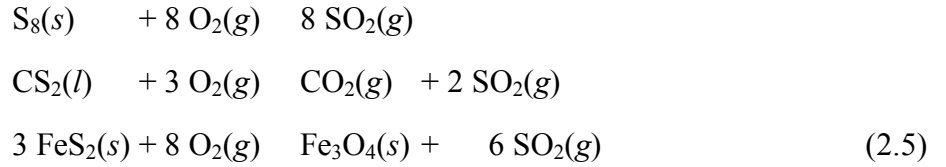
Bunun haricinde farklı kükürt atomu içeren -2 değerlikli polisülfid iyonları da oluşur.



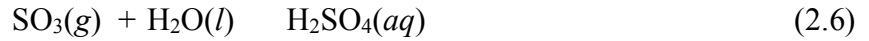
Kükürt atomu, oksijenle  $\text{SO}_2$  ve  $\text{SO}_3$  vermek üzere reaksiyona girer.



Pratikte kükürtün ya da kükürt bileşiklerinin yanması  $\text{SO}_2$  verir.



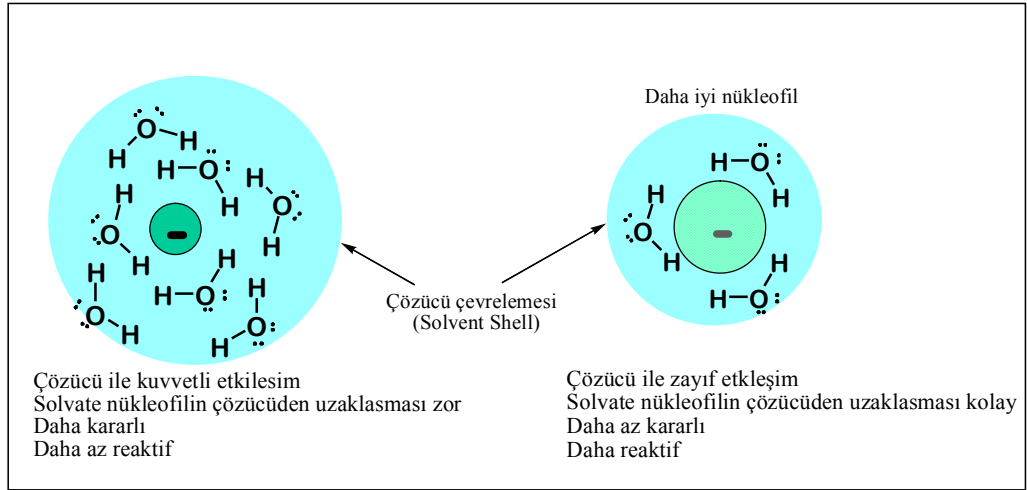
$\text{SO}_2$ 'den  $\text{SO}_3$  oluşumu oldukça yavaştır. Reaksiyon hızı uygun bir katalizör yardımıyla artırılabilir. Sanayide her yıl oldukça fazla miktarda  $\text{SO}_2$  üretilir ve  $\text{SO}_3$ 'e çevirilir.  $\text{SO}_3$ 'de sülfirik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) üretiminde kullanılır. Teoride sülfirik asit  $\text{SO}_3$  gazını suda çözmekle elde edilebilir.



Reaksiyon gerçekleşirken reaksiyon ortamına su ilave edilir. Bunun amacı çözelti konsantrasyonunu ağırlıkça %96-98  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aralığında tutmaktır. Sülfirik asit önemli bir endüstriyel kimyasaldır. Yıllık üretilen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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 nükleofilite artar [22]. Böylece sülfür bileşikleri oksijen analoglarından daha iyi nükleofildir, benzer şekilde halojenürler için nükleofilite 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 çözücülerde büyük iyonlar küçük iyonlara göre daha az solvate olur iken daha iyi nükleofildirler [22-23] (Şekil 2.5, [23]) bu nedenle polar protik çözücülerde nükleofilite sıra periyodik cetvelde aynı grupta aşağıya doğru artar: halojenler için  $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$  ve benzer şekilde sülfür nükleofilite  $>$  oksijen nükleofilite [22, 24].

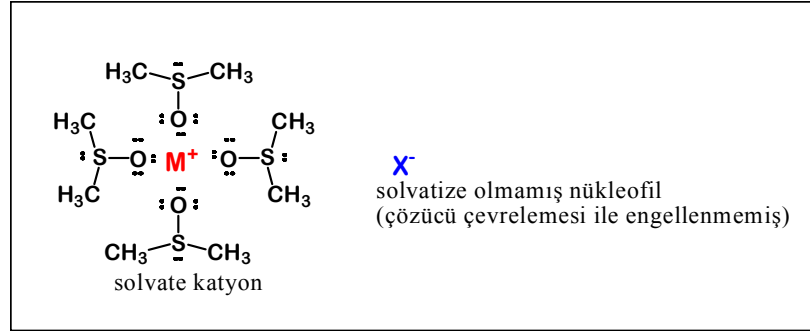


Şekil 2.6: Polar protik çözücüde iyonların davranışı

Dimetilsülfoksit, dimetilformamid, aseton, asetonitril gibi polar aprotik<sup>2</sup> çözücülerde ise nükleofilite sırası protik çözücülerdekine tersidir. Örneğin DMSO içinde nükleofilite sırası  $I^- < Br^- < Cl^- < CH_3S^- < CH_3^-$  şeklindedir [24]; çünkü aprotik çözücüler sadece kationları solvate ettikleri için anyonlar çözücü çevrelemesi ile (solvent shell) engellenmezler [23] yani anyonlar bir bakıma çıplaktır (naked) [24, 25] (Şekil 2.6, [23])

<sup>2</sup> aprotik çözücüler S-H, O-H, N-H gibi bağlar içermezler, hidrojen bağı oluşturmazlar. Sadece kationları solvate ederler, anyonları solvate etmezler.

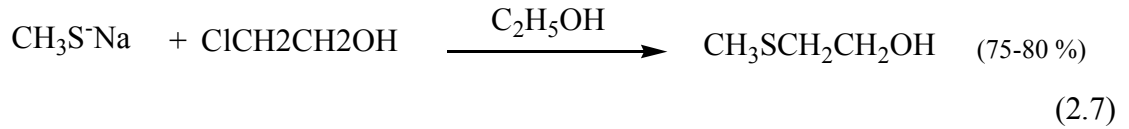
böylece tüm nükleofiller aprotik çözücülerde protik<sup>3</sup> çözücülere göre daha reaktiftir [25]. Genellikle polar protik çözücüler için zayıf nükleofilik ( $F^-$ ,  $RCO_2^-$  gibi) söz konusu olduğunda bunların yerine polar aprotik çözücüler kullanılır [25].



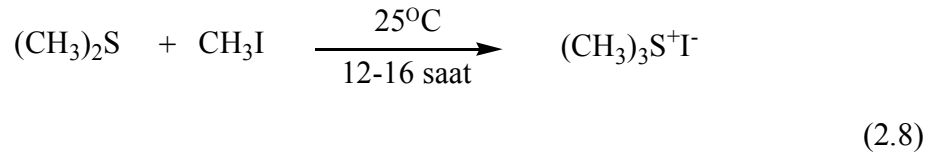
Şekil 2.7: Polar aprotik çözücünde iyonların davranışı

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].

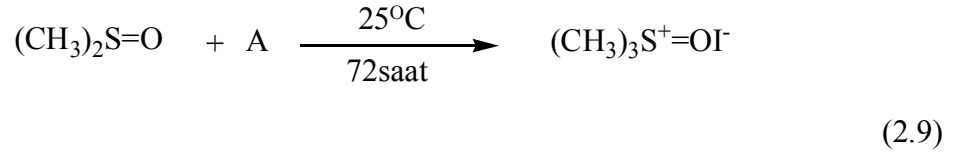


Aynı zamanda nötral kükürt bileşikleri de iyi nükleofillerdir. Sülfidler ve tiyoamidler metiliodür ile kolaylıkla tuzlarını oluştururlar [26].

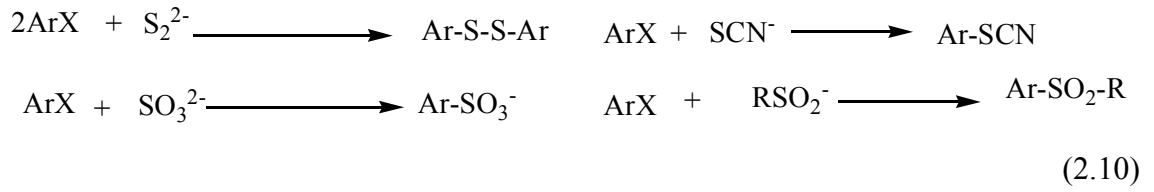


Yapısındaki oksijen sebebi ile nükleofilitesi azalmasına rağmen sülfoksit de metil iodyür ile alkillenebilir. Oluşan sülfoksinyum tuzları sentetik uygulamalar için kullanışlıdır.

<sup>3</sup> protik çözücüler hidrojen bağı oluşturabilir, katyonların ve anyonların her ikisinde solvatize edebilirler [23].



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

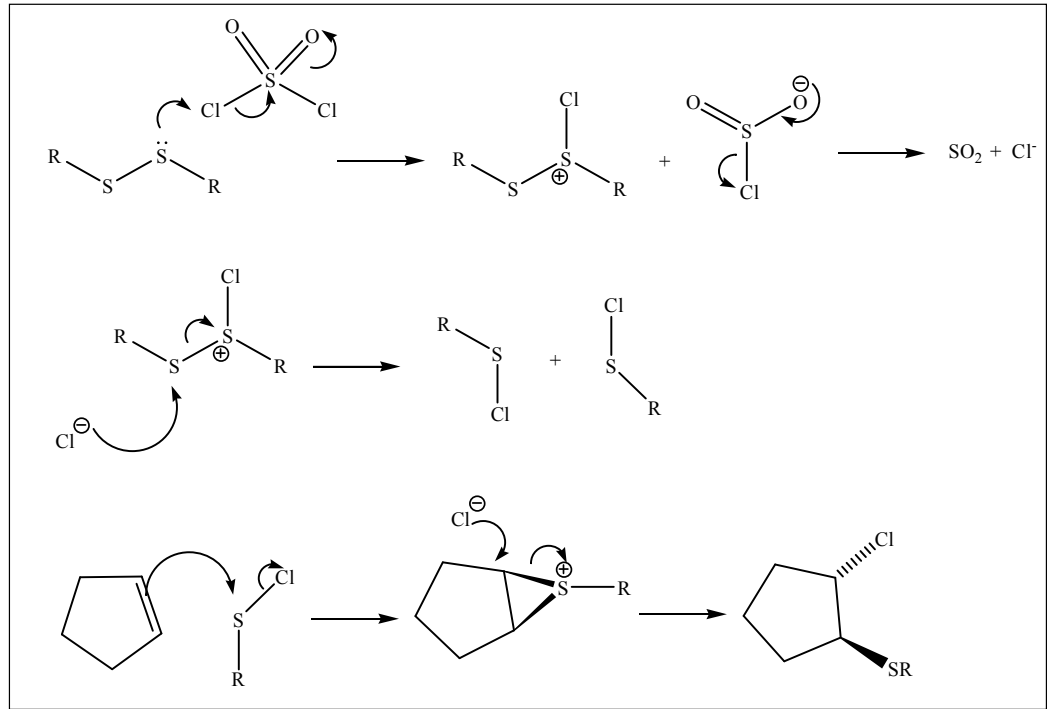


S(II) bileşikleri yüksek enerjili bağlı olmayan-paylaşılmamış elektron çiftlerine sahip olmaları nedeniyle beklenildiği gibi iyi nükleofildirler. Ancak S(II) oksidasyon basamağındaki sülfür iyi bir nükleofil olduğu gibi aynı zamanda iyi bir elektrofildir [20]. Bu durum daha yüksek oksidasyon basamakları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

Şekil 2.8’de gösterildiği gibi RSCl bileşiği, disülfid ve sülfiril klorür ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) den kolaylıkla elde edilebilir [20];

- S(VI) klorid elektrofilye dönüşür Cl atomlarına sahiptir ve nükleofilye disülfid saldırısı ile RSCl ve  $\text{SO}_2$  oluşturur.
- Sülfonyum tuzundaki S atomuna klor saldırısı ile iki RSCl oluşur. Böylece orijinal disülfitten iki RSCl oluşmuştur.
- R-S-Cl iyi yumuşak (soft) bir elektrofildir (özellikle alkenler için), böylece S(II)’nin iyi bir nükleofil olduğu gibi iyi bir elektrofilye dönüşür 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

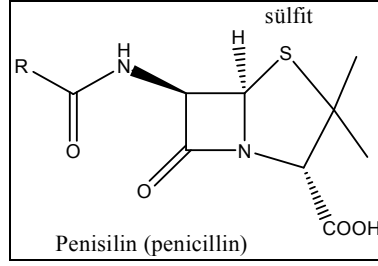
Eczacılık, kimya sanayi, petrokimya, şarapçılık, dokuma sanayi (renk giderme özelliğinden), kara barut ve havai fişek yapımı, kibrit ve kauçuk yapımı gibi bir çok alanda kükürt içeren bileşikler kullanılmaktadır.

Kükürt içeren bileşiklerin kullanımına örnekler;

- Birçok hastalığın tedavisinde uygulanan ilaçların yapılarında kükürt bulunmaktadır; örneğin lepra<sup>4</sup> hastalığı için dapsone ilacı [20], artrit (arthritis)<sup>5</sup> tedavisinde Feldene ilacı [20] yapılarında kükürt içermektedir.
- Penisilin (penicillin) yapısında kükürt içeren kuvvetli bir antibiyotiktir [20].

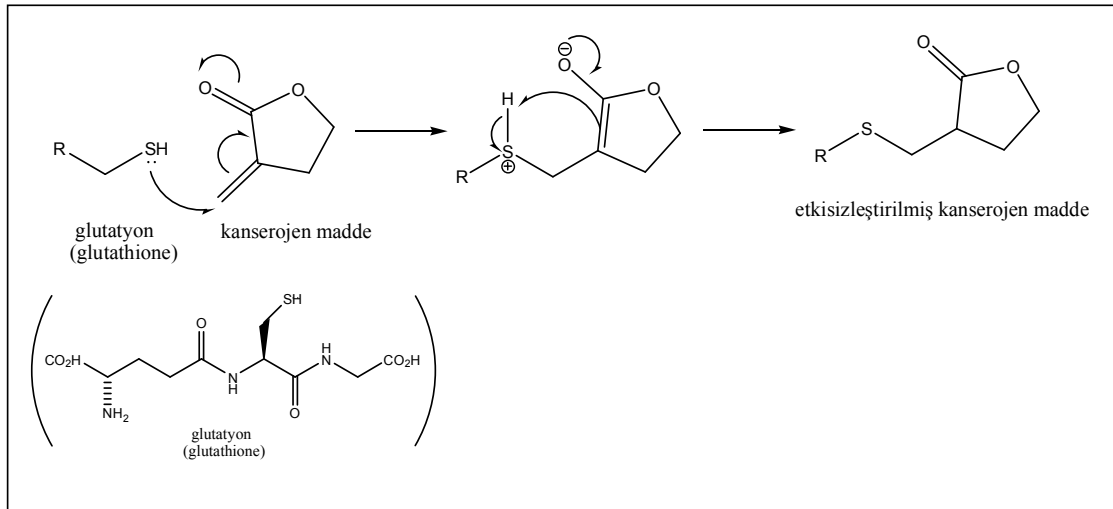
<sup>4</sup> Cüzzam hastalığı (leprosy) mikobakterium lepra (Mycobacterium leprae) tarafından oluşturulan bir hastalıktır.

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



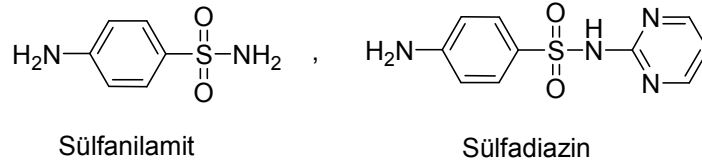
(2.11)

- Tiyol yapısına sahip glutatyon (glutathione) üç aminoasit bileşiminden oluşan güçlü bir antioksidandır [20, 27], yapısındaki SH grubu konjuge katılması ile kanserojen bileşikleri temizlemektedir (Şekil 2.9) [20].



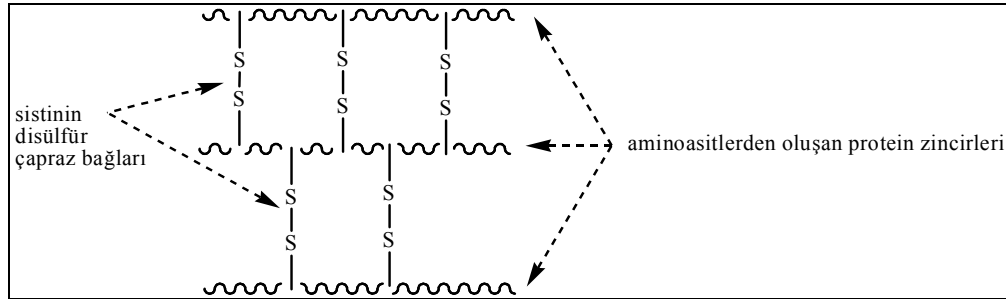
Şekil 2.9: Glutatyon bileşiğinin kanserojen maddenin aktifliğini önlemesi

- Sülfä ilaçlar ilk antibiyotiklerdir, bu ilaçlar II.Dünya Savaşı sırasında geliştirilmiş ve binlerce yaralıyı enfeksiyondan koruyarak, hayatta kalmalarını sağlamıştır [28]. Sülfä ilaçların ana bileşiği sülfanilamittir. Sülfanilamit kullanımında önemli bir sorun bunun çözünürlüğünün az olmasıdır. Böbreklerde yada idrarda kristallenerek rahatsızlıklara ve dokuların zarar görmesine neden olmaktadır. Bulunuşunu izleyen kısa süre içerisinde, ana bileşiğin yetersiz kalan özelliklerini düzeltmek için 5000'nin üzerinde sülfanilamit benzeri bileşik sentezlenmiştir. Bu benzer bileşikler içerisinde menenjit, dizanteri ve idrar yolu enfeksiyonlarına karşı kullanılan sülfadiazin bileşiği de vardır [28]. Ayrıca sülfatiazol bileşiği kükürt içeren tıbbi ve sülfonamid-tipi bir ilaçtır [17]



(2.12)

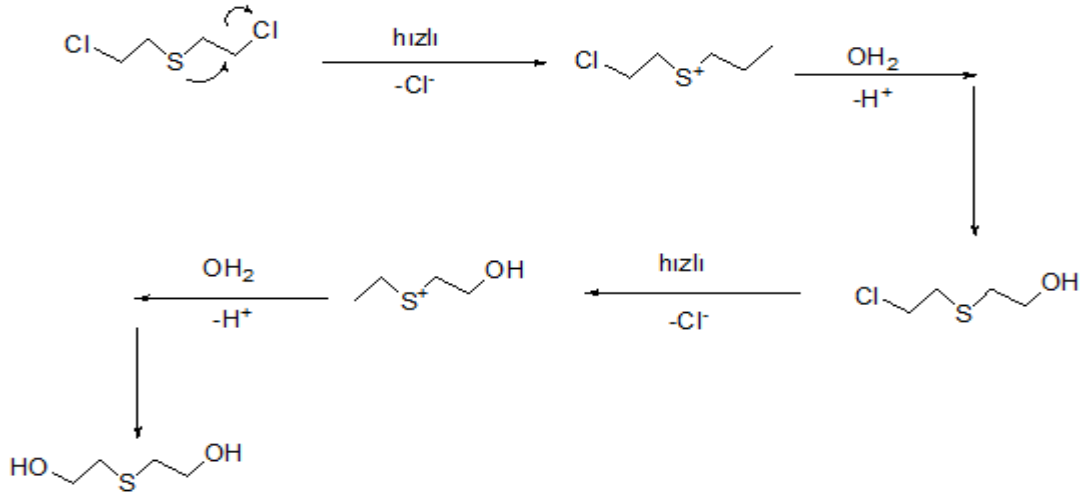
- Busulfan, kanser tedavisinde kullanılan bir alkil sulfonattır [2].
- Sülfoksitler ilaçların sentezinde kullanılan yararlı sentetik ara ürünlerdir [29].
- Saç keratin adı verilen ipliksi yapıda bir protein olup yapısında kükürtlü bir aminoasit olan sistin içerir [28]. Saçın dalgalı veya düz olması disülfür 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 korurlar [28]. Şekil 2.9’da saçın şematik yapısı gösterilmektedir [28].



Şekil 2.10: Saçın yapısı

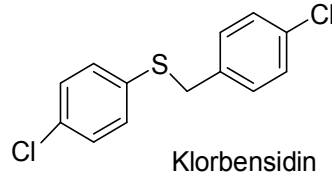
- Polimer zincirlerinin kükürt ile çapraz bağlanması sonucu (vulkanizasyon) elde edilen malzemeler (lastik gibi) geniş kullanım alanı bulmaktadır.
- Hardal gazı (Mustard gas), I. Dünya Savaşı’nda aerosol formunda savaş gazı olarak kullanılmış olan yüksek kaynama noktalı bir sıvıdır [30]. HCl ve diol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

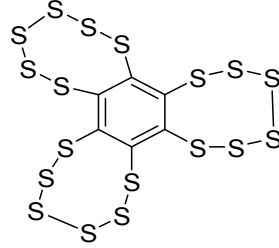


(2.13)

- Böcek öldürücü (insecticide) özelliğe sahip olan karbosulfan (C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S) pamuk, şeker pancarı, patates, pirinç, mısır, meyve, sebze ve kahve yetiştirilmede haşereleri kontrol etmek için kullanılır [4].
- Böcek öldürücü olan metiyokarb (C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S) 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,  $\beta$ -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 biyoaktiviteleri 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

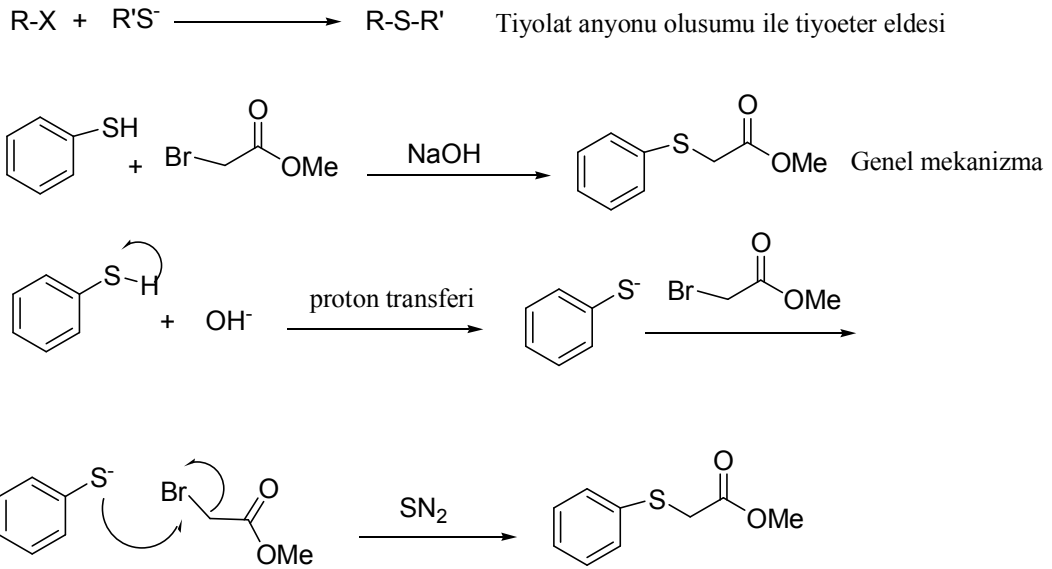
Tiyoeterler sülfidler olarakta adlandırılabilir [37]. Tiyoeterler eterlerin oksijen yerine kükürt geçmiş benzerleridir [34]. Genel formülleri R-S-R' şeklindedir. Tiyoeterler suda ve bazda çözünmez, organik çözücülerde çözünürler [34]. Saf halde iken tiyollerin aksine kötü kokulu değildirler.

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

### 2.1.3.1. Tiyoeterlerin Eldesi

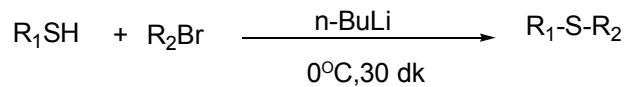
Tiyoeterler birçok şekilde elde edilebilir. Aşağıda tiyoeter eldesi ile ilgili örnekler verilmektedir;

- 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].



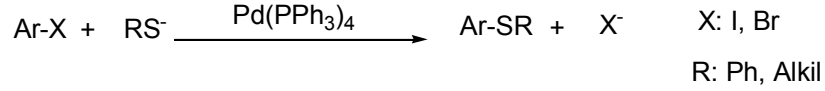
Şekil 2.12: NaOH varlığında tiyol ve alkil halojenürden tiyoeter eldesi

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



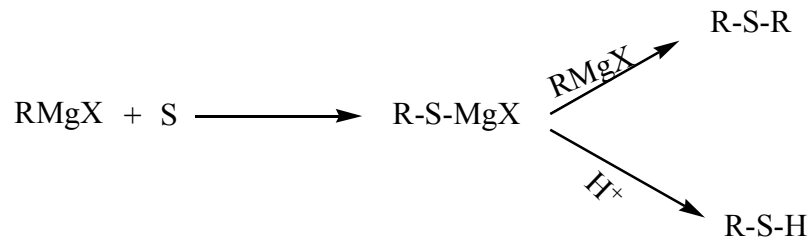
(2.15)

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



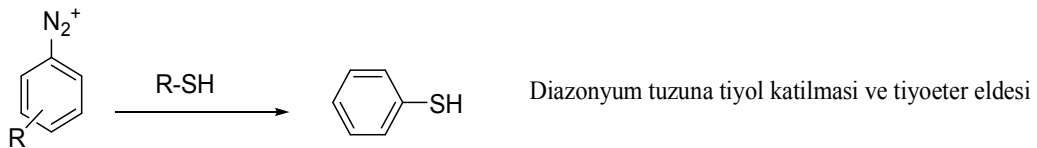
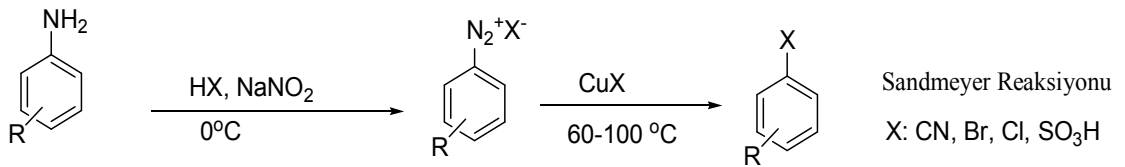
(2.16)

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



(2.17)

- Sandmeyer Reaksiyonu<sup>6</sup> ile tiyoeter eldesi mümkündür. Pek çok Sandmeyer reaksiyonu bakır(I) katalizliğinde gerçekleşir iken tiyol, su ve potasyum iyodür varlığında katalizörsüz gerçekleşir.

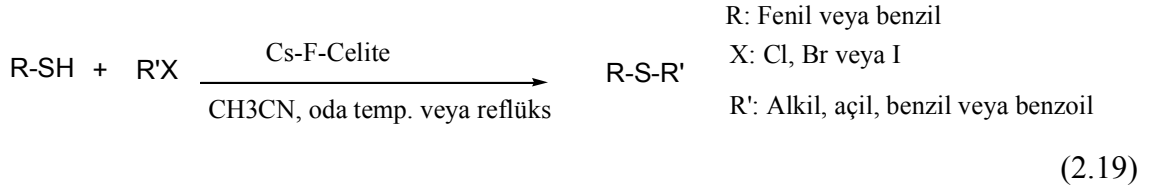


(2.18)

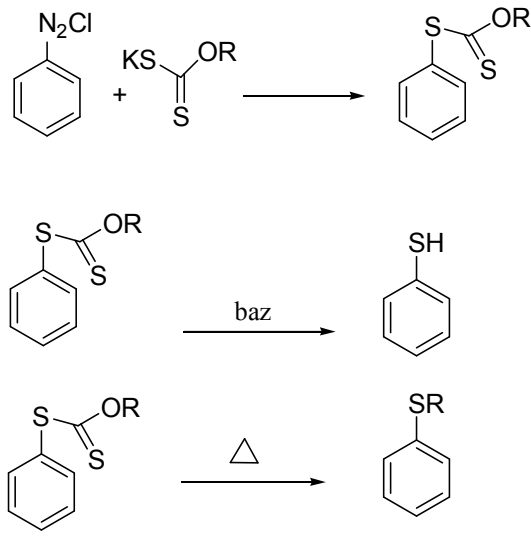
<sup>6</sup> Sandmeyer Reaksiyonunda aromatik amino grubu diazonyum tuzu oluşturur ve  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{HO}^-$  gibi bir nükleofil ile yer değiştirir



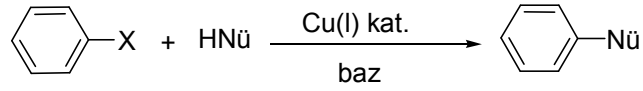
- Alifatik veya aromatik tiyollerin CsF-Celite varlığında alkil, açıl, benzil ve benzoil halojenürler ile reaksiyonundan yüksek verimde tiyoeterler ve tiyoesterler elde edilebilir [47].



- 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.



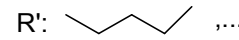
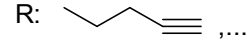
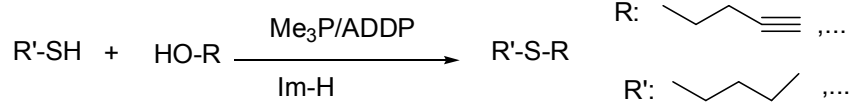
- Ullmann reaksiyonu ile tiyoeter eldesi mümkündür, bu reaksiyonda çeşitli nükleofiller ile aril halojenürler arasında bakır katalizörlüğünde nükleofilik aromatik substitüsyon reaksiyonu meydana gelmektedir ki bunun en yaygın kullanımlarından biri Ullmann eter sentezi'dir. Ayrıca vinilik halojenürler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



HNü: NHRR', HOAr, HSR, ...

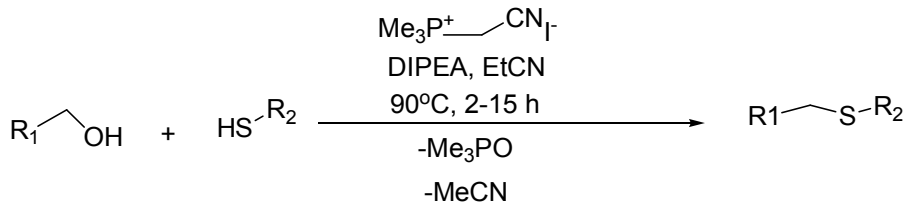
(2.21)

- Tiyollerin alkoller ile Mitsunobu Reaksiyonu<sup>7</sup> şartları altında S alkilasyonu ile tiyoeterler oluşturulması 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)

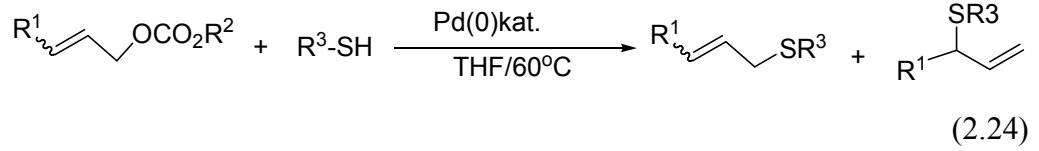
- Primer alifatik alkol, alifatik/aromatik tiyol, (siyanometil)trimetilfosfonyumiyod ve diizopropiletilamin (DIPEA) karışımı propionitril de ve 90-95<sup>0</sup>C'de tiyoeterler oluştururlar [50]. Bu yeni tiyoeterlerin izolasyonunun kolaylığı Mitsunobu reaksiyonuna göre üstünlüğüdür.



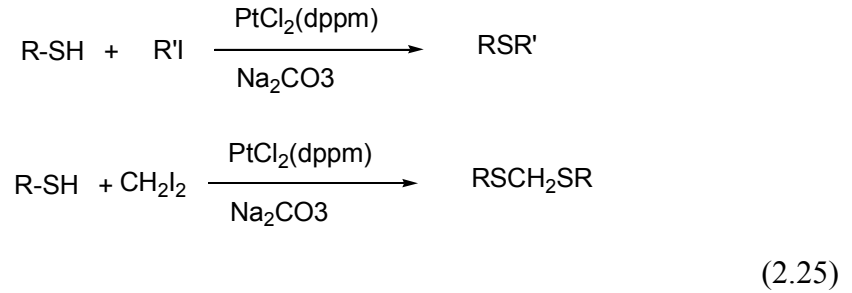
(2.23)

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

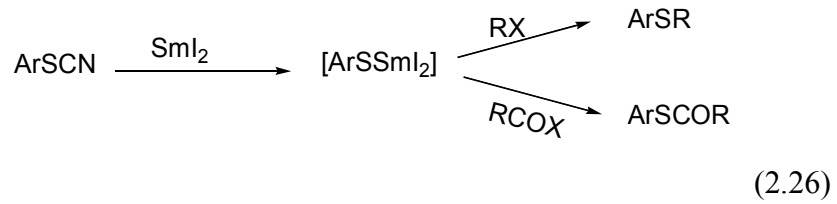
- Palladyum(0)-ortamlı alkilasyon tiyoeter eldesinde kullanılabilir. Goux ve diğ. [52] yaptıkları çalışmada allilik karbonatların çeşitli aromatik tiyoller ile palladium(0)-katalizli S-alkilasyonundan allilik aril sülfidler elde etmişlerdir.



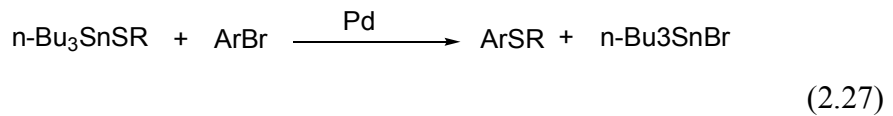
- Tiyollerin alkil halojenürler ile sodyum karbonat ve katalitik miktarda bis(difenilfosfin)-metan(dppm)-PtCl<sub>2</sub> kompleksi ile reaksiyonundan tiyoeterler elde edilebilir [53].



- Aril tiyosiyanatların SmI<sub>2</sub> (Samaryum(II) iyodür) ile reaksiyonu aril alkil sülfidler ve aril tiyoesterlerin oluşumunu sağlar [54].



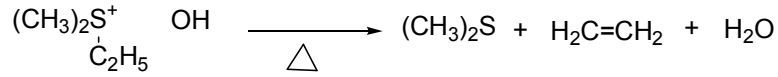
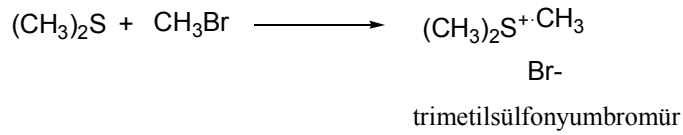
- Aril bromürlerin palladyum katalizörlüğünde kalay-sülfidler ile reaksiyonundan tiyoeter eldesi mümkündür [55].



- 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].

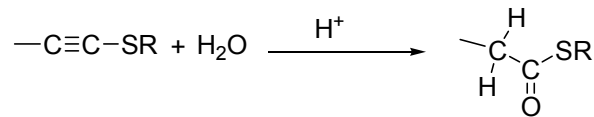
### 2.1.3.2. Tiyoeeterlerin Reaksiyonları

- Tiyoeeterler 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].



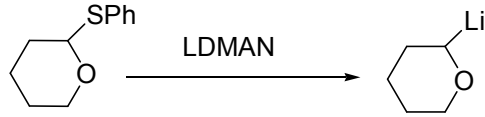
(2.28)

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



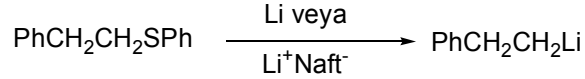
(2.29)

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



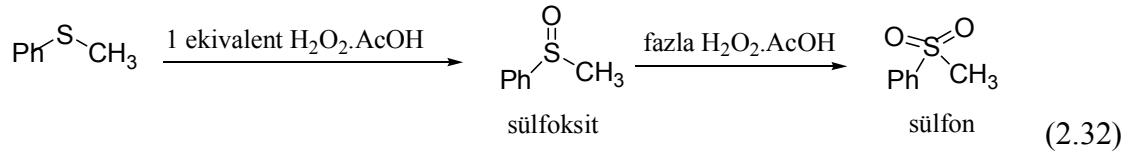
(2.30)

- Alkenillityum ve sübsitü alkillityum reaktifleri süflitlerden 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)

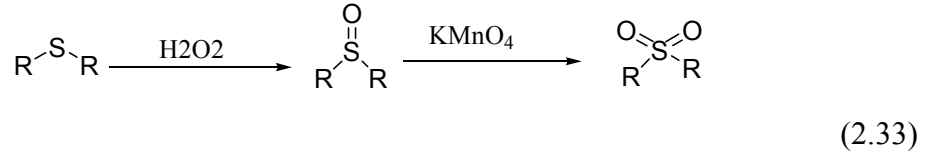
### 2.1.3.3. Tiyoeterlerin Sülfoksit ve Sülfonlara Oksidasyonu

Tiyoeterlerin (süflitlerin) 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.

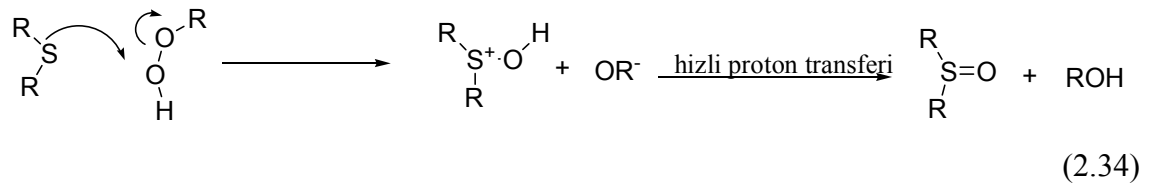
Sülfoksitlerden karbon-karbon bağ oluşum reaksiyonlarında, moleküler düzenlenme ve fonksiyonel grup transformasyonlarında geniş bir alanda faydalanılmaktadır [29]. Süflitlerin direkt oksidasyonu sülfoksitlerin hazırlanması için en önemli ve geniş ölçekte çalışılan reaksiyonlardan biridir [29].

Sülfitlerin sülfoksitlere oksidasyonu için pek çok oksitleyici (moleküler halojenler, sodyum ve kalsiyum hipokloritler, hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>8</sup>, NBS, mangan dioksit vb.) uygundur [29]. Ayrıca KO<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/FeBr<sub>3</sub>/hava, MnO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> kat., hexametilen triamin-Br<sub>2</sub> ile CHCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, sodyum perborat, hipervalent iyot bileşikleri, 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, sodyum perborat vb. ile sülfonlara dönüşürler [22]. Oksitleyici vasitanın yeterince olması durumunda tiyoeterler direkt olarak (sülfoksitlerin ayırımı olmadan) sülfonlara dönüşebilir [22]. Tiyoeterlerin direkt olarak sülfonlara oksidasyonunda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AcOH/MgSO<sub>4</sub>, üre-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaIO<sub>4</sub>/katalitik RuCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve demir katalizör vb. kullanılabilir [22]. (2.42)'de tiyoeterlerin sülfoksit ve sülfonlara oksidasyonu gösterilmektedir.



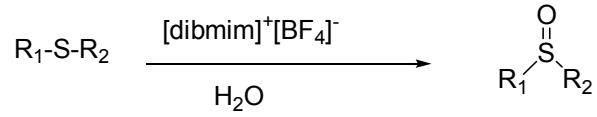
Oksitleyici vasıta bir peroksit olduğunda sülfoksit yapısına olan oksidasyon aşağıdaki gibidir [22]:



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

<sup>8</sup> Sülfitlerin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile sülfoksitlere oksidasyonu uzun bir geçmişe (1908 yılından itibaren) sahiptir [70] ve çeşitli çözücülerde katalizörlü veya katalizörsüz olarak yapılmıştır.





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.  $\text{H}_2\text{S}$ '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  $\text{R-SH}$ 'dir. R grubu aromatik ( $\text{Ar-SH}$ ) 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]

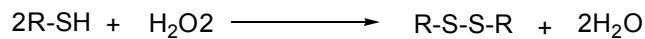


Tablo 2.2 : Kükürt içeren gruplar ve oksidasyon basamakları

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

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

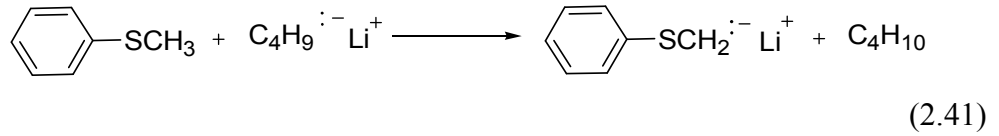
1. Kükürt atomu oksijen atomundan daha büyüktür ve daha fazla polarize olabilir. Bu yüzden kükürt bileşikleri daha güçlü nükleofillerdir ve yapılarında -SH içeren bileşikler oksijen benzerlerinden daha asidiktirler. Örneğin etantiyolat iyonu (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>S-) karbon atomları ile olan tepkimelerinde etoksit iyonundan (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-) 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<sup>-1</sup>) alkollerdeki O-H bağının bağ ayrışma enerjisinden (420 kJ mol<sup>-1</sup>) 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 ( $360 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 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:  $\text{RSR}'$ ; Dimetil sülfid, Dietil sülfid
- Polisülfidler:  $\text{RS}_x\text{R}'$ ; Dimetil disülfid, t-nonyl polisülfid
- Sülfenik asitler ve türevleri: Benzen sülfenik asit/tuzu, Benzen sülfenil klorürler

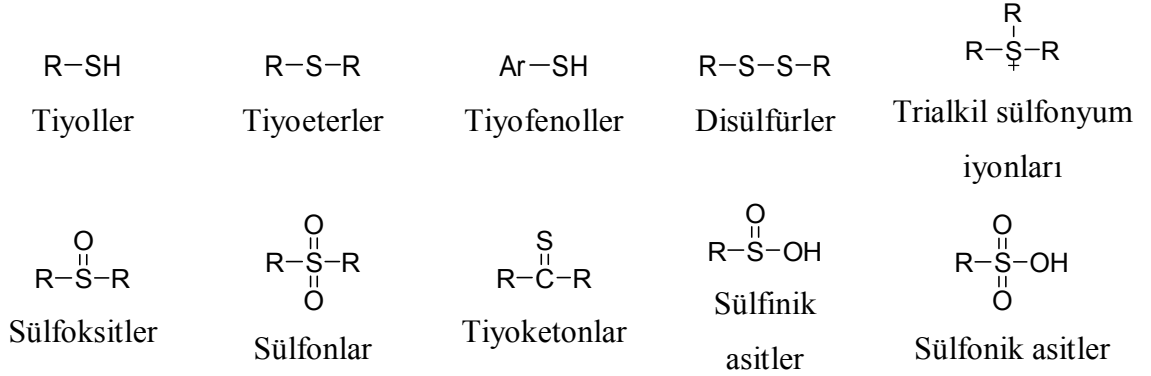
2. Sülfür(IV) Bileşikleri :

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

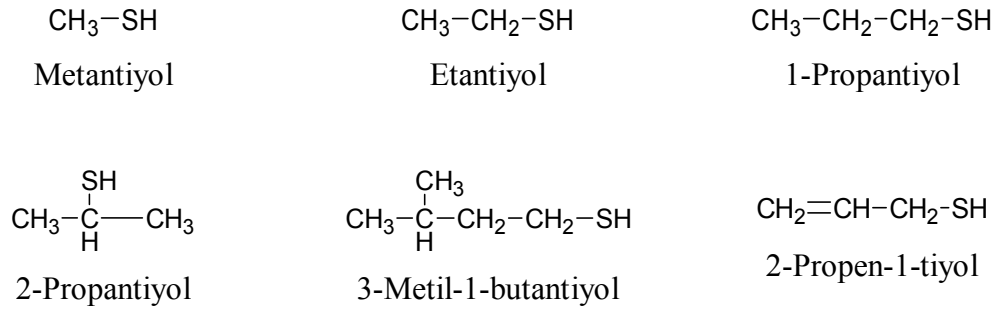
3. Sülfür(VI) Bileşikleri :

- Sülfonlar:  $\text{R-SO}_2\text{-R}$ ; Sülfolan, dimetil sülfon
- Sülfonik asit ve türevleri:  $\text{R-SO}_2\text{OH}$ ,  $\text{R-SO}_2\text{X}$ ; Metansülfonik asit, p-toluen sülfonik asit, metansülfonil klorür, metansülfon amid

Bazı kükürtlü bileşiklerin genel formülleri aşağıda verilmiştir.



Alkantiyoller bir defa alkilendirilmiş 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 alkanlarınkine 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

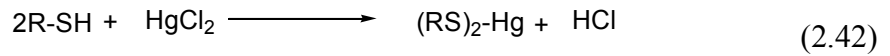
Tiyol	Erime Noktası °C	Kaynama Noktası °C	Yoğunluk (g.cm <sup>-3</sup> )	Molar Kütle (g.mol <sup>-1</sup> )
Metantiyol	-123	5.95	0.8665	48.11
Etantiyol	-148	35	0.8617	62.13404
2-Merkaptoetanol	-100	157-158	1.11	78.13
Butantiyol	-115.8	98.2	0.8367	90.1882

Düşük molekül kütleli tiyoller, genellikle hoşça gitmeyen kokularıyla tanınırlar. Etantiyol doğalgaz kaçaklarını anlamak için çok az miktarda LPG veya doğalgaza katılır[37]. 1-propaniyol 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.

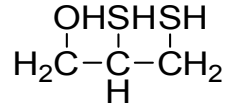
Tablo 2.4 : Bazı Tiyollerin Suda ve 1N NaOH Çözeltisindeki çözünürlükleri (g/l)

-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.



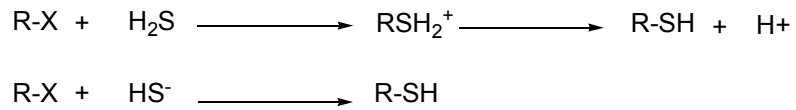
BAL (British Anti Lewisite =2,3-dimerkaptopropanol) 60 yılı aşkın bir süredir tıpta kullanılmaktadır. Arsenik, civa, gümüş ve altın gibi ağır metallerle kelat oluşturarak vücuttan atılmasını sağlar. II. Dünya Savaşı'nda savaş gazı olarak kullanılan Lewisite (2-chlorovinylidichloroarsine)'in antidotu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



Şekil 2.13: Lewisite gazı ve antidotu BAL

#### 2.1.4.1. Tiyollerin Sentez Yöntemleri

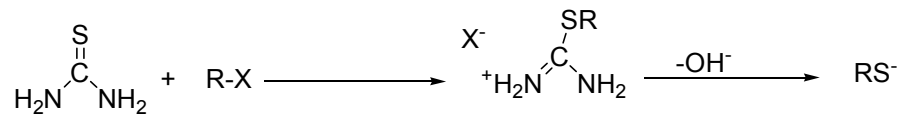
• Alkil halojenürlerin  $\text{H}_2\text{S}$  ile dehalojenasyon reaksiyonu tiyollerin eldesinde kullanılabilir [22].  $\text{NaSH}$  alkil halojenürlerden tiyollerin eldesinde  $\text{H}_2\text{S}$ 'den daha iyi bir reaktiftir. Bunun için alkali çözeltisinden  $\text{H}_2\text{S}$  kabarcıkları geçirmek 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)

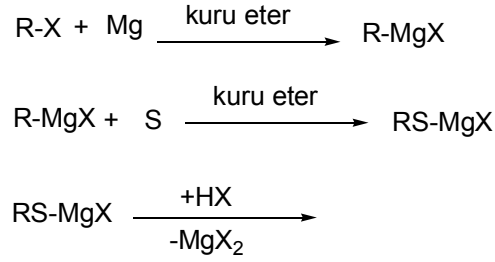
)

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



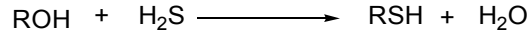
(2.44)

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



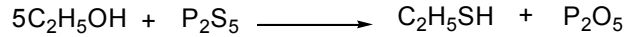
(2.45)

- Alkollerden tiyollerin eldesi mümkündür:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gibi bir katalizör varlığında primer alkollerin  $\text{H}_2\text{S}$  ile muamelesi ile tiyoller elde edilebilir [22]. Alkol buharları ve  $\text{H}_2\text{S}$ 'in toryum oksit üzerinden ( $400^\circ\text{C}$ ) geçirilmesi ile tiyol eldesi 1921 yılında bildirilmiştir [38].



(2.46)

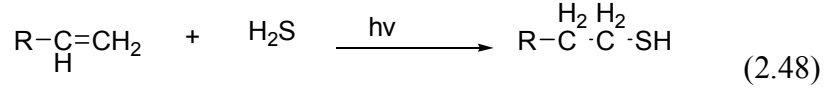
- Alkoller ve eterlerin oksijeni fosfor pentasülfür varlığında kükürt ile yerdeğiştirerek tiyoller elde edilebilir [38].



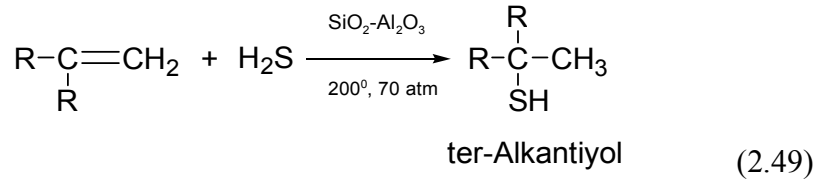
(2.47)

- 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 ( $\text{RSSO}_3^-$ ) 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].

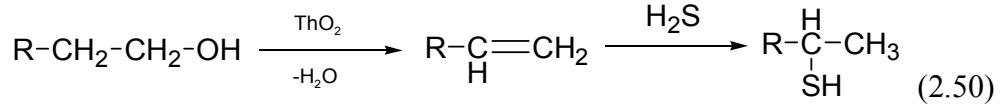
- Alkenlere likit fazda ve kısa dalgalı (2800 Å) ışımada hidrojen sülfür katılması halinde alkantiyoller oluşurlar.



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

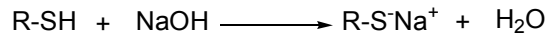


- Alkol buharı ve  $\text{H}_2\text{S}$  karışımının sıcak toryum oksid üzerinden geçirilmesiyle de tiyoller oluşurlar ki reaksiyon temelde alkolün dehidrasyonundan oluşan alkene  $\text{H}_2\text{S}$  katılmasıdır.



#### 2.1.4.2 Tiyollerin Reaksiyonları

- Tiyollerden Tiyolat Eldesi: Tiyoller alkollerden daha güçlü asittir [28] (yaklaşık yüzbin kat [34]), örneğin etantiyolün pKa'sı 10.6, etanolün pKa'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].

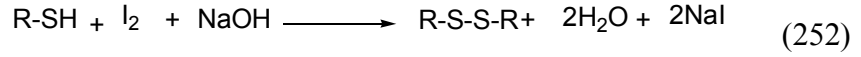


(2.51)

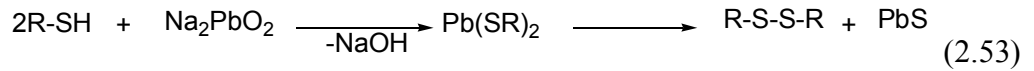
Bunlar suda çözünmeyen ve yüksek derecelerde eriyen bileşiklerdir. Tiyollerin tanınmalarında yararlanıldığı gibi, bir çözeltideki tiyol miktarını gümüş nitrat çözeltisiyle titre ederek belirleme olanağı da vardır.

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

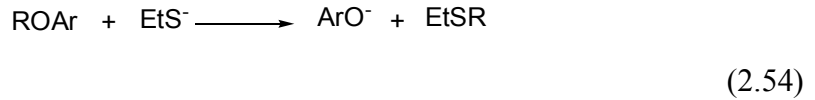
(CuCl<sub>2</sub>), potasyum heksasiyanoferrit [K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] ve hava gibi ılımlı yükseltgenlerle yapılan oksidasyonda dialkil disülfürler oluşurlar. Bu reaksiyondan alkantiyollerin titrasyonla belirlenmesi için yararlanılır.



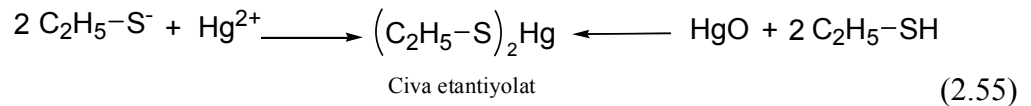
Tiyoller kükürt yanında sodyum plumbit [Na<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub>] tarafından da disülfürlere yükseltgenirler ki, bu işlem petrol rafinasyonunda “Doctor İşlemi” olarak bilinir.



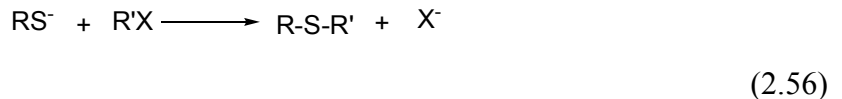
- Tiyolat anyonları ise bazı eterlerin, esterlerin, aminlerin ve kuaterner amonyum tuzlarının demetilasyonunda kullanılabilir [22]. Örneğin aril metil eterler EtS<sup>-</sup> ile dipolar aprotik bir çözücü olan DMF ortamında ısıtılarak reaksiyona sokulabilir [22].



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.

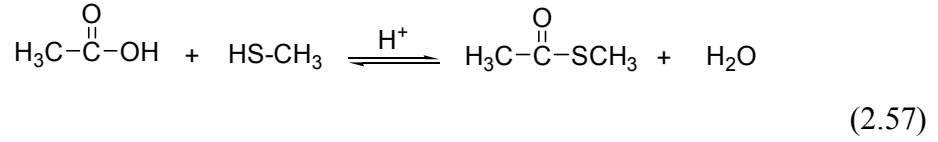


- Ayrıca tiyolat anyonunun alkil halojenürler ile nükleofilik reaksiyonu sonucu tiyoeterlerin eldesi mümkündür. [20]

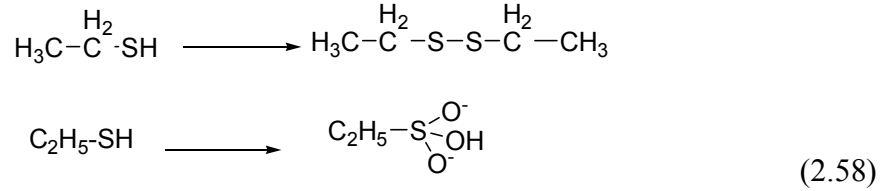




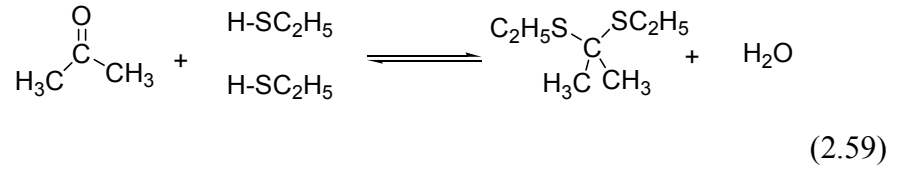
- Tiyoller organik asitler ile alkollerin esterleşmesine benzer şekilde reaksiyona girerler. S-H bağının asitliğinin alkole göre fazla olması nedeni ile reaksiyon alkollere göre daha zor gerçekleşir [37].



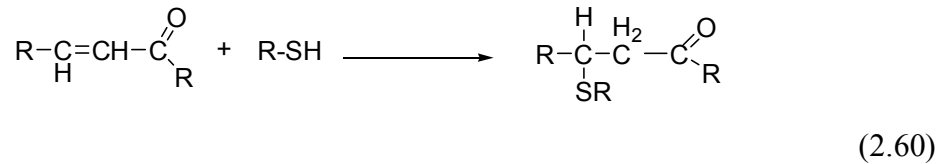
- Tiyoller  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  gibi güçlü yükseltgenler ile sülfonik asitlere yükseltgenirler [34, 37];



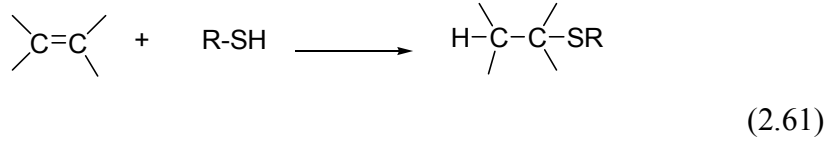
- Tiyoller aldehit ve ketonlar ile tyoasetal ve tyoetalleri oluştururlar [37].



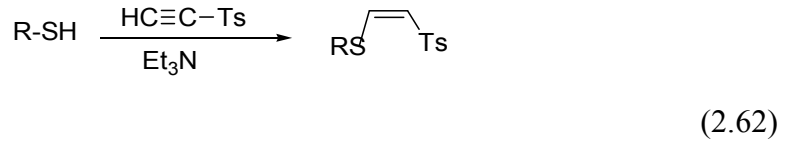
Alkantiyoller  $\alpha,\beta$ -doymamış bileşiklere katılırlar ve bu reaksiyonda bir “alkiltiyo” bileşiği oluşur.



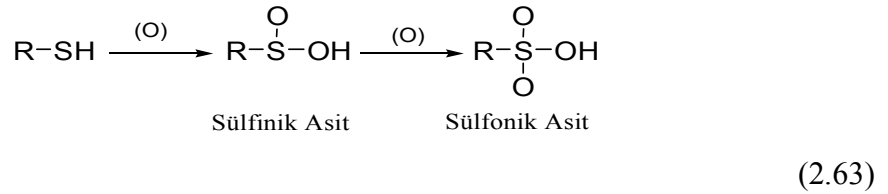
- Tiyollerin elektrofilik, nükleofilik veya serbest-radikal mekanizmaya göre alkenlere katılması sonucu tyoeterler elde edilebilir [22].



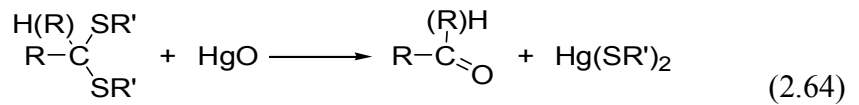
- Tiyollerin alkinler ile reaksiyonu sonucu vinil sülfiterin eldesi mümkündür [22]. Arjona ve diğ. yaptıkları çalışmada tosilasetilen ve tiyollerden tosivinil türevler elde etmişlerdir [44].



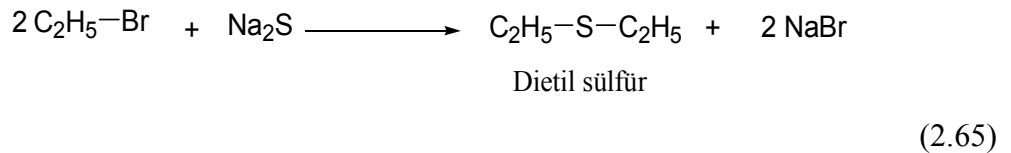
Tiyollerin nitrik asid, permanganat, v.b. gibi kuvvetli yükseltgenlerle oksidasyonunda, bu koşullar altında soyutlanamayan sülfirik asid üzerinden, sülfonik asidler oluşur.



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.

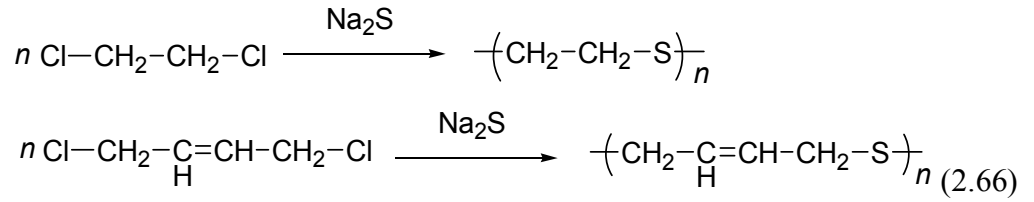


Tiyollerin alkilendirilmesiyle dialkil sülfürler elde edilir. Dialkil sülfürler oda sıcaklığında likittirler ve saf halde iken tiyollerin aksine güzel kokarlar. Aynı alkil grubunu içeren dialkil sülfürler, sodyum sülfürün alkollü çözeltisinde alkil halojenür veya alkil sülfat ile alkilendirilmeisnden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

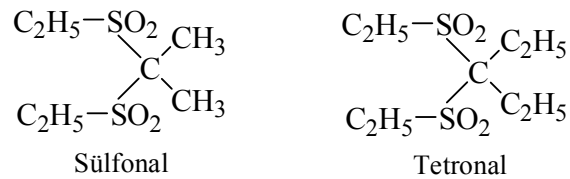


Etilenklorhidrinin sodyumsülfür ile reaksiyonundan oluşan tiyodiglikolün HCl ile reaksiyonundan  $\beta,\beta'$ -diklordietil sülfür elde edilir. Bu bileşik "İperit" adı ile bilinen savaş gazıdır.

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.

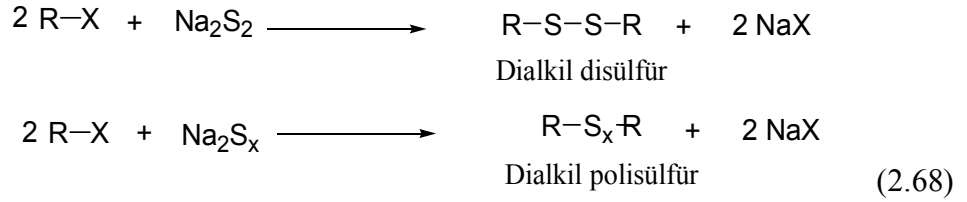


Dialkil sülfürlerin oda sıcaklığında nitrik asit, dikromat (VI) ve hidrojen peroksit gibi yükseltgenlerle oksidasyonundan dialkil sülfoksitler oluşur. Aynı bileşiklerin susuz asetik asit içerisinde perhidrol, dumanlı nitrik asit ve permanganat ile sıcakta yapılan oksidasyonu ise sülfoksit üzerinden dialkil 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.

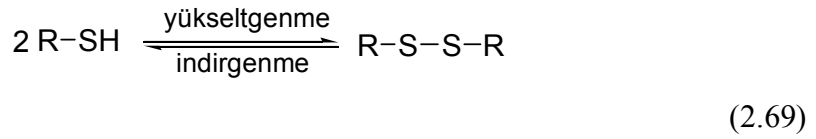


(2.67)

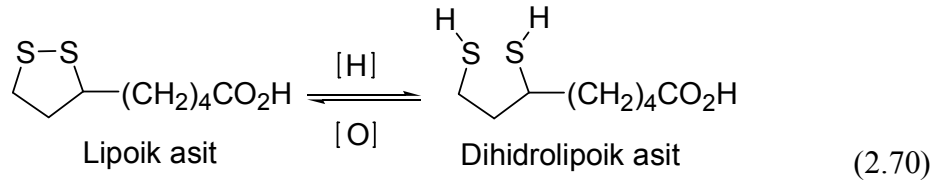
Dialkil disülfürler ise tiyollerin veya tiyolatların ılımlı yükseltgenlerle yükseltgenmesinden elde edildiği gibi sodyum disülfürün alkil halojenür ile alkilendirilmesinden de elde edilirler.



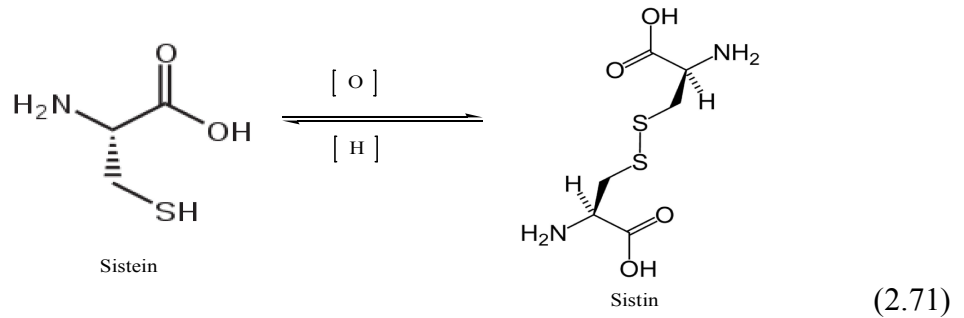
Tiyoller ve disülfürler, birçok biyolojik yükseltgenme indirgenme tepkimelerinde birbirlerine dönüşürler.



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

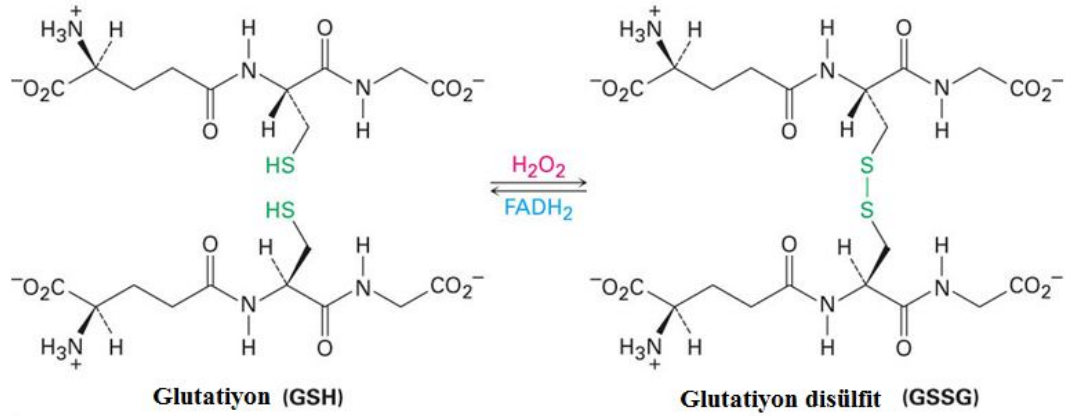


Alkantiyoller ile dialkil disülfürlerin birbirlerine dönüşmelerine ilişkin redoks sistemi vücutta bulunan sistin ve glutatyon gibi bileşikler arasında da gerçekleşir ve saçlardaki dalgalılık bu reaksiyondan ileri gelir. Yine aynı şekilde sistein ve sistin benzer yolla birbirine dönüşür. Sistein, sistinin 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

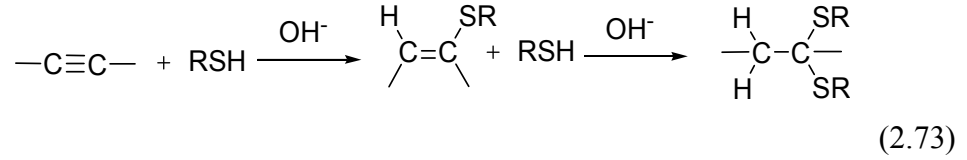
glutatiyon disülfite okside olur. Avokado, kuşkonmaz, brokoli gibi meyve ve sebzelerde bulunan glutatiyon DNA ve RNA' yı oksidatif baskıdan korur ve bağışıklık sisteminin güçlenmesine katkıda bulunur.



(2.72)

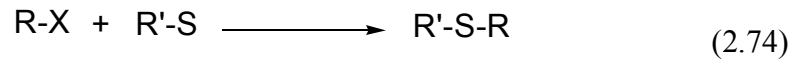
$H_2S$  ve tiyoller elektrofilik, nükleofilik veya serbest radikal mekanizmasına göre alkenlere katılabilirler. [94] Başlatıcıların olmadığı durumlarda basit alkenlere katılma elektrofilik mekanizma üzerinden yürür ve katılma Markovnikov kuralına göre gerçekleşir. Fakat bir proton veya Lewis Asiti katalizörü kullanılmadıkça bu reaksiyon oldukça yavaştır ve çok zor gerçekleşir. Reaksiyonun gerçekleşmesi ancak derişik  $H_2SO_4$  veya  $AlCl_3$  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, sülfite oluşur. Serbest radikal katılması  $H_2S$ ,  $RSH$ (R, Primer, sekonder veya tersiyer olabilir),  $ArSH$  veya  $RCOSH$  ile yapılabilir. R grubu birçok fonksiyonel grup içerebilir. Alkenler ise dallanmış siklik, terminal ve  $OH$ ,  $COOH$ ,  $COOR$ ,  $NO_2$  gibi birçok fonksiyonel grup içeriyor olabilir. Alkinler tiyoller ile reaksiyona girerek vinilsülfitleri oluştururlar, bir veya iki birim  $RSH$  katılması vinilsülfite veya di-tiyoketal oluşumuyla sonuçlanır. Tiyolün paladyum katalizörlüğünde üçlü bağlara moleküller arası katılımıyla sübtitüe 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.



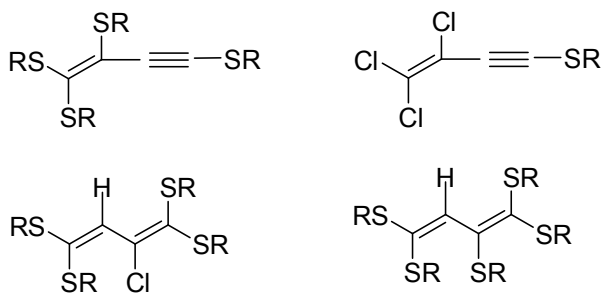
Tiyollerin alkenlere fotokimyasal koşullar altında katılımıyla tiyoeterler oluşur, reaksiyon moleküller arası gerçekleşirse siklik tiyoeterler de oluşabilir. [107]

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.

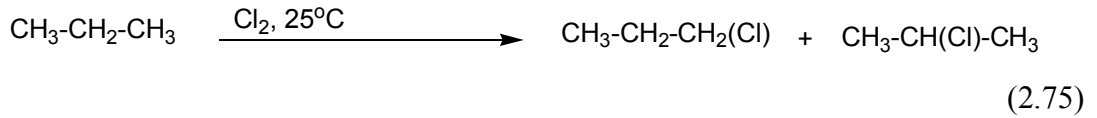
Halogenoalkanlar genellikle uçucu bileşiklerdir (birkaç tanesi gazdır:  $CH_3Cl$ ,  $CH_3Br$ ,  $C_2H_5Cl$  gibi). Suda çözünmezler organik çözücülerde çözünürler. Aynı sayıda karbon atomuna sahip alkanlarla karşılaştırıldığında daha yüksek kaynama noktasına sahiptirler (daha büyük molar kütleyle sahip 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)

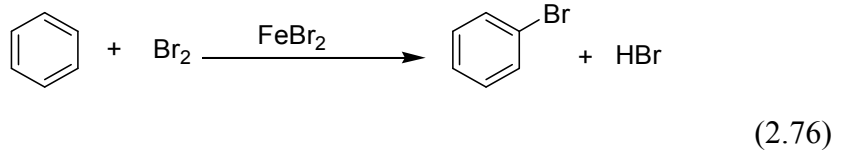
Haloalkan	K.N (°C)	Molar kütle $g.mol^{-1}$	Dipol moment (Db)
$CH_3Cl$	-24	50.5	1.87
$CH_3Br$	4	95	1.81
$CH_3I$	42	142	191

### 2.2.2. Halojenli Bileşiklerin Eldesi

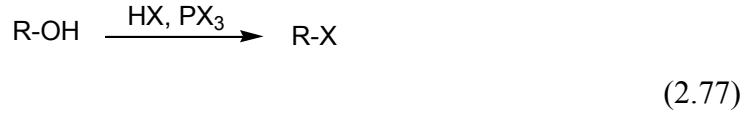
- Alkanların UV ışığı veya ısı ile doğrudan süstitüsyonu ( $I_2$  hariç<sup>9</sup>) yoluyla alkanlar halojenlenlenebilirler. Ayrıca bu reaksiyonlarda izomer karışımlarının oluşumu söz konusudur.



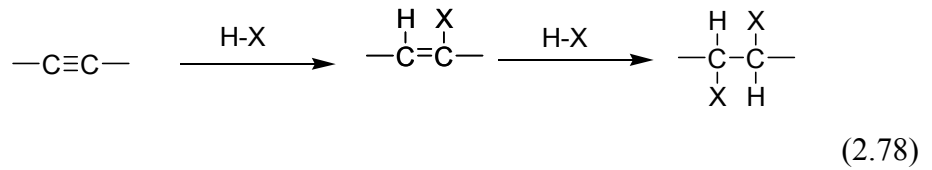
- Benzen türevlerinin halojenasyonu ile aromatik halojenürler elde edilebilir.



- Alkollerin hidrojen halojenürler (HX) ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sonucu alkil halojenürler elde edilebilir. Ayrıca alkollerin  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$   $\text{SOCl}_2$  ile reaksiyonu sonucunda halejenli bileşiklerin eldesi (R-X) mümkündür [37].



- HX veya  $X_2$ 'nin alken veya alkine katılması ile halojenli bileşiklerin eldesi mümkündür.

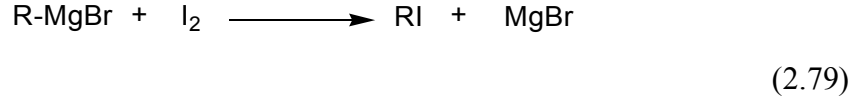


- Mono- ve poli-klorparafinler  $\text{AlBr}_3$  varlığında mono- ve poli-bromparafinlere dönüşürler. Polihalojen ile antimon triflorür ve az miktarda antimon pentaklorür karışımının reflüks altında ısıtılması ile organik florürlerin sentezi mümkündür [38].

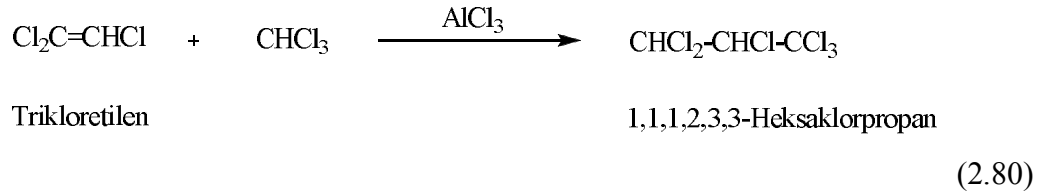
<sup>9</sup> iyot ile doğrudan süstitüsyon reaksiyonunun tersinir olması nedeni ile gerçekleşmeyebilir [38].  
 $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{HI}$



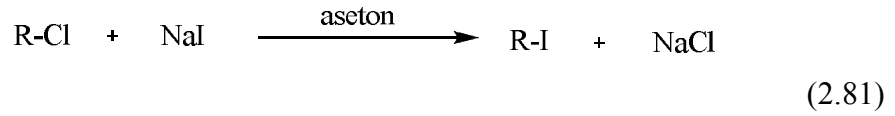
Organometalik bileşikler halojenlerle reaksiyona girerek organik halojenli bileşikleri verirler. [116]



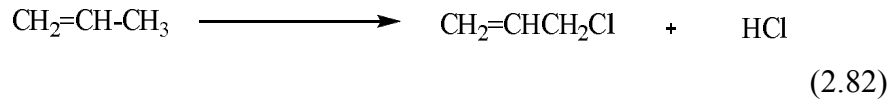
Halojenoalkanların halojenoalkenlere katılmasıyla polihalojenli organik bileşikler elde edilebilirler.



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  $\alpha$ -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  $\text{CN}^-$  ile reaksiyon, alkoksit iyonu ile reaksiyon, halojeno bileşiklerin  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Mg/Hg}+\text{H}_2\text{O}$  vb ile indirgenmesi gibi). Ayrıca genellikle sadece kuvvetli bazlar halogeno-alkanın halojeni ile yerdeğiştirir ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OR}^-$ ,  $\text{RCOO}^-$  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  $\text{COCl}_2$  Birinci Dünya Savaşı'nda kimyasal silah olarak kullanılmıştır), ziraai alanda (örneğin Kloroform  $\text{CHCl}_3$  ziraat alanında fumigat olarak), tıpta (örneğin Kloral tıpta uyku getirici ilaç olarak) vb.

Ayrıca florrganik moleküller eczacılıkta, tarım ilaçlarında ve elektronik endüstrisinde değerli materyaller 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  $\text{C}_4\text{F}_6$ -esasl "etching" prosesinden plazma emisyonunun  $\text{C}_3\text{F}_8$  "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 polimerleştiğinde, 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,  $\gamma$ -benzenheksaklorür gibi küçük moleküllü 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

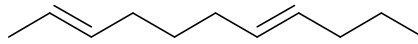
kuşların yağ dokularında birikerek zehir etkisi gösterir. İnsanlar için ölüm dozu kilogram başına 500 mg dır.

## 2.3. DOYMAMIŞ KONJUGE SİSTEMLER

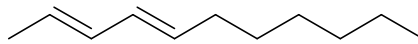
### 2.3.1. Doymamış Konjuge Sistemler Hakkında Genel Bilgi

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

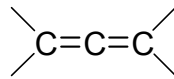
1. **İzole dienler:** Çifte bağlar arasında iki veya daha fazla tek bağ mevcuttur.



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

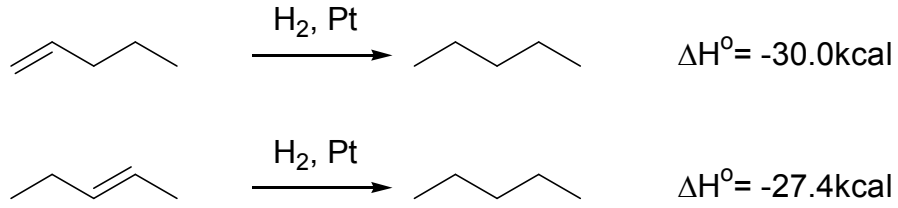


3. **Kümüle dienler :** Çifte bağlar ardardadır. (Allenler)

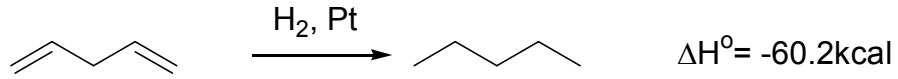


En kararlı sistem konjuge dienlerdir.

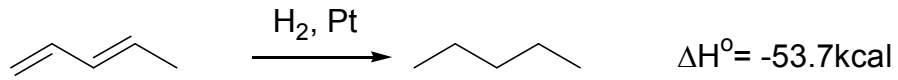
Disüstitüe çift bağlar, monosüstitüe çift bağlardan daha kararlıdır.



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

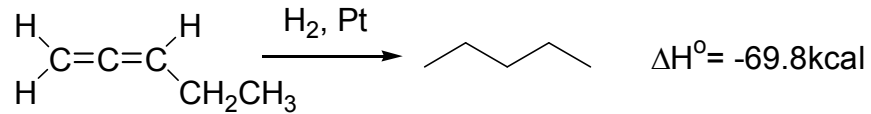


Konjuge dienlerde ise toplam hidrojenlenme ısısı bu çift bağların tek başlarına sahip oldukları hidrojenlenme ısılarının toplam değerinden daha düşüktür.



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

Allenler ise izole bağlara göre daha az kararlıdır.

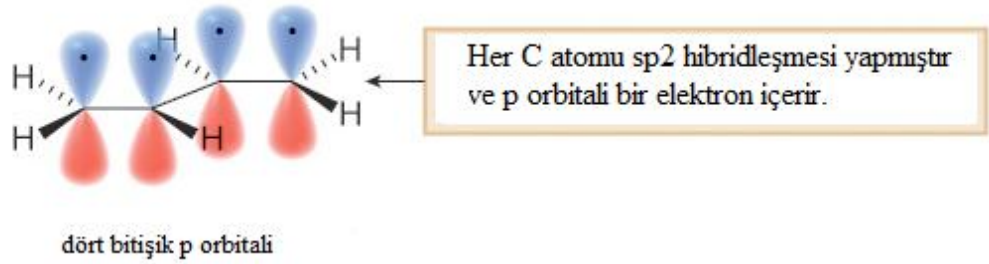


Hidrojenlenme ısılarına göre bazı dienlerin kararlılıkları aşağıdaki sıraya göre artar.

Tablo 2.6 : Dienlerin artan kararlılık sırası

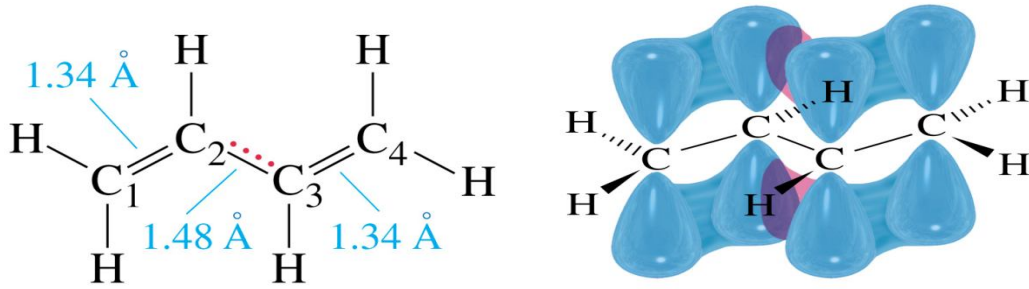
Kümüle dienler	-69.8kcal
Uç alkinler	-69.5kcal
İç alkinler	-65.8kcal
İzole dienler	-57.4kcal
Konjuge dienler	-53.7kcal

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

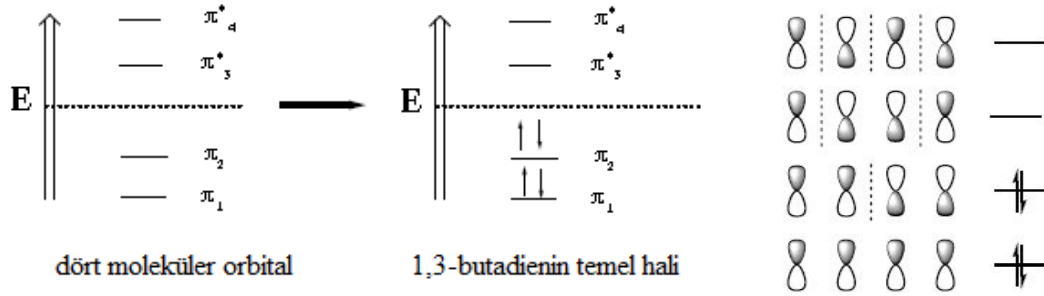
1,3 butadiendeki C2 ve C3 karbonları arasındaki uzunluk normal alkan tek bağına göre  $1.48 \text{ \AA}$  ( $0.148 \text{ nm}$ ) olup daha kısadır. Normalde tek bağ uzunluğu  $1.54 \text{ \AA}$  ( $0.154 \text{ nm}$ )'dur. Bu durum p orbitallerinin girişiminden ileri gelir ve bu tek bağ sanki çifte bağ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



Şekil 2.15: 1,3 butadien bileşiğinin bağ uzunlukları

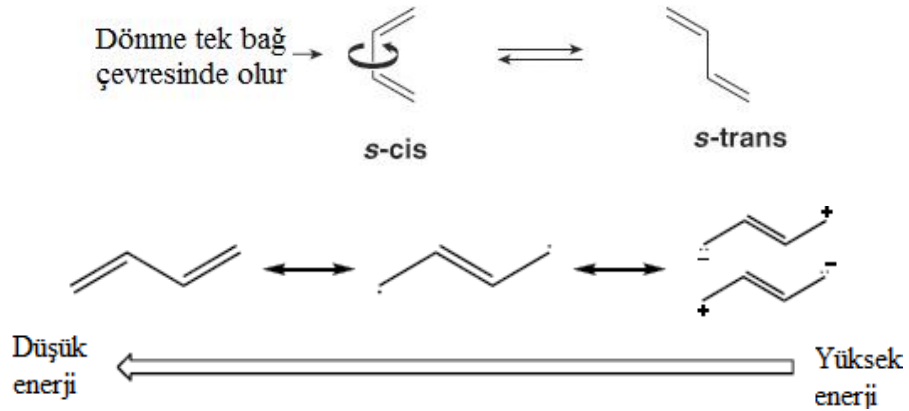
P orbitallerinin girişimi ve elektronların delokalizasyonu  $\pi$  bağlarındaki elektron yoğunluğunun daha geniş bir hacime yayılmasına neden olur ki bu durum molekül enerjisini düşürerek molekülü daha kararlı kılar. P orbitallerinin düzlemsel yapısı bu girişimi daha da güçlendirir ve elektronlar molekül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

orbitalleri oluştururlar. Bu dört  $\pi$  elektronları Pauli Prensiplerine göre moleküler orbitallere yerleşirler ki bu da 1,3-butadienin temel halidir.



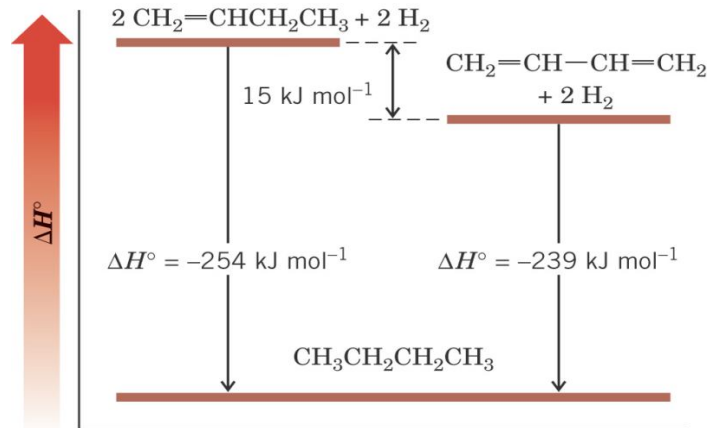
Şekil 2.16: 1,3 butadien moleküler orbitalleri

Konjuge dienlerde yapının mümkün olan iki konformasyonu bulunmaktadır. Bu durum iki çifte 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 doyurulmasıyla bütan elde edilir.



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

### 2.3.2. Doymamış Konjuge Dienlerin Eldesi

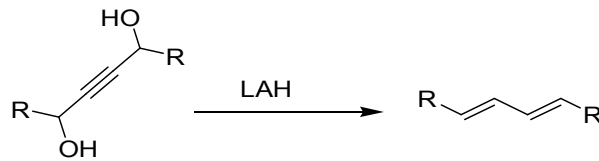
Dien yapısının oluşumunda en basit ve klasik yöntem uygun fonksiyonlu alkan, alken, allen veya alkin'den tekli veya ikili eliminasyondur. Bu eliminasyon reaksiyonları hem siklik hem de siklik olmayan (asiklik) dien ve polienlerin eldesinde uygulanabilir [7].

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 methoddur [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<sub>4</sub>, p-toluen sülfonik asit vb kullanılabilir [7].

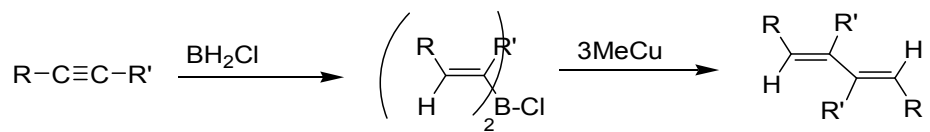
Aşağıda konjuge dien eldesi ile ilgili bazı örnekler gösterilmektedir;

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



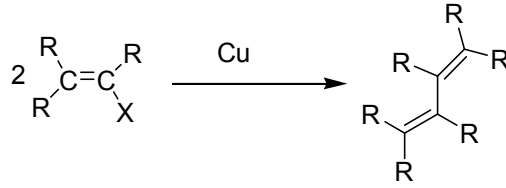
(2.83)

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



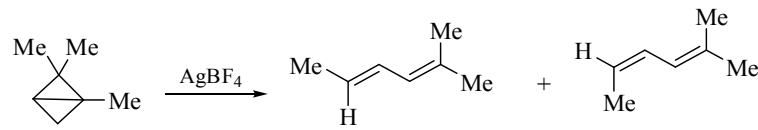
(2.84)

- Vinilik halojenürler bakır (copper) tozu ile aktive edilmiş bir kenetlenme (coupling) reaksiyonu ile 1,3-butadienleri oluşturabilirler. (Ullman reaksiyonuna<sup>10</sup> analog) [22].



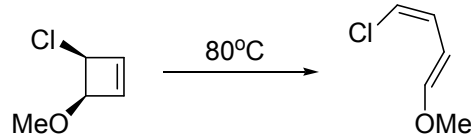
(2.85)

- Bisiklobutanlar dienlere dönüşebilirler [22].



(2.86)

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



(2.87)

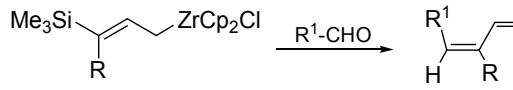
- Vinilik alimünyum bileşikleri (uygun geçiş metali katalizörlüğünde) allik halejenürler, asetatlar ve alkol türevleri ile 1,4-dienleri oluştururlar iken vinilik ve benzilik halejenürler ile ise 1,3-dienleri ve allilik arenleri oluştururlar [22].

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  $\gamma$ -Trimetilsilil-sübstitüte allillzirkonenlerin aldehitler ile reaksiyonundan 1,3-butadien yapısında bileşikler sentezlenmiştir [78].

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

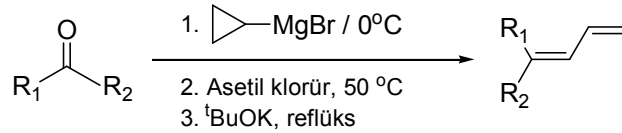




R<sup>1</sup>: p-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, p-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>...  
R: Me, Et, n-But...

(2.88)

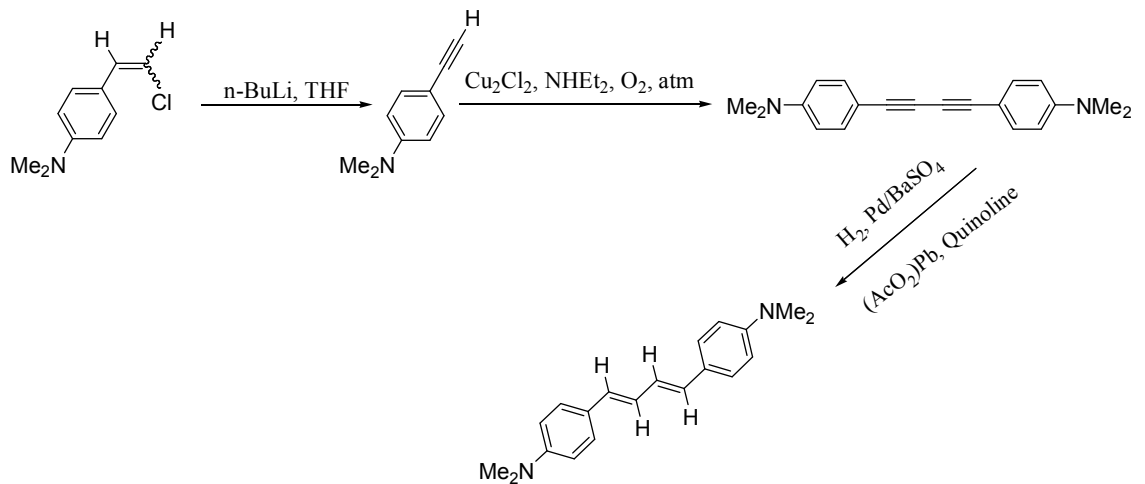
- Homoallilik halojenürlerin ter-BuOK gibi bir baz THF ile reflüks altında reaksiyonundan 1,3-butadien yapısına sahip bileşikler sentezlenmiştir [79].



R<sub>1</sub>: Ph, R<sub>2</sub>: H...

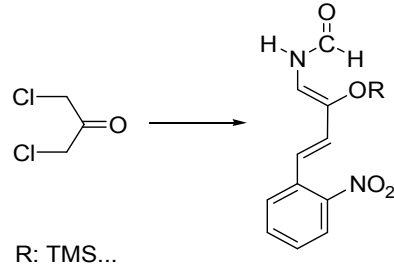
(2.89)

- 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.



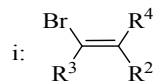
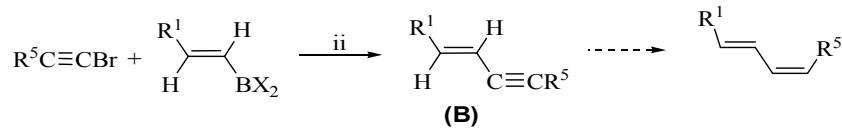
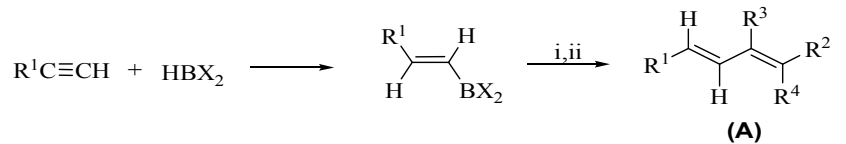
(2.90)

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

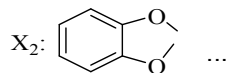


(2.91)

- 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) oluşturmasıdır, bu reaksiyon yüksek verimde gerçekleşmektedir. Enin (B) yapısı ise hidroborasyon-protonoliz ile E,Z-diene dönüşebilmektedir.

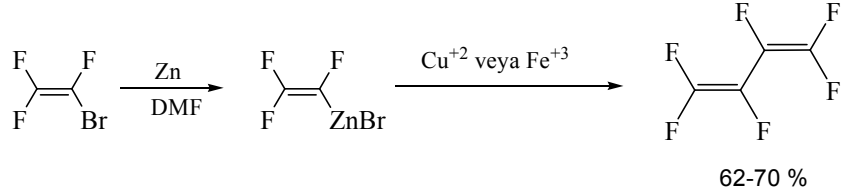


ii:  $[Pd(PPh_3)_4]$  baz (NaOEt) vb.)



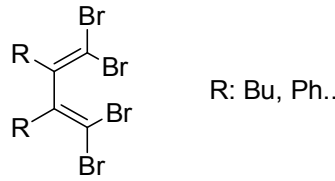
(2.92)

- 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].

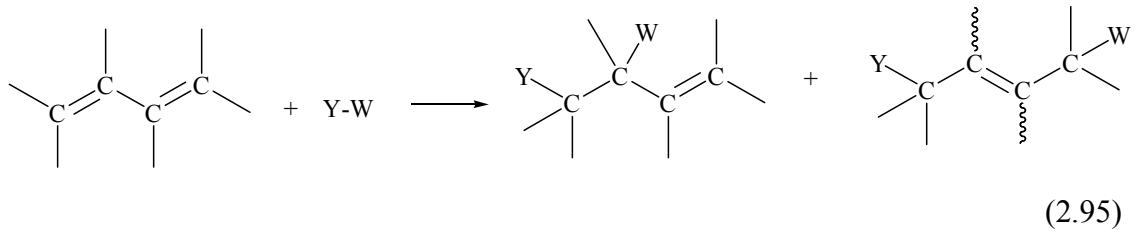
Yukarıda örneklerde gösterildiği gibi konjuge dienlerin eldesi için pek çok yöntem vardır: Eliminasyon reaksiyonu (dehidrohalojenasyon, dehalojenasyon, dehidrasyon, indirgen deoksijenasyon, dekarboksilatif eliminasyon, sülfoksitlerin eliminasyonu, Ramberg Backlund Reaksiyonu, Shapiro Reaksiyonu vb), 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

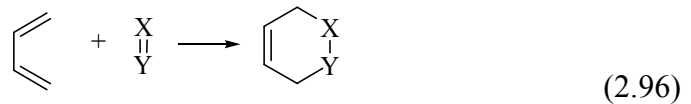
Konjuge dienlerin birçok reaksiyonu mümkündür: Elektrofilik katılma, nükleofilik katılma, sikloadisyon ile heterosiklik yapılar oluşturma, fotoperisiklik reaksiyonlar, organometalik kompleks oluşturma, düzenleştirim (rearrangements), indirgenme reaksiyonu gibi [77].

Aşağıda konjuge dienlerin reaksiyonları ile ilgili bazı örnekler verilmektedir:

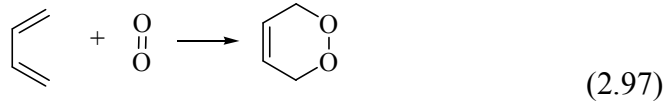
- Konjuge iki çifte bağlı bir bileşik elektrofilik katılma ile genellikle 1,2-katılma ürünü verir ancak bazı durumlarda 1,4-katılma ürünü daha yüksek verimde oluşabilir [22]. Ayrıca vinilik aliminyum bileşikleri (uygun geçiş metali katalizliğinde) alilik halojenürler, asetatlar ve alkol türevleri ile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



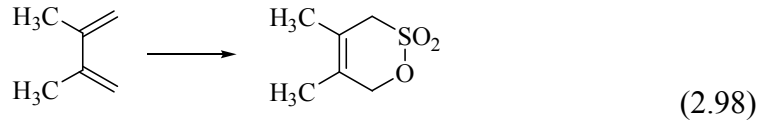
- Doymamış hidrokarbonlar elektronca zengin  $\pi$ -sistemleri sebebi ile nükleofilik katılmaya maruz kalmazlar: nükleofilik saldırı için çifte bağı aktif hale getirmede elektron yoğunluğunun azaltılması gerekmektedir, bu ise paladyum(II) gibi bir koordinasyon metali ile sağlanabilir [77].
- Konjuge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



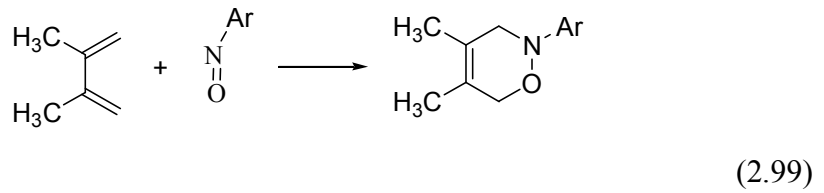
- Çok güçlü bir dienofil olan singlet oksijenin dienler ile sikloadisyonu “endo-peroksit” oluşumunu sağlamaktadır [77].



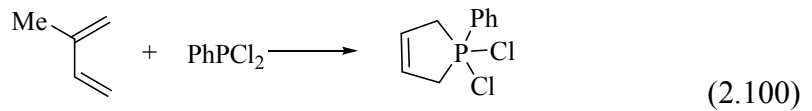
- Dioksan-sülfür trioksit kompleksi 2,3-dimetilbutadien ile düşük verimde “sultone” oluşturmaktadır [77].



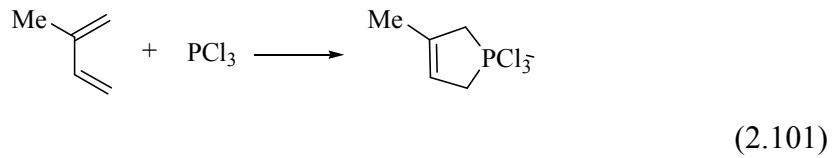
- Nitroarenlerin 2,3-dimetilbutadien’e katılması ile 2-aril-3,6-dihidro-2H-1,2-oksazinlerin oluşumu 1947 yılında belirtilmiştir. Genellikle nitroso bileşiklerinin 1,3-dienlere katılması eğer nitroso bileşiği elektron-çekici grup ile aktive edilmiş ise dihidro-1,2-oksazinler oluşturduğu görülmektedir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

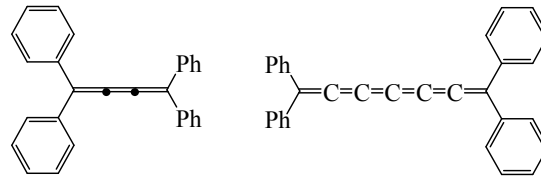


Allenlerin kimyası Jacobus Henricus van't Hoff (ilk Nobel Kimya Ödülü sahibi, 1901) ile başlamıştır [11]: 1875 yılında allenlerin ve kümülenlerin yapılarını tahmin etmiştir. İlk allenik dikarboksilik asit (glutinic acid: 2,3-pentadienedioic acid) 1908 yılında Hans tarafından *Alnus glutinosa* (European alder) isimli ağacın yaprak reçinesinden izole edilmiştir. Doğal organizmaların allen bağ sistemi içeren bileşikleri 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 bileşikleri 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  $\delta$ -lakton (5-hidroksi-9-(metiltiyo)-2,4,6,7,8-dekapentaenik 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 bileşikleri ( $H_2C=C=C=CH_2$ ,  $_2HC=C=C=C=C=C=C=CRR_1$ ,  $R, R_1:H$  veya  $D$ , gibi) astronomik kaynaklarda keşfedilmiştir (bazı terminal hidrojen atomları dötoro atomlarla yerdeğiştirmiştir) [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.

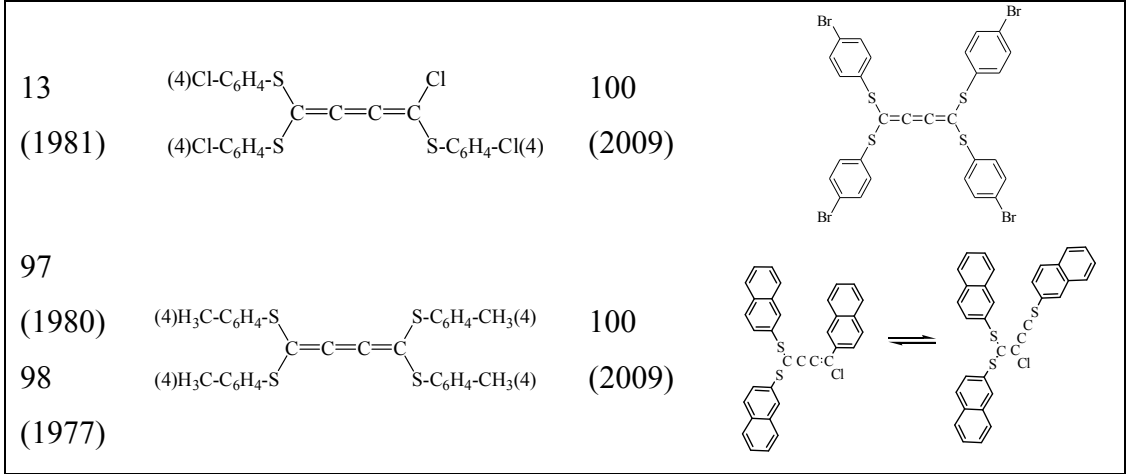
Pekçok allenik doğal ürünlerin veya allenik türlerin biyolojik aktivite göstermesi onları farmakolojik olarak aktif bileşiklere dahil eder [85]; Böylece fonksiyonize pek çok allen enzim inhibitör aktivitesi, sitotoksit veya antiviral aktiviteye sahiptir [85]. Örneğin Wang ve diğ. [85] yaptıkları çalışmada 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 yapılarına 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)	$\begin{array}{c} (H_3C)_3C-S \\   \\ C=C=C=C \\   \\ (H_3C)_3C-S \end{array}$





## 2.5. ÇALIŞMADA KULLANILAN BİLEŞİKLER

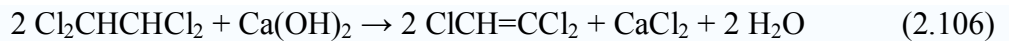
### 2.5.1. Trikloretilen

Trikloretilen ( $C_2HCl_3$ ); 131.04 g/mol kütlesine sahip renksiz, berrak, keskin kokusu olan uçucu bir likittir. Kaynama noktası  $86-88^\circ C$ , erime noktası  $-73^\circ C$ 'dir.  $20^\circ C$ '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  $90^\circ C$ 'de klorlanıyor ve 1,1,2,2-tetrakloretan elde ediliyordu.



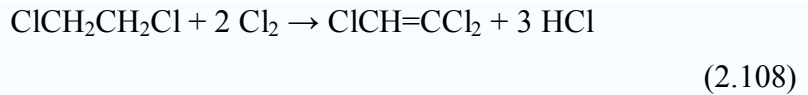
Daha sonra 1,1,2,2-tetrakloretanın yüksek sıcaklıkta deklorasyonu ile trikloretilen elde ediliyordu. Reaksiyon sulu  $Ca(OH)_2$ 'li ortamda ya da  $CaCl_2$  katalizörlüğünde buhar fazında gerçekleşmekteydi.



Günümüzde ise trikloretilen, etilenin klorinasyonu ile elde edilmektedir. Etilen  $\text{FeCl}_3$  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.

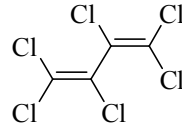
Trikloretilen pek çok organik materyal için iyi bir çözücüdür. İlk üretim yılı olan 1920'lerde daha çok soya fasulyesi, hindistan cevizi ve palmye gibi bitkilerden çeşitli maddelerin ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Ayrıca çeşitli baharat ve şerbetçiotundan trikloretilenle yapılan ekstraksiyonlarla elde edilen aromalar da besinlerde kullanılmıştır. 1930'lardan 1960'lara kadar trikloretilen Avrupa ve Kuzey Amerika'da uçucu anestetik 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)

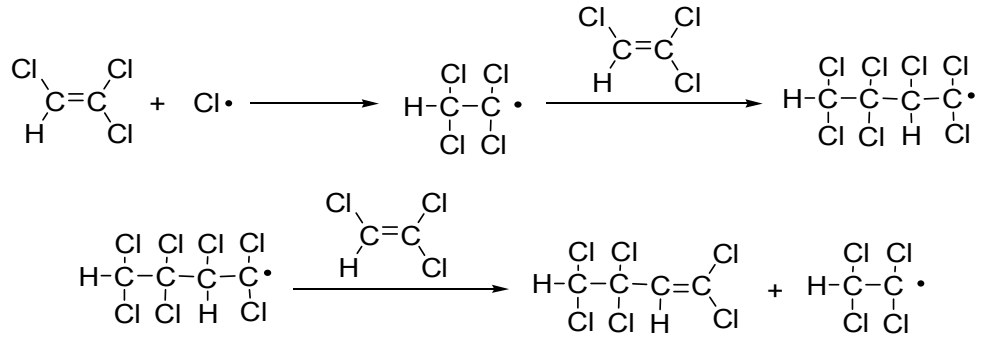
1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-Butadien **2** bileşiğinin bazı tiyoller ( $\text{HS}-(\text{CH}_2)_4\text{-SH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-SH}$ ,  $\text{HS-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{(OH)}$ ,  $\text{n-CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-SH}$  gibi) ile reaksiyonu önceden bilinmektedir [102-105].

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 kütlesine keskin kokulu bir likittir. Kaynama noktası  $104^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$ '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 artırırken, daha düşük reaktiviteli radikaller ise dimer ürün miktarını arttırmaları. 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

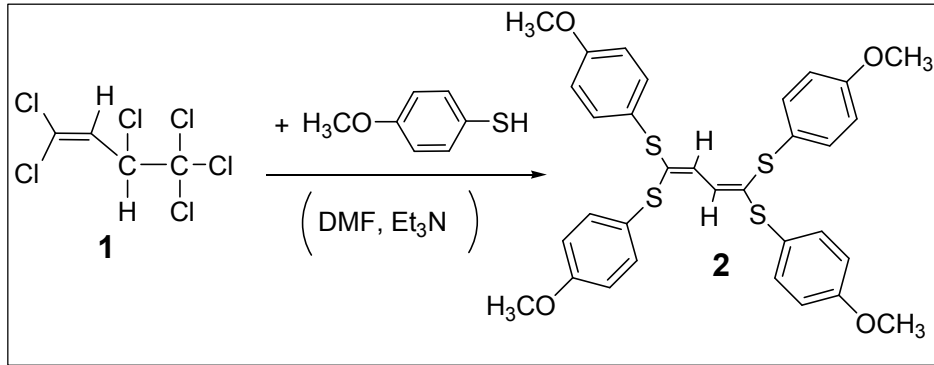
Antiseptik ve ağartıcı özelliklere sahip olan benzoilperoksit polimerizasyonda radikalik başlatıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. CAS No: 94-36-0, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, 242.23 g/mol.

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

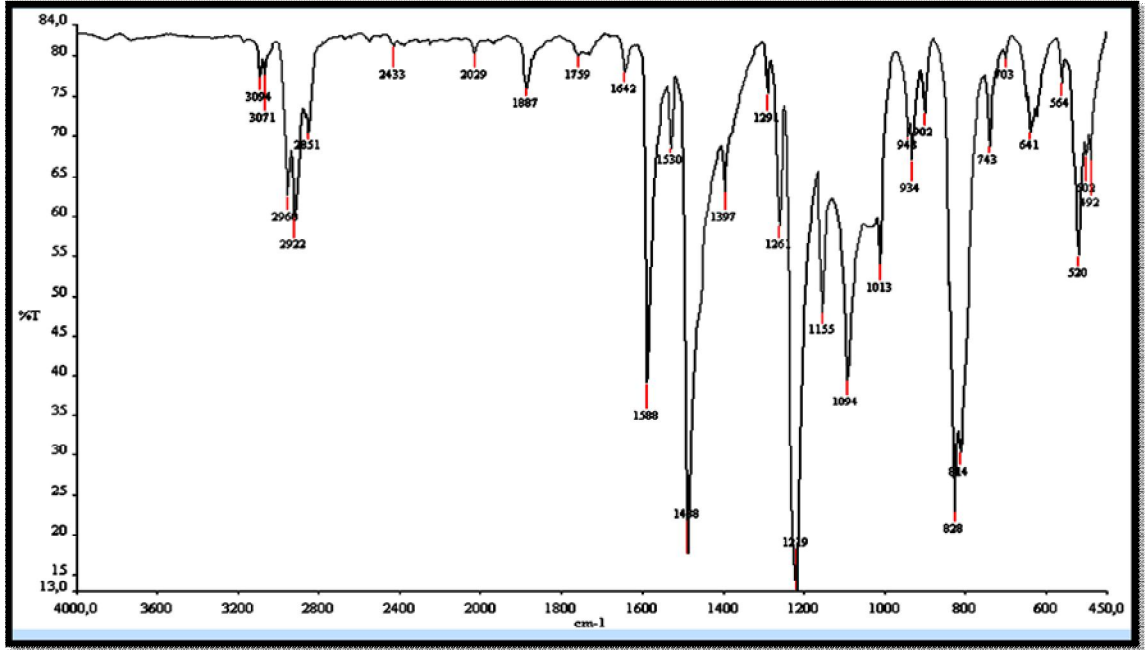
#### 3.1. YENİ S-SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

##### 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.

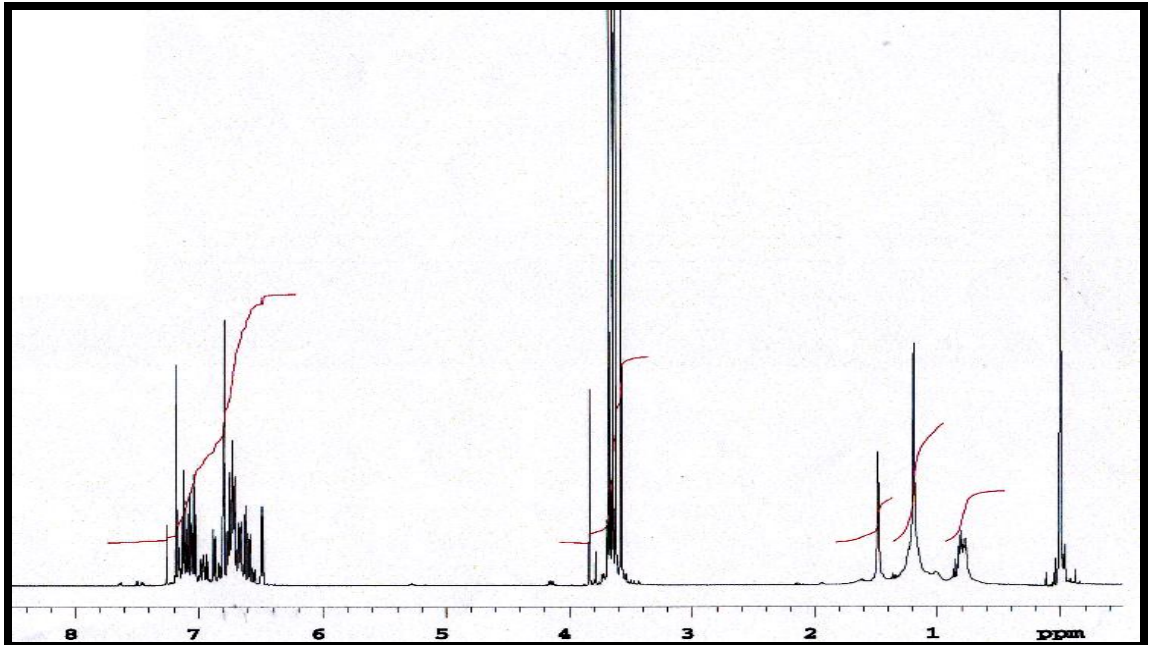


Tetrakis-1,3-butadien bileşiği **2**'nin IR(KBr) spektrumunda; aromatik grubu ait C-H gerilme bandı  $\nu = 3058 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-\text{CH}_3$  grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2960, 2922, 2851 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1588 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 1)



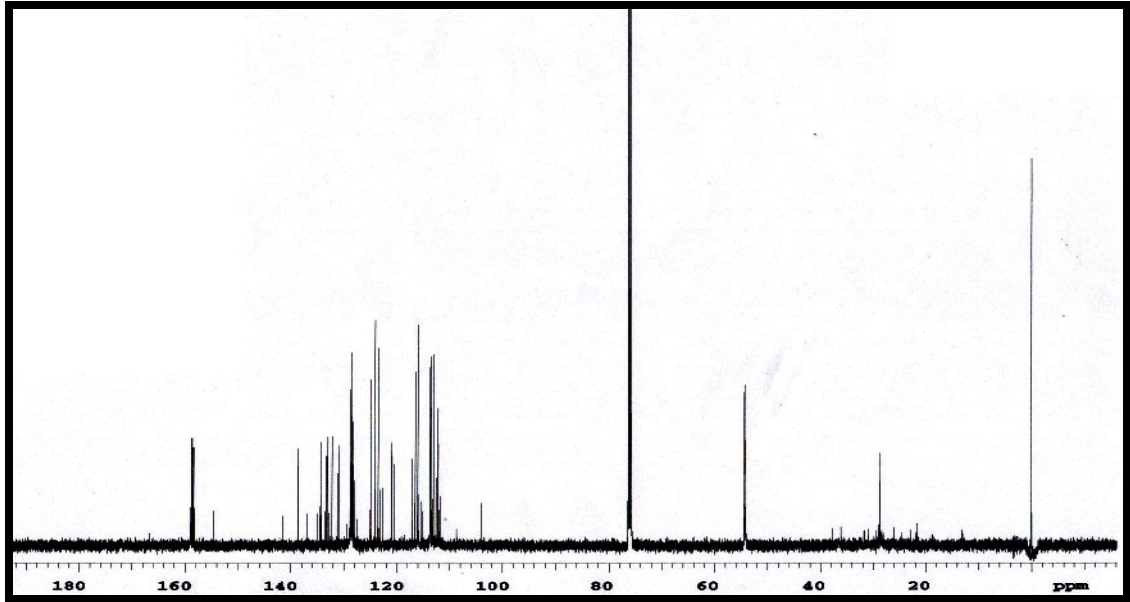
Şekil 3. 1: 2 bileşiğinin FTIR Spektrumu

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



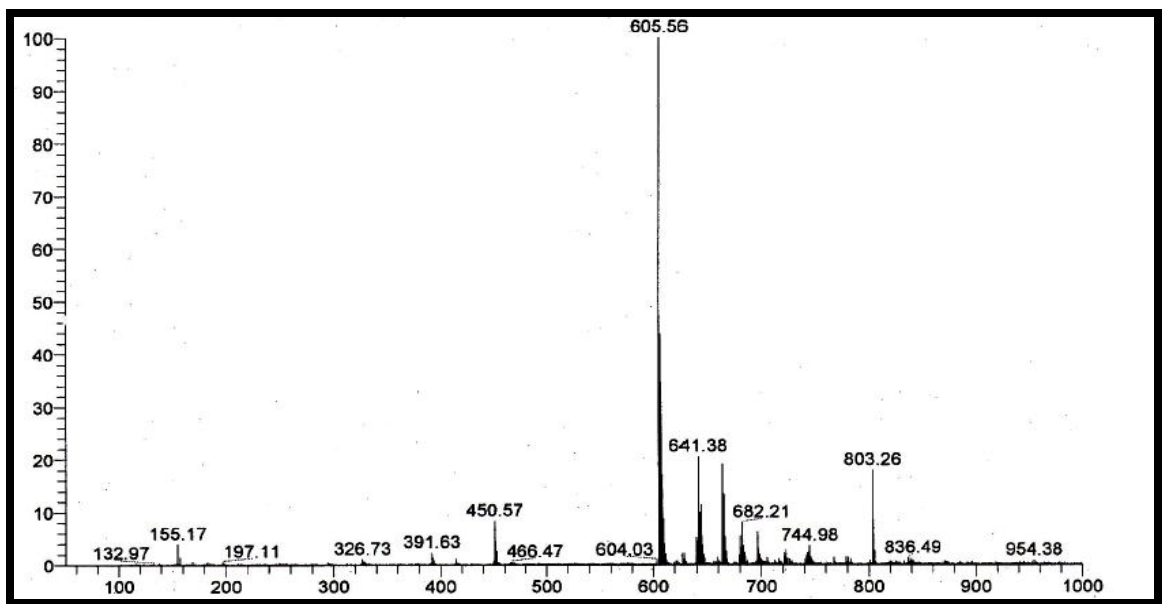
Şekil 3. 2: 2 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**2** Bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



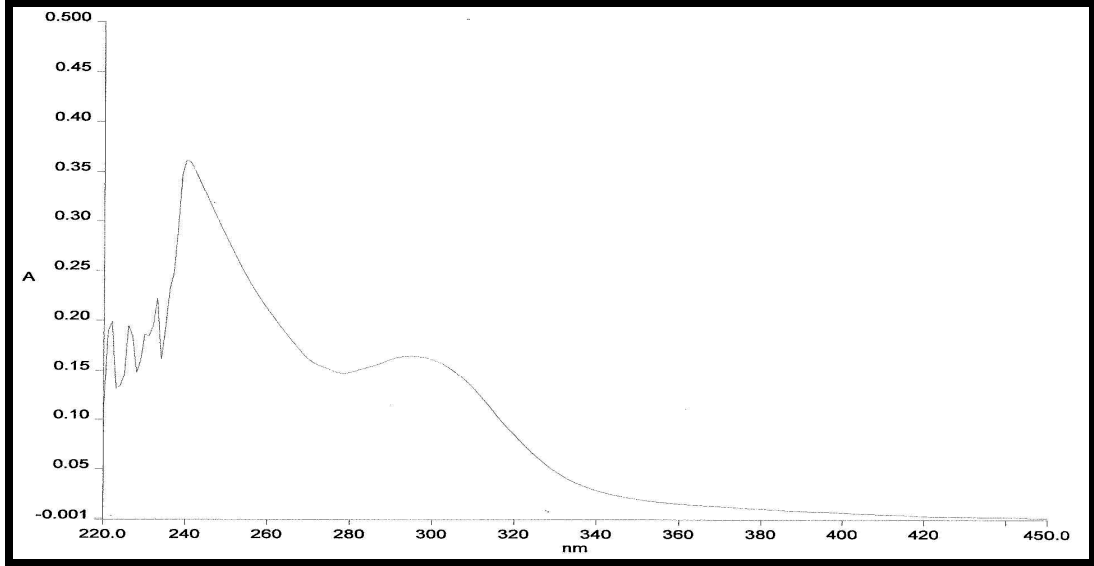
Şekil 3. 3: **2** bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

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



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

**2** Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda;  $\lambda$  ( $CHCl_3$ ) = 240 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.5).

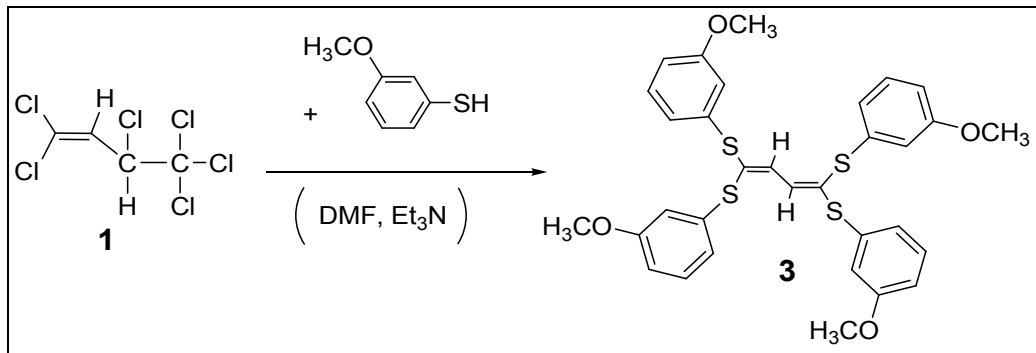


Şekil 3. 5: **2** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

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

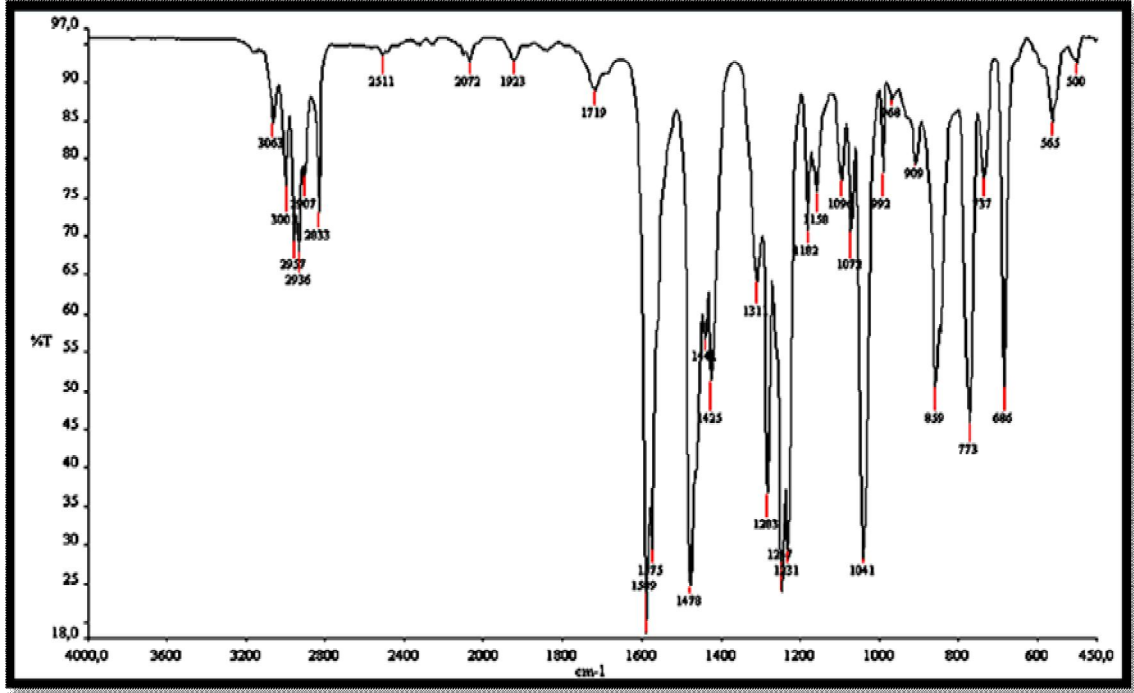
### 3.1.2. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 3-Metoksibenzentiyo'l'ün Reaksiyonu:

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



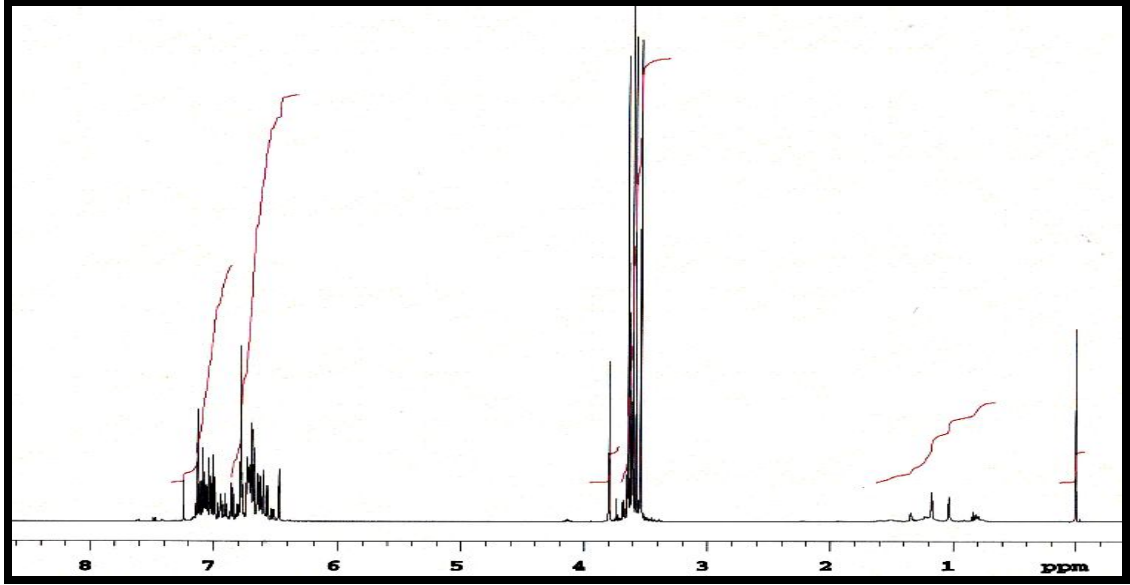


Tetrakis-1,3-butadien bileşiği **3**'ün IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3063, 3001, -\text{CH}_3$  grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2957, 2833\text{cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1589 \text{ cm}^{-1}$  ' de görüldü. (Şekil 3. 6)



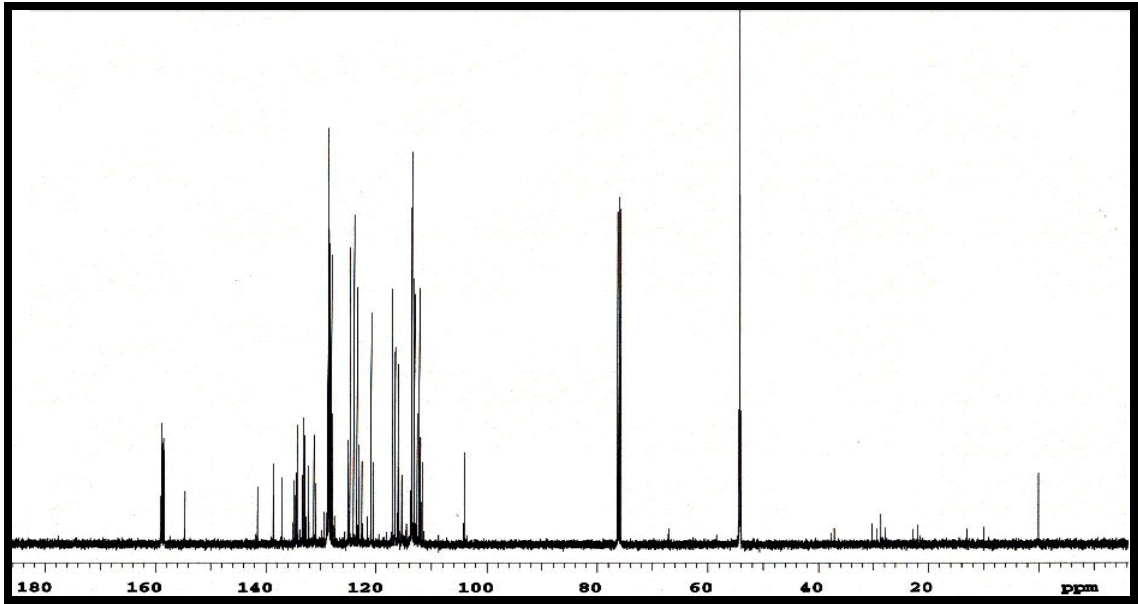
Şekil 3. 6: **3** bileşiğinin FTIR Spektrumu

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



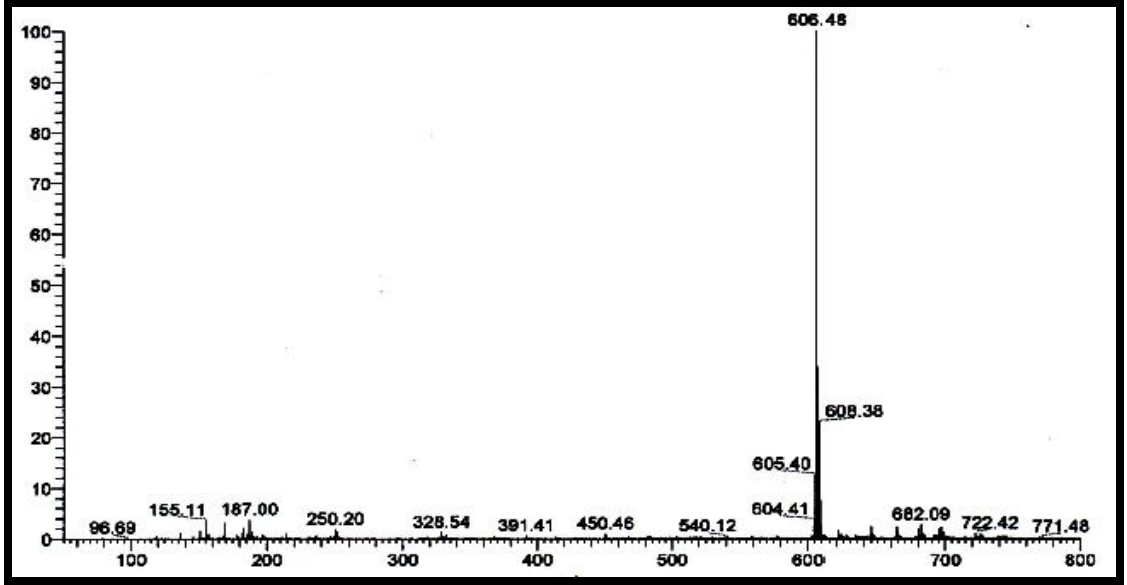
Şekil 3. 7: **3** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**3** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



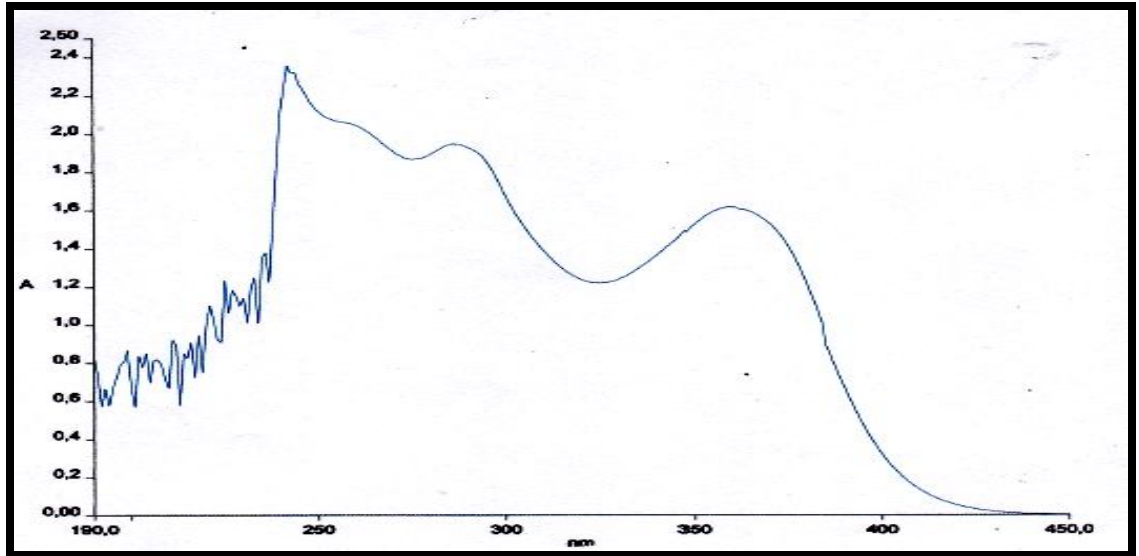
Şekil 3.8: **3** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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  $m/z = 606$  ( $\text{M}$ )<sup>+</sup> olarak belirlendi



Şekil 3. 9: 3 bileşiğinin MS spektrumu

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

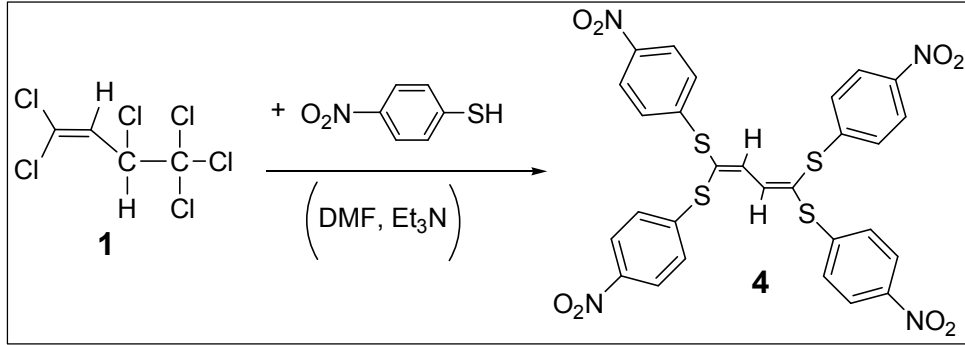


Şekil 3. 10: 3 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

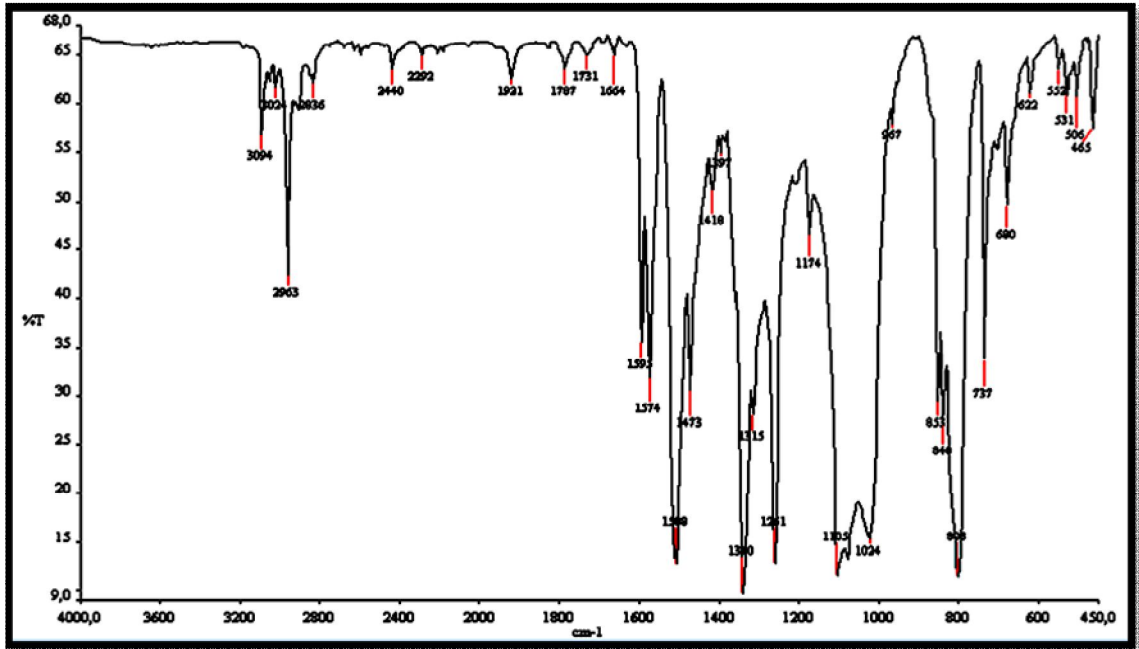
3 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri 3 bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

### 3.1.3. 1,1,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 4-Nitrobenzentiyo'l'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-nitrobenzeniyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe 4 bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

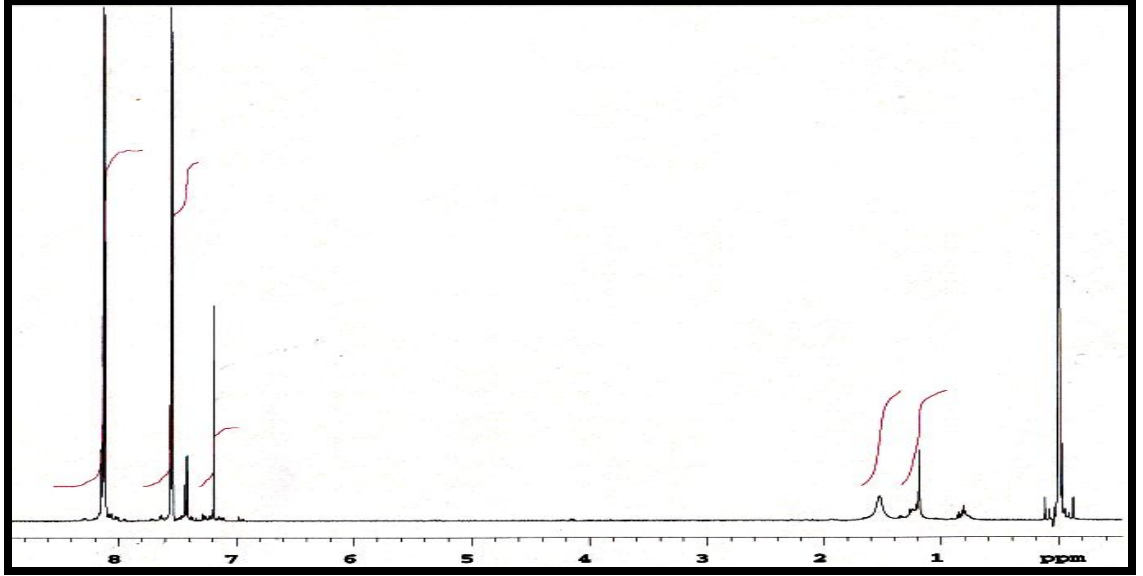


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği 4'ün IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3094$ , C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$ 'de N=O bağlarına ait gerilme  $\nu = 1574, 1340 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 11)



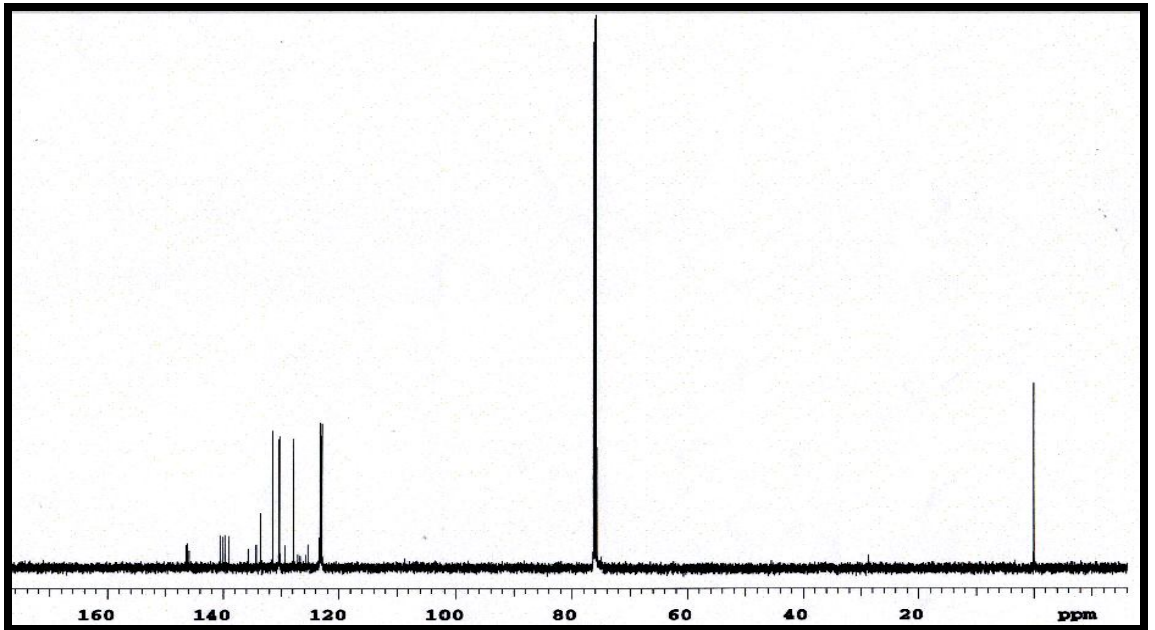
Şekil 3. 11: 4 bileşiğinin FTIR Spektrumu

9 Bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda C-H vinil proton  $\delta = 7.19$  ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise  $\delta = 7.53$ - $8.12$  ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 12)



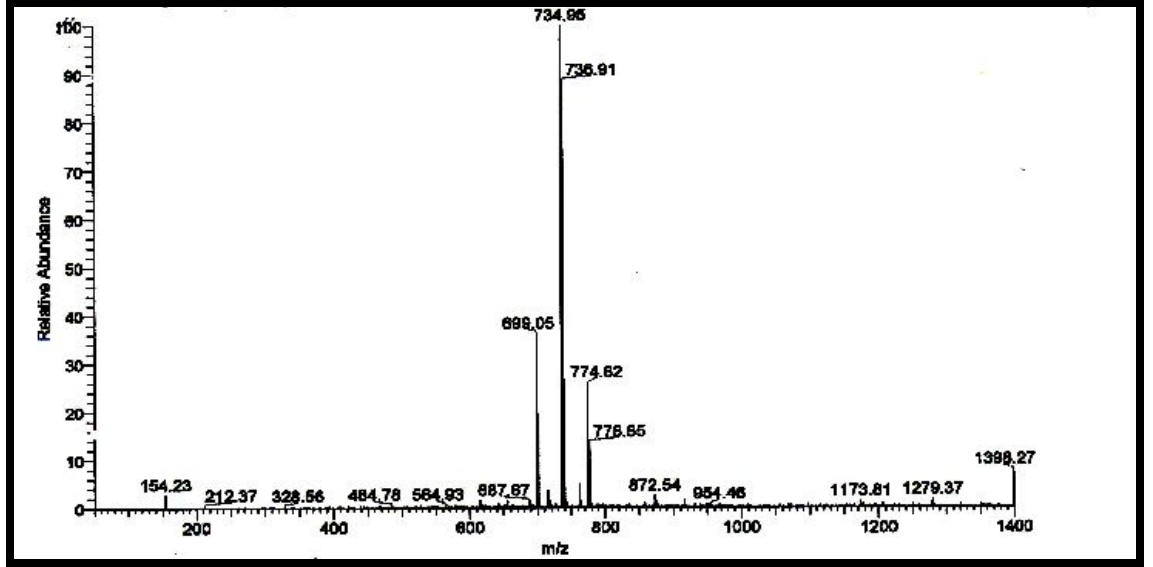
Şekil 3. 12: 4 bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

4 Bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



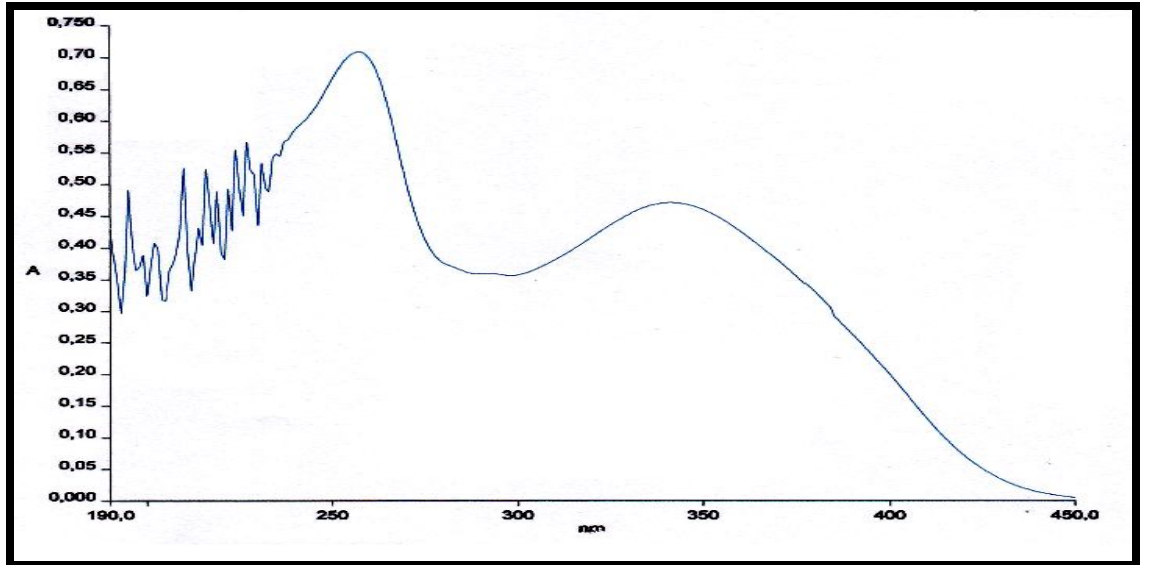
Şekil 3. 13: 4 bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

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  $m/z = 701$  ( $M+Cl$ )<sup>-</sup> olarak belirlendi.



Şekil 3. 14: 4 bileşiğinin MS spektrumu

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

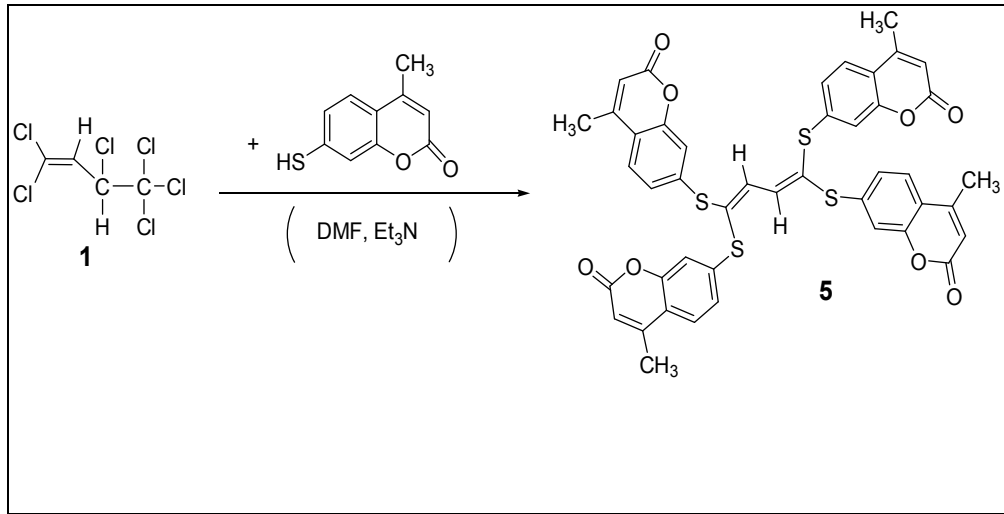


Şekil 3. 15: 4 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

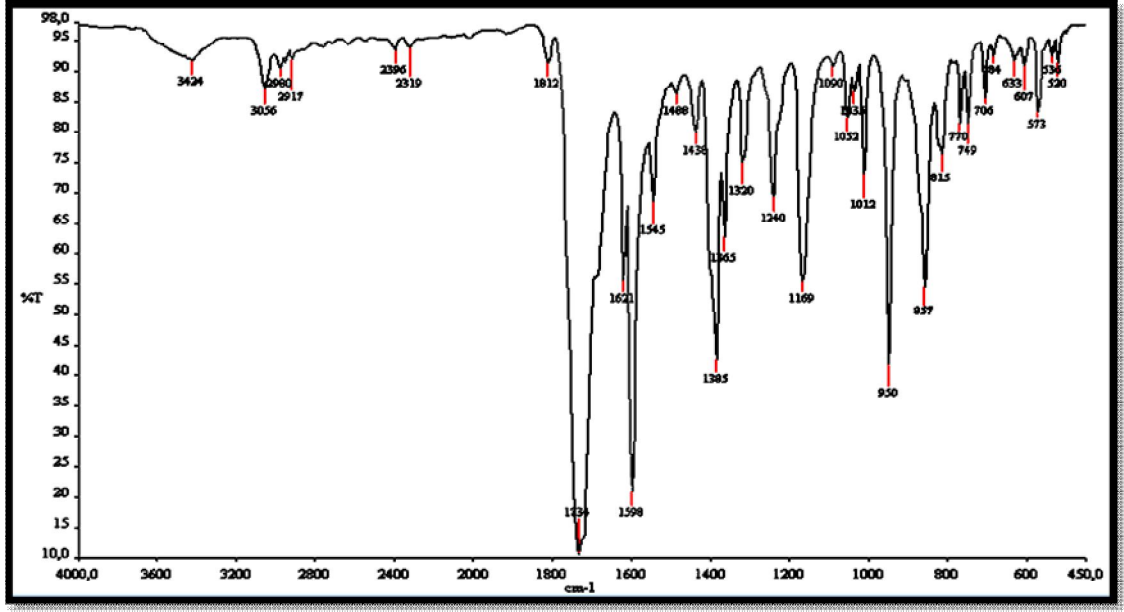
4 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri 4 bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

### 3.1.4. 1,1,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 7-merkapto-4-metil-kumarin'in 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 7-merkapto-4-metil-kumarin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **5** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

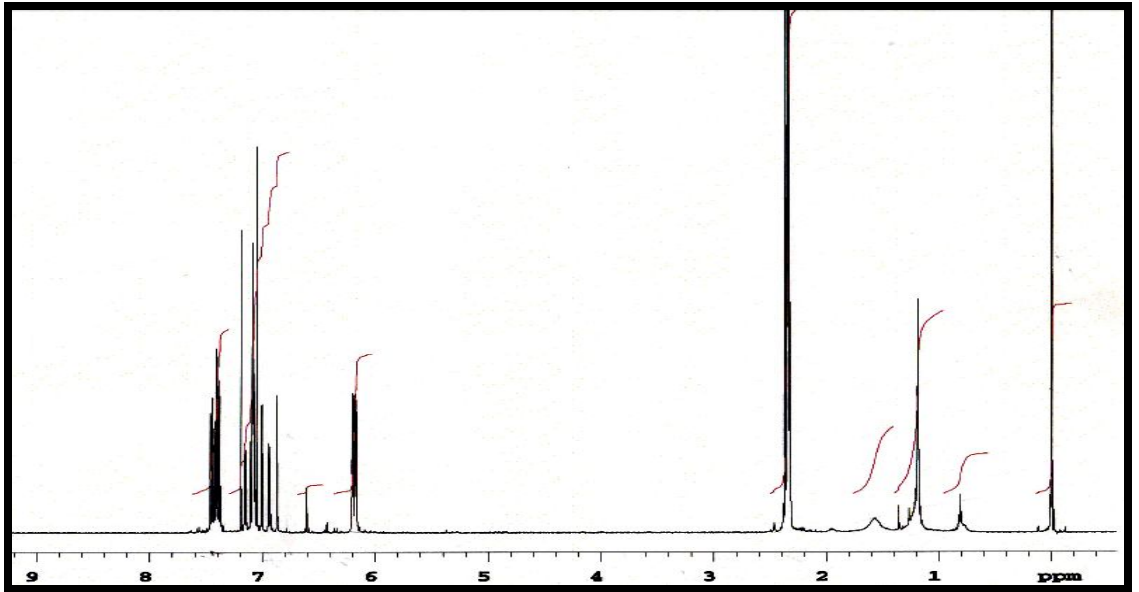


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **5**'in IR(KBr) spektrumunda; aromatik grubuna ait C-H gerilmesi  $\nu = 3056$ ,  $-\text{CH}_3$  grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2980 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=O bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1734 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C grubundaki gerilme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



Şekil 3. 16: 5 bileşiğinin FTIR Spektrumu

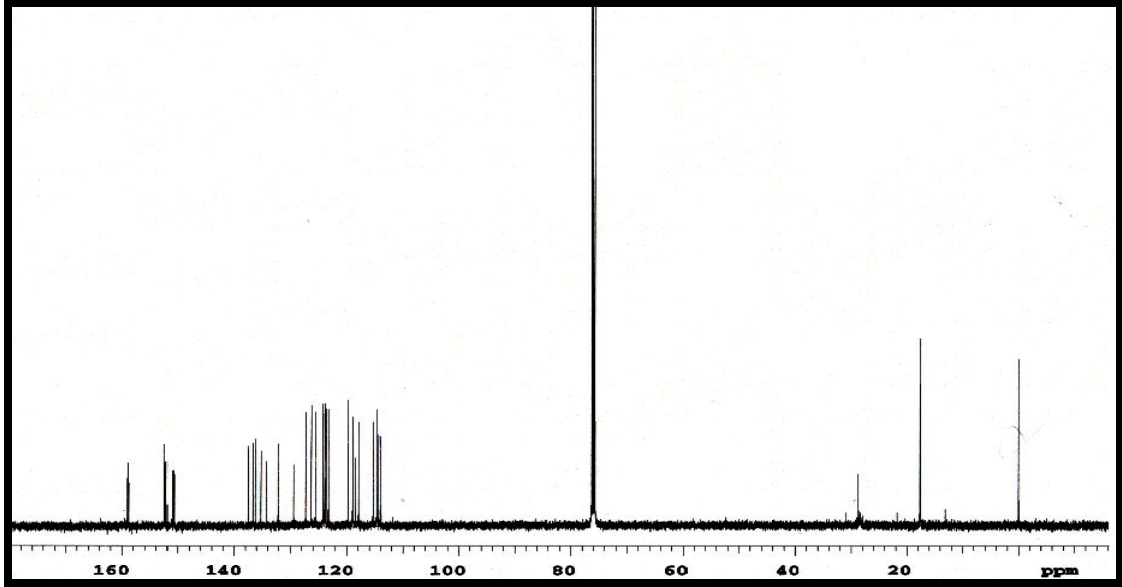
5 Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda  $-\text{CH}_3$  grubuna ait protonlar  $\delta = 2.32$  ppm'de singlet, vinil protonu  $\delta = 6.61$  ppm'de singlet gösterdi. Lakton halkasındaki vinil protonu  $\delta = 6.16-6.20$  ppm'de doublet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise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



Şekil 3. 17: 5 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

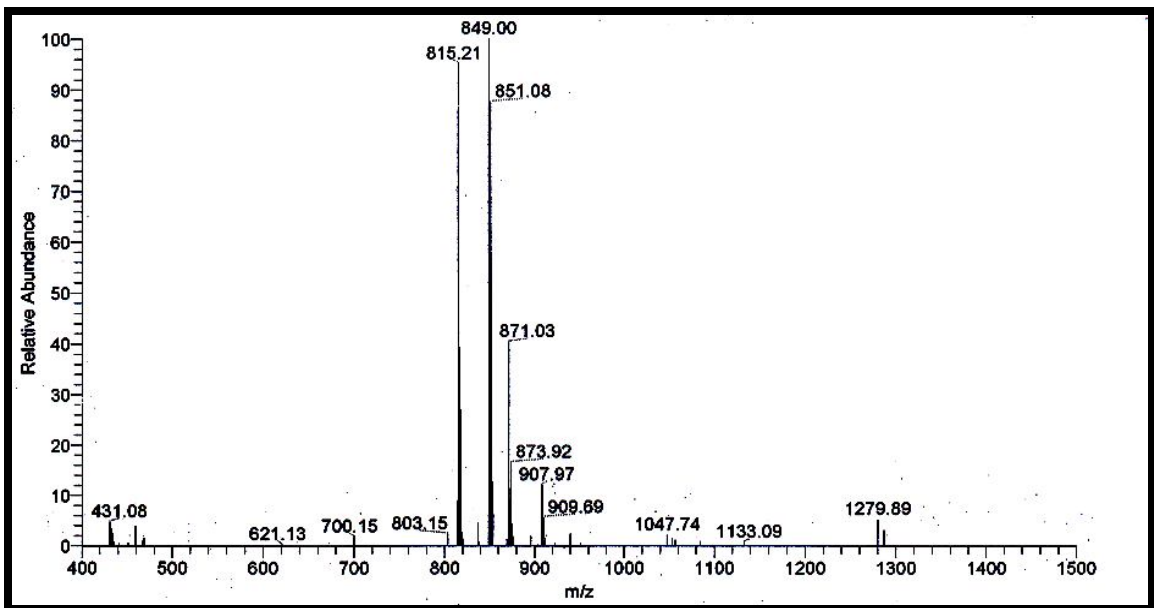


**5** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\text{CH}_3$  karbonları  $\delta = 17.56$  ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları  $\delta = 113.99, 114.26, 114.60, 115.27, 118.87, 119.70, 123.05, 123.68, 123.84, 124.12, 124.17, 126.25, 127.25, 136.63, 137.42, 152.50, 158.91$  ppm'de görüldü. (Şekil 3. 18)



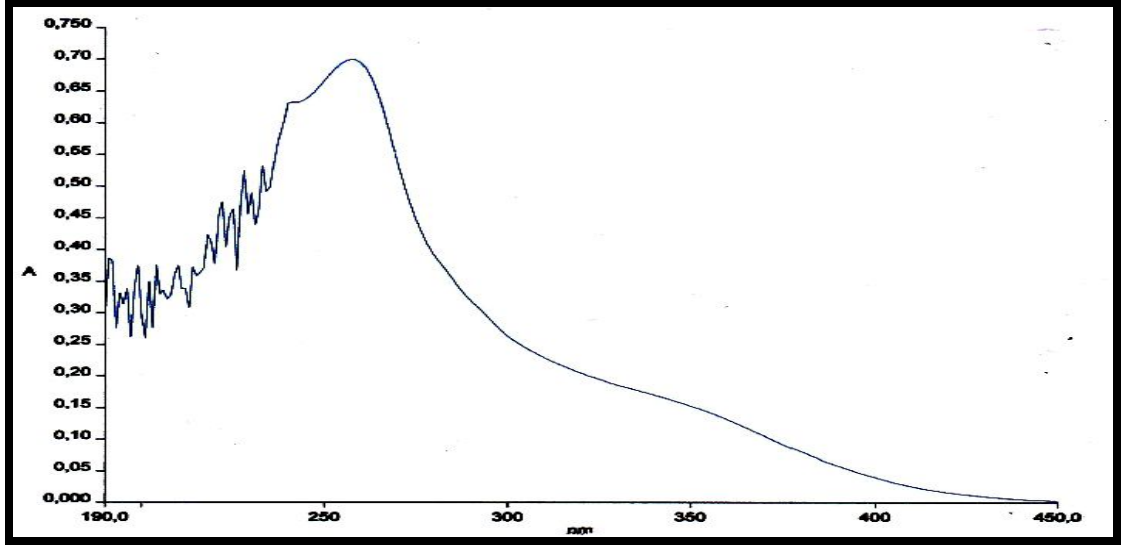
Şekil 3. 18: **5** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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  $m/z = 815$  ( $\text{M}^-$ ) olarak belirlendi.



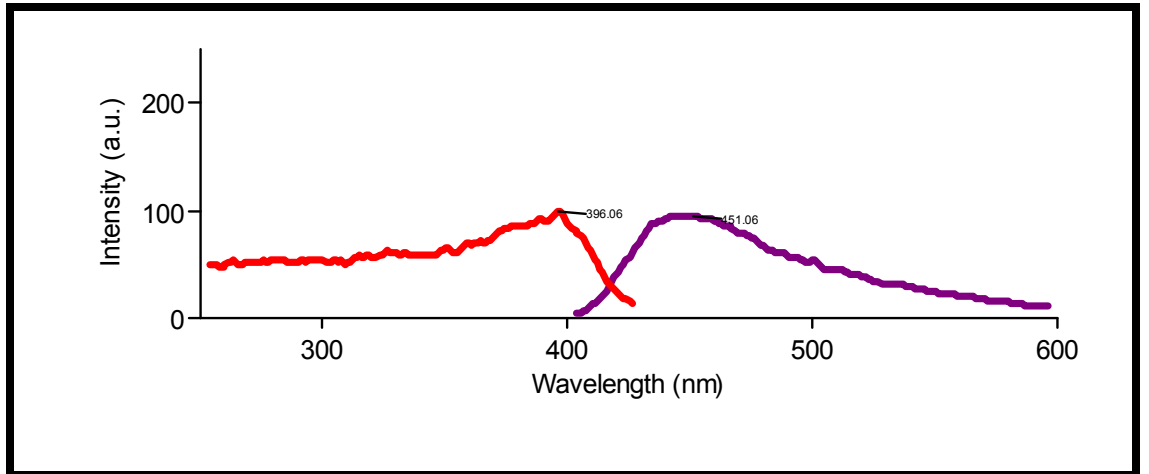
Şekil 3. 19: **5** bileşiğinin MS spektrumu

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



Şekil 3. 20: 5 bileşiminin UV-Vis spektrumu

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

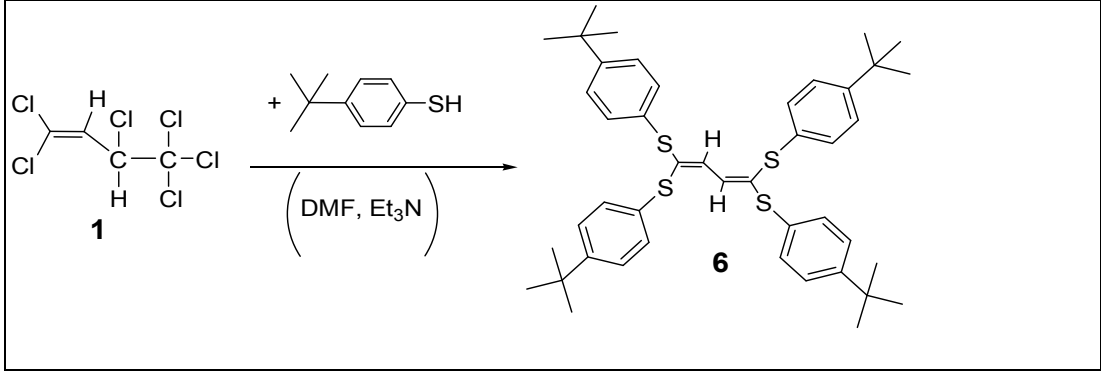


Şekil 3.21: 5 bileşiminin ( $10^{-4}$  M) klorformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu

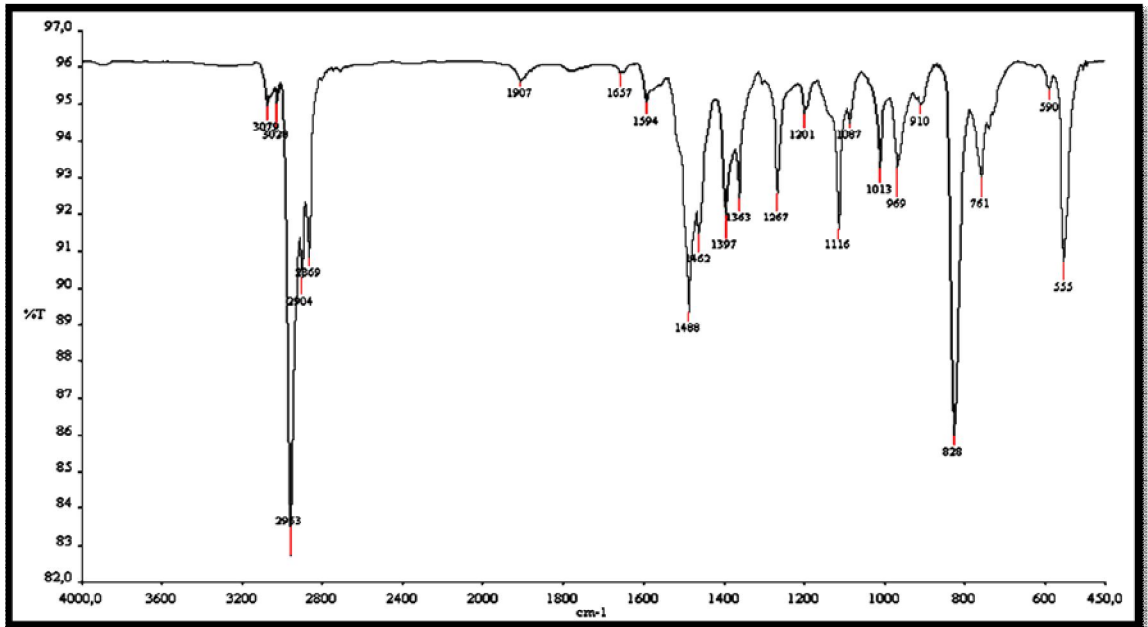
5 Bileşiminin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri 5 bileşiminin yapısını doğrulamaktadır.

### 3.1.5. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 4-t-butilbenzentiyoil'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-butilbenzentiyoil ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **6** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

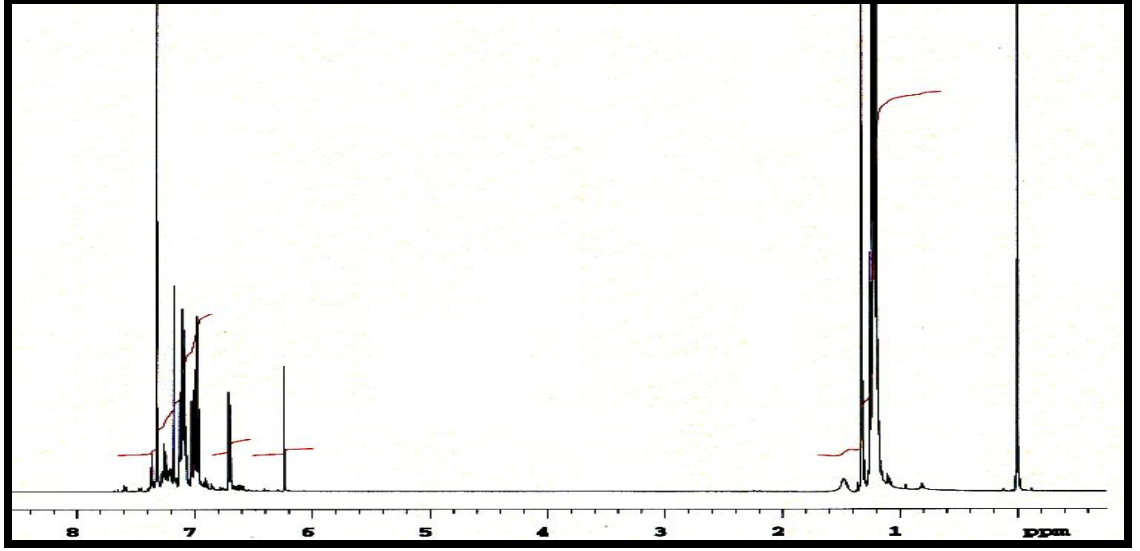


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **6**'nın IR(KBr) spektrumunda; aromatic gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3079, 3028$   $\text{cm}^{-1}$  -CH<sub>3</sub> grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2963$   $\text{cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1594$   $\text{cm}^{-1}$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



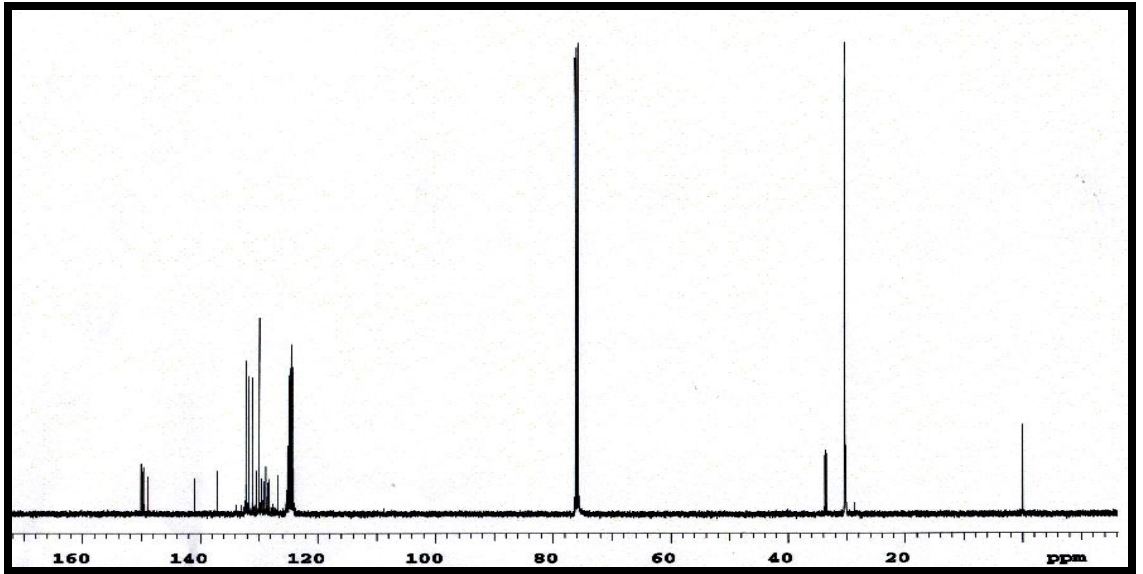
Şekil 3. 22: **6** bileşiğinin FTIR Spektrumu

**5** Bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



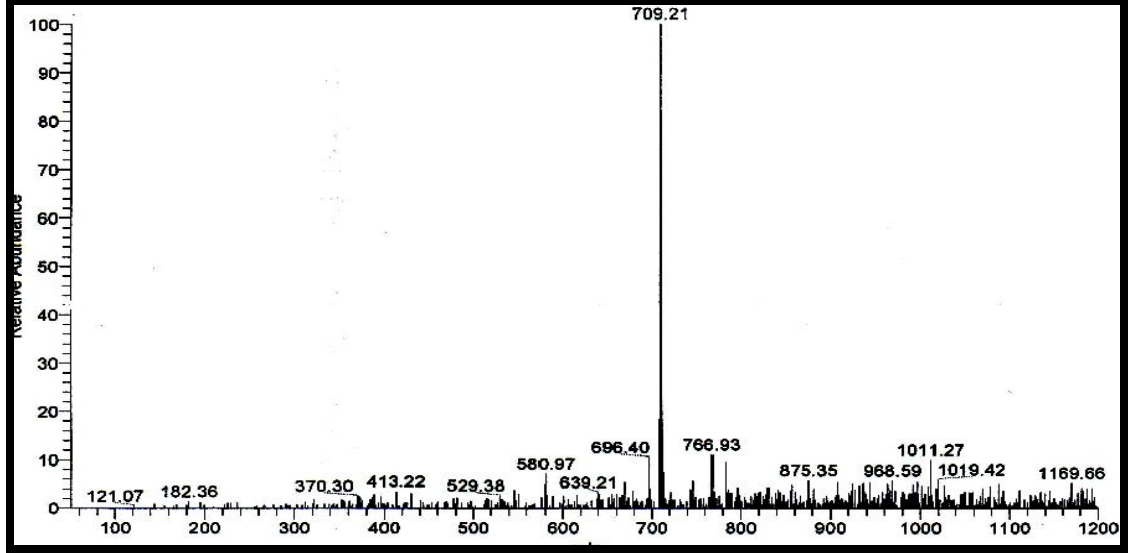
Şekil 3. 23: **6** bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**6** Bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



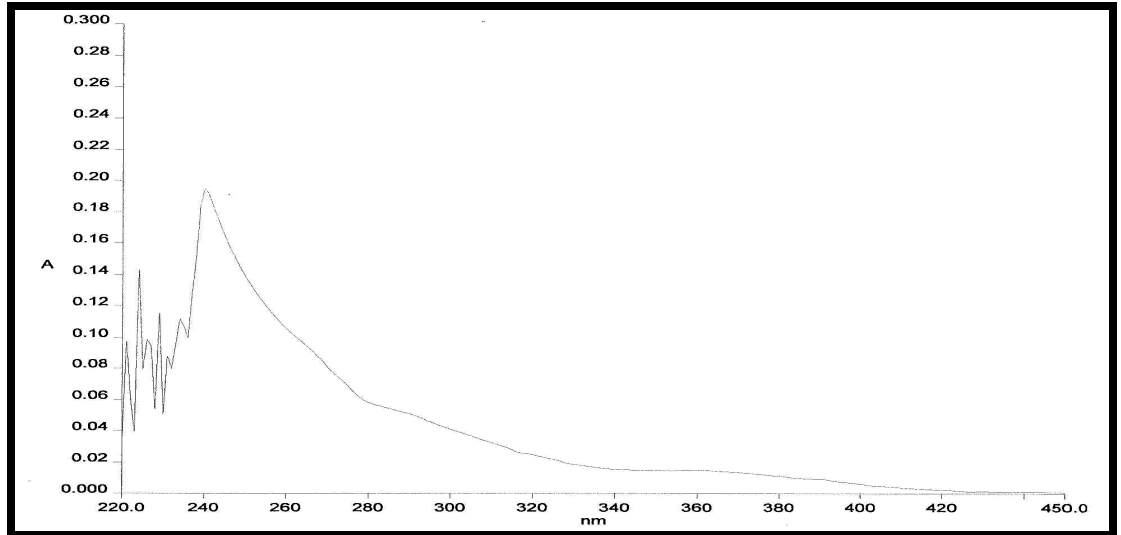
Şekil 3. 24: **6** bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

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



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

**6** Bileşiminin UV-Vis spektrumunda;  $\lambda$  ( $CHCl_3$ ) = 244 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.26).

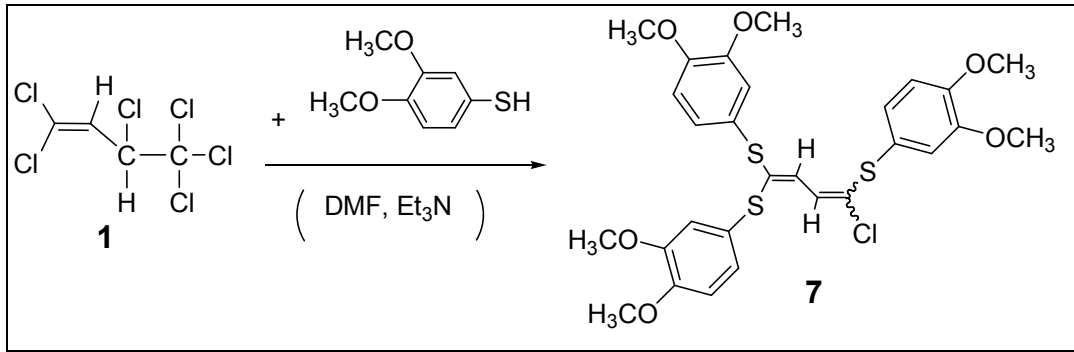


Şekil 3. 26: **6** bileşiminin UV-Vis spektrumu

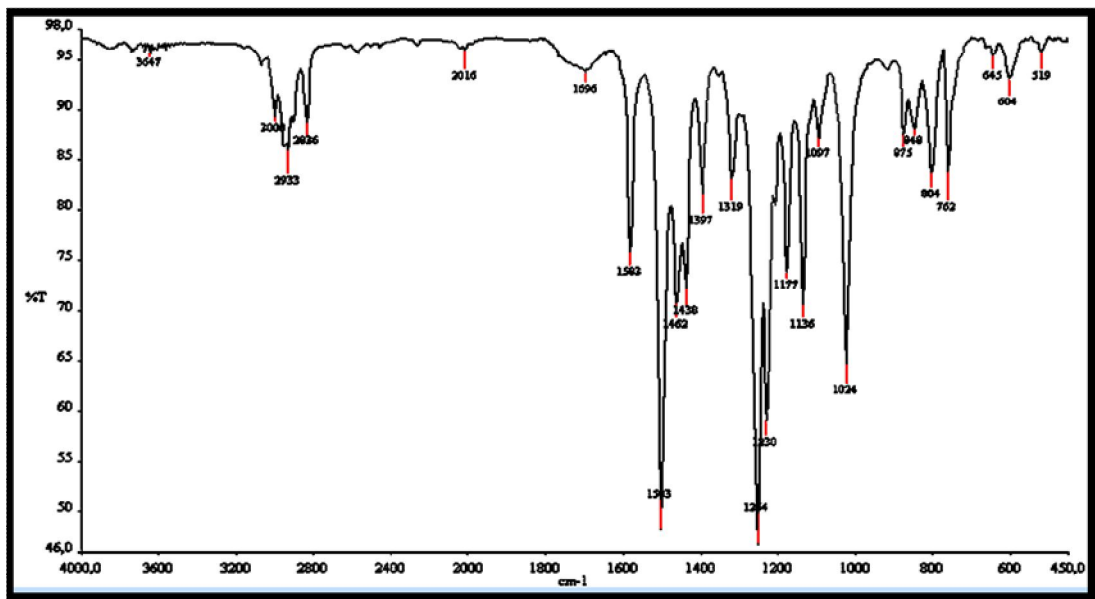
**6** Bileşiminin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **6** bileşiminin yapısını doğrulamaktadır.

### 3.1.6. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 3,4-Dimetoksibenzentiyoil'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-dimetoksibenzentiyoil ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tris substitüe 7 bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

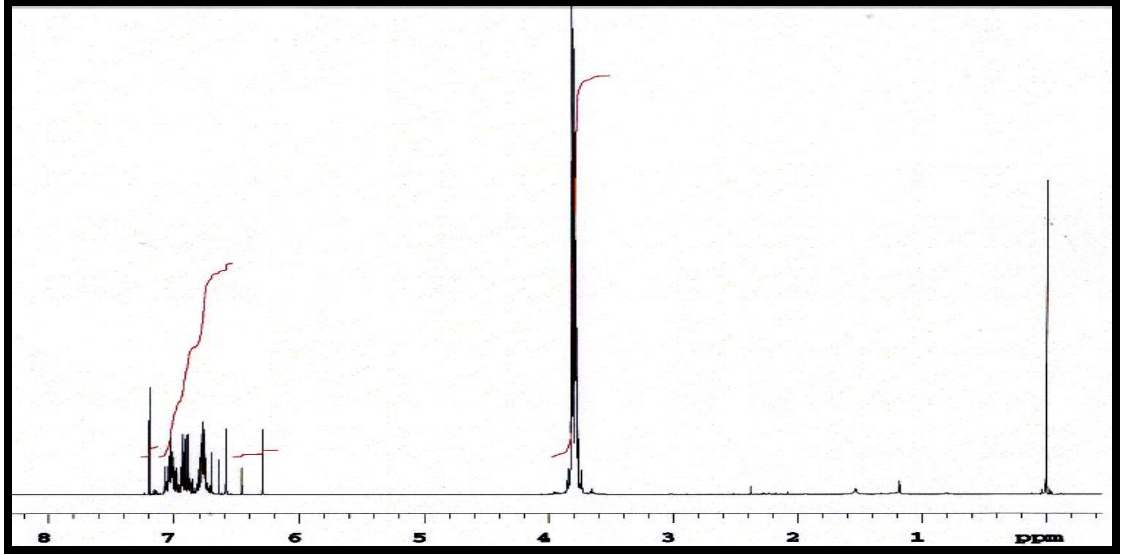


Tris süstitüe-1,3-butadien bileşiği 7'nin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3000$ ,  $\text{-CH}_3$  grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2933 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1583 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-O bağlarına ait gerilme  $\nu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



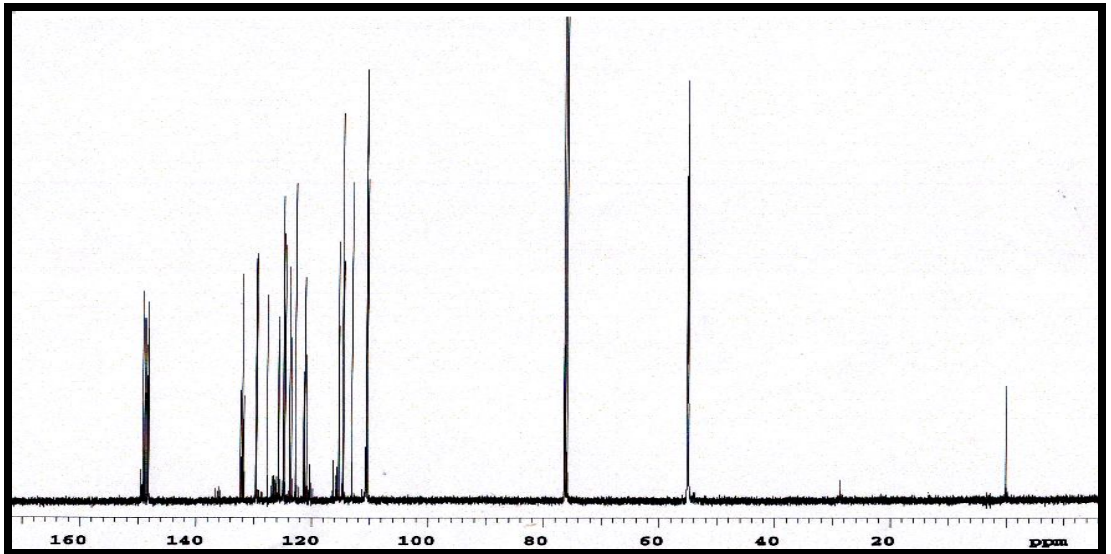
Şekil 3. 27: 7 bileşiğinin FTIR Spektrumu

7 Bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



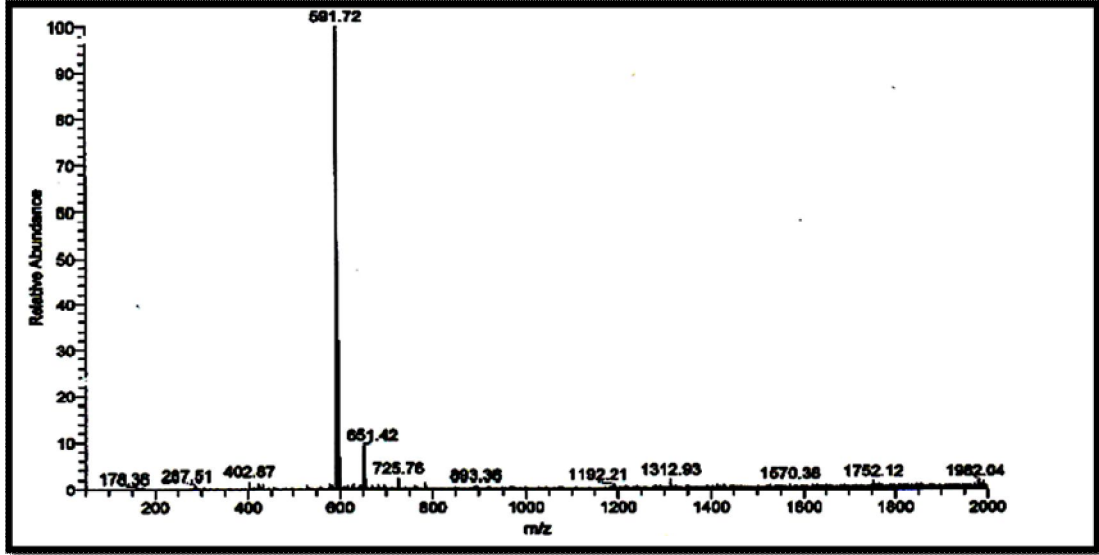
Şekil 3. 28: 7 bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

7 Bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



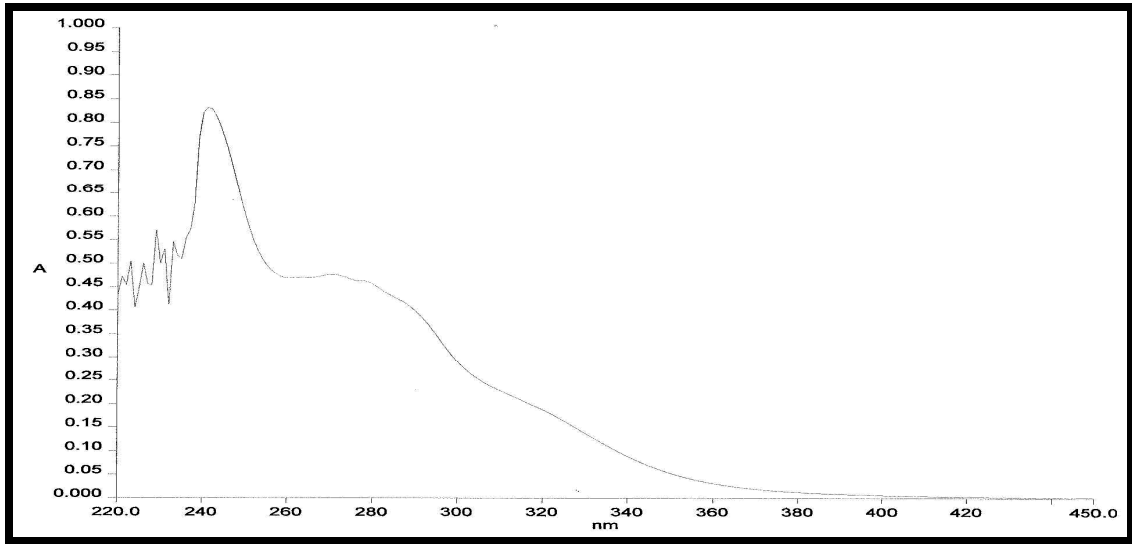
Şekil 3. 29: 7 bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

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;  $\lambda$  ( $CHCl_3$ ) = 250 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.31).



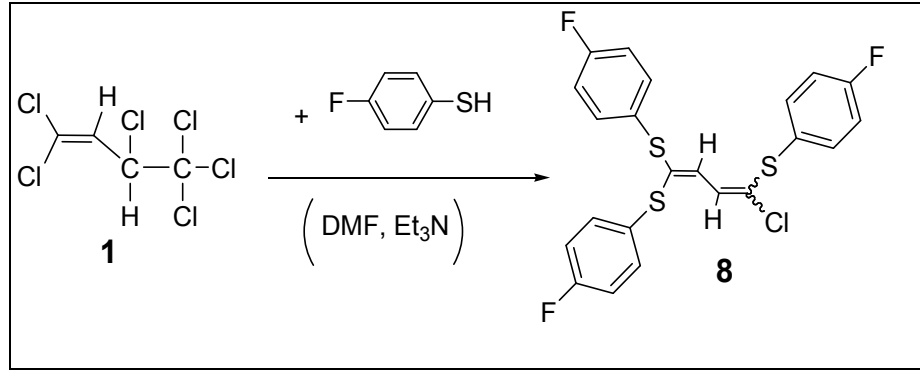
Şekil 3. 31: 7 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

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

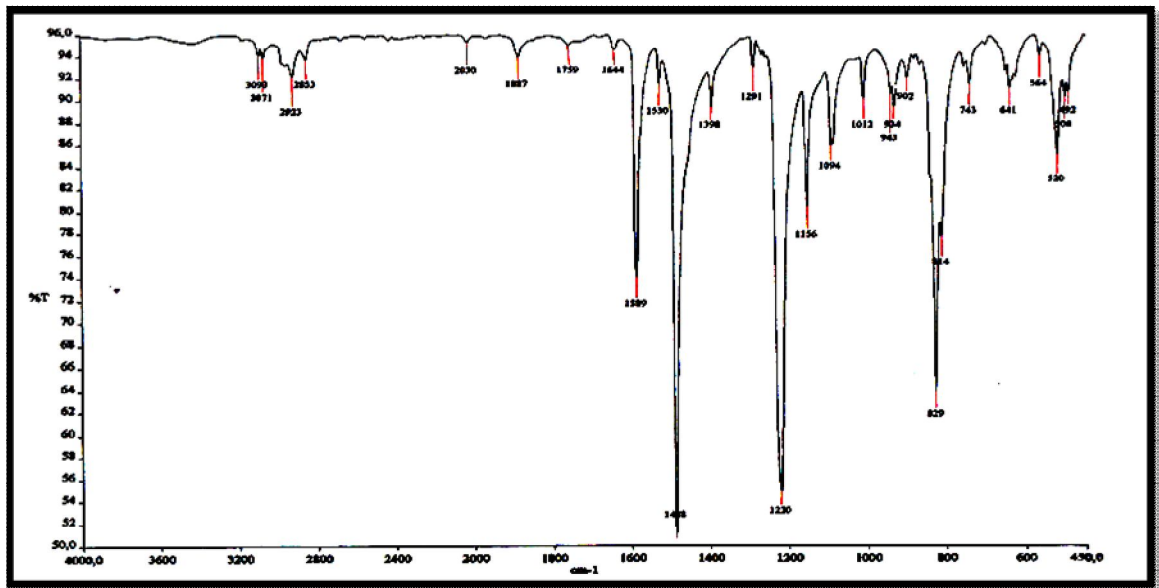
### 3.1.7. 1,1,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 4-florbenzentiyo'l'ün Reaksiyonu:



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-florbenzentiyoil ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tris substitüe **8** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

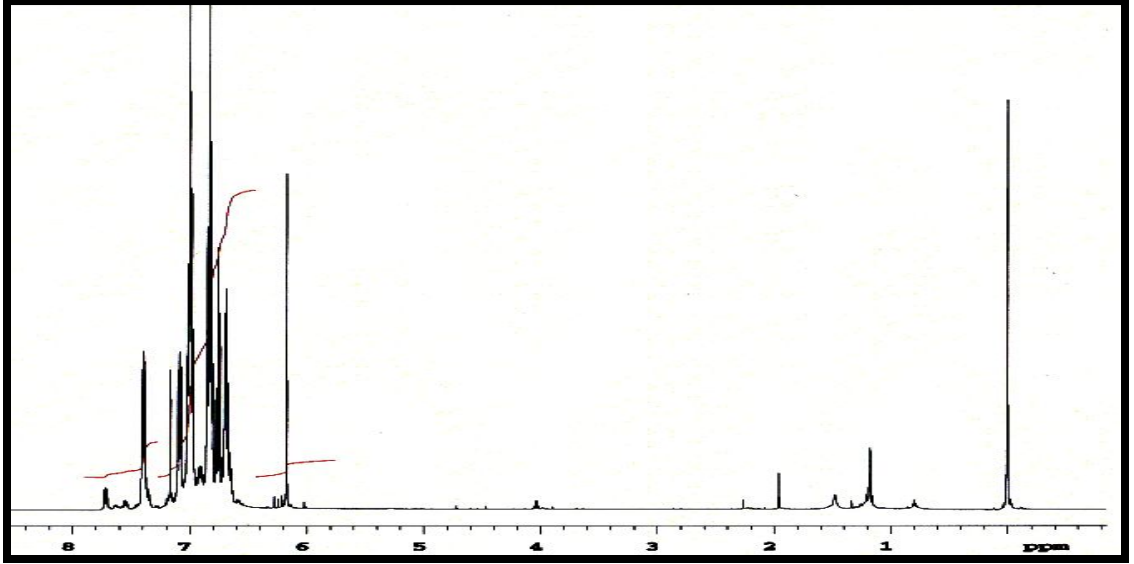


Tris süstitüe -1,3-butadien bileşiği **8**'in IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3093, 3071 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1589 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-F bağlarına ait gerilme  $\nu = 1220, 1094 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 32)



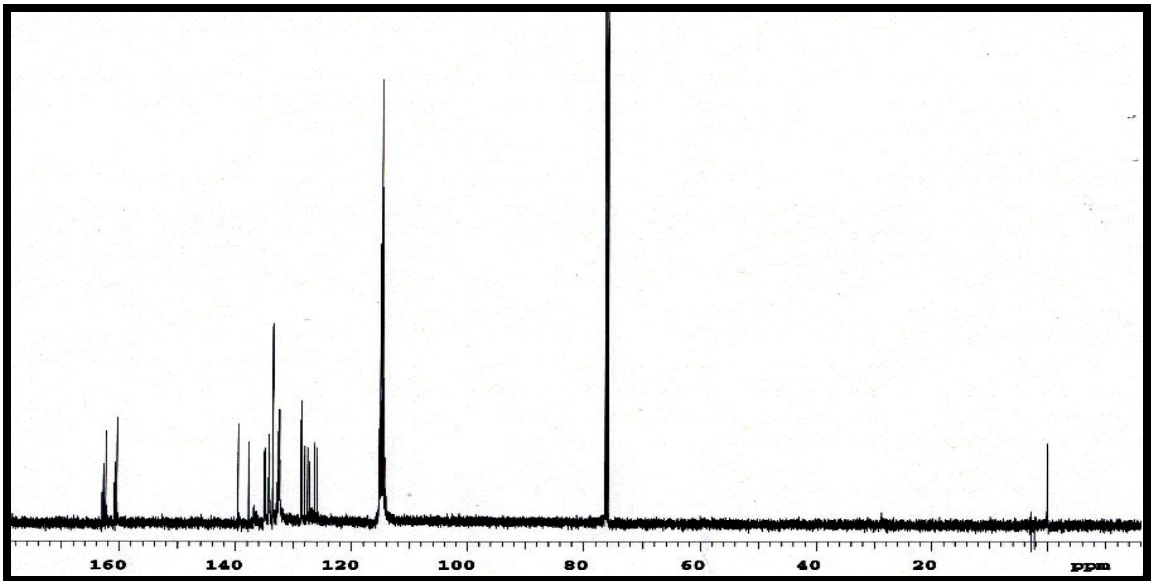
Şekil 3. 32: **8** bileşiğinin FTIR Spektrumu

**8** Bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



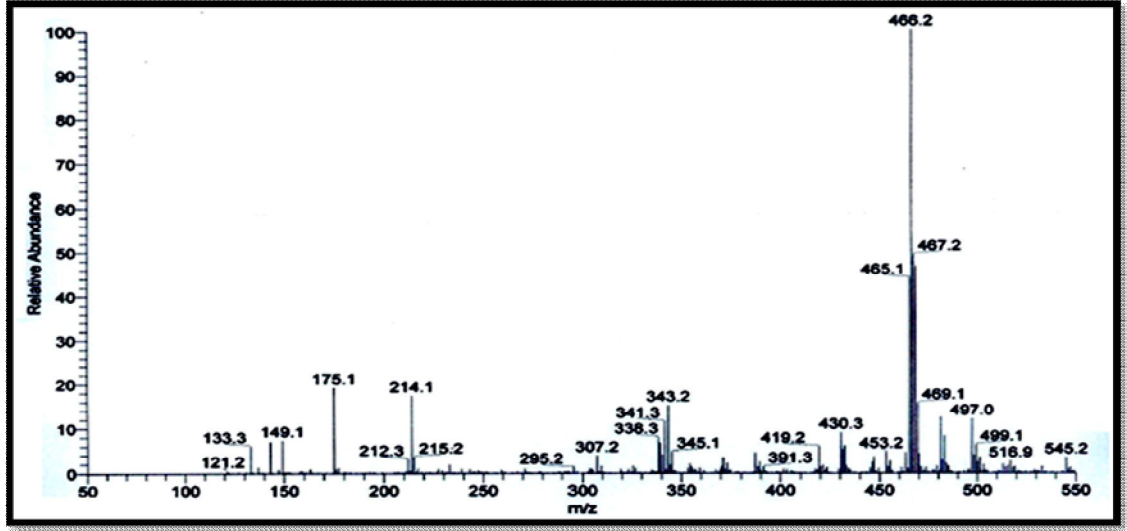
Şekil 3. 33: **8** bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**8** Bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



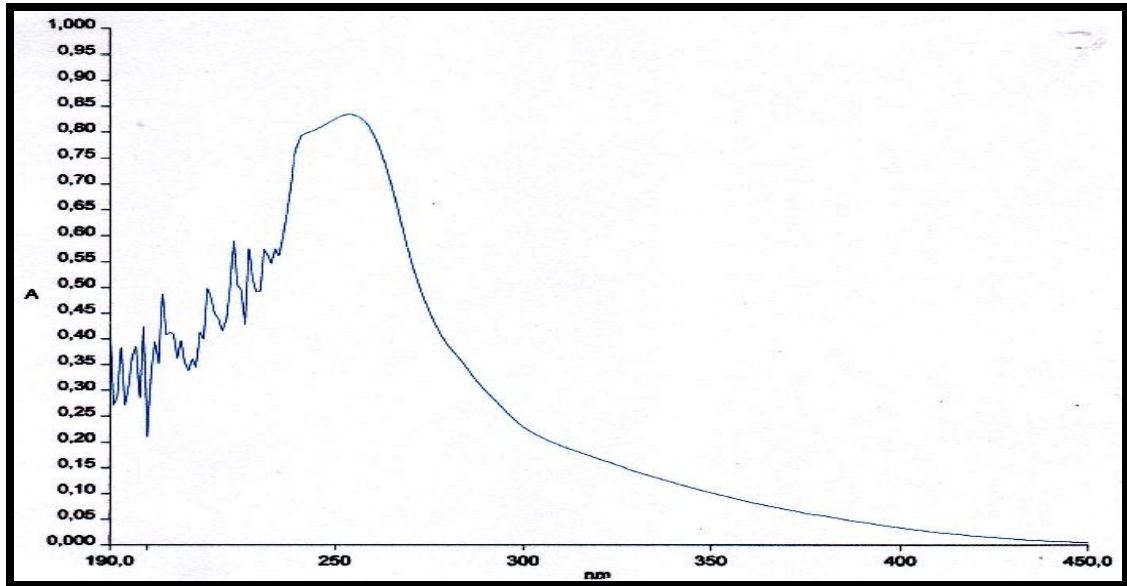
Şekil 3. 34: **8** bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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;  $\lambda (CHCl_3) = 253$  nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.36).

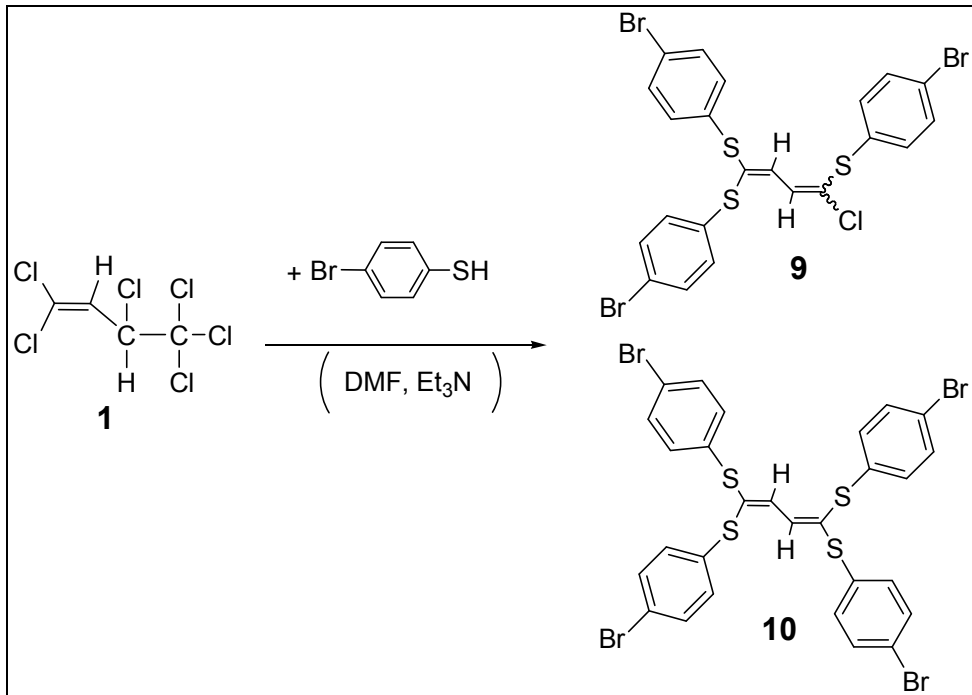


Şekil 3. 36: **8** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

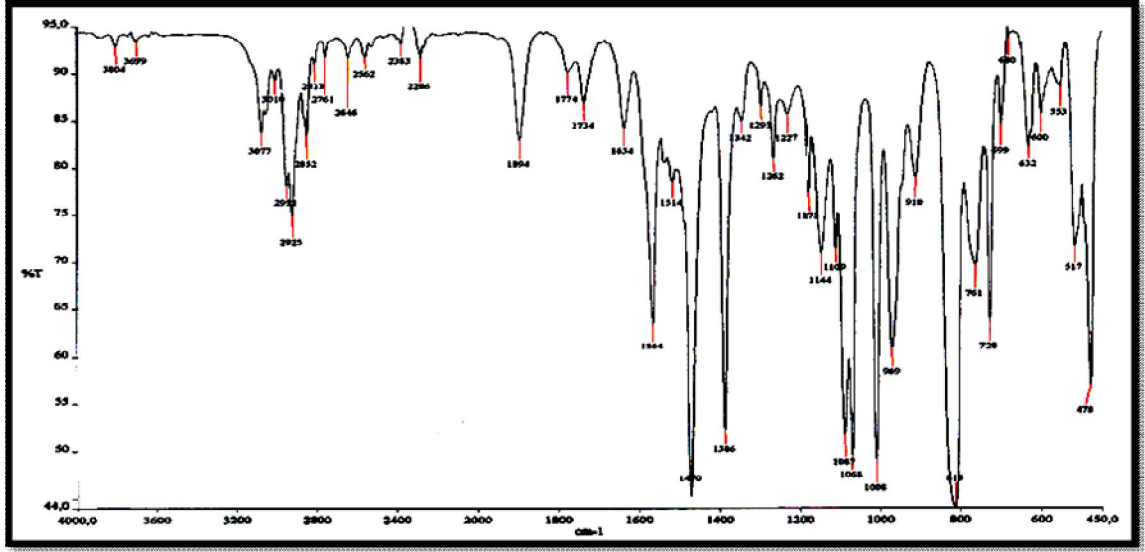
**8** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **8** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

### 3.1.8. 1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 4-brombenzentiyoil'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-brombenzentiyoil ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tris substitüe **9** ve tetrakis substitüe **10** bileşikleri elde edildi. Reaksiyon ürünleri kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

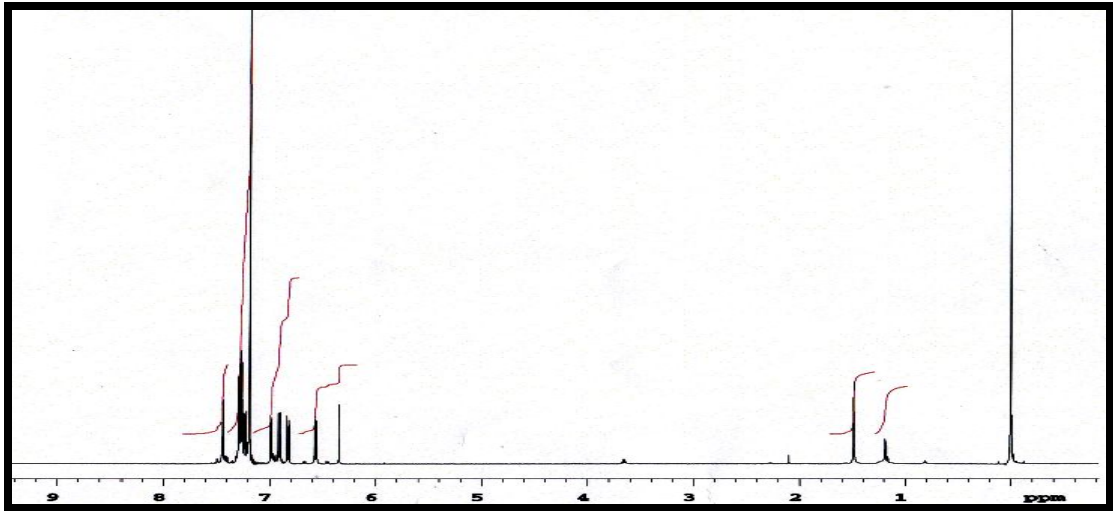


Tris substitüe -1,3-butadien bileşiği **9**'un IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3077, 3010 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1564 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 37)



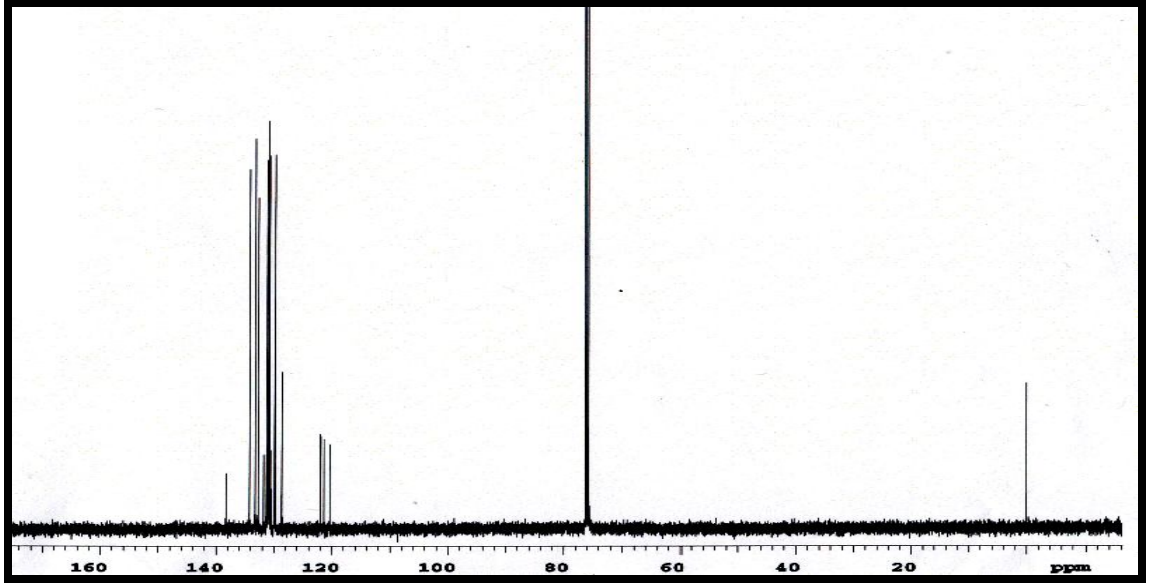
Şekil 3. 37: 9 bileşiğinin FTIR Spektrumu

9 Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda vinil protonları  $\delta = 6.53\text{-}6.83$  ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise  $\delta = 6.89\text{-}7.44$  ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 38)



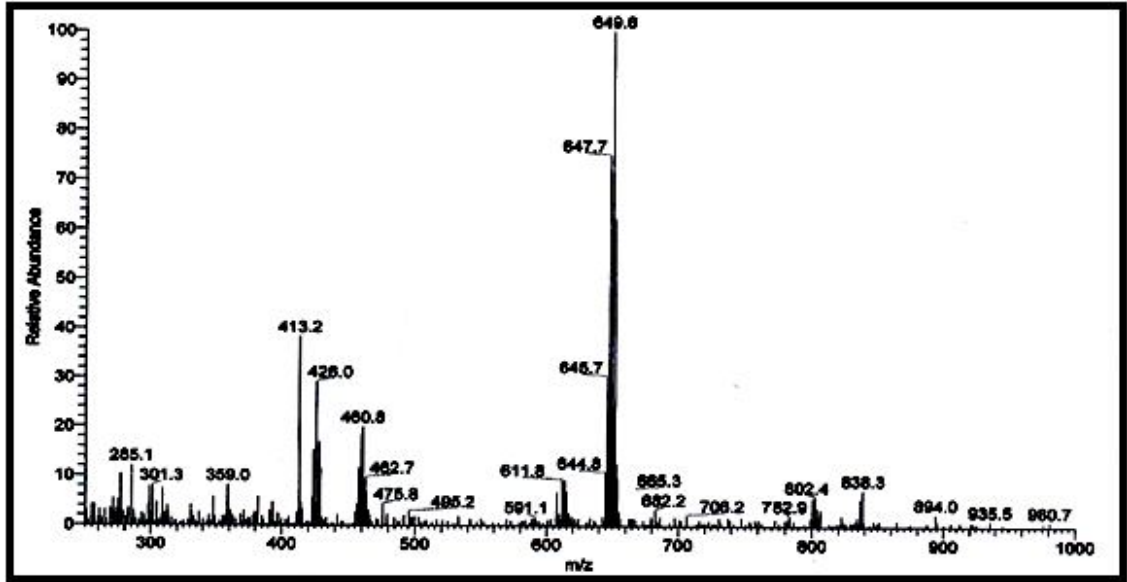
Şekil 3. 38: 9 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

9 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



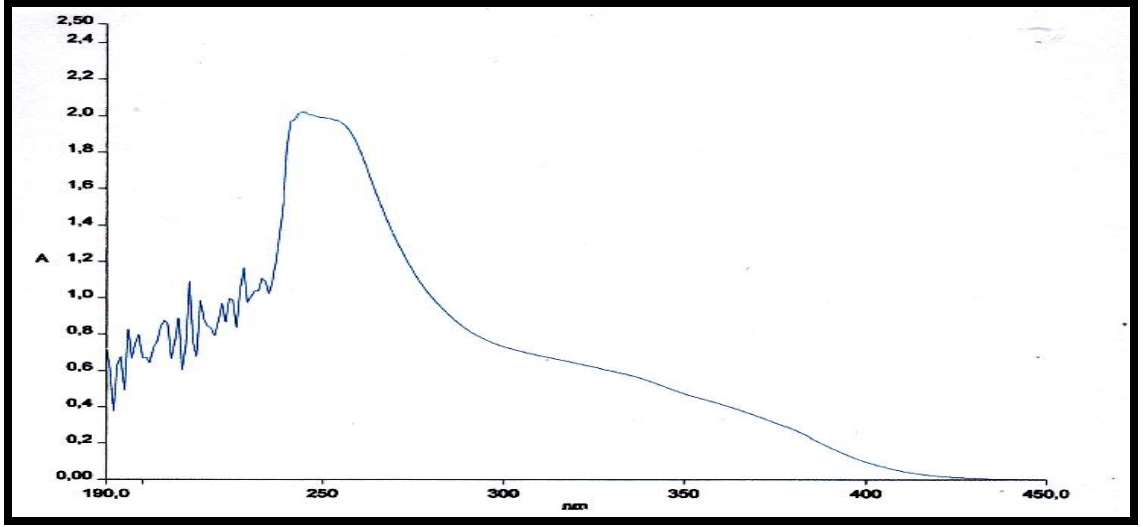
Şekil 3. 39: 9 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

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  $m/z = 649$  ( $\text{M}+\text{H}$ )<sup>+</sup> olarak belirlendi.



Şekil 3. 40: 9 bileşiğinin MS spektrumu

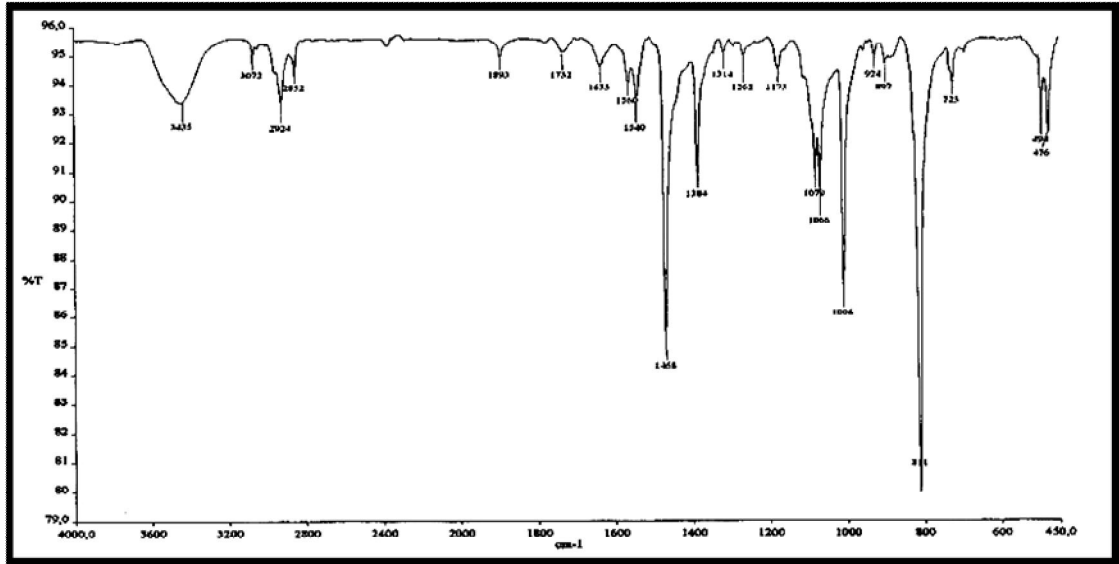
9 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda;  $\lambda$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 244 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.41).



Şekil 3. 41: 9 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

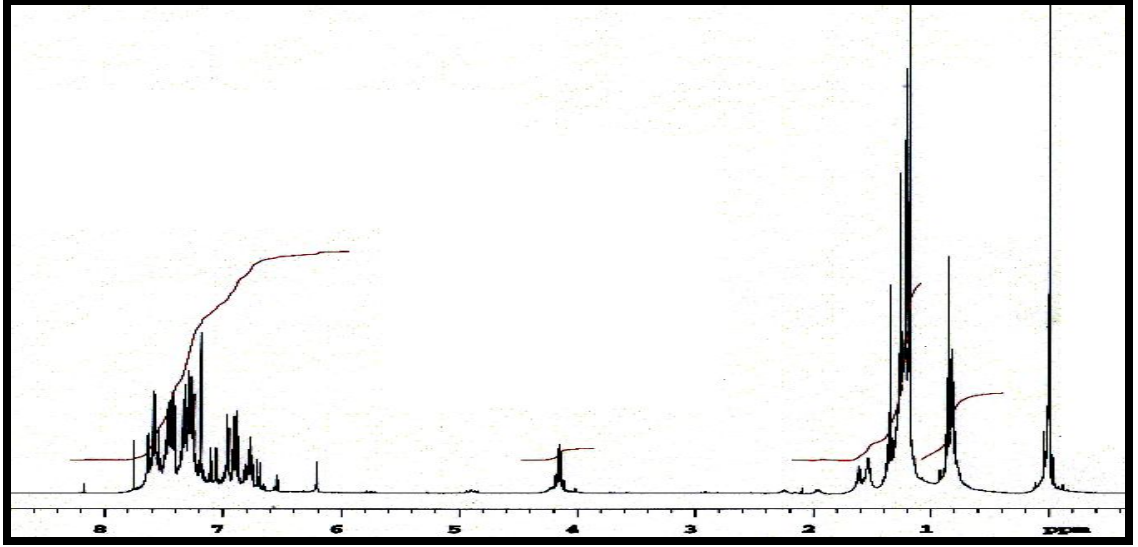
9 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri 9 bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

Tetrakis sübstitüe -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)



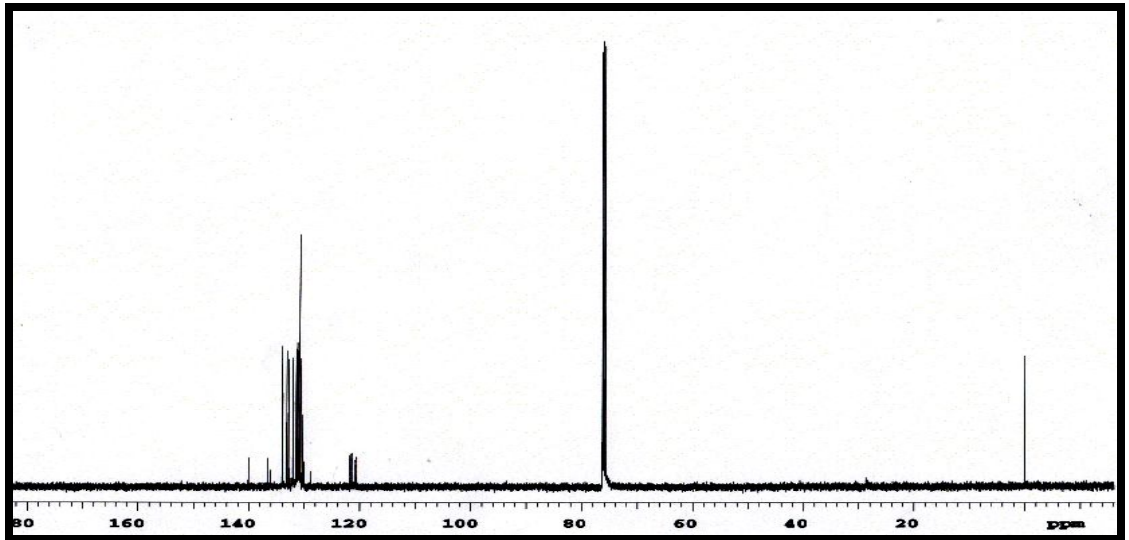
Şekil 3. 42: 10 bileşiğinin FTIR Spektrumu

**10** Bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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** bileşğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

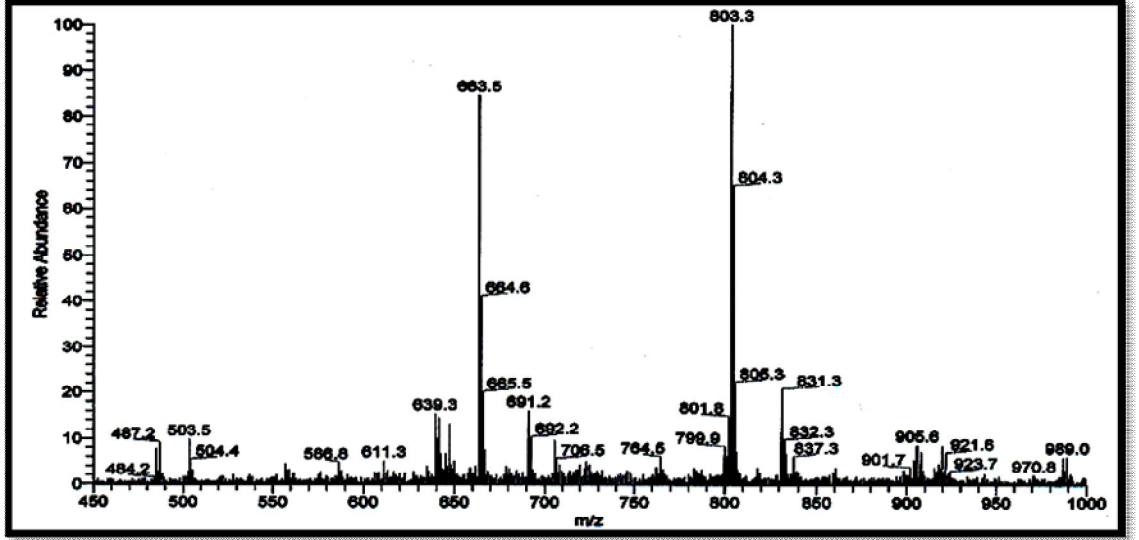
**10** Bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları  $\delta = 120.65, 120.79, 121.38, 121.49, 121.82, 130.22, 130.83, 131.00, 131.40, 132.78, 133.92, 140.04$  ppm'de görüldü. (Şekil 3. 44)



Şekil 3. 44: **10** bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

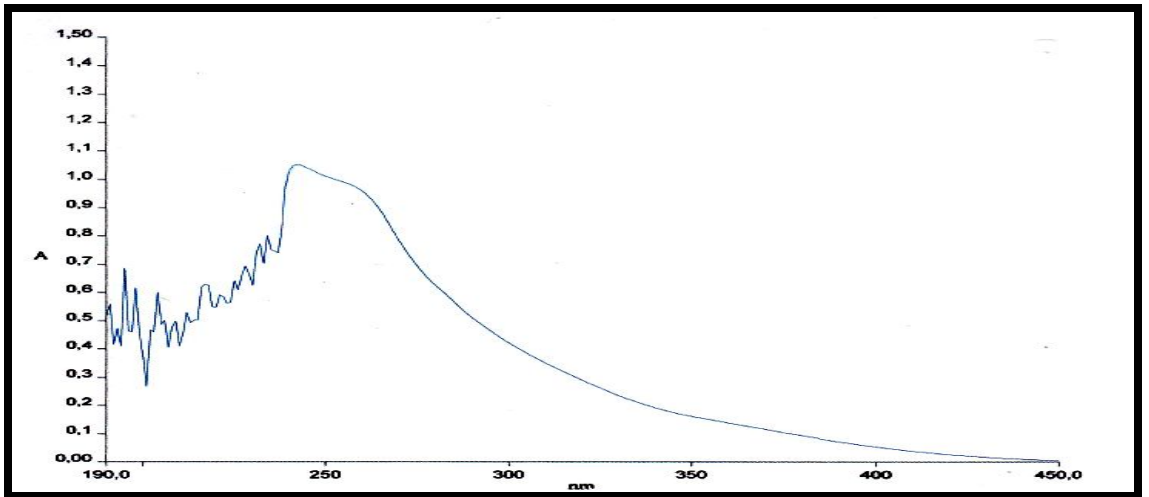


**10** Bileşiğinin ( $C_{28}H_{18}S_4Br_4$ , 802.32 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **10** bileşiğinin mol piki  $m/z = 803(M+H)^+$  olarak belirlendi.



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

**10** Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda;  $\lambda$  ( $CHCl_3$ ) = 242 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.46).

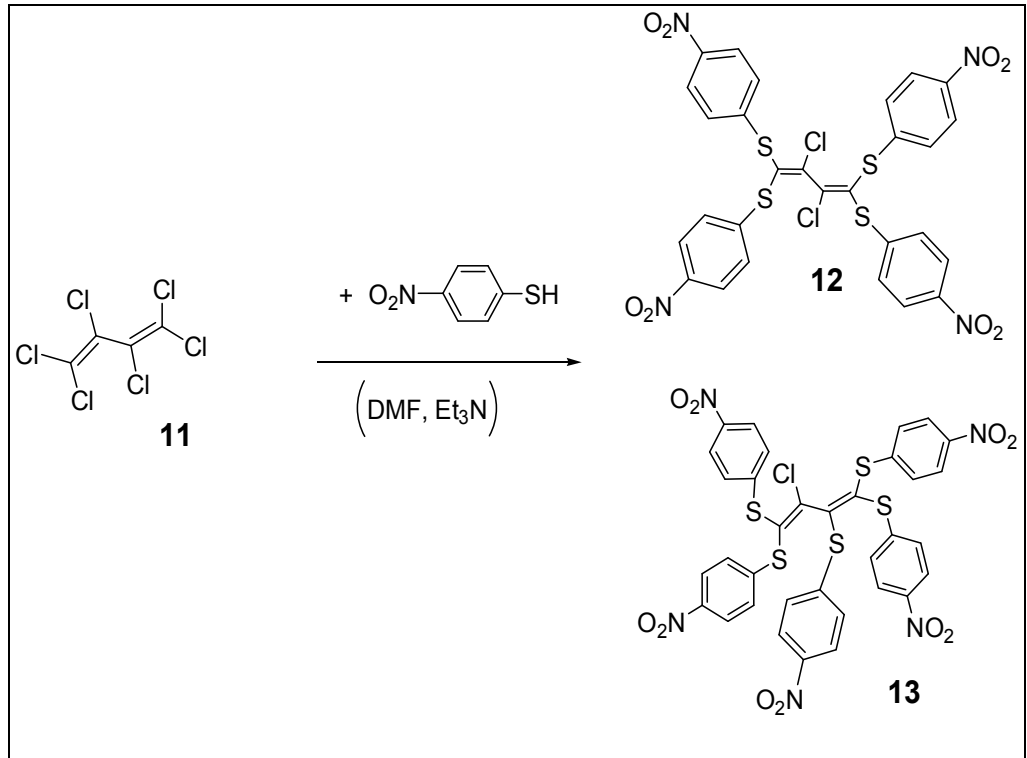


Şekil 3. 46: **10** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

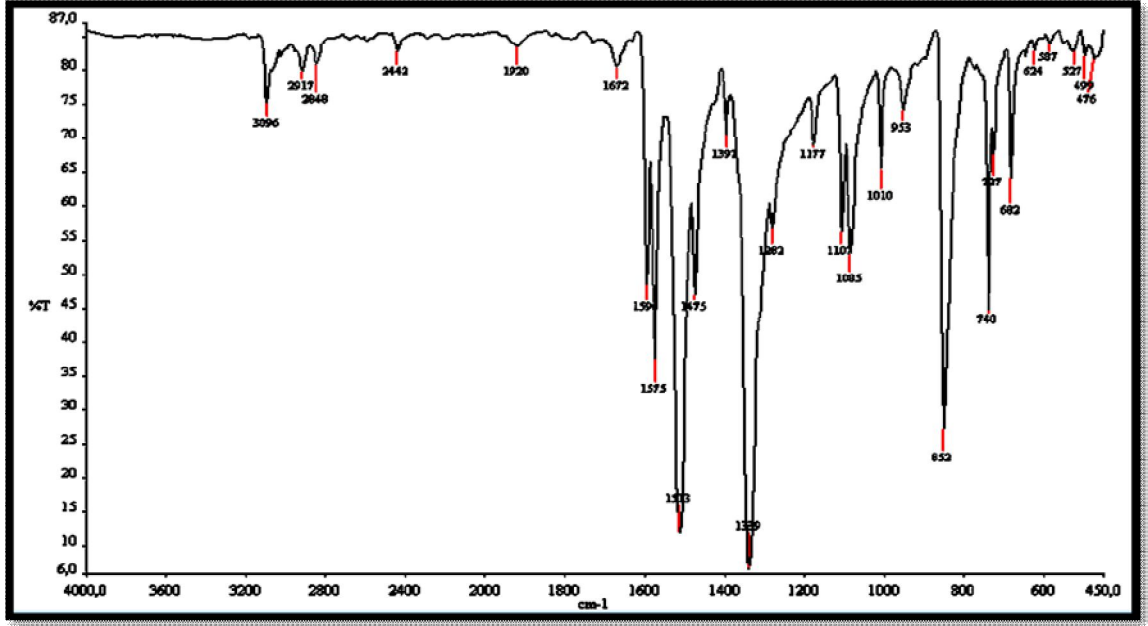
**10** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **10** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

### 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-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.

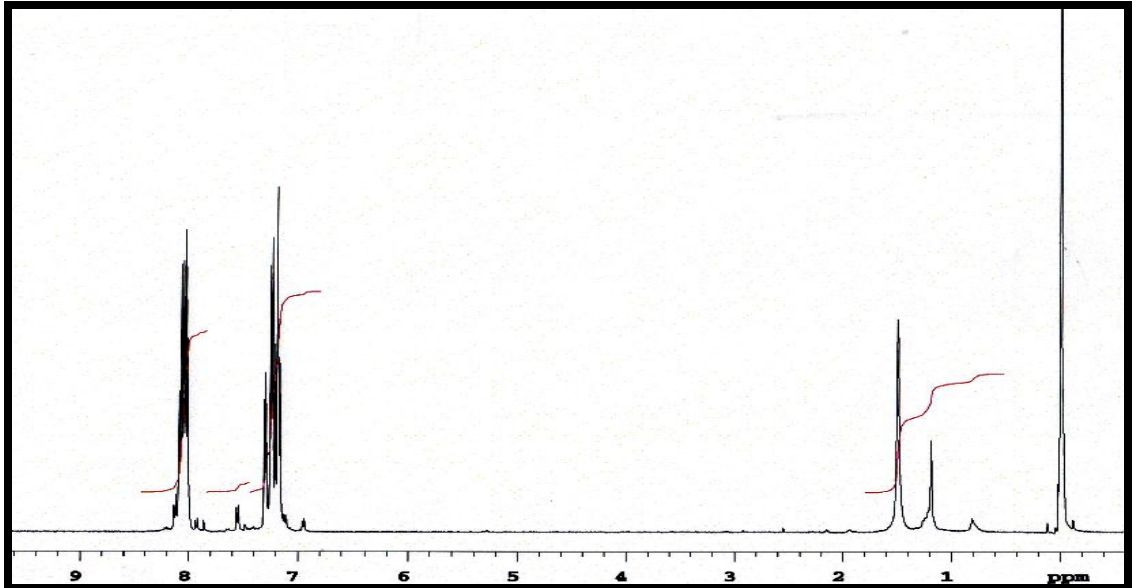


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **12**'nin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmes,  $\nu = 3096 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1596 \text{ cm}^{-1}$ 'de , (N=O) bağlarına ait gerilme  $1575, 1339 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 47)



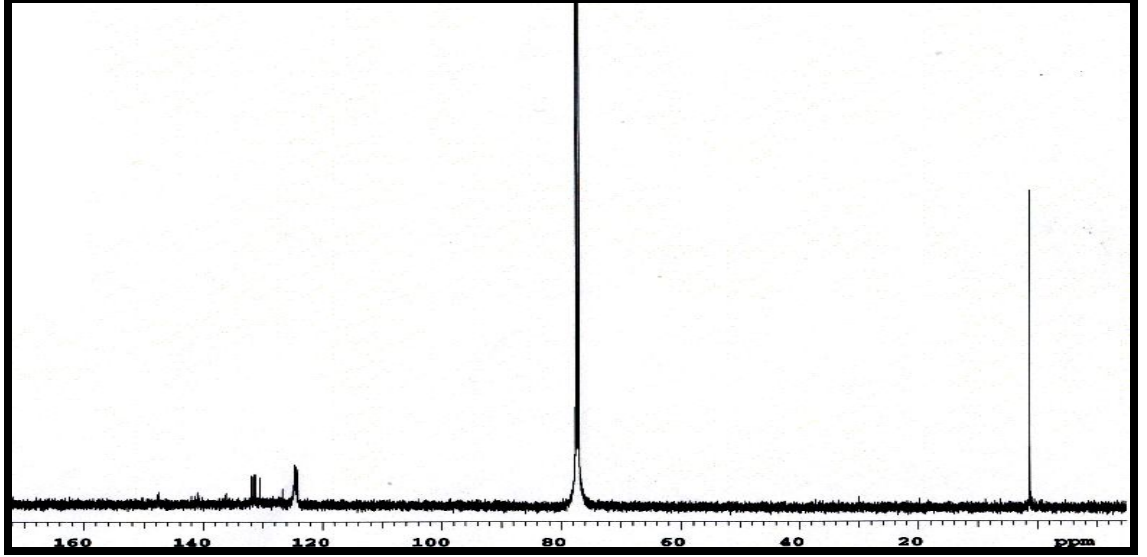
Şekil 3. 47: 12 bileşiğinin FTIR Spektrumu

12 Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda aromatik hidrojenler ise  $\delta = 7.19\text{-}8.20$  ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 48)



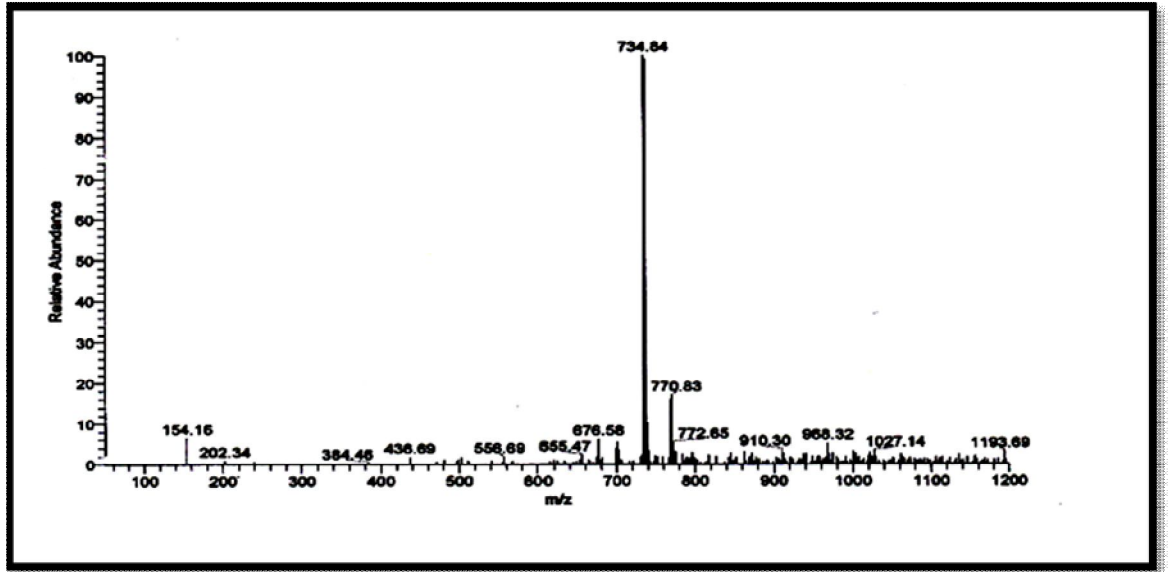
Şekil 3. 48: 12 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**12** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



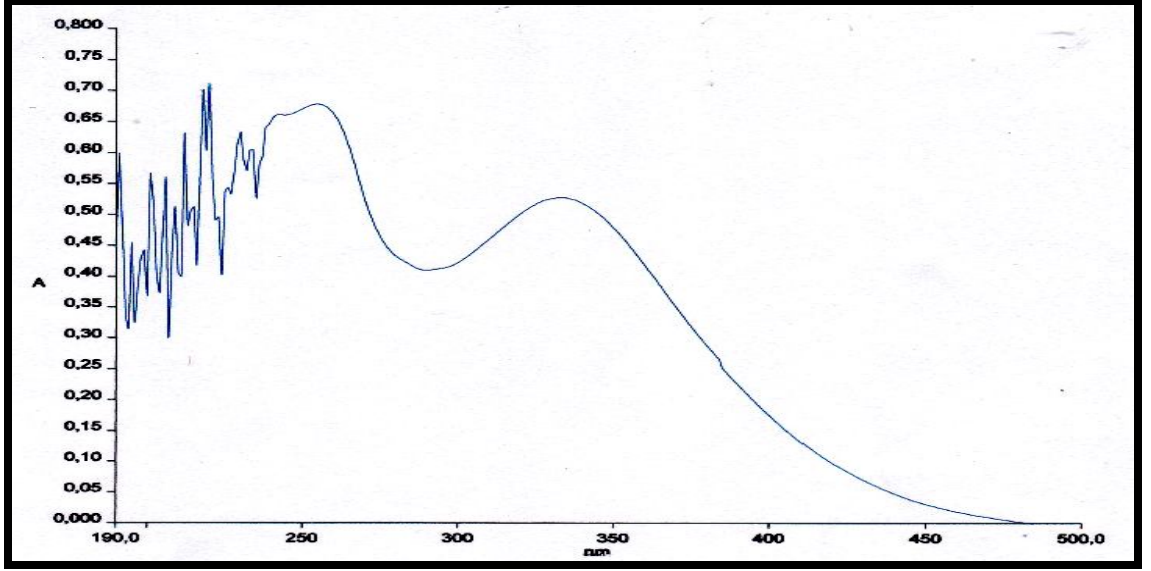
Şekil 3. 49: **12** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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  $m/z = 734$  ( $\text{M}^+$ ) olarak belirlendi.



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

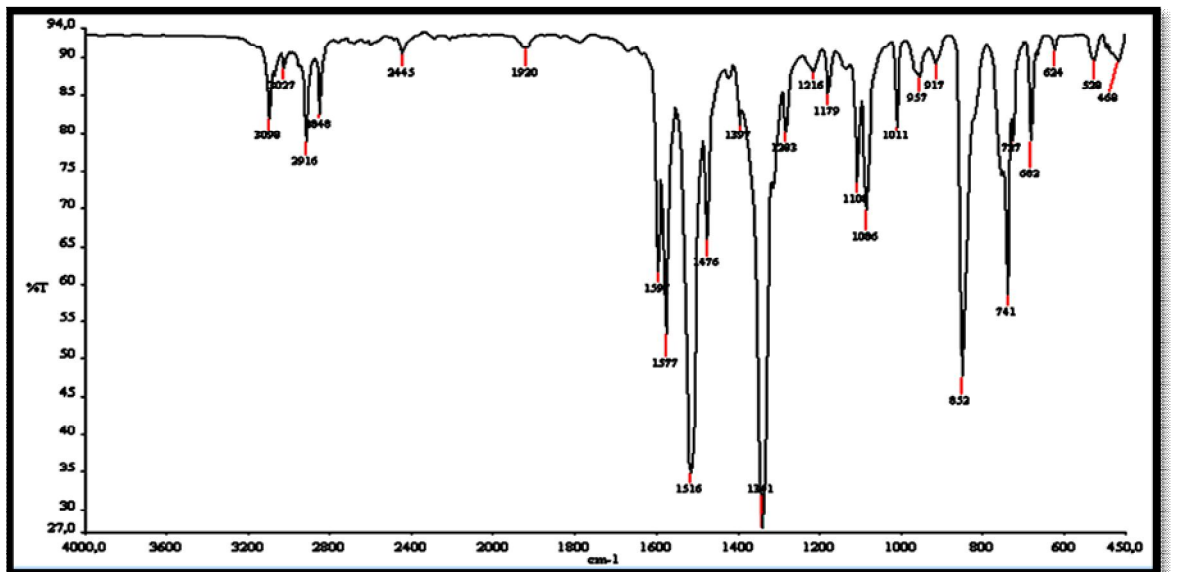
12 Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda;  $\lambda$  ( $CHCl_3$ ) = 254 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.51).



Şekil 3. 51: 12 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

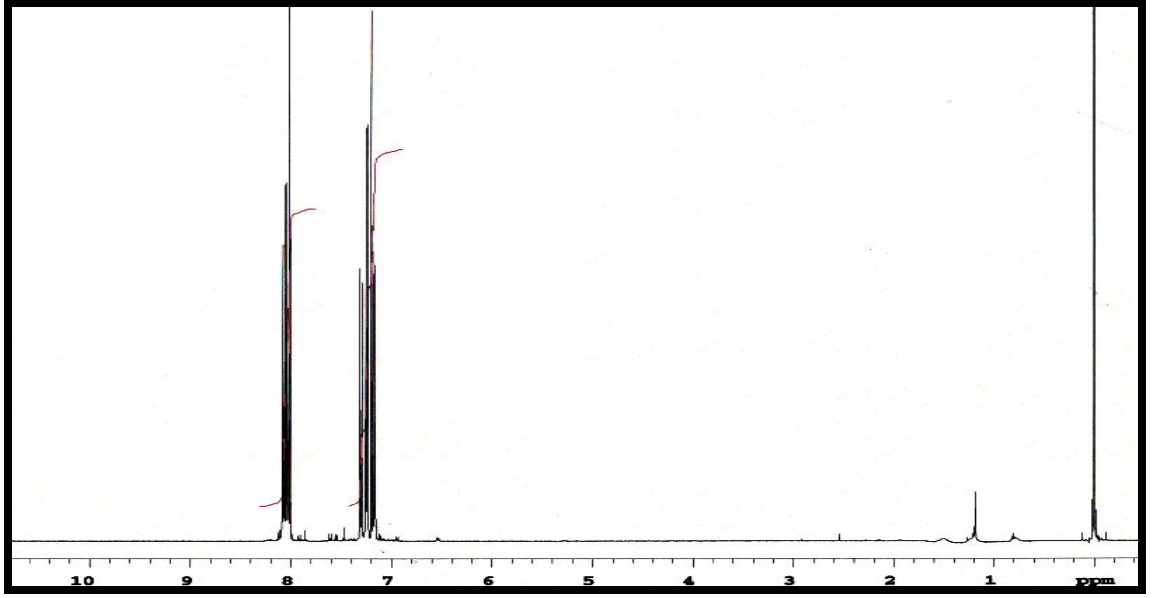
12 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri 12 bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

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)

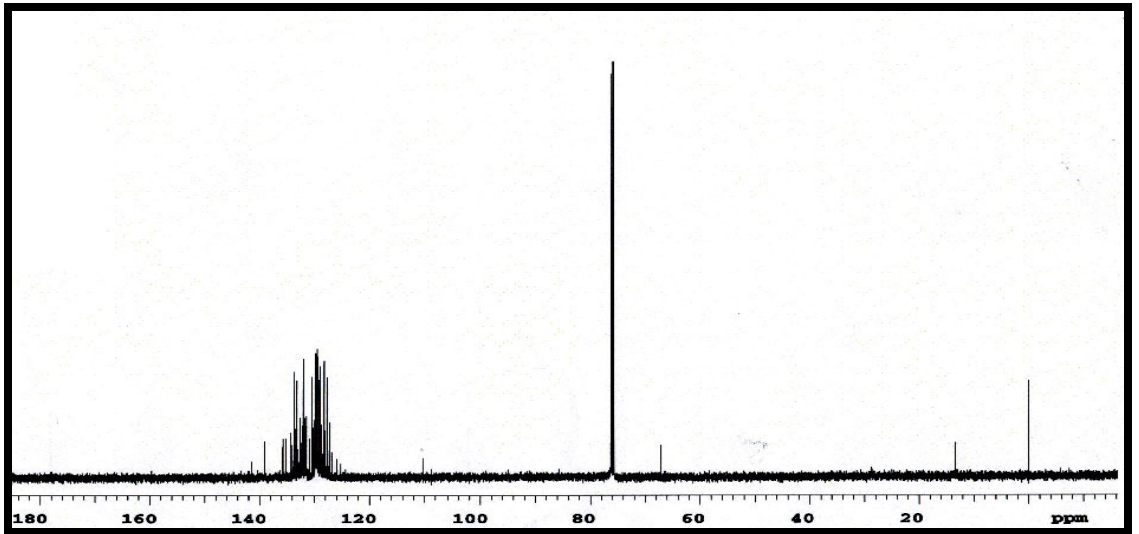


Şekil 3. 52: **13** bileşiğinin FTIR Spektrumu

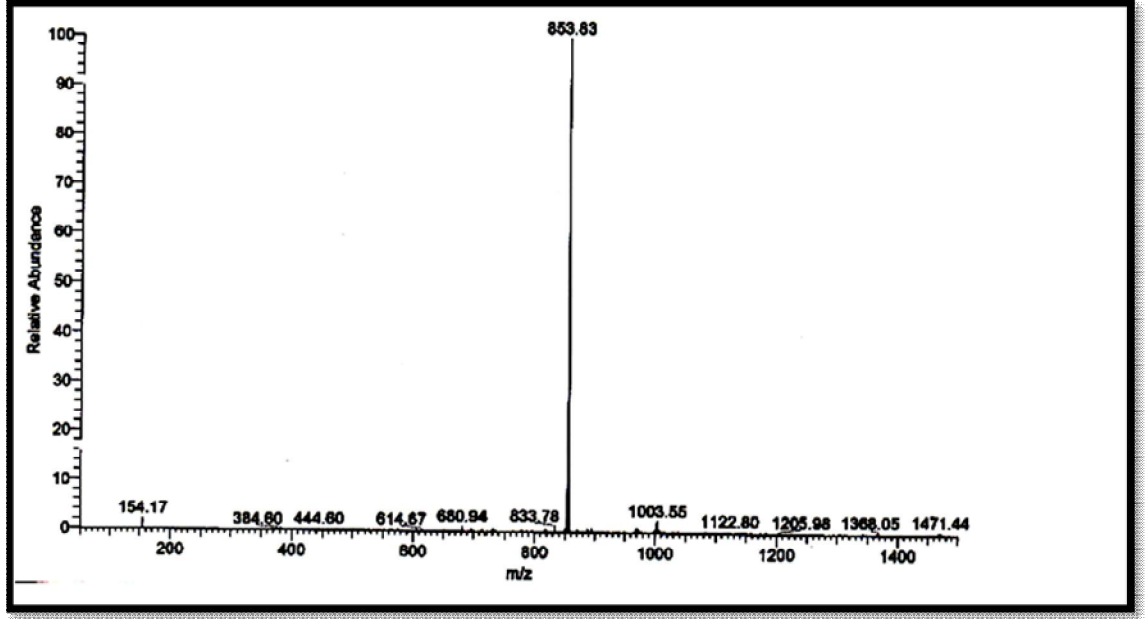
**13** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda aromatik hidrojenler  $\delta = 7.18\text{-}8.08$  ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 53)

Şekil 3. 53: **13** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**13** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)

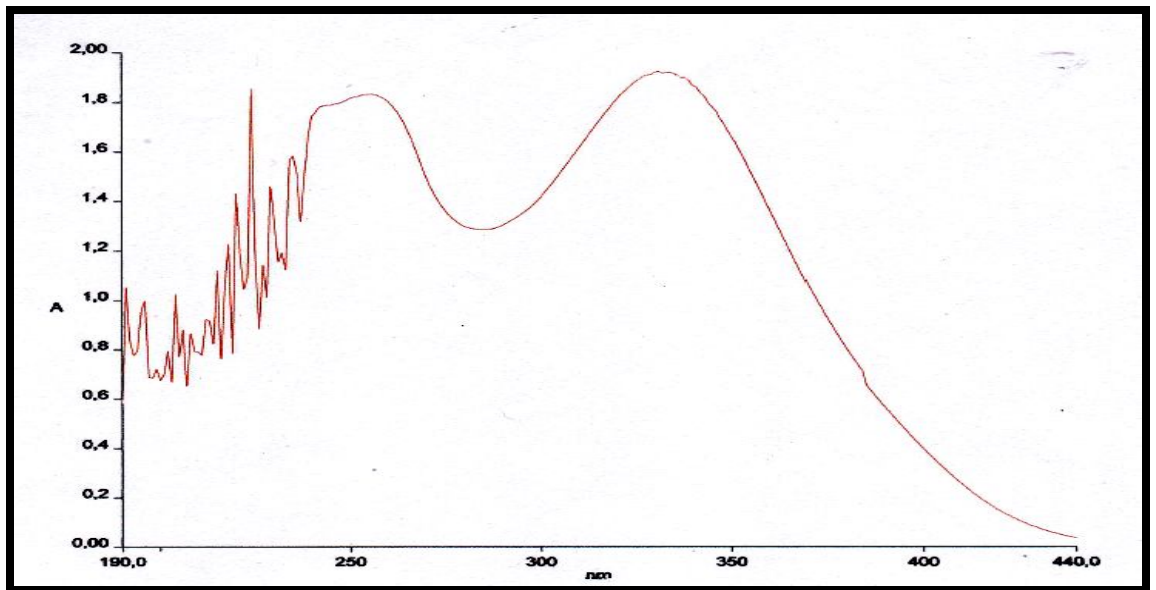
Şekil 3. 54: **13** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

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



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

**13** Bileşğinin UV-Vis spektrumunda;  $\lambda$  ( $CHCl_3$ ) = 255 nm'de maksimum soğurma verdiği görölmektedir (Şekil 3.56).

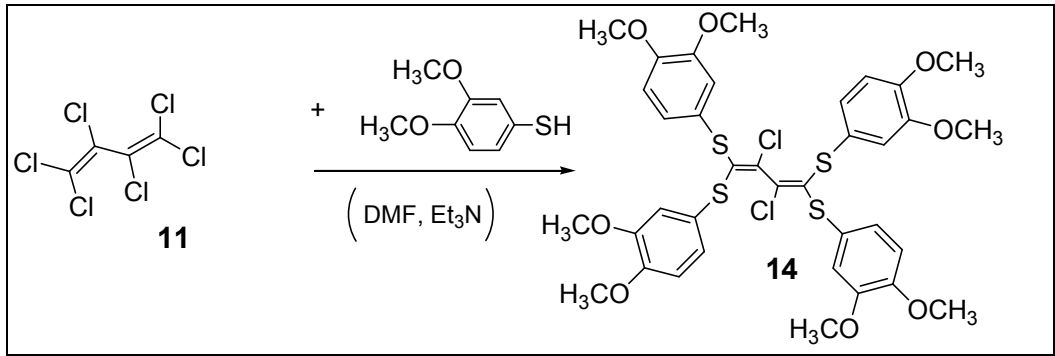


Şekil 3. 56: **13** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

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

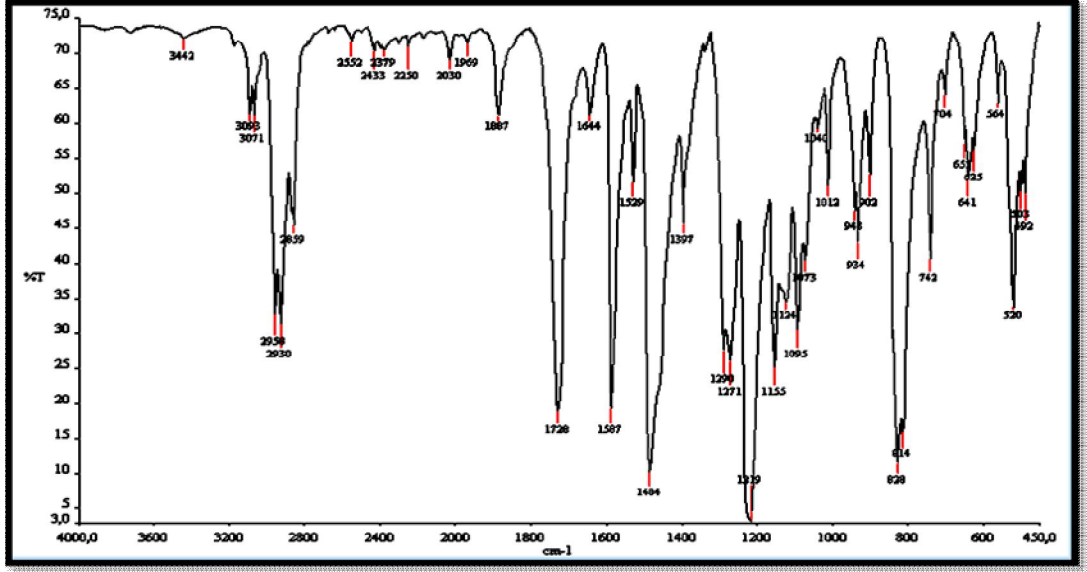
### 3.1.10. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ile 3,4-dimetoksibenzentiol'ün Reaksiyonu:

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-dimetoksibenzentiol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **14** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.



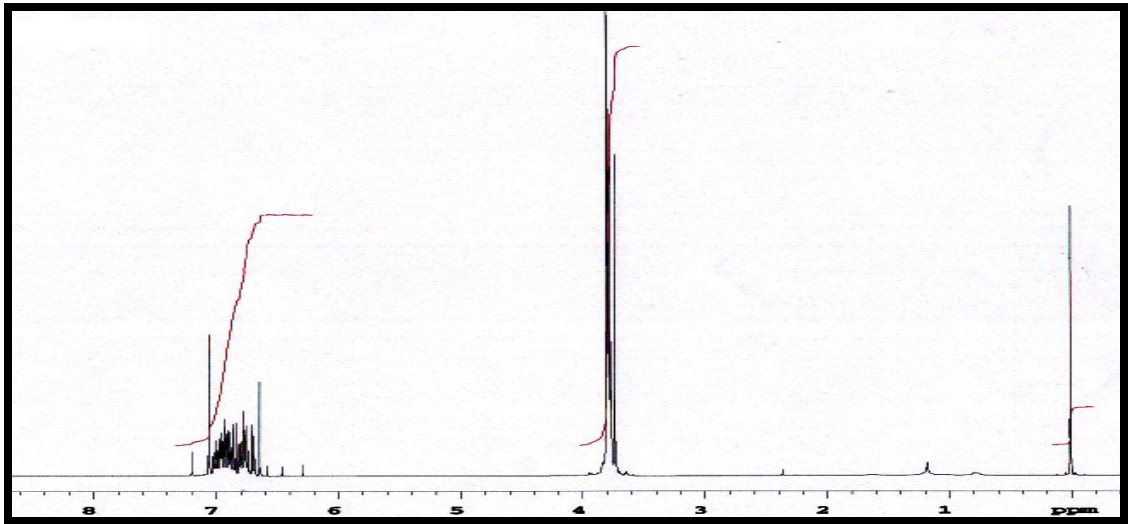
Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **14**'ün IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3093, 3071 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{CH}_3$  grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2958 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1587 \text{ cm}^{-1}$ 'de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





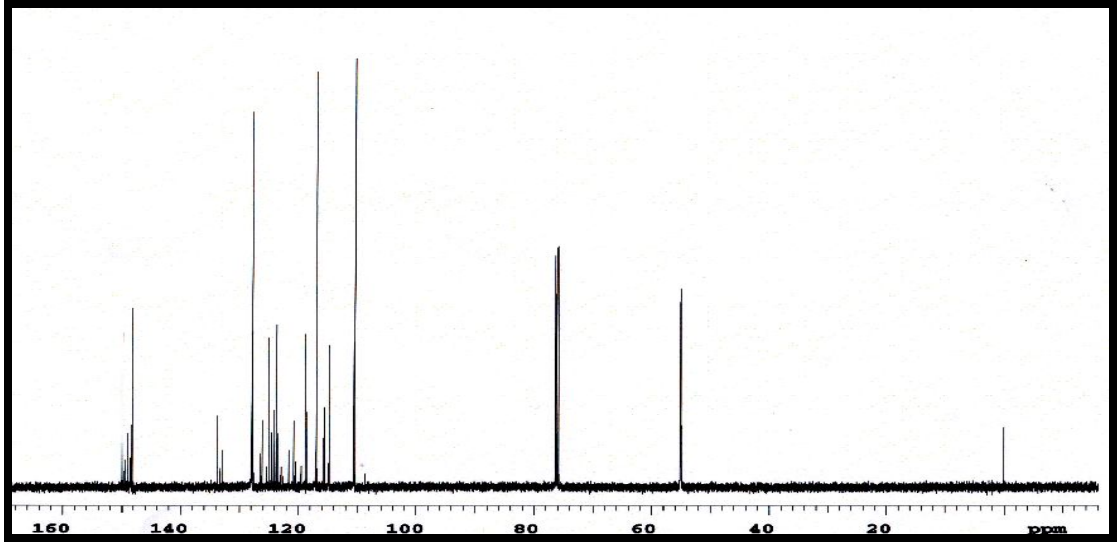
Şekil 3. 57: 14 bileşiğinin FTIR Spektrumu

14 Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\text{OCH}_3$  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)



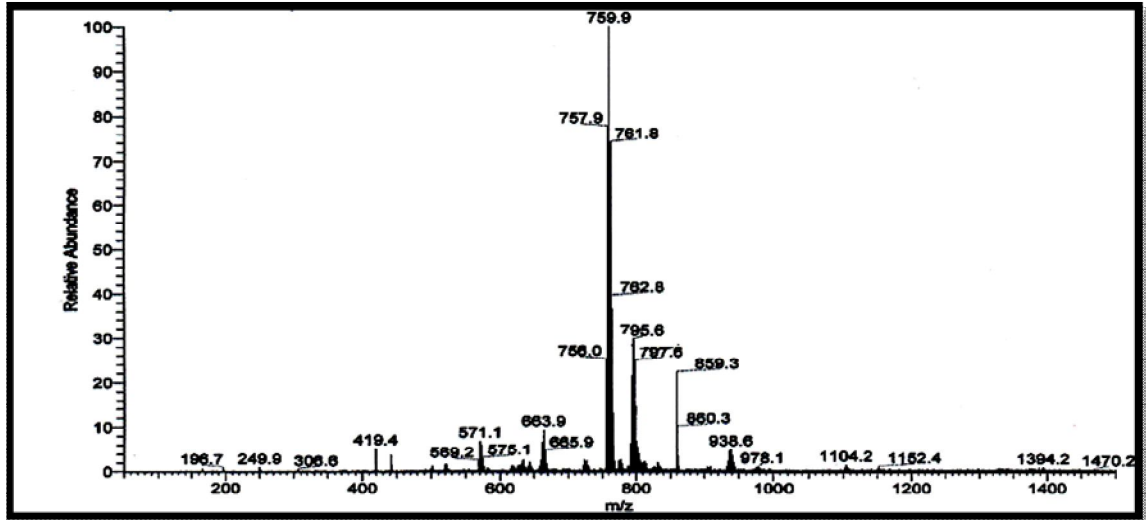
Şekil 3. 58: 14 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

14 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\text{OCH}_3$  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)



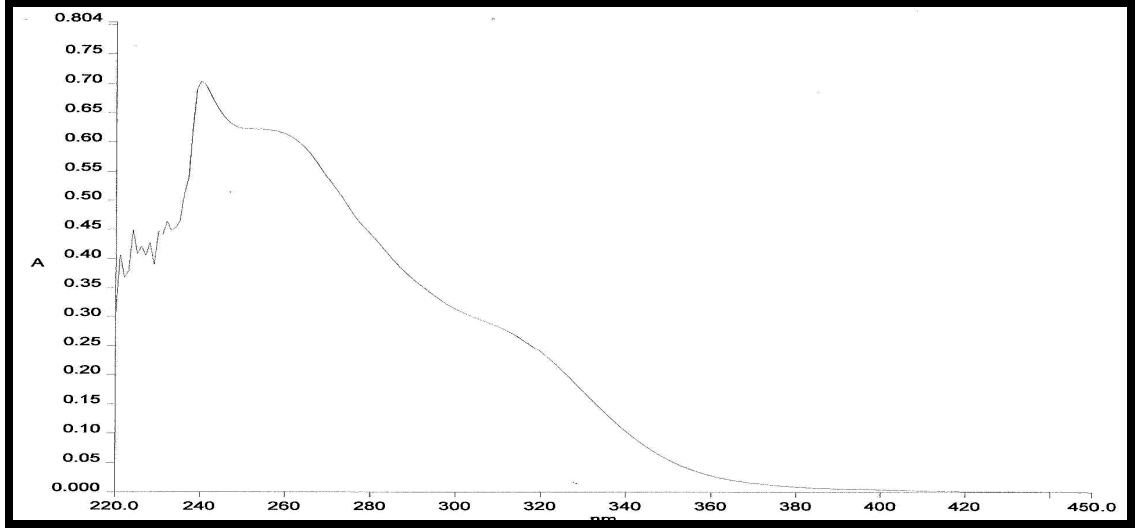
Şekil 3. 59: **14** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.61).

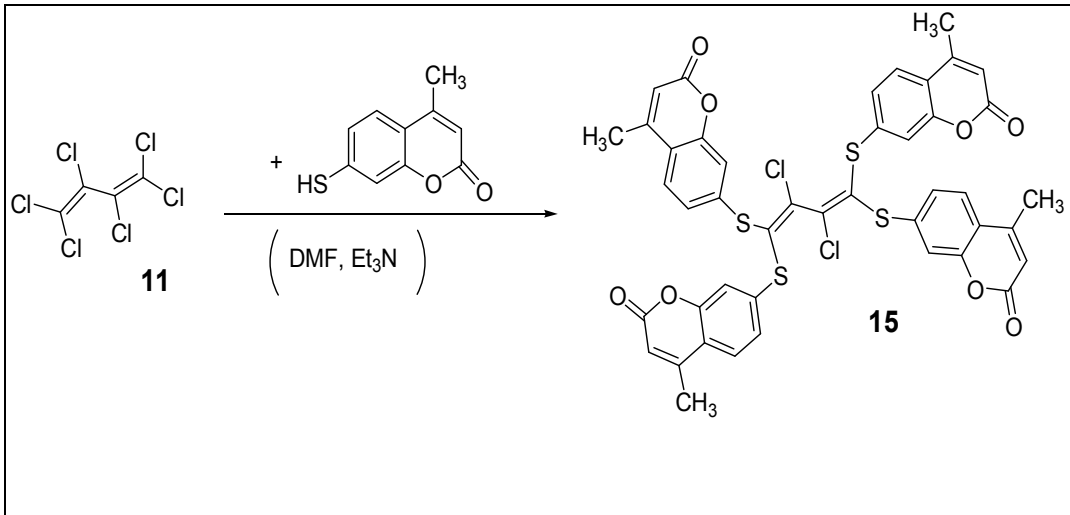


Şekil 3. 61: **14** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

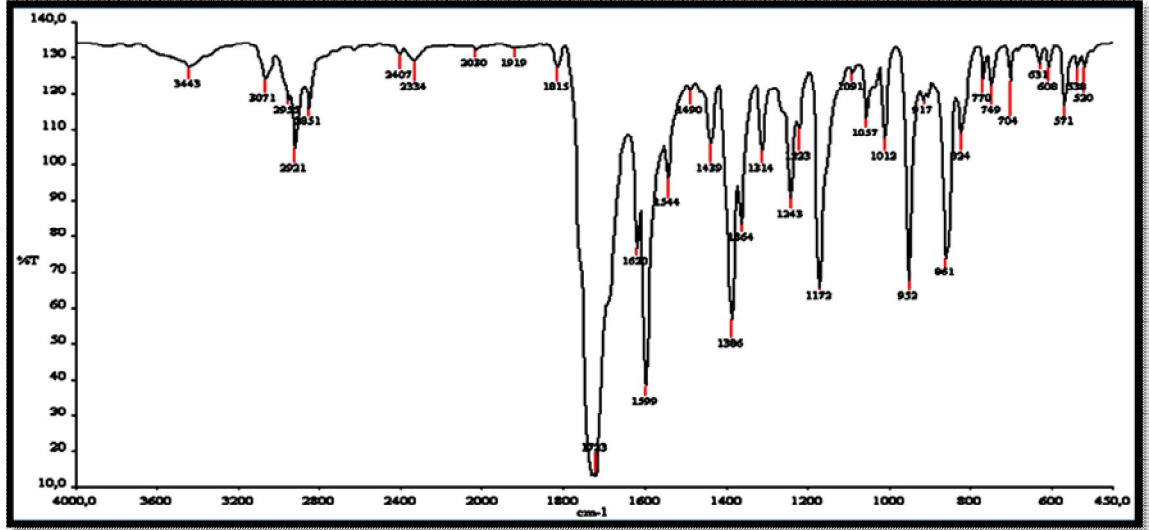
**14** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **14** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

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

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

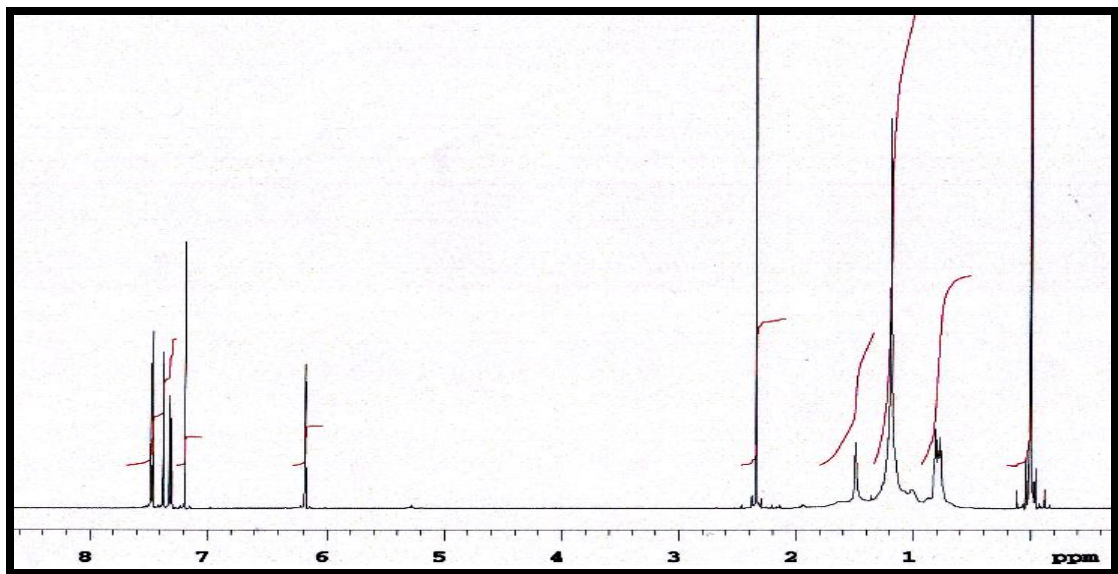


Tetrakis süstitüe-1,3-butadien bileşiği 15'in IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi = 3071  $\text{cm}^{-1}$ 'de -CH<sub>3</sub> grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2921, 2925, 2851 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=O bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1723, 1599 \text{ cm}^{-1}$ 'de,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



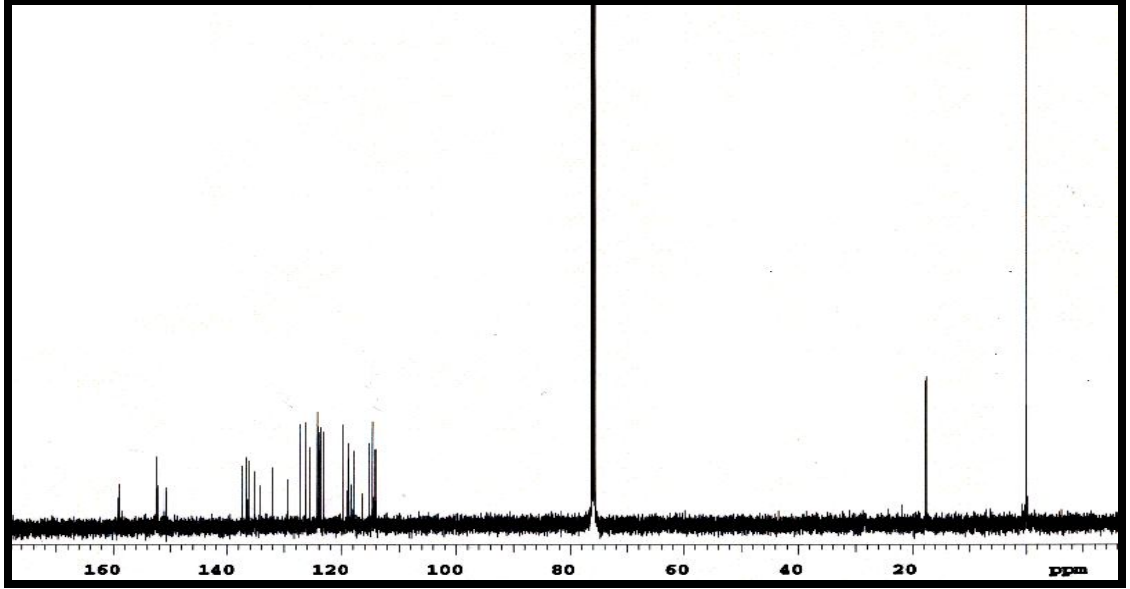
Şekil 3. 62: 15 bileşiğinin FTIR Spektrumu

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



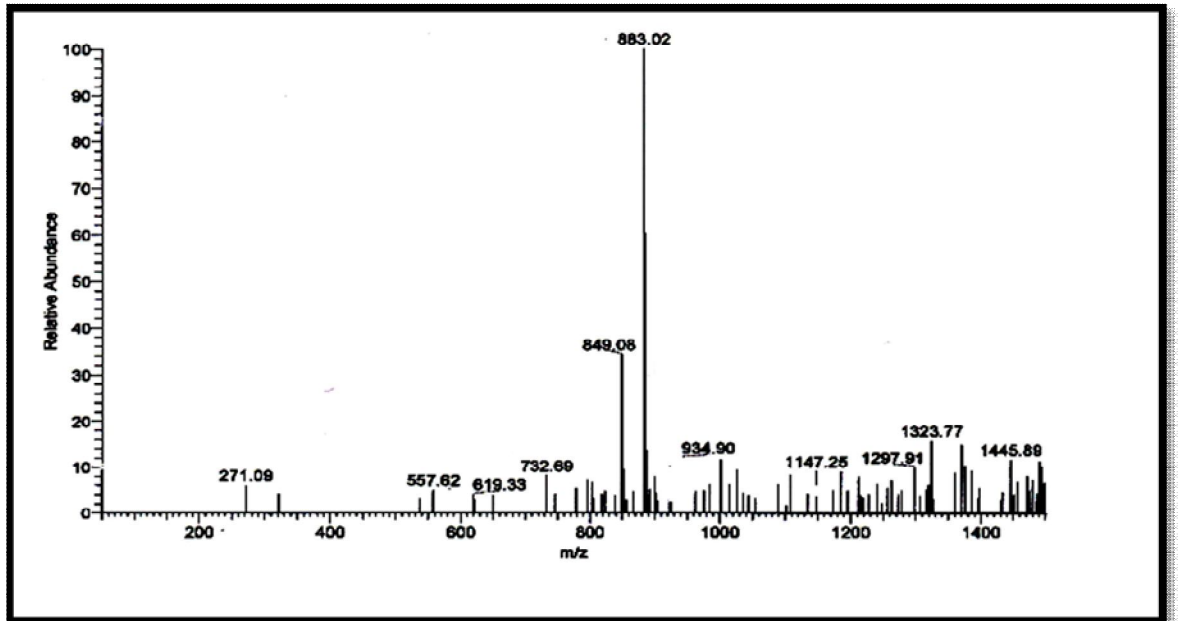
Şekil 3. 63: 15 bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

**15** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\text{CH}_3$  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)



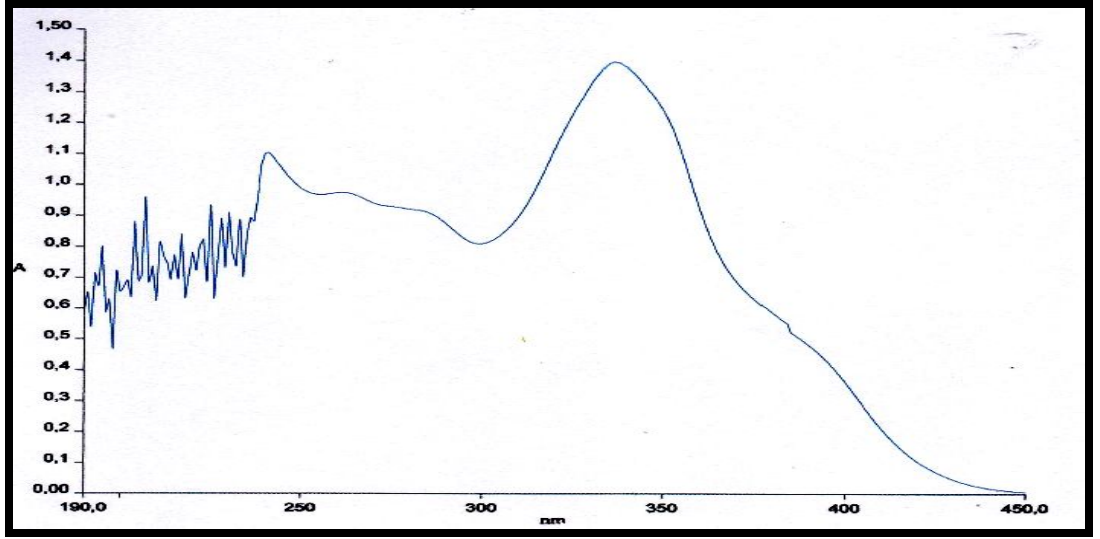
Şekil 3. 64: **15** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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  $m/z = 883$  ( $\text{M}+\text{H}$ )<sup>+</sup> olarak belirlendi.



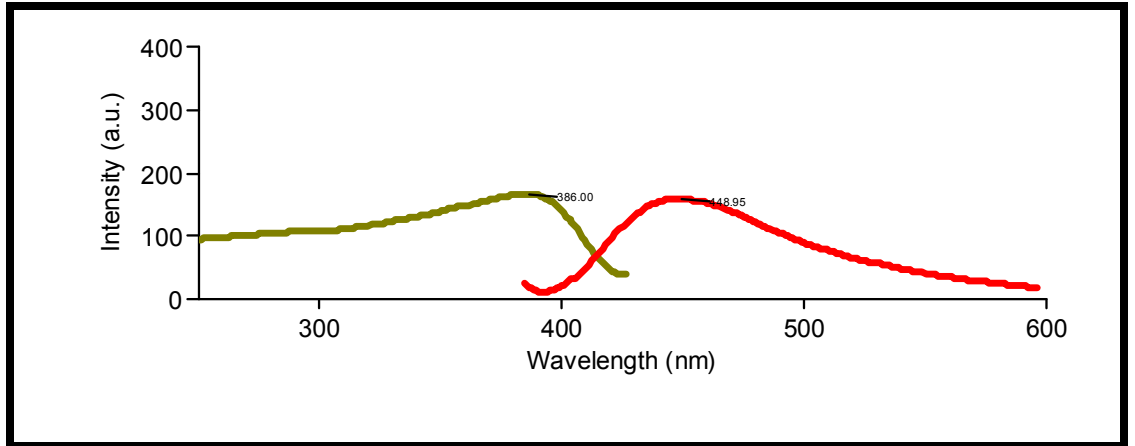
Şekil 3. 65: **15** bileşiğinin MS spektrumu

**15** Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda;  $\lambda$  ( $CHCl_3$ ) = 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)

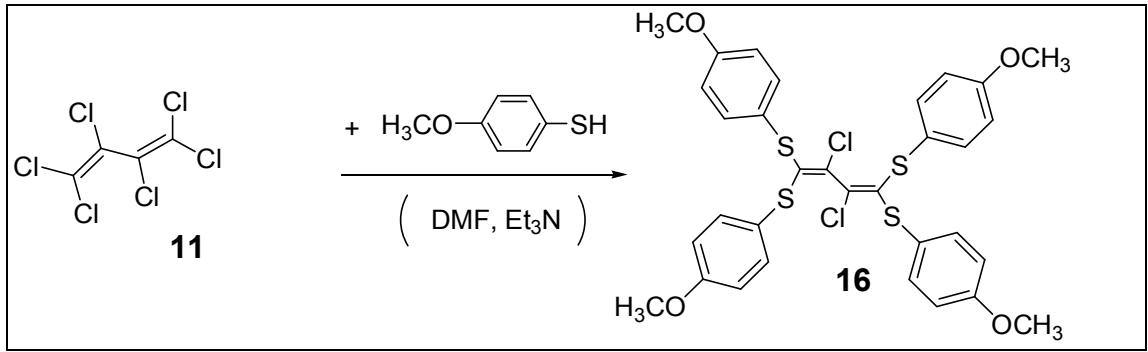


Şekil 3.67: **15** bileşiğinin ( $10^{-4}$  M) klorformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu

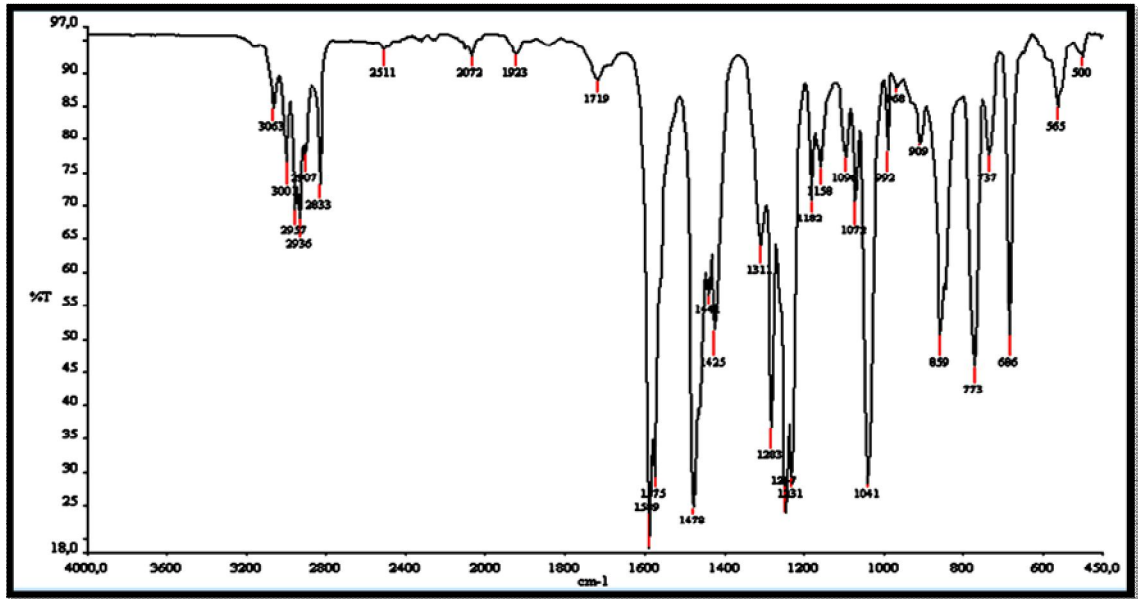
**15** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **15** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

### 3.1.12. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ile 4-metoksibenzentiyoil'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 (trietylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 4-metoksibenzentiyoil ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **16** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.



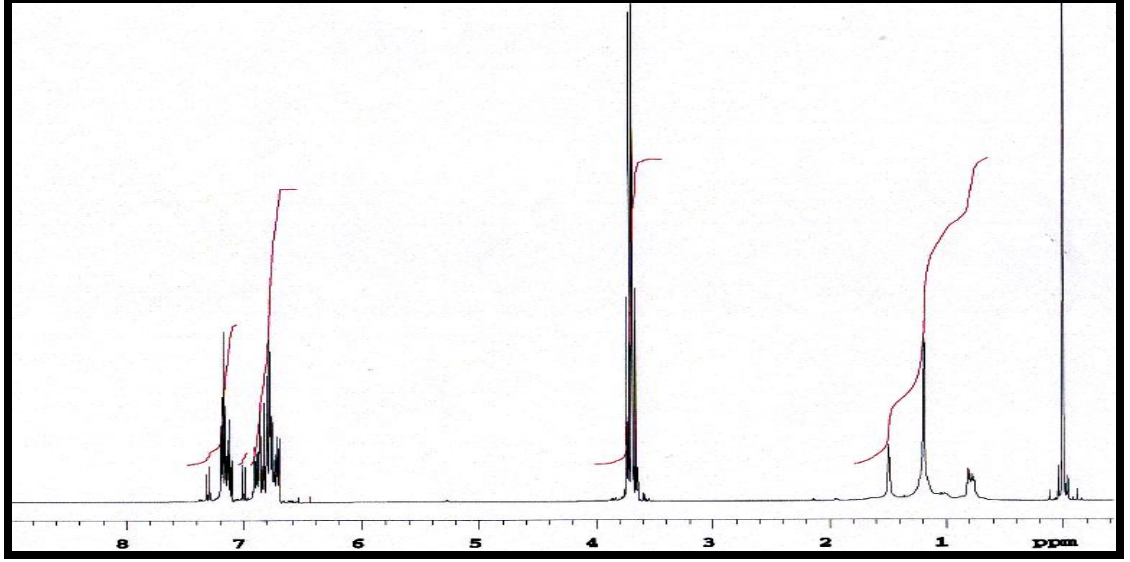
Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **16**'nın IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3063, 3000 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{CH}_3$  grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2957, 2936 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1589 \text{ cm}^{-1}$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



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

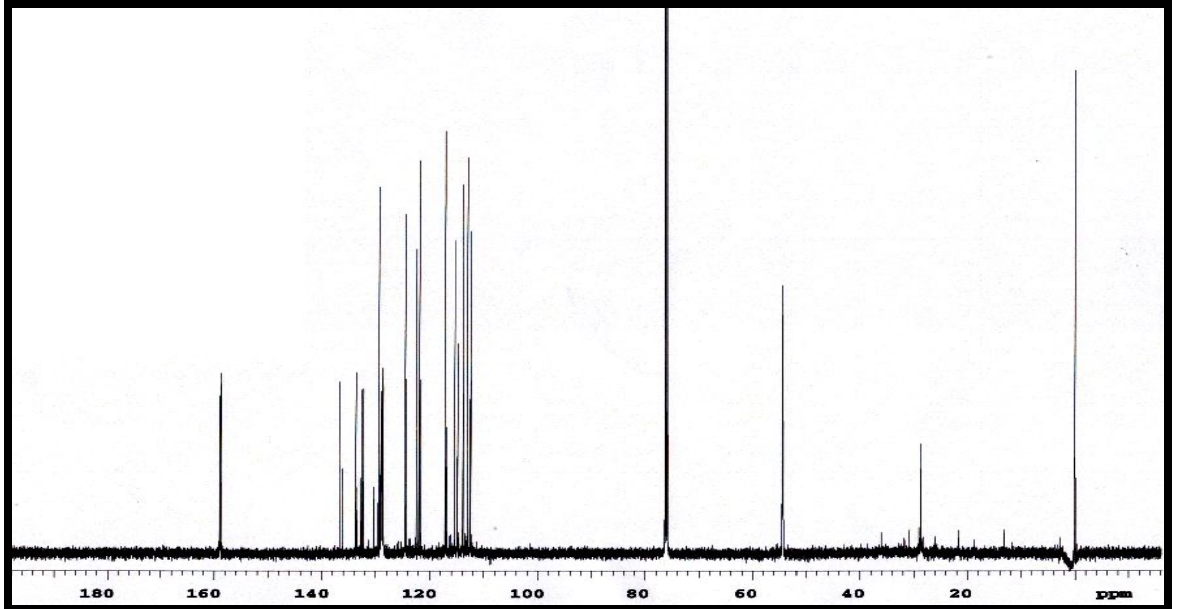


**16** Bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda  $-\text{OCH}_3$  grubuna ait protonlar  $\delta = 3.68$  ppm'de multipler, aromatik hidrojenler ise  $\delta = 6.77-7.19$  ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 69)



Şekil 3. 69: **16** bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

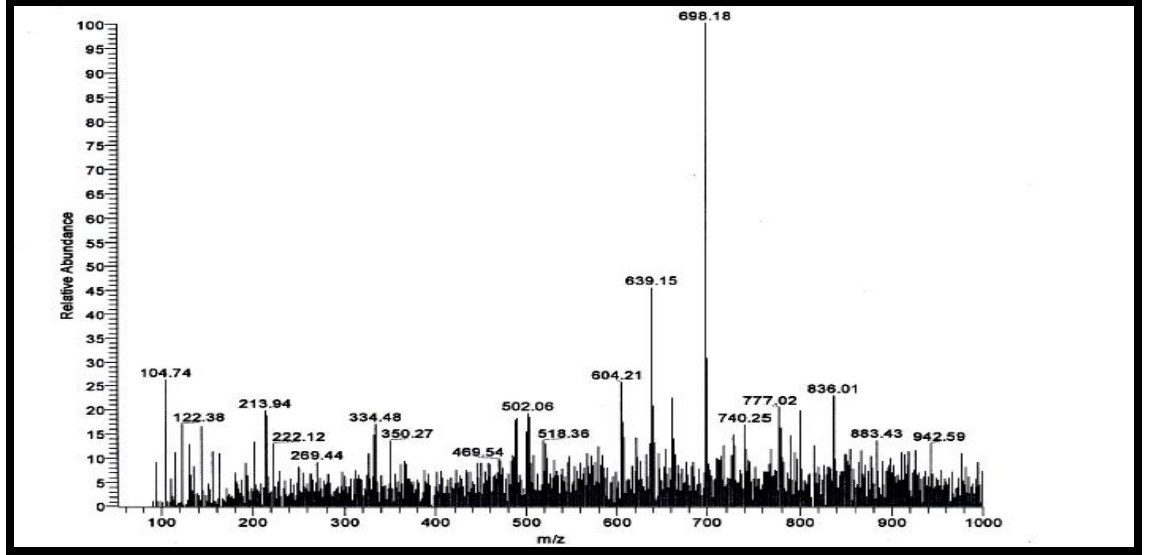
**16** Bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\text{CH}_3$  karbonları  $\delta = 54.27, 54.41$  ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları  $\delta = 112.42, 113.06, 124.56, 128.70, 158.78$  ppm'de görüldü. (Şekil 3. 70)



Şekil 3. 70: **16** bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

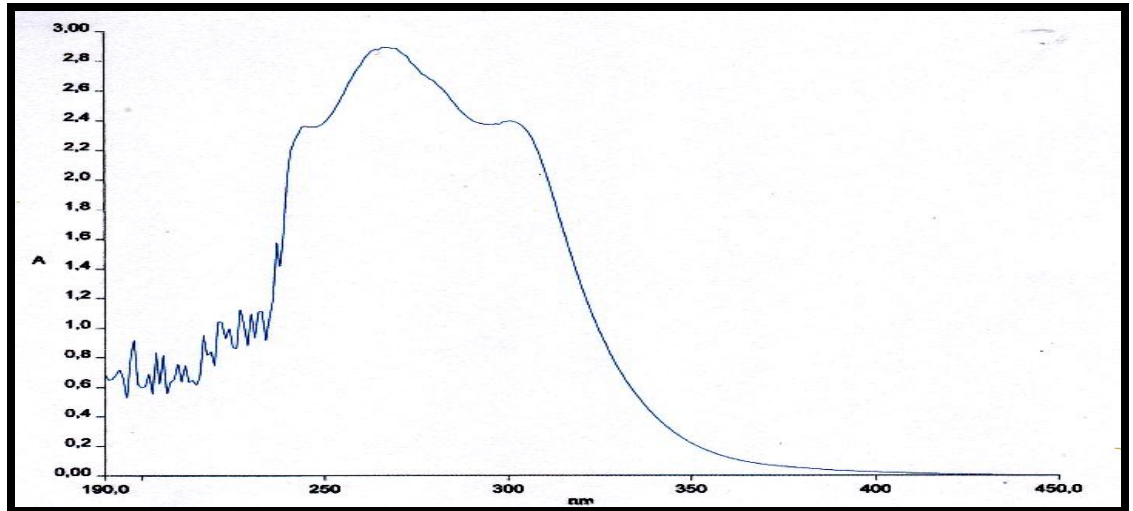


**16** Bileşiğinin ( $C_{32}H_{28}S_4O_4Cl_2$ , 675.23 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **16** bileşiğinin mol piki  $m/z = 698$  ( $M+Na$ )<sup>+</sup> olarak belirlendi.



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

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

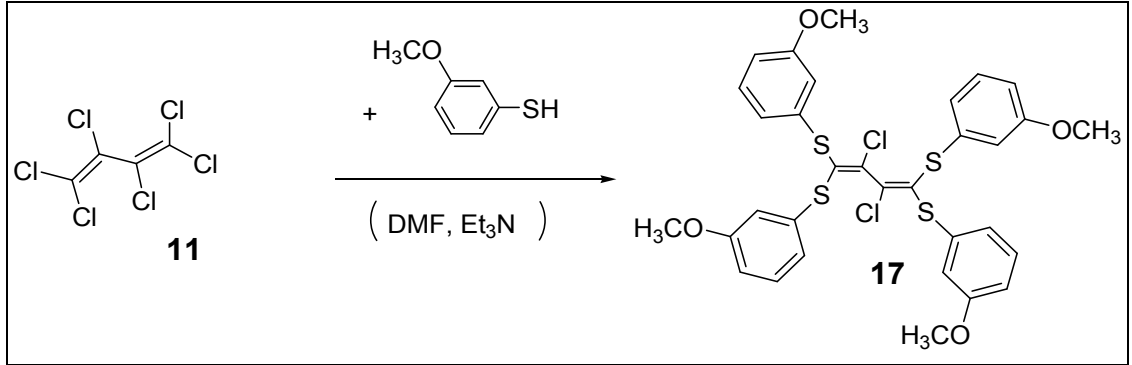


Şekil 3. 72: **16** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

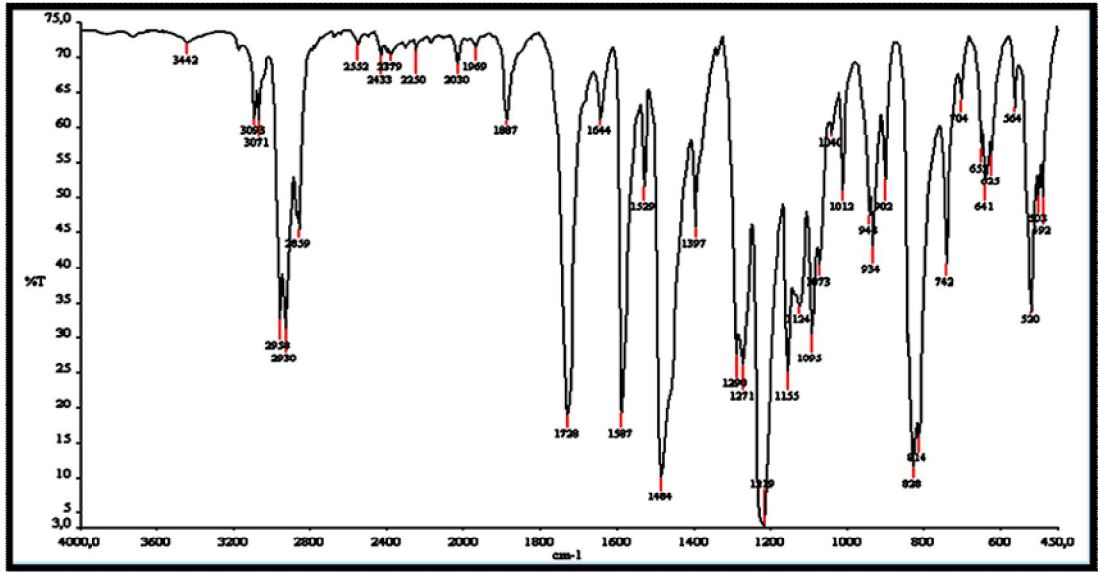
**16** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **16** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

### 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-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 sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis substitüe **17** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

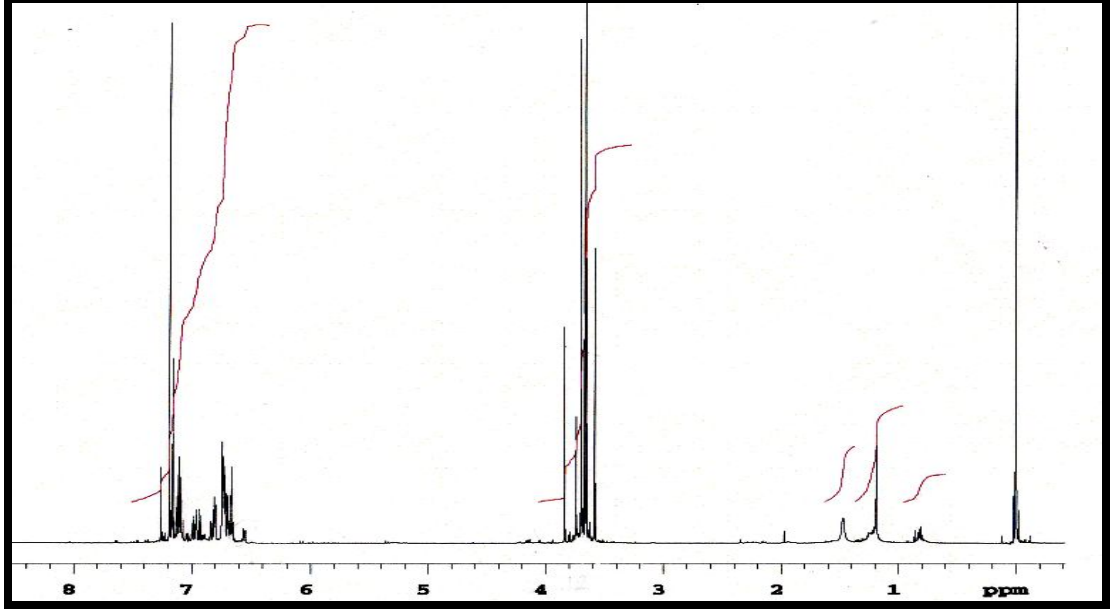


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **17**'nin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3093, 3071 \text{ cm}^{-1}$ 'de -CH<sub>3</sub> grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2958 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1587 \text{ cm}^{-1}$ 'de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



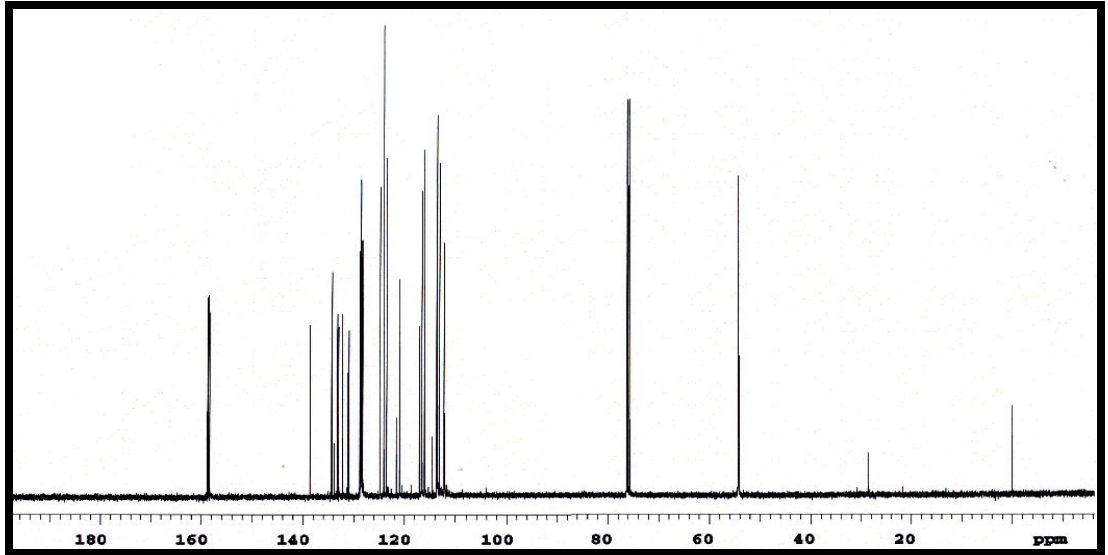
Şekil 3. 73: **17** bileşiğinin FTIR Spektrumu

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



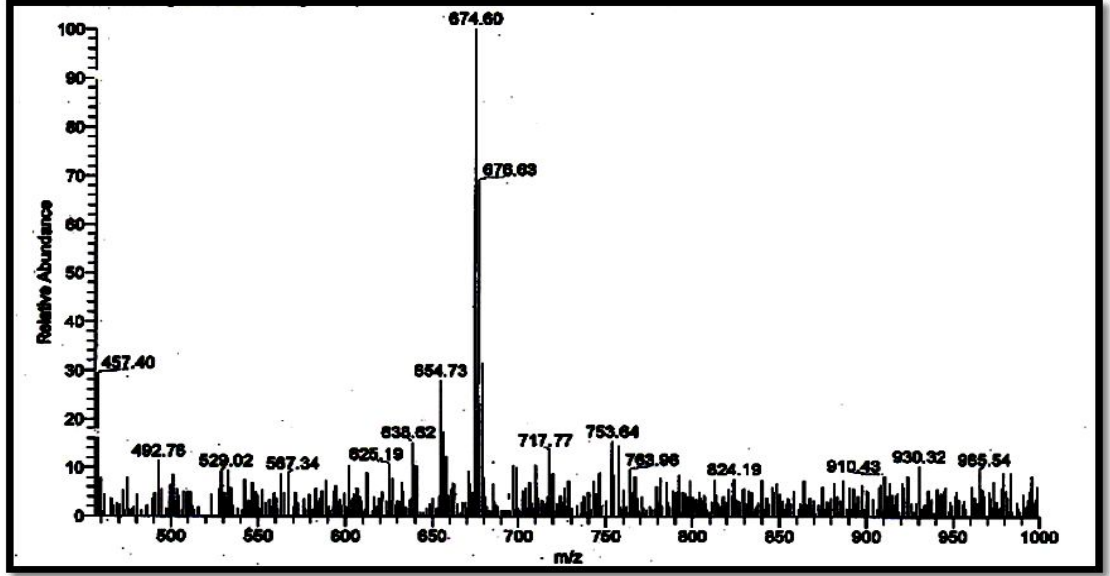
Şekil 3. 74: 17 bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

17 Bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\text{CH}_3$  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)



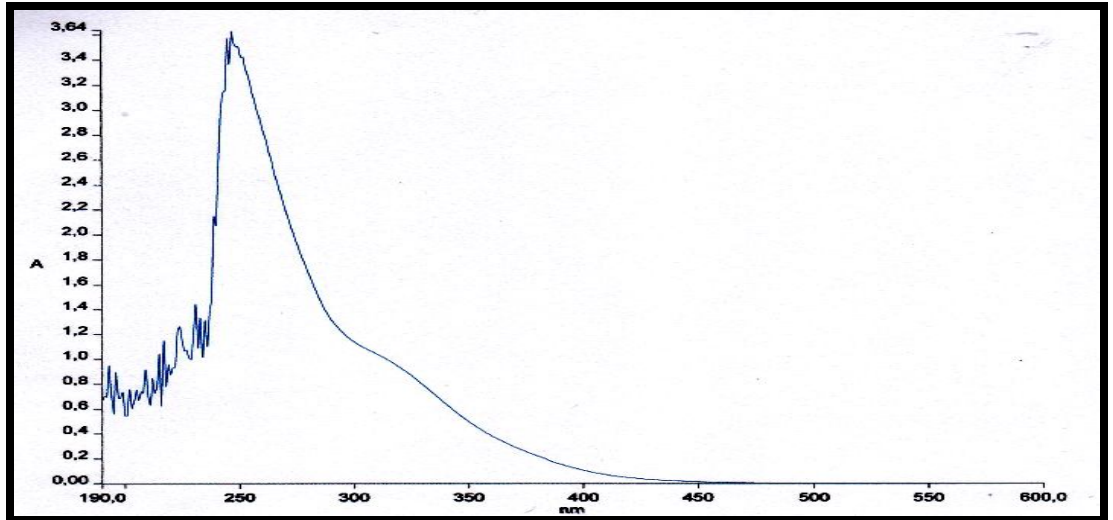
Şekil 3. 75: 17 bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

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  $m/z = 675$  ( $M+H$ )<sup>+</sup> olarak belirlendi.



Şekil 3. 76: 17 bileşiğinin MS spektrumu

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

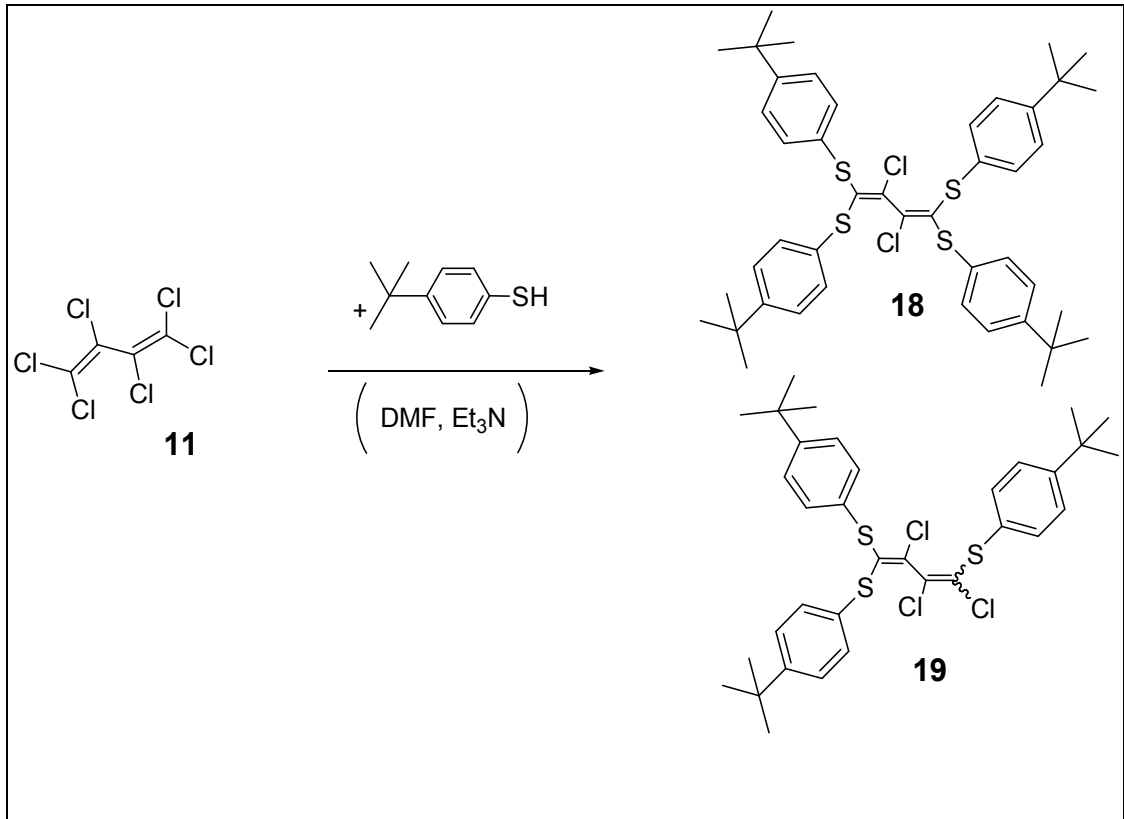


Şekil 3. 77: 17 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

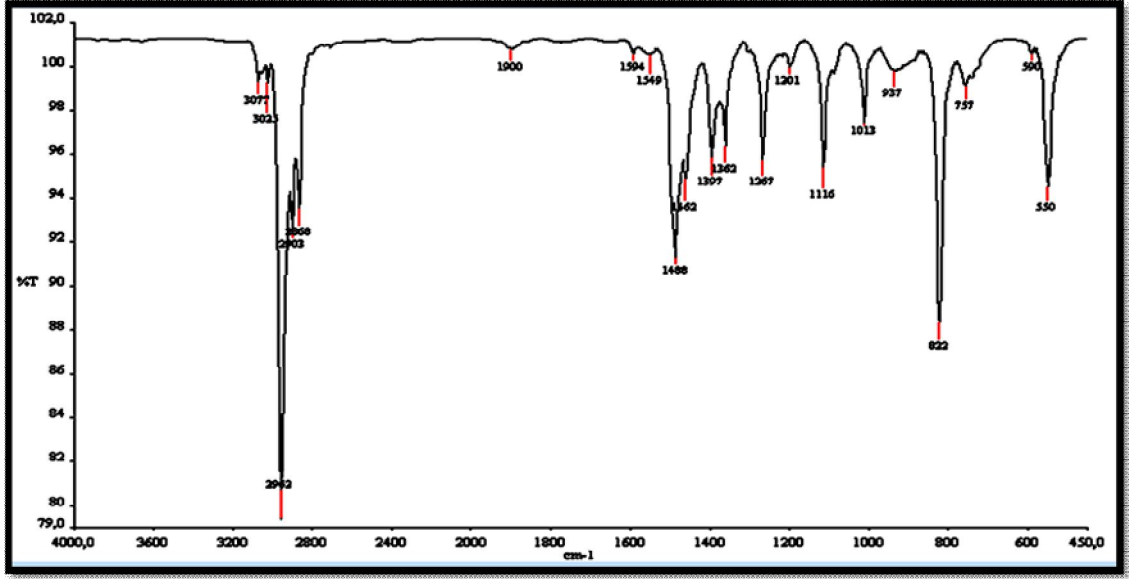
17 Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri 17 bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

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

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

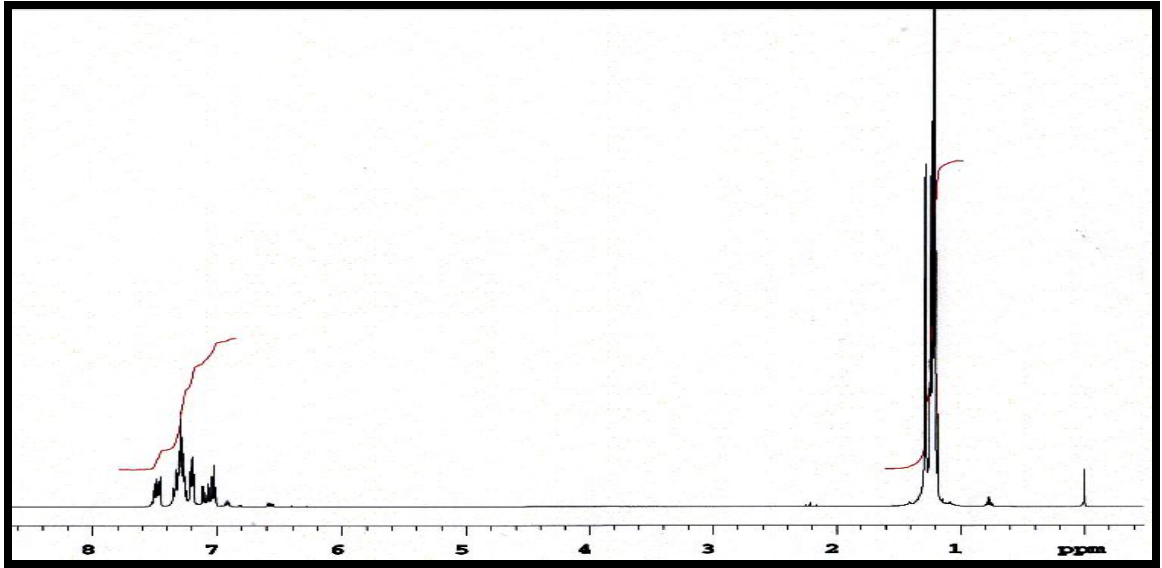


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **18**'in IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3077, 3025 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{CH}_3$  grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2962, 2903, 2868 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1594 \text{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



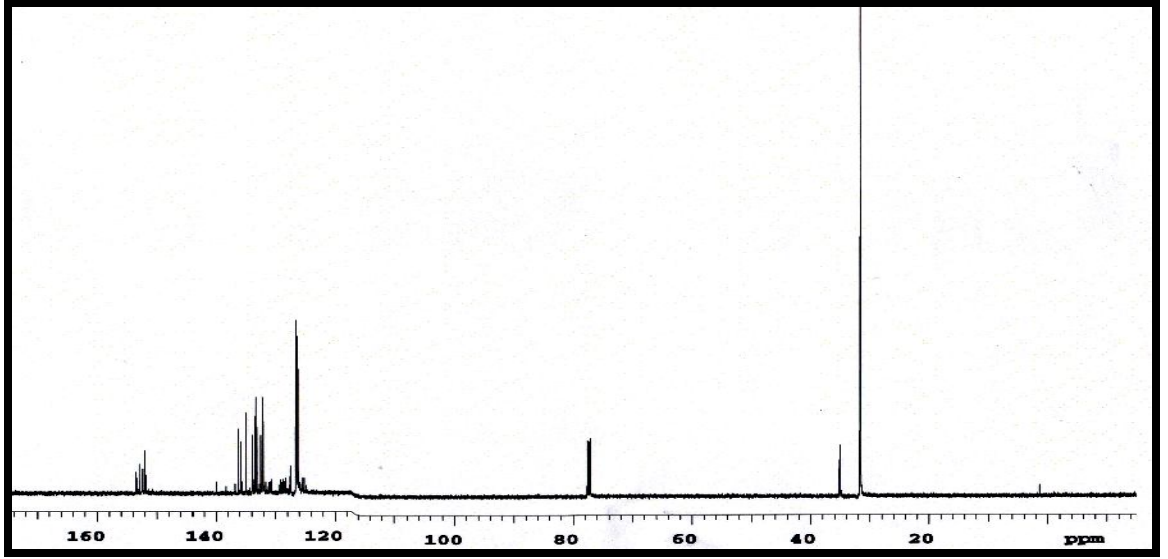
Şekil 3. 78: **18** bileşiğinin FTIR Spektrumu

**18** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda  $\text{CH}_3$  grubuna ait protonlar  $\delta = 1.19\text{-}1.28$  ppm'de multiplet, aromatik gruplara ait protonlar  $\delta = 7.00\text{-}7.50$  ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 79)



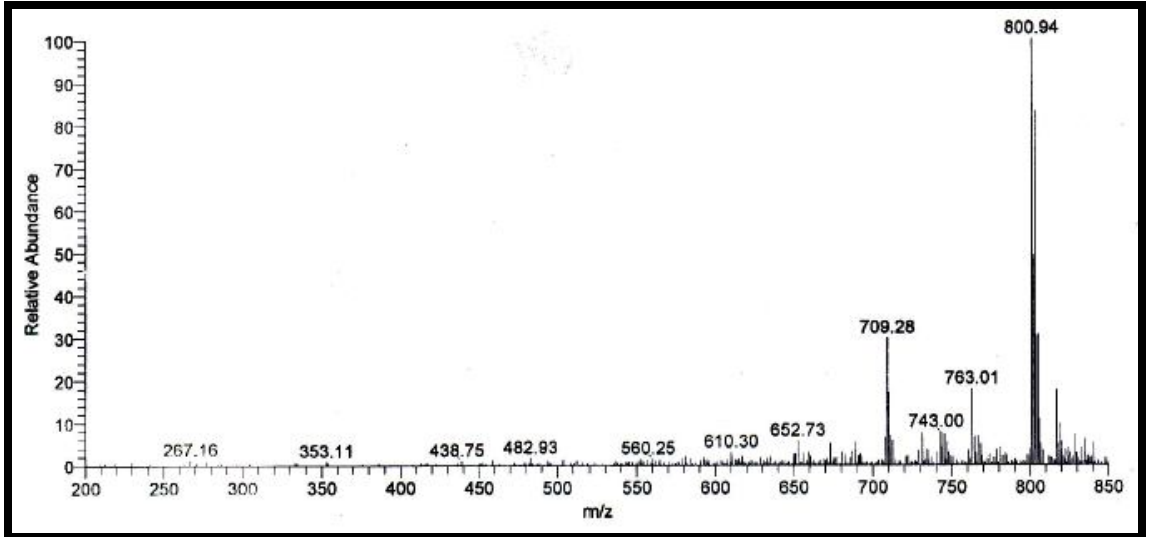
Şekil 3. 79: **18** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**18** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



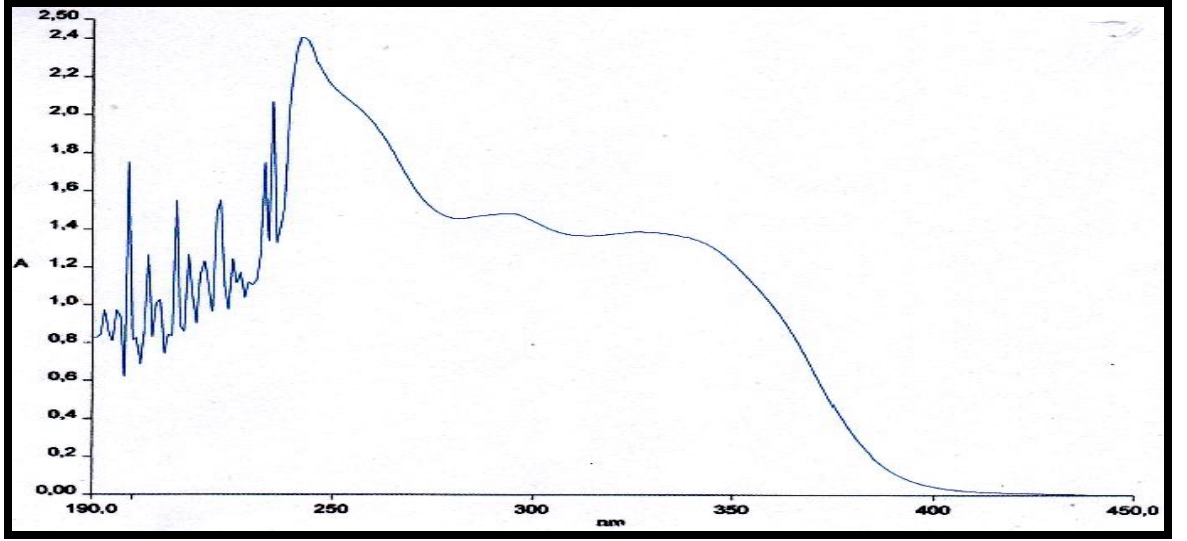
Şekil 3. 80: **18** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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

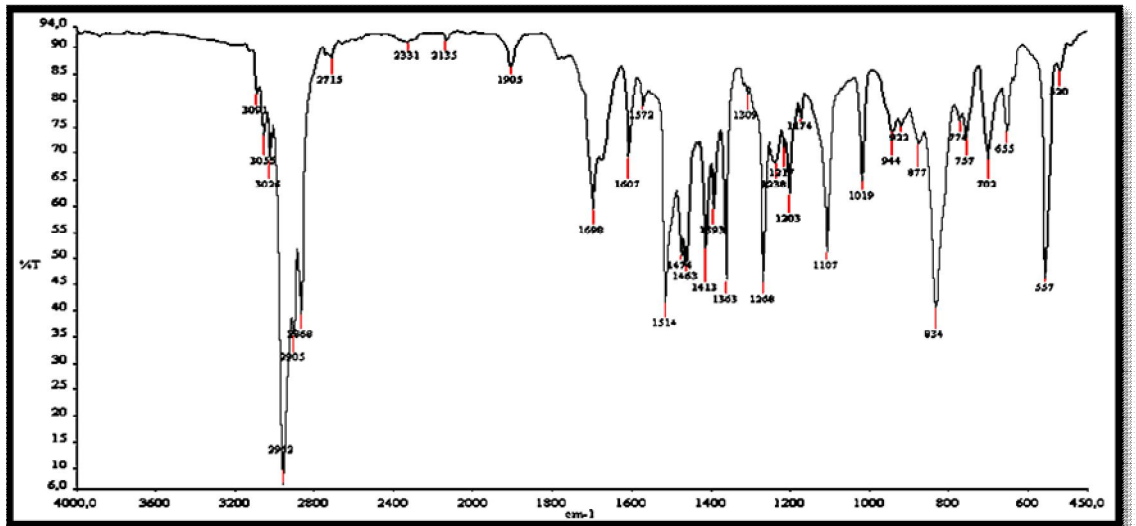
**18** Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda;  $\lambda$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 242 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.82).



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

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

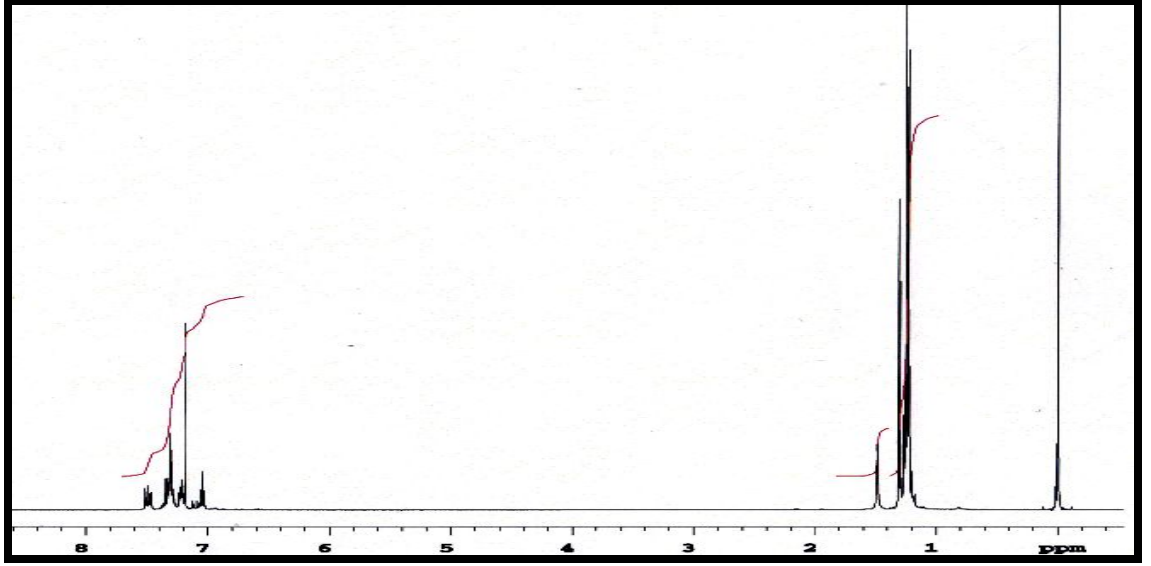
Tris substitüe-1,3-butadien bileşiği **19**'un IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi 3080, 3055 -CH<sub>3</sub> grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2962 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1572 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.83)



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

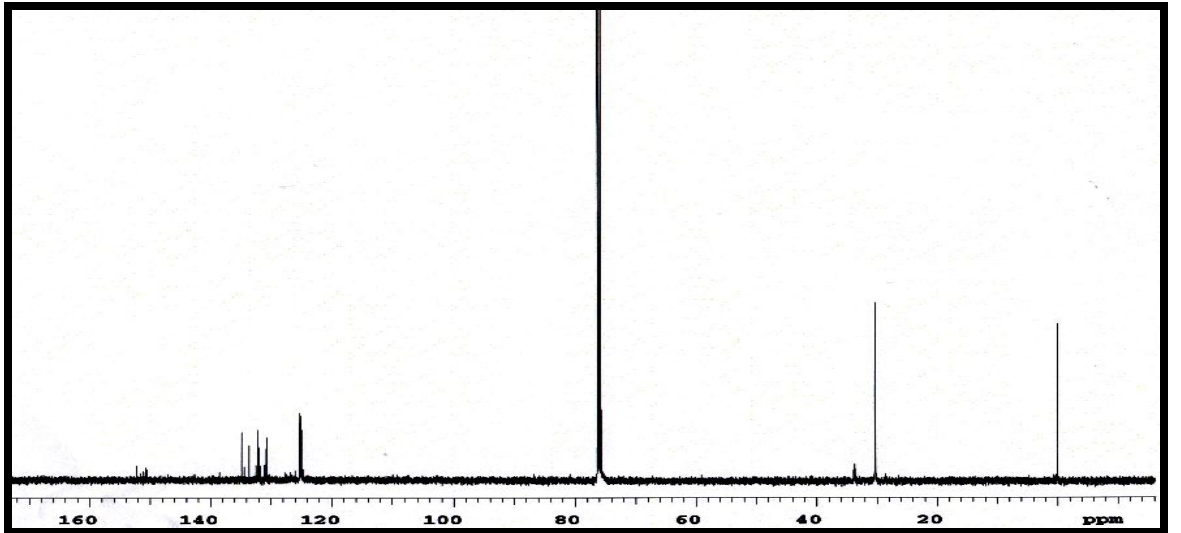


**19** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda  $\text{CH}_3$  grubuna ait protonlar  $\delta = 1.22$ - $1.24$  ppm'de multipler, aromatik gruba ait protonlar ise  $\delta = 7.18$ ,  $7.33$  ppm'de görüldü. (Şekil 3. 84)



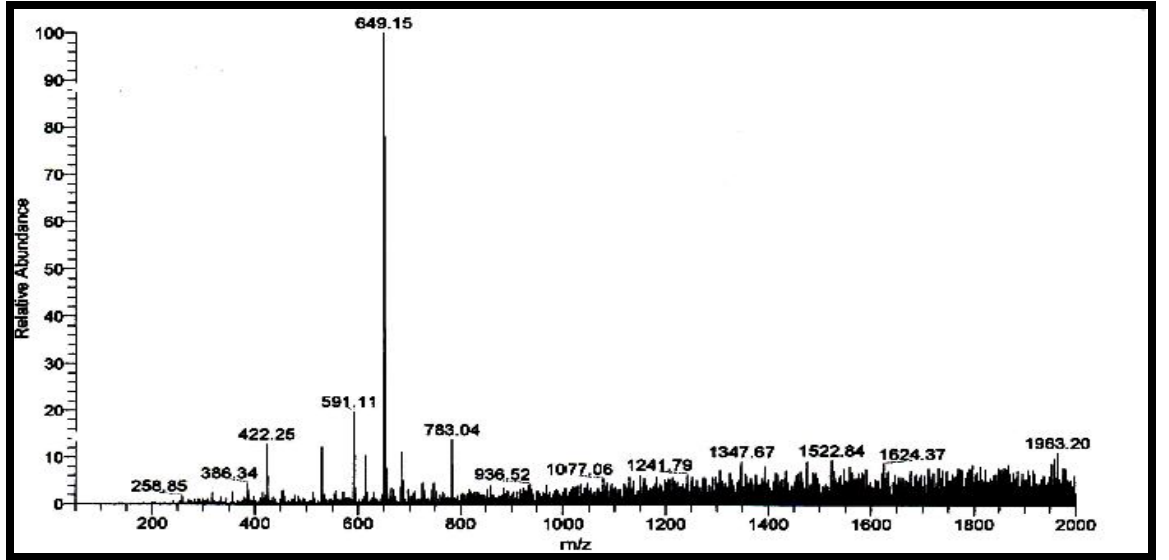
Şekil 3. 84: **19** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**19** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)

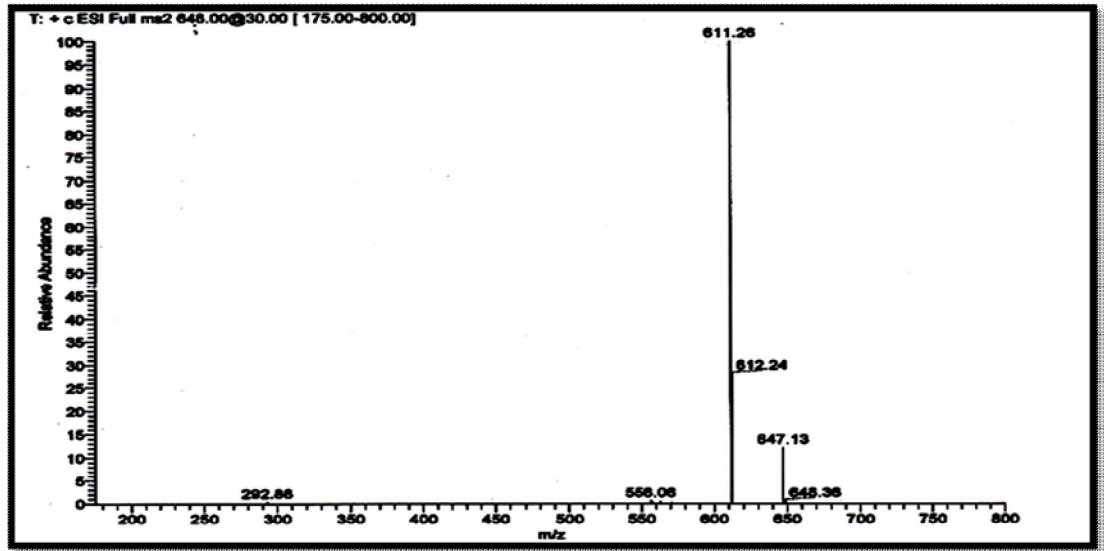


Şekil 3. 85: **19** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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  $m/z = 648$  ( $M-H$ )<sup>-</sup> olarak belirlendi. Yine **19** bileşiğinin  $ms^2$  tekniği kullanılarak ve enerji verilerek yapılan parçalanma işleminde  $m/z = 611$  ( $M-Cl$ ) yapıdan klorunda koptuğu görüldü.

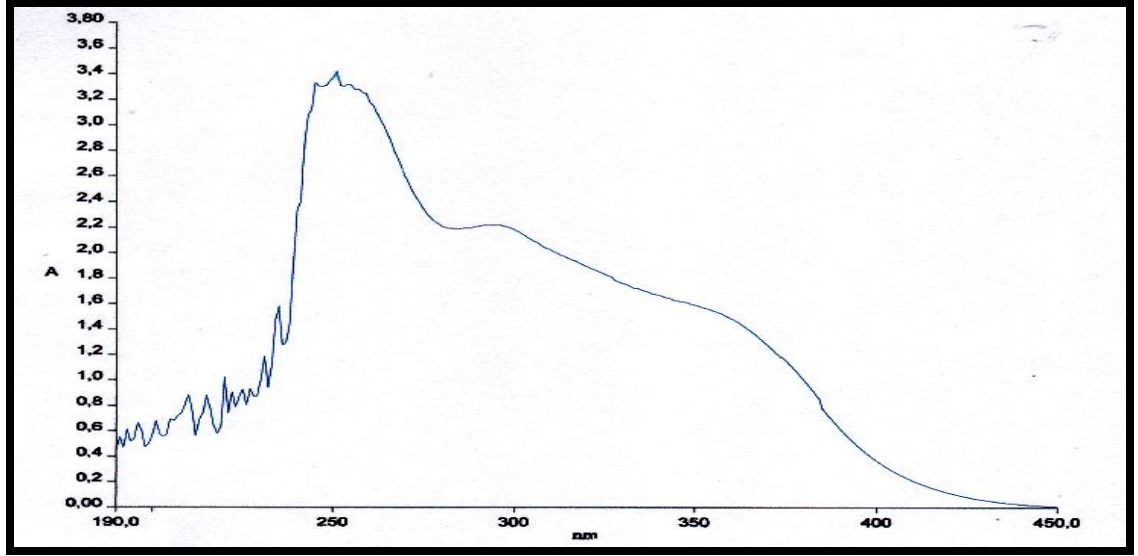


Şekil 3. 86: **19** bileşiğinin MS spektrumu



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

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

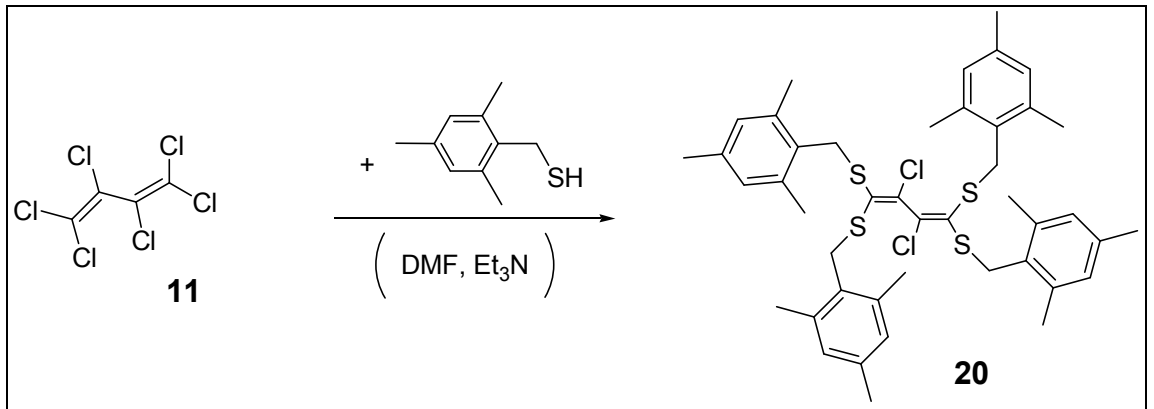


Şekil 3. 88: **19** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

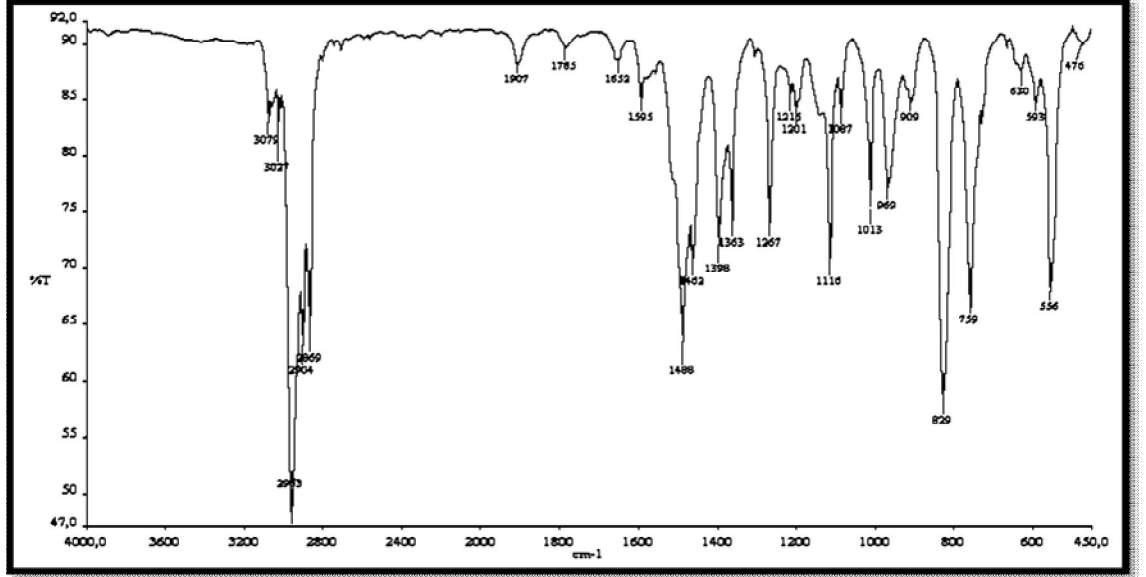
**19** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri, **19** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

### 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-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.

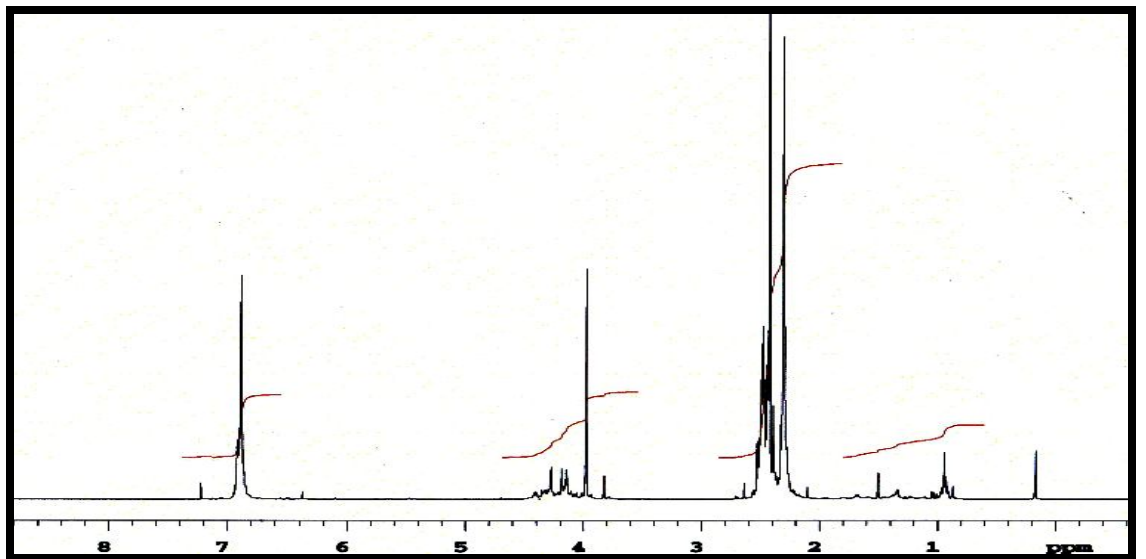


Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **20**'nin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3073, 3027 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{CH}_3$  grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2953 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$ 'de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



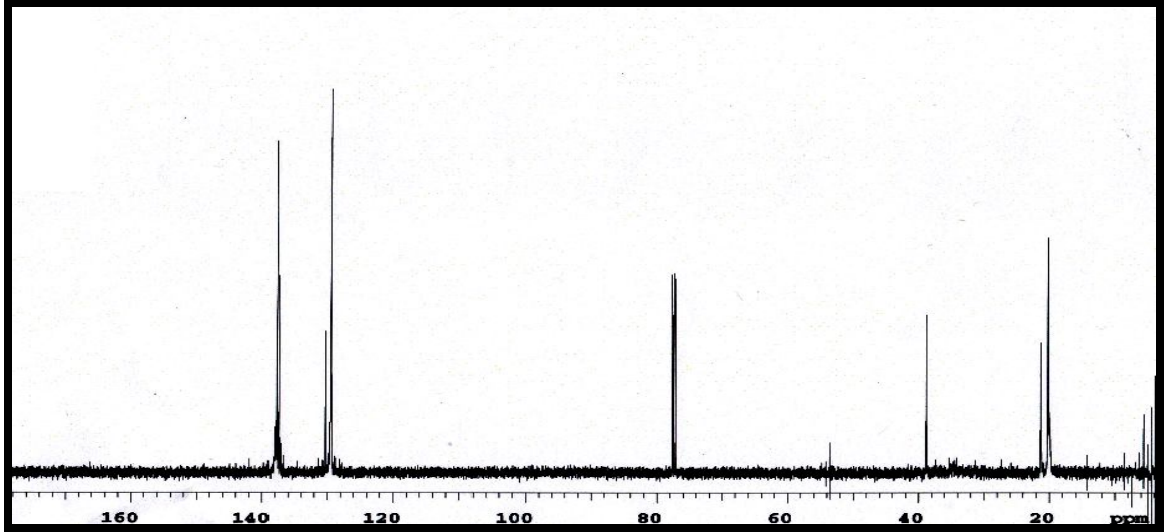
Şekil 3. 89: **20** bileşiğinin FTIR Spektrumu

**20** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda  $\text{CH}_3$  grubuna ait protonlar  $\delta = 2.27\text{-}2.32$  ppm'de multipler,  $\text{SCH}_2$  grubuna ait protonlar  $\delta = 3.97$  ppm'de singlet, aromatik hidrojenler ise  $\delta = 6.87\text{-}6.91$  ppm'de singlet olarak görüldü. (Şekil 3. 90)



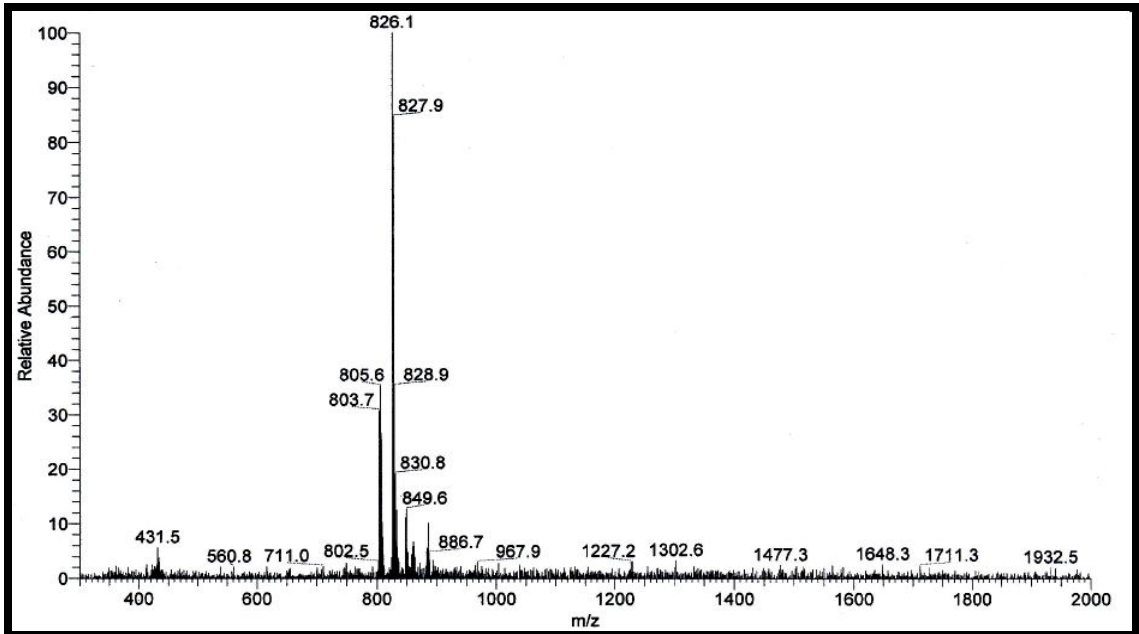
Şekil 3. 90: **20** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**20** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\text{CH}_3$  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)



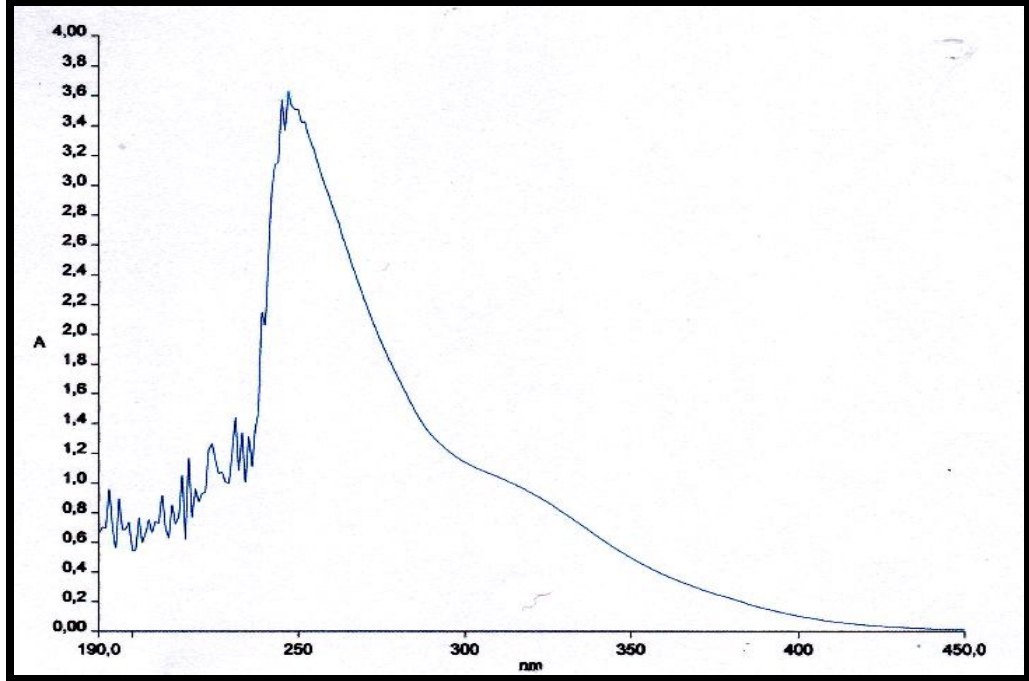
Şekil 3. 91: **20** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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;  $\lambda$  ( $CHCl_3$ ) = 247 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.93).

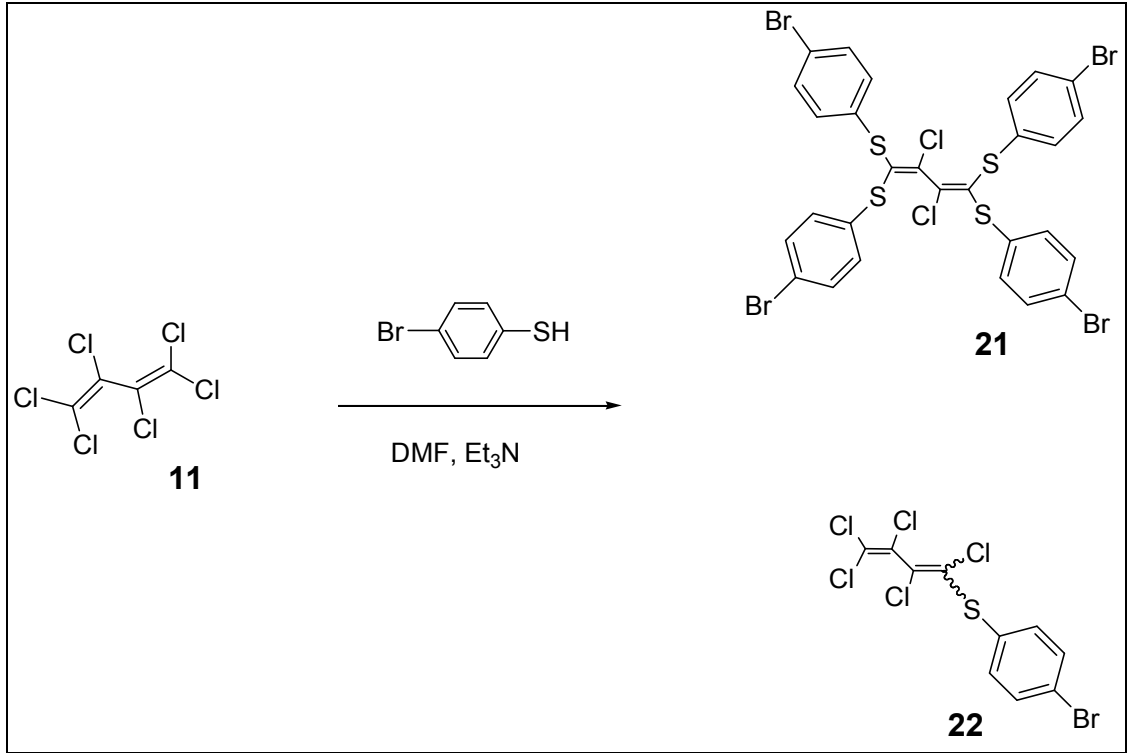


Şekil 3. 93: **20** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

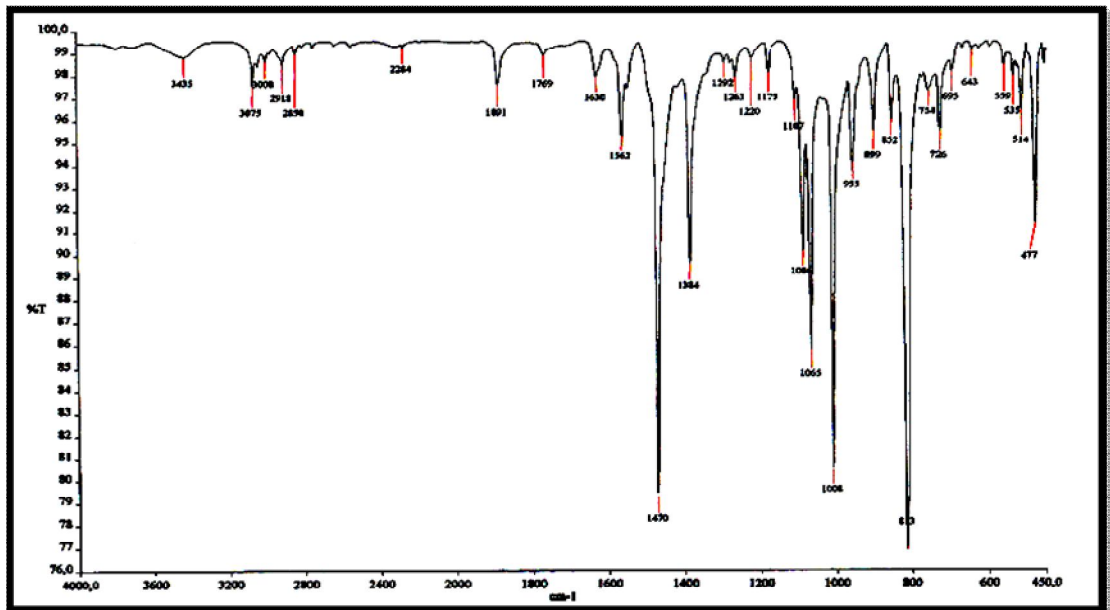
**20** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **20** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

### 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** bileşikleri elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.



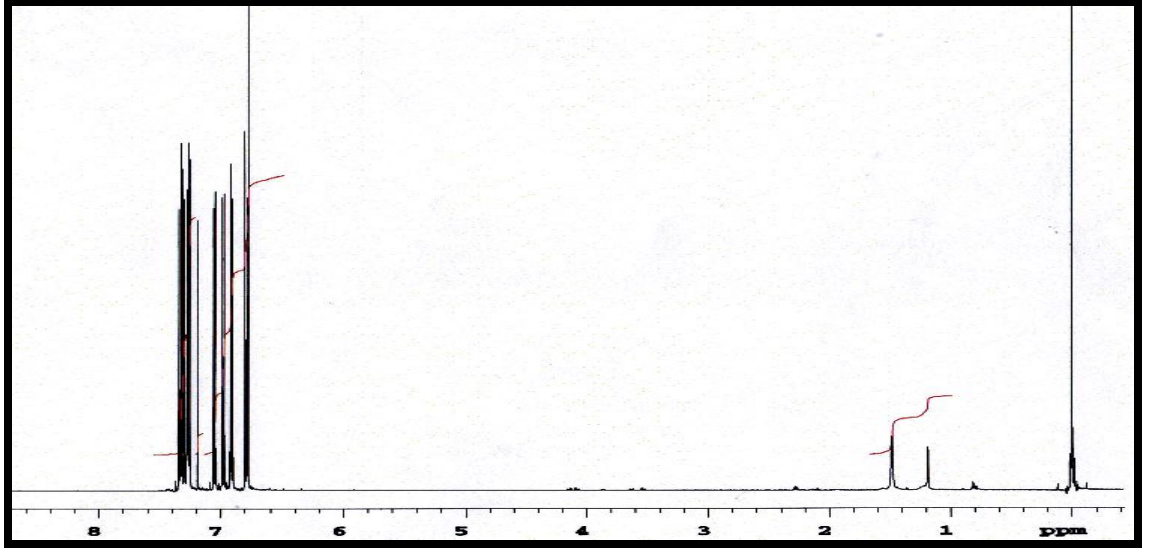
Tetrakis sübstitüe-1,3-butadien bileşiği **21**'nin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3075, 3008 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1562 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 94)



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

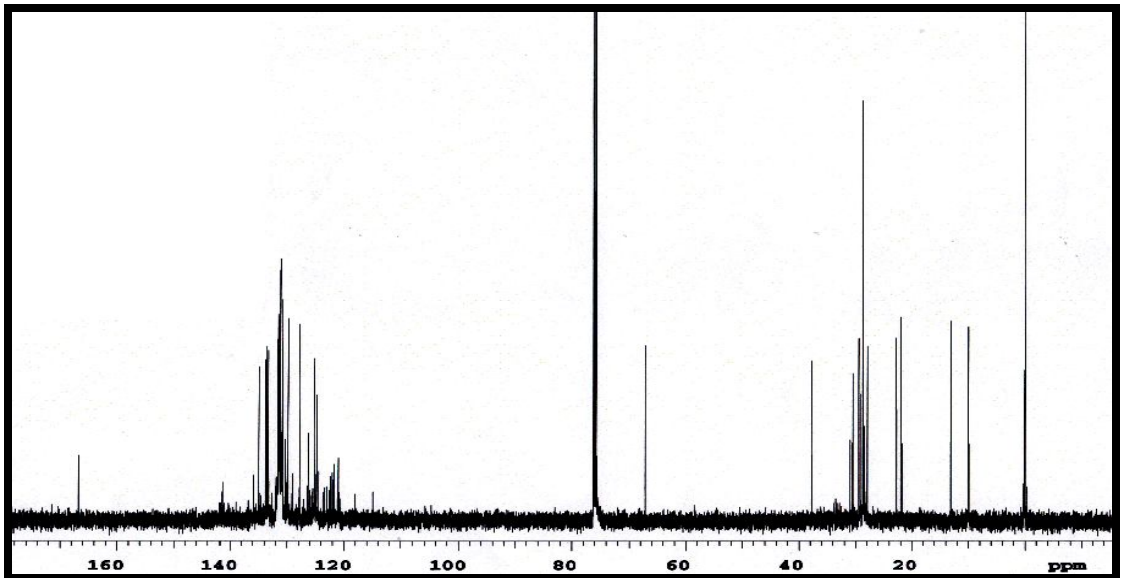


**21** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda aromatik hidrojenler  $\delta = 6.90\text{-}7.34$  ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 95)



Şekil 3. 95: **21** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

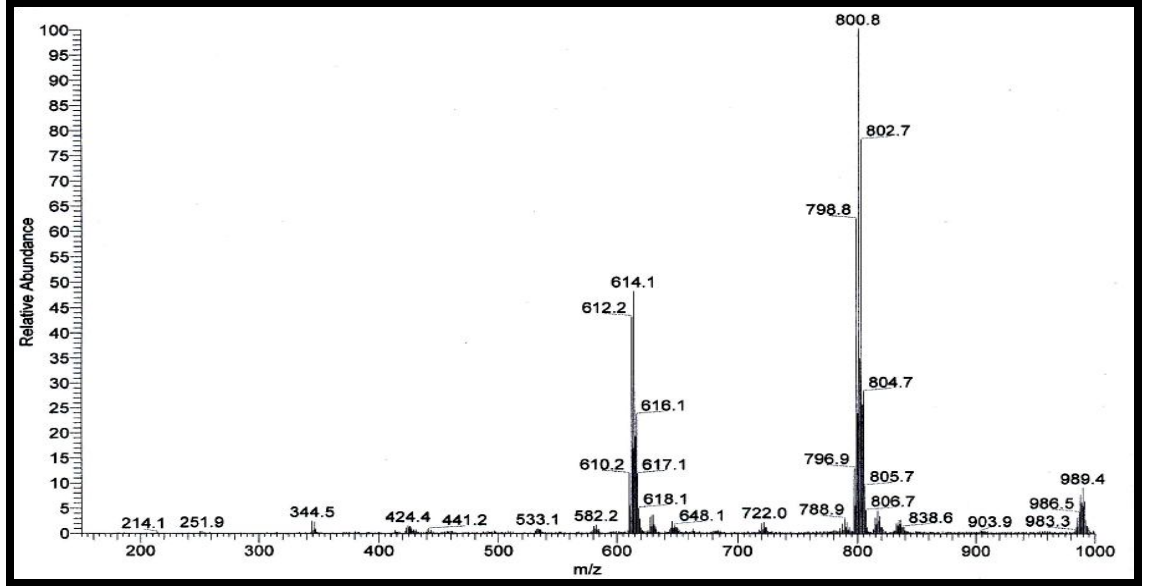
**21** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları  $\delta = 120.98, 121.70, 124.78, 125.14, 129.85, 130.82, 131.14, 141.36$  ppm'de görüldü. (Şekil 3. 96)



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

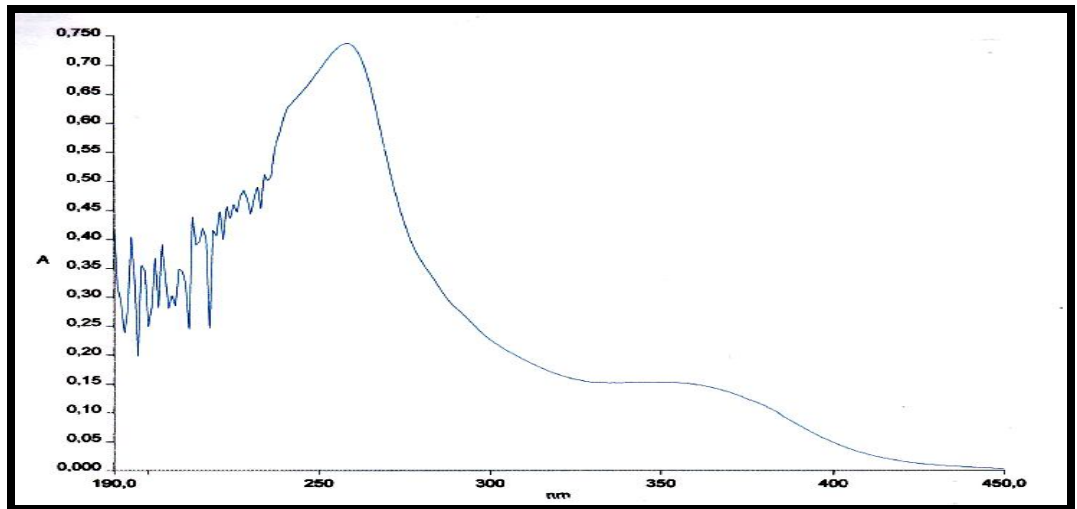


**21** Bileşiğinin ( $C_{28}H_{16}Br_4Cl_2S_4$ , 871 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniğı kullanarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **21** bileşiğinin mol piki  $m/z = 800$  ( $M-2Cl$ )<sup>+</sup> olarak belirlendi.



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

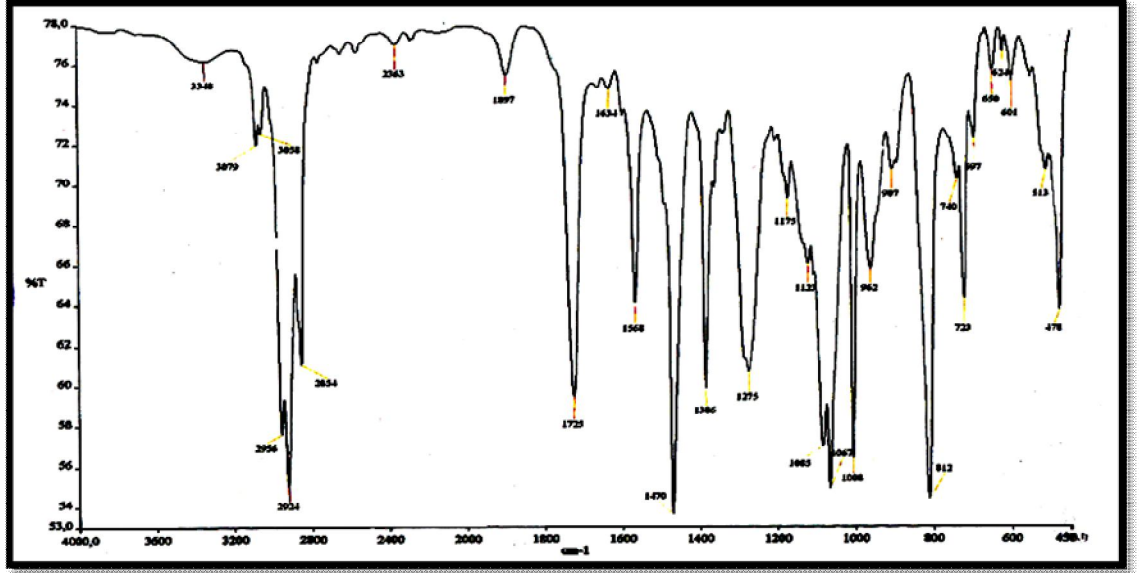
**21** Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda;  $\lambda$  ( $CHCl_3$ ) = 258 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.98).



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

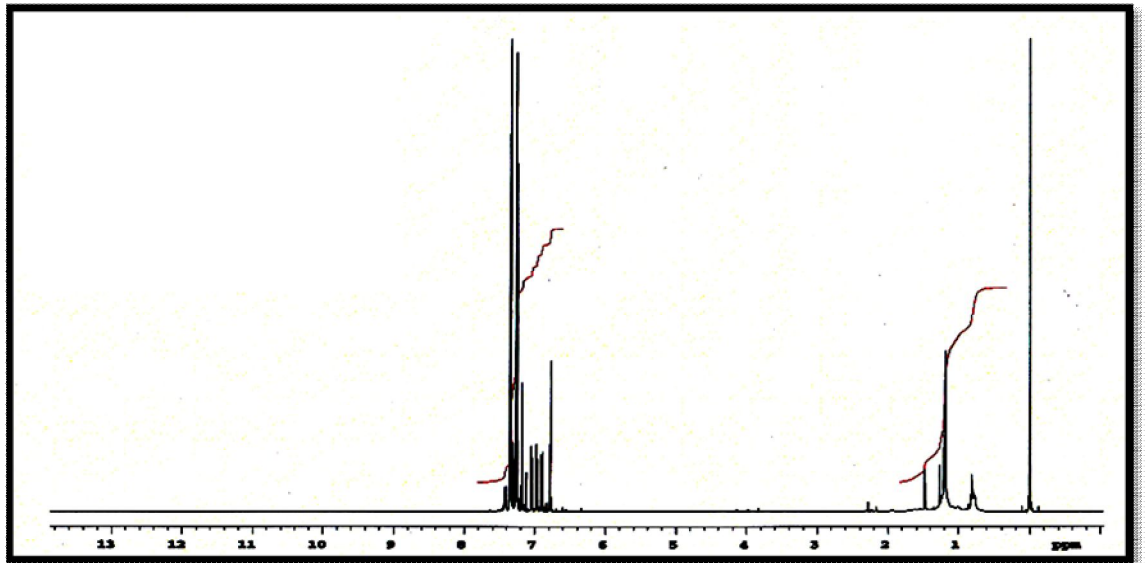
**21** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **21** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

Mono süstitüe-1,3-butadien bileşigi **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)



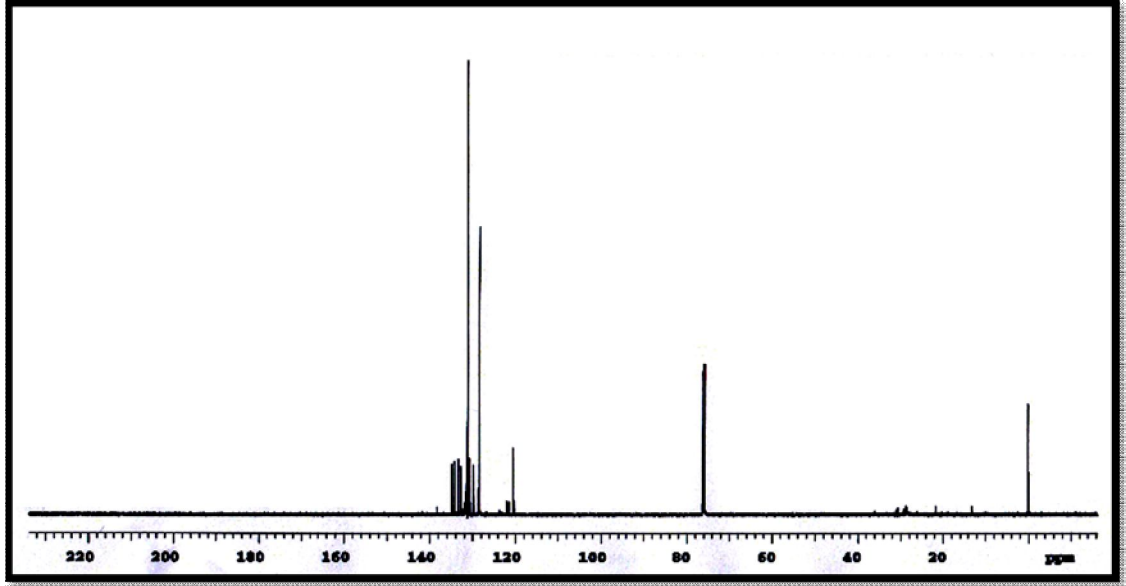
Şekil 3. 99: **22** bileşiginin FTIR Spektrumu

**22** Bileşiginin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda aromatik hidrojenler  $\delta = 6.77\text{-}7.35$  ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 100)



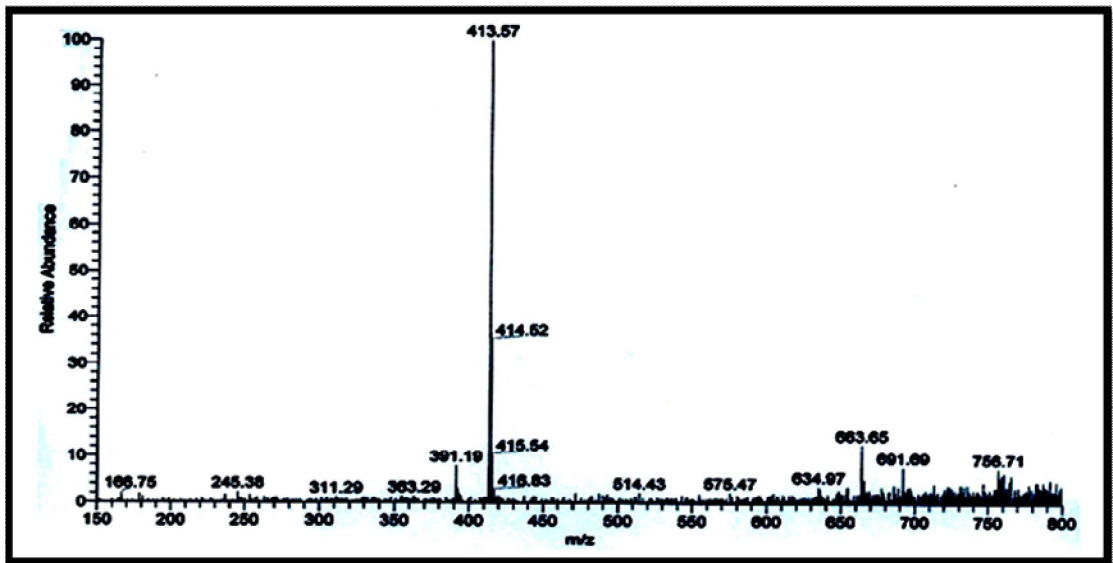
Şekil 3. 100: **22** bileşiginin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**22** Bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



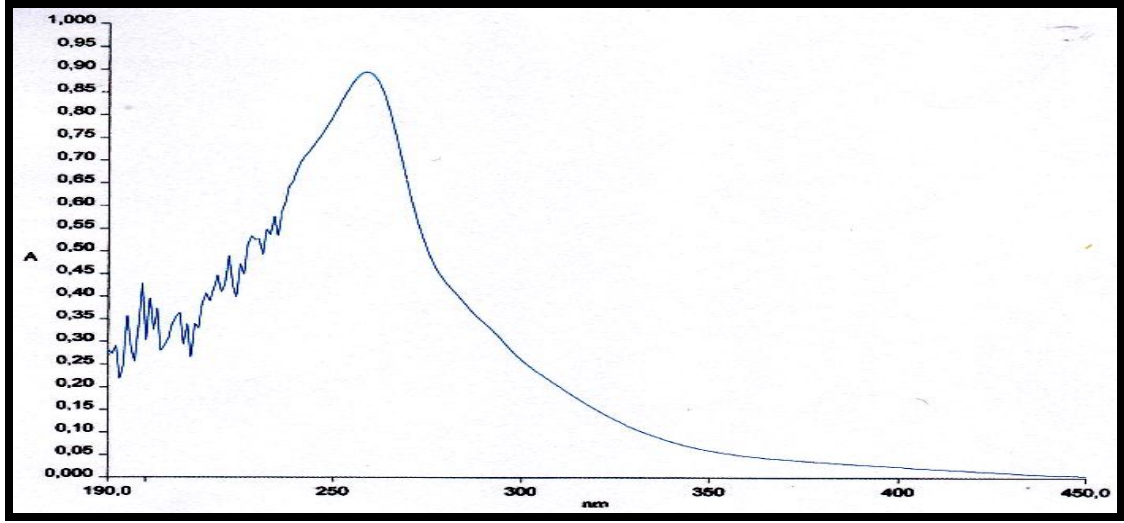
Şekil 3. 101: **22** bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

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



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

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

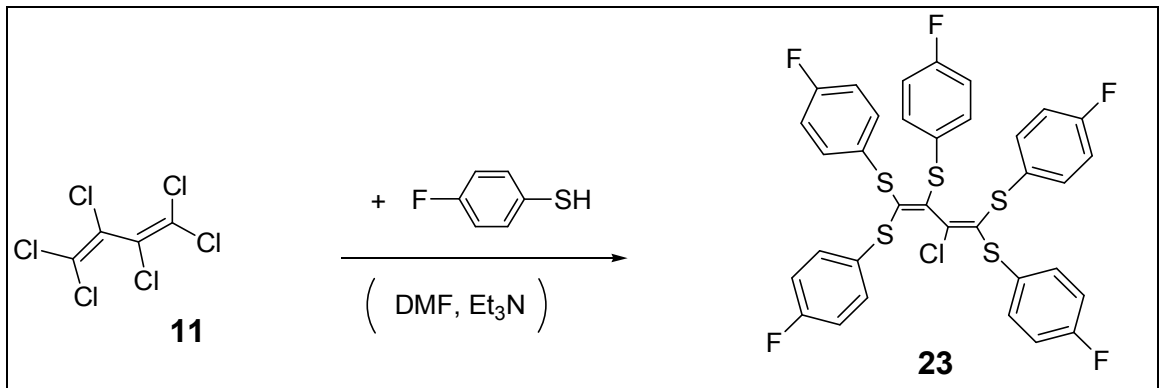


Şekil 3. 103: **22** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

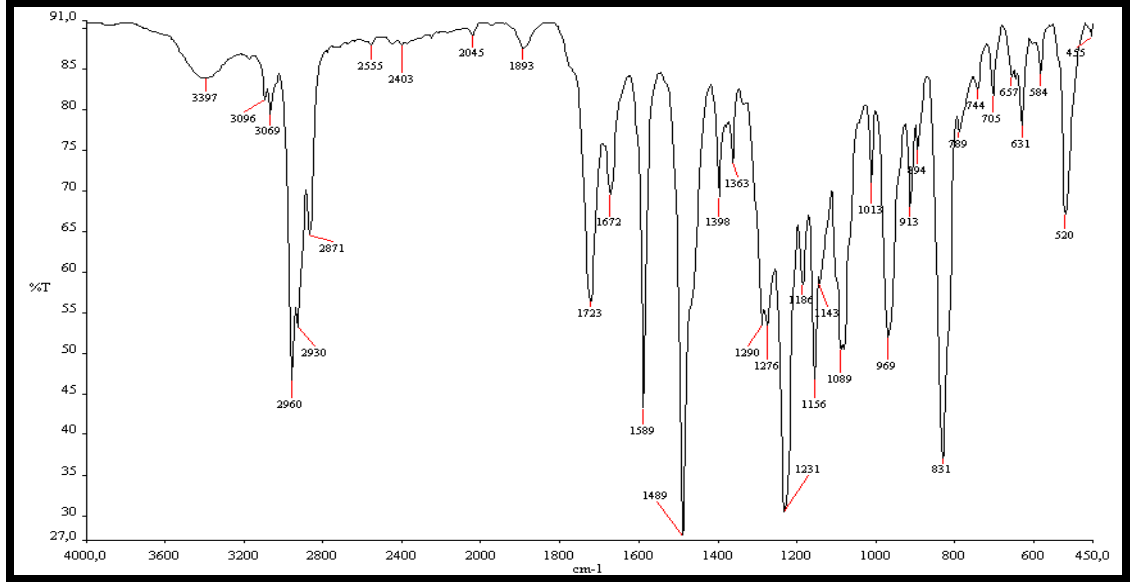
**22** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **22** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

### 3.1.17. 1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ile 4-florbenzentiyo'lün Reaksiyonu:

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1-butadien'in ( $C_2C=CCl-CCl=CCl_2$ ), organik baz (trietylamin) ve dimetilformamid (DMF) varlığında 4-florbenzentiyo'l ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni pentakis substitüe **23** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

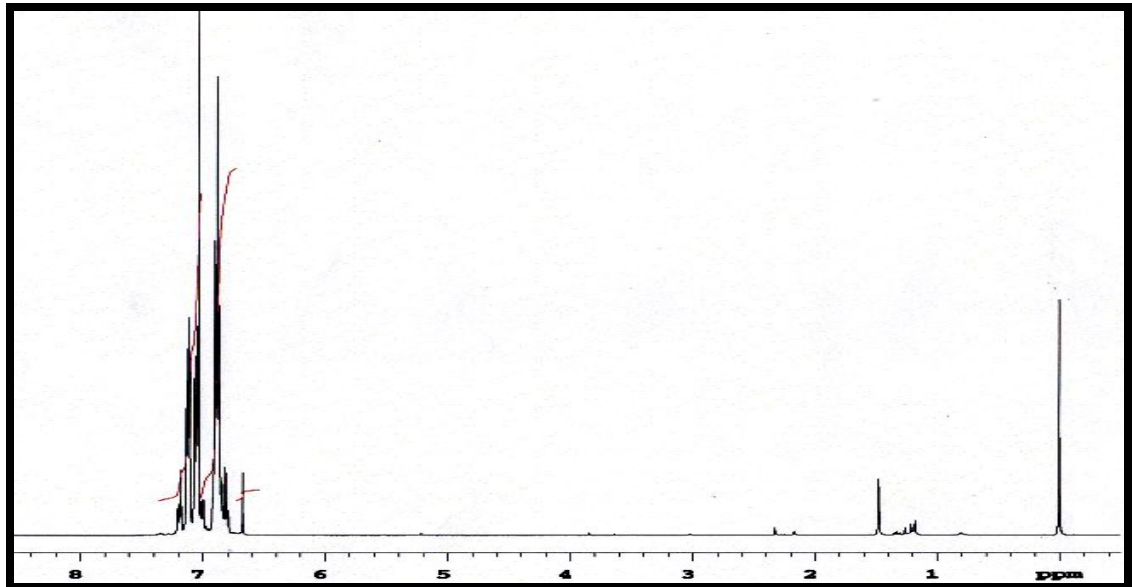


Pentakis sübtitüe-1,3-butadien bileşiği **23**'ün IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruplara ait C-H gerilmesi  $\nu = 3096, 3069 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1589, \text{cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3. 104)



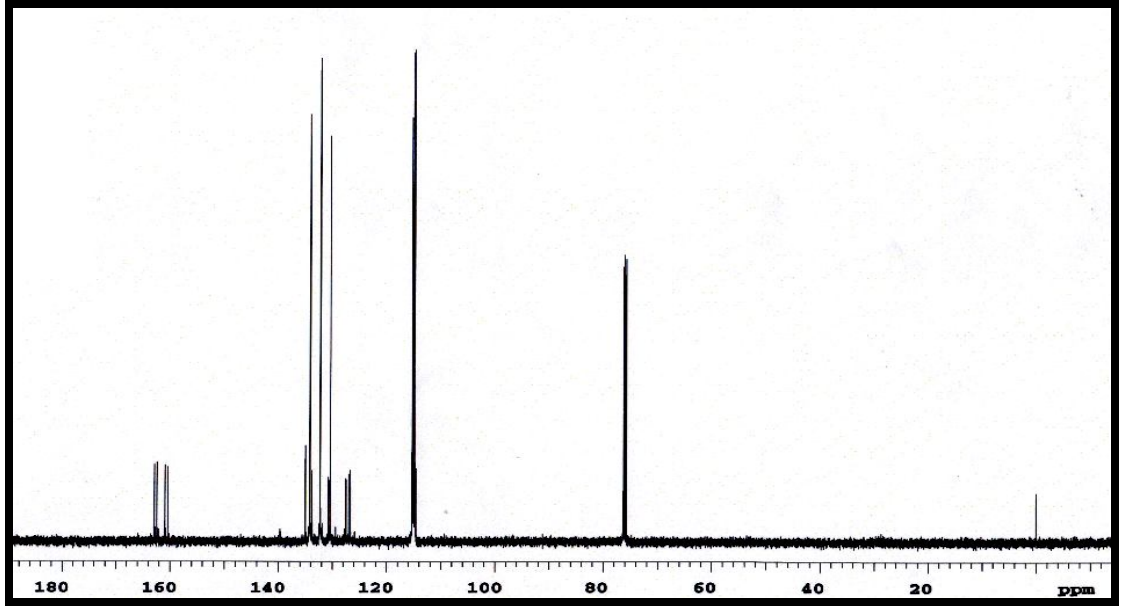
Şekil 3. 104: **23** bileşiğinin FTIR Spektrumu

**23** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda aromatik hidrojenler  $\delta = 6.84\text{-}7.13$  ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 105)



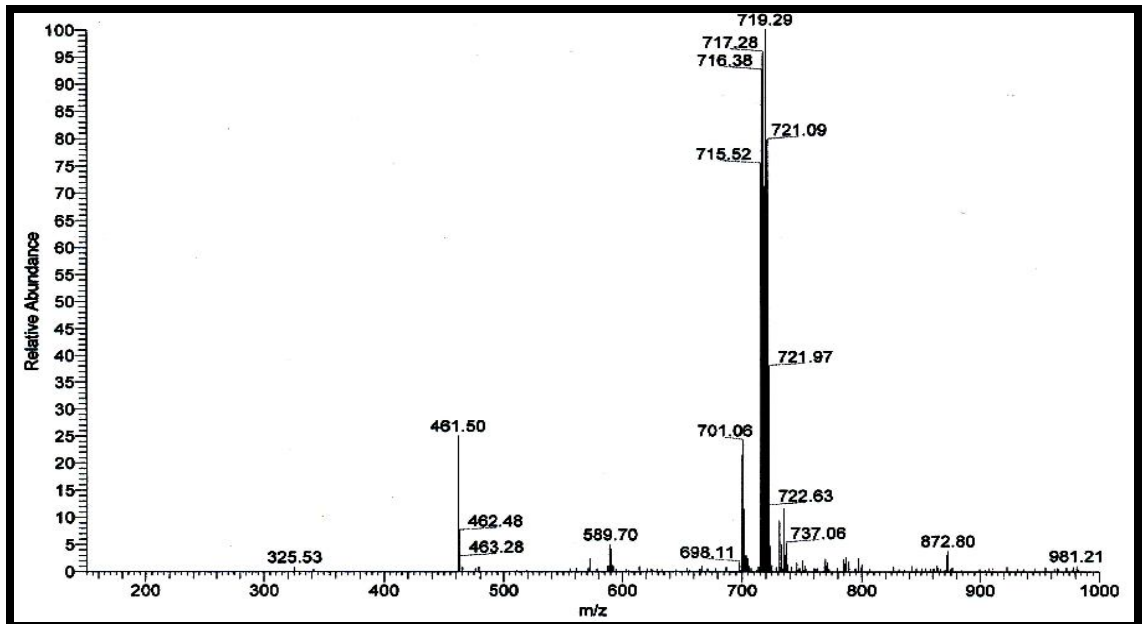
Şekil 3. 105: **23** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**23** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



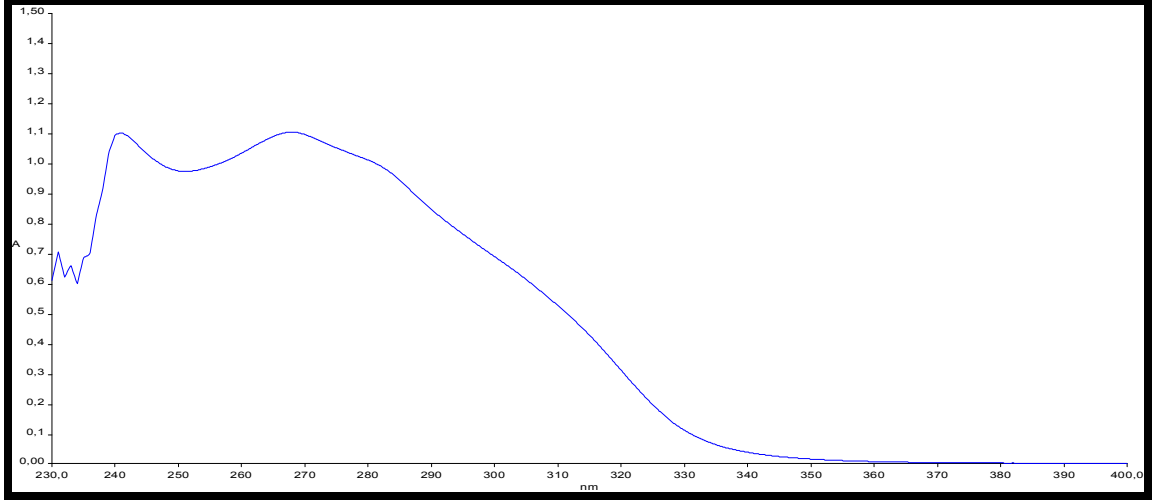
Şekil 3. 106: **23** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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  $m/z = 719$  ( $\text{M}+\text{H}$ )<sup>+</sup> olarak belirlendi



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

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

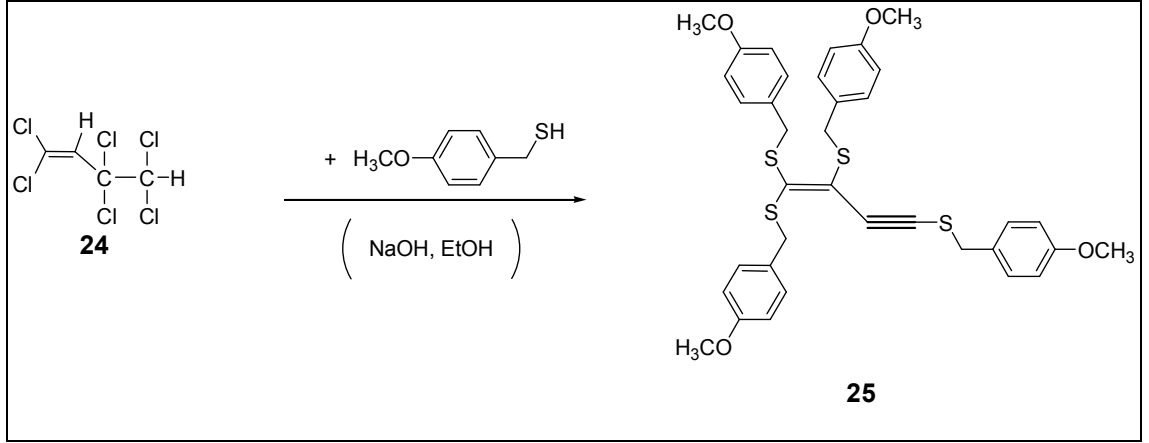


Şekil 3. 108: **23** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

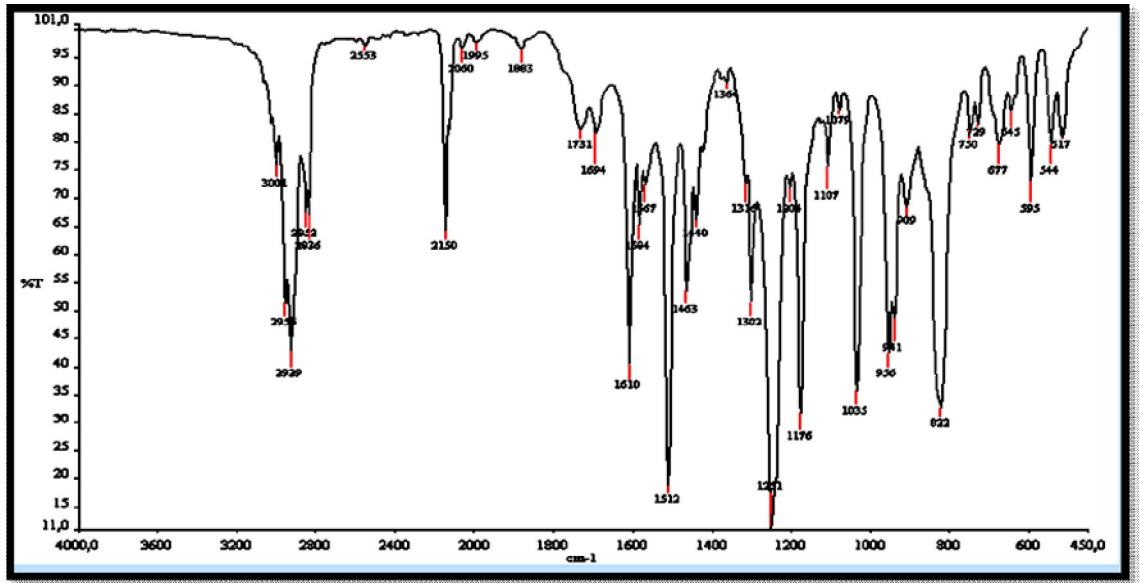
**23** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **23** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

### 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 sübstitüe **25** bileşiği elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.



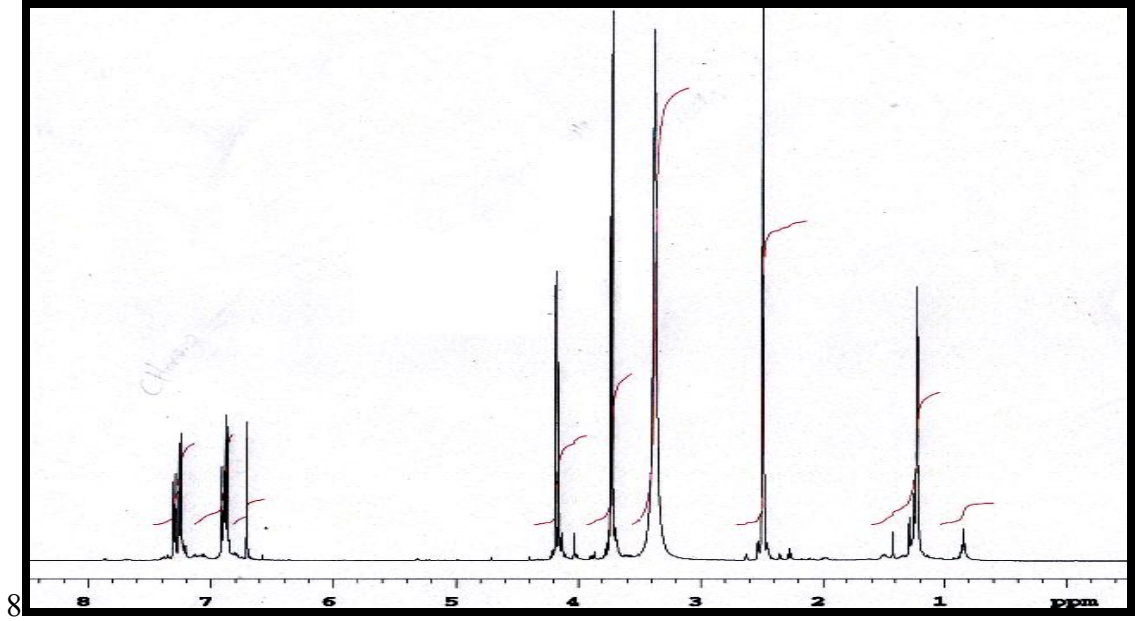
Tetrakis süstitüe butenin bileşiği **25**'in IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruplara ait C-H gerilmesi  $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{CH}_3$  grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2955, 2836 \text{ cm}^{-1}$ 'de,  $\text{C}\equiv\text{C}$  bağına ait gerilme  $\nu = 2150 \text{ cm}^{-1}$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



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

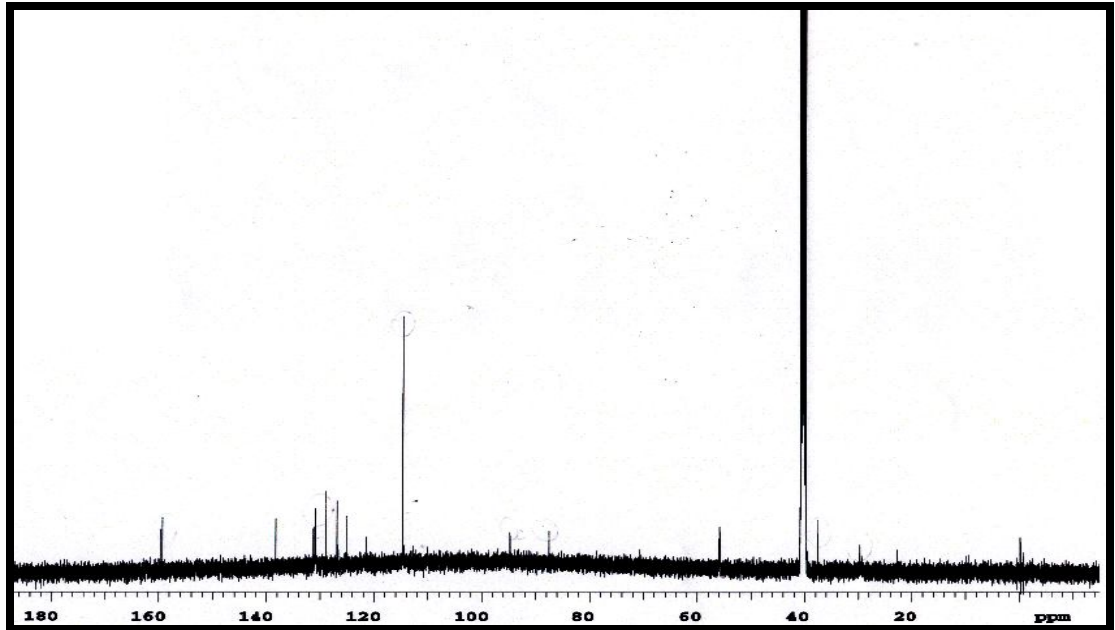
**25** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda  $-\text{OCH}_3$  grubuna ait protonlar  $\delta = 3.37$  ppm'de singlet,  $\text{SCH}_2$  grubuna ait protonlar  $\delta = 3.71\text{-}4.18$  ppm'de multiyet, aromatik hidrojenler ise  $\delta = 6.70\text{-}7.31$  ppm'de multiyet olarak görüldü. (Şekil 3. 110)





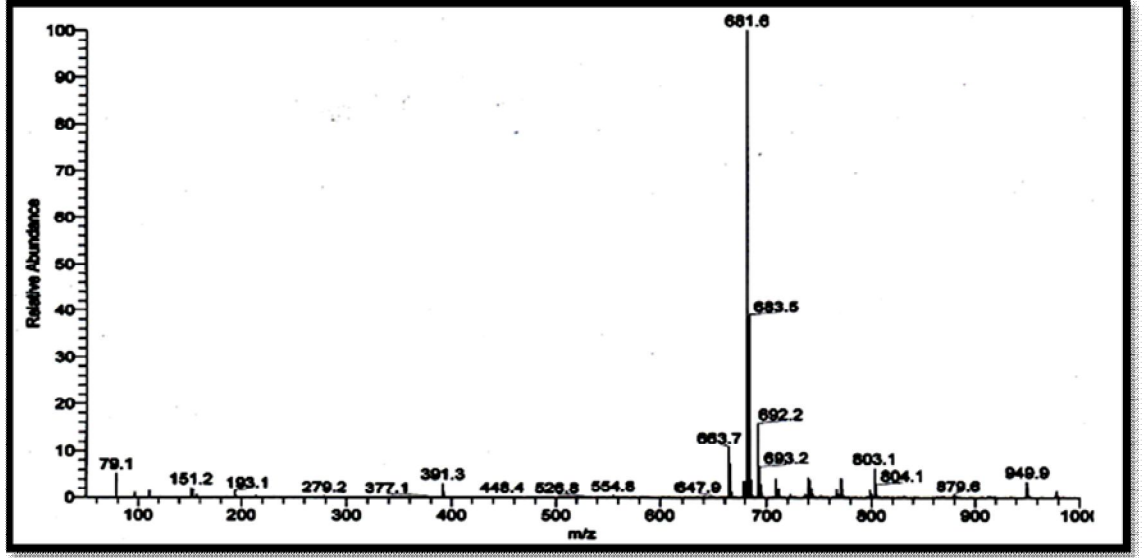
Şekil 3. 110: **25** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**25** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



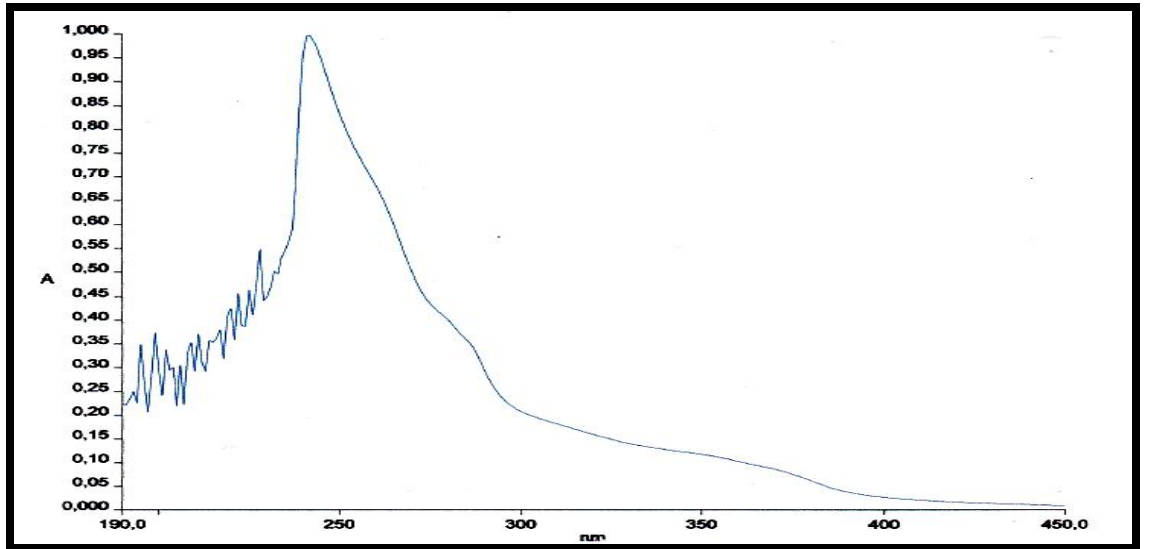
Şekil 3. 111: **25** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

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



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

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

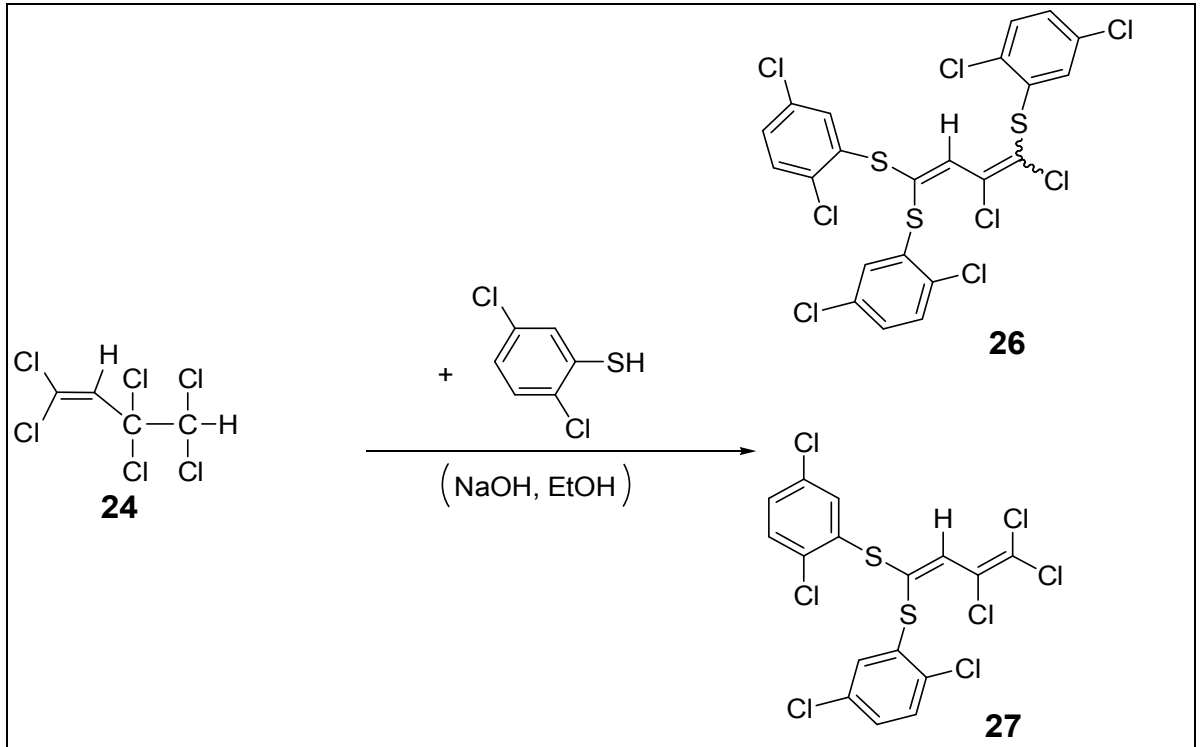


Şekil 3. 113: **25** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

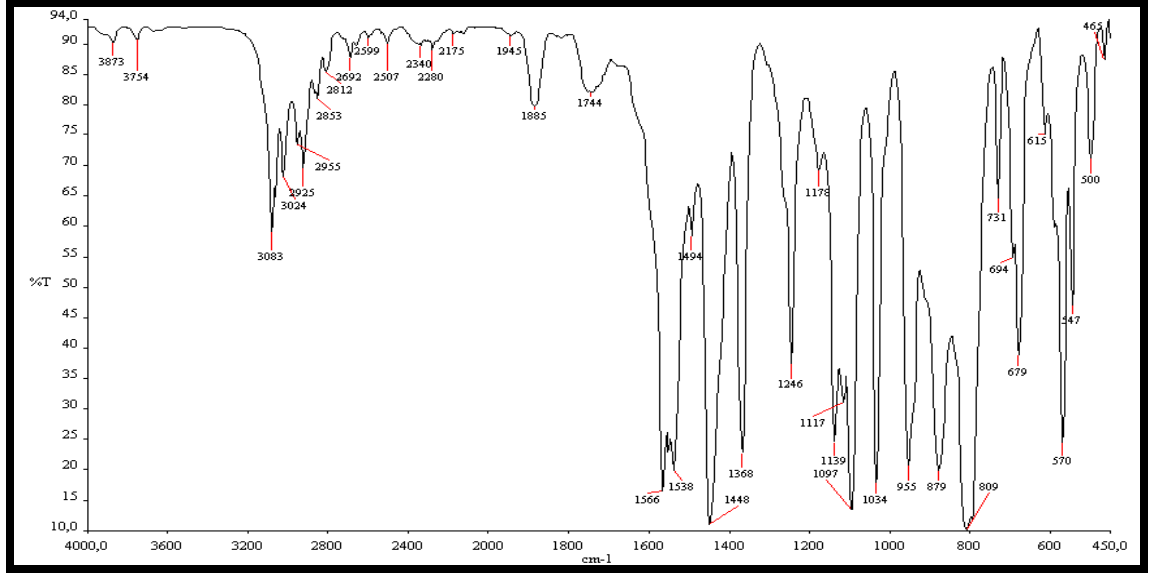
**25** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **25** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

### 3.1.19. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 2,5-diklorbenzentiyo'l'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 diklorbenzentiyo'l ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni di substitüe **27** ve tris substitüe **26** ve bileşikleri elde edildi. Reaksiyon ürünü kolon kromotografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

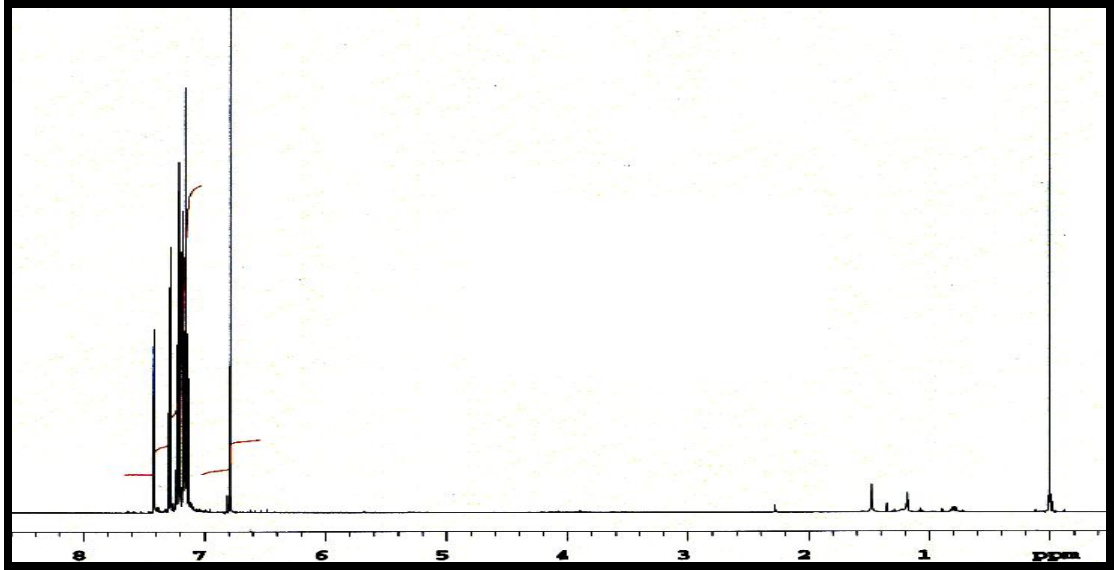


Tris sübstitüe buten bileşiği **26**'nın IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3083, 3024 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1566 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. (Şekil 3. 114)



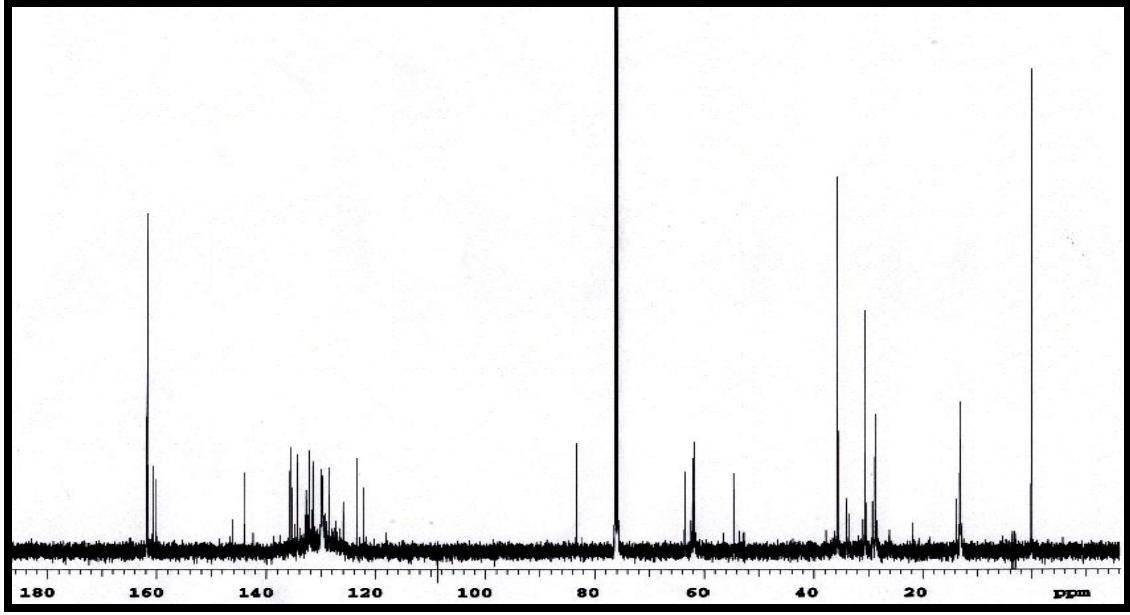
Şekil 3. 114: **26** bileşiğinin FTIR Spektrumu

**26** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



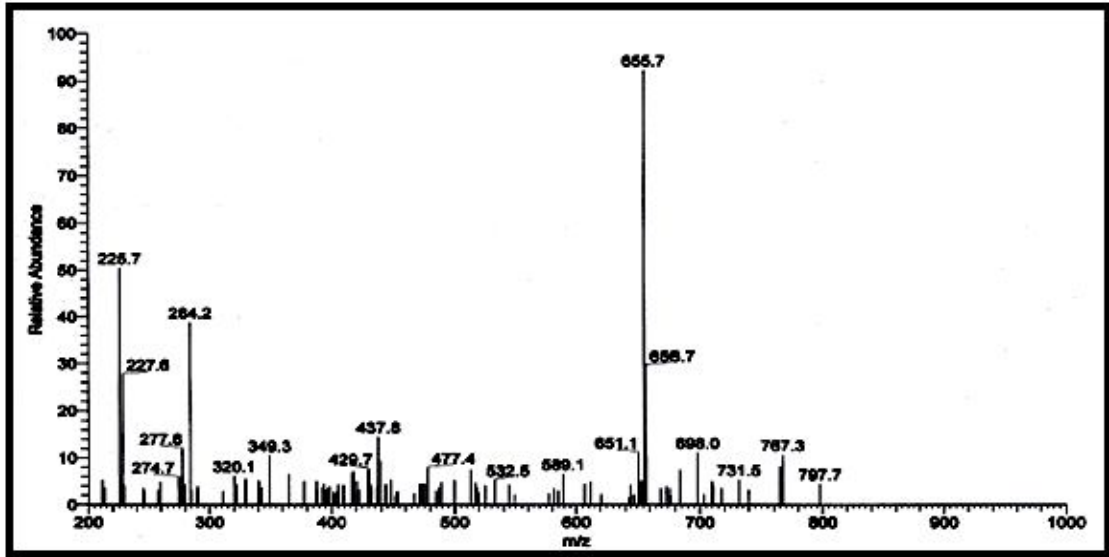
Şekil 3. 115: **26** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**26** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



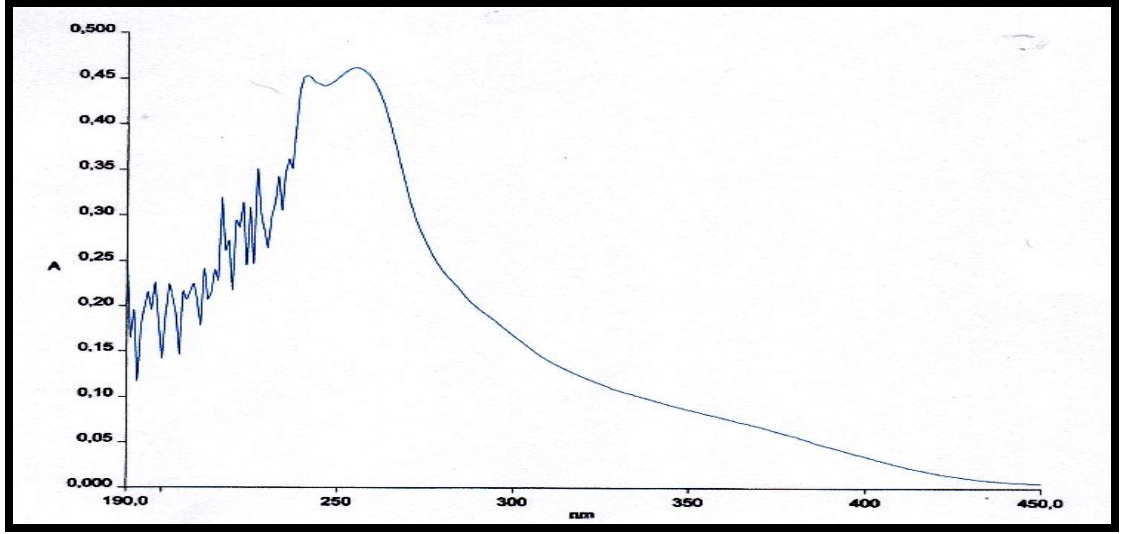
Şekil 3. 116: **26** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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  $m/z = 655$  ( $\text{M}+2\text{H}$ )<sup>+</sup> olarak belirlendi.



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

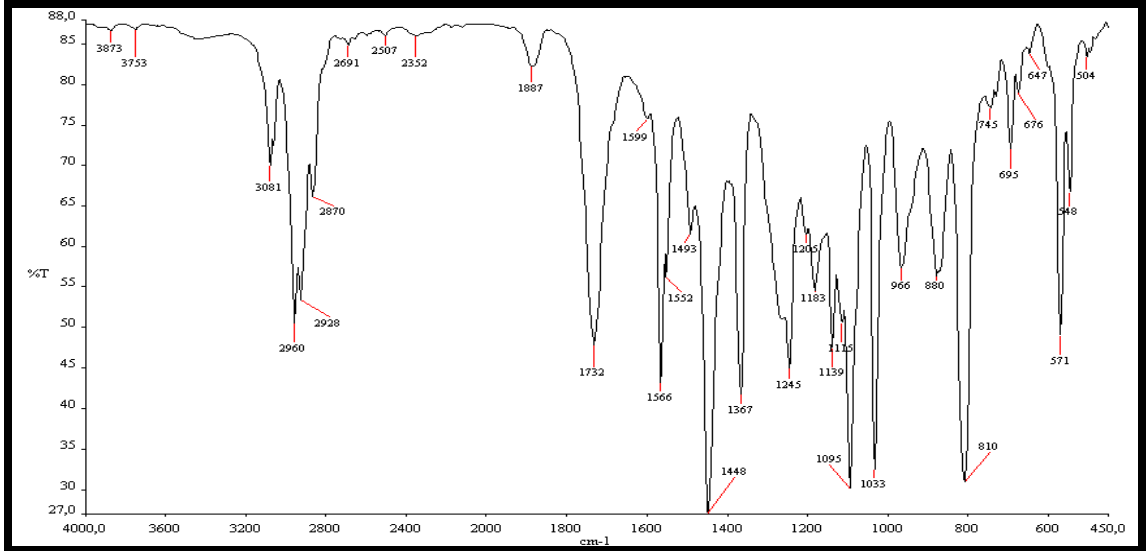
**26** Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda;  $\lambda$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 254 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.118).



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

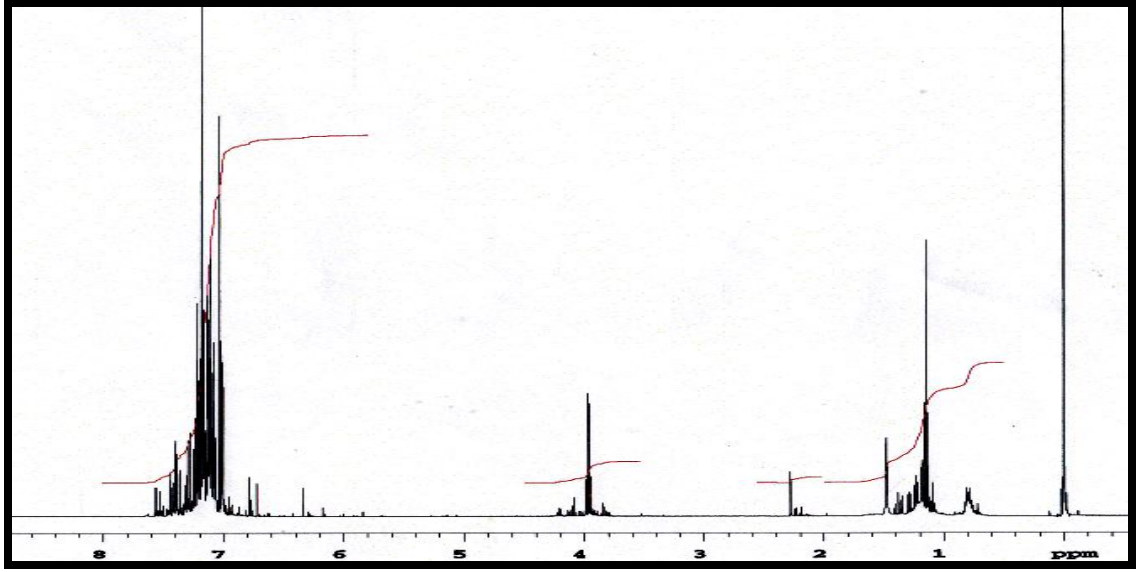
**26** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri, **26** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

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)



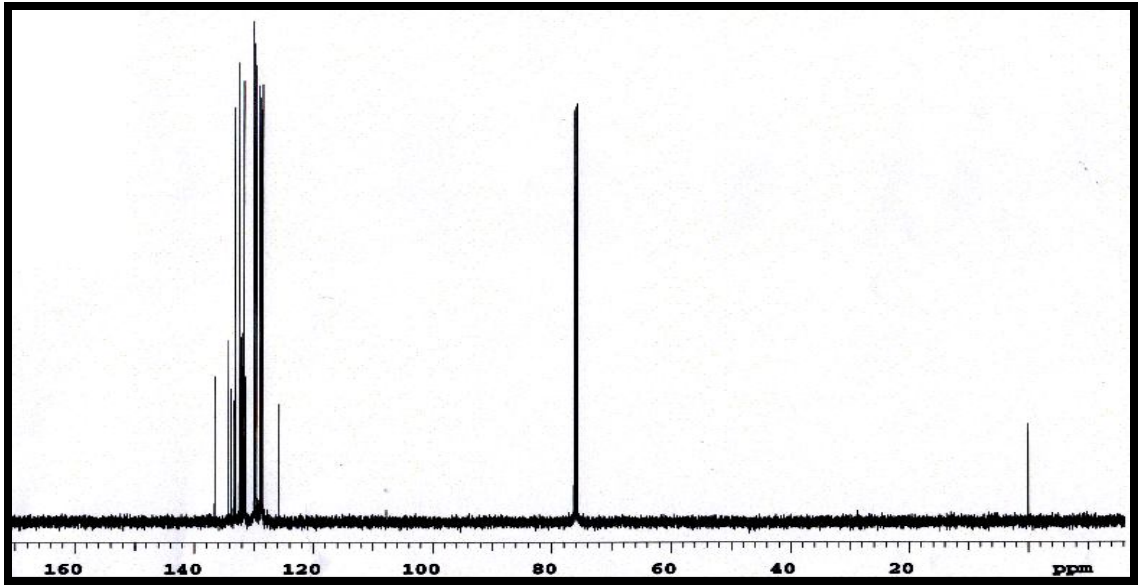
Şekil 3. 119: **27** bileşiğinin FTIR Spektrumu

**27** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda CHvinil grubuna ve aromatik hidrojenler ise  $\delta = 6.79\text{-}7.44 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 120)



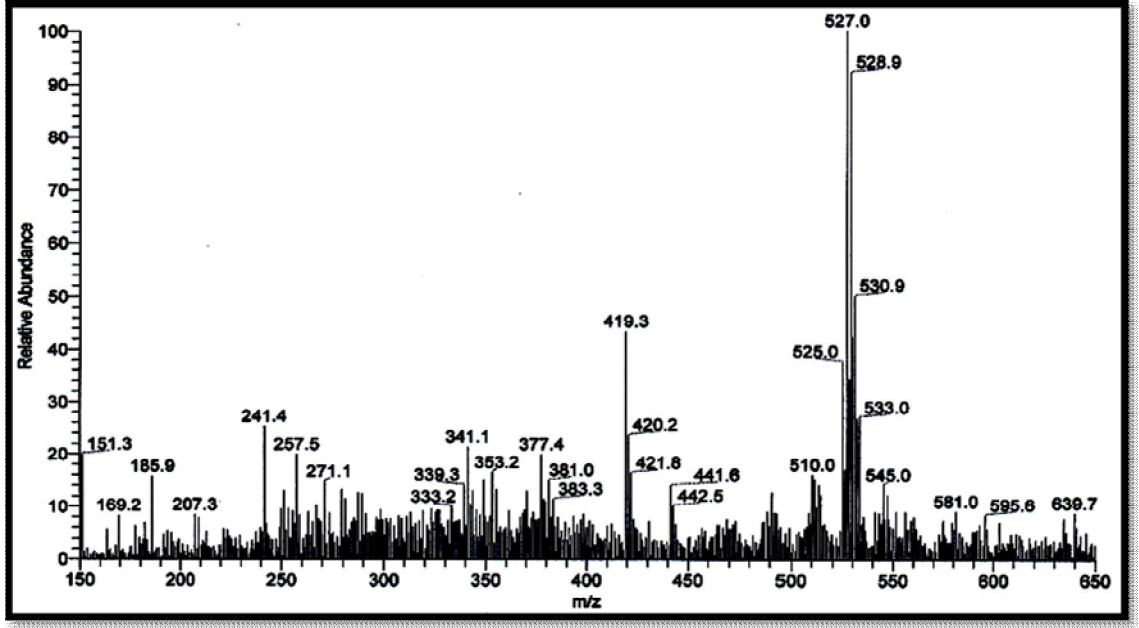
Şekil 3. 120: **27** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**27** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)



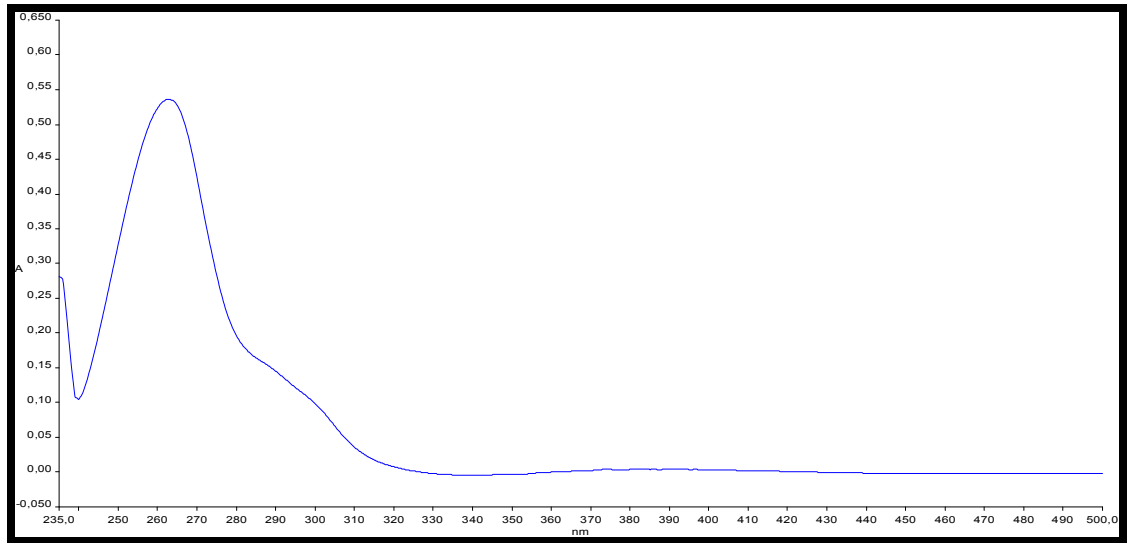
Şekil 3. 121: **27** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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;  $\lambda$  ( $CHCl_3$ ) = 260 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.123).



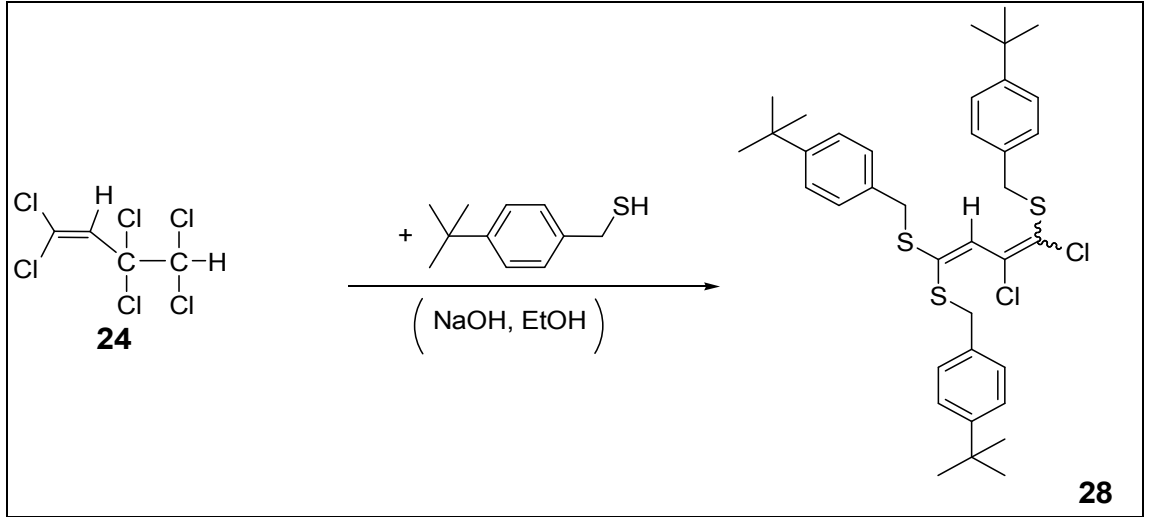
Şekil 3. 123: 27 bileşiğinin UV-Vis spektrumu

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

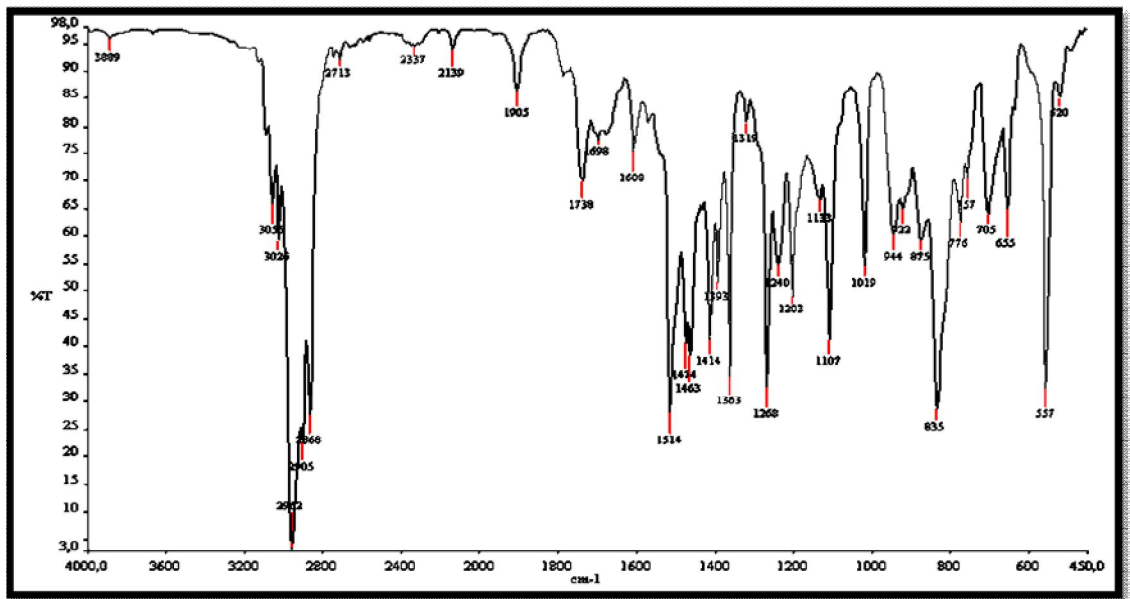


### 3.1.20. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten ile 4-t-butilbenzilmerkaptan'ın Reaksiyonu:

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.

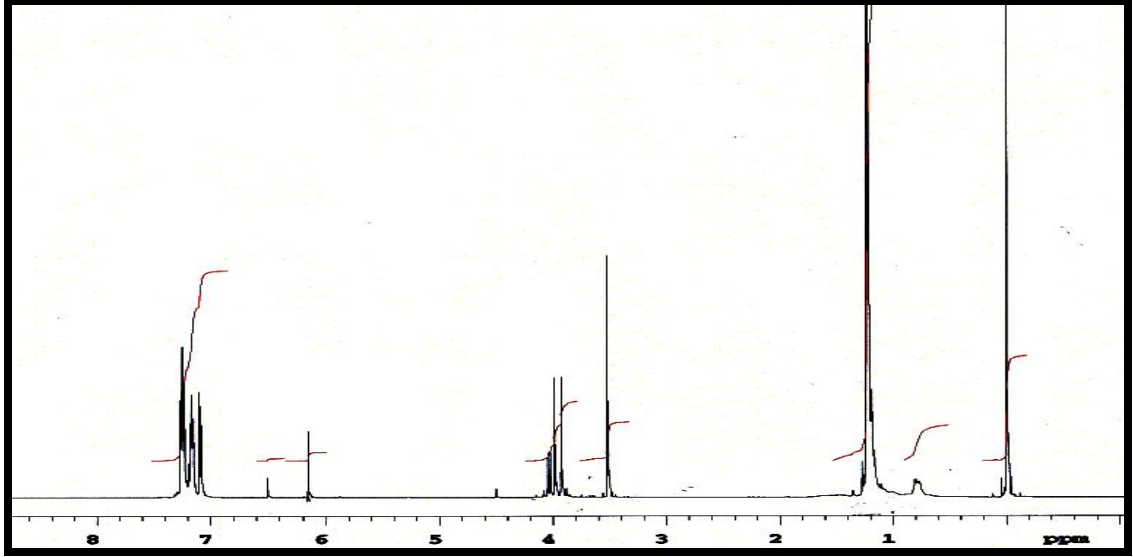


Tris substitüe butenin bileşiği **28**'in IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3026, 2982 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{CH}_3$  grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2962, 2905, 2868 \text{ cm}^{-1}$ 'de,  $\text{C}=\text{C}$  bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1514 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. (Şekil 3. 124)



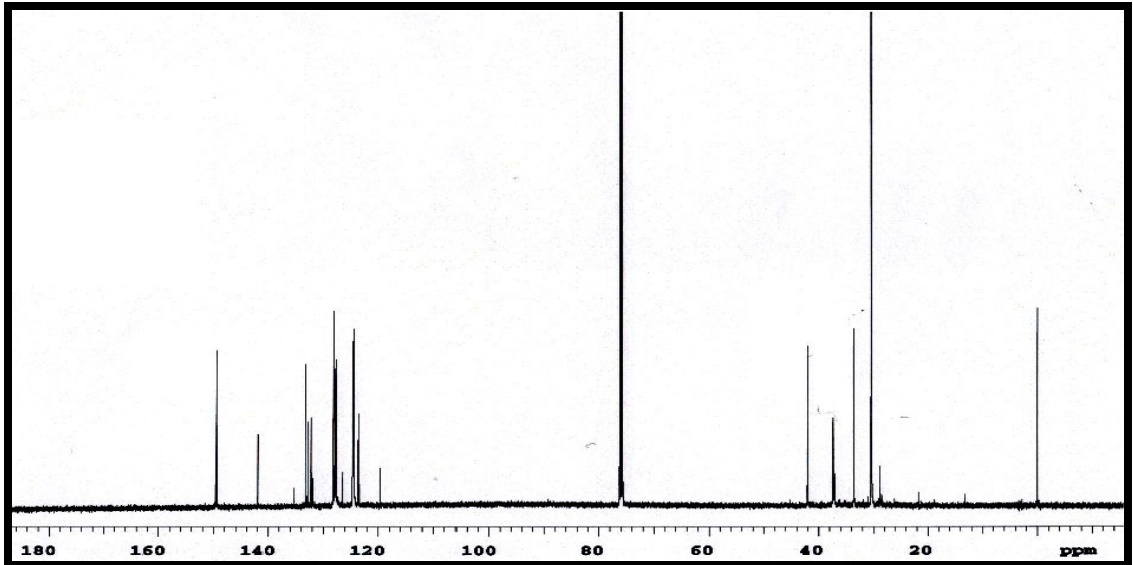
Şekil 3. 124: **28** bileşiğinin FTIR Spektrumu

**28** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda  $\text{CH}_3$  grubuna ait protonlar  $\delta = 1.21-1.23$  ppm'de multipler,  $\text{SCH}_2$  grubuna ait protonlar  $\delta = 3.51-3.97$  ppm'de multipler,  $\text{CH}$ vinil grubuna ait proton  $\delta = 6.15$  ppm'de, aromatik hidrojenler ise  $\delta = 7.08-7.26$  ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 125)



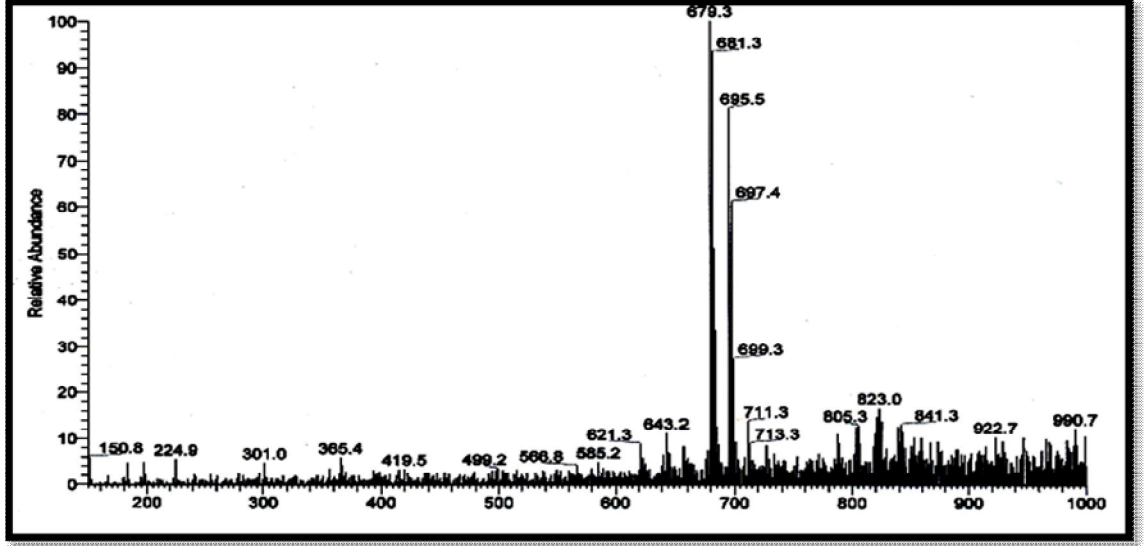
Şekil 3. 125: **28** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**28** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\text{CH}_3$  karbonları  $\delta = 30.30$  ppm'de, C-C ve S- $\text{CH}_2$  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)



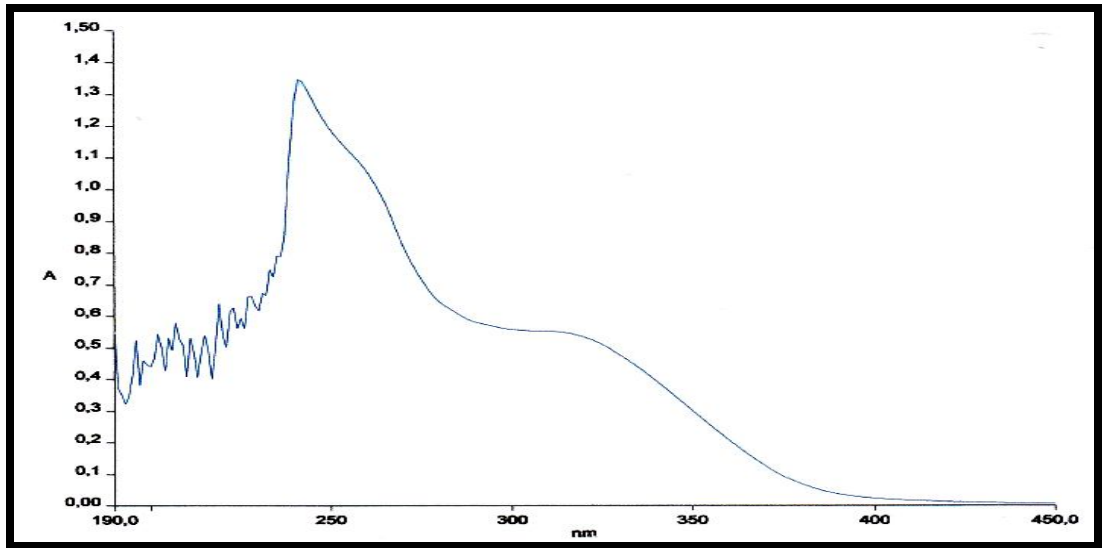
Şekil 3. 126: **28** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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  $m/z = 679$  ( $M+Na$ )<sup>+</sup> olarak belirlendi.



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

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

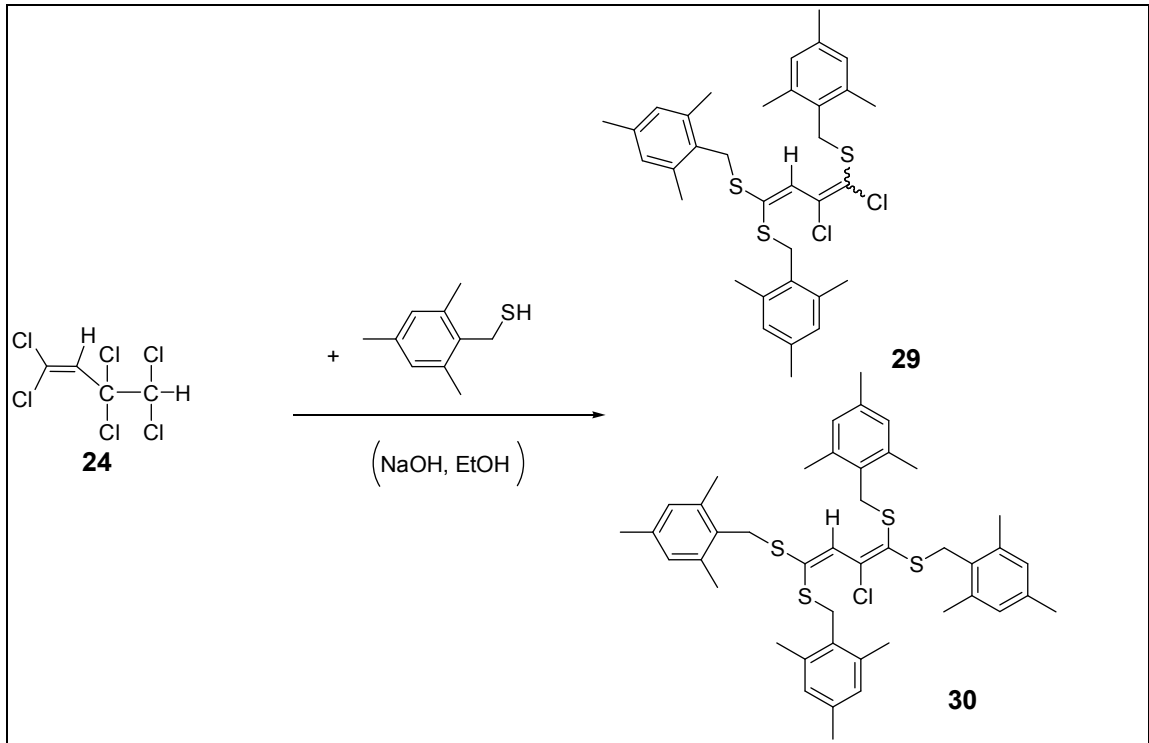


Şekil 3. 128: **28** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

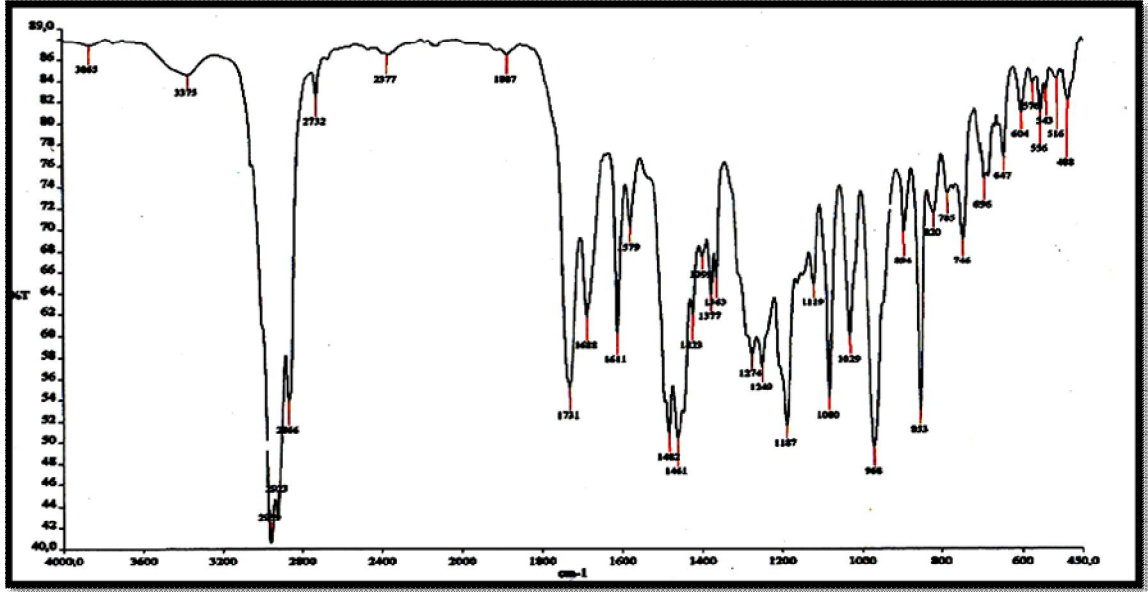
**28** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **28** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

### 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.

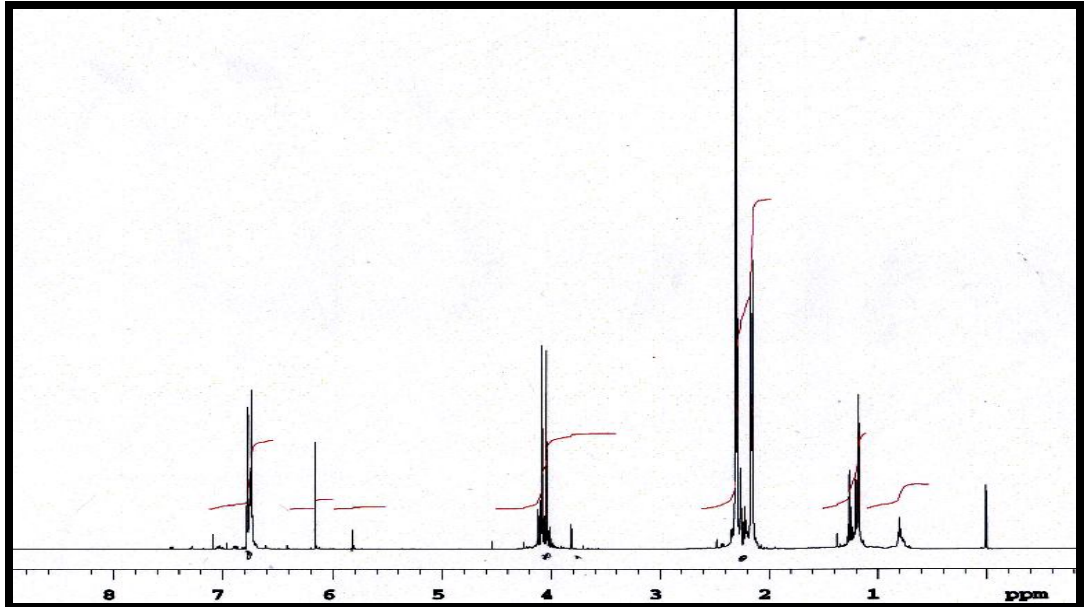


Tris substitüe butadien bileşiği **29**'un IR(KBr) spektrumunda;  $-\text{CH}_3$  grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2959, 2923, 2866 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1579 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. (Şekil 3. 129)



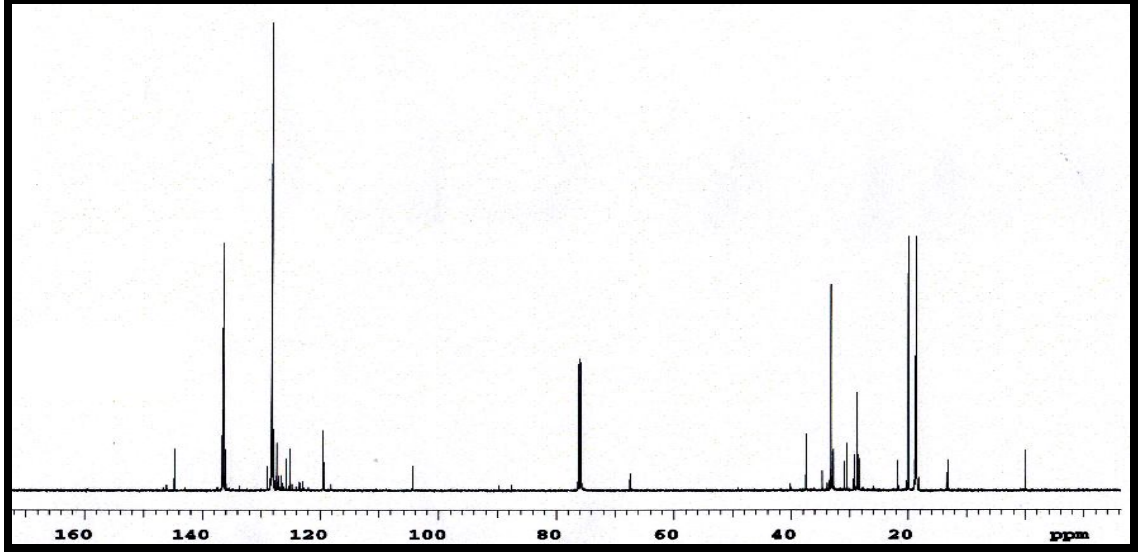
Şekil 3. 129: **29** bileşiğinin FTIR Spektrumu

**29** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda  $\text{CH}_3$  grubuna ait protonlar  $\delta = 2.16$ - $2.36\text{ppm}$ 'de multipler,  $\text{SCH}_2$  grubuna ait protonlar  $\delta = 4.02$ - $4.18\text{ppm}$ 'de multipler, vinil grubuna ait proton  $\delta = 6.18\text{ppm}$ 'de, aromatik hidrojenler ise  $\delta = 6.72$ - $6.80\text{ppm}$ 'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 130)



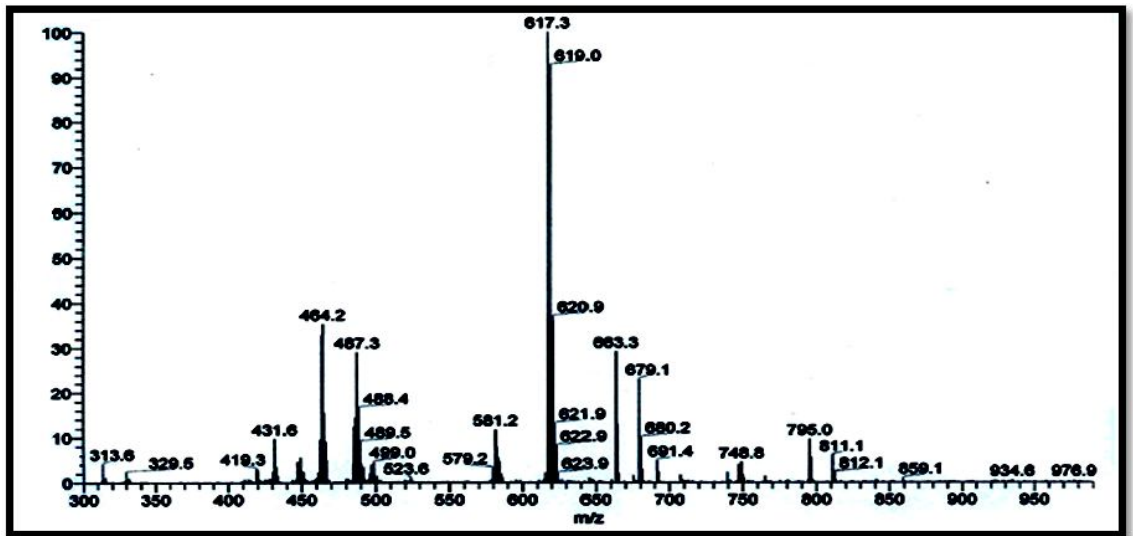
Şekil 3. 130: **29** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**29** Bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\text{CH}_3$  karbonları  $\delta = 18.65, 19.29$  ppm'de,  $\text{S-CH}_2$  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)



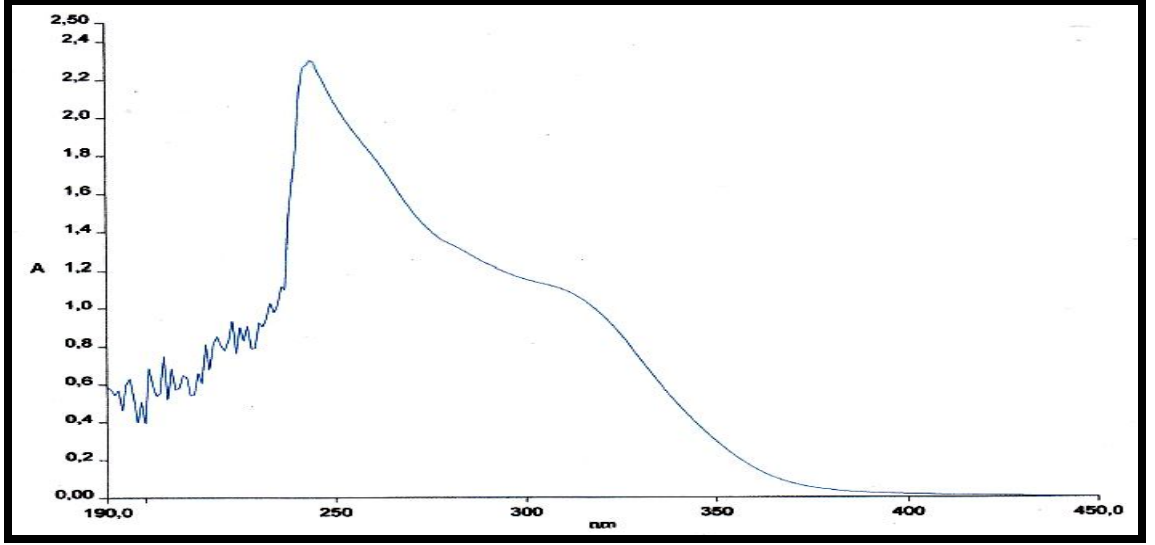
Şekil 3. 131: **29** bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

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



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

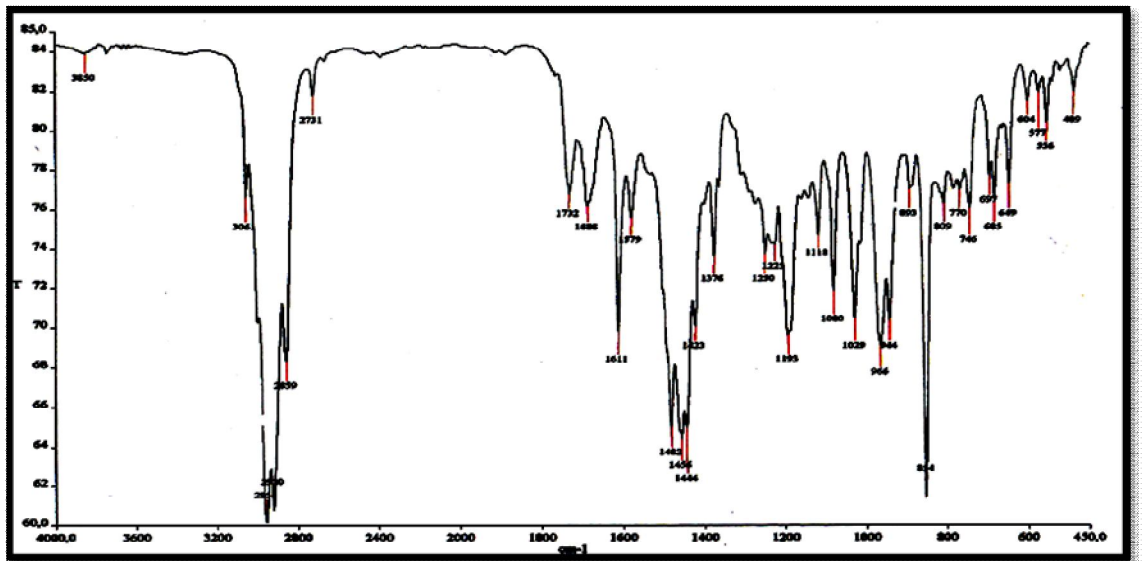
**29** Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda;  $\lambda$  ( $CHCl_3$ ) = 244 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.133).



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

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

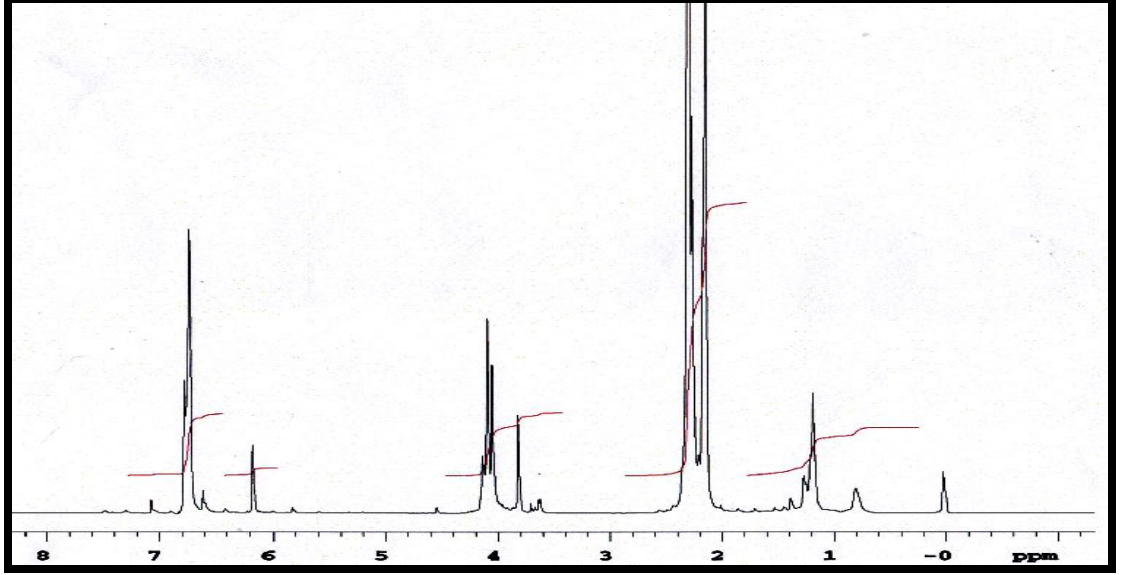
Tetra substitüe butadien bileşiği **30**'un IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3061 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $-CH_3$  grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2955, 2920, 2859 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1514 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.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



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

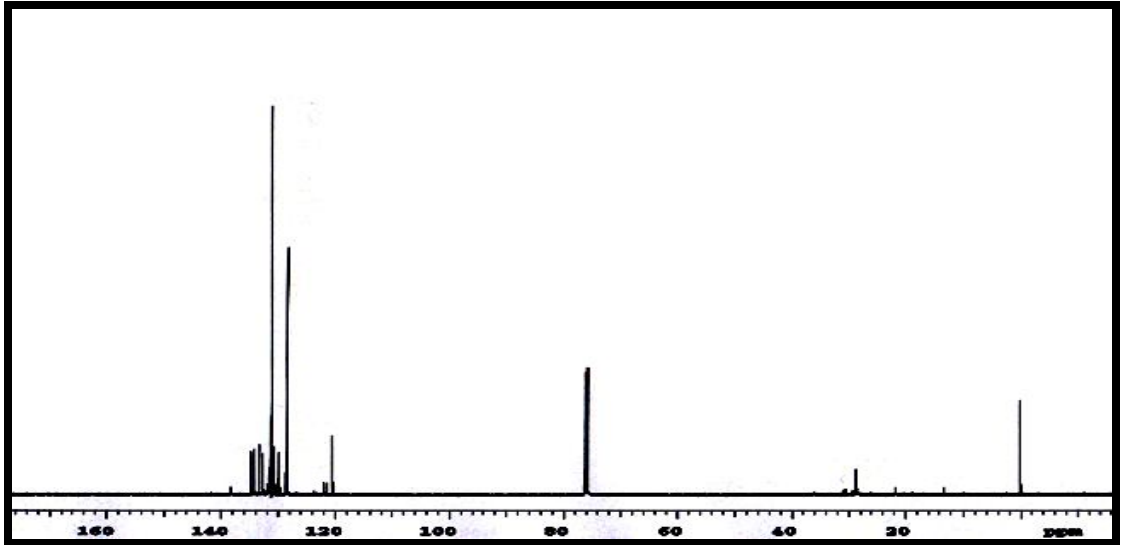


**30** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda  $\text{CH}_3$  grubuna ait protonlar  $\delta = 2.15\text{-}2.31$  ppm'de multiplet.  $\text{SCH}_2$  grubuna ait protonlar  $\delta = 4.05\text{-}4.14$  ppm'de multiplet, vinil grubuna ait proton  $\delta = 6.17$  ppm'de Aromatik hidrojenler ise  $\delta = 6.74\text{-}6.78$  ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3. 135)



Şekil 3. 135: **30** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

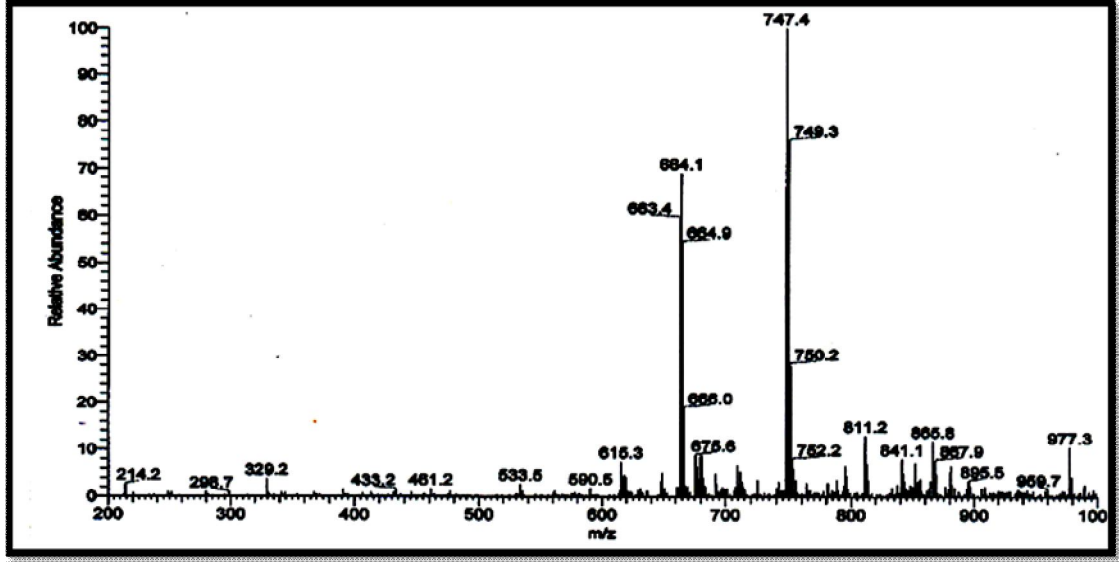
**30** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\text{CH}_3$  karbonları  $\delta = 18.72, 21.67$  ppm'de,  $\text{S-CH}_2$  karbonları  $\delta = 28.68$  ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları  $\delta = 114.69, 120.31, 120.52, 121.33, 128.38, 130.74, 131.20, 133.20, 134.71, 138.29$  ppm'de görüldü. (Şekil 3. 136)



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

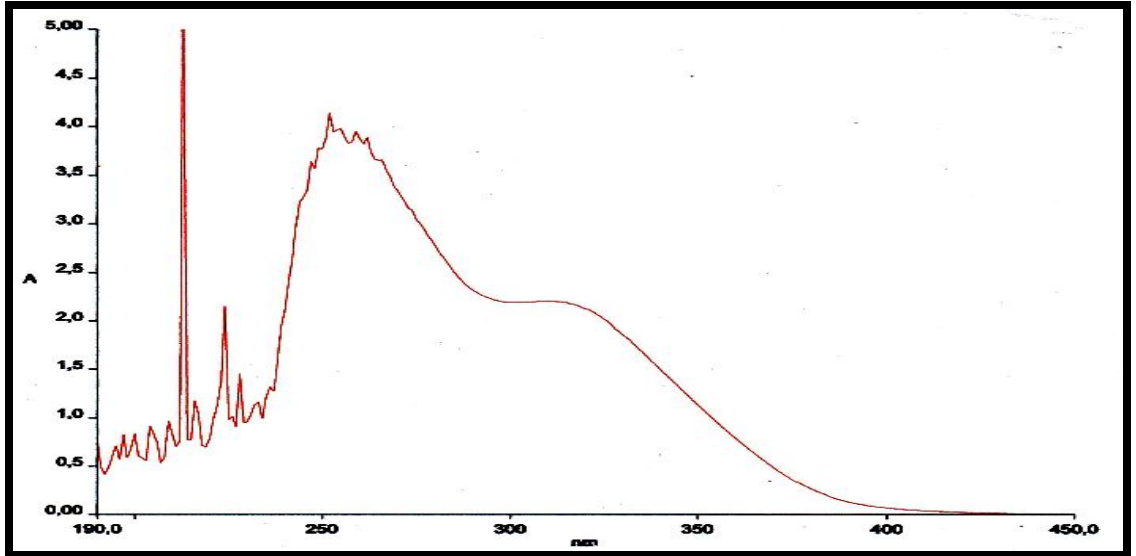


**30** Bileşiğinin ( $C_{44}H_{53}S_4Cl$ , 745.60 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniğı kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **30** bileşiğinin mol piki  $m/z = 747$  ( $M+2H$ )<sup>+</sup> olarak belirlendi.



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

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

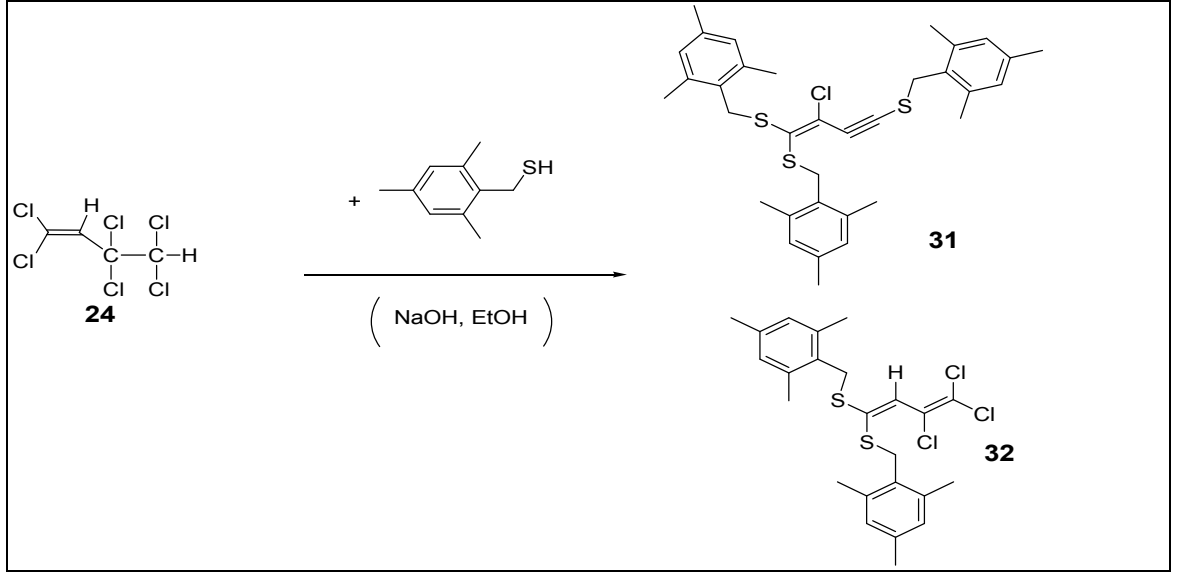


Şekil 3. 138: **30** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

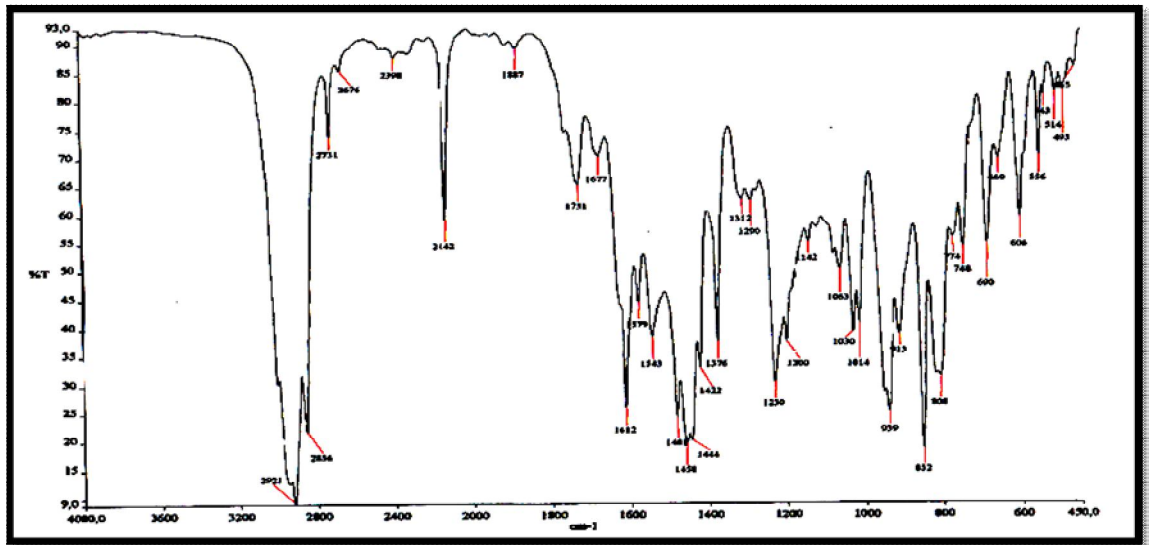
**30** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **30** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

### 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 ( $\text{C}_2\text{HC}-\text{CCl}_2-\text{CH}=\text{CCl}_2$ ), 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

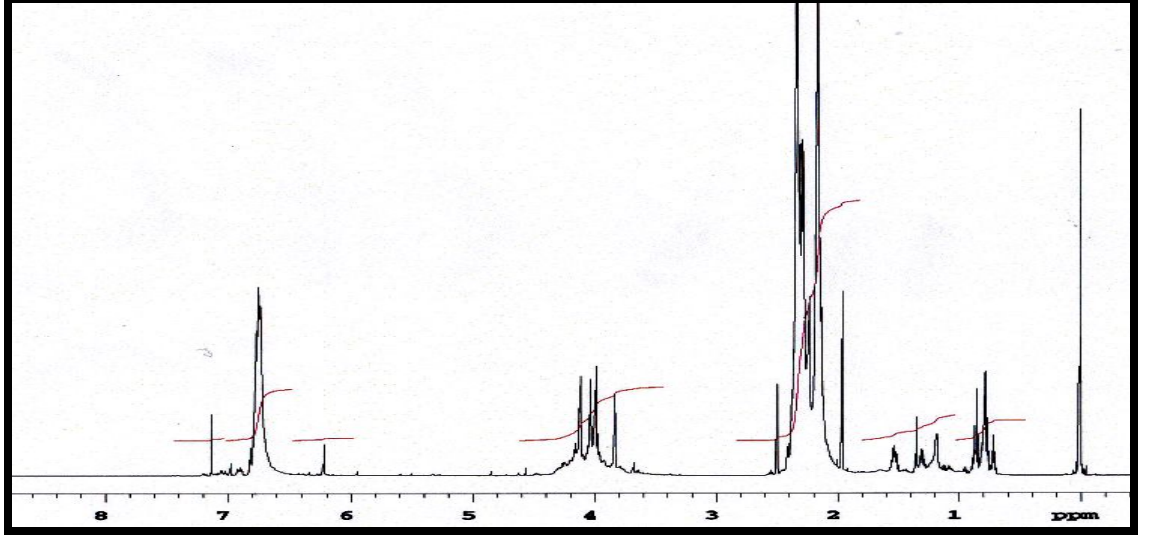


Tris süstitüe butenin bileşiği **31**'in IR(KBr) spektrumunda;  $-\text{CH}_3$  grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi  $\nu = 2921 \text{ cm}^{-1}$ 'de,  $\text{C}\equiv\text{C}$  bağına ait gerilme  $\nu = 2142 \text{ cm}^{-1}$ 'de,  $\text{C}=\text{C}$  bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1612 \text{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



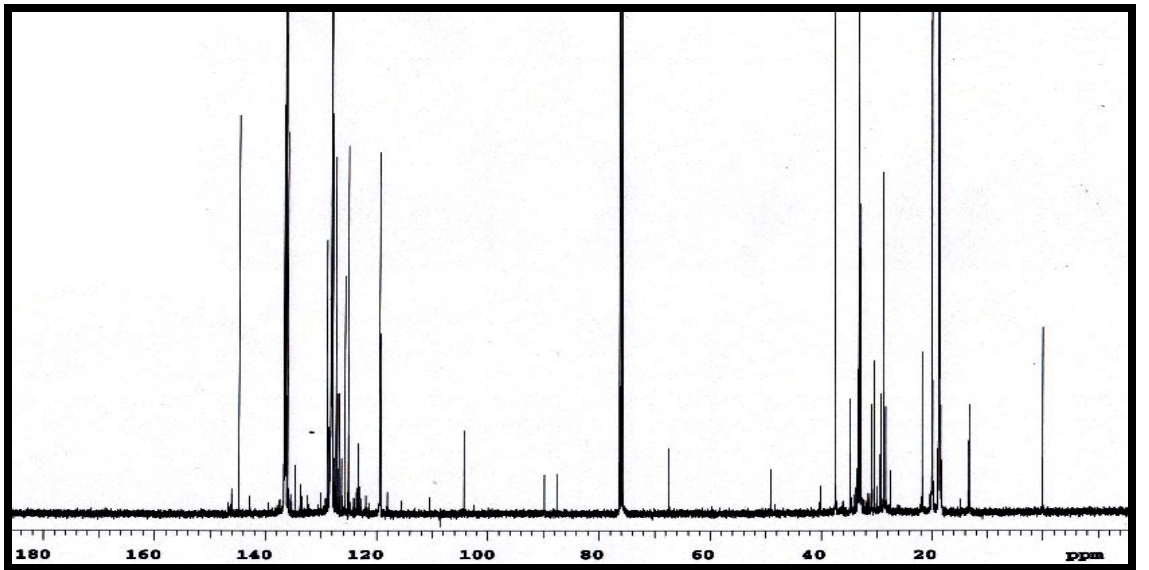
Şekil 3. 139: **31** bileşiğinin FTIR Spektrumu

**31** Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda  $\text{CH}_3$  grubuna ait protonlar  $\delta = 2.14\text{-}2.33$  ppm'de multiplet,  $\text{SCH}_2$  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)



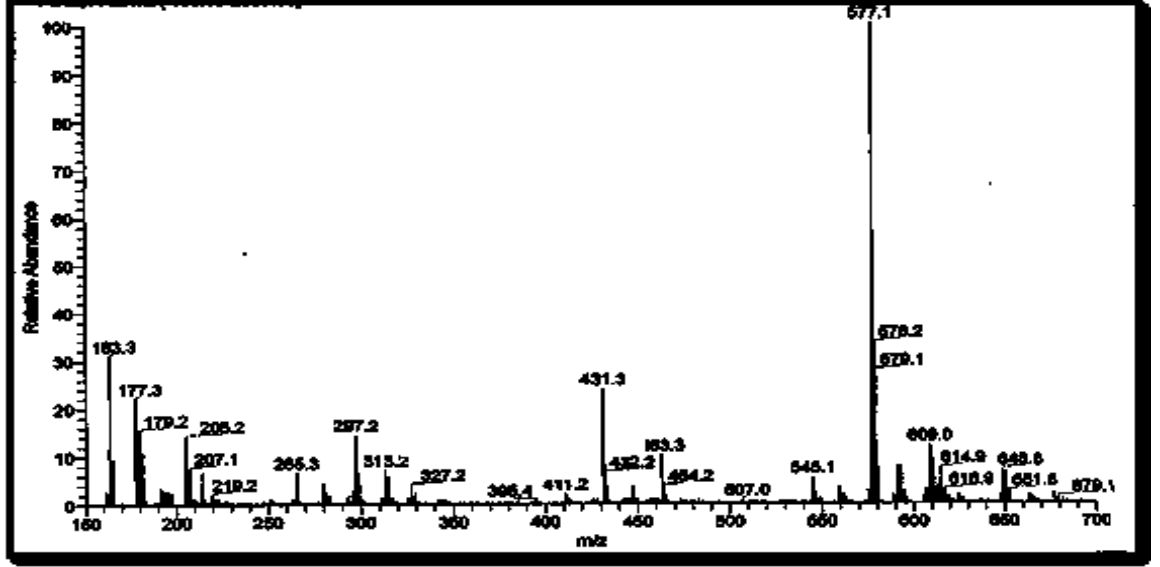
Şekil 3. 140: **31** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**31** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\text{CH}_3$  karbonları  $\delta = 30.30$  ppm'de,  $\text{CH}_3$  ve  $\text{S-CH}_2$  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)



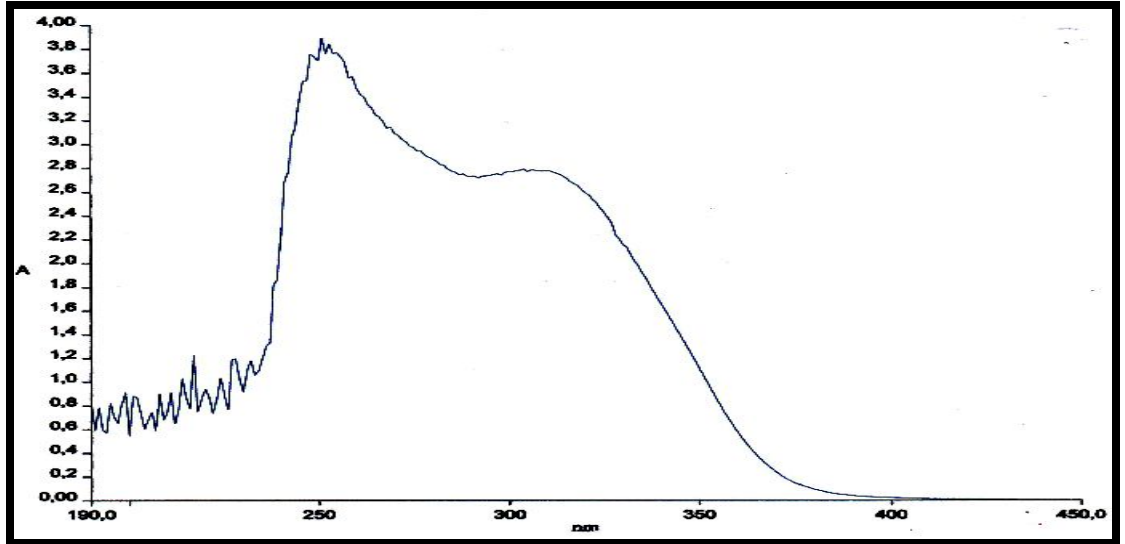
Şekil 3. 141: **31** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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  $m/z = 578$  ( $M$ )<sup>+</sup> olarak belirlendi.



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

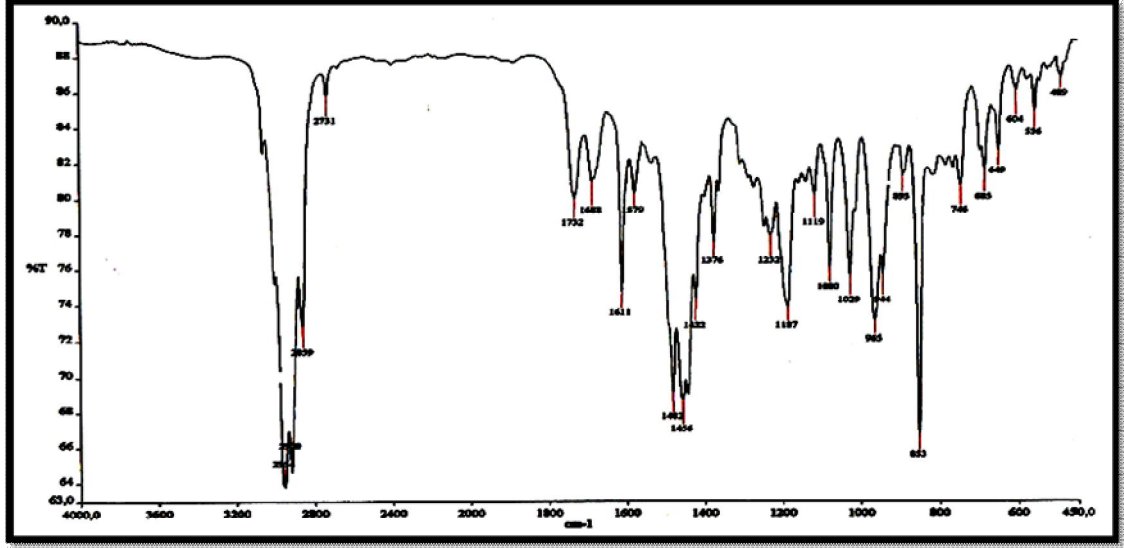
**31** Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda;  $\lambda$  ( $CHCl_3$ ) = 251 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.143).



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

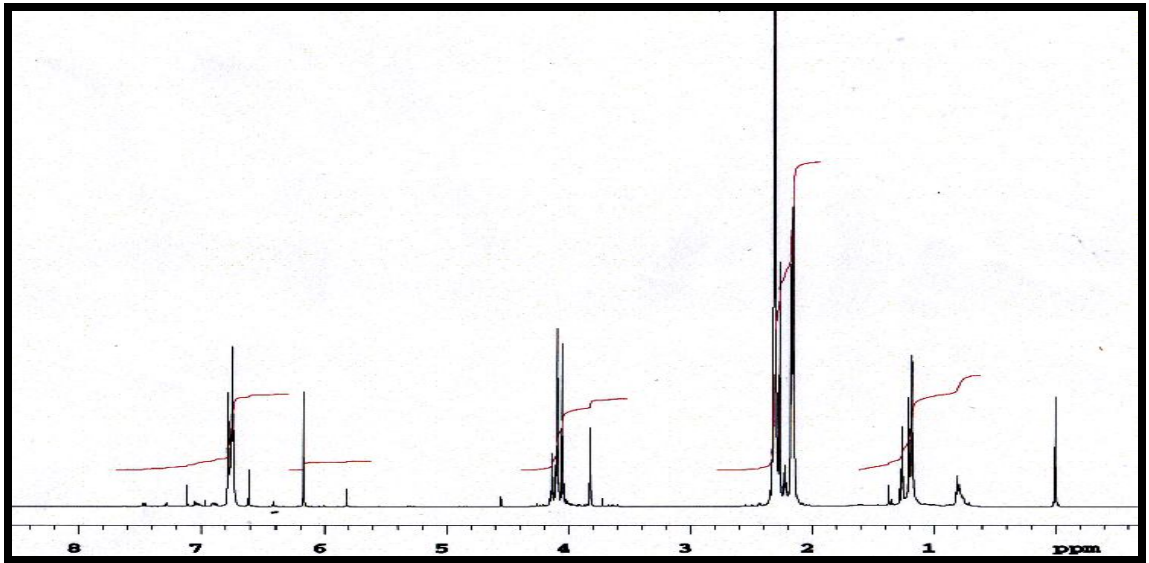
**31** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **31** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

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



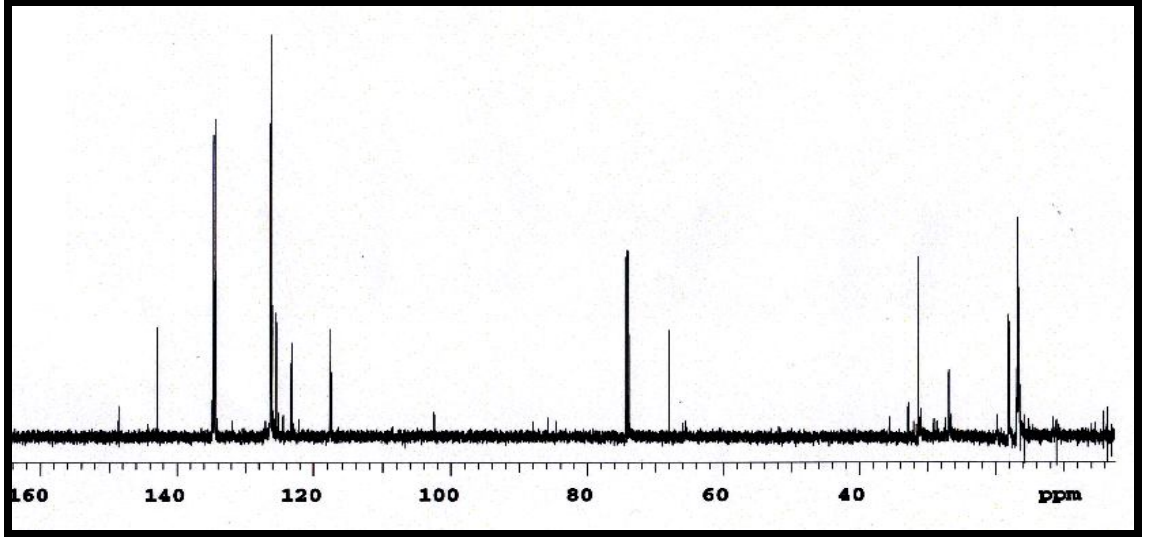
Şekil 3. 144: **32** bileşiğinin FTIR Spektrumu

**32** Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda CH<sub>3</sub> grubuna ait protonlar  $\delta = 2.15\text{-}2.31$  ppm'de multipler, SCH<sub>2</sub> grubuna ait protonlar  $\delta = 4.05\text{-}4.10$  ppm'de multipler, vinil grubuna ait proton  $\delta = 6.17$  ppm'de ve aromatik hidrojenler ise  $\delta = 6.61\text{-}6.78$  ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 145)



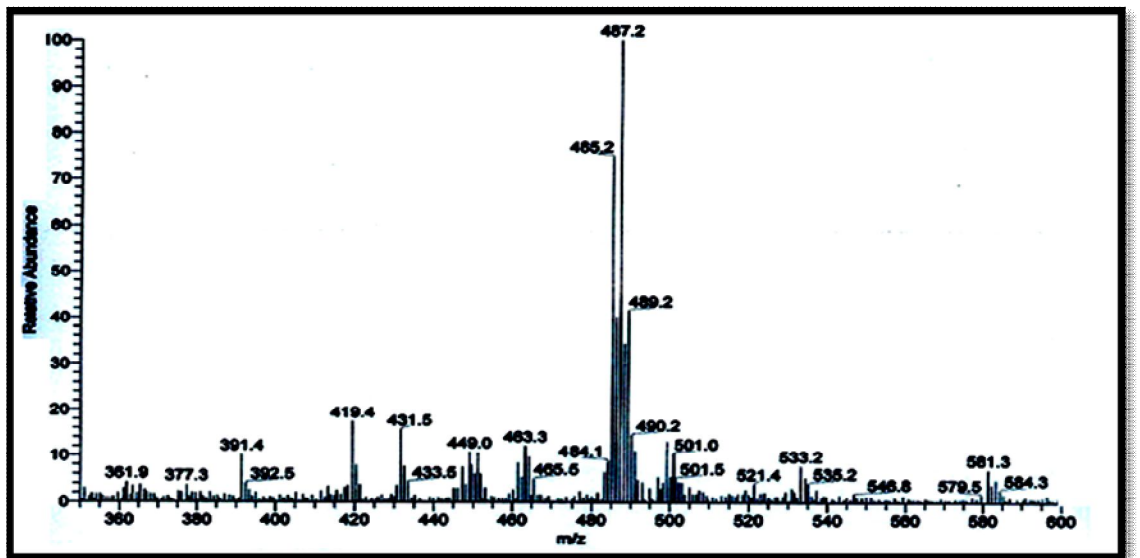
Şekil 3. 145: **32** bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

**32** Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\text{CH}_3$  karbonları  $\delta= 30.30'$ ppm'de,  $\text{CH}_2$  ve  $\text{S-CH}_2$  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  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

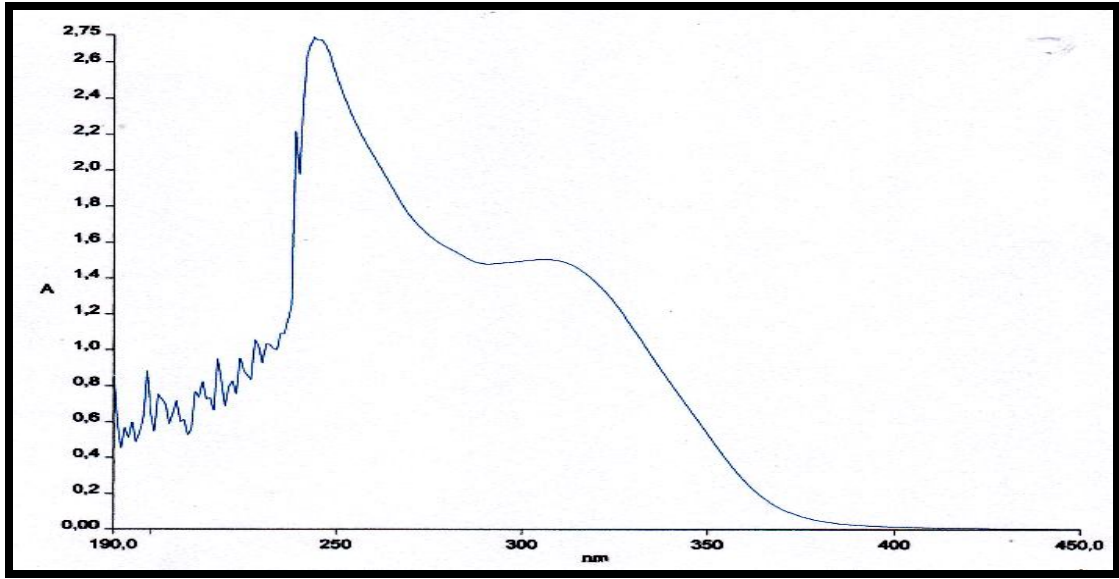
**32** Bileşiğinin ( $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{S}_2\text{Cl}_3$ , 485.96 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **32** bileşiğinin mol piki  $m/z = 487$  ( $\text{M}+\text{H}$ ) $^+$  olarak belirlendi.



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



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

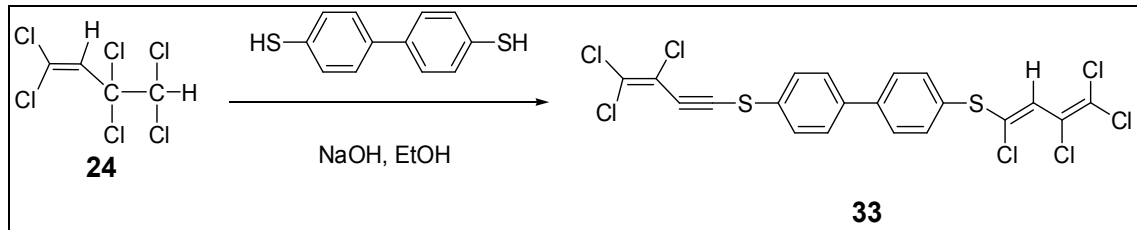


Şekil 3. 148: **32** bileşiğinin UV-Vis spektrumu

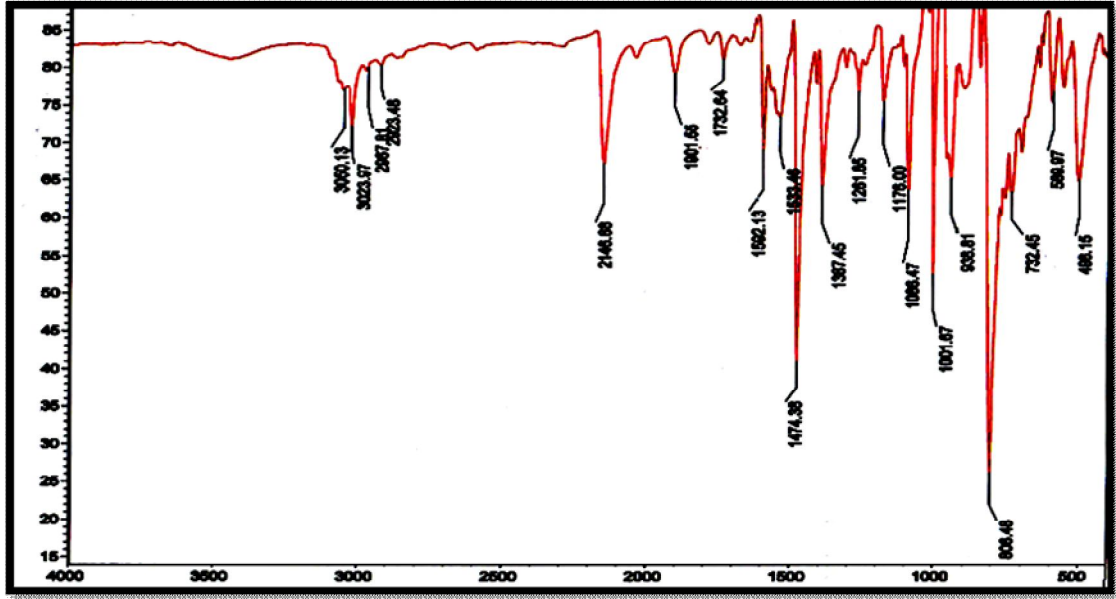
**32** Bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **32** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

### 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 ( $Cl_2HC-CCl_2-CH=CCl_2$ ) 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.

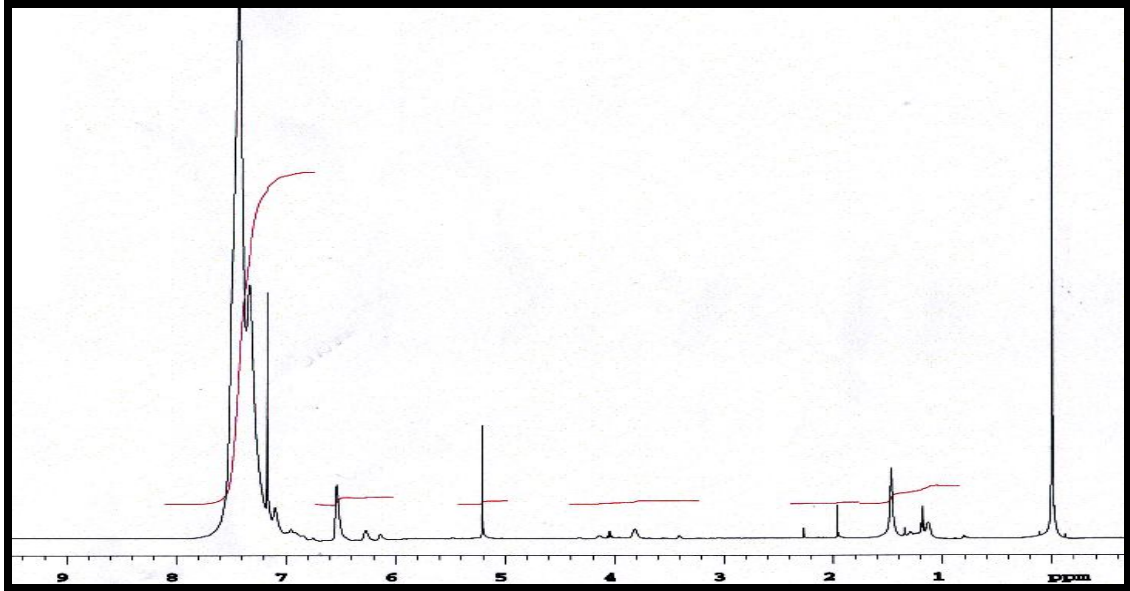


Tris süstitüe butenin bileşiği **33**'ün IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait C-H gerilmesi  $\nu = 3023 \text{ cm}^{-1}$ 'de,  $C\equiv C$  bağına ait gerilme  $\nu = 2146 \text{ cm}^{-1}$ 'de,  $C=C$  bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. (Şekil 3. 149)



Şekil 3. 149: 33 bileşiğinin FTIR Spektrumu

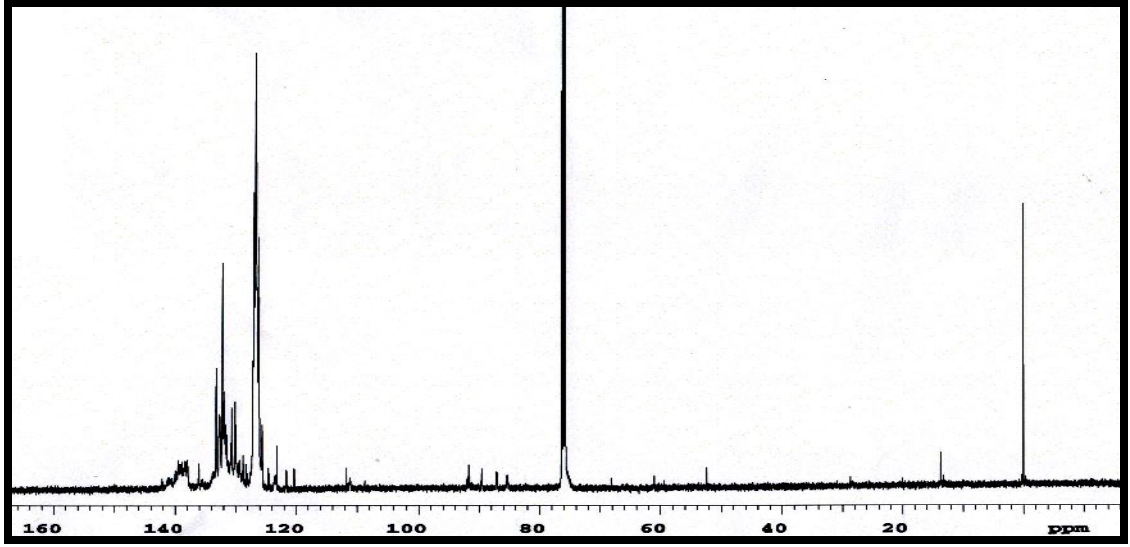
33 Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda vinil grubuna ait protonlar  $\delta = 6.53$  ppm'de singlet. Aromatik hidrojenler ise  $\delta = 7.17-7.43$  ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3. 150)



Şekil 3. 150: 33 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

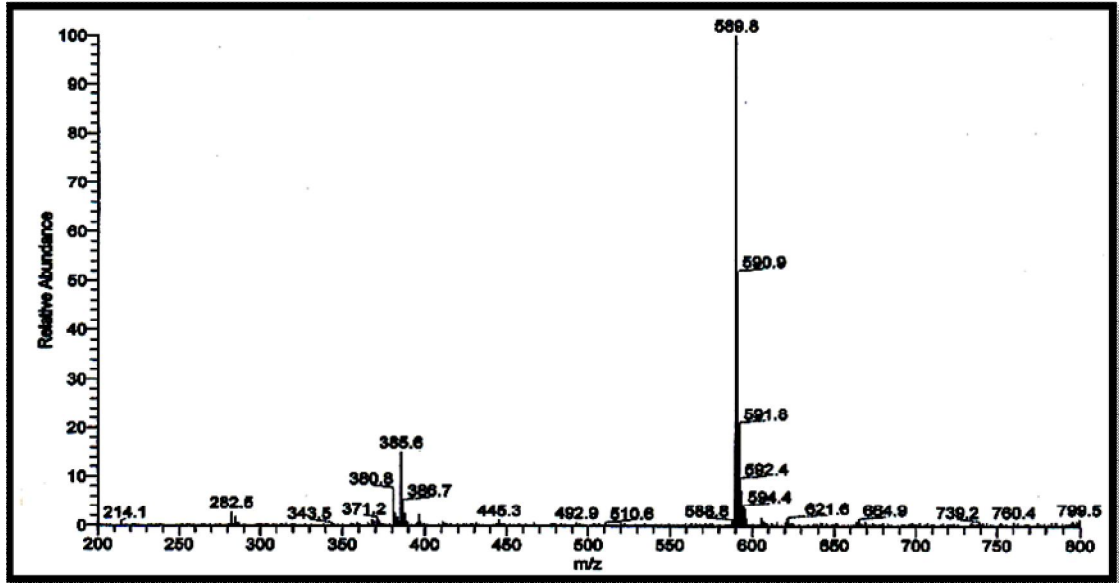
33 Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\text{C}\equiv\text{C}$  karbonları  $\delta = 85.34, 87.15$  ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları  $\delta = 11.67, 120.31, 123.20, 126.09, 127.03, 132.15, 133.14, 136.06, 139.43$  ppm'de görüldü. (Şekil 3. 151)





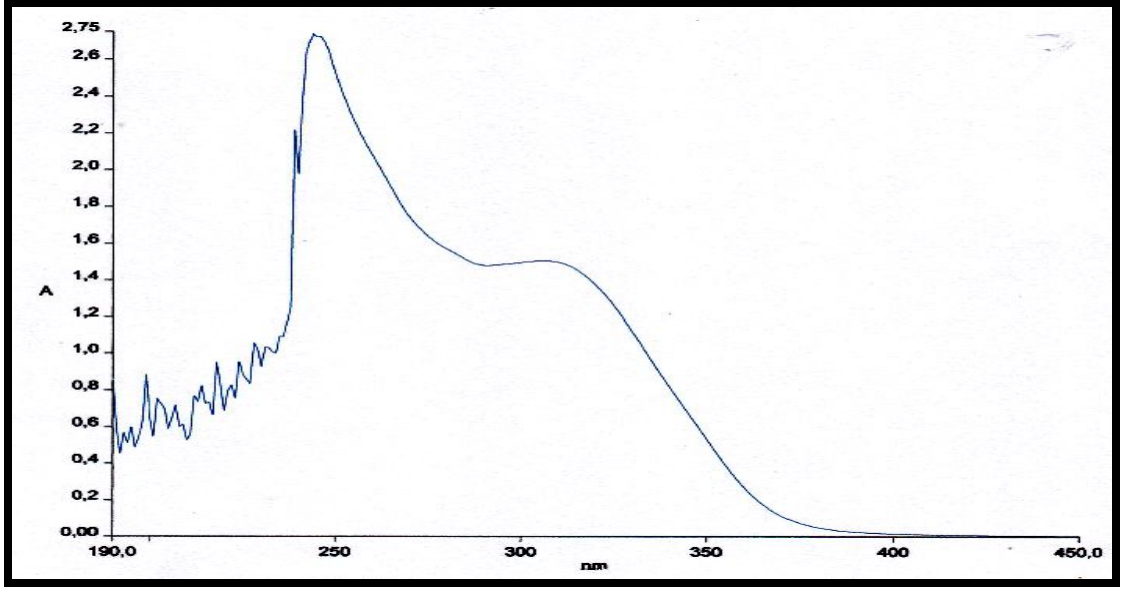
Şekil 3. 151: **33** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**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  $m/z = 589$  ( $\text{M}+\text{Na}+4\text{H}$ )<sup>+</sup> olarak belirlendi.



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

**33** Bileşiğinin UV-Vis spektrumunda;  $\lambda$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 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, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR spektrumları 500 MHz'de CDCl<sub>3</sub> ya da DMSO-d<sup>6</sup> kullanılarak Varian<sup>UNITY</sup> 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<sub>3</sub>N) (Merck), dietileter (Lachema), benzoilperoksit (Merck), NaOH (Merck), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (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)benzentiyoil (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  $87^\circ\text{C}$ 'de alınır. Geriye kalan kaynama noktası yüksek kısma vakum destilasyonu yapılarak 8 mmHg'da 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-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-Hekzaklor-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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{MgSO}_4$  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-Hekzaklor-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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{MgSO}_4$  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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{MgSO}_4$  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;  $R_f$  ( $\text{CHCl}_3$ ): 0.4; IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3058 ( $\text{C-H}_{\text{arom}}$ ), 2960, 2851 ( $\text{C-H}$ ), 1013, 1229 ( $\text{C-O}$ ), 1588 ( $\text{C=C}$ ); UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 240$  nm;  $^1\text{H}$  NMR (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.57-3.68 (m, 12H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.48 (s, 2H,  $>\text{C}=\text{CH}$ ), 6.57-7.18 (m, 16H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  116.06, 128.66, 132.21, 158.67 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 138.60, ( $\text{C}_{\text{butad}}$ ), 54.24 ( $-\text{OCH}_3$ ); MS (+ESI):  $m/z$  606 ( $\text{M-H}^-$ ), 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;  $R_f$  ( $\text{CHCl}_3$ ): 0.35; IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3063, 3001, ( $\text{C-H}_{\text{arom}}$ ), 2957, 2833 ( $\text{C-H}$ ), 1589 ( $\text{C=C}$ ); UV-Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 242$  nm;  $^1\text{H}$  NMR (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.53-*

3.63 (m, 12H, OCH<sub>3</sub>), 6.42 (s, 2H, >C=CH), 6.59-7.12 (m, 16H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 111.69, 112.13, 113.09, 124.05, 128.78, 128.62, 138.61, 154.59, 158.83 (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), 54.20, 54.23 (-OCH<sub>3</sub>); MS (+ESI): m/z 606 (M)<sup>+</sup>, 606 (M); C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>S<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (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<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>): 0.45; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3094 (C-H<sub>arom</sub>), 1574, 1340 (N-O), 1595 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 257 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.19 (s, 2H, >C=CH), 7.53-8.12 (m, 16H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 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<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>); MS (-ESI): m/z 699 (M+Cl)<sup>-</sup>, 666 (M); C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>S<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (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<sub>f</sub> (EtAc): 0.50; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3056 (C-H<sub>arom</sub>), 2980 (C-H), 1734, 1598 (C=O), 1545 (C=C); Floresans Spek: (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub>(ex): 396.06 , λ<sub>max</sub>(em): 451.06 nm; UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 257 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.32 (s, 12H CH<sub>3</sub>) 6.61 (s, 2H, >C=CH), 6.16-6.20 (d, 4H, O=C-CH), 6.87-7.46 (m, 12H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 17.56, (CH<sub>3</sub>), 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, ( $C_{\text{arom}}$ ,  $CH_{\text{arom}}$ ,  $C_{\text{butad}}$ ), MS (+ESI):  $m/z$  815 ( $M$ )<sup>+</sup>, 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-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 ( $C-H_{\text{arom}}$ ), 2963 ( $C-H$ ), 1594, ( $C=C$ ); UV-Vis ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 244 nm;  $^1H$  NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  1.19-1.32 (m, 36H  $CH_3$ ) 6.69 (d, 2H,  $>C=CH$ ), 7.08-7.17 (m, 16H,  $H_{\text{arom}}$ );  $^{13}C$  NMR (125.66 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  30.24, 33.69 ( $-C(CH_3)_3$ ), 124.12, 124.43, 125.09, 129.88, 131.76, 132.19, 137.05, 150.07 ( $C_{\text{arom}}$ ,  $CH_{\text{arom}}$ ), 139.84 ( $C_{\text{butad}}$ ), MS (-ESI):  $m/z$  709 ( $M-H$ )<sup>-</sup>, 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-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 ( $C-H_{\text{arom}}$ ), 2933 ( $C-H$ ), 1583 ( $C=C$ ), 1264, 1024 ( $C-O$ ); UV-Vis ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 250 nm;  $^1H$  NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  3.80-3.81 (m, 9H  $CH_3$ ) 6.58, 6.70 (s, 2H,  $>C=CH$ ), 6.74-7.19 (m, 9H,  $H_{\text{arom}}$ );  $^{13}C$  NMR (125.66 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  54.92, 54.97, 54.99 ( $OCH_3$ ), 110.62, 114.72, 122.83, 124.82, 129.50, 148.90, 149.22, ( $C_{\text{arom}}$ ,  $CH_{\text{arom}}$ ,  $C_{\text{butad}}$ ), MS (-ESI):

m/z 592 (M-H)<sup>-</sup>, 593 (M); C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Cl (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<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>): 0.75; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3093, 3071 (C-H<sub>arom</sub>), 1589 (C=C), 1220, 1094 (C-F); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 253 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.63-6.72 (m, 2H, >C=CH), 6.74-7.40 (m, 12H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 114.31, 114.51, 114.68, 114.85, 133.51, 133.58, 137.73, 139.55, 160.39, 162.36. (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (+ESI): m/z 466 (M)<sup>+</sup>, 467 (M); C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>S<sub>3</sub>ClF<sub>3</sub> (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<sub>f</sub> (Petrol Eteri): 0.65; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3072 (C-H<sub>arom</sub>), 1560, 1540 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 244 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.37, 6.57 (s, 2H, >C=CH), 6.81-7.44 (m, 12H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 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<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (+ESI): m/z 649 (M)<sup>+</sup>, 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<sup>-1</sup>): 3077, 3010 (C-H<sub>arom</sub>), 1564 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 242 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.20 (s, 2H, >C=CH), 6.70-7.75 (m, 16H, H<sub>arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  120.65, 120.79, 121.38, 121.49, 121.82, 130.22, 130.83, 131.00, 131.40, 132.78, 133.92, 140.04. (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (+ESI): m/z 803 (M+H)<sup>+</sup>, 802 (M); C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>S<sub>4</sub>Br<sub>4</sub> (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 (CHCl<sub>3</sub>): 0.45; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3096 (C-H<sub>arom</sub>), 1596 (C=C), 1575, 1339 (N-O); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 254 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ : 7.19-8.20 (m, 16H, H<sub>arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  124.06, 124.23, 124.40, 130.45, 131.15, 131.83, 140.96, 141.93. (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (+ESI): m/z 734 (M)<sup>+</sup>, 734 (M); C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>S<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (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 (CHCl<sub>3</sub>): 0.30; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3098 (C-H<sub>arom</sub>), 1597 (C=C), 1577, 1341 (N-O); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 255 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ :7.18-8.08 (m, 20H, H<sub>arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  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 ( $M+H$ )<sup>+</sup>, 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-tertiyerbutilbenzentiyoil (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 ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  = 248 nm;  $^1H$  NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  3.80- (s, 24H  $CH_3$ ), 6.64-6.86 (m, 12H,  $H_{Arom}$ );  $^{13}C$  NMR (125.66 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  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 ( $M-Cl$ )<sup>-</sup>, 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 ( $CHCl_3$ ):  $\lambda_{max}$  = 336, 240 nm;  $^1H$  NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  2.34 (s, 12H

CH<sub>3</sub>), 6.18 (s, 4H, O=C-CH), 7.18-7.47 (m, 12H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 17.57, (CH<sub>3</sub>), 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<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (+ESI): m/z 883 (M)<sup>+</sup>, 883 (M); C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>S<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> (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<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>): 0.4; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3063, 3000 (C-H<sub>arom</sub>), 2957, 2936 (C-H), 1041, 1231 (C-O), 1589 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 266 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 3.57-3.68 (m, 12H, OCH<sub>3</sub>), 6.66-7.19 (m, 16H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 112.42, 113.06, 124.56, 128.70, 158.78 (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), 54.27, 54.33, 54.35, 54.39, 54.41 (-OCH<sub>3</sub>); MS (+ESI): m/z 698 (M+Na)<sup>+</sup>, 675 (M); C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>S<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (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<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>): 0.4; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3093, 3071 (C-H<sub>arom</sub>), 2958*

(C-H), 1095, 1271 (C-O), 1587 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 247 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.53-3.63 (m, 12H, OCH<sub>3</sub>), 6.59-7.12 (m, 16H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  113.11, 113.64, 116.06, 124.06, 128.64, 134.31, 138.60, 158.63 (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), 54.20, 54.27 (-OCH<sub>3</sub>); MS (+ESI): m/z 676 (M+H)<sup>+</sup>, 675 (M); C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>S<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (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-tertiyerbütülfenilsülfanil)-1,3-butadien (18) ve 1,2,3-triklor-1,4,4-tris(4-tertiyerbütülfenilsülfanil)- 1,3-butadien (19)**

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien (0.5 g, 1.9 mmol) ve 4-tertiyerbutilbenzentiyoil (1.26 g, 7.6 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 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)-1,2,3-triklor-1,3-butadien **(19)**

*2,3-Diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-tertiyerbütülfenilsülfanil)-1,3-butadien (18):* Verim 0.29 g (%17); sarı renkli yağ; R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>): 0.8; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3077, 3025 (C-H<sub>arom</sub>), 2962 (C-H), 1594 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 242 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.19-1.28 (m, 36H CH<sub>3</sub>) 7.00-7.50 (m, 16H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  28.65, 29.02, 36.92 (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 126.04, 126.14, 126.58, 132.03, 132.05, 132.40, 133.25, 134.92, 136.16, 139.88, 151.95 (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>) MS (+ESI): m/z 801 (M+Na-H)<sup>+</sup>, 780 (M); C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (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-tertiyerbütilfenilsülfanil)-1,2,3-triklor-1,3-butadien (19):* Verim 0.22 g (%13); sarı renkli yağ;  $R_f$  (CHCl<sub>3</sub>): 0.70; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3080, 3055 (C-H<sub>arom</sub>), 2962 (C-H), 1572 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 250 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.22-1.24 (m, 27H CH<sub>3</sub>) 7.18-7.33 (s, 12H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  30.18, 30.21 (CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 124.82, 125.05, 125.27, 130.70, 132.12, 152.21 (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (+ESI): m/z 648 (M-H)<sup>+</sup>, 650 (M); C<sub>34</sub>H<sub>39</sub>S<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> (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<sup>-1</sup>): 3073, 3027 (C-H<sub>arom</sub>), 2953 (C-H), 1595 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 247 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.27-2.32 (m, 36H CH<sub>3</sub>), 3.97 (s, 8H SCH<sub>2</sub>) 6.87-6.91 (s, 8H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  20.13, 21.33, 39.02 (CH<sub>3</sub>), 129.33, 129.46, 130.28, 137.37, 137.59, 137.66 (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>) MS (+ESI): m/z 803 (M+Na)<sup>+</sup>, 780 (M); C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (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**) bileşikleri 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<sup>-1</sup>): 3075, 3008 (C-H<sub>arom</sub>), 1562 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 258 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz,

CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.90-7.34(m, 16H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  120.98, 121.70, 124.78, 125.14, 129.85, 130.82, 131.14, 141.36. (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (-ESI): m/z 800 (M-2Cl)<sup>-</sup>, 871 (M); C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (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<sub>f</sub> (Petrol Eteri): 0.7; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3079 (C-H<sub>arom</sub>), 1568 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 259 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.77-7.35 (m, 16H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  120.52, 121.33, 121.88, 128.38, 129.85, 130.74, 130.87, 130.93, 131.20, 138.29.. (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (+ESI): m/z 413 (M)<sup>+</sup>, 413 (M); C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>BrCl<sub>5</sub>S<sub>1</sub> (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<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>): 0.7; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3096, 3069 (C-H<sub>arom</sub>), 1589 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 242 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.84-7.13(m, 20H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  114.31, 114.51, 114.68, 114.85, 133.51, 133.58, 137.73, 139.55, 160.39, 162.36. (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (+ESI): m/z 719 (M)<sup>+</sup>, 719 (M); C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>F<sub>5</sub>ClS<sub>5</sub> (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<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>): 0.8; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3000 (CH<sub>arom</sub>), 2955, 2836 (C-H), 2150

(C≡C), 1610 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 241 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ : 3.37 (s, 12H, -OCH<sub>3</sub>), 3.71-4.18(m, 8H, SCH<sub>2</sub>), 6.70-7.31(m, 16H, H<sub>arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ : 55.82 (-OCH<sub>3</sub>), 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<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (+ESI): m/z 683 (M+Na)<sup>+</sup>, 660 (M); C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (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<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>): 0.75; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3083, 3024 (C-H<sub>arom</sub>), 1566 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 254 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.78 (s, H, >C=CH), 7.12-7.42(m, 9H, H<sub>arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  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. (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (+ESI): m/z 655 (M+H)<sup>+</sup>, 654(M); C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>S<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub> (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<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>): 0.65; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3081 (C-H<sub>arom</sub>), 1566 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 260 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.79-7.44 (m, 7H, >C=CH, H<sub>arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  125.68, 128.46, 128.66, 129.01, 129.53, 129.91, 131.58, 132.35, 133,08, 134.28, 135.56. (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (+ESI): m/z 533 (M+Na)<sup>+</sup>, 511(M); C<sub>16</sub>H<sub>7</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> (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<sup>-1</sup>): 3026, 2982 (C-H<sub>arom</sub>), 2962, 2905, 2868 (C-H), 1514 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 241 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.21-1.23 (m, 27H, CH<sub>3</sub>), 3.51-3.97 (m, 6H, SCH<sub>2</sub>), 6.15 (s, H, >C=CH), 7.08-7.26(m, 12H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  30.30 (CH<sub>3</sub>), 37.28, 37.30, 41.96 (S-CH<sub>2</sub>) 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<sub>arom</sub> , CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub> ), MS (+ESI): m/z 680 (M+Na)<sup>+</sup>, 657 (M); C<sub>37</sub>H<sub>46</sub>S<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (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<sup>-1</sup>): 2959, 2923, 2866 (C-H), 1579 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  = 244 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  2.16-2.36 (m, 27H, CH<sub>3</sub>), 4.02-4.18 (m, 6H, SCH<sub>2</sub>), 6.18 (s, H, >C=CH), 6.72-6.80(m, 6H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  18.65, 19.29 (CH<sub>3</sub>), 33.16, 37.43 (S-CH<sub>2</sub>) 104.34, 119.27, 119.44, 125.07, 127,31 127.88, 136.30, 136.50 (C<sub>arom</sub> , CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub> ),*



MS (+ESI): m/z 617 (M+H)<sup>+</sup>, 616 (M); C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (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<sub>f</sub> (Petrol Eteri): 0.7; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3061 (C-H<sub>arom</sub>), 2955, 2920, 2859 (C-H), 1514 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 252 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.15-2.31 (m, 36H, CH<sub>3</sub>), 4.05-4.14 (m, 8H, SCH<sub>2</sub>), 6.17 (s, H, >C=CH), 6.74-6.78(m, 8H, H<sub>arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 18.72, 21.67 (CH<sub>3</sub>), 28.68 (S-CH<sub>2</sub>), 114.69, 120.31, 120.52, 121.33, 128.38, 130.74, 131.20, 133.20, 134.71, 138.29 (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (+ESI): m/z 747 (M+H)<sup>+</sup>, 746 (M); C<sub>44</sub>H<sub>53</sub>S<sub>4</sub>Cl (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<sub>f</sub> (Petrol Eteri): 0.8 IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 2921 (C-H), 2142 (C≡C), 1612 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 251 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.14-2.33 (m, 27H, CH<sub>3</sub>), 3.97-4.14 (m, 6H, SCH<sub>2</sub>), 6.71-6.76(m, 6H, H<sub>arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 30.30 (CH<sub>3</sub>), 28.68, 30.39, 30.90 (S-CH<sub>2</sub>), 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<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (+ESI): m/z 579 (M)<sup>+</sup>, 579 (M); C<sub>34</sub>H<sub>39</sub>S<sub>3</sub>Cl (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<sub>f</sub> (Petrol Eteri): 0.75; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 2954 (C-H), 1611 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 244 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.15-2.31 (m, 18H,

CH<sub>3</sub>), 4.05-4.10 (m, 4H, SCH<sub>2</sub>), 6.71-6.78(m, 4H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 30.30 (CH<sub>3</sub>), 26.85, 31.31 (S-CH<sub>2</sub>), 102.47, 123.23, 126.24, 126.34, 134.45, 134.52, 134.64, 142.92 (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>, C<sub>butad</sub>), MS (+ESI): m/z 487 (M+H)<sup>+</sup>, 486 (M); C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> (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<sub>f</sub> (Petrol Eteri): 0.65; IR(KBr,cm<sup>-1</sup>): 3023 (C-H<sub>arom</sub>), 2146 (C≡C), 1592 (C=C); UV-Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 306, 234 nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.53 (s, 1H, >C=CH), 7.17-7.43(m, 4H, H<sub>Arom</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 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)<sup>+</sup>, 562 (M); C<sub>20</sub>H<sub>9</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> (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**) dimetilformamid 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, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>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 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 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 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) NMR spektrumu incelendiğinde metoksi grubu 3.57-3.68 ppm'de multipllet, vinil protonları  $\delta = 6.81$  ppm'de singlet göstermiştir. Sentezlenen bileşiğin FTIR spektroskopisinde aromatik hidrojenler 3063, 3001cm<sup>-1</sup> ve C-H grubu 2957, 2833 cm<sup>-1</sup> 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 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) NMR spektrumu incelendiğinde NO<sub>2</sub> grubunun etkisi ile aromatik hidrojenlerinin sola kaydığı görülmüştür.  $\delta = 7.53-8.12$  ppm'de multipllet olarak görülmüştür.

1,1,3,4,4,4-Hekzaklor-1-buten ve 7-merkpto-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 cm<sup>-1</sup> de görüldü. Yine <sup>1</sup>H NMR

(CDCl<sub>3</sub>) 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 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 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 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumu incelendiğinde flor grubunun etkisinin NO<sub>2</sub> kadar olmadığını  $\delta = 6.74-7.40$  ppm'de multipllet 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  $3071\text{cm}^{-1}$  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 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumu incelendiğinde vinil protonlarının  $\delta = 6.55-6.57$  ppm'de dublet, aromatik protonları ise  $\delta = 6.81-7.44$  ppm'de multipllet 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 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumu incelendiğinde NO<sub>2</sub> gruplarının etkisi neticesinde aromatik protonlar  $\delta = 7.19-8.20\text{ppm}$ '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-pentakis(4-nitrofenilsülfanil)-1,3-butadien (**13**) bileşiğinin FTIR spektroskopisinde aromatik hidrojenlerin verdiği gerilmenin  $3098\text{cm}^{-1}$  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-butilbenzentiyoil'ün reaksiyonundan elde edilen 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(3,4-dimetoksifenilsulfonil)-1,3-butadien **(14)** bileşiminin FTIR spektrumu incelendiğinde 3093, 3071  $\text{cm}^{-1}$  de aromatik gruba ait hidrojenlerin gerilmesi gözlemlendi 1958  $\text{cm}^{-1}$  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)** bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumu incelendiğinde lakton halkasındaki vinil hidrojeni  $\delta=6.18$  ppm'de singlet olarak görüldü. FTIR spektrumunda karbonil grubu 1723  $\text{cm}^{-1}$ '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)** bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 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)** bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumu incelendiğinde metoksi gruplarının protonları  $\delta=3.53-3.63$  ppm'de multipl 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-tersiyerbutilbenzentiyoil'ün reaksiyonundan elde edilen 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(4-t-bütilfenilsülfanil)-1,3-butadien **(18)** bileşiminin . FTIR spektrumunda aromatik hidrojenlerinin 3077, 3025  $\text{cm}^{-1}$ 'de tersiyer bütil gruplarındaki metillerde bulunan hidrojenlerin gerilmeleri ise 2962  $\text{cm}^{-1}$ '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)** bileşiminin 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-trimetilbenzentiyoil'ün reaksiyonundan elde edilen 2,3-diklor-1,1,4,4-tetrakis(2,4,6-trimetilfenilsülfanil)-1,3-butadien **(20)** bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumu incelendiğinde S- $\text{CH}_2$  grubu protonları  $\delta=3.97$  ppm'de görüldü.

1,1,2,3,4,4-Hekzaklor-1,3-butadien ve 4-brombenzentiyoil'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-florbenzentiyo'lün 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  $\text{cm}^{-1}$  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  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumu incelendiğinde S- $\text{CH}_2$  grubu protonları  $\delta=3.71-4.18$  ppm'de görüldü.

1,1,3,3,4,4-hekzaklor-1-buten ve 2,5-diklorbenzentiyo'lün 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  $3081\text{cm}^{-1}$  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  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumu incelendiğinde S- $\text{CH}_2$  grubu protonları  $\delta=3.51-3.97$  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  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumu incelendiğinde metil grupları  $\delta=2.15-2.31$  ppm'de multipl 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  $2142\text{cm}^{-1}$  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  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumu incelendiğinde S- $\text{CH}_2$  grubu protonları  $\delta=4.05-4.10$  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  $2146 \text{ cm}^{-1}$  de olduğu görüldü.

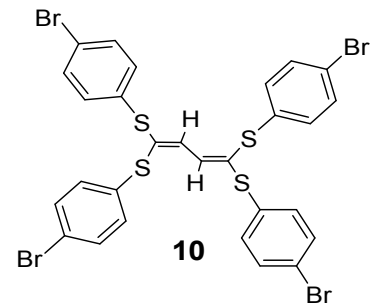
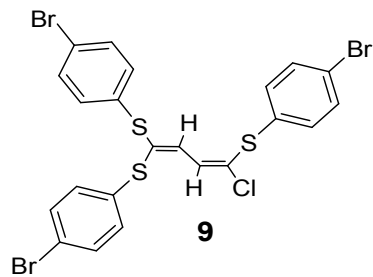
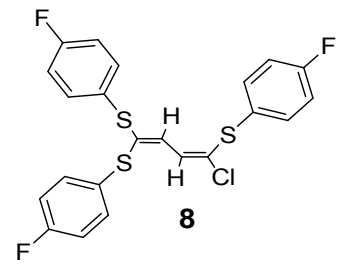
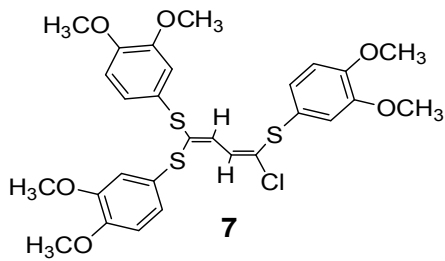
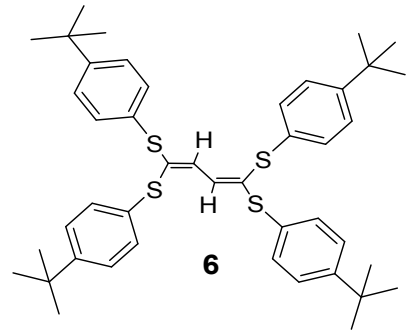
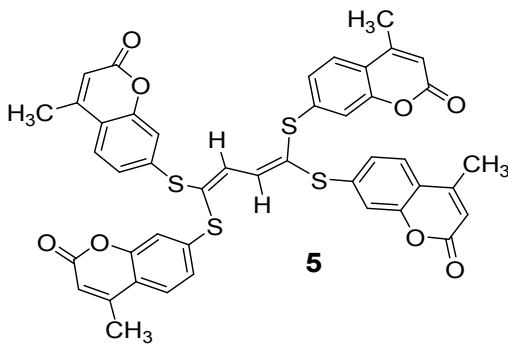
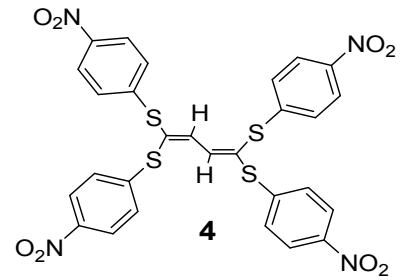
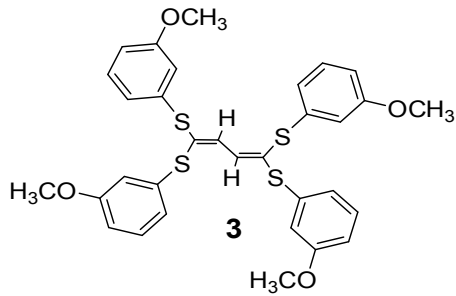
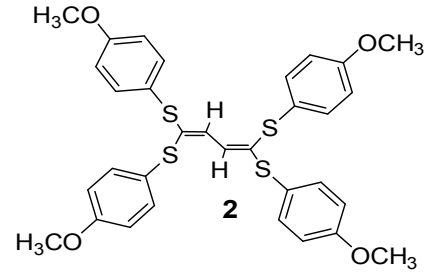
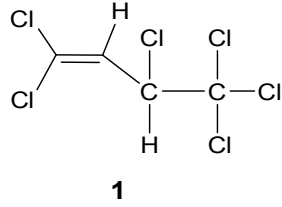
Yapılan denemelerde molce  $\frac{1}{4}$  oranında çalışma yapıldığında beklenen tetrakis ürünlerin yanında tris, di, mono ürünler de elde edildi bunun nedeni başlangıç maddelerinin saf olmaması reaksiyonlar sonucunda elde edilmiş olmasından kaynaklanmaktadır.

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.

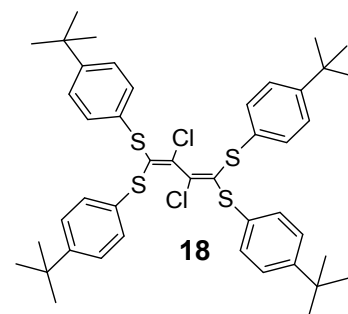
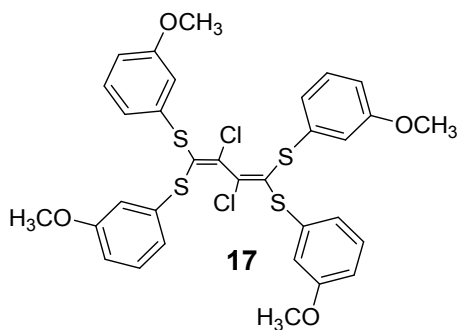
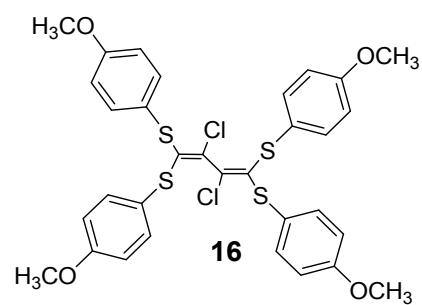
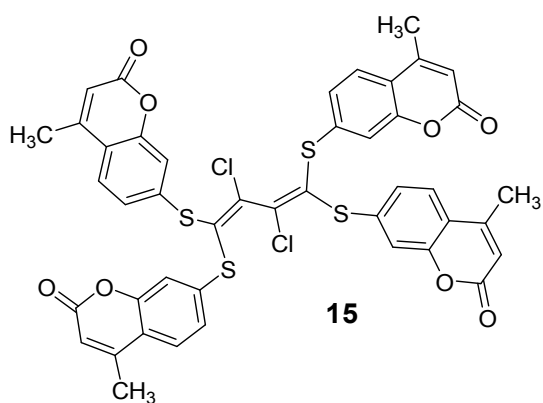
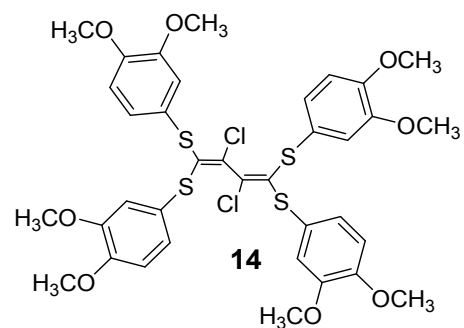
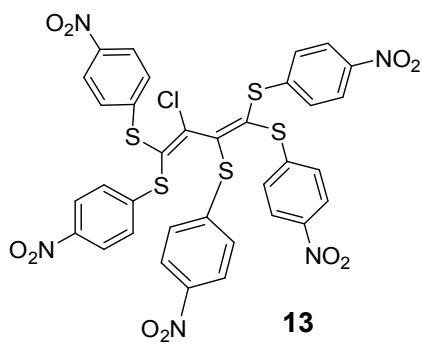
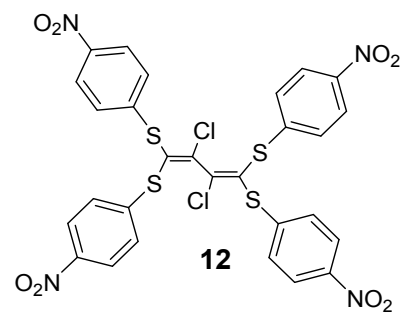
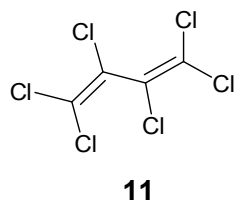
1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien'in **(11)** tiyoller ile yaptığı reaksiyon süstitüsyon reaksiyonudur.

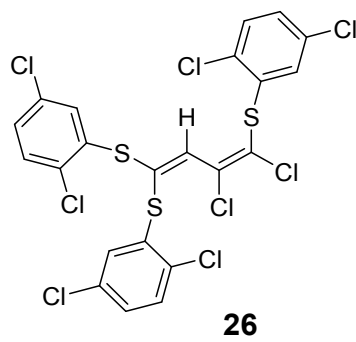
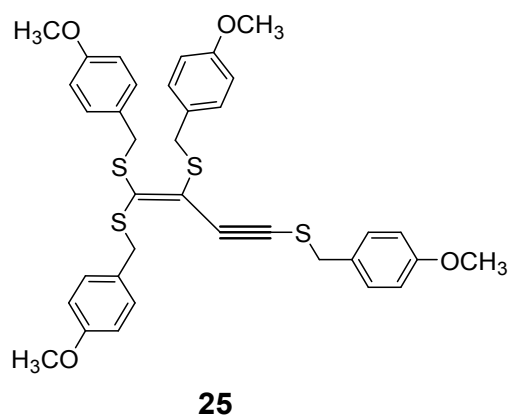
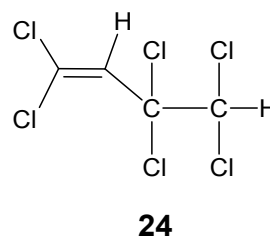
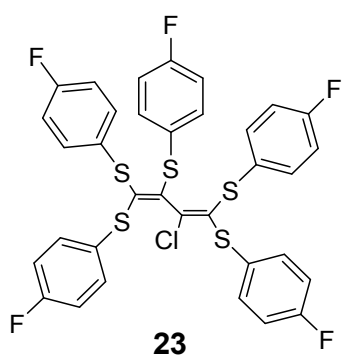
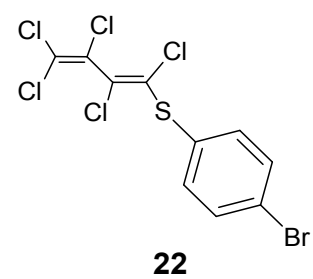
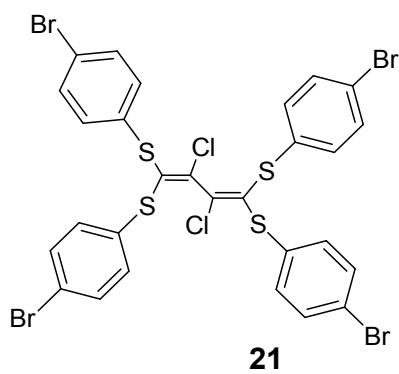
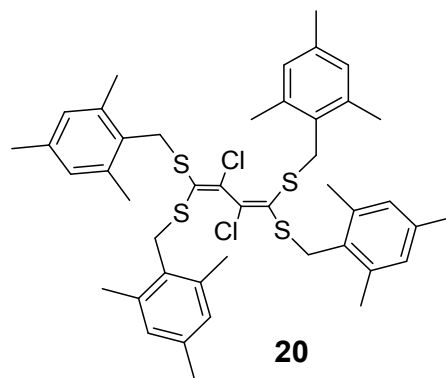
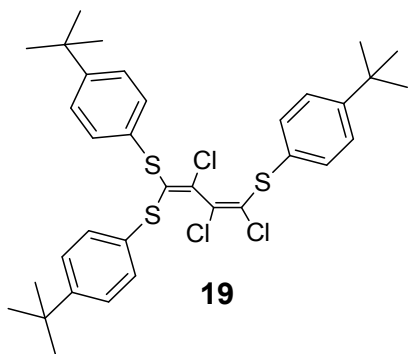
1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in **(24)** tiyoller ile yaptığı reaksiyon buten-in oluşumu ve onun süstitüstonu ile dien tiyosüstitüe ürünler erdiği ve yine buten-in oluşumu üzereinden butatrien araürünü üzereinden tekrar süstitüsyon ile buten-in bileşikleri oluştuğu öngörülmüştür.

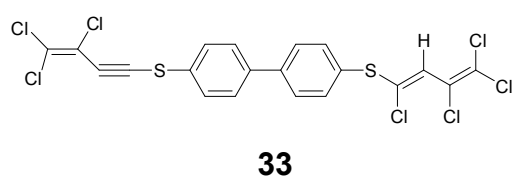
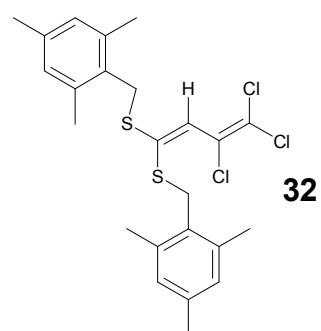
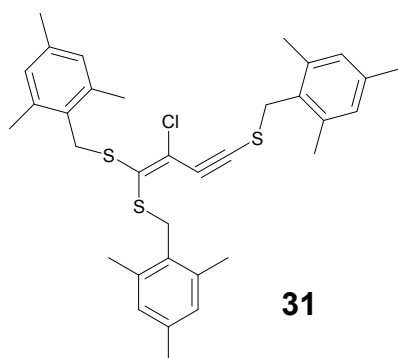
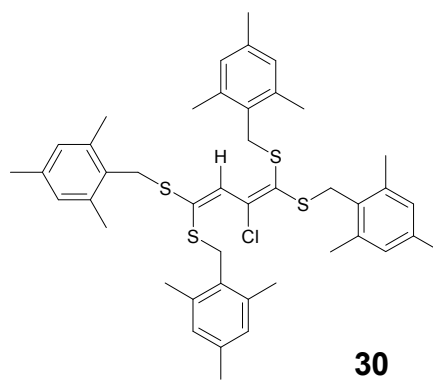
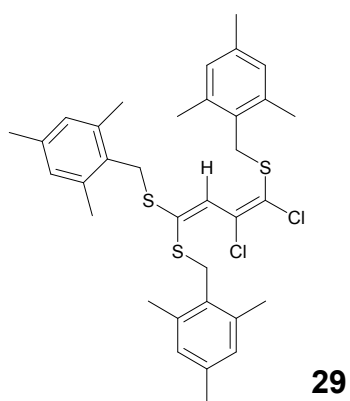
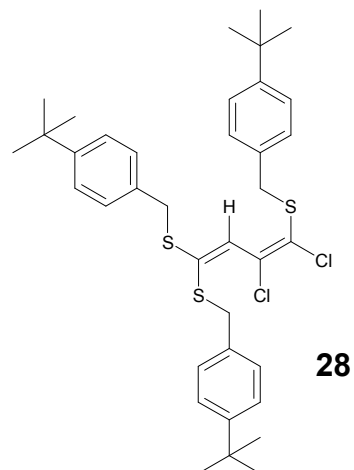
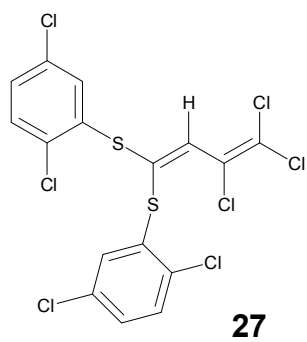
### 5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ :











## KAYNAKLAR

- GOMEZ-BENÍTEZ, V., BALDOVİNO-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.
- MATRAY-DEVOTİ, J., TRİGGLE, D.J. (Danışman Editör), 2006, *Cancer Drugs, Drugs The Straight Facts*, Chelsea House, New York, 0-7910-8554-6.
- N. SURYAKİRAN, P. PRABHAKAR, T. SRİKANTH REDDY, K. CHİNNI MAHESH, K. RAJESH AND Y. VENKATESWARLU, 2007, Chemoselective mono halogenation of  $\beta$ -keto-sulfones using potassium halide and hydrogen peroxide; synthesis of halomethyl sulfones and dihalomethyl sulfones, *Tetrahedron Letters*, 48, 877-881.
- 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 Chemistry, ISBN(online): 978-1-84755-137-5 ISBN(print):978-0-85404-499-3.
- VİCENTE, J., ABAD, J.A., LOPEZ-NİCOLÁS, R.M., 2008, Synthesis of molecular chains: phenylene thioether and sulfoxide oligomers, *Tetrahedron*, 64, 6281-6288.
- 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.
- RAPPOPORT, Z., 1997, *The Chemistry of Dienes and Polyenes, Volume 1*, SUBRAMANIAN, L. R., John Wiley & Sons, Ltd., England, 0-471-96512-X
- 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.
- İBİŞ, C., BAL, T., 2002, Neue thiosubstituierte butadien- und butenin verbindungen aus hexachlorbutenen und thiolen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 178, 431-438.
- 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.
- DEMBITSKY, V.M., MAOKA, T., 2007, Allenic and cumulenic 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<sub>7</sub> cumulene (Fc)<sub>2</sub>C=C=C=C=C=C(Fc)<sub>2</sub> via deprotonation of its conjugate acid [(Fc)<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H(Fc)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (Fc=ferrocenyl), *Journal of Organometallic Chemistry*, 622, 135–142
13. ROEDIG, A., İBIŞ, 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 -buteninen 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-H<sub>2</sub>O, *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.chemcool.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., CRAÏNE, 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., KOLDOBSKIĪ, 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 triisopropylsilylanethiolate: 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. Baskı, 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., HEİNRİCH, 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., LAİ, 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.LABAUDINIÈRE, 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  $\beta$ -alkoxyvinyl bromodiflormethyl 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-Ī., SHĪMĪZU, E., ATSUUMĪ, 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 $\beta$ -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(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-FeBr<sub>3</sub>, *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 FeCl<sub>3</sub>, *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 hexafluor-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. PÍ, J-H, HUANG, X., 2004,  $\gamma$ -Trimethylsilyl-substituted allylzirconcenes 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., XÍ, 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., MACNEIL, 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-yne and Buta-1,3-dienes, *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 (8), 2255-2260.

88. YOSHITAKA ARAKI AND TOSHİRO KONOİKE, 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. ROEDİG, A.; ZABY, G.; *Tetrahedron Lett.* 1977, 18, 1771-1772.
93. İBİŞ, C., 1987, Monobis(Aryl/Alkylthio)Butenyne and Bis(Aryl/Alkylthio)Butenyne, Bistris(Aryl/Alkylthio)Butadiene and Tris(Aryl/Alkylthio)Butadiene From Pentachlorobutadiene and Hexachlorobutene, *Liebigs Ann. Chem.*, 11. 1009-1011.
94. İBİŞ, C., AYLA SAHİNLER, S., 2008, The Synthesis and Spectral Investigation of New Thio-substituted Butadienes and Butenyne, *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., MİOSKOWSKI, 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., SUAOCIHIN, 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-Butadien-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., AYL A 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 eğitimine başladım. 2004 yılından beri İ.Ü İleri Analizler Laboratuvarı'nda ICP/MS ve AAS cihazlarının kullanımında görev almaktayım.