



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**POLİHALOBUTEN VE HALOBUTADİENLERİN
TİYOLLERLE REAKSİYONUNDAN YENİ
TİYOETERLERİN SENTEZİ**

**Araş. Gör. Sibel ŞAHİNLER AYLAYLA
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Cemil İBİŞ**

Haziran, 2009

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**POLİHALOBUTEN VE HALOBUTADİENLERİN
TİYOLLERLE REAKSİYONUNDAN YENİ
TİYOETERLERİN SENTEZİ**

Araş. Gör. Sibel ŞAHİNLER AYLAK
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

Danışman
Prof.Dr. Cemil İBİŞ

Haziran, 2009

İSTANBUL

Bu çalışma 17/07/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Cemil İBİŞ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Mustafa BULUT
Marmara Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. F. Serpil GÖKSEL
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Ahmet AKAR
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği'nin T 828 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

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 yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. F. Serpil GÖKSEL'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve manevi destekleriyle yanımda olan çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. N. Gülşah DENİZ, Araş. Gör. Ayşecik ŞAHİN, Araş. Gör. Funda ÖZKÖK, Araş. Gör. Hakan BAHAR, Araş. Gör. Neslihan BEYAZIT, Araş. Gör. Özlem ATASEVEN, Araş. Gör. Hatice YILDIRIM ve başta Selda TAŞDEMİR olmak üzere yardımlarını esirgemeyen İleri Analizler Laboratuvarı'ndaki tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ve hayatımın her safhasında beni cesaretlendirip güçlü kılan babam Saffet ŞAHİNLER, yetiştirdiği binlerce öğrenciyle birlikte benimde yoluma ışık olan annem Zehra ŞAHİNLER, biricik kardeşim F. Seray ŞAHİNLER, tezimin tamamlanma sürecinde verdiği destekle herşeyi daha güzel, daha olumlu kılan sevgili eşim Ali AYLA ve bu büyük ve güzel ailemin herbir ferdine sonsuz şükranlarımı sunarım.

Haziran, 2009

Sibel ŞAHİNLER AYLA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. KÜKÜRT ATOMU VE TİYOLLER	3
2.1.1. Kükürt Atomu Hakkında Genel Bilgiler	3
2.1.2. Tiyoller Hakkında Genel Bilgiler	7
2.1.3. Tiyollerin Sentez Yöntemleri	12
2.1.4. Tiyollerin Reaksiyonları	13
2.1.5. Tiyollerin Kullanım Alanları	19
2.2. DOYMAMIŞ KONJUGE SİSTEMLER	21
2.2.1. Doymamış Konjuge Sistemler Hakkında Genel Bilgiler	21
2.2.2. Dienlerin Sentez Yöntemleri	25
2.2.3. Dienlerin Reaksiyonları.....	25
2.2.4. Halojenli Dienler	30

2.2.5. Dienlerin Kullanım Alanları	31
2.3. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER.....	33
2.3.1. Trikloretilen.....	33
2.3.2. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten	34
2.3.3. 2 <i>H</i> -1,1,3,4-Tetraklor-4-brombutadien	35
2.3.4. 4-Flortiyofenol	35
2.3.5. 2-Hidroksitiyofenol	35
2.3.6. 4-Metoksitiyofenol.....	36
2.3.7. 7-Merkapto-4-Metil Kumarin.....	36
2.3.8. 2-Metilbenzentiyl.....	37
2.3.9. 2,4-Dimetilbenzentiyl	38
2.3.10. 2-Merkaptobenzotiazol	38
2.3.11. Pentaflortiyofenol.....	38
2.3.12. 2,2,2-Trifloretantiyl.....	39
2.3.13. 2-Merkaptobenzimidazol.....	39
2.3.14. 3,4-Dimetoksitiyofenol	39
2.3.15. Siklopentilmerkaptan	39
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	40
3.1. YENİ S-SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ	40
3.1.1 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 7-merkapto-4-metil kumarin'in reaksiyonu:	40
3.1.2. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2-merkaptofenol'ün reaksiyonu:	45
3.1.3. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2-metiltiyofenol'ün reaksiyonu:	50
3.1.4. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 4-flortiyofenol'ün reaksiyonu:.....	54
3.1.5. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 4-metoksitiyofenol'ün reaksiyonu:.....	58

3.1.6. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2,4-dimetiltiyofenol'ün Reaksiyonu:	62
3.1.7. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 3,4-dimetokstiyofenol'ün Reaksiyonu: .	65
3.1.8. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile Pentaflortiyofenol'ün Reaksiyonu:	68
3.1.9. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 7-merkapt-4-metil kumarin'in reaksiyonu:	72
3.1.10. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2-metiltiyofenol'ün reaksiyonu :	84
3.1.11. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2,4-dimetiltiyofenol'ün reaksiyonu:	88
3.1.12. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 3,4-dimetoksitiyofenol'ün reaksiyonu:	92
3.1.13. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2-merkaptobenzotiazol'ün reaksiyonu:.....	99
3.1.14. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2-merkaptobenzimidazol'ün reaksiyonu:	103
3.1.15. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2,2,2-trifloretiliyol'ün reaksiyonu :.....	107
3.1.16. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 3-merkapt-1-propanol'ün reaksiyonu:.....	114
3.1.17. 2H-1,1,3,4-tetraklor-4-brombutadien ile 7-merkapt-4-metil kumarin'in reaksiyonu :	117
3.1.18. 2H-1,1,3,4-tetraklor-4-brombutadien ile 2,4-dimetiltiyofenol'ün reaksiyonu :	122
3.1.19. 2H-1,1,3,4-tetraklor-4-brombutadien ile 2-merkaptobenzotiazol'ün reaksiyonu :	126
3.1.20. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile siklopentil merkaptan'ın reaksiyonu :.....	130
3.1.21. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile p-Nitrotiyofenol'ün Reaksiyonu:	137

4. BULGULAR..... 141

4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALET VE KİMYASALLAR..... 141

4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ 142

4.2.1. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten 142

4.2.2. 1,3-Di-H-Tetraklor-1,3-butadien	142
4.2.3. 1,1,3,4-Tetraklor-3,4-dibrom-1-buten	142
4.2.4. 2H-1,1,3,4-Tetraklor-4-brombutadien	142
4.3. ÇALIŞMA YÖNTEMLERİ	143
4.3.1. Genel çalışma metodu 1:.....	143
4.3.2. Genel çalışma metodu 2:.....	143
4.3.3. Genel çalışma metodu 3:.....	143
4.4. DENEMELER.....	144
4.4.1. 1. Deneme : 2-Klor-1,1,4,4-(7-merkapt-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (3).....	144
4.4.2. 2. Deneme : 2-Klor-1,1,4,4-(2-hidroksifeniltiyo)-1,3-butadien (4)	144
4.4.3. 3. Deneme : 2-Klor-1,1,4,4-(2-metilfeniltiyo)-1,3-butadien (5).....	145
4.4.4. 4. Deneme : 2-Kloro-1,4,4-(4-florofeniltiyo)-1,3-butadien (6)	145
4.4.5. 5. Deneme : 2-Klor-1,4,4,4-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (7)	146
4.4.6. 6. Deneme : 2-Klor-1,1,4,4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (8) :	146
4.4.7. 7. Deneme : 1,1,2,4-Tetraklor-4-(3,4-dimetoksifeniltiyo)-1,3-butadien (9).....	147
4.4.8. 8. Deneme : 2-Klor-1,1,4,4-(pentaflorfeniltiyo)-1,3-butadien (10).....	147
4.4.9. 9. Deneme : 1,1,2,4-Tetraklor-4-(7-merkapt-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (11), 1,2-Diklor-1,4,4-(7-merkapt-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (12) ve 1,1,2-Triklor-4-(7-merkapt-4-metil-kumarinil)-1-buten-3-in (13)	148
4.4.10. 10. Deneme : 1,1,2-Triklor-4-(2-metilfeniltiyo)-1-buten-3-in (14)	149
4.4.11. 11. Deneme : 1,1,2-Triklor-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (15)	150
4.4.12. 12. Deneme : 1,2-Diklor-1,4-(3,4-dimetoksifeniltiyo)-1-buten-3-in (16) ve 2-Klor-1,1,4-(3,4-dimetoksifeniltiyo)-1-buten-3-in (17)	150
4.4.13. 13. Deneme: 1,1,2,4-Tetraklor-4-(benzo-1,3-tiyazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (18).....	151
4.4.14. 14. Deneme : 1,1,2,4-Tetraklor-4-(benzo-1,3-imidazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (19).....	151

4.4.15. 15. <i>Deneme</i> : 2-Klor-1,1,4,4-(2,2,2-triflor-etil-sülfanil)-1,3-butadien (20) ve 2-Klor-1,1,3,4,4-(2,2,2-triflor-etil-sülfanil)-1,3-butadien (21)	152
4.4.16. 16. <i>Deneme</i> : 2-Klor-1,1,4,4-(1-propanol-3-sülfanil)-1-buten-3-in (22) .	153
4.4.17. 17. <i>Deneme</i> : 1-Brom-1,2-Diklor-4-(7-merkapt-4-metil-kumarinil)-1-buten-3-in (23)	153
4.4.18. 18. <i>Deneme</i> : 1-Brom-1,2-Diklor-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (24).....	154
4.4.19. 19. <i>Deneme</i> : 1-Brom-1,2-Diklor-4-(benzo-1,3-tiyazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (25).....	154
4.4.20. 20. <i>Deneme</i> : 1,1,2-Triklor-4,4-(siklopentil-sülfanil)-1,3-butadien (26) ve 1,1,2,4-(siklopentil-sülfanil)-1-buten-3-in (27).....	155
4.4.21. 21. <i>Deneme</i> : 1,1,3-Triklor-4,4-(4-nitrofeniltiyo)-1,3-butadien (28)	156
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	157
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ :	161
KAYNAKLAR.....	164
ÖZGEÇMİŞ.....	170

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Kükürt elementi kristali.....	3
Şekil 2.2: Kükürt atomlarının polimerizasyonu.....	5
Şekil 2.3: Lewisite gazı ve antidotu BAL.....	11
Şekil 2.4: 1,3 butadien bileşiğindeki bitişik p orbitalleri.....	23
Şekil 2.5: 1,3 butadien bileşiğinin bağ uzunlukları	23
Şekil 2.6: 1,3 butadien moleküler orbitali	24
Şekil 2.7: Konjuge dienlerin konformasyonu	24
Şekil 2.8: 1-buten ve 1,3 butadienin hidrojenlenme ısıları	24
Şekil 2.9: 1,3 butadiene elektrofilik katılmalar	26
Şekil 2.10: 1,2 ve 1,4 katılma ürünleri Reaksiyon koordinatı-Enerji diyagramı.....	26
Şekil 2.11: Alil radikali ve p orbitallerinin girişimi	27
Şekil 2.12: Alil kasyonu ve p orbitallerinin girişimi.....	29
Şekil 2.13: 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten'in sentezi	34
Şekil 2.14: 2H-1,1,3,4-tetrakloro-4-brombutadien 'in sentezi	35
Şekil 2.15: Kokuluot (<i>Anthoxanthum odoratum</i>)	36
Şekil 2.16: Pechman Reaksiyonuyla Kumarin sentezi	37
Şekil 3.1: 3 bileşiğinin FTIR Spektrumu	41
Şekil 3.2: 3 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	41
Şekil 3.3: 3 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	42
Şekil 3.4: 3 bileşiğinin MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	43
Şekil 3.5: 3 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki (a) ve DMF'teki (b) UV spektrumu.....	44
Şekil 3.6: 3 bileşiğinin kloroformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu	45
Şekil 3.7: 4 bileşiğinin FTIR spektrumu.....	46
Şekil 3.8: 4 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	46
Şekil 3.9: 4 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	47
Şekil 3.10: 4 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	48
Şekil 3.11: 4 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki (a) ve DMF'teki (b) UV spektrumu.....	49

Şekil 3.12: 5 bileşiğinin FTIR spektrumu	50
Şekil 3.13: 5 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.14: 5 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	51
Şekil 3.15: 5 bileşiğinin +ESI modundaki MS spektrumu	52
Şekil 3.16: 5 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki (a) ve DMF'teki (b) UV spektrumu.....	53
Şekil 3.17: 6 bileşiğinin FTIR spektrumu	54
Şekil 3.18: 6 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	55
Şekil 3.19: 6 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	55
Şekil 3.20: 6 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	56
Şekil 3.21: 6 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki (a) ve DMF'teki (b) UV spektrumu.....	57
Şekil 3.22: 7 bileşiğinin FTIR spektrumu	58
Şekil 3.23: 7 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	59
Şekil 3.24: 7 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	59
Şekil 3.25: 7 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	60
Şekil 3.26: 7 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki (a) ve DMF'teki (b) UV spektrumu.....	61
Şekil 3.27: 8 bileşiğinin FTIR spektrumu	62
Şekil 3.28: 8 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	63
Şekil 3.29: 8 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	64
Şekil 3.30: 8 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki (a) ve DMF'teki (b) UV spektrumu.....	65
Şekil 3.31: 9 bileşiğinin FTIR spektrumu	66
Şekil 3.32: 9 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	66
Şekil 3.33: 9 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	67
Şekil 3.35: 9 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	68
Şekil 3.36: 10 bileşiğinin FTIR spektrumu	69
Şekil 3.37: 10 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	69
Şekil 3.38: 10 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	70
Şekil 3.39: 10 bileşiğinin ¹⁹ F NMR spektrumu	70
Şekil 3.40: 10 bileşiğinin -ESI modundaki Full MS spektrumu.....	71
Şekil 3.41: 10 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	71
Şekil 3.42: 11 bileşiğinin FTIR spektrumu	73
Şekil 3.43: 11 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	73
Şekil 3.44: 11 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	74
Şekil 3.45: 11 bileşiğinin +ESI modundaki kütle spektrumu	75

Şekil 3.46: 11 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	75
Şekil 3.47: 11 bileşiğinin kloroformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu	76
Şekil 3.48: 12 bileşiğinin FTIR spektrumu	76
Şekil 3.49: 12 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	77
Şekil 3.50: 12 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	78
Şekil 3.51: 12 bileşiğinin +ESI modundaki kütle spektrumu	78
Şekil 3.52: 12 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	79
Şekil 3.53: 12 bileşiğinin kloroformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu	79
Şekil 3.54: 13 bileşiğinin FTIR spektrumu	80
Şekil 3.55: 13 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	80
Şekil 3.56: 13 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	81
Şekil 3.57: 13 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	82
Şekil 3.58: 13 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki (a) ve DMF'teki (b) UV spektrumu.....	83
Şekil 3.59: 13 bileşiğinin kloroformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu	84
Şekil 3.60: 14 bileşiğinin FTIR spektrumu	85
Şekil 3.61: 14 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	85
Şekil 3.62: 14 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	86
Şekil 3.63: 14 bileşiğinin +APCI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	87
Şekil 3.64: 14 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	88
Şekil 3.65: 15 bileşiğinin FTIR spektrumu	89
Şekil 3.66: 15 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	89
Şekil 3.67: 15 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	90
Şekil 3.68: 15 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	91
Şekil 3.69: 15 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	92
Şekil 3.70: 16 bileşiğinin FTIR spektrumu	93
Şekil 3.71: 16 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	93
Şekil 3.72: 16 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	94
Şekil 3.73: 16 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	95
Şekil 3.74: 16 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	96
Şekil 3.75: 17 bileşiğinin FTIR spektrumu	96
Şekil 3.76: 17 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	97
Şekil 3.77: 17 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	98
Şekil 3.78: 17 bileşiğinin +ESI modundaki kütle spektrumu	98

Şekil 3.79: 17 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	99
Şekil 3.80: 18 bileşiğinin FTIR spektrumu	100
Şekil 3.81: 18 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	100
Şekil 3.82: 18 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	101
Şekil 3.83: 18 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	102
Şekil 3.84: 18 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	103
Şekil 3.85: 19 bileşiğinin FTIR spektrumu	104
Şekil 3.86: 19 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	104
Şekil 3.87: 19 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	105
Şekil 3.88: 19 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	106
Şekil 3.89: 19 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	107
Şekil 3.90: 20 bileşiğinin FTIR spektrumu	108
Şekil 3.91: 20 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	108
Şekil 3.92: 20 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	109
Şekil 3.93: 20 bileşiğinin ¹⁹ F NMR spektrumu	109
Şekil 3.94: 20 bileşiğinin -ESI modundaki MS spektrumu	110
Şekil 3.95: 20 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	110
Şekil 3.96: 21 bileşiğinin FTIR spektrumu	111
Şekil 3.97: 21 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	111
Şekil 3.98: 21 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	112
Şekil 3.99: 21 bileşiğinin ¹⁹ F NMR spektrumu	112
Şekil 3.100: 21 bileşiğinin -ESI modundaki MS spektrumu	113
Şekil 3.101: 21 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	113
Şekil 3.102: 22 bileşiğinin FTIR spektrumu	114
Şekil 3.103: 22 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	115
Şekil 3.104: 22 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	116
Şekil 3.105: 22 bileşiğinin +ESI modundaki MS spektrumu	116
Şekil 3.106: 22 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	117
Şekil 3.107: 23 bileşiğinin FTIR spektrumu	118
Şekil 3.108: 23 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	119
Şekil 3.109: 23 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	119
Şekil 3.110: 23 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	120
Şekil 3.111: 23 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	121

Şekil 3.112: 23 bileşiğinin kloroformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu	121
Şekil 3.113: 24 bileşiğinin FTIR spektrumu	122
Şekil 3.114: 24 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	123
Şekil 3.115: 24 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	124
Şekil 3.116: 24 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	125
Şekil 3.117: 24 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	126
Şekil 3.118: 25 bileşiğinin FTIR spektrumu	127
Şekil 3.119: 25 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	127
Şekil 3.120: 25 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	128
Şekil 3.121: 25 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	129
Şekil 3.122: 25 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	130
Şekil 3.123: 26 bileşiğinin FTIR spektrumu	131
Şekil 3.124: 26 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	131
Şekil 3.125: 26 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	132
Şekil 3.126: 26 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	133
Şekil 3.127: 26 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	134
Şekil 3.128: 27 bileşiğinin FTIR spektrumu	134
Şekil 3.129: 27 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	135
Şekil 3.130: 27 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	135
Şekil 3.131: 27 bileşiğinin +ESI modundaki kütle spektrumu.....	136
Şekil 3.132: 27 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	136
Şekil 3.133: 28 bileşiğinin FTIR spektrumu	137
Şekil 3.134: 28 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	138
Şekil 3.135: 28 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	138
Şekil 3.136: 28 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	139
Şekil 3.137: 28 bileşiğinin CHCl ₃ 'teki UV spektrumu	140

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 : Oksijen bileşikleri ve sülfür analogları.....	4
Tablo 2.2 : Kükürt içeren gruplar ve oksidasyon basamakları.....	8
Tablo 2.3 : Bazı Önemli Tiyollerin Fiziksel Özellikleri	10
Tablo 2.4 : Bazı Tiyollerin Suda ve 1N NaOH Çözeltisindeki çözünürlükleri (g/l).....	11
Tablo 2.5 : Dienlerin artan kararlılık sırası	22

ÖZET

POLİHALOBUTEN VE HALOBUTADİENLERİN TİYOLLERLE REAKSİYONUNDAN YENİ TİYOETERLERİN SENTEZİ

Bu çalışmanın ilk aşamasında Trikloroetilenin dibenzoilperoksit varlığında serbest radikaller üzerinden yürüyen dimerizasyonu sonucu 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1) bileşiği elde edildi. Bu bileşikten çıkarak diğer başlangıç maddesi 2*H*-1,1,3,4-tetraklor-4-brombutadien (2) sentezlendi. Çalışmanın ikinci aşamasında (1) ve (2) bileşikleri başlangıç maddesi olarak kullanıldı ve bilinmeyen yeni –S süstitüe bileşikleri elde edildi.

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1) başlangıç maddesiyle dipolar aprotik çözücü varlığında 7-merkapt-4-metil kumarin, 2-merkaptofenol, 2-metiltiyofenol, 4-flortiyofenol, 4-metoksitiyofenol, 2,4-dimetiltiyofenol, 3,4-dimetoksitiyofenol, pentaflortiyofenol ve p-nitrotiyofenol reaksiyona sokuldu. Reaksiyonlar sonucunda sırasıyla 2-Klor-1,1,4,4-(7-merkapt-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (3), 2-Klor-1,1,4,4-(2-hidroksifeniltiy-1,3-butadien (4), 2-Klor-1,1,4,4-(2-metilfeniltiy-1,3-butadien (5), 2-Klor-1,1,4,4-(4-florofeniltiy-1,3-butadien (6), 2-Klor-1,1,4,4-(4-metoksifeniltiy-1,3-butadien (7), 2-Klor-1,1,4,4-(2,4-dimetilfeniltiy-1,3-butadien (8), 1,1,2,4-Tetraklor-4-(3,4-dimetoksifeniltiy-1,3-butadien (9), 2-Klor-1,1,4,4-(pentaflorfeniltiy-1,3-butadien (10) ve 1,1,3-Triklor-4,4-(4-nitrofeniltiy-1,3-butadien (28) bileşikleri sentezlendi.

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1) başlangıç maddesiyle protik çözücü varlığında 7-merkapt-4-metil kumarin, 2-metiltiyofenol, 2,4-dimetiltiyofenol, 3,4-dimetoksitiyofenol, 2-merkaptobenzotiazol, 2-merkaptobenzimidazol, 2,2,2-trifloretiliyol, 3-merkapt-1-propanol ve siklopentil merkaptan reaksiyona sokuldu. Reaksiyonlar sonucunda sırasıyla 1,1,2,4-Tetraklor-4-(7-merkapt-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (11), 1,2-Diklor-1,1,4,4-(7-merkapt-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (12) ve 1,1,2-Triklor-4-(7-merkapt-4-metil-kumarinil)-1-buten-3-in (13), 1,1,2-Triklor-4-(2-metilfeniltiy-1-buten-3-in (14), 1,1,2-Triklor-4-(2,4-dimetilfeniltiy-1-buten-3-in (15), 1,2-Diklor-1,1,4,4-(3,4-dimetoksifeniltiy-1-buten-3-in (16) ve 2-Klor-1,1,4,4-(3,4-dimetoksifeniltiy-1-buten-3-in (17), 1,1,2,4-Tetraklor-4-(benzo-1,3-tiyazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (18), 1,1,2,4-Tetraklor-4-(benzo-1,3-imidazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (19), 2-Klor-1,1,4,4-(2,2,2-triflor-etil-sülfanil)-1,3-butadien (20), 2-Klor-1,1,3,4,4-(2,2,2-triflor-etil-sülfanil)-1,3-butadien (21), 2-Klor-1,1,4,4-(1-propanol-3-sülfanil)-1-buten-3-in (22), 1,1,2-Triklor-4,4-(siklopentil-sülfanil)-1,3-butadien (26), 1,1,2,4-(siklopentil-sülfanil)-1-buten-3-in (27) bileşikleri elde edildi.

2*H*-1,1,3,4-tetraklor-4-brombutadien (**2**) başlangıç maddesiyle protik çözücü varlığında 7-merkapt-4-metil kumarin, 2,4-dimetiltiyofenol ve 2-merkaptobenzotiazol bileşikleri reaksiyona sokuldu. Reaksiyonlar sonucunda 1-Brom-1,2-Diklor-4-(7-merkapt-4-metil-kumarinil)-1-buten-3-in (**23**), 1-Brom-1,2-Diklor-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (**24**) ve 1-Brom-1,2-Diklor-4-(benzo-1,3-tiyazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (**25**) bileşikleri elde edildi.

Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları mikroanaliz, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR, MS, UV-Vis ve floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

SUMMARY

“SYNTHESIS OF NEW THIOETHERS FROM THE REACTION OF POLYHALOBUTENE AND HALOBUTHADIENES WITH THIOLS”

In this work, firstly 1,1,3,3,4,4-hexachloro-1-butene (**1**) compound was synthesized from the trichloroethylene's free radical dimerization with dibenzoylperoxide. 2*H*-1,1,3,4-tetrachloro-4-bromobutadiene (**2**) was synthesized from compound (**1**). In the second part of this study (**1**) and (**2**) were used as starting materials and new unknown -S substitue compounds were synthesized.

2-Chloro-1,1,4,4-(7-mercapto-4-methyl-coumarinyl)-1,3-butadiene (**3**), 2-Chloro-1,1,4,4-(2-hydroxyphenylthio)-1,3-butadiene (**4**), 2-Chloro-1,1,4,4-(2-methylphenylthio)-1,3-butadiene (**5**), 2-Chloro-1,4,4-(4-phlorophenilthio)-1,3-butadiene (**6**), 2-Chloro-1,4,4-(4-methoxyphenilthio)1,3-butadiene (**7**), 2-Chloro-1,1,4,4-(2,4-dimethylphenilthio)-1,3-butadiene (**8**), 1,1,2,4-Tetrachloro-4-(3,4-dimethoxyphenilthio)-1,3-butadiene (**9**), 2-Chloro-1,1,4,4-(pentfluorophenilthio)-1,3-butadiene (**10**) and 1,1,3-Trichloro-4,4-(4-nitrophenilthio)-1,3-butadiene (**28**) compounds were synthesized from the reaction of 1,1,3,3,4,4-hexachloro-1-butene (**1**) with 7-mercapto-4-methyl coumarin, 2-mercaptophenol, 2-methylthiophenol, 4-fluorothiophenol, 4-methoxythiophenol, 2,4-dimethylthiophenol, 3,4-dimethoxythiophenol, pentafluorothiophenol and p-nitrothiophenol in the presence of dipolar aprotic solvent.

In the same way, 1,1,2,4-Tetrachloro-4-(7-mercapto-4-methyl-coumarinyl)-1,3-butadiene (**11**), 1,2-Dichloro-1,4,4-(7-mercapto-4-methyl-coumarinyl)-1,3-butadiene (**12**), 1,1,2-Trichloro-4-(7-mercapto-4-methyl-coumarinyl)-1-butene-3-yne (**13**), 1,1,2-Trichloro-4-(2-methylphenilthio)-1-butene-3-yne (**14**), 1,1,2-Trichloro-4-(2,4-dimethylphenilthio)-1-butene-3-yne (**15**), 1,2-Dichloro-1,4-(3,4-dimethoxyphenilthio)-1-butene-3-yne (**16**), 2-Chloro-1,1,4-(3,4-dimethoxyphenilthio)-1-butene-3-yne (**17**), 1,1,2,4-Tetracloro-4-benzo-1,3-thiazolyl-(2)-thio)-1,3-butadiene (**18**), 1,1,2,4-Tetracloro-4-benzo-1,3-imidazolyl-(2)-thio)-1,3-butadiene (**19**), 2-Chloro-1,1,4,4-(2,2,2-trifluoro-ethyl-sulphanyl)-1,3-butadiene (**20**), 2-Chloro-1,1,3,4,4-(2,2,2-triphloro-ethyl-sulphanyl)-1,3-butadiene (**21**), 2-Chloro-1,1,4,4-(1-propanol-3-sulphanyl-1-butene-3-yne (**22**), 1,1,2-Trichloro-4,4-(cyclopentyl-sulphanyl)-1,3-butadiene (**26**) and 1,1,2,4-(cyclopentyl-sulphanyl)-1-butene-3-yne (**27**) compounds were synthesized from the reaction of starting material 1,1,3,3,4,4-hexachloro-1-butene (**1**) with 7-mercapto-4-methyl coumarin, 2-methylthiophenol, 2,4-dimethylthiophenol, 3,4-dimethoxythiophenol, 2-mercaptobenzothiazole, 2-mercaptobenzimidazole, 2,2,2-

trifluoroethanethiol, 3-mercapto-1-propanol and cyclopentyl mercaptan in the presence of protic solvent.

1-Bromo-1,2-Dichloro-4-(7-mercapto-4-methyl-coumarinyl)-1-butene-3-yne (**23**), 1-Bromo-1,2-Dichloro-4-(2,4-dimethylphenylthio)-1-butene-3-yne (**24**) and 1-Bromo-1,2-Dichloro-4-(benzo-1,3-thiazolyl-(2)-thio)-1,3-butadiene (**25**) compounds were synthesized from the reaction of starting material 2*H*-1,1,3,4-tetrachloro-4-bromobutadiene (**2**) with 7-mercapto-4-methyl coumarin, 2,4-dimethylthiophenol and 2-mercaptobenzothiazol compounds in the presence of protic solvent.

The structures of these newly synthesized compounds were characterized by using microanalyses, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR, MS, UV-Vis and fluorescence spectroscopy.

1. GİRİŞ

Bazlık gücü az olan ($pK_a = 7$) -SH grubu -OH grubundan daha güçlü bir nükleofildir ve proton gevşekliği daha fazladır. Bu durum tiyollerin halojenli organik bileşiklerle reaksiyonunu kolaylaştırır. Son yıllarda tiyosüstitüe bileşiklerinin sentezi oldukça artmıştır.[1-3] Polihalojenli butadien bileşikleri de içerdikleri butadienil iskeletinden ötürü -S, -O, -N, -O,S, -N,S, gibi nükleofillerle süstitüe butadien bileşikleri verirler.[4-5] Tiyollerin heksaklorbuten, pentaklor- ve perklor- 1,3- dienlerle reaksiyonlarından reaksiyon ortamına göre bis-, tris-, tetrakis(tiyo) süstitüe dien, trien ve butenin yapısındaki bileşikler meydana gelir. [6-14]

Tetrakis(tiyo)süstitüe butadien bileşiklerinin fungusit (mantar öldürücü), insektisit (böcek öldürücü), nematosit (kurt öldürücü) ve herbisit gibi biyolojik aktivite özelliği gösterdiği USA patentinden bilinmektedir. [15] Ayrıca kükürt içeren moleküller, özellikle aril tiyoller potansiyel radikal yakalayıcıdır ve metal atomlarıyla güçlü bağ yaparlar. Biyolojik sistemlerdeki redoks mekanizmalarında anahtar rol oynarlar. [16-18] Tiyoeesterleri de açıl koenzim A ve S-Asetildihidrolipolik asit olarak biyolojik sistemlerde yer alırlar. Biyokimyada önemli tiyol esterlerinden biri de Asetil-koenzim A, CoA-SH'dır. Bu anlamda tiyol içeren yeni bileşiklerin sentezi farmakolojik açıdan önemlidir.

Çalışmalarımızda kullandığımız kumarin ise ilk defa VOGEL tarafından 1820 yılında tonka baklası (Semen tonka) adı verilen "Coumarouna odorata" isimli ağactan izole edilmiştir. Uçucu yağlarda, yiyeceklere hoş tat ve koku vermek için kullanılan bazı bitkilerde kumarin bulunmaktadır. Kumarin aroması, fındık ve vanilya çekirdeği kokulu tatlı bir aromadır. [19] Kumarin ve türevleri göstermiş oldukları önemli farmakolojik özelliklerden ötürü son yıllarda kimyacıların dikkatini çekmiştir. Bazı 4-fenilkumarin türevlerinin güçlü anti-hepatit C aktivitesi gösterdiği bilinmektedir. Kumarin ve türevlerinin önemli biyolojik özellikleri ise antikoagulant, antibakteriyel, antimikrobiyel, anti-HIV ve anti kanser olarak sıralanabilir. [20, 22] Ayrıca 7-hidroksi

ve 7-aminokumarin ve türevleri lazer boyalarında kullanılmaktadır.[23] Floresans özelliklerinden ise nükleosidlerin tayininde ve enzimlerin biyokimyasal uygulamalarında yararlanılmaktadır. [24, 25] Çalışmalarımızda kullandığımız bir diğer önemli tiyol bileşiği olan Merkaptobenzotiazoller ise antibakteriyel, antiviral ve antispazmodik özellikler göstermektedir. [26, 27]

Bu çalışmadaki amacımız, polihalobuten ve halobutadien başlangıç maddelerinin –S nükleofilleri ile reaksiyonlarından bilinmeyen yeni –S süstitüte butadien ve butenin yapısındaki bileşiklerin sentezlenmesidir. Çalışmanın ilk aşamasında 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (**1**) ve 2*H*-1,1,3,4-tetraklor-4-brombutadien (**2**) başlangıç maddeleri sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşiklerin farklı reaksiyon ortamlarında –S nüleofillerle olan reaksiyonları incelenmiştir. Elde edilen yeni bileşikler kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Sentezlenen özgün bileşiklerin yapıları; mikro analiz, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, UV-Vis ve floresans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen yeni bileşiklerin literatür verileri doğrultusunda biyolojik aktivite özelliği göstereceği ve organik kimya literatürüne katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KÜKÜRT ATOMU VE TİYOLLER

2.1.1. Kükürt Atomu Hakkında Genel Bilgiler

Kükürt, atom numarası 16 olan “S” sembolü ile gösterilen limon sarısı renğinde bir ametaldir. Doğada yaygın olarak bulunan bir elementtir. Yer kürenin % 0,06'sını oluşturur. En önemli kükürt yataklarının yer aldığı Sicilya, Louisiana ve Japonya'daki eski volkanların yakınında, alçı taşı ya da kireç taşı katmanları arasında doğal halde bulunur. 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 sülfid olarak bulunur. Yaşam için vazgeçilmez bir elementtir. Pekçok aminoasidin yapısında bulunur.

Kükürdün kimyasal bir element olduğu 1777'de Lavoisier tarafından ortaya atılmış, 1810'a doğru Gay Lussac ile Thenard tarafından deneysel olarak doğrulanmıştır.

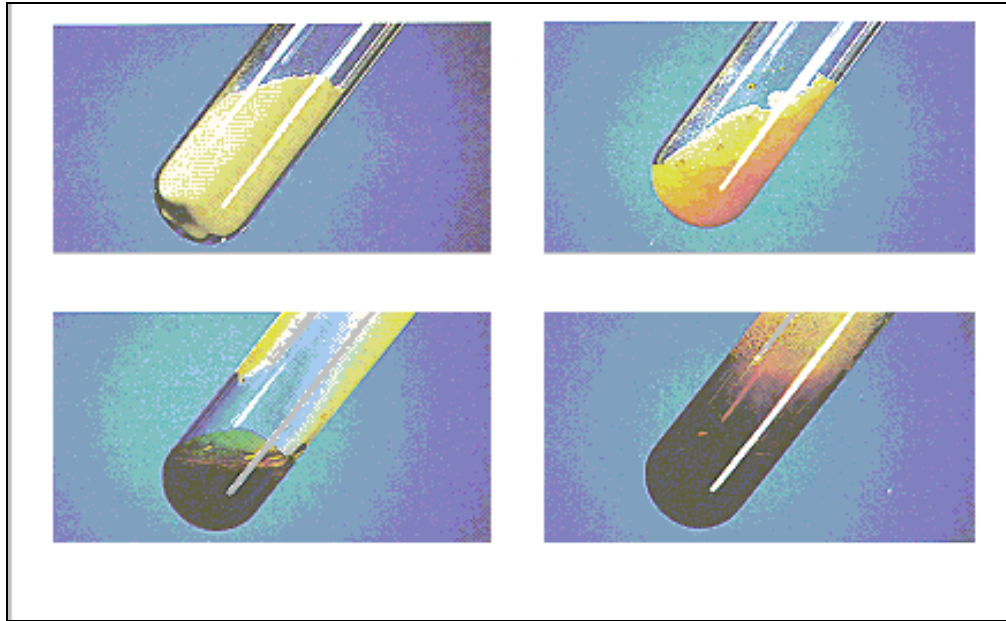


Şekil 2.1: Kükürt elementi kristali

Kükürt tatsız, kokusuz bir katıdır, ısı ve elektriği iyi iletmez . Ticari kullanımı daha çok gübre üretiminde olmakla birlikte barut, kibrit, böcek ve mantar öldürücü olarak da kullanılır. Suda çözünmez. Kükürt, periyodik tabloda oksijenin altında bulunduğu için elektronik konfigürasyonu oksijeninkine benzer. Böylece kükürt, oksijenin bulunduğu pek çok moleküle analog olan bileşikler oluşturabilir.

oluşturamadığından elementel kükürt çoğunlukla siklik “S₈” molekülünden oluşur. Burada iki komşu atom bir tek bağı oluşturacak şekilde oktetlerini tamamlarlar. S₈ molekülü birden fazla kristal şeklinde bulunabilir. En kararlı formu volkan yakınlarından bulunan ortorombik kristal şeklindedir. Eğer bu kristal eriyene kadar ısıtılıp tekrar soğutulursa S₈ molekülünün monoklinik kristalinden oluşan allotrop kükürt şekli açığa çıkar. Bu monoklinik kristal zaman içerisinde kendini daha stabil olan ortorombik yapıya transfer eder.

Sıcak suya bir parça kükürt atıldığında hafif çatırtılar çıkar. Isıtıldığında 119.25°C de sarı viskoz bir likit verecek şekilde erir. Bu likit 159°C’ye ısıtılırsa koyu kırmızı bir kütleye dönüşür. Bu kütle viskozitesi erimiş sülfüründen 2000 kat daha fazladır. Çünkü burada S₈ molekülü açılır ve 100.000 kükürt atomundan daha fazla kükürt atomlarının polimerleşmesiyle uzun zincirler meydana gelir. 220°C’ye doğru kararır ve akışkanlığını yitirir.



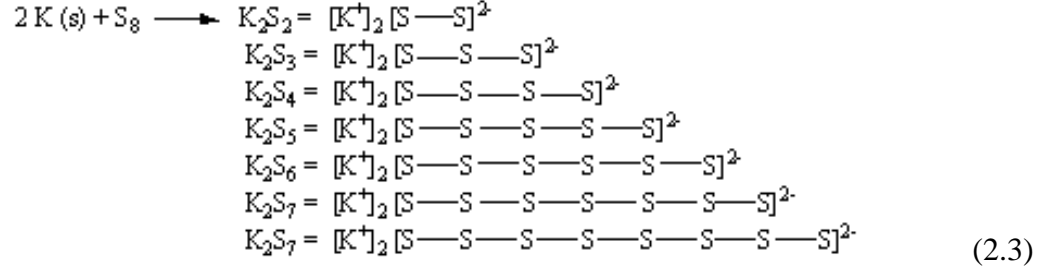
Şekil 2.2: Kükürt atomlarının polimerizasyonu

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

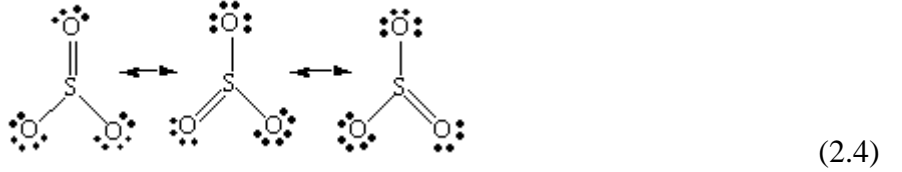
Kükürt aktif bir metalle reaksiyona girdiğinde sülfid iyonu (S^{2-}) oluşur.



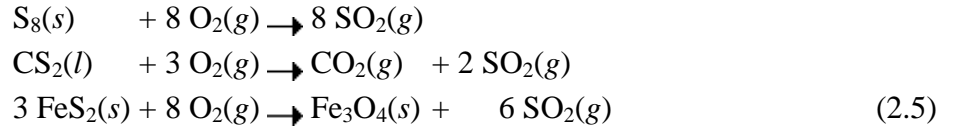
Bunun haricinde farklı kükürt atomu içeren -2 değerlikli polisülfid iyonları da oluşur.



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



Pratikte kükürtün ya da kükürt bileşiklerinin yanması SO_2 verir.



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



Pratikte ise bu çok elverişli bir yöntem değildir. Gereklikçe reaksiyon ortamına su ilave edilir. Bunun amacı çözelti konsantrasyonunu ağırlıkça %96-98 H_2SO_4 aralığında tutmaktır. Sülfirik asit önemli bir endüstriyel kimyasaldır. Her ne kadar hala tartışılrsa da bir ülkenin yaşam standartlarının belirlenmesinde H_2SO_4 tüketiminin miktarının önemli olduğu düşünülmektedir. Yıllık üretilen H_2SO_4 ün %50'den fazlası suni gübre

üretiminde kullanılır. Geri kalanları ise kağıt, sentetik ip ve tekstilleri, insektisitler, deterjanlar, katkı maddeleri, boyalar, ilaçlar, antifriz, sentetik kauçuk, matbaa kimyasalları, fotoğraf filmleri, otomobil pilleri, magnezyum, Al, Fe ve çelik üretimine kullanılır.

Kükürdün birçok kullanım alanı vardır. Ham kükürdün büyük bölümü, kükürt dioksit gazı, sülfürik asit, karbon sülfür, tiyosülfat üretiminde kullanılır. Arı kükürt, kara barut ve havai fişeklerin bileşimine girer. Kükürten ayrıca kibrit yapımında, kauçuğun kükürtlenmesinde, ebonit üretiminde yararlanır. Ayrıca bazı deri hastalıklarının tedavisinde kullanılan pomat ve şampuanların hazırlanmasında kükürten 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.

2.1.2. Tiyoller Hakkında Genel Bilgiler

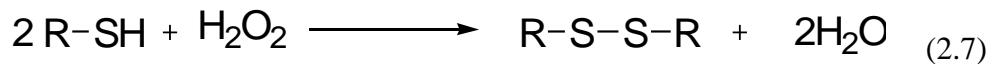
Periyodik sistemde oksijenin altında bulunan kükürt, oksijenli bileşiklere eşlenik bileşikler oluştururlar. Bu bileşikler, oksijenli bileşiklerin oksijen atomları yerine -2 değerlikli kükürt atomunun geçmesiyle oluşurlar ve “tiyo” bileşikleri olarak adlandırılırlar. H_2S 'den türemiş gibi kabul edilirler. İlk defa W.C.Zeise tarafından 1832 yılında sentezlenmişlerdir.[11,28] Civaoksit'le kristal civa bileşikleri vermelerinden Latince civa yakalayan anlamına gelen “mercurium captans” yani “merkaptanlar” olarak da bilinirler.[29] Genel formülleri R-SH'dır. R grubu aromatik (Ar-SH) tiyofenoller olarak adlandırılırlar. Kükürt ve oksijen atomları periyodik tabloda aynı grupta (VI. Grup) bulunmalarına rağmen oksijen insan hayatı için gerekli olan renksiz bir gaz, kükürt ise sarı renkli katı bir elementtir. Aynı şekilde su molekülü hayati önem taşıyan bir likitken, hidrojen sülfür ölümcül ve zehirli bir gazdır.[30]

Tablo 2.2 : Kükürt içeren gruplar ve oksidasyon basamakları

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

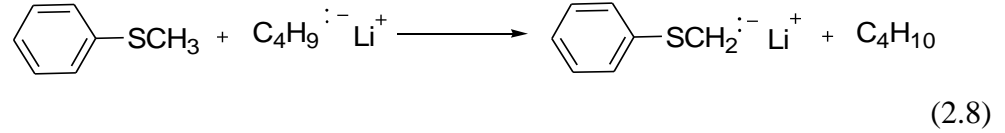
Benzer kükürt ve oksijen bileşiklerinin kokuları bir tarafa kimyasal özellikleri de farklılıklar gösterirler. Bu farklılıklar geniş ölçüde kükürt bileşiklerinin aşağıdaki özelliklerinden kaynaklanır.

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



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

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



Anizol ise benzer tepkimeyi vermez. Yukarıdaki tepkimelerde oluşan anyonlar sentetik amaçlı kullanılırlar. Örneğin bunlar epoksitlerin sentezinde kullanılabilirler. [31]

Merkaptanlar, kükürt atomunun değerliğine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar.

1. Sülfür(II) Bileşikleri :

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

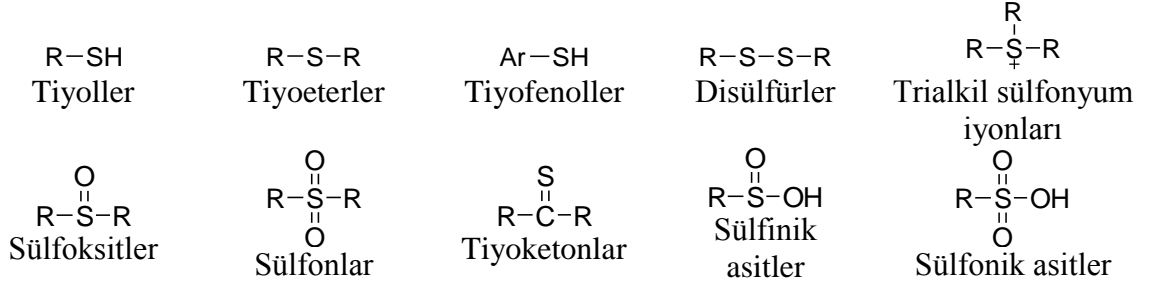
2. Sülfür(IV) Bileşikleri :

- Sülfoksit ve türevleri : RS(O)R; Dimetil Sülfoksit
- Sülfenik asit ve türevleri: RS(O)OH, RS(O)X; Benzen sülfenik asit, p-toluensülfenil klorür, aren sülfanat esterleri ve tuzları.
- Sülfid esterleri: (RO)₂SO; Etilen sülfid

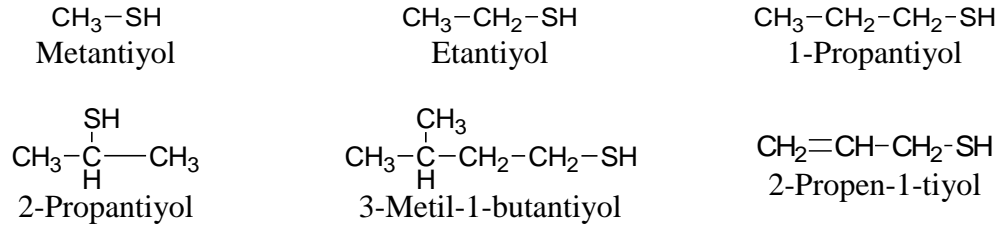
3. Sülfür(VI) Bileşikleri :

- Sülfonlar: R-SO₂-R; Sülfolan, dimetil sülfon
- Sülfonik asit ve türevleri: R-SO₂OH, R-SO₂X; 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. [32]



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

Tablo 2.3 : Bazı Önemli Tiyollerin Fiziksel Özellikleri

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

Düşük molekül kütleli tiyoller, genellikle hoş gitmeyen kokularıyla tanınırlar. Etantiyol doğalgaz kaçaklarını anlamak için çok az miktarda LPG veya doğalgaza katılır. 1-propantiyol soğanda, 2-propen 1 tiyol ise sarmısakta bulunur. Butantiyol

oldukça keskin bir kokuya sahip, endüstriyel kullanım alanı bulan bir tiyoldur. 3-metil-1-butantiyol kokarcanın doğal savunma sisteminden yayılan koku butantiyol kokusudur. Tiyollerin kaynama noktaları alkollerden daha düşüktür ve suda çözünmezler. Etanolün kaynama noktası 78°C, metantiyolün ise 6°C'dir. Bu büyük fark tiyol moleküllerinin kendi aralarında hidrojen bağı yapamamasından ileri gelir.

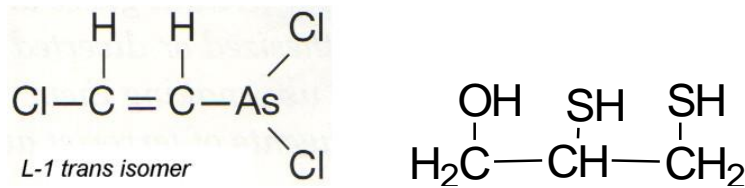
Tablo 2.4 : Bazı Tiyollerin Suda ve 1N NaOH Çözeltisindeki çözünürlükleri (g/l)

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

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



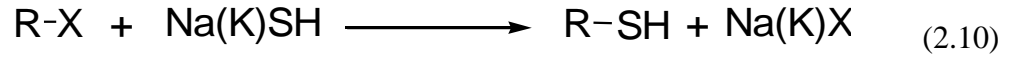
BAL (British Anti Lewisite =2,3-dimerkaptopropanol) 60 yılı aşkın bir süredir tıpta kullanılmaktadır. Arsenik, civa, gümüş ve altın gibi ağır metallerle kelat oluşturarak vücuttan atılmasını sağlar. II. Dünya Savaşı'nda savaş gazı olarak kullanılan Lewisite (2-chlorovinyl-dichloroarsine)'in antidotu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



Şekil 2.3: Lewisite gazı ve antidotu BAL

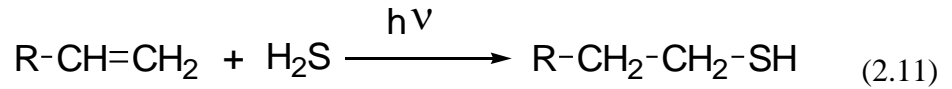
2.1.3. Tiyollerin Sentez Yöntemleri

Alkantiyollerin elde edilmeleri için en sık kullanılan yöntem $-SH$ yani hidrosülfür iyonunun alkilendirilmesidir. Potasyum hidrojen sülfürün (KSH) derişik sulu çözeltisi bir alkil halojenür (alkil sülfat) ile ısıtıldığı zaman, bir alkan tiyol oluşur.

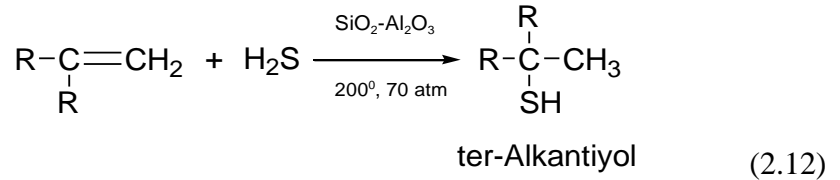


Bu reaksiyonda alkali hidrojen sülfürlerin bazik olmaları nedeniyle, tersiyer alkil halojenür kullanılması halinde, dehidrohalojenasyon sonucu alken meydana gelir. En yüksek verim birincil halojenürlerin kullanıldığı zaman gerçekleşir.

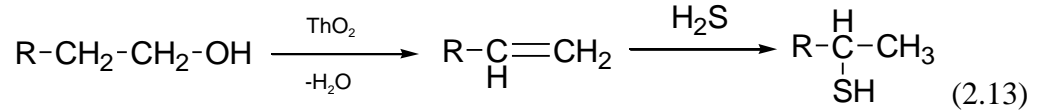
Alkenlere likit fazda ve kısa dalgalı (2800 \AA^0) ışımada hidrosülfür katılması halinde alkantiyoller oluşurlar.



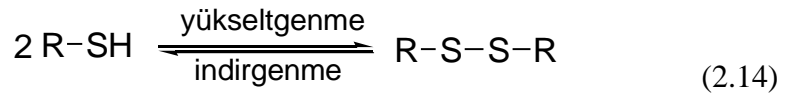
Asimetrik süstitüe etilenlerin yüksek temperaturde ve $SiO_2-Al_2O_3$ katalizörü üzerinde H_2S ile verdikleri katılmada tersiyer alkili alkantiyoller oluşur.



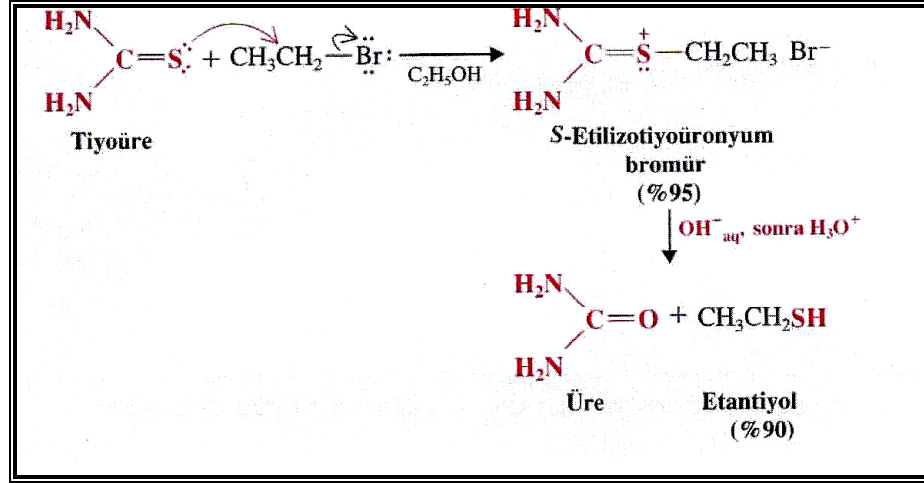
Alkol buharı ve H_2S karışımının sıcak toryum oksid üzerinden geçirilmesiyle de tiyoller oluşurlar ki reaksiyon temelde alkolün dehidrasyonundan oluşan alkene H_2S katılmasıdır.



Dialkil disülfürlerin indirgenmeleri de tiyol verir.

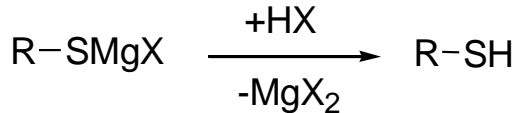
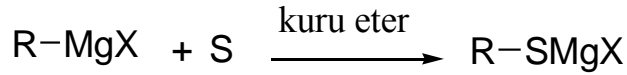
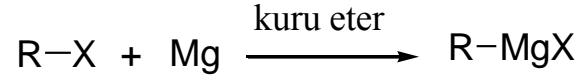


Alkil halojenürler tiyöüre ile tepkimeye girerek S-Alkil-İzotiyöüre oluştururlar. Meydana gelen bu bileşiklerin hidroliziyle farklı tiyoller elde edilebilir.



(2.15)

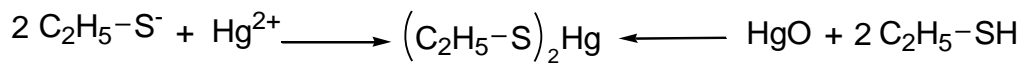
Kükürt, Grignard reaktiflerine katılabilir ve halomagnezil tiyol tuzları oluşur. Bunların asitli ortamda hidrolizi tiyollerini verir. [33]



(2.16)

2.1.4. Tiyollerin Reaksiyonları

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.

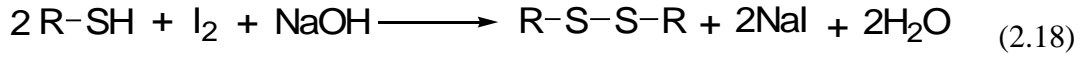


Civa etantiyolat

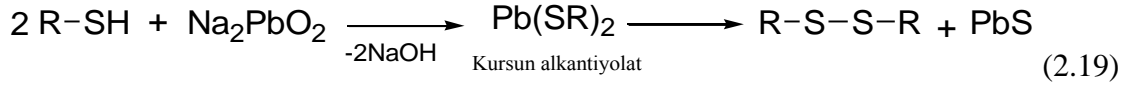
(2.17)

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. Daha önceden de belirtildiği gibi “merkaptanlar” adı bu özellikleri nedeniyle verilmiştir.

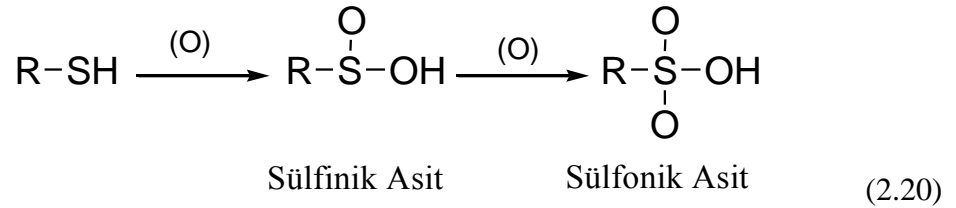
Alkantiyollerin oksidasyonunda, kullanılan yükseltgene bağlı olarak, dialkil disülfürler veya sülfonik asitler oluşurlar. Sulu hidrojen peroksit, hipohalojenitler, bakır-2-klorür (CuCl_2), potasyum heksasiyanoferrit [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$] ve hava gibi ılımlı yükseltgenlerle yapılan oksidasyonda dialkil disülfürler oluşurlar. Bu reaksiyondan alkantiyollerin titrasyonla belirlenmesi için yararlanılır.



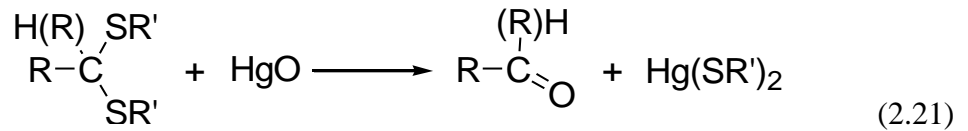
Tiyoller kükürt yanında sodyum plumbit [Na_2PbO_2] tarafından da disülfürlere yükseltgenirler ki, bu işlem petrol rafinasyonunda “Doctor İşlemi” olarak bilinir.



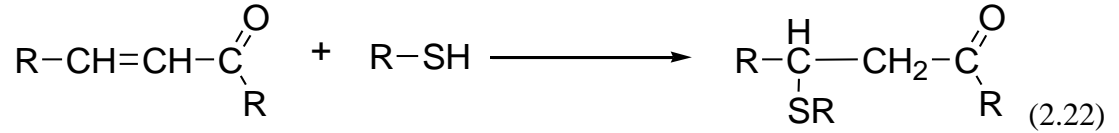
Tiyollerin nitrik asit, permanganat, v.b. gibi kuvvetli yükseltgenlerle oksidasyonunda, bu koşullar altında soyutlanamayan sülfirik asit üzerinden, sülfonik asitler oluşur.



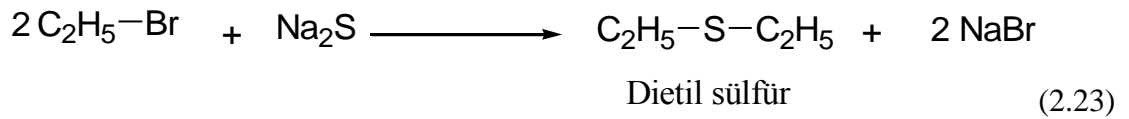
Alkoller tarafından verilen asetal ve yarı asetal oluşturma reaksiyonları alkantiyoller tarafından daha kolay verilir ve üstelik bu bileşikler ketonlarla da tiyoasetal verirler. Tiyoasetaller asidik hidrolize normal asetallerden daha fazla dayanıklı olup civa oksid varlığında kolaylıkla parçalanırlar.



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

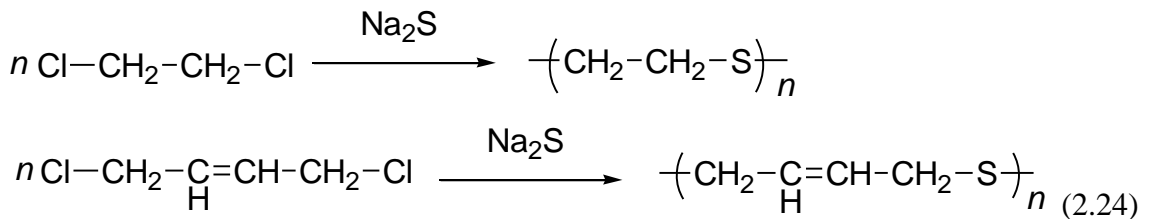


Tiyollerin alkilendirilmesiyle dialkil sülfürler elde edilir. Dialkil sülfürler oda sıcaklığında likittirler ve saf halde iken tiyollerin aksine güzel kokarlar. Aynı alkil grubunu içeren dialkil sülfürler, sodyum sülfürün alkollü çözeltisinde alkil halojenür veya alkil sülfat ile alkilendirilmeisnden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



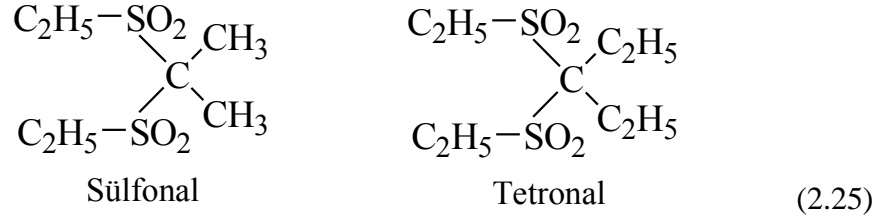
Etilen klorhidrinin sodyumsülfür ile reaksiyonundan oluşan tiyodiglikolün HCl ile reaksiyonundan β,β' -diklorodietil sülfür elde edilir. Bu bileşik “İperit” adı ile bilinen savaş gazıdır.

Etilen klorür ve 1,4-dikloro-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.

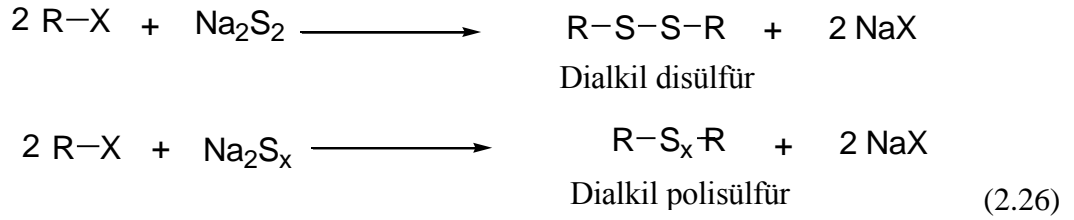


Dialkil sülfürlerin oda sıcaklığında nitrik asit, dikromat (VI) ve hidrojen peroksit gibi yükseltgenlerle oksidayonundan dialkil sülfoksitler oluşur. Aynı bileşiklerin susuz asetik asit içerisinde perhidrol, dumanlı nitrik asit ve permanganat ile sıcakta yapılan oksidasyonu ise sülfoksit üzerinden dialkil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

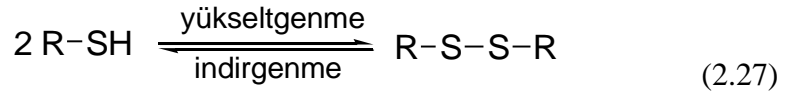
sülfür grupları da sülfonil gruplarına yükseltgenebilir. Bu yoldan elde edilen 2,2-bis(etilsülfonilpropan) ve 3,3-bis(etilsülfonilpentan) sırasıyla “sülfonal” ve “tetronal” adları ile uyuşturucu ilaç olarak kullanılırlar.



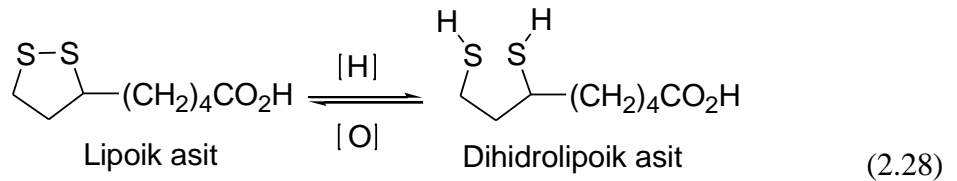
Dialkil disülfürler ise tiyollerin veya tiyolatların ılımlı yükseltgenlerle yükseltgenmesinden elde edildiği gibi sodyum disülfürün alkil halojenür ile alkilendirilmesinden de elde edilirler.



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

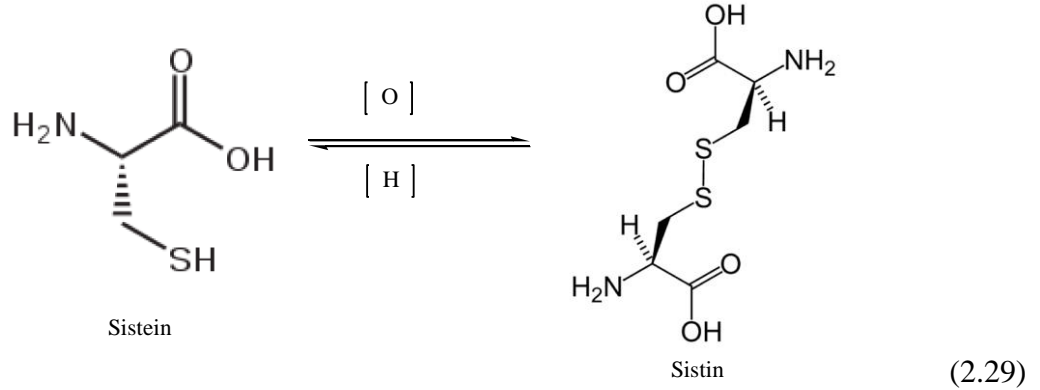


Örneğin lipoik asit biyolojik yükseltgenmede önemli bir kofaktördür ve yükseltgenme-indirgenme tepkimesine uğrar.

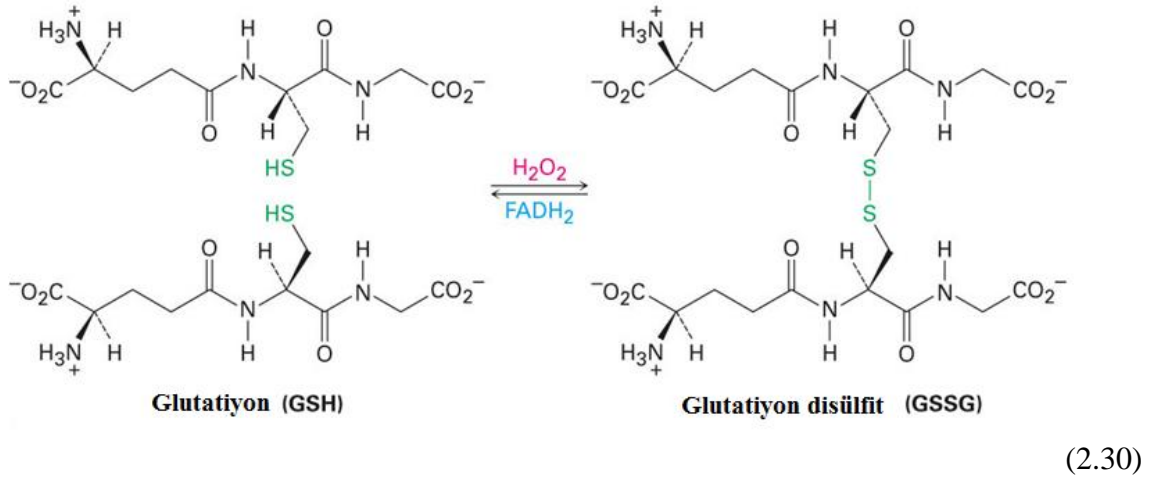


Alkantiyoller ile dialkil disülfürlerin birbirlerine dönüşmelerine ilişkin redoks sistemi vücutta bulunan sistin ve glutatyon gibi bileşikler arasında da gerçekleşir ve saçlardaki

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.

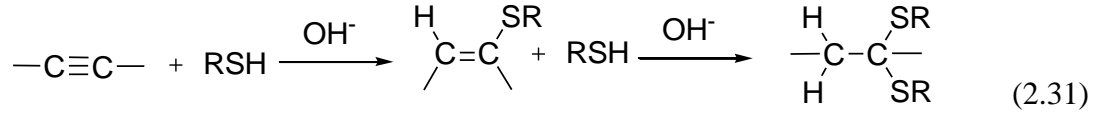


Disülfit oluşumu hücrenin oksidatif bozunmalara karşı kendini koruma sürecinde de gerçekleşir. Bir tripeptid olan glutatyon zararlı oksidantları hücreden temizler ve glutatyon disülfit'e okside olur. Avokado, kuşkonmaz, brokoli gibi meyve ve sebzelerde bulunan glutatyon DNA ve RNA'yı oksidatif baskıdan korur ve bağışıklık sisteminin güçlenmesine katkıda bulunur.



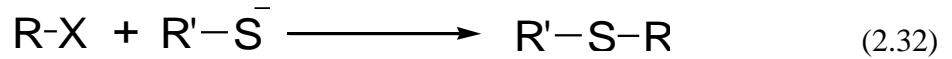
H₂S ve tiyoller elektrofilik, nükleofilik veya serbest radikal mekanizmasına göre alkenlere katılabilirler. [14] Başlatıcıların olmadığı durumlarda basit alkenlere katılma elektrofilik mekanizma üzerinden yürür ve katılma Markovnikov kuralına göre gerçekleşir. Fakat bir proton veya Lewis Asiti katalizörü kullanılmadıkça bu reaksiyon

oldukça yavaştır ve çok zor gerçekleşir. Reaksiyonun gerçekleşmesi ancak derişik H_2SO_4 veya $AlCl_3$ varlığında olur. [34] Serbest radikal başlatıcılarının bulunduğu durumlarda ise tiyoller ikili ve üçlü bağa Anti-Markovnikov katılması olacak şekilde serbest radikal mekanizmasıyla katılırlar.[35] Bir alkene zeolit bulunan ortamda tiyofenol eklenmesiyle Anti-Markovnikov ürünü, sülfid 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 vinilsülfid veya di-tiyoketal oluşumuyla sonuçlanır. Tiyolün paladyum katalizörlüğünde üçlü bağlara moleküller arası katılımıyla süstitüe tiyofen türevleri elde edilebilir. [36-39] Tiyoller nükleofilik saldırıya karşı dayanıksız olan substratlarla bazik ortamda nükleofilik mekanizma üzerinden reaksiyon verirler. Bu substratlar Micheal tipi veya polihalo alken ve alkinler olabilir. [40-41] Serbest radikal mekanizmasıyla alkinlere tiyol katılması, tiyoeter veya ditiyoasetallerin meydana gelmesiyle sonuçlanır.



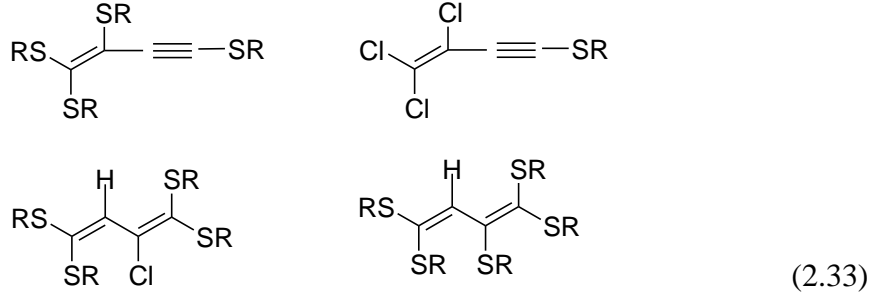
Tiyollerin alkenlere fotokimyasal koşullar altında katılımıyla tiyoeterler oluşur, reaksiyon moleküller arası gerçekleşirse siklik tiyoeterler de oluşabilir. [42]

Tiyoeterler, alkilhalojenürlerin tiyolat iyonlarıyla reaksiyonlarından hazırlanırlar.



R' alkil ya da aril grubu olabilir. Ancak tersiyer alkil grupları bu reaksiyonlar için uygun değildir. Organolityum bazları tiyolu deprotonlamak için kullanılabilir. Williamson sentezinde olduğu gibi faz transfer katalizörleriyle verim arttırılabilir. [43-45]

Literatürde perklorbuten, perklorbutenin, heksaklorbuten ve heksaklorbutadienden mono-, bis-, tris-, tetrakis- ve pentakis(tiyo) süstitüe dien, trien ve butenin yapısındaki bileşikler sentezlemiştir. [46-57]



2.1.5. Tiyollerin Kullanım Alanları

Düşük molekül ağırlıklı tiyoller farmakoloji ve tarım kimyasallarının sentezi için aramaddeler olarak kullanılır. 2,3-Dimerkapto-1-propanol savaş gazı, Lewisit için bir panzehirdir. BAL (British anti-Lewisite) olarak bilinir. Benzer politiyoller polisülfür polimerleri halinde yapışkan olarak kullanılan maddeler için aramaddelerdir. Merkaptasetikasit ve merkaptoglikoasitler saçta dalga veren perma kimyasalında kullanılır. 2-Piridintiyol-1-oksit'in çinkotuzu şampuanlarda kepek önleyici olarak kullanılır. Metil, etil, ter-butil merkaptan doğal ve likit gazlara koku vermek için kullanılır. Bu tiyollerin çok etkin kötü kokuları olmasından dolayı gazların tanınmasında çok düşük konsantrasyonda bile kullanılırlar. Merkaptobenzotiazol sulu ortamda bakır korozyon önleyici olarak rol oynar. Dodesil ve bunun gibi yüksek molekül ağırlıklı tiyoller kauçuk üretiminde emülsiyon polimerleşmesini kontrol eder. Tiyoller tıbbi amaçlarla da kullanılır. Yara tedavisinde dezenfektan olarak rol oynarlar. Bazı sülfonik asit türevleri ve özellikle N-süstitüe p-aminobenzen sülfonikasit amidler son zamanlarda ilaç kimyasında önem kazanmışlardır. Merkaptaminoasit ve türevleri ağrı kesici özelliğine sahiptirler. Diaminoditiyoller radyoaktif teşhislerde kullanılırlar.

Kauçuğun vulkanizasyonu, ham kauçuğa kükürt katıp ısıtmak suretiyle yapılır. Vulkanizasyonda kükürt, polimer zincirlerini çapraz bağlar; böylece daha büyük ve dayanıklı moleküller meydana gelir. Vulkanizasyonu hızlandırmak için, tiyoüre ve bazı merkaptanlar kullanılabilir. %1-5 kükürtle yapılan vulkanizasyonla yumuşak lastik elde edilir; bu esnek ve dayanıklı bir malzemedir, birçok kullanım alanı vardır. %30-50

kükürt ile sert lastik elde edilir. Oto lastiği sert lastiktir, dayanıklılığını ve aşınma direncini arttırmak için vulkanizasyondan önce içine %50 gibi oldukça yüksek oranda karbon siyahı ve çinko oksit gibi katkı maddeleri ve de otooksidasyonu önlemek için antioksidantlar katılır. % 50 den daha yüksek kükürt ile yapılan vulkanizasyonla ebonit elde edilir; bundan, tarak, diş fırçası, alet sapları gibi sert eşyalar yapılır.

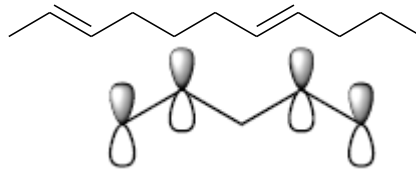
Polisülfürlerin polimer halleri ticari olarak önemlidir. Bu polimerler yağlara ve organik çözücülere karşı oldukça yüksek direnç gösterirler. Sodyum polisülfürler hayvan postlarından kılların temizlenmesinde ve ticari adı “tiyokol” olan reçinelerin imalatında kullanılır. Tiyokoller oldukça yaygın kullanım alanı bulan ürünlerdir. Yüzey korunmasında, roket yakıtlarında kullanılır. Diğer bazı polisülfürlerle haşere ilacı olarak üretilirler. Polisülfonlar; temel yapı zincirleri sülfonil, eter ve izopropiliden gruplarıyla bağlanmış benzen halkalarından meydana gelen polimerlerdir. Polisülfonlar sağlamdırlar, sıcağa ve kimyevi maddelere karşı dayanıklıdır. Tel kaplamalarında, otomobil parçalarında ve çeşitli ev aletlerinde kullanılırlar. Vinil sülfonlar boyar maddelerde ve tekstil apre maddelerinde reaktif bağlayıcı grup olarak kullanılırlar.

2.2. DOYMAMIŞ KONJUGE SİSTEMLER

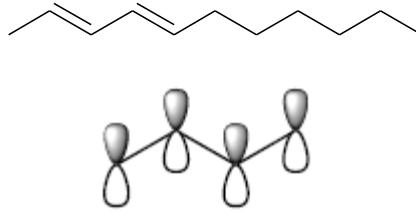
2.2.1. Doymamış Konjuge Sistemler Hakkında Genel Bilgiler

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.

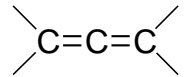
1. **İzole dienler:** Çifte bağlar arasında iki veya daha fazla tek bağ mevcuttur.



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

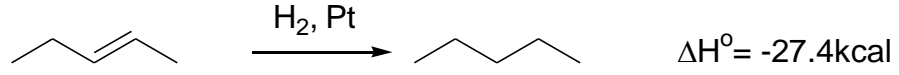
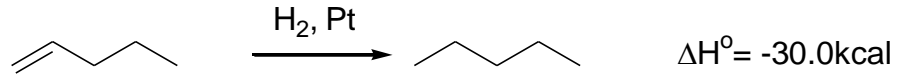


3. **Kümüle dienler :** Çifte bağlar ardardadır. (Allenler)

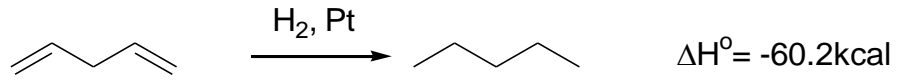


En kararlı sistem konjuge dienlerdir.

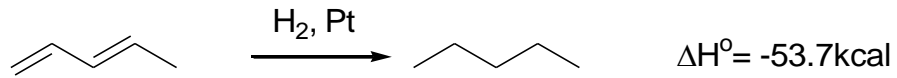
Disüstitue çifte bağlar, monosüstitüe çifte bağlardan daha kararlıdır.



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

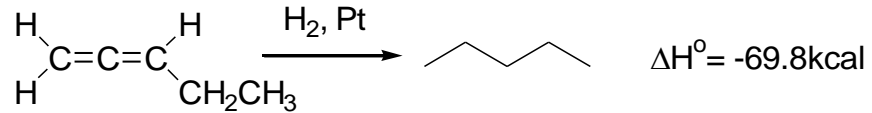


Konjuge dienlerde ise toplam hidrojenlenme ısısı bu çift bağların tek başlarına sahip oldukları hidrojenlenme ısılarının toplam değerinden daha düşüktür.



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

Allenler ise izole bağlara göre daha az kararlıdır.

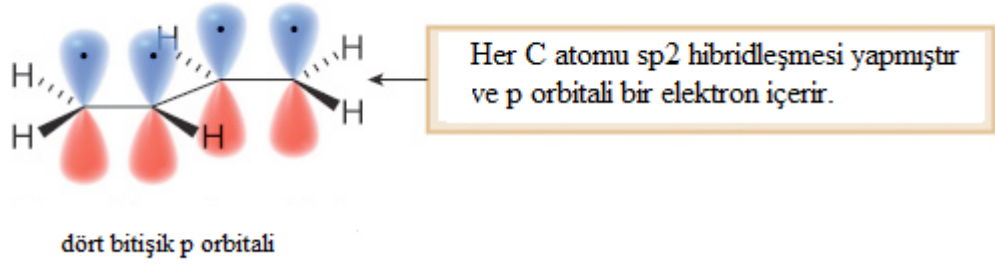


Hidrojenlenme ısılarına göre bazı dienlerin kararlılıkları aşağıdaki sıraya göre artar.

Tablo 2.5 : Dienlerin artan kararlılık sırası

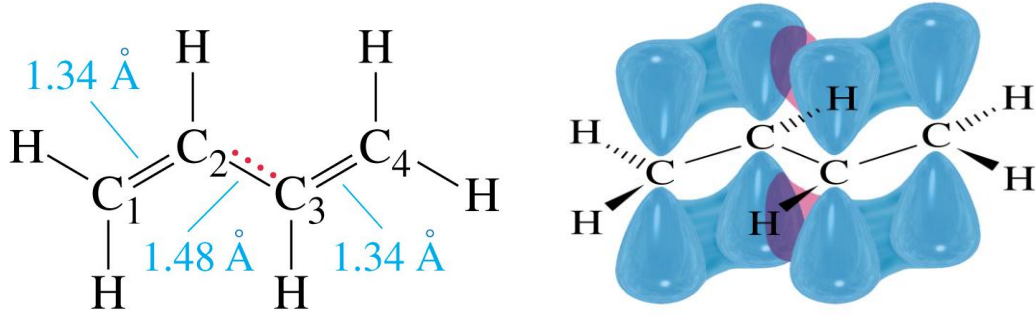
Kümüle dienler	-69.8kcal
Uç alkinler	-69.5kcal
İç alkinler	-65.8kcal
İzole dienler	-57.4kcal
Konjuge dienler	-53.7kcal

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 2.4: 1,3 butadien bileşiğindeki bitişik p orbitalleri

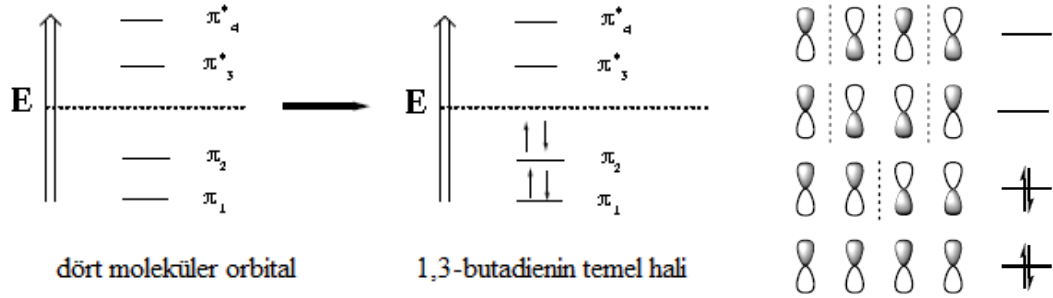
1,3 butadiendeki C2 ve C3 karbonları arasındaki uzunluk normal alkan tek bağına göre 1.48 \AA (0.148 nm) olup daha kısadır. Normalde tek bağ uzunluğu 1.54 \AA (0.154 nm)'dur. Bu durum p orbitallerinin girişiminden ileri gelir ve bu tek bağ sanki çifte bağ karakterine bürünmüş gibi davranır.



Şekil 2.5: 1,3 butadien bileşiğinin bağ uzunlukları

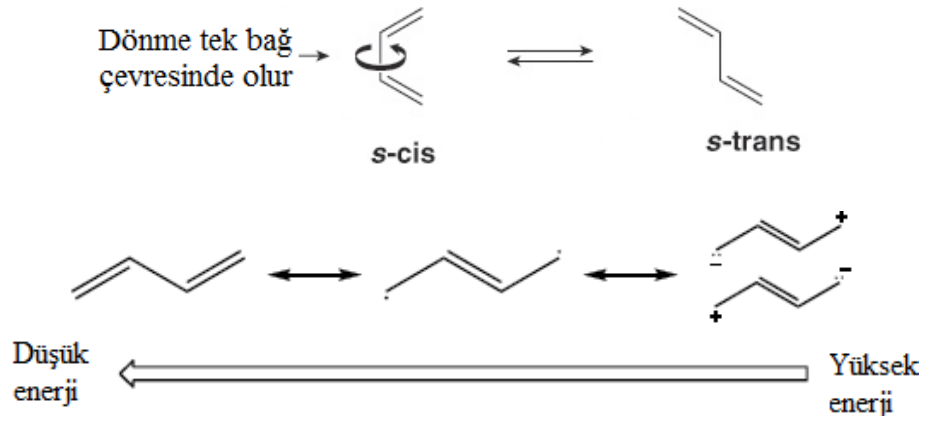
P orbitallerinin girişimi ve elektronların delokalizasyonu π bağlarındaki elektron yoğunluğunun daha geniş bir hacime yayılmasına neden olur ki bu durum molekül enerjisini düşürerek molekülü daha kararlı kılar. P orbitallerinin düzlemsel yapısı bu girişimi daha da güçlendirir ve elektronlar molekül boyunca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

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



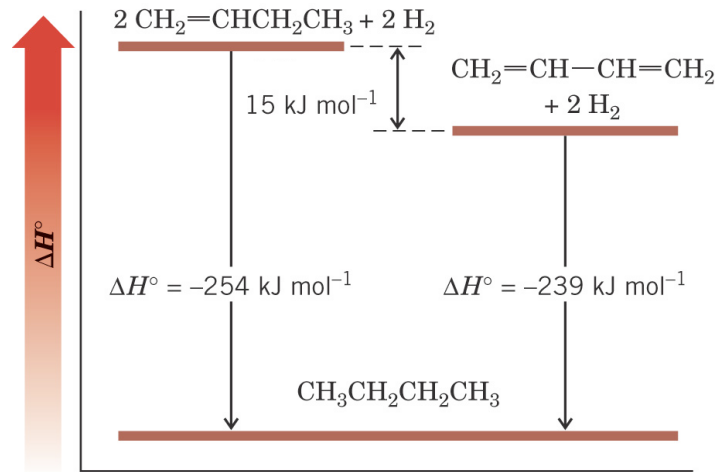
Şekil 2.6: 1,3 butadien moleküler orbitalleri

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



Şekil 2.7: Konjuge dienlerin konformasyonu

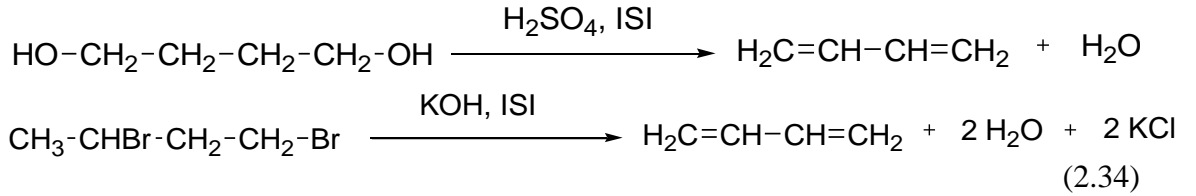
1,3-butadienin hidrojenlenme ısısı 1-bütenden 15kJ/mol daha düşüktür. Bu iki bileşiğin hidrojenlenmeyle doyurulmasıyla bütan elde edilir.



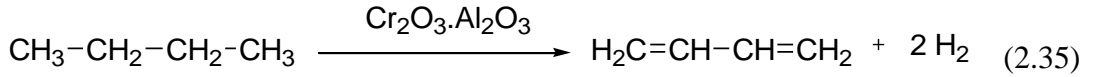
Şekil 2.8: 1-buten ve 1,3 butadienin hidrojenlenme ısıları

2.2.2. Dienlerin Sentez Yöntemleri

1,4-alkadiollerin asit katalizli eliminasyonu veya 1,3-dihalojenalkanların baz katalizli eliminasyonu ile konjuge alkadienler elde edilebilir. 1,4-butandiolün sülfirik asitle ısıtılması veya 1,3-dibrombutanın potasyum hidroksitle ısıtılması 1,3-butadien verir.

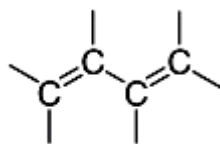


Endüstride ise butadien, n-butanın 600°C'ye kadar ısıtılmış bir krom oksit-alüminyum oksit katalizörü üzerinden geçirilmesiyle elde edilir.[48]

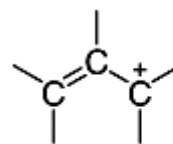


2.2.3. Dienlerin Reaksiyonları

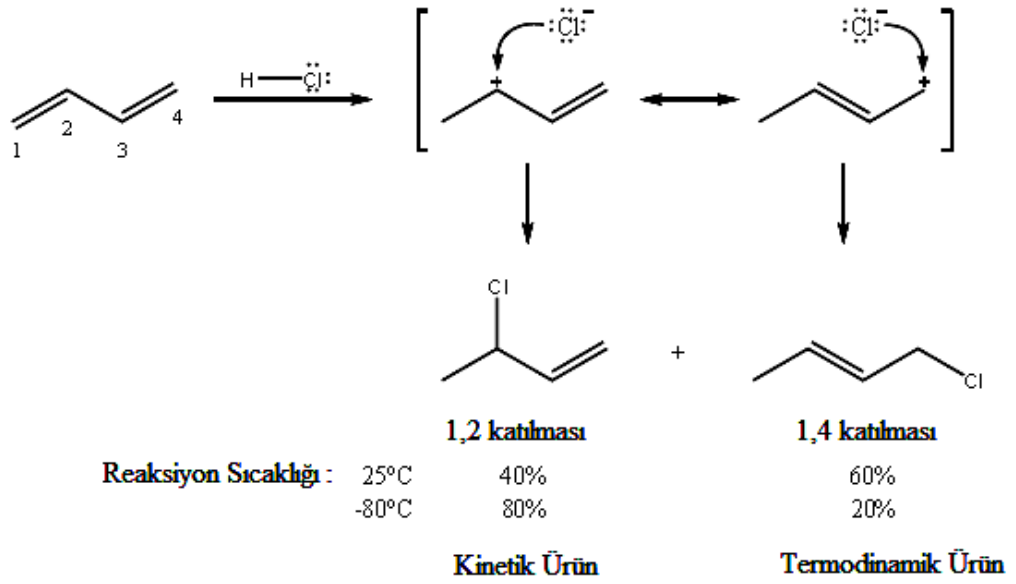
Konjuge dienler, konjuge olmayan dienlerden daha kararlı olmalarının yanında elektrofilik tepkime ürünleriyle de farklılık gösterirler. Yapılan denemeler; 1,2- ya da 1,4-katılma ürünleri dağılımlarının sıcaklığa bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda yapılan reaksiyonlarda 1,2- katılma ürünü daha çok, yüksek sıcaklıklarda ise 1,4-katılma ürünü daha çok meydana gelmektedir. Ayrıca 1,2- katılma ürünü ısıtılınca 1,4-katılma ürününe dönüşmektedir. Bu da 1,4-katılma ürününün 1,2-katılma ürününden termodinamik bakımdan daha kararlı olduğunu gösterir. Reaksiyon mekanizmasında aktivasyon enerjisi daha düşük olan H⁺ önce çift bağlardan birine bağlanarak ikincil bir karbokatyon oluşur. Bu karbokatyona Cl⁻ bağlanarak 1,2- katılma ürünü oluşur. Bu katılma ürünü oluşumu esnasında diğer çift bağdaki elektron çiftinin karbokatyona kayması sonucunda alil karbokatyonu oluşur ve buna da Cl⁻ bağlanmasıyla 1,4- katılma ürünü meydana gelir. Alil karbokatyonu primer olmasına rağmen çift bağ ile konjuge olduğundan oldukça kararlı bir durumdadır.



1,3-butadien

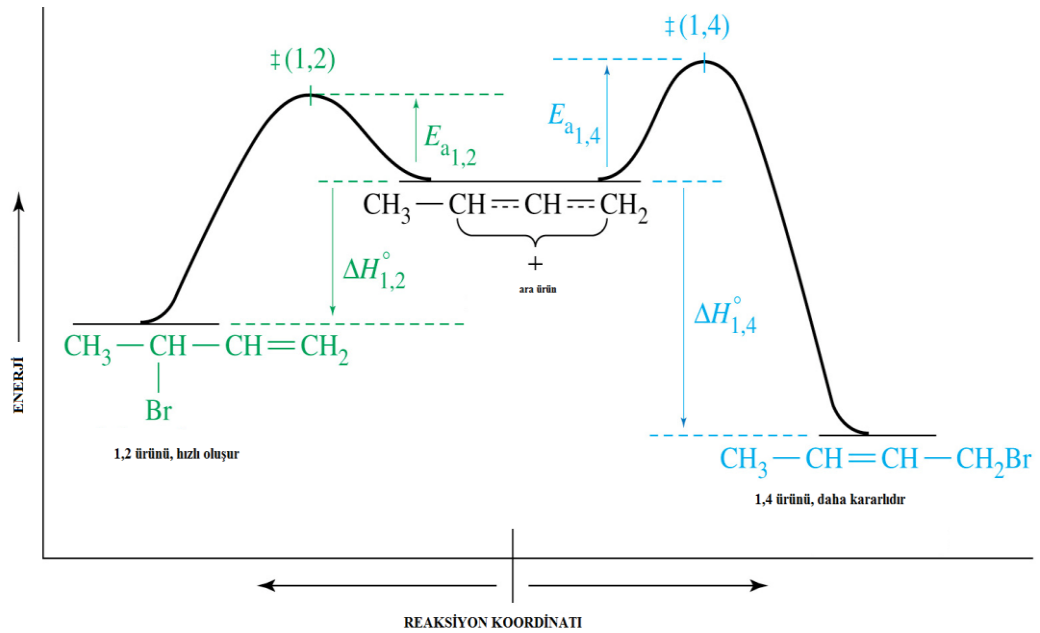


alilik karbokatyon



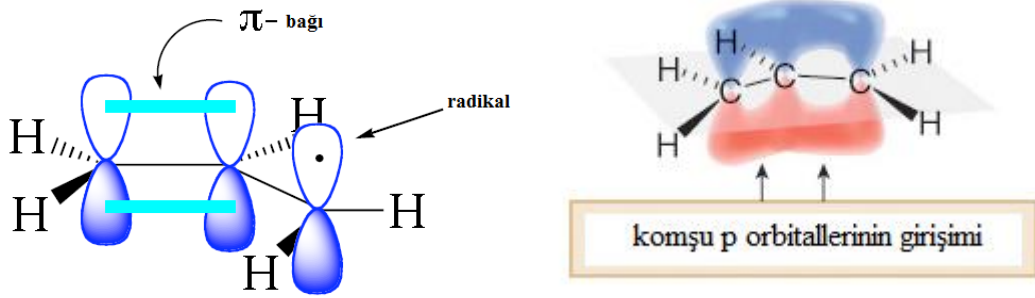
Şekil 2.9: 1,3 butadiene elektrofilik katılmalar

Butadiene katılmalarında ürün dağılımının sıcaklığa bağlı olması 1,2- katılma ürününün düşük aktivasyon enerjisiyle açıklanabilir. Düşük sıcaklıklarda önce 1,2- katılma ürünü oluşur. Bu kinetik (hız) kontrollü bir reaksiyondur. Daha yüksek sıcaklıklarda ise 1,4- katılma ürününün aktivasyon enerjisi aşılabacağı ve ürün daha kararlı olduğu için 1,4- katılma ürünü meydana gelir. 1,2- katılma ürünü hala daha hızlı oluşur, fakat 1,4- katılma ürününden daha az karardır ve alillik katyona daha hızlı geri dönüşür. Böyle bir tepkime ise termodinamik (denge) kontrollüdür.



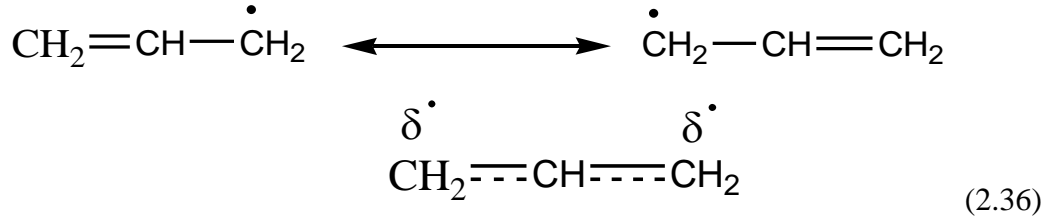
Şekil 2.10: 1,2 ve 1,4 katılma ürünleri Reaksiyon koordinatı-Enerji diyagramı

Konjuge sistemlere bir diğer örnek alil radikalidir.

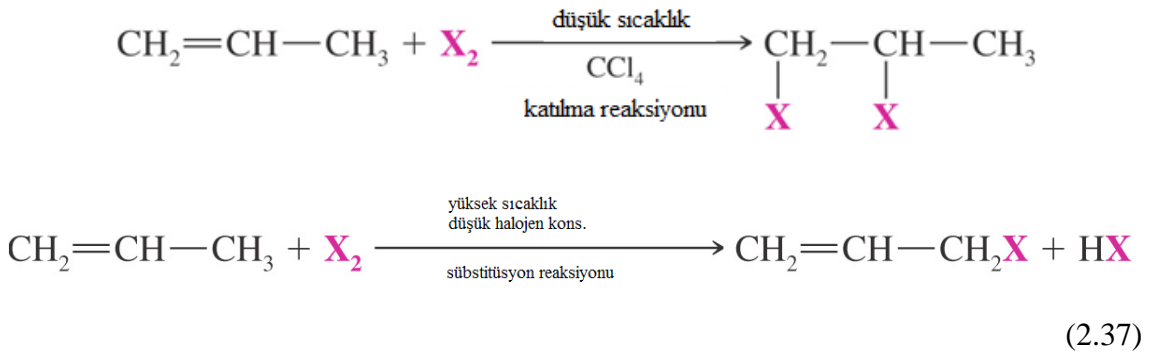


Şekil 2.11: Alil radikali ve p orbitallerinin girişimi

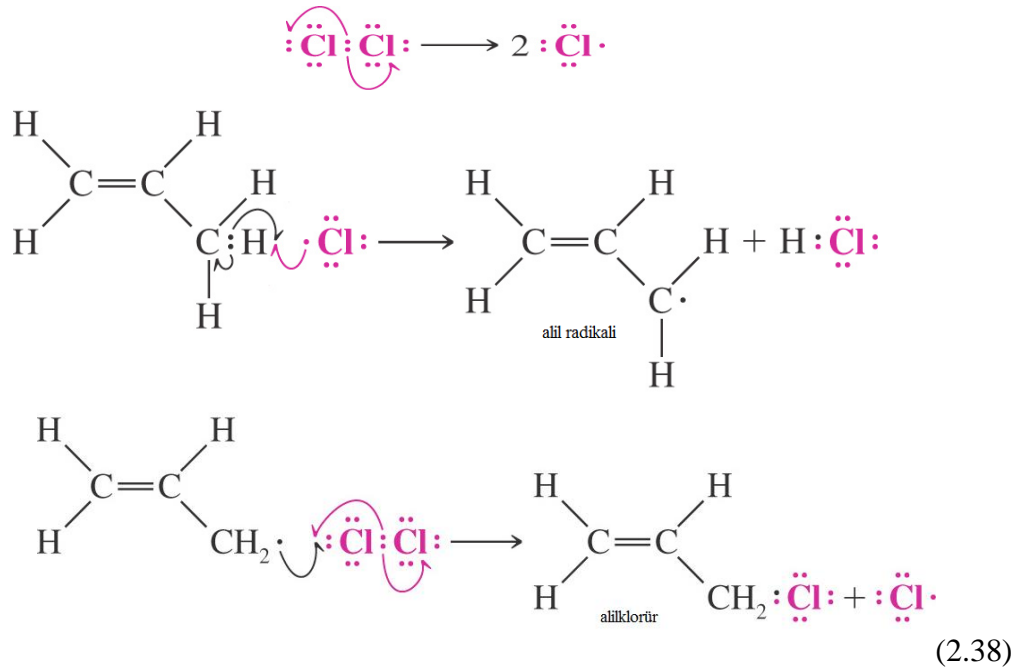
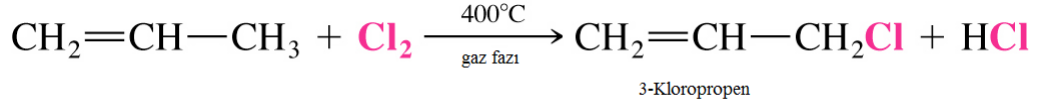
Alil radikalının rezonans yapısı 2.35’da gösterildiği gibidir. Gerçek alil radikali ise bu iki rezonans şeklin bir hibritidir.



Hibrit moleküldeki tek elektron iki uç karbon atomu arasında delokalize olur. Elektronların delokalizasyonu hibrit molekülün enerjisini düşürür ve alil radikalini daha kararlı kılar. Örneğin propenin bromla reaksiyonu reaksiyon koşullarına göre değişir. Düşük sıcaklıklarda halojen, çifte bağa katılırken; yüksek sıcaklık veya düşük halojen konsantrasyonunun olması halinde alillik süstitüsyon meydana gelir.

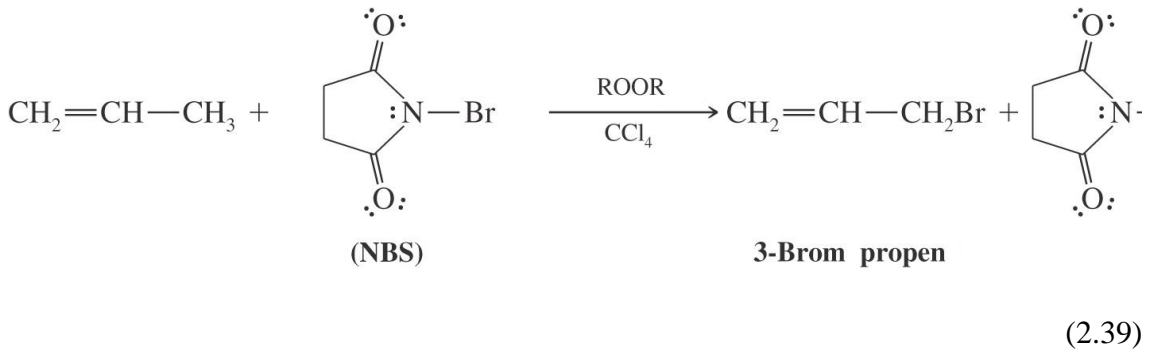


Alillik klorlama ise yüksek sıcaklıkta, gaz fazında gerçekleşir. Reaksiyon serbest radikal zincir reaksiyonudur. Başlangıç basamağında düşük konsantrasyonlu klor radikali meydana gelir. Propagasyon basamağında ise alil radikali oluşur. Daha sonra oluşan bu alil radikali ile klor radikali reaksiyona girer. Alilklorür sentezi için kullanılan bu yöntem “Shell İşlemi” olarak bilinir.

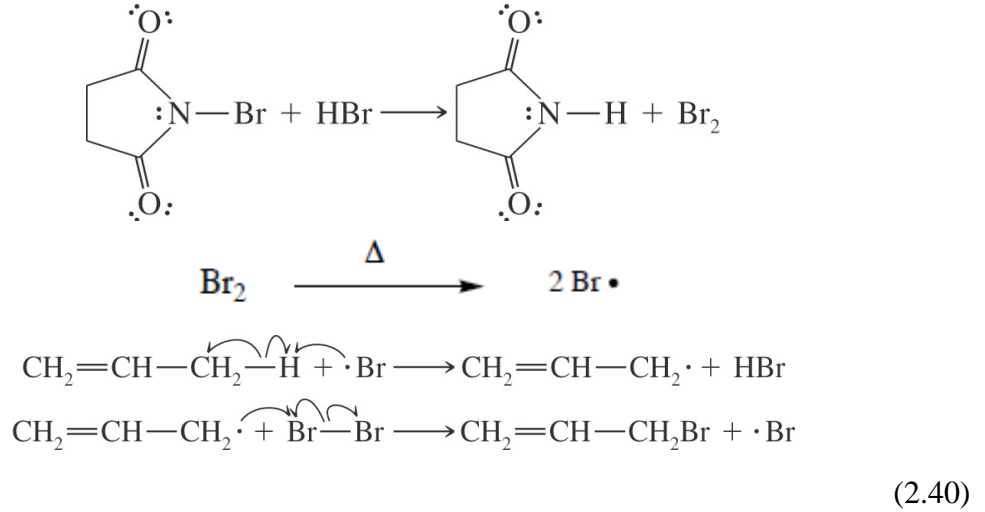


Karbon radikallerinin kararlılık sırası alil>3°>2°>1°>vinil şeklinde olduğundan alil radikali hemen oluşur.

Alillik brominasyon ise N-Bromsüksinimid varlığında ışık veya peroksit katalizörlüğünde gerçekleşir.

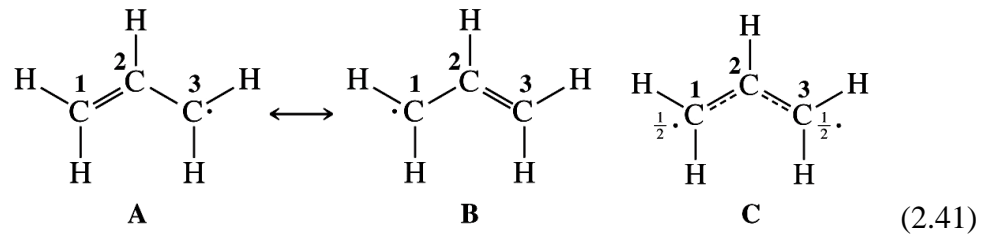


Başlangıç basamağında NBS ışık veya peroksit yardımıyla Brom radikali oluşturur.

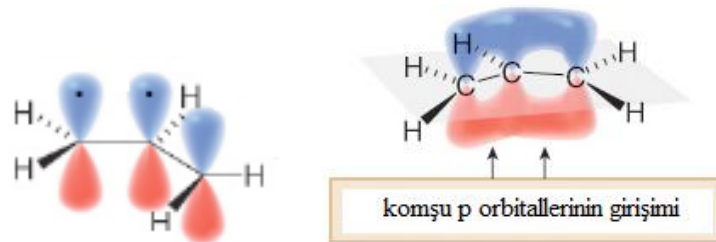


Propagasyon basamağında ise bir brom radikali, propenle HBr ve alil radikali oluşturmak üzere reaksiyona girer. HBr, NBS varlığında brom molekülü meydana getirir. Oluşan bu brom molekülü de ortamdaki alil radikali ile reaksiyona girerek tekrar brom radikalini meydana getirir.

Alil radikali için yazılabilecek rezonans yapılar aşağıdaki gibidir. Rezonans teorisine göre alil radikalinin gerçek yapısı C şeklinde olduğu gibidir.

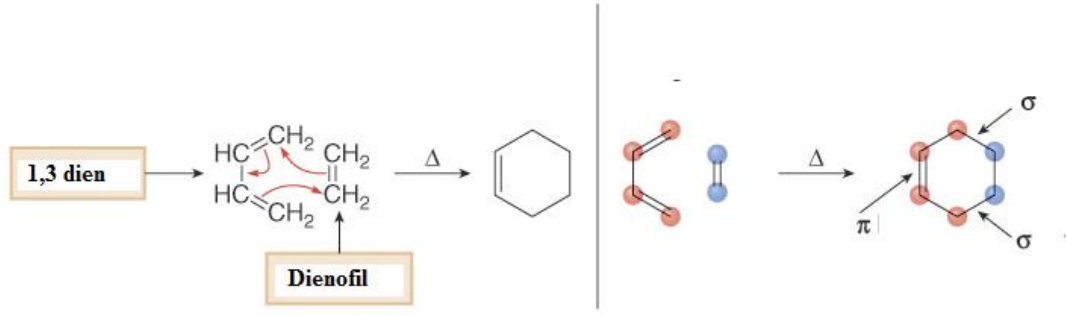


Alil karbokatyonu, konjuge sistemlere bir başka örnektir. Üç tane p orbitali üç komşu atom üzerindedir ve bir p orbitali tamamen boştur. Buna rağmen moleküldeki konjugasyon yapısını kararlı kılar. Alil karbokatyonu için iki rezonans yapı aşağıdaki gibidir. Hibrit molekülde pozitif yük iki uç C atomu üzerinde delokalize olmuştur.



Şekil 2.12: Alil kasyonu ve p orbitallerinin girişimi

1928 yılında Alman kimyacılar Otto Diels ve Kurt Alder, dienlerin 1,4-siklo katılma tepkimesi verdiğini buldular. Diels ve Alder bu buluşlarından ötürü 1950 yılında Kimya Nobel ödülünü aldılar. Bu reaksiyonda, dienofil olarak adlandırılan ve bir ikili bağ içeren bir bileşik ve bir konjuge dien reaksiyona girer. Dien ve dienofilin iki π bağı harcanarak iki yeni σ bağı oluşur.



(2.42)

2.2.4. Halojenli Dienler

Karbon atomuna kovalent bağla bağlı bir veya daha fazla halojen atomu içeren organik bileşiklere halojenli organik bileşikler ya da “halokarbonlar” denir. Klor içeren halokarbonlar en yaygın olanlarıdır ve “organoklorürler” olarak adlandırılırlar. [59]

Halojen içeren 1-3 dienlerin ilk temsilcisi olan heksakloro-1,3-butadien (HCBd), 1876 yılında sentezlenmiştir. Sonraki 50 yıl süresince halojenobutadienlerin sentezi aralıklı olarak devam etmişse de ancak 1930’ların başlarında anlamlı ve sistematik bir hal almıştır. Sentez metodlarının gelişmesi ve organik sentezlerde bu tip bileşiklerin kullanılabilirliğinin araştırılması, mono- ve dikloro-1,3-butadienlerin kolayca polimerize olabildiklerinin keşfiyle atağa kalkmıştır.

Butadienin halojen türevlerinin sentezine ilişkin ilk veriler 1944 yılında Petrov tarafından bildirilmiştir. Günümüzde, flor, klor, brom ve iyot içeren çok çeşitli halojenobutadienlerin sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Halojenobutadienler çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler: iyi bir yalıtıcılar, soğutucu, ısı-transfer ajanı, aerosol, kayganlaştırıcı ve yaldürme ajanı olarak kullanılabilirler ve algleri, bakterileri ve mantarları öldürücü etkileri vardır. Klor ve flor içeren butadienler, ısıya, ışığa ve

kimyasal aşınmaya dayanıklı çok değerli bazı polimer ve kopolimerlerin sentezinde monomer olarak kullanılmaktadır.

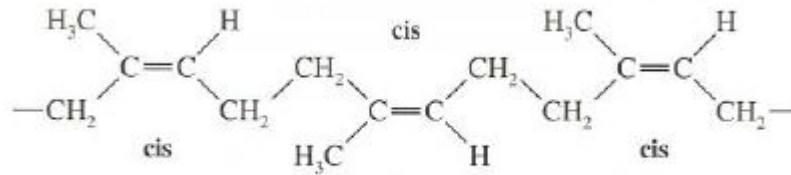
Halojenli dienlerin sentezi, polihalojenobutenlerin dehidrohalojenasyonu ile gerçekleşir. Halojenobutadienlerin sentezi için sık kullanılan bir diğer yöntemse polihalojenobutan ve butenlerin dehalojenasyonudur. Bu reaksiyon, çinko gibi metallerin katalizörlüğünde gerçekleşir.

Butadienin bazı pentasüstitüe klorbrom ve klorflor türevleri, eliminasyon reaksiyonuyla elde edilebilir. 3,4-dibromo-1,1,3,4-tetraklorobut-1-enin dehidrobrominasyonu sonucu 1-bromo-1,2,4,4-tetrakloro-1,3-dienin geometrik izomer karışımı elde edilir. [60]

(2.43)

2.2.5. Dienlerin Kullanım Alanları

Doğal kauçuk, tropik bölgelerde yetişen kauçuk ağacının (Hevea brasiliensis) kabukları çizilerek lateks denilen ve süspansiyon halinde %30 kauçuk içeren bir sıvı akar; buna asit katılarak ham kauçuk çökeltir. Doğal kauçuk, 2-metil-1,3-butadien yani izopren'in 1,4-sisot polimeridir.

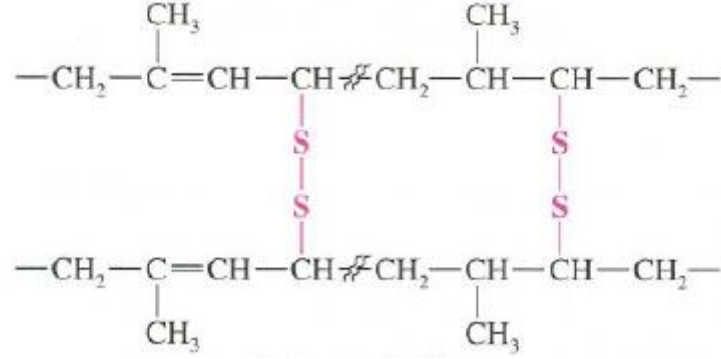


cis-1,4-polisopren

(2.44)

İzoprenin 1,4,-transoit polimeri de doğada bulunur ve buna "gutta perka" denir. Her ikisi de bitkisel ürünlerdir. Ham kauçuk oksijensiz bir ortamda 250°C'ye kadar ısıtılırsa, depolimerize olur ve izopren meydana gelir. Ozonla etkileştiğinde 4-ketopentanal (levulin aldehit) meydana gelir. Ham kauçuğun fiziksel özellikleri zayıftır, esnekliği

azdır ve yapışkan bir kütledir, ancak vulkanize edildikten sonra kullanılabilir özellik kazanır.



Butil kauçuğu, %98 izobutilen ve %2 butadienin karışımının AlCl_3 ile kopolimerleştirilmesiyle elde edilen sentetik bir kauçuktur. Vulkanize edilerek elde edilen ürün, otomobillerin iç lastiğini üretmekte kullanılır. Bu ürünün yüksek basınçlı havayı sızdırma direnci ve mekanik dayanıklılığı doğal lastikten çok daha iyidir. Diğer sentetik kauçuklar, bütadien türevlerinin uygun koşullarda polimerleştirilmesiyle elde edilebilir.

Neopren, 2-klorbutadienin yani klorprenin potasyum persulfatla radikal mekanizmasına göre polimerleştirilmesiyle elde edilen sentetik bir kauçuktur; vulkanize edilerek sentetik lastikler elde edilir ki bunların ozona, aşınmaya ve yağlara karşı dayanıklılığı doğal lastikten daha iyidir. Neoprenden; kayışlar, hortumlar, ayakkabı taban lastikleri ve şişe tıpaları yapılır.

Butadien-Stiren kauçuğu; butadien ve stirenden potasyum persulfatla radikal mekanizmasına göre polimerleştirilmesiyle elde edilen bir kauçuktur. Bundan elde edilen lastiklerin özellikleri iyidir, oto dış lastikleri yapılabilir.

Akrilonitril-Butadien-Stiren (ABS) kauçuğu, üçlü bir butadien kopolimeridir, sert fakat esnek, yani kırılğan değildir. Dayanıklı eşyanın yapılması için uygun bir malzemedir.[58]

2.3. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER

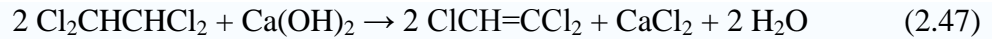
2.3.1. Trikloretilen

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 kloroformda 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.

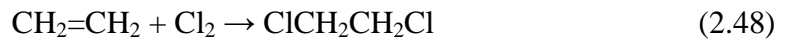
1970'lerden önce trikloretilen, asetilenden çıkarak iki basamakta elde ediliyordu. İlk basamakta asetilen, $FeCl_3$ varlığında $90^\circ C$ 'de klorlanıyor ve 1,1,2,2-tetrakloreten elde ediliyordu.



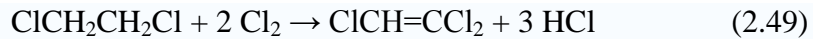
Daha sonra 1,1,2,2-tetrakloretenin yüksek sıcaklıkta deklorinasyonu ile trikloretilen elde ediliyordu. Reaksiyon sulu $Ca(OH)_2$ 'li ortamda ya da $CaCl_2$ katalizörlüğünde buhar fazında gerçekleşmekteydi.



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



Klor ilavesi ve yüksek sıcaklıkta tetrakloreten trikloretilene dönüşür.



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

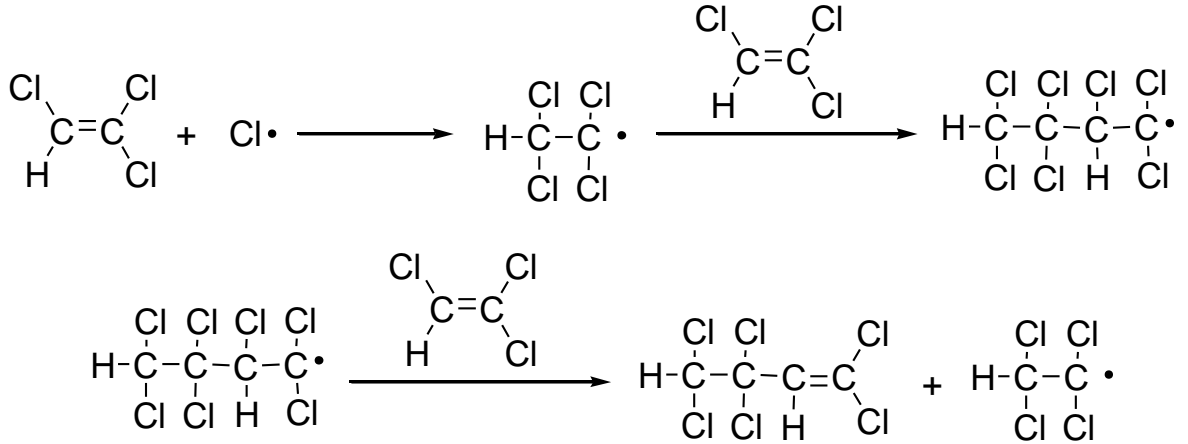
Trikloretilen pek çok organik materyal için iyi bir çözücüdür. İlk üretim yılı olan 1920'lerde daha çok soya fasulyesi, hindistan cevizi ve palmye gibi bitkilerden çeşitli

maddelerin ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Ayrıca çeşitli baharat ve şerbetçiotundan trikloroetilenle yapılan ekstraksiyonlarla elde edilen aromalar da besinlerde kullanılmıştır. 1930'lardan 1960'lara kadar trikloroetilen Avrupa ve Kuzey Amerika'da uçucu anestezi gaz olarak kullanılmıştır. 1950'lilerde yerini perkloroetilene bırakana kadar kuru temizlemede leke çıkarıcı solvent olarak da trikloroetilen kullanılmıştır.[61]

2.3.2. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ($C_4H_2Cl_6$); 262.74 g/mol kütlesine keskin kokulu bir likittir. Kaynama noktası $104^\circ C$, $20^\circ C$ 'deki yoğunluğu ve kırılma indisi sırasıyla 1.6790 g/ml ve 1.5461'dir.

Heksaklorbuten; trikloroetilenin dibenzoil peroksit varlığında serbest radikal dimerleşmesi sonucunda elde edilir [62].

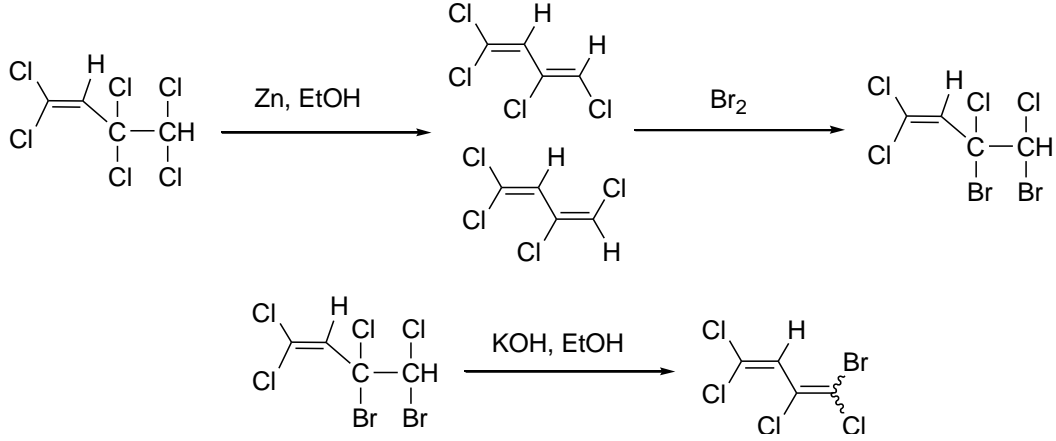


Şekil 2.13: 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten'in sentezi

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

2.3.3. 2H-1,1,3,4-Tetraklor-4-brombutadien

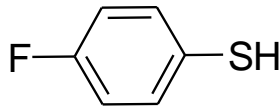
1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten etanollü ortamda Zn tozu ile dehidroklorlanarak 1,3-Di-H-tetraklorbutadienin E ve Z izomerlerinin karışımını verir. Bu izomerlerin bromlandırılmasıyla 3,4-Dibrom-tetraklorbuten-1 ve bu bileşiğin etanollü KOH ile dehidrobromlandırılmasıyla da 2H-1,1,3,4-Tetraklor-4-brombutadien elde edilir. [63]



Şekil 2.14: 2H-1,1,3,4-tetrakloro-4-brombutadien 'in sentezi

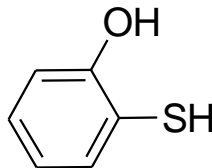
2.3.4. 4-Flortiyofenol

4-Flortiyofenol [CAS No: 371-42-6]; 128.16 g/mol kütesine sahip renksiz, berrak, ve kokusuz bir tiyoldür. Oda koşullarında kararlıdır. Kaynama noktası 164-168°C'dir. 20°C'de yoğunluğu 1.203 g/ml, kırılma indisi 1.5476'dir. Pestisit ve çeşitli farmakolojik ürünlerin üretiminde kullanılır. [64]



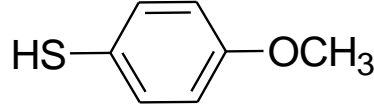
2.3.5. 2-Hidroksitiyofenol

2-Hidroksitiyofenol [CAS No: 1211-24-0]; 126.18 g/mol kütesine sahip soluk sarı renkte ve keskin kokulu bir tiyoldür. Erime noktası 19°C'dir. Kaynama noktası 88-90°C'dir. 20°C'de yoğunluğu 1.22 g/ml'dir.



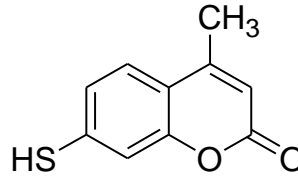
2.3.6. 4-Metoksitiyofenol

4-Metoksitiyofenol [CAS No: 696-63-9]; 140.20 g/mol kütlesine sahip açık sarıya dönük renkte ve keskin kokulu bir tiyoldür. 25°C’de yoğunluğu 1.14 g/ml’dir.

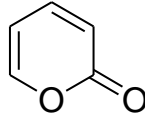


2.3.7. 7-Merkapto-4-Metil Kumarin

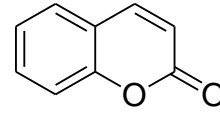
7-Merkapto-4-metil kumarin [CAS No: 137215-27-1]; 192.23 g/mol kütlesine sahip açık sarıya dönük renkte bir tiyoldür.



Kumarinler, piron halkasının benzen ile kondenzasyonu sonucu oluşan benzopiron grubuna ait bileşiklerdir. İsmi “*Coumarouna odorata*” bitkisinden ileri gelmektedir. İlk olarak Vogel tarafından 1820 yılında Tonka fasulyesinden izole edilmiştir. [65-66]



Piron



Kumarin

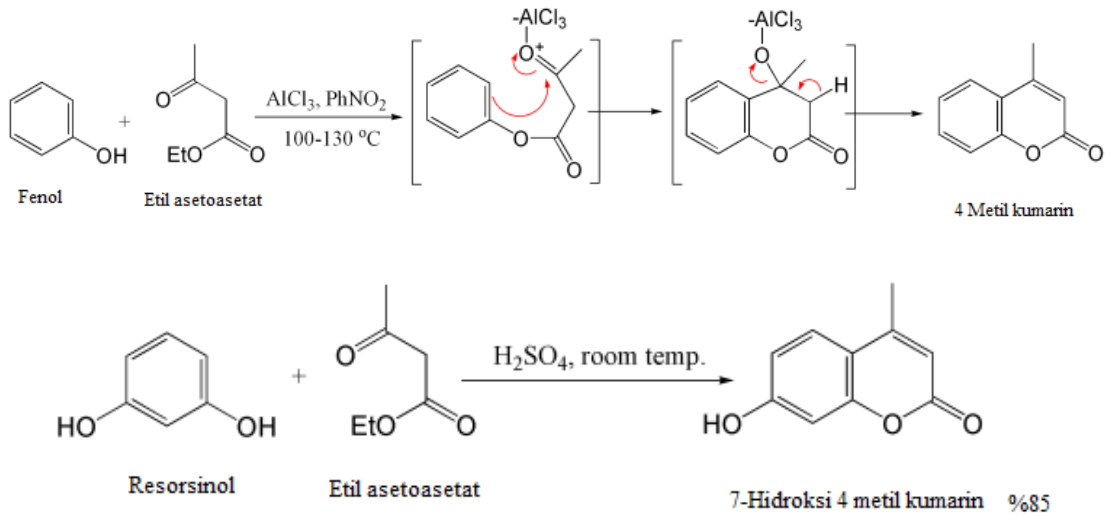
Kumarin ve türevleri bazı bitkilerden elde edilen esansiyal yağlarda doğal olarak bulunur. Örneğin hint baklası, lavanta, meyan kökü, belumotu, böğürtlen, kayısı, kiraz ve tarçında mevcuttur. Fındık ve vanilya karışımı gibi hoş ve hafif bir kokuya sahiptir. Örneğin kokuluotun(*Anthoxanthum odoratum*) biçilmesinden sonra etrafa yayılan koku bir kumarin türevidir.



Şekil 2.15: Kokuluot (*Anthoxanthum odoratum*)

Kumarin türevlerinden 3,4-dihidroksikumarin başlıca parfümeri endüstrisinde kullanılır. 6-metilkumarin ise yiyeceklerde lezzet verici olarak, 7-hidroksikumarin güneş koruyucusu ve floresan madde olarak, 7-hidroksikumarinden türeyen bileşikler ise florogenik enzimler için substrat olarak kullanılır. Kumarinin önemli bir türevi olan 4-hidroksikumarin ise K vitamininin antigonisti olan warfarin ve dikumarolün öncül maddesidir. Aminometilkumarin-asetik asit (AMCA) floresan özelliktedir, antikorların belirlenmesinde ve lektinlerin boyanmasında kullanılmaktadır. [67]

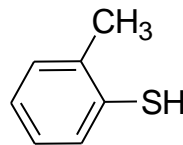
Sentezi ise 1868 yılında Alman kimyacı Hans Von Pechman tarafından önerilmiştir. Çıkış maddesi olarak fenol ve karboksilik asit(malik asit) veya β -karbonil grubu içeren bir ester kullanılmıştır. Kondenzasyon asidik şartlar altında meydana gelir. [68]



Şekil 2.16: Pechman Reaksiyonu ile Kumarin sentezi

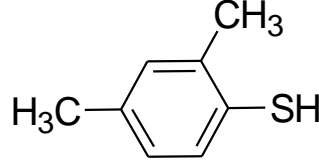
2.3.8. 2-Metilbenzotiyol

2-Metilbenzotiyol [CAS No: 137-06-4]; 124.20 g/mol kütlesine sahip, açık kahve renkli ve keskin kokulu bir tiyoldür. Kaynama noktası $194-196^\circ\text{C}$, erime noktası $10-12^\circ\text{C}$ 'dir. 20°C 'de yoğunluğu 1.054 g/ml, kırılma indisi 1.578'dir. Suda çözünmeyip, eterde iyi çözünür.



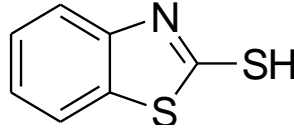
2.3.9. 2,4-Dimetilbenzentiylol

2,4-Dimetilbenzentiylol [CAS No: 13616-82-5]; 138.23 g/mol kütlesine sahip, renksiz ve keskin kokulu bir tiyoldür. Kaynama noktası 207-208°C'dir. 20°C'de yoğunluğu 1.022 g/ml, kırılma indisi 1.569'dir.



2.3.10. 2-Merkaptobenzotiazol

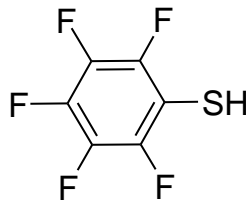
2-Merkaptobenzotiazol [CAS No: 149-30-4]; 167.25 g/mol kütlesine sahip, açık sarı renkte bir tiyoldür. Kaynama noktası 177-182°C'dir. 20°C'de yoğunluğu 1.42 g/ml'dir. Parlama noktası 243°C'dir. Suda çözünmez, asetonda çözünür.



Merkaptobenzotiazoller antibakteriyel, antiviral, antispasmodik gibi önemli biyolojik özellikler gösterirler. Tiazolitiyoller ve bazı türevleri ise kauçuğun kükürtle vulkanizasyonunda hızlandırıcı, bakır korozyonunu yavaşlatıcı olarak kullanılır. Benzotiazol ve türevlerinin antikonvulsant özellik gösterdiği literatürden bilinmektedir.

2.3.11. Pentaflortiyofenol

Pentaflortiyofenol [CAS No: 771-62-0]; 200.13 g/mol kütlesine sahip, renksiz ve keskin kokulu bir tiyoldür. Kaynama noktası 143°C, erime noktası -24°C'dir. 20°C'de yoğunluğu 1.57 g/ml'dir. Parlama noktası 51°C'dir.



2.3.12. 2,2,2-Trifloretantiyol

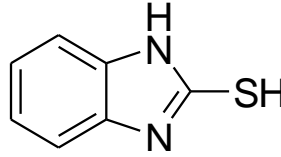
2,2,2-Trifloretantiyol [CAS No: 1544-53-2]; 116.11 g/mol kütlesine sahip, renksiz, oda sıcaklığında sıvı halde bulunan bir tiyoldür. Kaynama noktası 34-35°C'dir. Yoğunluğu 1,305 g/ml'dir.



2.3.13. 2-Merkaptobenzimidazol

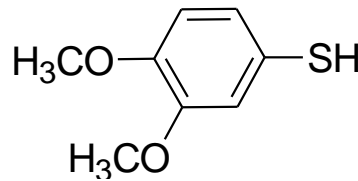
2-Merkaptobenzimidazol [CAS No: 583-39-1]; 150,22 g/mol kütlesine sahip, beyaz-sarı kristaller şeklinde veya toz yapısında bulunan kokusu az olan bir tiyoldür. Erime noktası 303°C'dir. Yoğunluğu 1,44 g/ml'dir. Parlama noktası 250°C'dir.

Merkaptobenzimidazol; araba dış lastiği, plastik antioksidanı, tel bükme katkı maddesi ve inhibitör olarak kullanım alanı bulur. Klotrimazolün 1972 yılında keşfinden sonra pekçok sayıda antifungal imidazol bileşikleri geliştirilmiş ve "miconazole" ve "bifonazole" gibi klinik uygulama alanları bulunmuştur. [69-71]



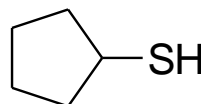
2.3.14. 3,4-Dimetoksitiyofenol

3,4-Dimetoksitiyofenol [CAS No: 700-96-9]; 170,23 g/mol kütlesine sahip, açık sarı renkte, kötü kokulu bir tiyoldür. Kaynama noktası 162°C, yoğunluğu 1,19 g/ml'dir.



2.3.15. Siklopentilmerkaptan

Siklopentilmerkaptan [CAS No: 1679-07-8]; 102,20 g/mol kütlesine sahip, renksiz şeffaf sıvı halde bulunan bir tiyoldür. Kaynama noktası 132°C, yoğunluğu 0,95 g/ml'dir.

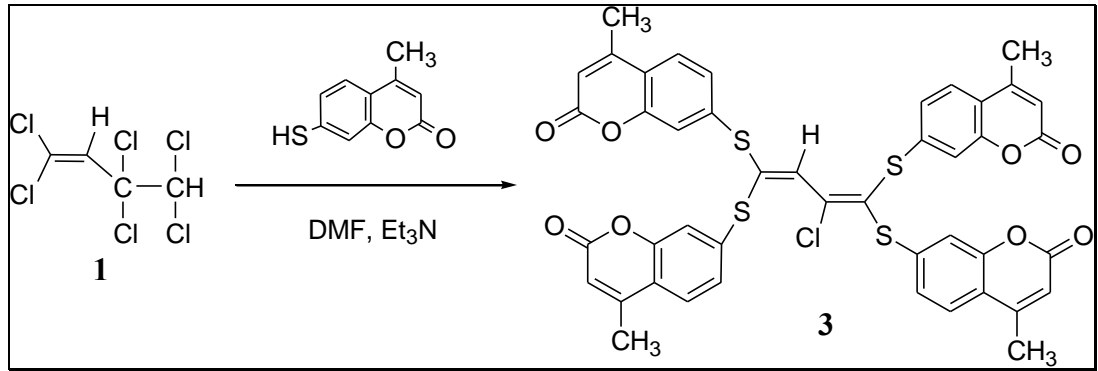


3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. YENİ S-SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

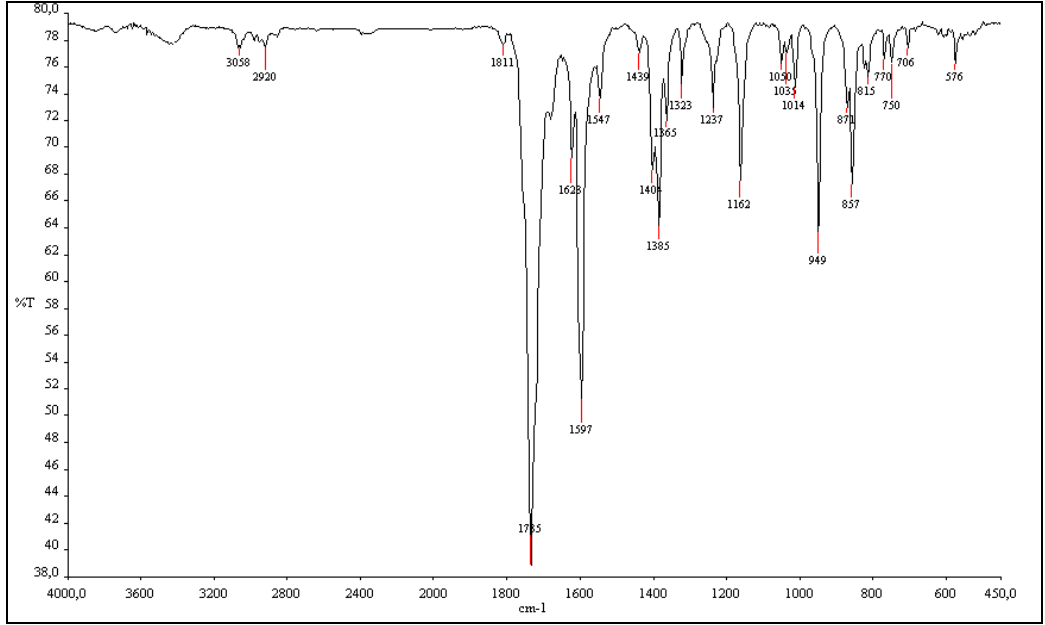
3.1.1 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 7-merkapto-4-metil kumarin'in reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile 7-merkapto-4-metil kumarin'in DMF'te Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosübstitüe **3** bileşiği elde edildi. Bu reaksiyonda, **1** bileşiğinden HCl eliminasyonu ile 2H-pentaklorobutadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) oluşur. 2H-pentaklorobutadien'in DMF ve Trietilamin varlığındaki reaksiyonundan da Tetrakis-1,3-butadien bileşiği **3** meydana geldi.



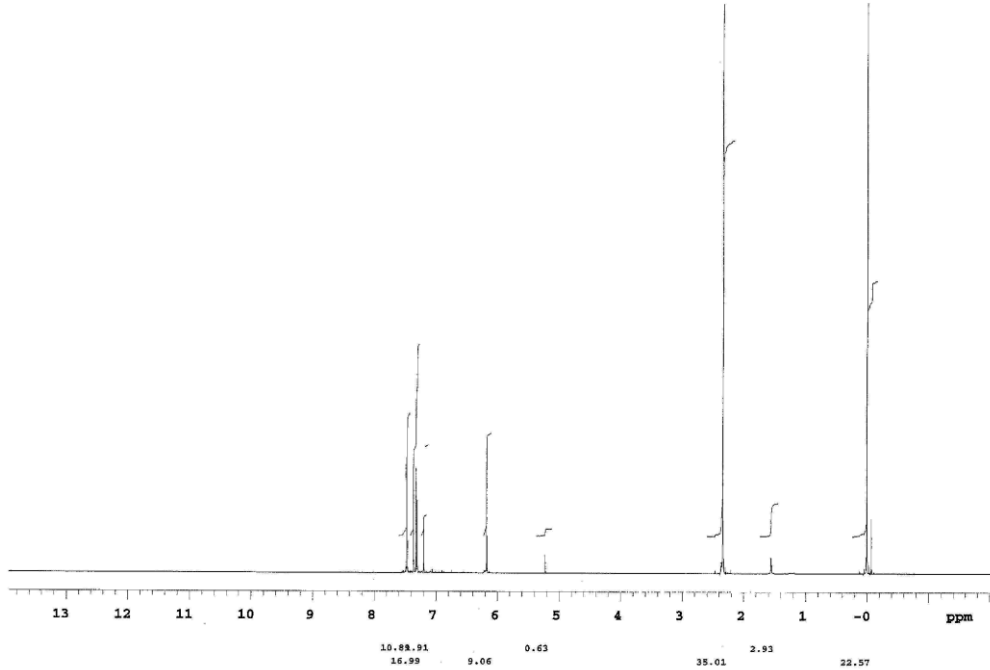
(3.1)

Tetrakis-1,3-butadien bileşiği **3**'ün IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait gerilme bandı $\nu = 3058 \text{ cm}^{-1}$, $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2920, 1385 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1735 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.1)



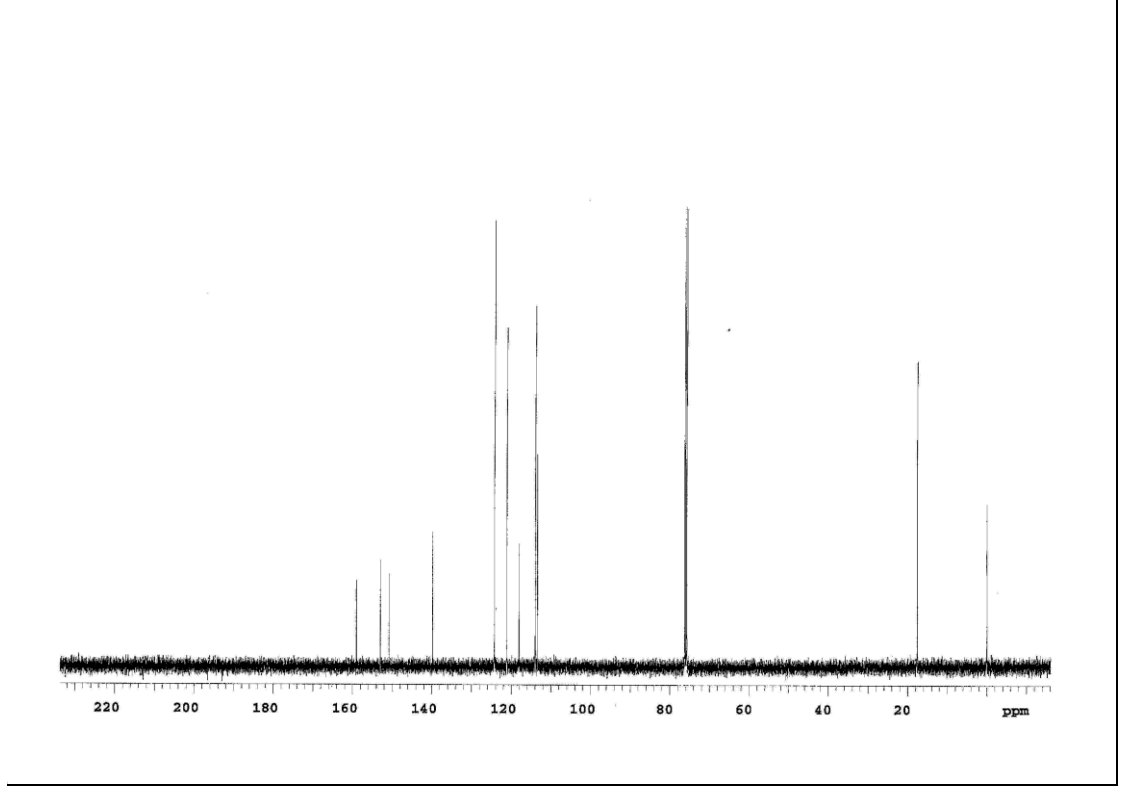
Şekil 3.1: **3** bileşiğinin FTIR Spektrumu

3 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 2.33$ ppm'de, vinil protonu $\delta = 6.17$ ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.3-7.4$ ppm'de dublet olarak görüldü. (Şekil 3.2)



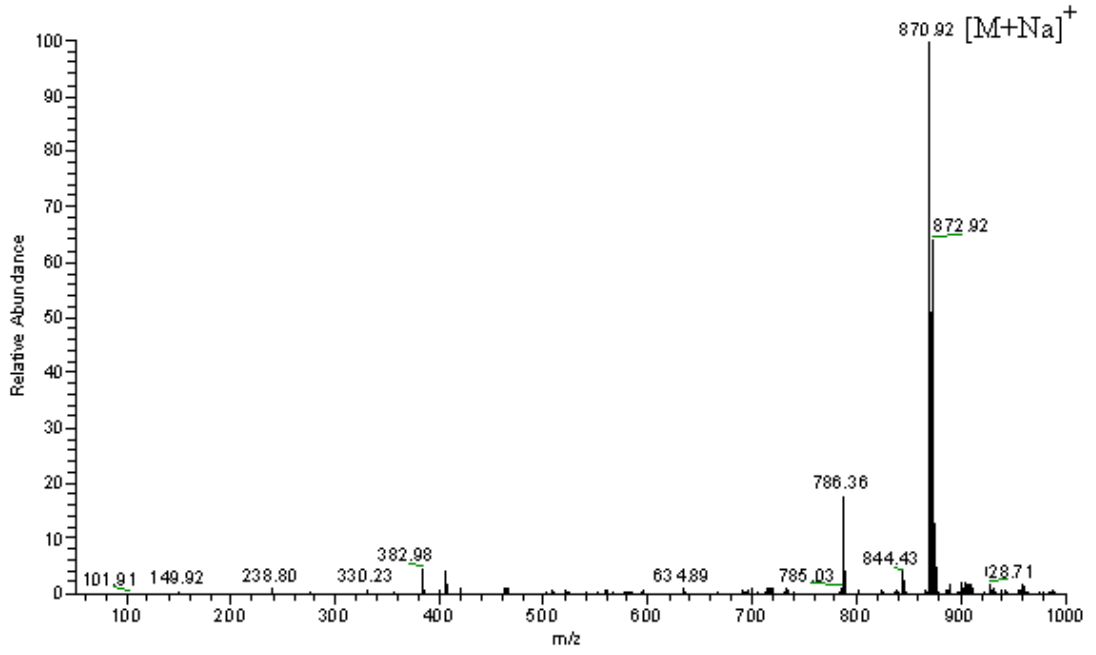
Şekil 3.2: **3** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

3 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{CH}_3$ karbonları $\delta=17.58$ 'ppm'de, lakton grubu karbonları $\delta=159.07$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta=113.43, 113.95, 118.09, 121.12, 124.27, 139.85, 150.76, 153.00$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.3)

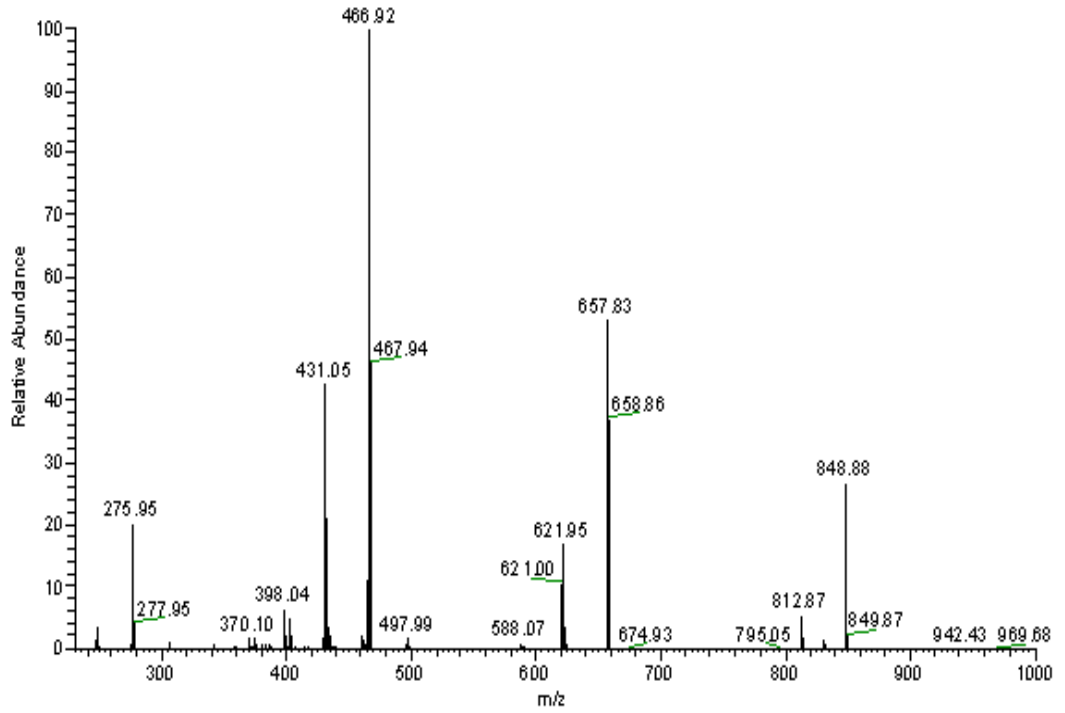


Şekil 3.3: **3** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

3 bileşiğinin ($\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{S}_4\text{O}_8\text{Cl}$, 849.43 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **3** bileşiğinin mol piki $m/z = 871$ ($\text{M}+\text{Na}$)⁺ olarak belirlendi. **3** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 657, 622, 466, 431$ pikleri yapıdan (-SR) grubu ve klor atomu ayrıldıktan sonra kalan ($\text{M}-\text{SR}$), ($\text{M}-\text{SR}-\text{Cl}$) ve ($\text{M}-2\text{SR}$), ($\text{M}-2\text{SR}-\text{Cl}$) iyonlarını gösterdi. (Şekil 3.4)



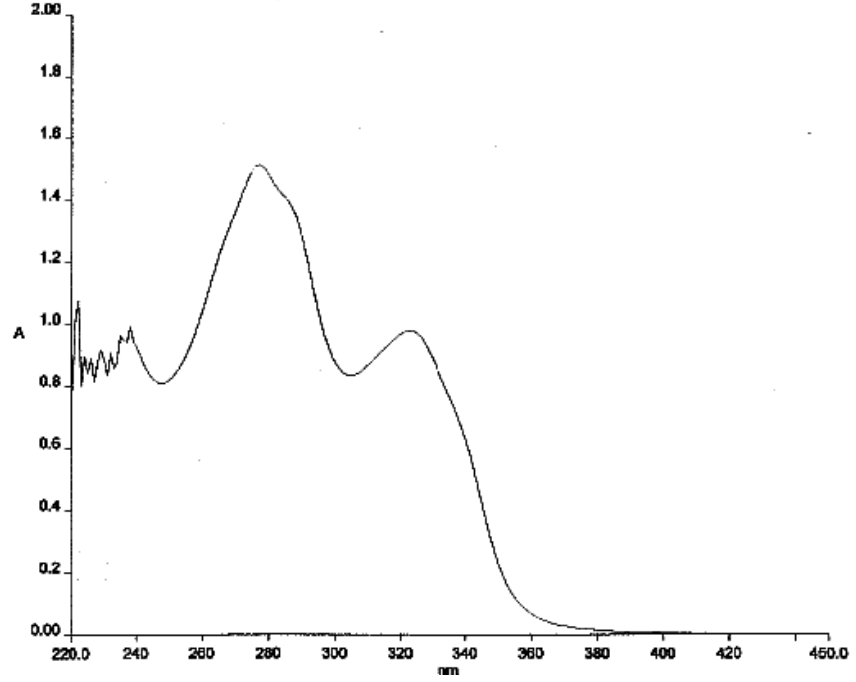
(a)



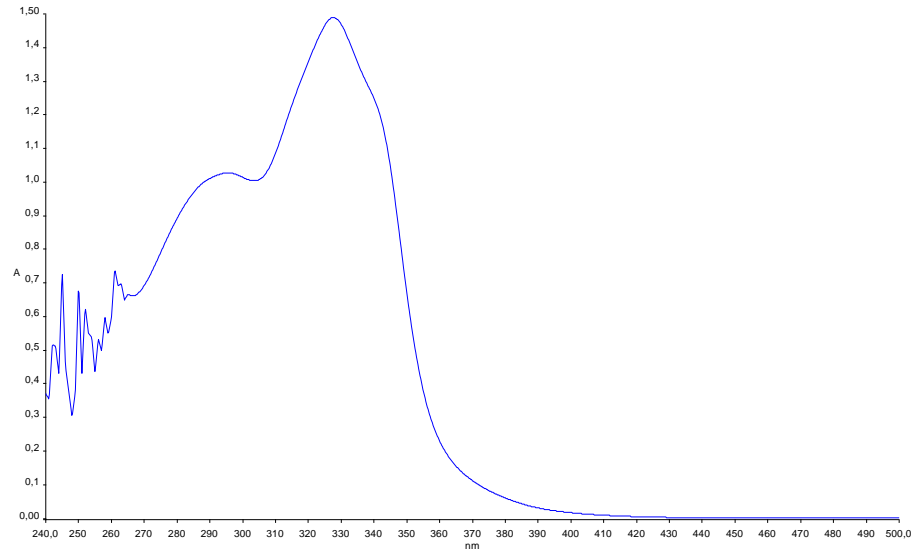
(b)

Şekil 3.4: 3 bileşğinin MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

3 bileşğinin kloroform içinde UV absorbans değeri ve molar absorbtiviteleri $\lambda(\log\epsilon)=277(5.57)$, $212(4.86)$, $209(4.69)$ nm, DMF içinde UV absorbans değeri ve molar absorbtiviteleri $\lambda(\log\epsilon)=327(4.39)$, $250(5.06)$, $245(4.09)$ nm olarak hesaplandı. (Şekil 3.5)



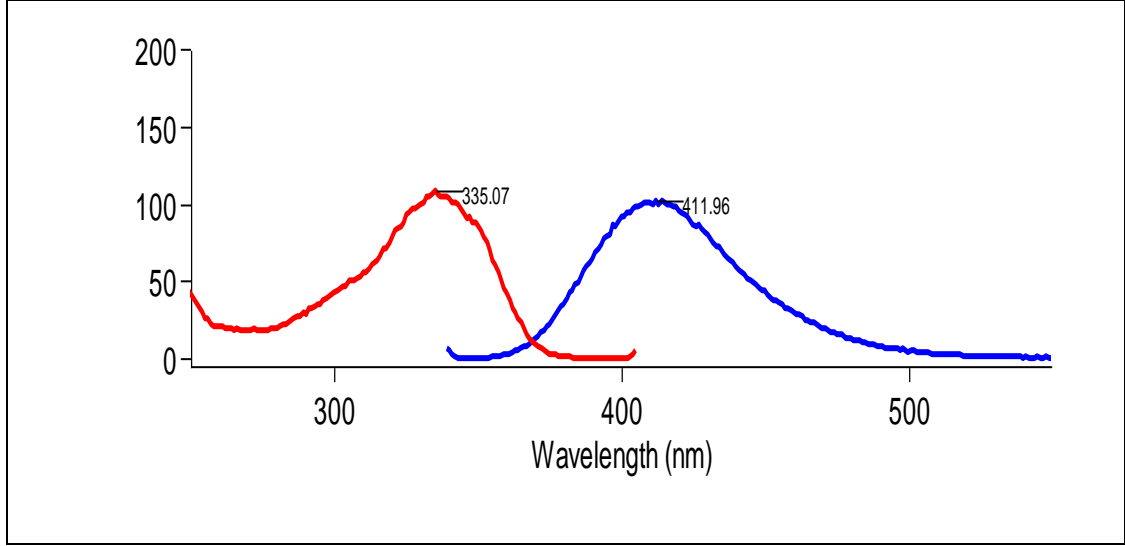
(a)



(b)

Şekil 3.5: **3** bileşğinin CHCl₃'teki (a) ve DMF'teki (b) UV spektrumu

3 bileşiğinin kloroform içinde Floresans spektrumları incelendiğinde uyarılma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 335.07 ve 411.96 nm olarak tespit edildi. (Şekil 3.6)

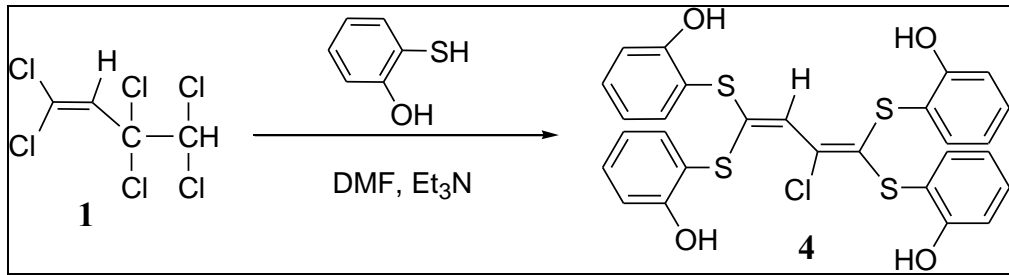


Şekil 3.6: **3** bileşiğinin 10^{-4} M için kloroformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu

Tetrakis-1,3-butadien bileşiği **3**'ün yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **3** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

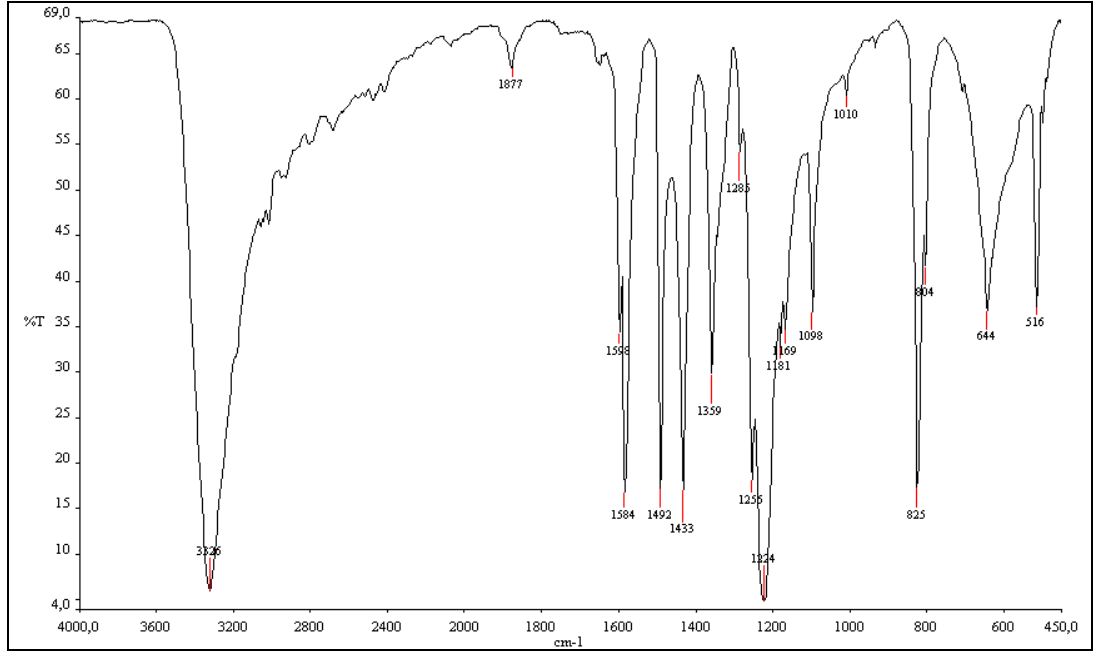
3.1.2. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2-Merkaptofenol'ün reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile 2-merkaptofenol'ün DMF'te Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosübitüe **4** bileşiği elde edildi.



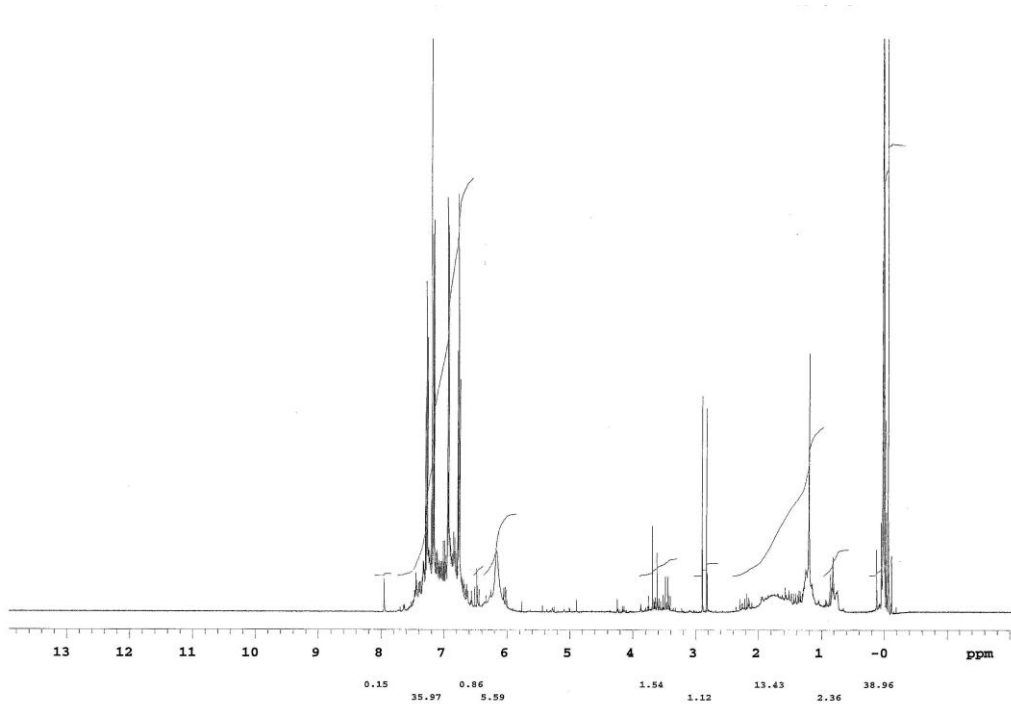
(3.2)

Tetrakis 1,3-butadien bileşiği **4**'ün IR (KBr) spektrumunda; -OH gerilmesi ve eğilmesi $\nu = 3326 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1584 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.7)



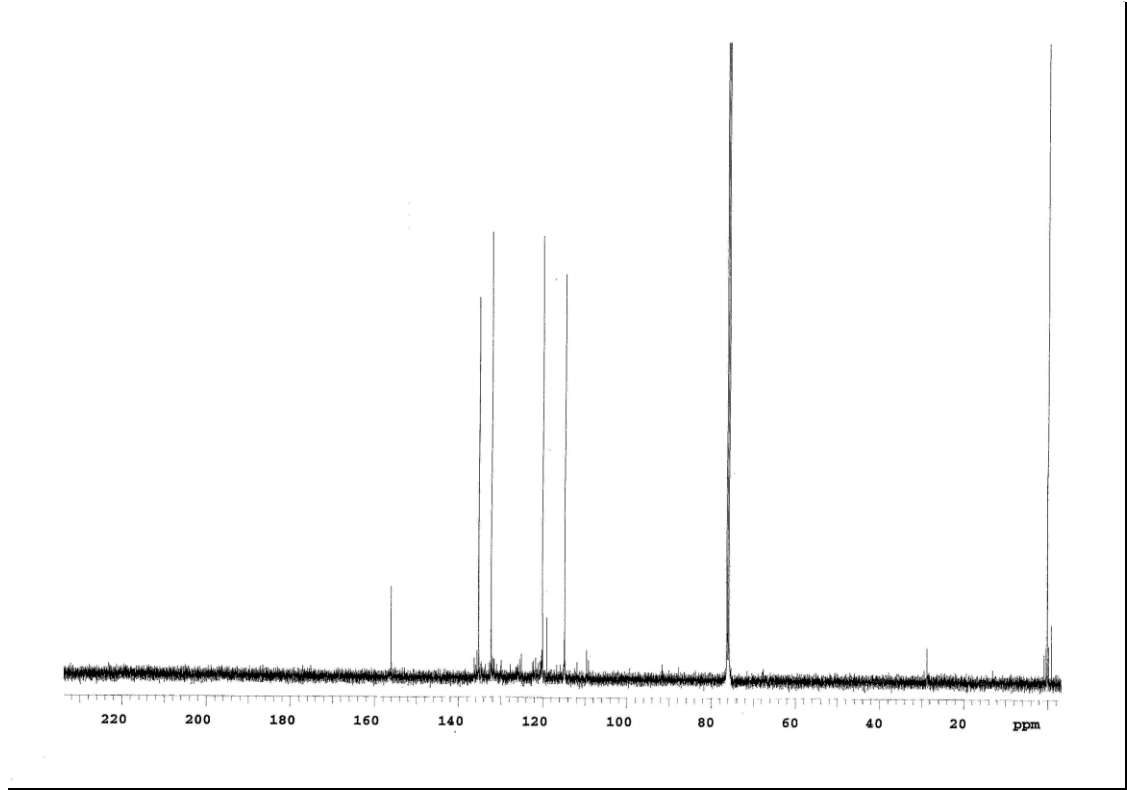
Şekil 3.7: **4** bileşiğinin FTIR spektrumu

4 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda, vinil protonu $\delta = 6.4$ ppm'de, $-\text{OH}$ grubu hidrojenleri ise $\delta = 6.2$ ppm'de singlet gösterdi. Aromatik halkadaki hidrojenler ise $\delta = 6.9-7.26$ ppm'de multipler gösterdi. (Şekil 3.8)



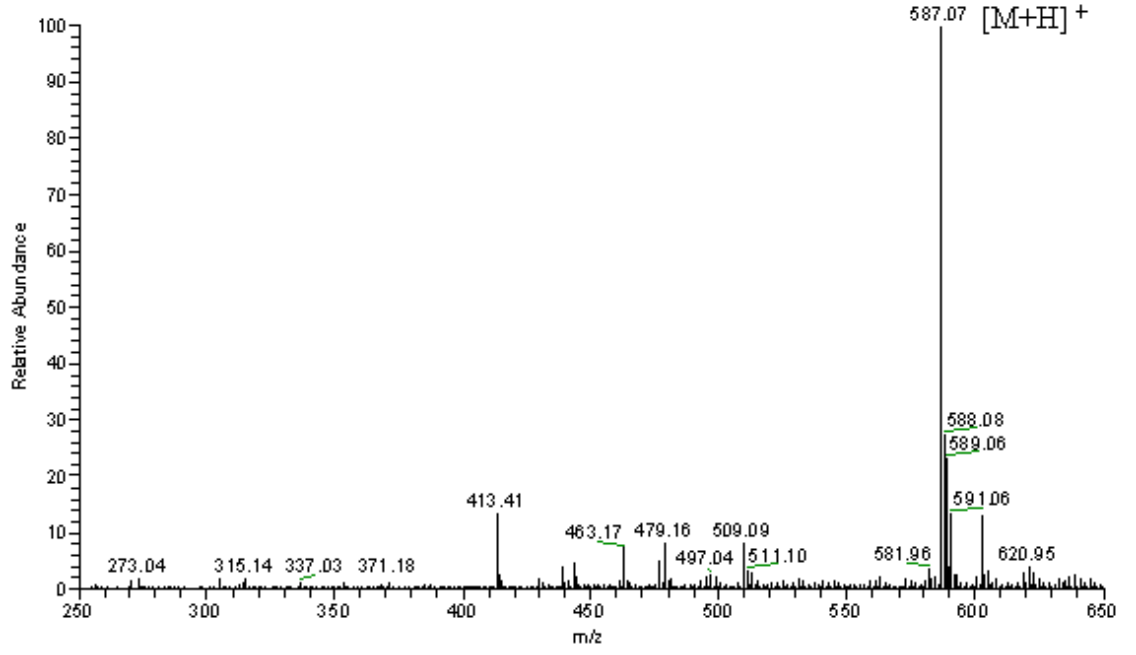
Şekil 3.8: **4** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

4 bileşiminin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 109.10, 119.97, 114.64, 114.78, 119.03, 120.05, 125.07, 132.23, 135.11, 136.24, 135.21, 155.96$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.9)

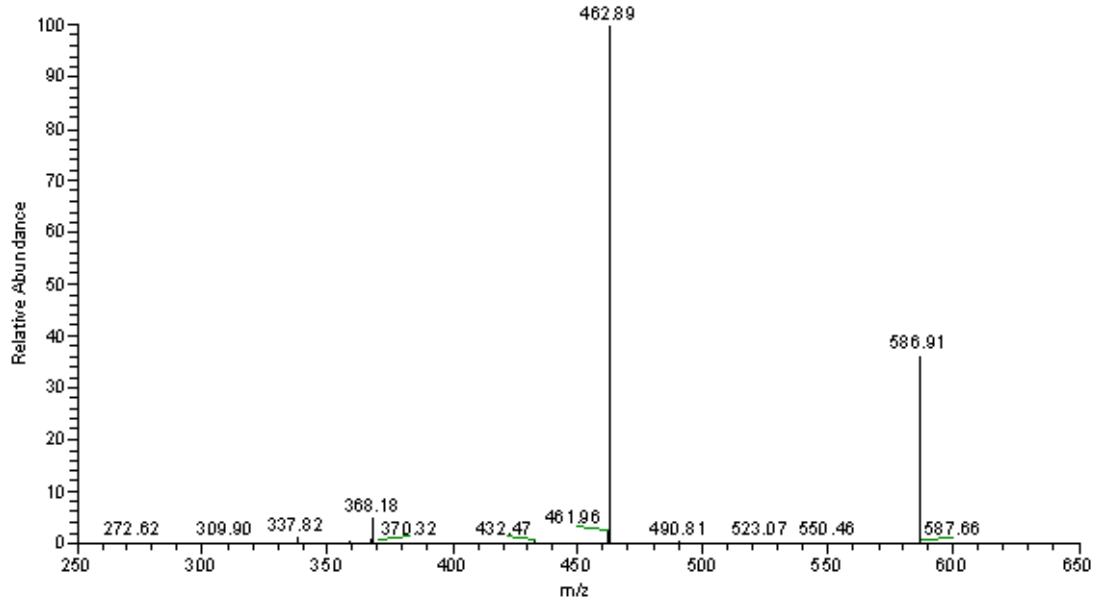


Şekil 3.9: **4** bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu

4 bileşiminin ($\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{S}_4\text{O}_4\text{Cl}$, 585.19 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **4** mol piki $m/z = 587$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi. **4** bileşiminin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 462$ piki yapıdan (-SR) grubunun ayrılmasıyla ($\text{M}-\text{SR}$) iyonunun oluştuğunu gösterdi. (Şekil 3.10)



(a)

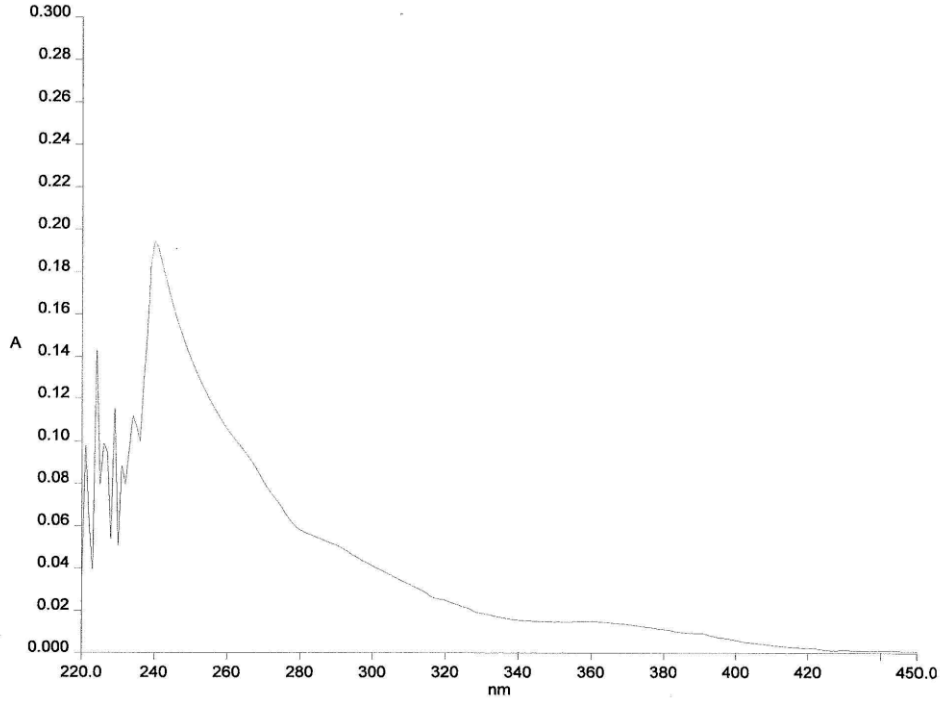


(b)

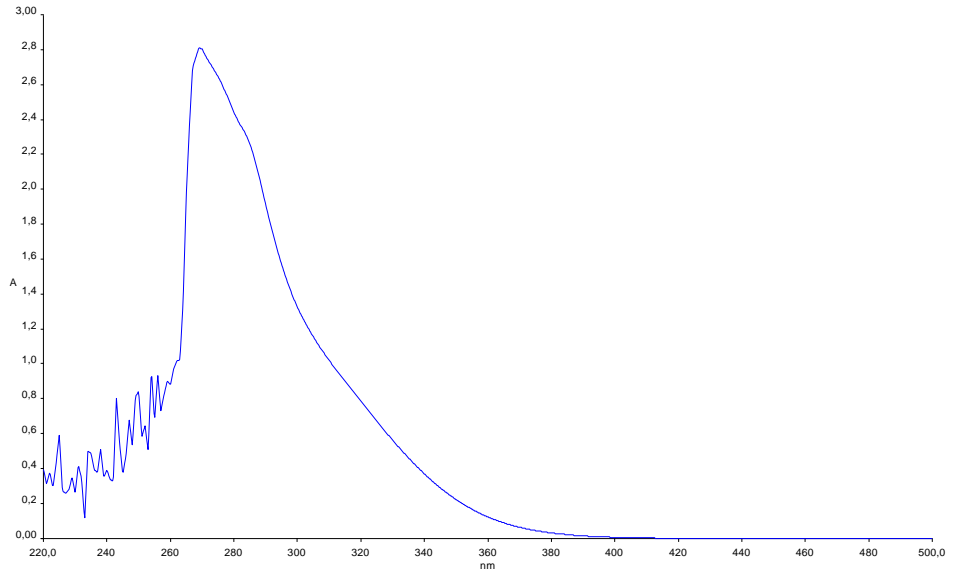
Şekil 3.10: **4** bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

4 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbands değerleri ve molar absorbtiviteileri $\lambda_{\max}(\log\epsilon)(\text{nm})$: 240(4.13), 205(4.09), 215(4.05) nm, DMF içinde UV absorbands

değerleri ve molar absorbtiviteleri $\lambda(\log\epsilon)= 265(3.87), 244(3.93), 234(3.86)$ nm olarak bulundu. (Şekil 3.11)



(a)



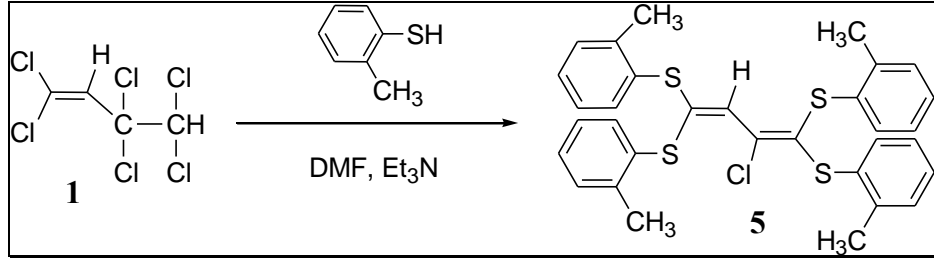
(b)

Şekil 3.11: **4** bileşiğinin CHCl₃'teki (a) ve DMF'teki (b) UV spektrumu

Tetrakis-1,3-butadien bileşiği **4**'ün yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **4** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

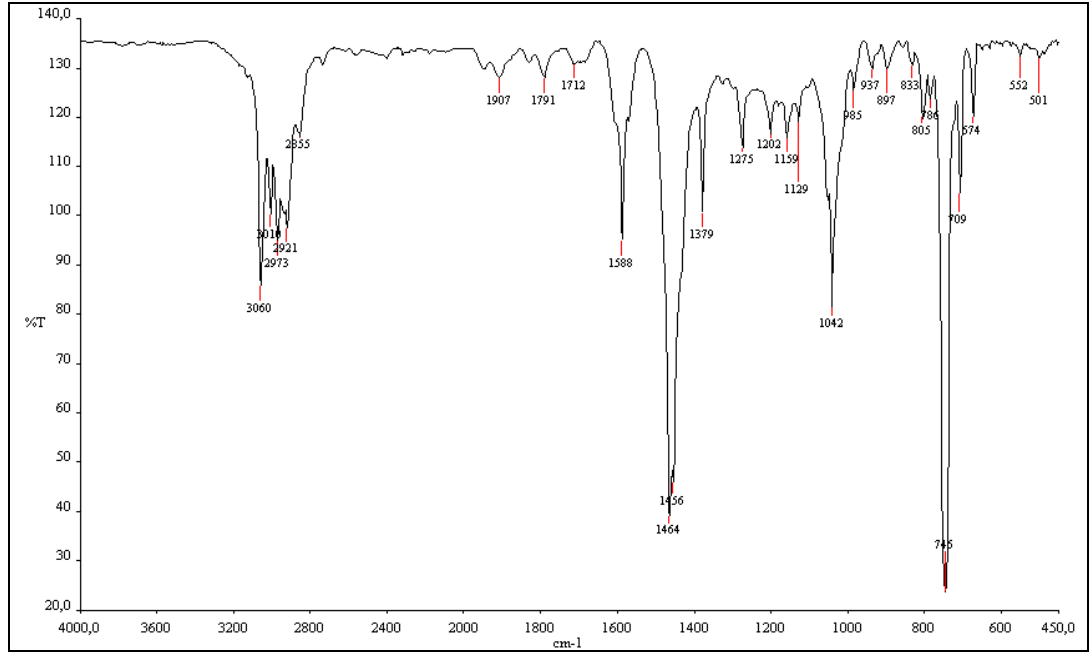
3.1.3. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2-metiltiyofenol'ün reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile 2-metiltiyofenol'ün DMF'te Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **5** bileşiği elde edildi.



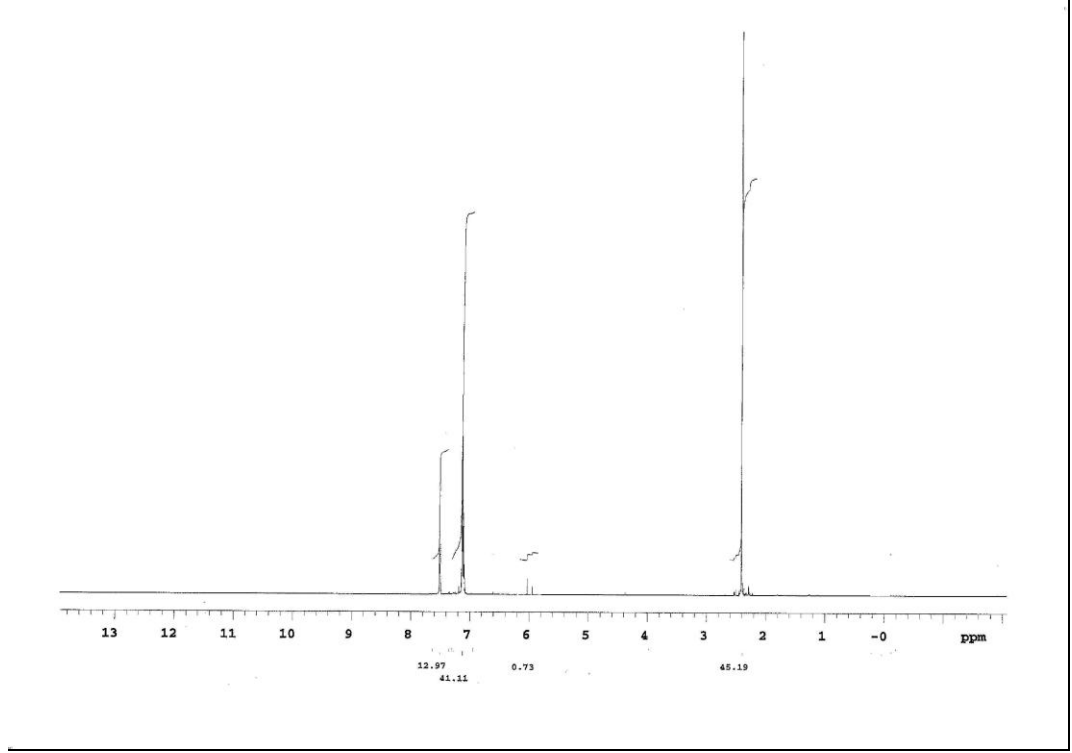
(3.3)

Tetrakis 1,3-butadien bileşiği **5**'in IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait gerilme bandı $\nu = 3060 \text{ cm}^{-1}$, $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi ve gerilmesi $\nu = 2921, 1379 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1588 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.12)



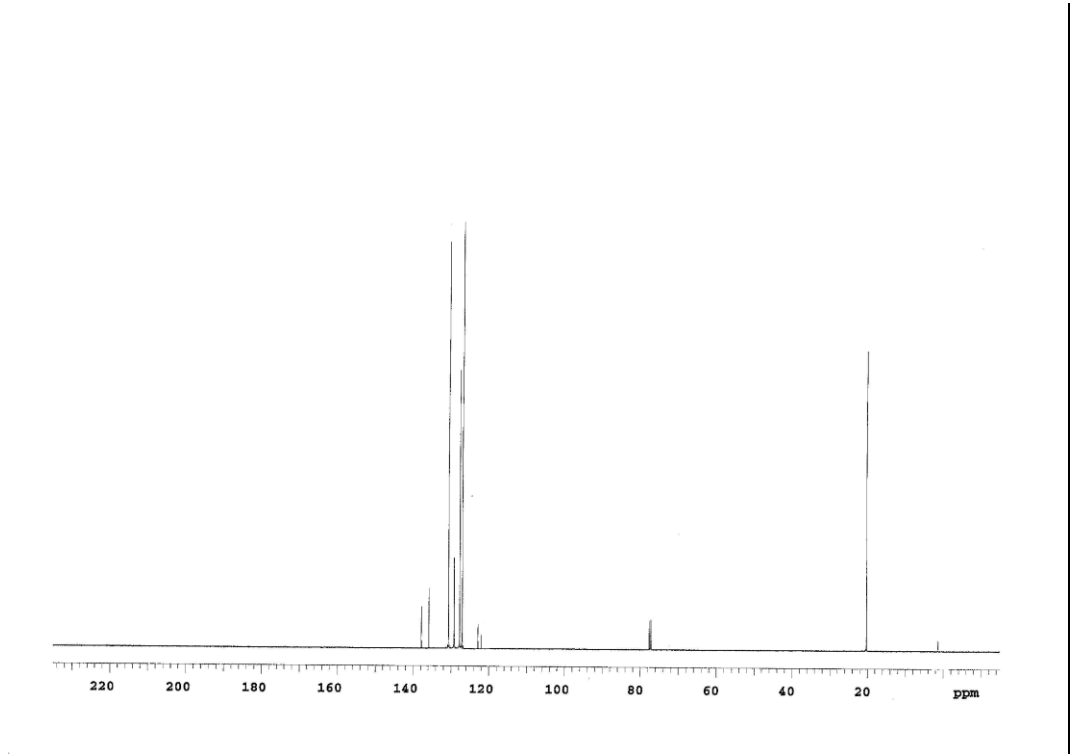
Şekil 3.12: **5** bileşiğinin FTIR spektrumu

5 bileşiğinin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumunda, $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 2.4 \text{ ppm}$ 'de, vinil protonu $\delta = 6.1 \text{ ppm}$ 'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.30\text{-}7.55 \text{ ppm}$ 'de multiplert verdi. (Şekil 3.13)



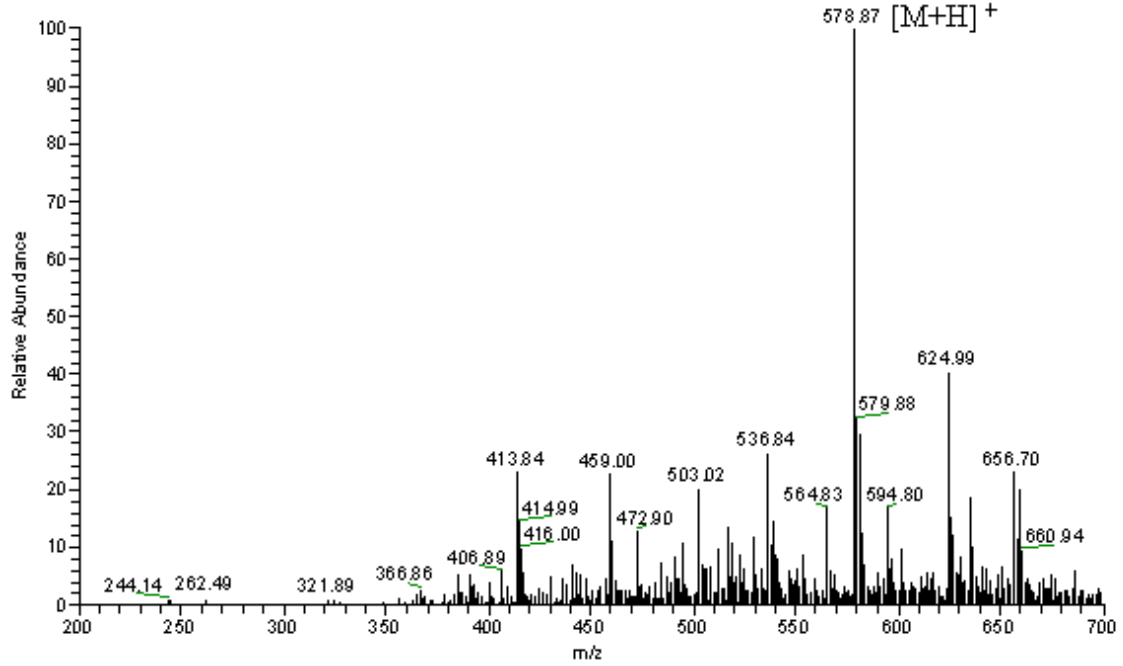
Şekil 3.13: **5** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

5 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{CH}_3$ grubu karbonları $\delta = 20.28$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 122.05, 124.10, 127.00, 127.02, 127.06, 127.72, 129.20, 130.67, 130.70, 135.81, 137.81$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.14)



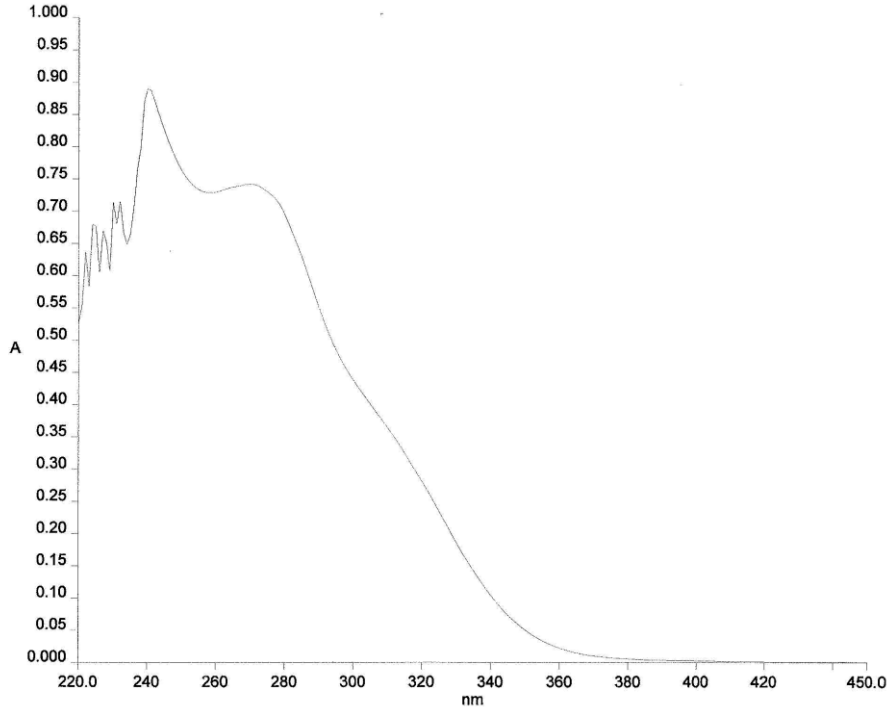
Şekil 3.14: **5** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

5 bileşiminin ($C_{32}H_{29}S_4Cl$, 577.29 g/mol); +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak alınan kütle spektrumunda bileşimin mol piki $m/z = 578$ ($M+H$)⁺ olarak belirlendi. (Şekil 3.15)

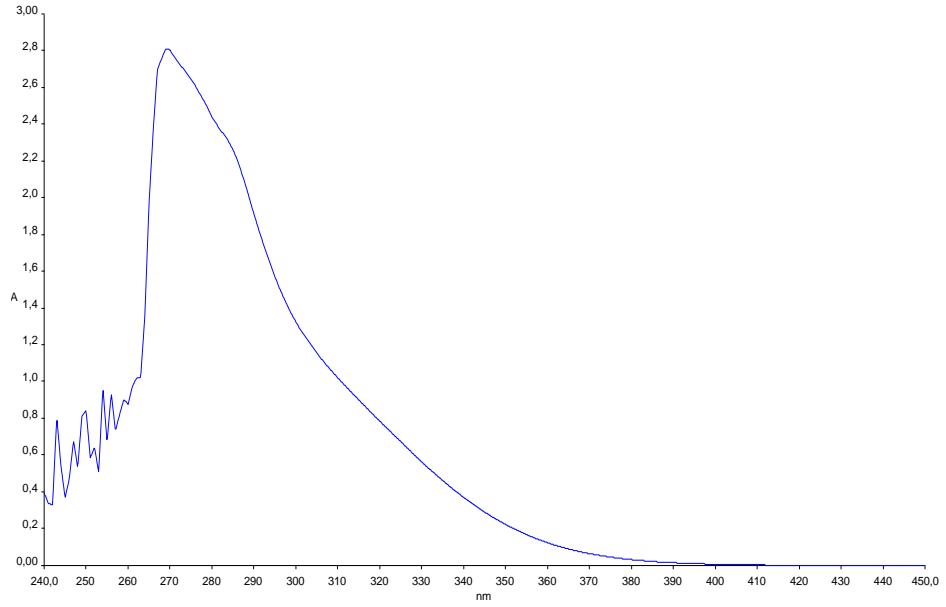


Şekil 3.15: **5** bileşiminin +ESI modundaki MS spektrumu

5 bileşiminin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtivitesi $\lambda_{max}(\log\epsilon)(nm) = 240(4.31), 276(3.65)$ nm, DMF içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiveleri $\lambda(\log\epsilon) = 269(3.75), 254(3.28), 249(3.23)$ nm olarak hesaplandı. (Şekil 3.16)



(a)



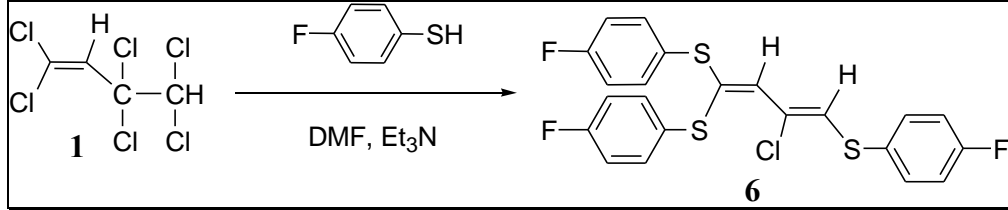
(b)

Şekil 3.16: **5** bileşiğinin CHCl₃'teki (a) ve DMF'teki (b) UV spektrumu

Tetrakis-1,3-butadien bileşiği **5**'in yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **5** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

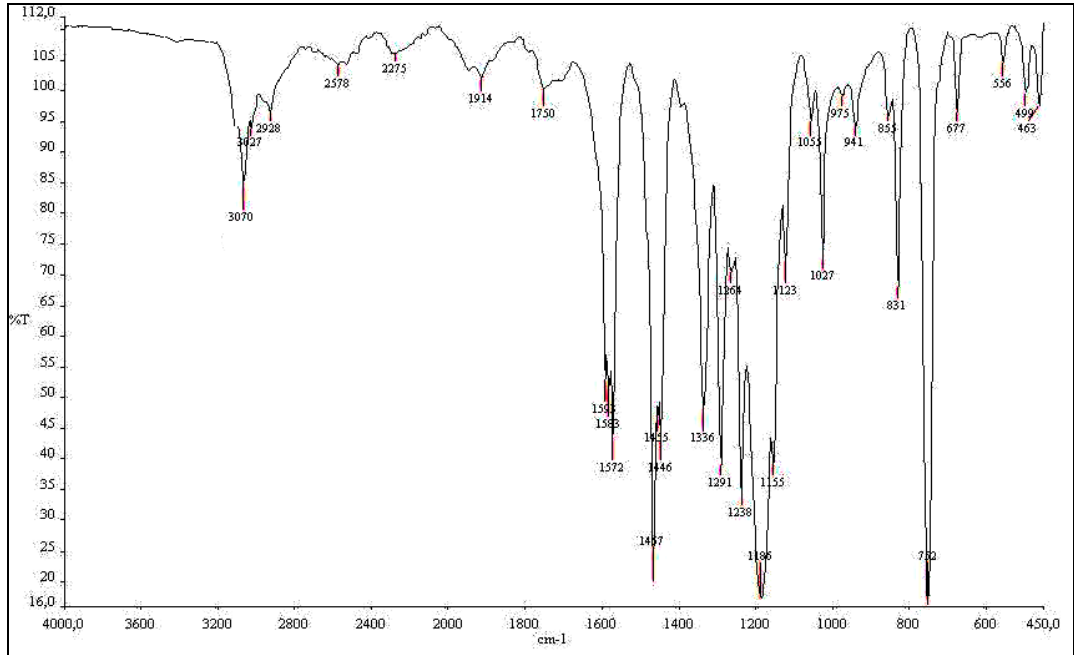
3.1.4. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 4-flortiyofenol'ün reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile 4-flortiyofenol'ün DMF'te Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **6** bileşiği elde edildi.



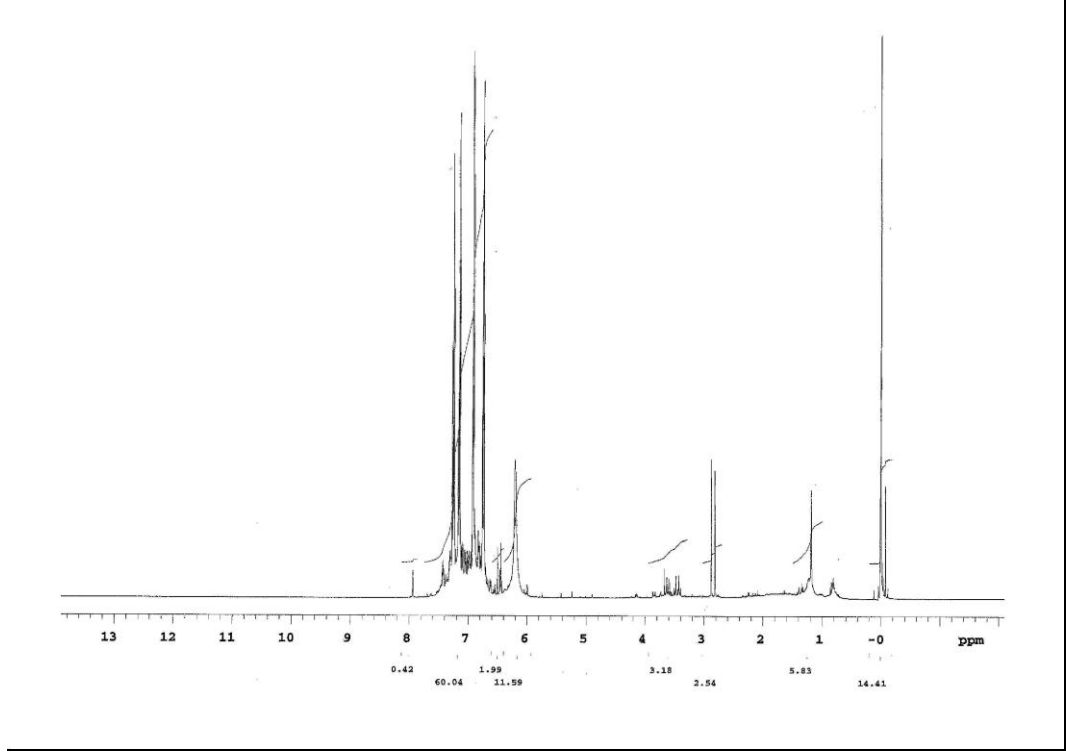
(3.4)

Tris 1,3-butadien bileşiği **6**'nın IR (KBr) spektrumunda; aromatik gerilme bantları $\nu = 3070, 2927 \text{ cm}^{-1}$, C=C bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1583 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-F bağına ait gerilme bantları $\nu = 1186, 1457 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.17)



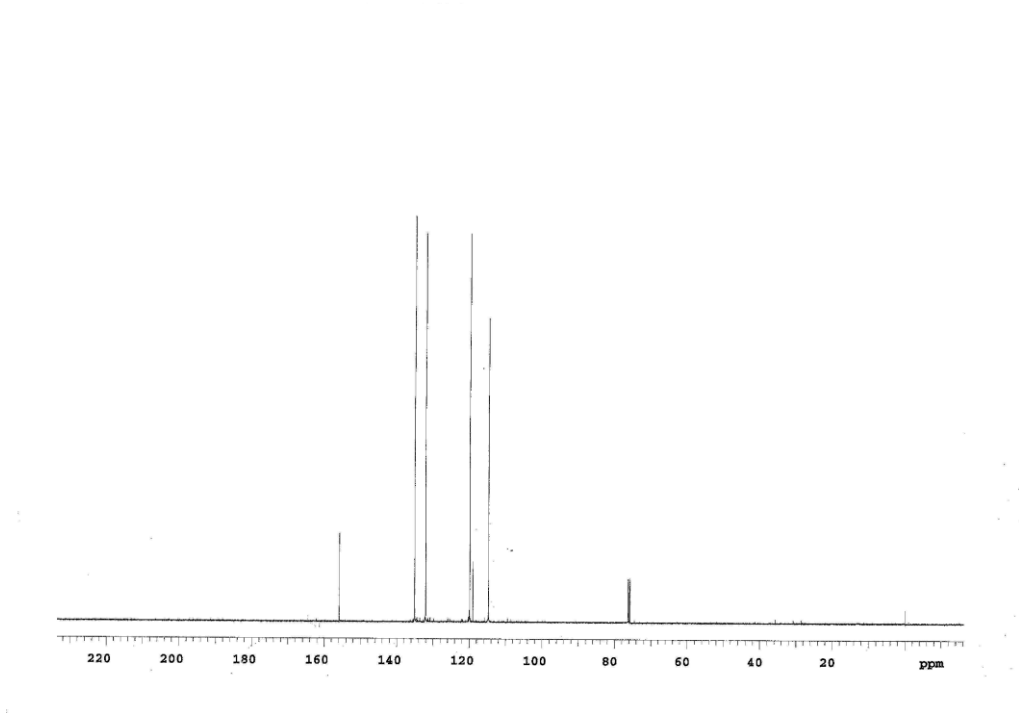
Şekil 3.17: **6** bileşiğinin FTIR spektrumu

6 bileşiğinin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumunda; vinil protonu $\delta = 6.2 \text{ ppm}$ 'de singlet, aromatik gruba ait hidrojenler $\delta = 6.8-7.2 \text{ ppm}$ 'de multipler gösterdi. (Şekil 3.18)



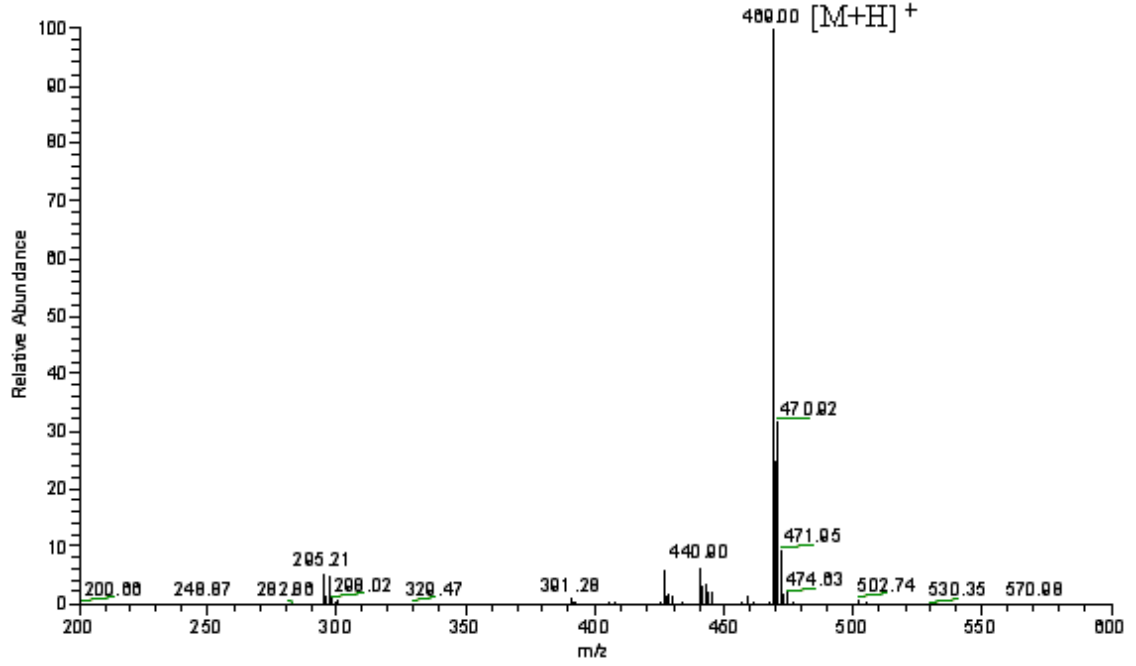
Şekil 3.18: **6** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

6 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 109.57, 114.78, 119.95, 120.02, 125.46, 125.93, 129.77, 132.17, 133.44, 134.45, 135.16, 155.93$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.19)

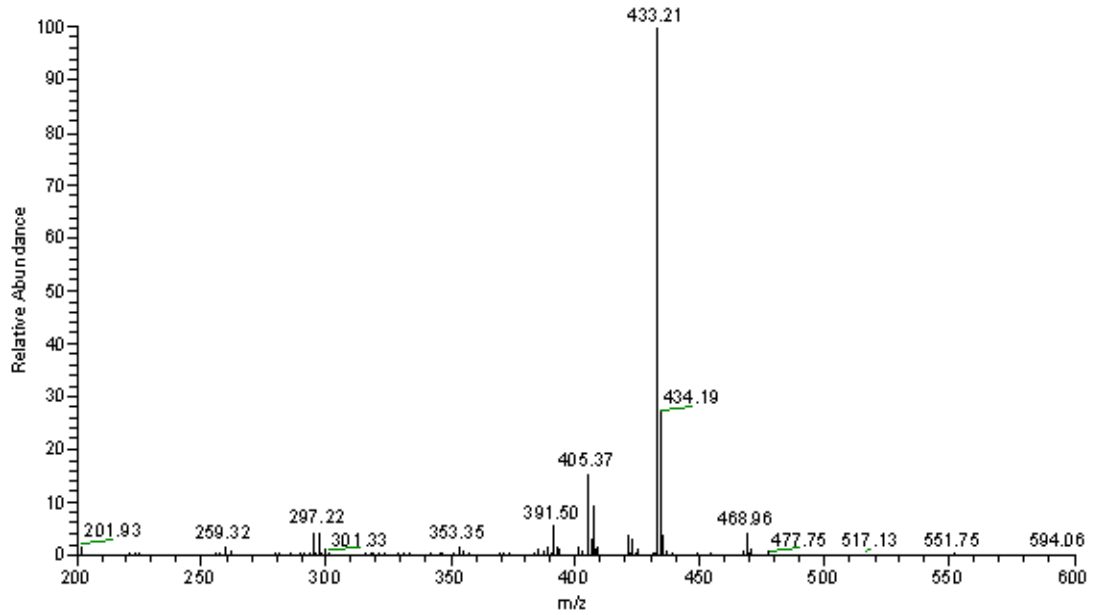


Şekil 3.19: **6** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

6 bileşiğinin ($C_{22}H_{14}S_3F_3Cl$, 466.99 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **6** bileşiğinin mol piki $m/z = 469$ ($M+H$)⁺ olarak belirlendi. **6** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 433$ piki yapıdan bir klor atomu ayrıldıktan sonra kalan ($M-Cl$) iyonunu gösterdi. (Şekil 3.20)



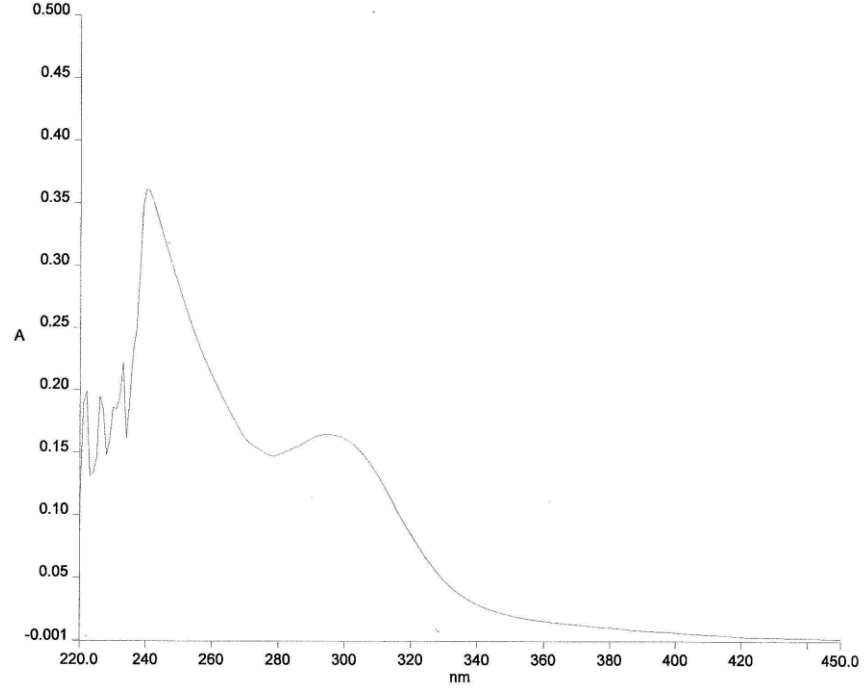
(a)



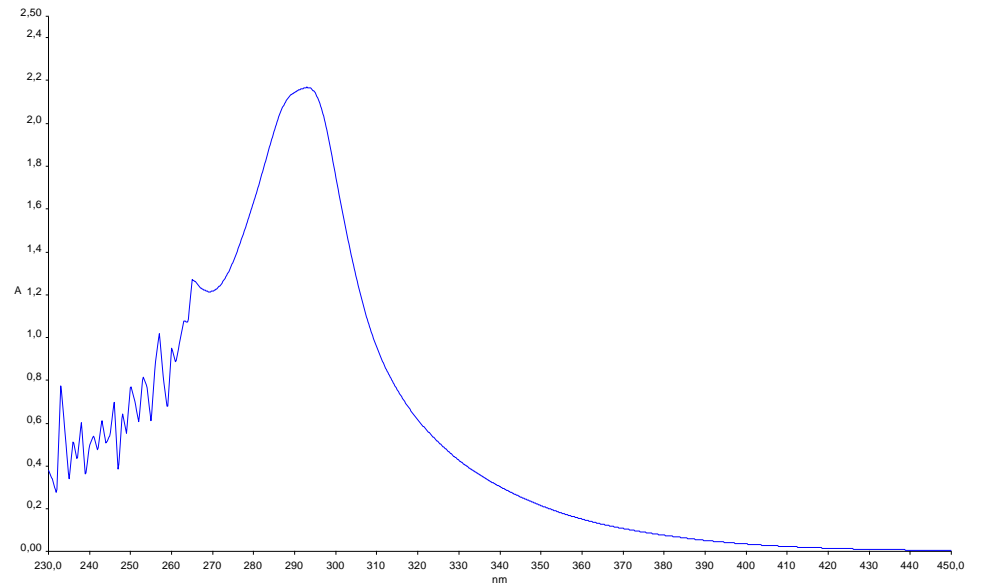
(b)

Şekil 3.20: **6** bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

6 bileşiminin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteyi $\lambda(\log\epsilon)= 240(4.21), 214(4.02), 220(3.69)$ nm, DMF içerisindeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteyi $\lambda(\log\epsilon)= 293(4.16), 256(3.83), 253(3.74)$ nm olarak bulundu. (Şekil 3.21)



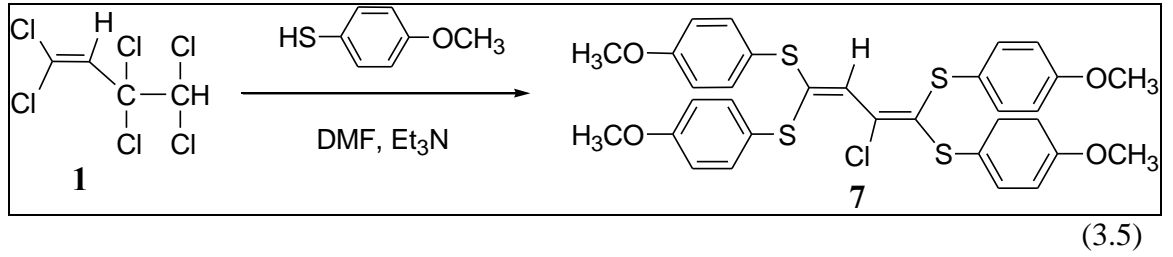
(a)

Şekil 3.21: **6** bileşiminin CHCl_3 'teki (a) ve DMF'teki (b) UV spektrumu

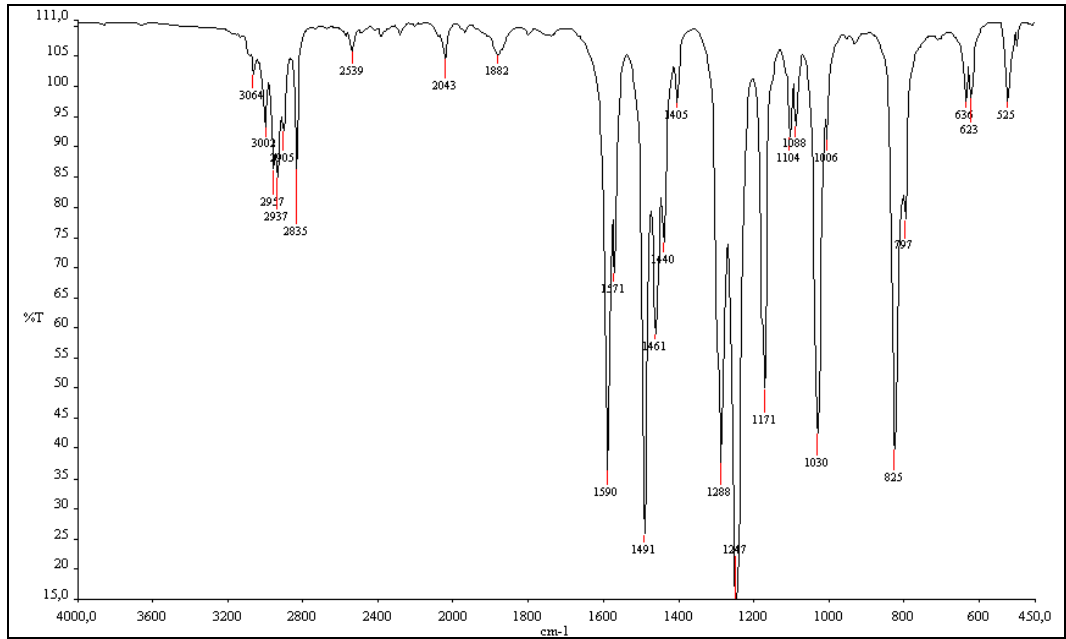
6 bileşiminin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **6** bileşiminin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.5. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 4-metoksitiyofenol'ün reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile 4-metoksitiyofenol'ün DMF'te Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **7** bileşiği elde edildi.

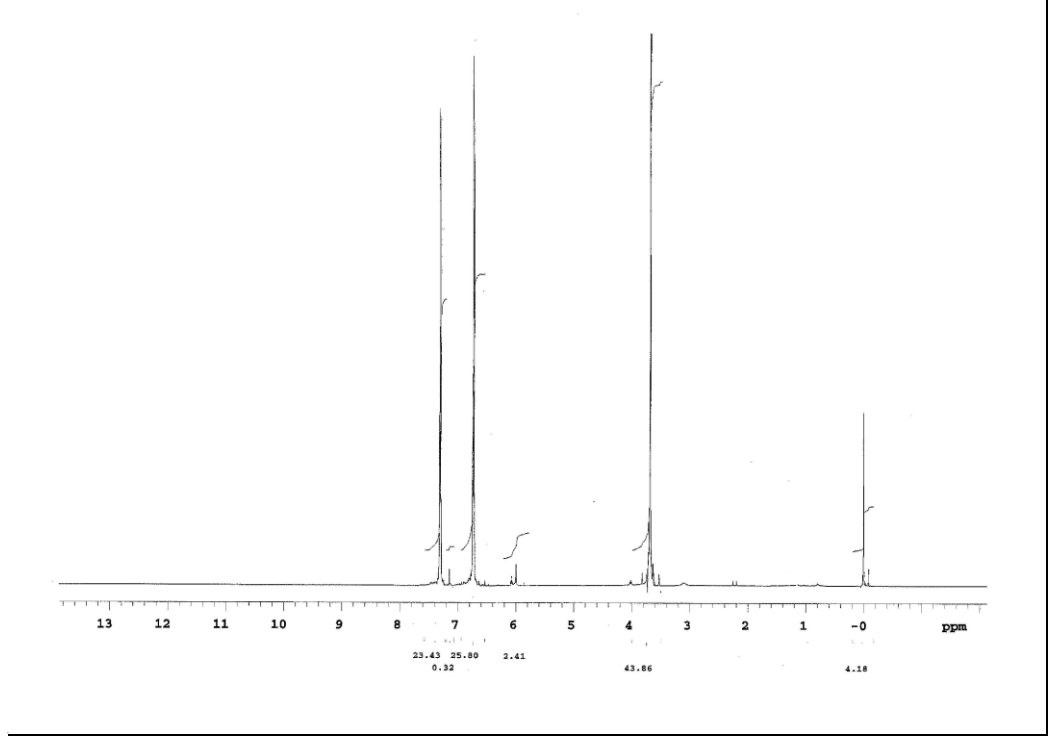


Tetrakis 1,3-butadien bileşiği **7**'nin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait gerilme bandı $\nu = 3064 \text{ cm}^{-1}$, $-\text{OCH}_3$ grubunun C-H eğilmesi $\nu = 2957, 2935 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.22)



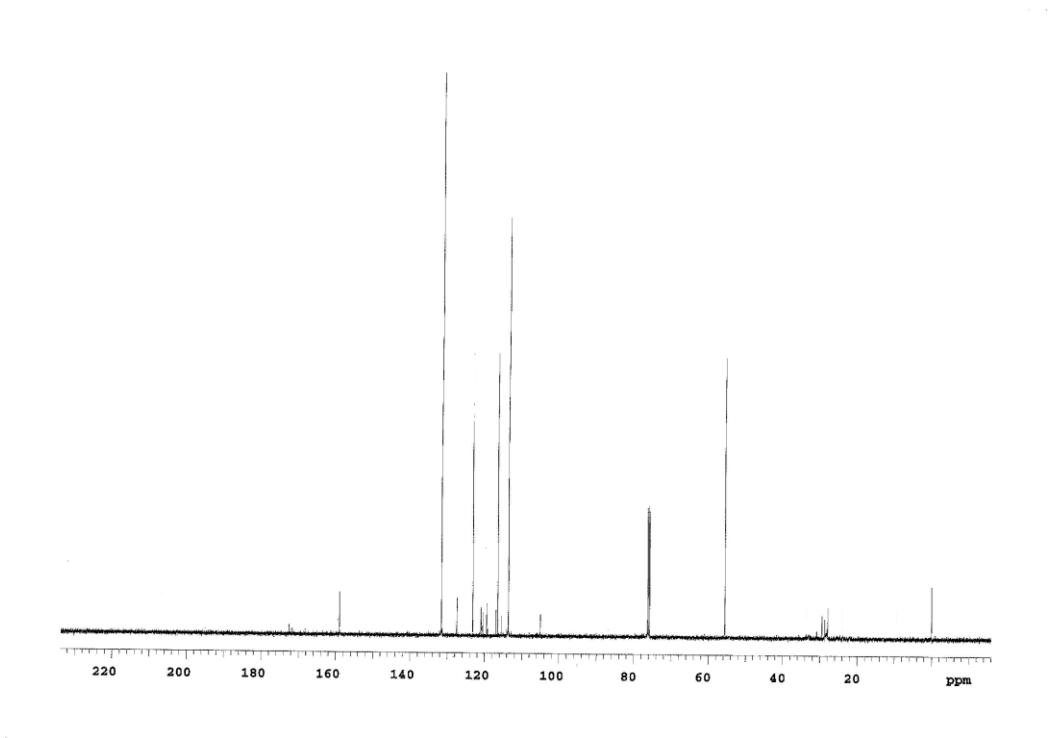
Şekil 3.22: **7** bileşiğinin FTIR spektrumu

7 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda $-\text{OCH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 3.6$ ppm'de, vinil protonu $\delta = 6.1$ ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.73\text{-}7.3$ ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3.23)



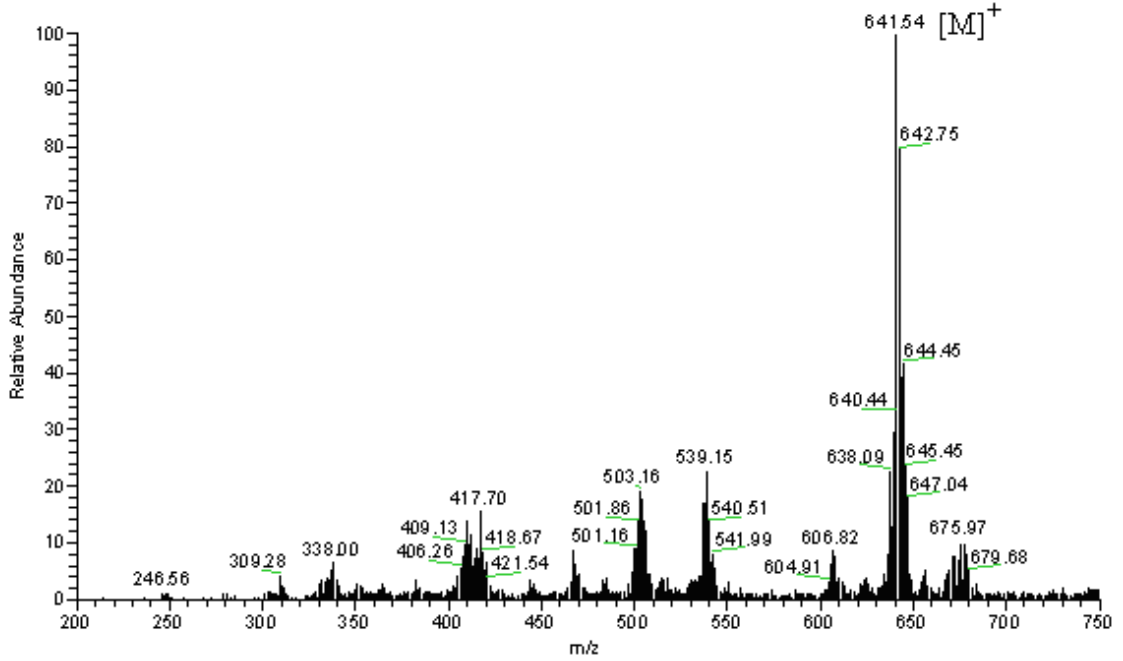
Şekil 3.23: 7 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

7 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{OCH}_3$ grubu karbonları $\delta = 54.34$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 104.40, 113.61, 114.90, 117.40, 120.10, 121.54, 127.46, 131.63, 158.93$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.24)

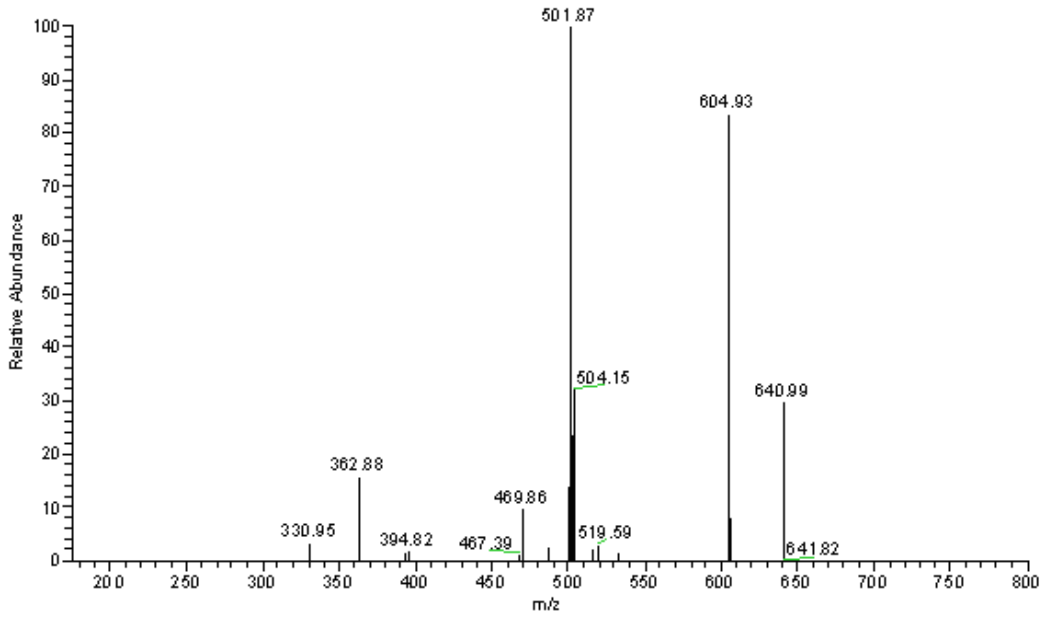


Şekil 3.24: 7 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

7 bileşiğinin ($C_{32}H_{29}S_4O_4Cl$, 641.29 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **7** bileşiğinin mol piki $m/z = 641$ (M)⁺ olarak belirlendi. **7** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 605$ piki yapıdan bir klor atomunun ayrılmasıyla oluşan ($M-Cl$)⁺ iyonunu verdi. (Şekil 3.25)



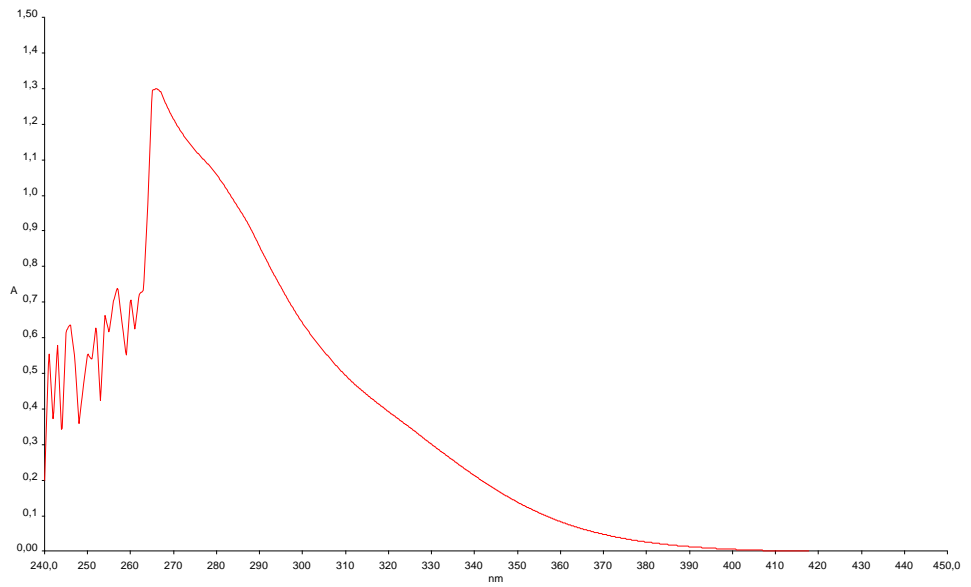
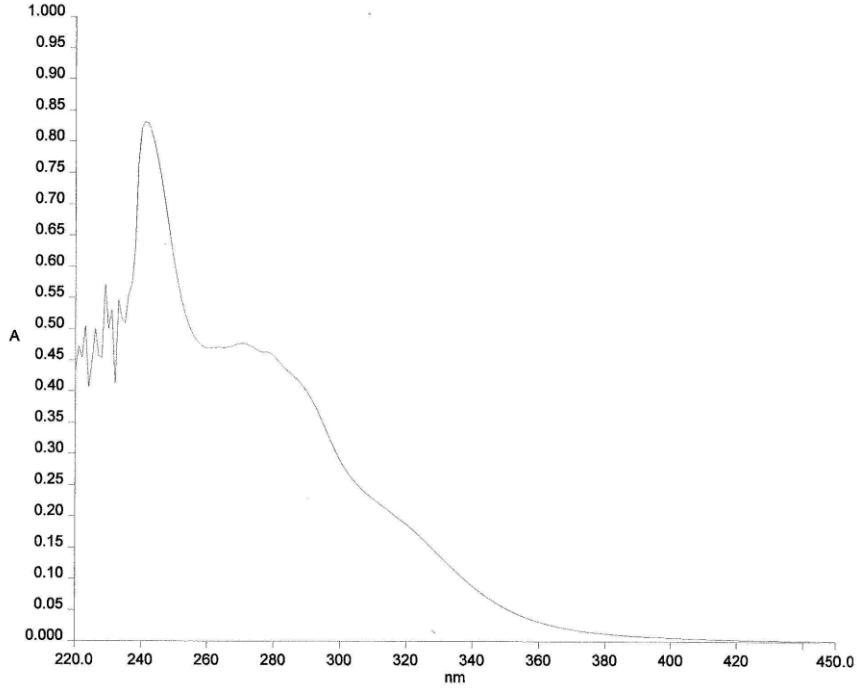
(a)



(b)

Şekil 3.25: **7** bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

7 bileşğinin kloroform içinde UV absorbans değeri ve molar absorbtiviteleri $\lambda(\log\epsilon)= 241(4.46), 212(4.31), 208(4.54)$ nm, DMF içinde UV absorbans değeri ve molar absorbtiviteleri $\lambda(\log\epsilon)= 265(3.34), 238(3.26), 256(3.09)$ nm olarak bulundu. (Şekil 3.26)

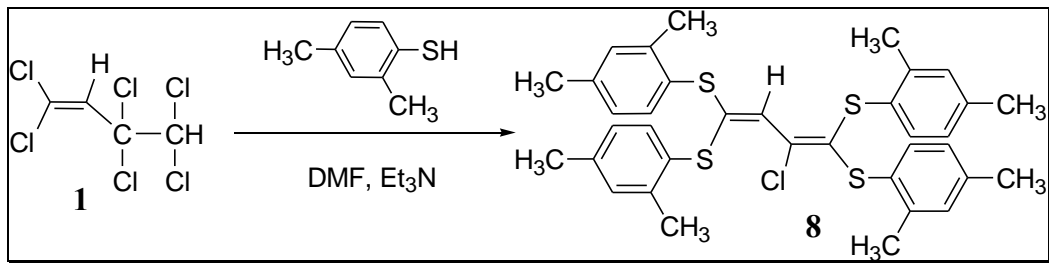


Şekil 3.26: 7 bileşğinin CHCl_3 'teki (a) ve DMF'teki (b) UV spektrumu

Tetrakis-1,3-butadien bileşiği **7**'nin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **7** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

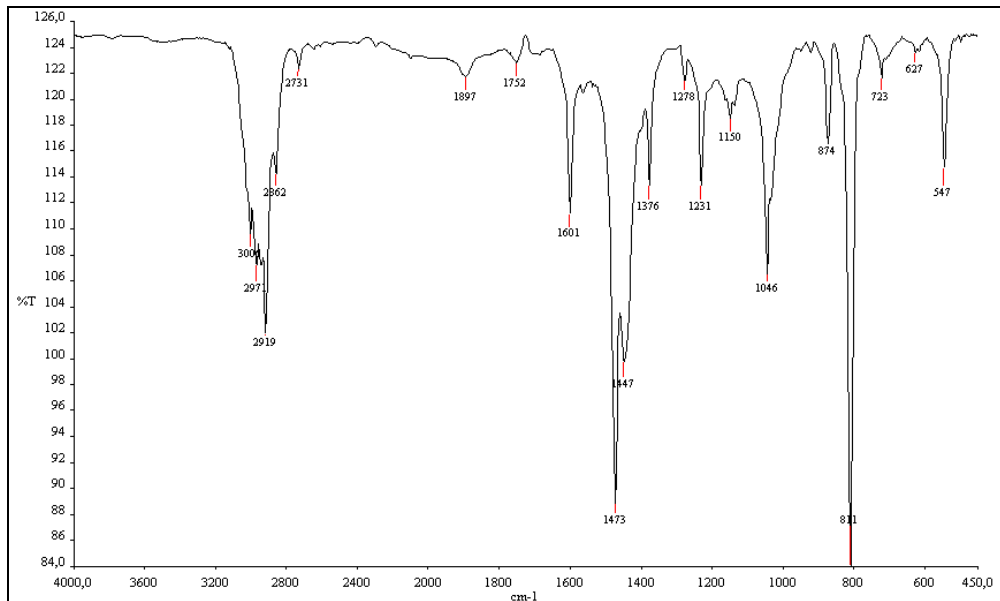
3.1.6. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2,4-dimetiltiyofenol'ün Reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile 2,4-dimetiltiyofenol'ün DMF'te Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitü **8** bileşiği elde edildi.



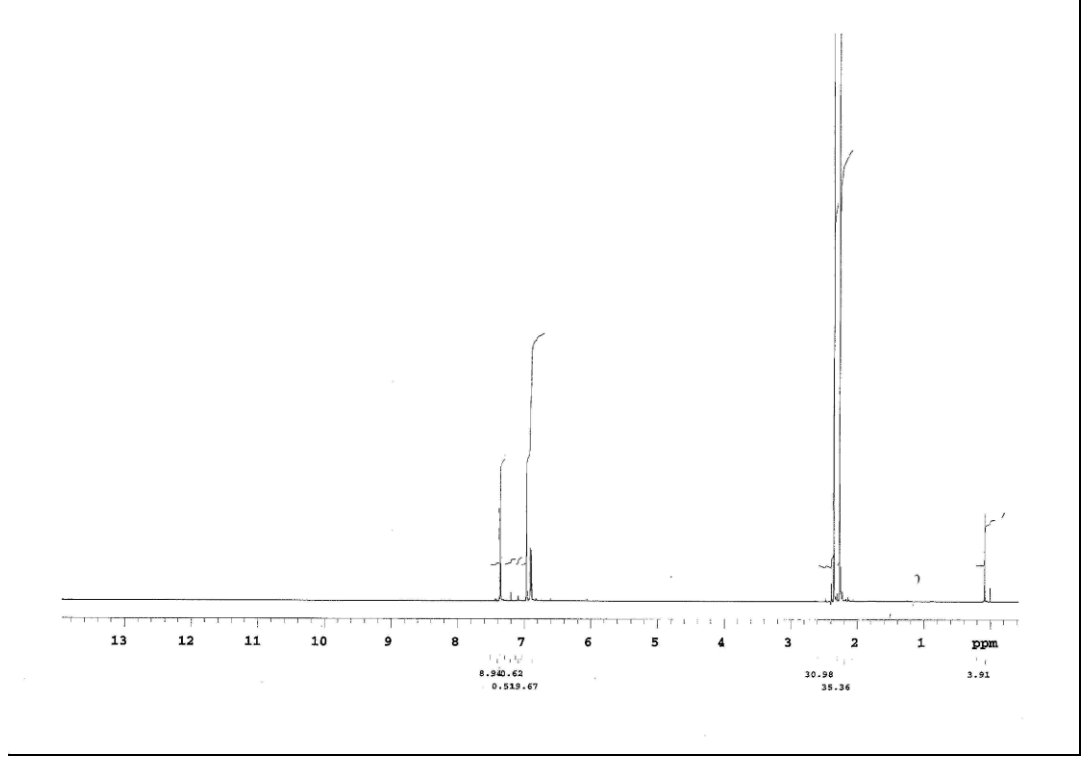
(3.6)

Tetrakis 1,3-butadien bileşiği **8**'in IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait gerilme bandı $\nu = 3003 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik CH₃ grubunun C-H eğilmesi $\nu = 2919, 1376 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1601 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.27)



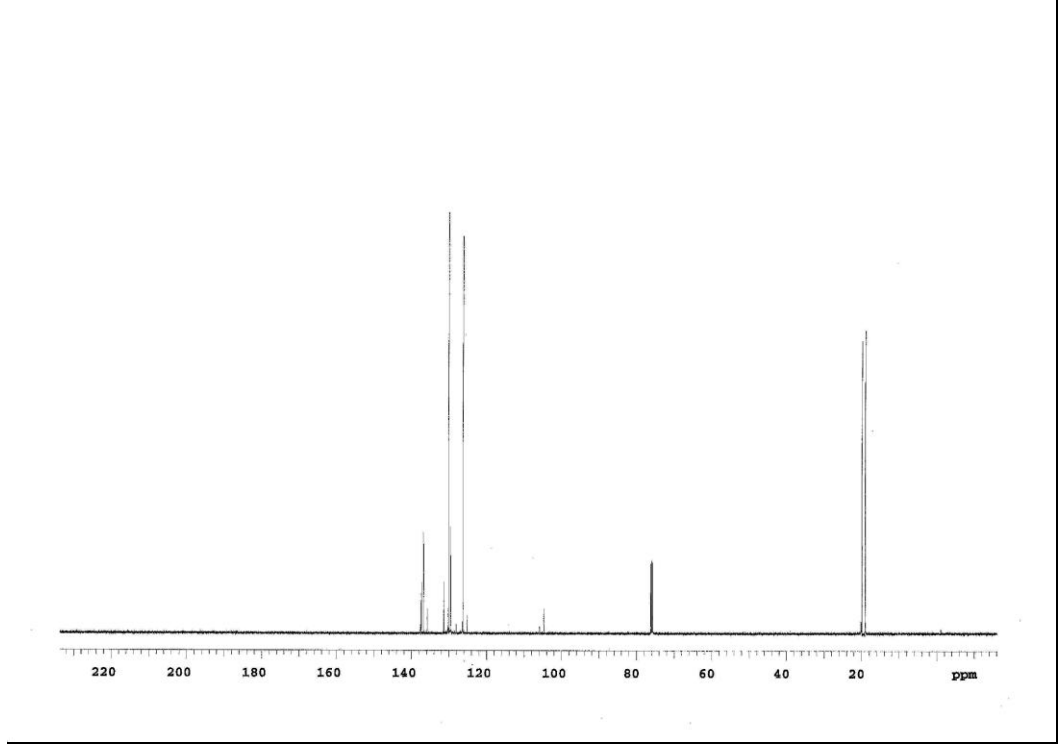
Şekil 3.27: **8** bileşiğinin FTIR spektrumu

8 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda CH_3 grubuna ait protonlar $\delta = 2.14$ ve 2.28 ppm'de ve vinil protonu $\delta = 6.85$ ppm'de singlet verdi. $\delta = 7.10$ - 7.26 ppm'de aromatik gruba ait hidrojenler multipler olarak görüldü. (Şekil 3.28)



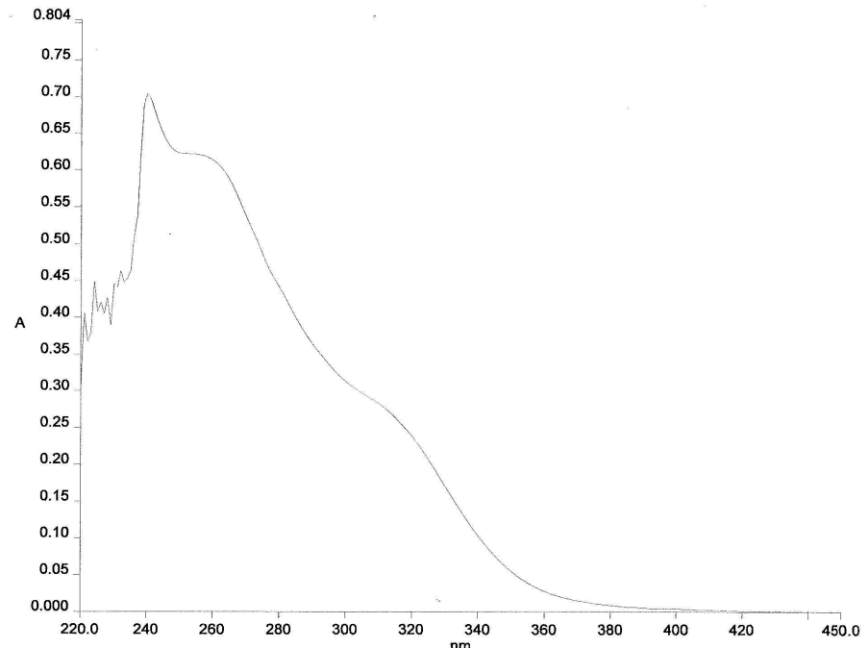
Şekil 3.28: **8** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

8 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; CH_3 grubu karbonları $\delta = 19.92$ ppm'de, butadiene ve aromatik halkaya ait karbonlar $\delta = 104.35, 125.38, 126.30, 126.40, 128.04, 129.64, 130.17, 131.35, 135.93, 136.81, 137.34, 137.59$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.29)

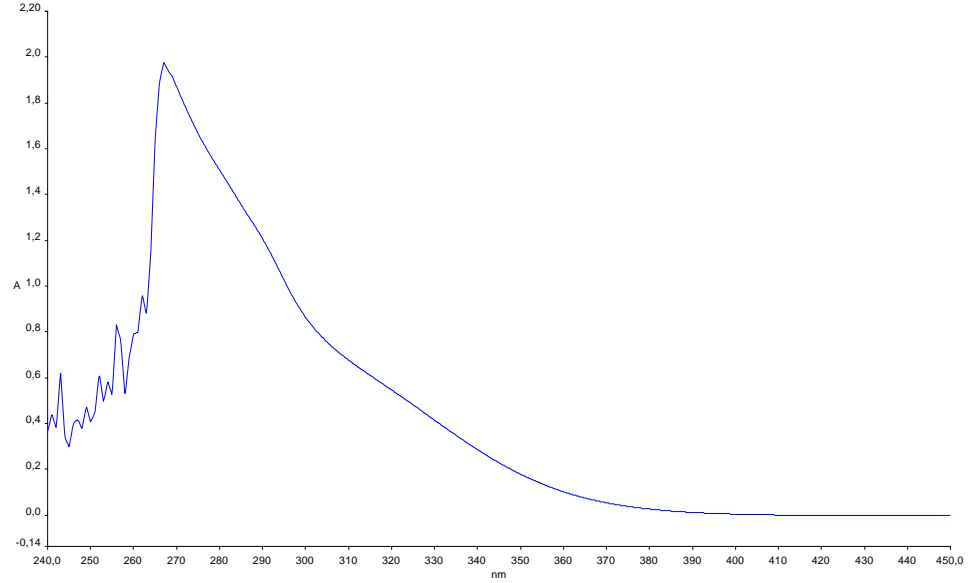


Şekil 3.29: **8** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

8 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiveleri $\lambda(\log\epsilon) = 240(4.54)$ 275 (3.44) nm, DMF içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiveleri $\lambda(\log\epsilon) = 267(4.13)$, 256(3.76), 242(3.63) nm olarak hesaplandı. (Şekil 3.30)



(a)



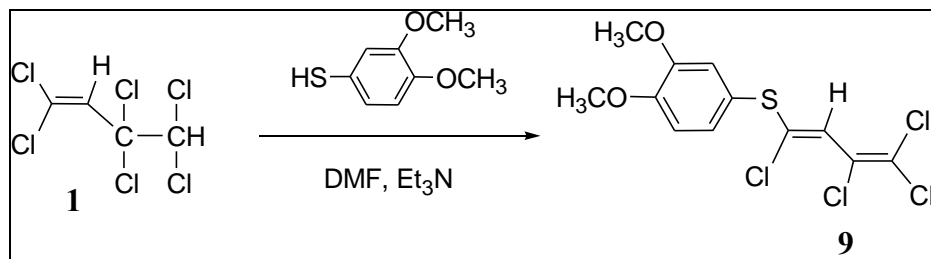
(b)

Şekil 3.30: **8** bileşiğinin CHCl_3 'teki (a) ve DMF'teki (b) UV spektrumu

Tetrakis-1,3-butadien bileşiği **8**'in yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri **8** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

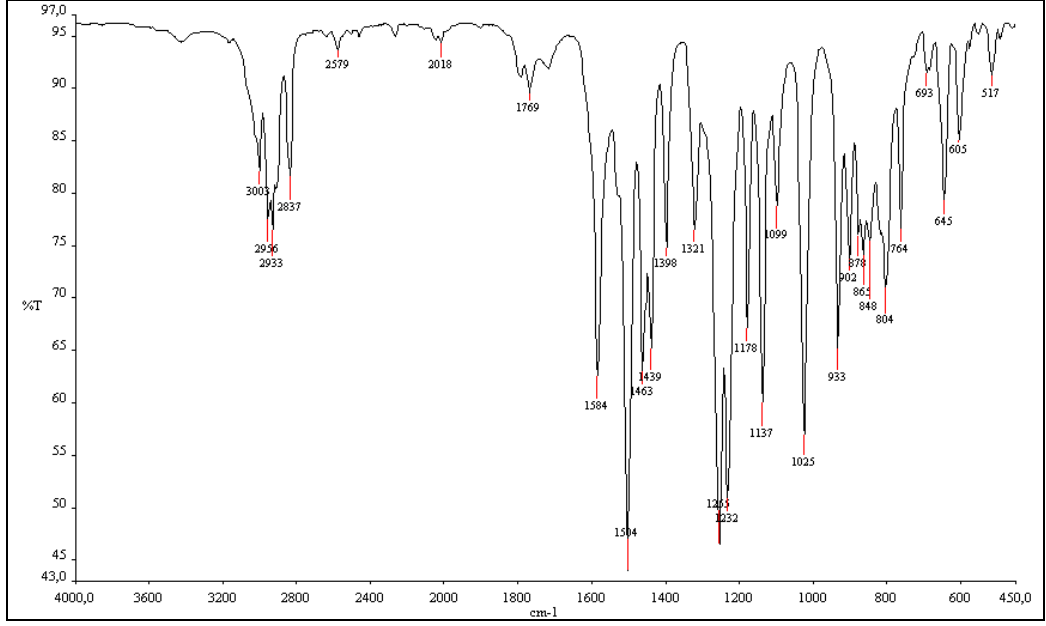
3.1.7. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 3,4-dimetokstiyofenol'ün Reaksiyonu :

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile 3,4-dimetokstiyofenol'ün DMF'te Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **9** bileşiği elde edildi.



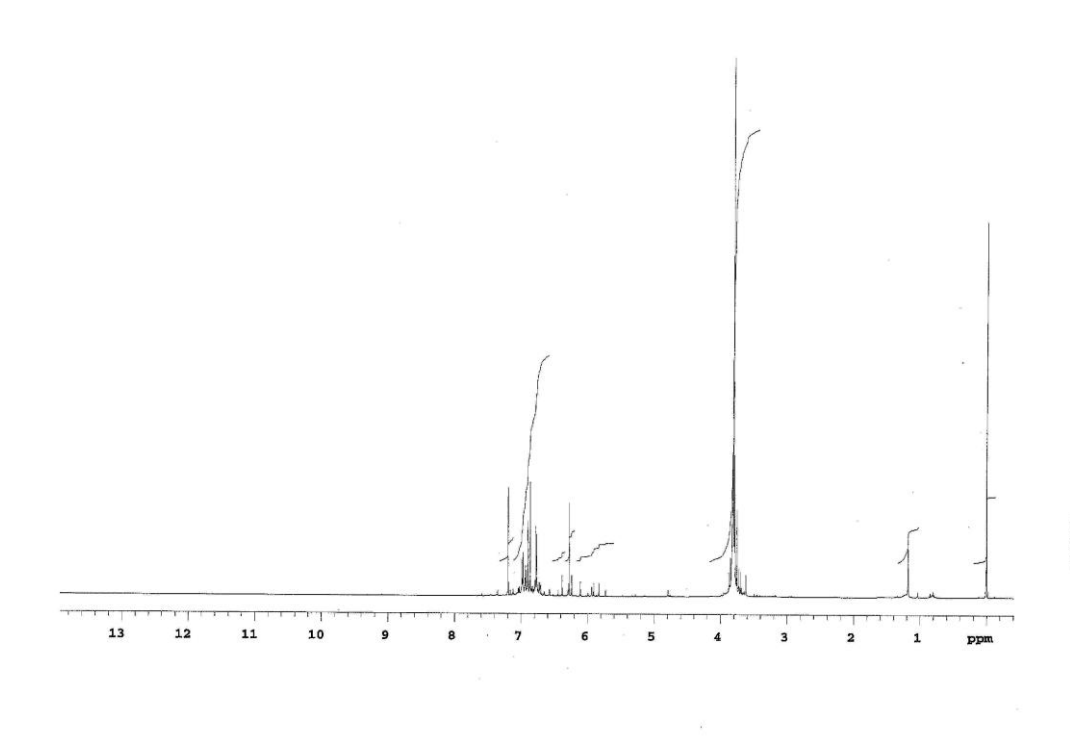
(3.7)

9 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait gerilme bandı $\nu = 3003 \text{ cm}^{-1}$, $-\text{OCH}_3$ grubunun C-H eğilmesi $\nu = 2933, 1398 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1584 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.31)



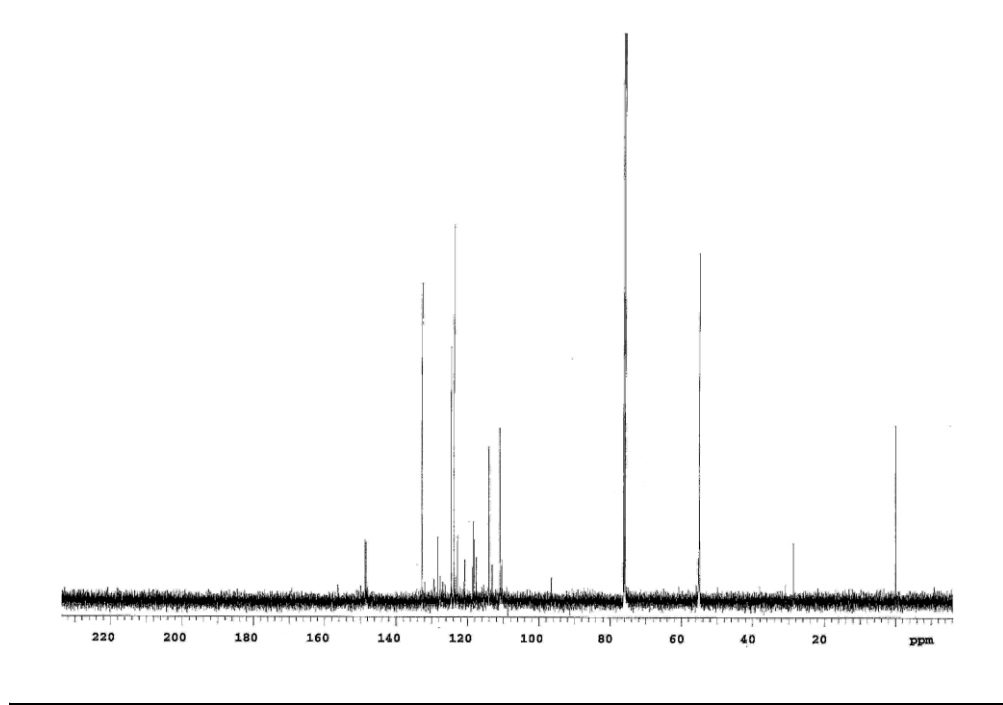
Şekil 3.31: **9** bileşiğinin FTIR spektrumu

Monosüstitüe 1,3-butadien bileşiği **9**'un ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda, $-\text{OCH}_3$ grubu protonları $\delta = 3.80$ ve 3.81 ppm'de, vinil protonu $\delta = 6.27$ ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.6-7.1$ ppm'de multiplet verdi. (Şekil 3.32)



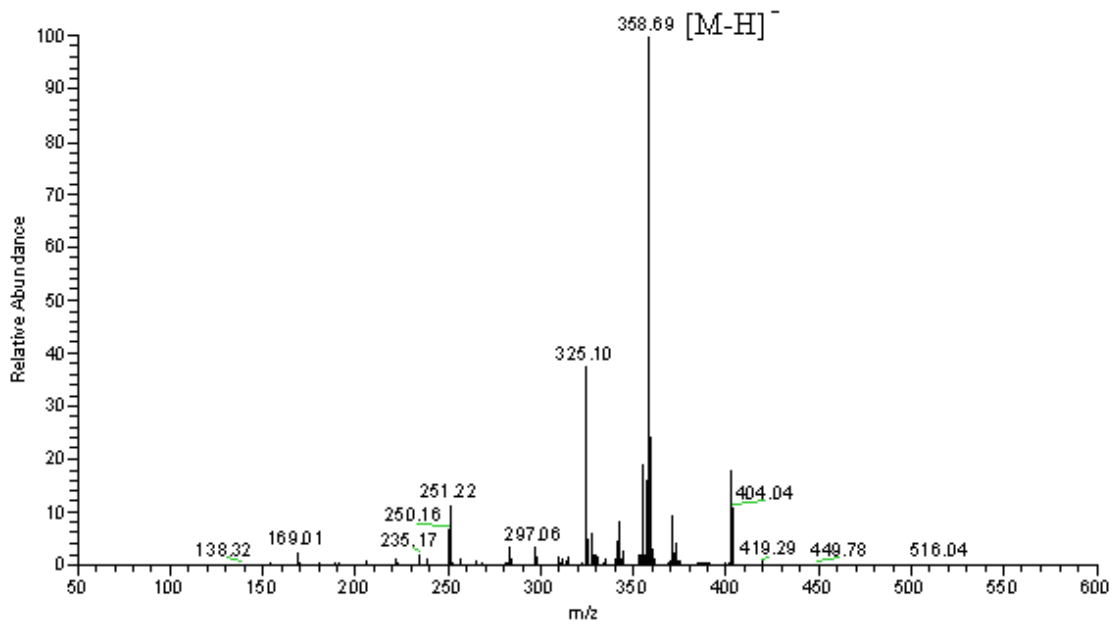
Şekil 3.32: **9** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

9 bileşiminin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{OCH}_3$ grubu karbonları $\delta = 55.04$ ppm'de, butadien ve aromatik halkaya ait karbonlar $\delta = 110.93, 114.08, 118.20, 123.81, 128.47, 131.97, 132.80, 132.94, 148.46, 148.69$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.33)



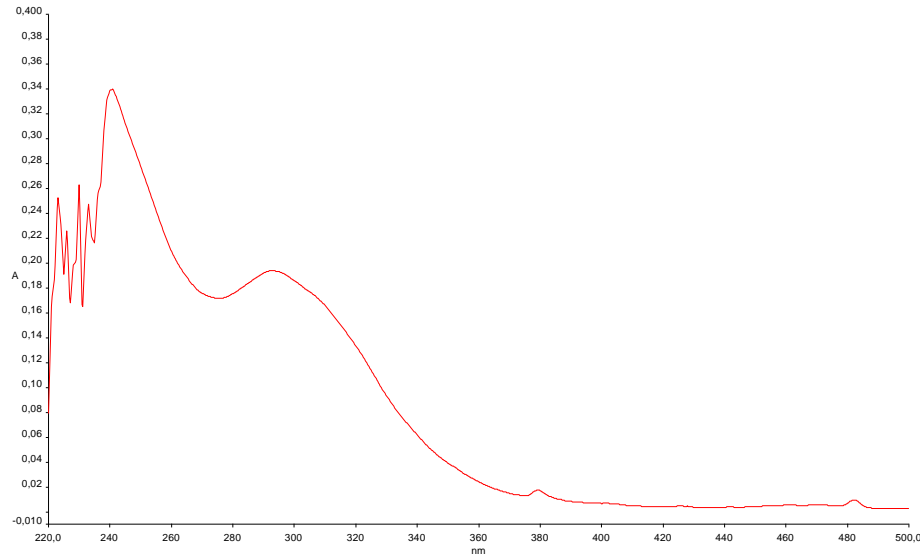
Şekil 3.33: **9** bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu

9 bileşiminin ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{SCl}_4$, 360.08 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **9** bileşiminin mol piki $m/z = 359$ (M-H)⁻ olarak belirlendi. (Şekil 3.34)



Şekil 3.34: **9** bileşiminin -ESI modundaki MS spektrumu

9 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteleri $\lambda(\log\epsilon)=292(3.60), 240(3.84)$ nm olarak hesaplandı. (Şekil 3.35)

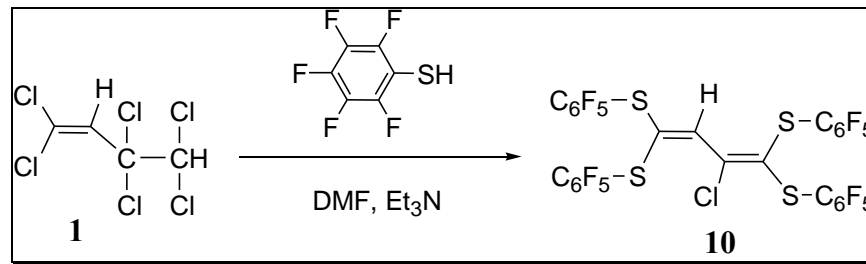


Şekil 3.35: **9** bileşiğinin CHCl_3 'teki UV spektrumu

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

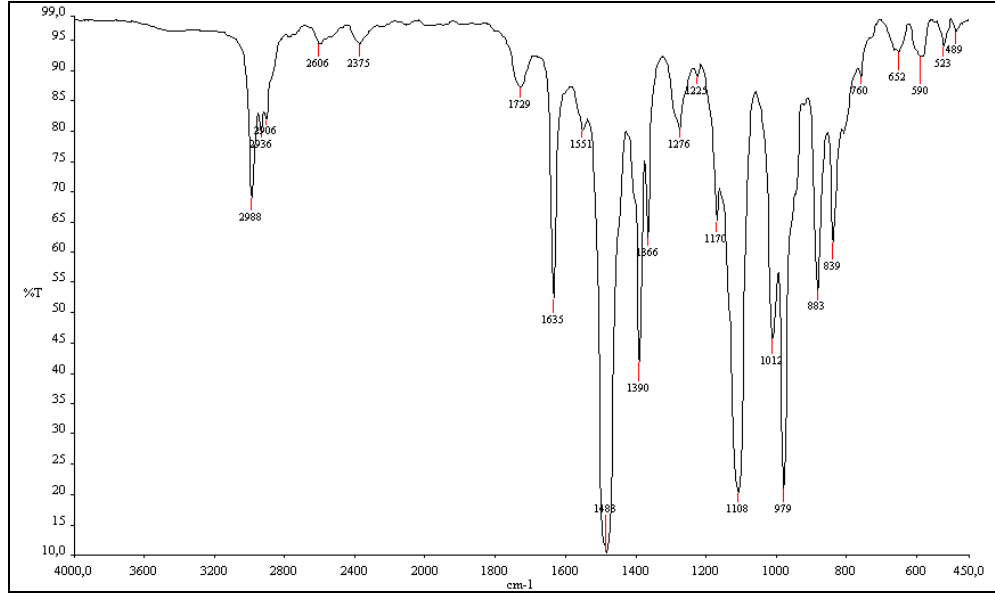
3.1.8. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile Pentaflortiyofenol'ün Reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile pentaflortiyofenol'ün DMF'te Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **10** bileşiği elde edildi.



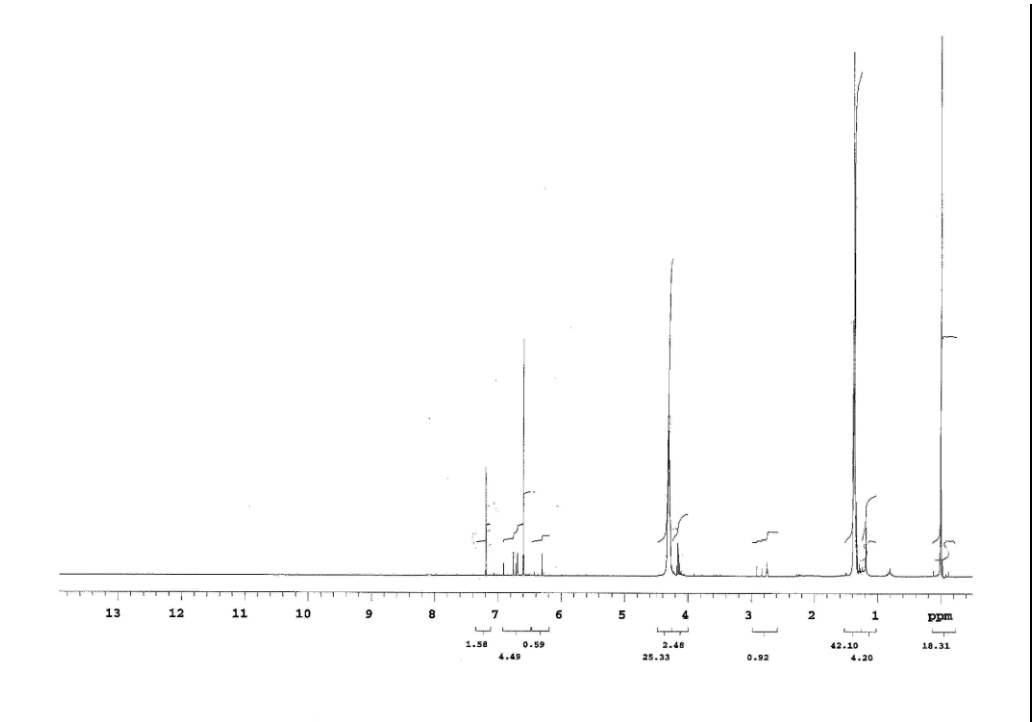
(3.8)

Tetrakis 1,3-butadien bileşiği **10**'un IR (KBr) spektrumunda; alifatik CH_3 grubunun C-H eğilmesi $\nu = 2936, 1390 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-F gerilme bandı $1483, 979 \text{ cm}^{-1}$ 'de^[72], C=C bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1601 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.36)



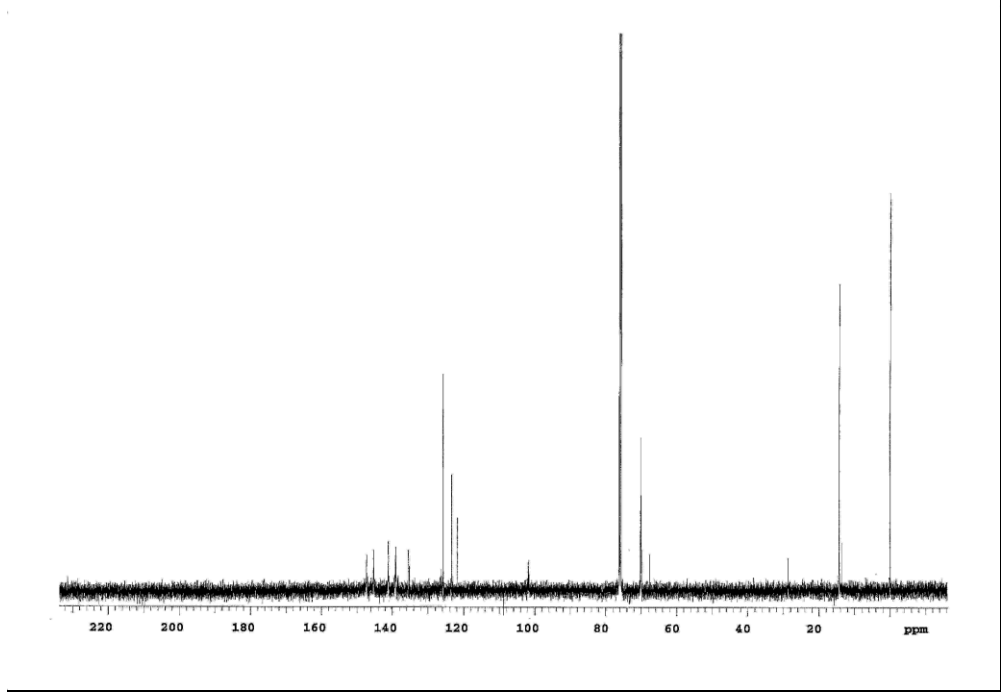
Şekil 3.36: **10** bileşiğinin FTIR spektrumu

10 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda, vinil protonu $\delta = 6.59$ ppm'de singlet gösterdi. (Şekil 3.37)



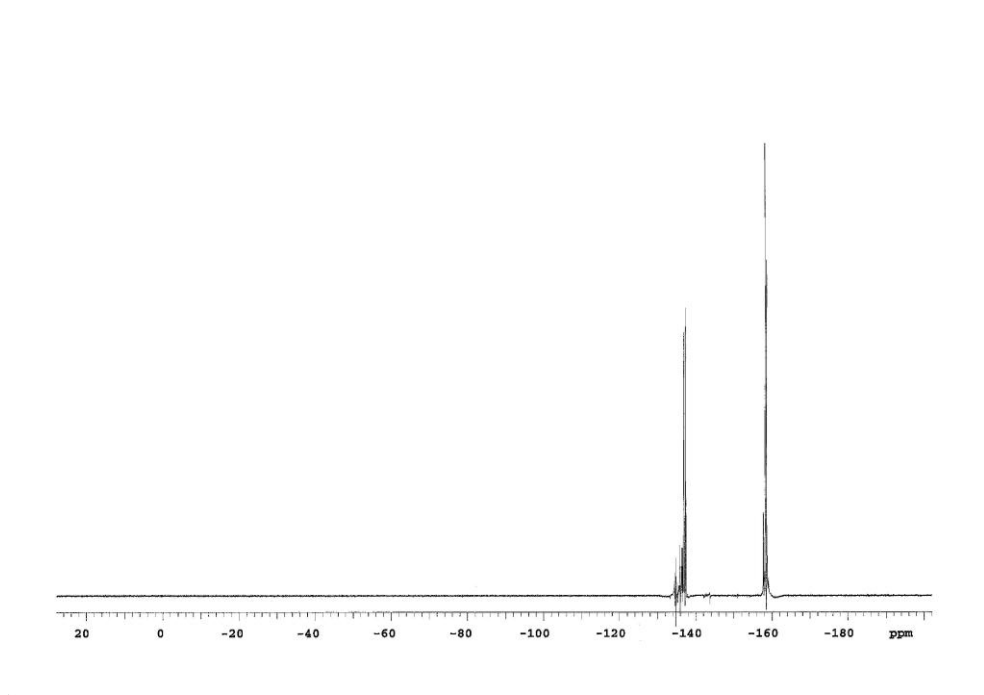
Şekil 3.37: **10** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

10 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 101.78, 121.78, 123.46, 135.28, 135.64, 139.02, 139.19, 139.23, 141.10, 141.26, 145.36, 147.33$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.38)



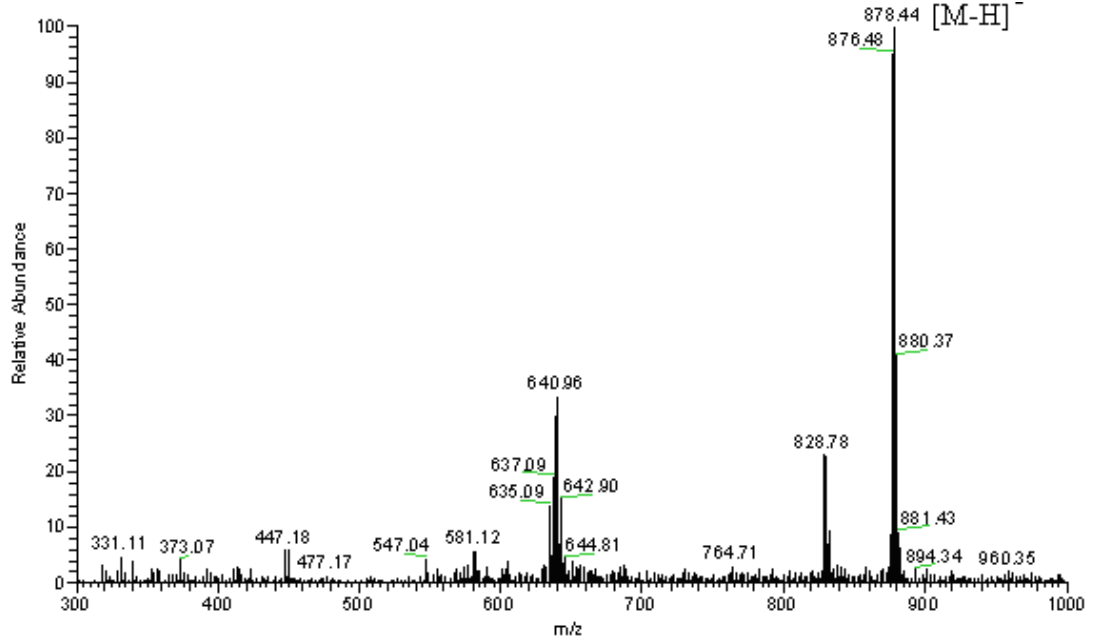
Şekil 3.38: **10** bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu

10 bileşiğinin ¹⁹F NMR (CDCl₃) spektrumunda; fenil halkasındaki florlar $\delta = -137.36$, -158.23 ve -158.60 ppm'de görüldü. Bu sinyaller aromatik florlara ait literatür verileriyle [63-66] uyumludur. (Şekil 3.39)



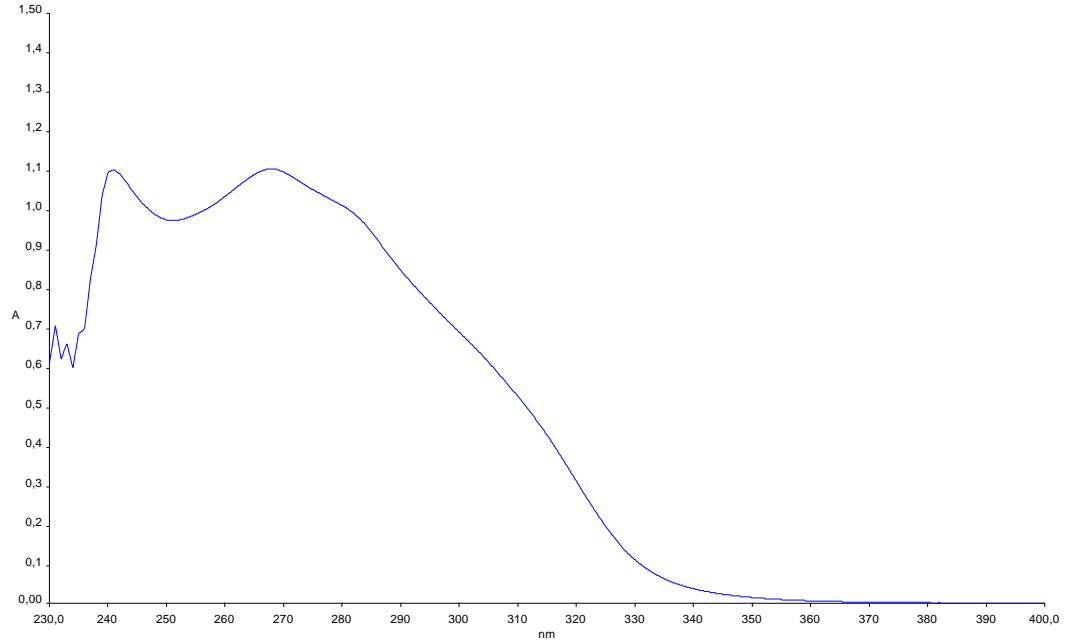
Şekil 3.39: **10** bileşiğinin ¹⁹F NMR spektrumu

10 bileşiğinin ($C_{28}HClF_{20}S_4$, 880.99 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **10** bileşiğinin mol piki $m/z = 878$ ($M-H$)⁻ olarak belirlendi. (Şekil 3.40)



Şekil 3.40: **10** bileşiğinin -ESI modundaki Full MS spektrumu

10 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteleri $\lambda(\log \epsilon) = 267(3.44)$, $240(3.45)$, $231(3.25)$ nm bulundu. (Şekil 3.41)

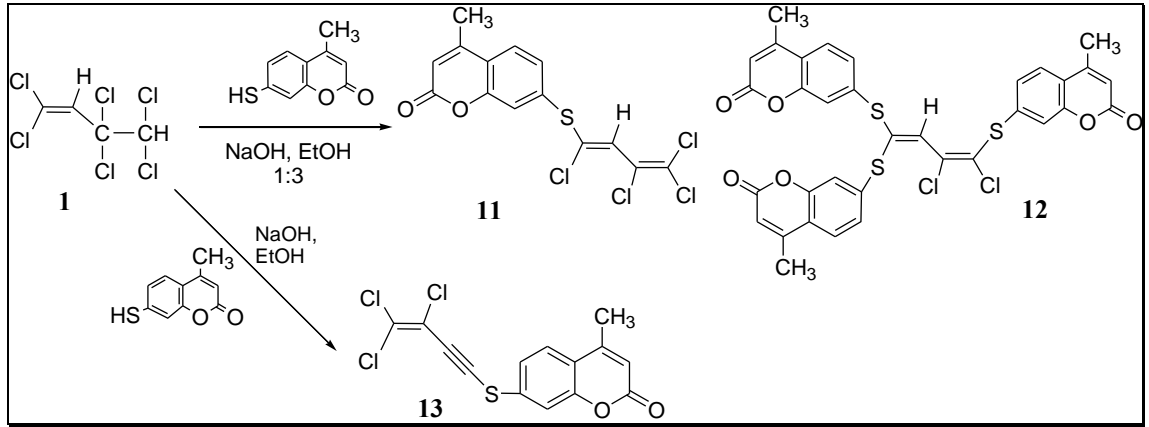


Şekil 3.41: **10** bileşiğinin $CHCl_3$ 'teki UV spektrumu

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

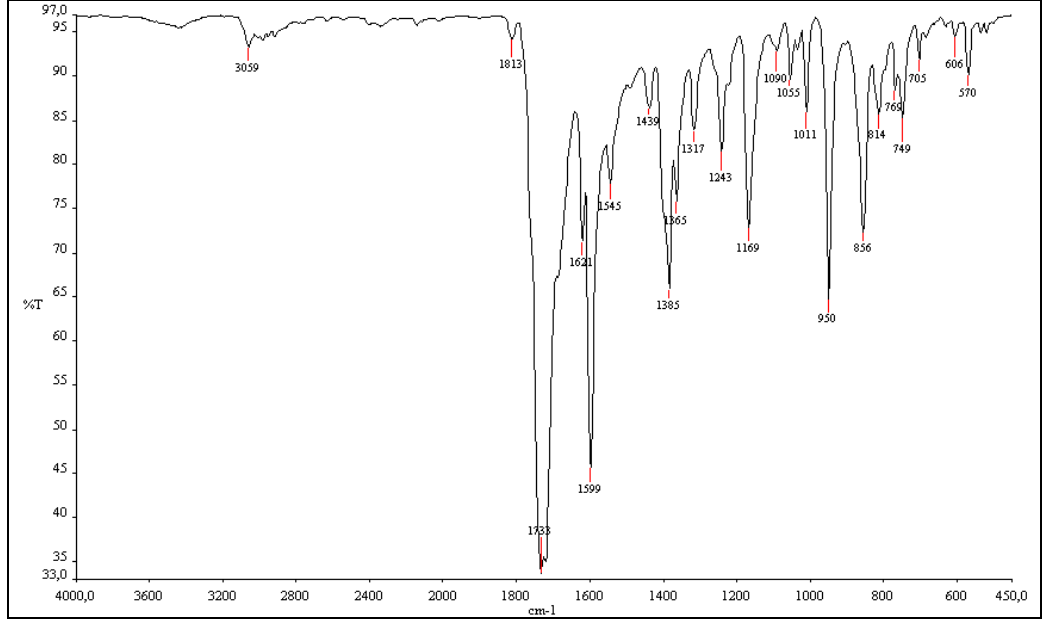
3.1.9. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 7-merkapto-4-metil kumarin'in reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile 7-merkapto-4-metil kumarin'in Etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **11**, **12** ve **13** bileşikleri elde edildi. Bu reaksiyonda, **1** bileşiğinden HCl eliminasyonu ile 2H-pentaklorbutadien($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) oluşur. 2H-pentaklorbutadien'in tekrar HCl eliminasyonu ile perklorbutenin($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$) meydana gelir. Perklorbutenin 7-merkapto-4-metil kumarin ile reaksiyonundan ise monosüstitüe-1-buten-3-in **13** bileşiği oluştu.



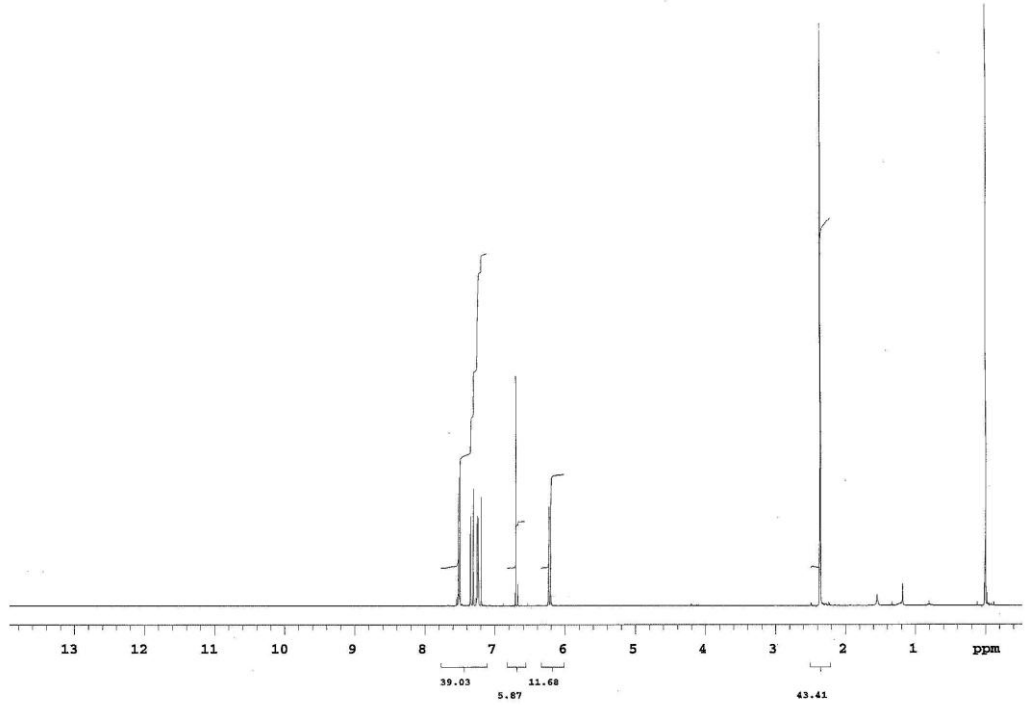
(3.9)

Monosüstitüe 1,3-butadien bileşiği **11**'in IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait gerilme bandı $\nu = 3059 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil ($\text{C}=\text{O}$) grubuna ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1733 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}=\text{C}$ bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1599 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.42)



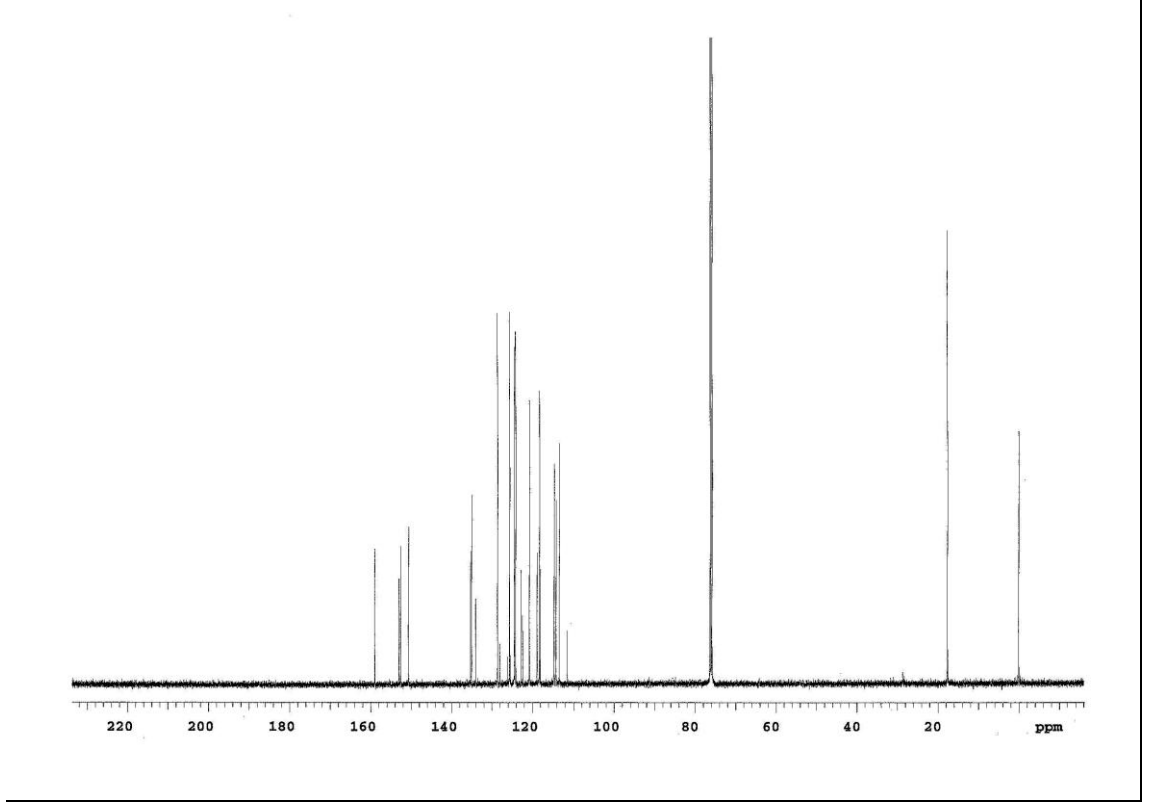
Şekil 3.42: **11** bileşiğinin FTIR spektrumu

11 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 2.36$ ppm'de, vinil protonları $\delta = 6.7$ ve 6.26 ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.3$ - 7.5 ppm'de dublet olarak görüldü. (Şekil 3.43)



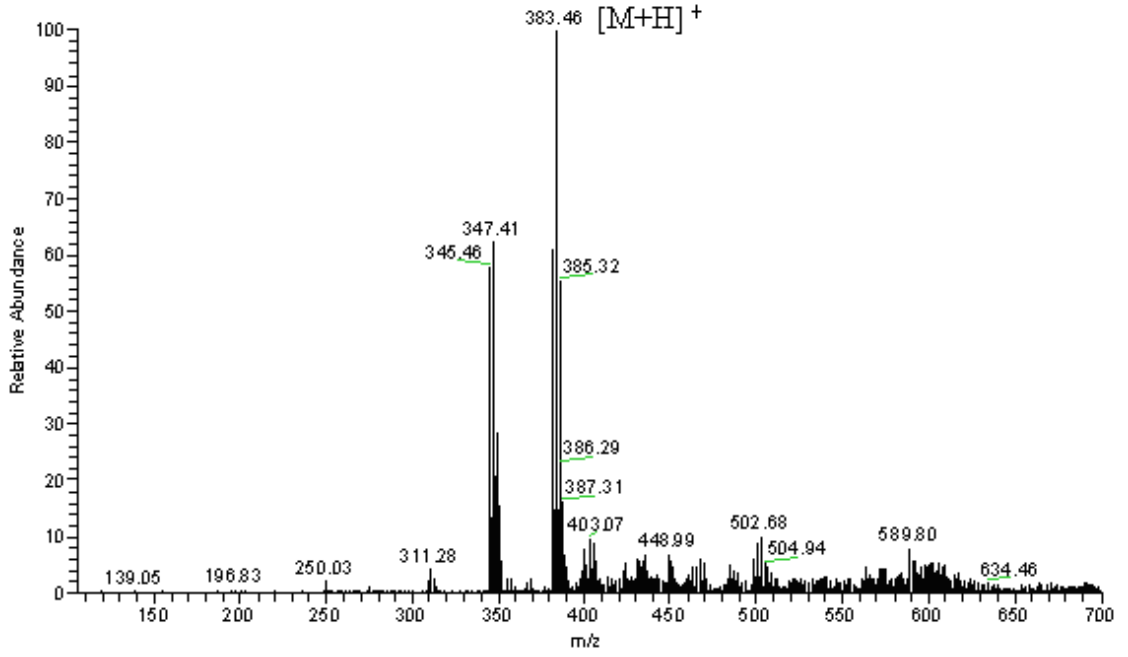
Şekil 3.43: **11** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

11 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{CH}_3$ grubu karbonları $\delta=17.59$ 'ppm'de, lakton grubu karbonu $\delta=159.98$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 113.34, 122.36, 124.43, 125.62, 128.05, 133.96, 134.99, 135.27, 150.63, 152.56, 152.99, 158.94$ ppm'de gözlemlendi. (Şekil 3.44)



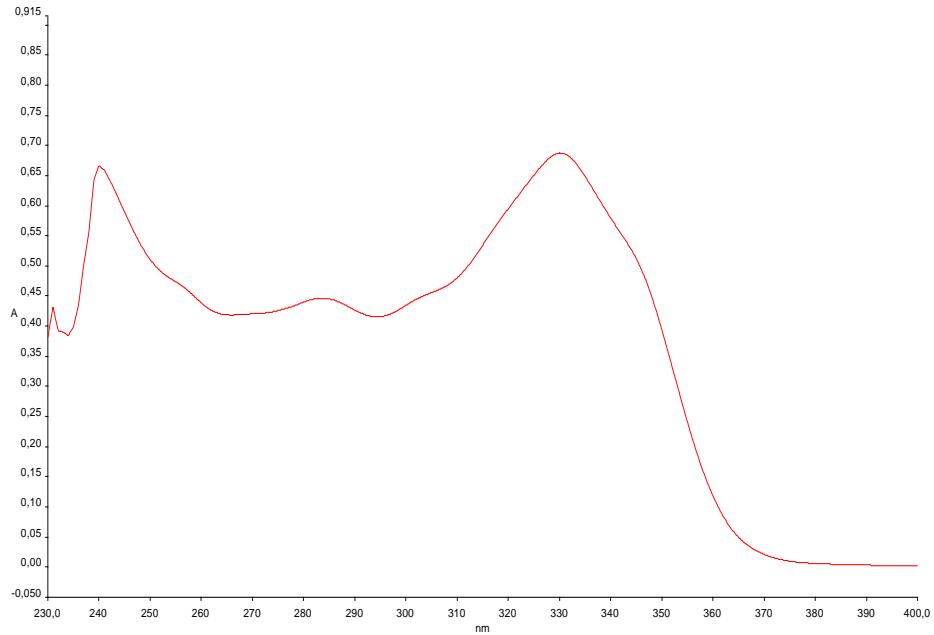
Şekil 3.44: **11** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

11 bileşiğinin ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}_2\text{S}$, 382.09 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **11** bileşiğinin mol piki $m/z = 383$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi. (Sekil 3.45)



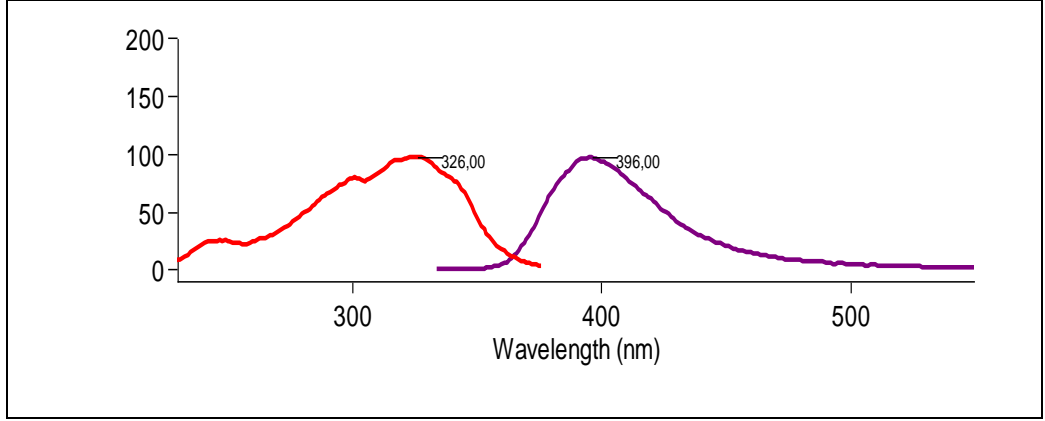
Şekil 3.45: **11** bileşiğinin +ESI modundaki kütle spektrumu

11 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteyi $\lambda(\log \epsilon)=330(4.19)$, $283(4.10)$, $240(4.18)$ nm olarak hesaplandı. (Şekil 3.46)



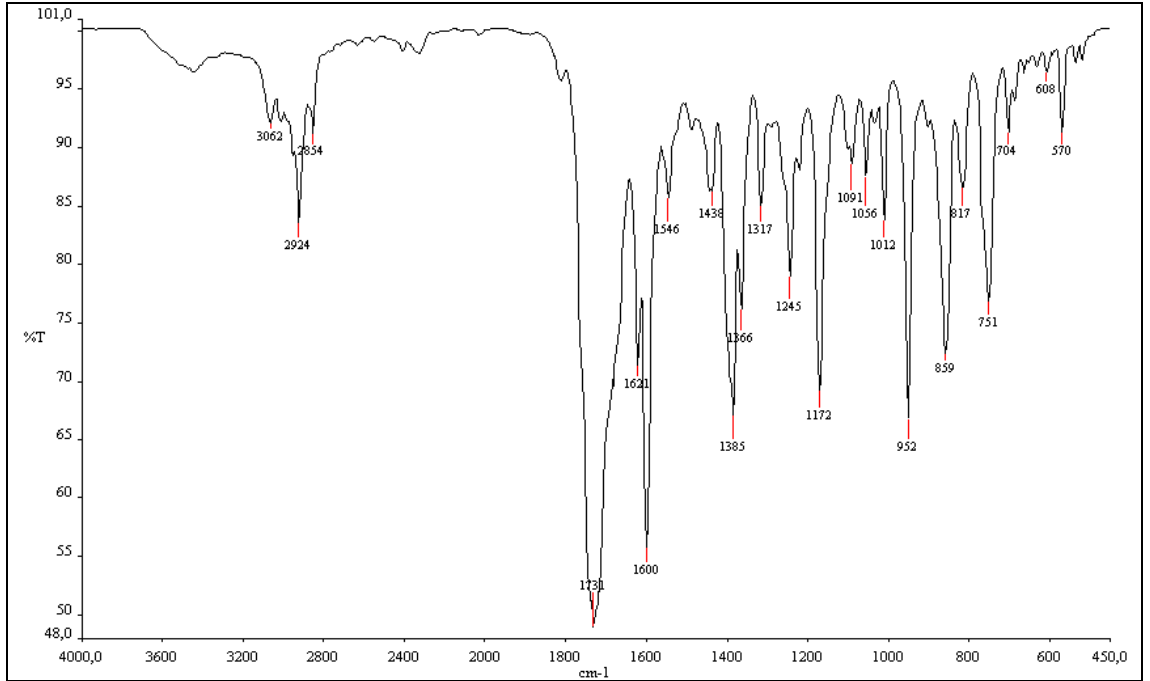
Şekil 3.46: **11** bileşiğinin CHCl_3 'teki UV spektrumu

11 bileşiğinin kloroform içerisindeki Floresans spektrumları incelendiğinde uyarılma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 326.00 ve 396.00 nm olarak bulundu. (Şekil 3.47)



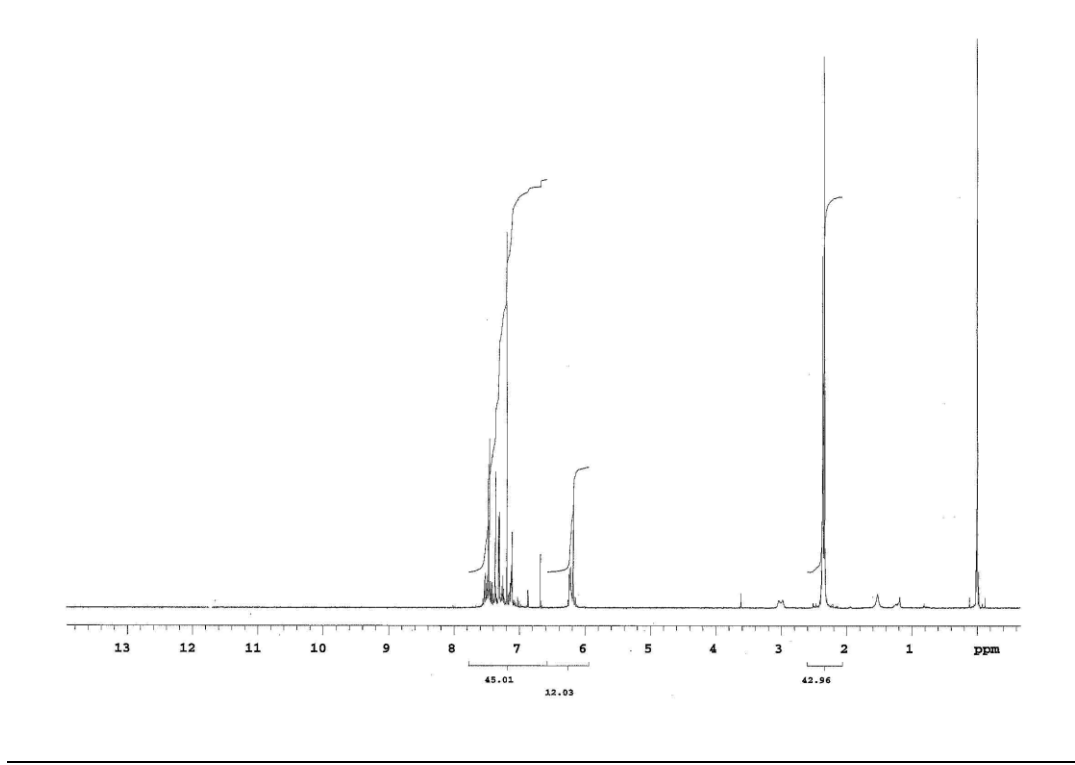
Şekil 3.47: **11** bileşiğinin 10^{-4} M için kloroformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu

12 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait gerilme bandı $\nu = 3062$ cm^{-1} 'de, alifatik CH_3 grubunun C-H eğilmesi $\nu = 2924$ cm^{-1} 'de, karbonil grubuna(C=O) ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1731$ cm^{-1} 'de, C=C bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1600$ cm^{-1} 'de görüldü. (Şekil 3.48)



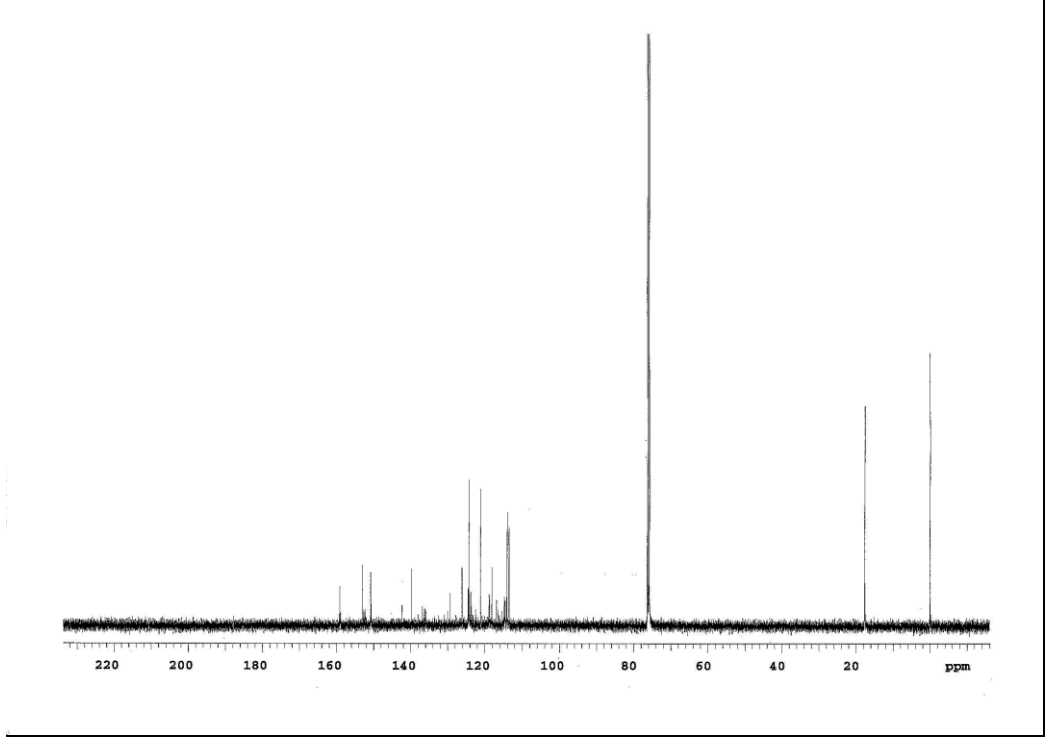
Şekil 3.48: **12** bileşiğinin FTIR spektrumu

12 bileşğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 2.34$ ppm'de, vinil protonları $\delta = 6.21, 6.23, 6.24$ ve 6.68 ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.33-7.46$ ppm'de multiplet gösterdi. (Şekil 3.49)



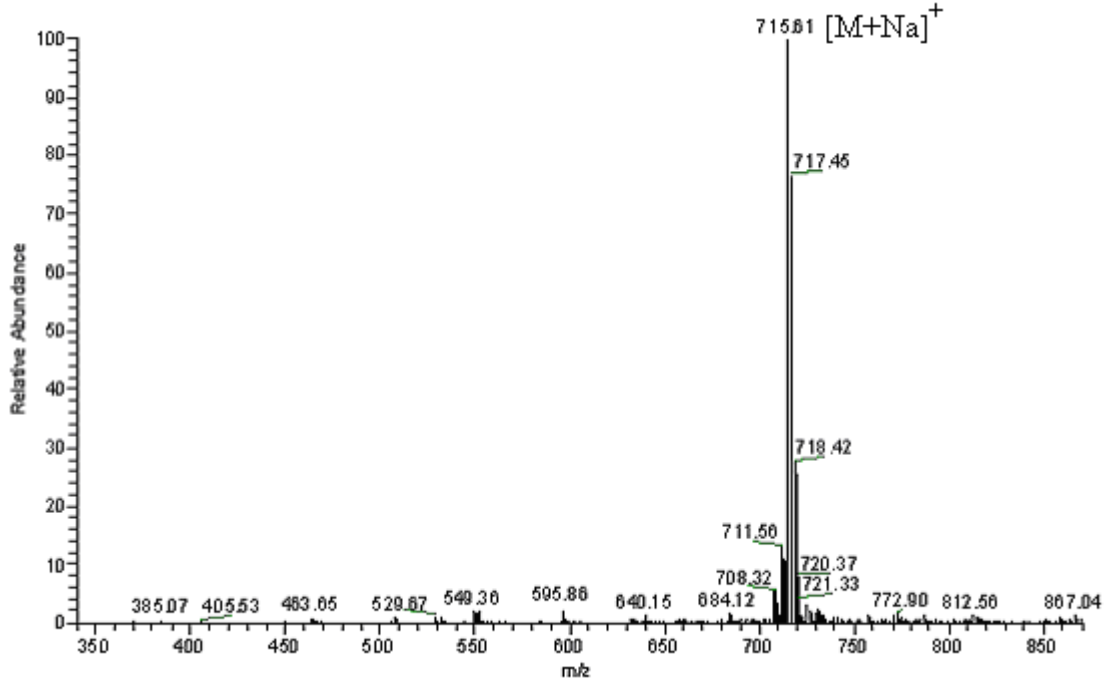
Şekil 3.49: **12** bileşğinin ^1H NMR spektrumu

12 bileşğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{CH}_3$ grubu karbonları $\delta=17.59$ ppm'de, lakton grubu karbonları ise $\delta=159.09$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 113.96, 113.44, 114.11, 121.12, 122.49, 123.52, 124.03, 124.20, 124.25, 126.11, 139.85, 142.34, 150.67, 150.76, 150.81, 152.29, 152.72, 153.01$ ppm'de gözlemlendi. (Şekil 3.50)



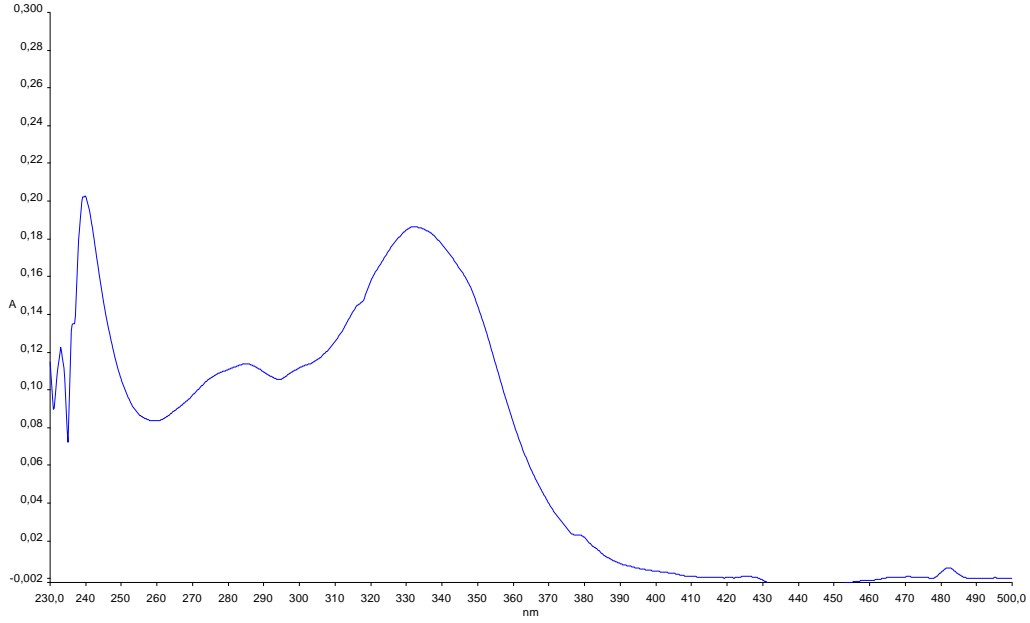
Şekil 3.50: **12** bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu

12 bileşiminin ($\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{S}_3$, 693.64 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **12** bileşiminin mol piki $m/z = 715$ ($\text{M}+\text{Na}$)⁺ olarak belirlendi. (Şekil 3.51)



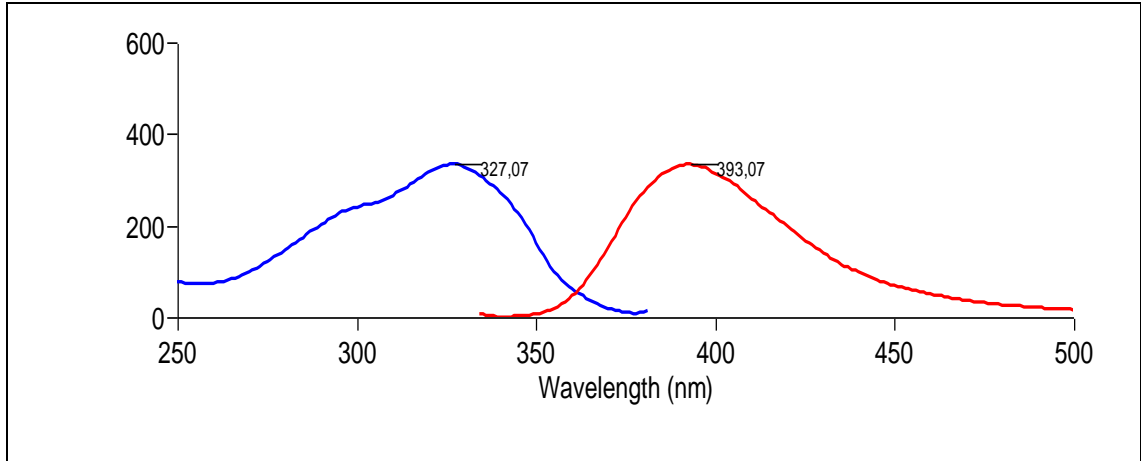
Şekil 3.51: **12** bileşiminin +ESI modundaki kütle spektrumu

12 bileşiminin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteleri $\lambda(\log\epsilon)=332(3.56)$, $284(3.34)$, $239(3.59)$ nm olarak hesaplandı. (Şekil 3.52)



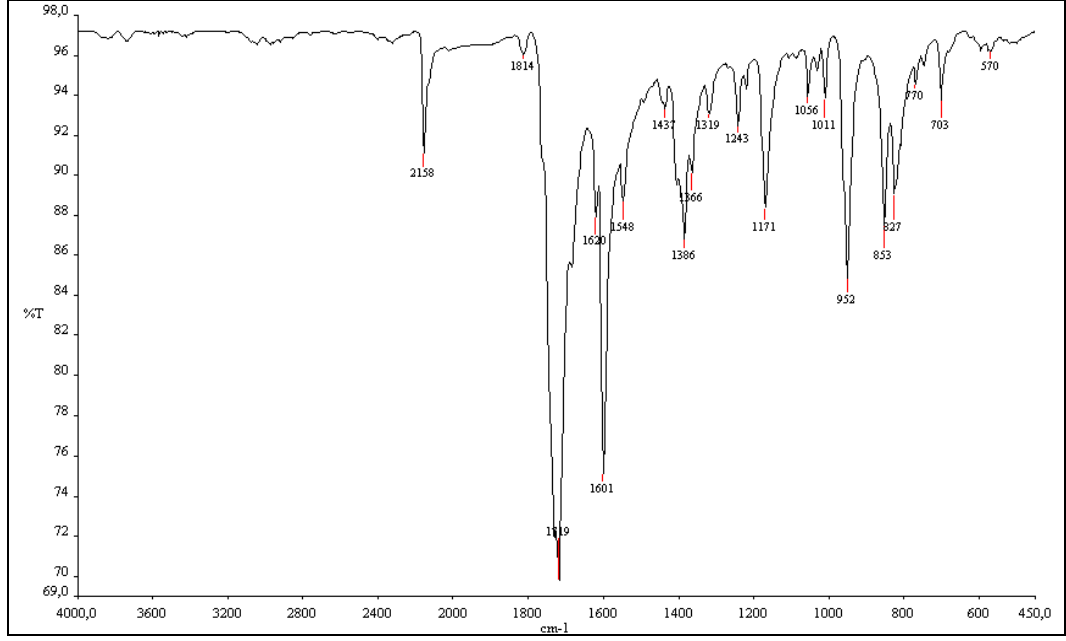
Şekil 3.52: **12** bileşiminin CHCl_3 'teki UV spektrumu

12 bileşiminin kloroform içerisindeki Floresans spektrumları incelendiğinde uyarılma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 327.07 ve 393.07 nm olarak bulundu. (Şekil 3.53)



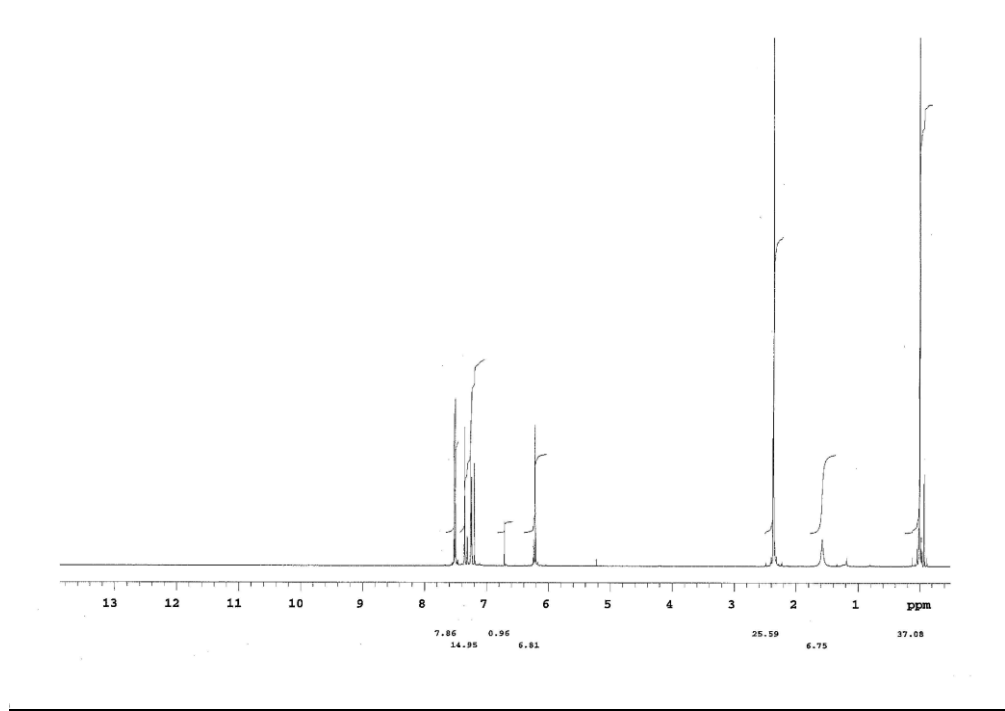
Şekil 3.53: **12** bileşiminin 10^{-4} M için kloroformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu

Monosüstitüe 1-buten-3-in bileşiği **13**'ün IR (KBr) spektrumunda; alifatik CH_3 grubunun C-H eğilmesi $\nu = 1386 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1719 \text{ cm}^{-1}$ 'de keskin bir pik olarak, $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağına ait gerilme bandı $\nu = 2158 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.54)



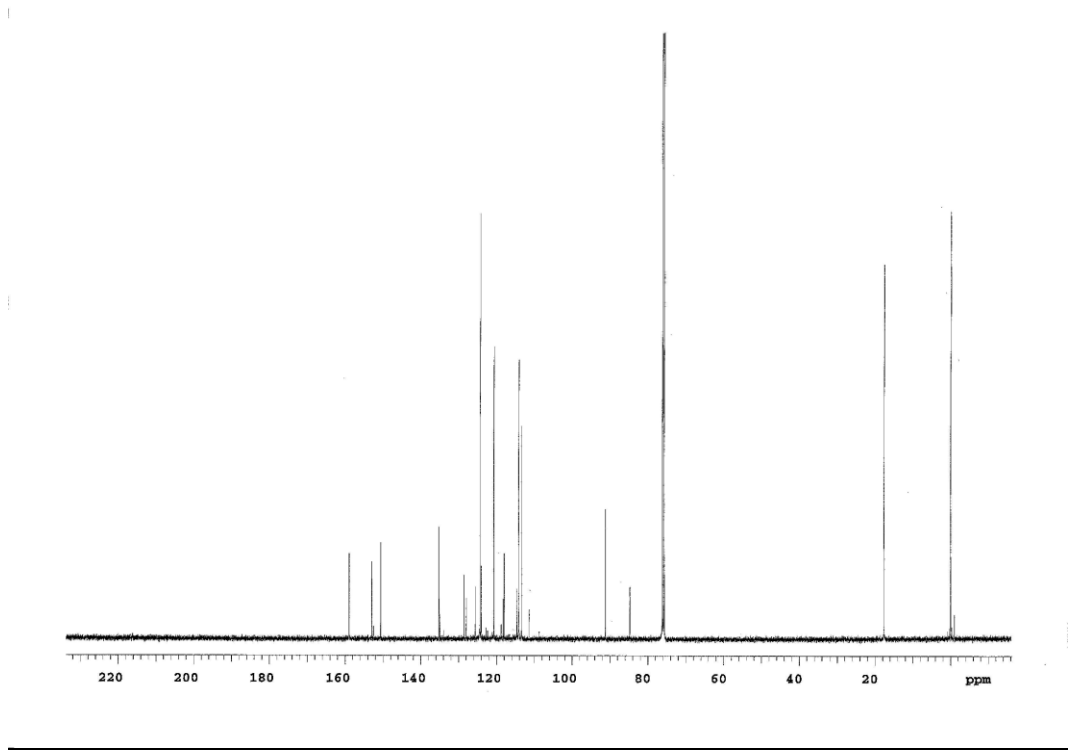
Şekil 3.54: **13** bileşiğinin FTIR spektrumu

13 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda, $-\text{CH}_3$ grubu protonları $\delta = 2.36$ ppm'de, vinil protonu $\delta = 6.71$ singlet, aromatik halkaya ait hidrojenler ise $\delta = 7.1-7.6$ ppm'de multiplet gösterdi. (Şekil 3.55)



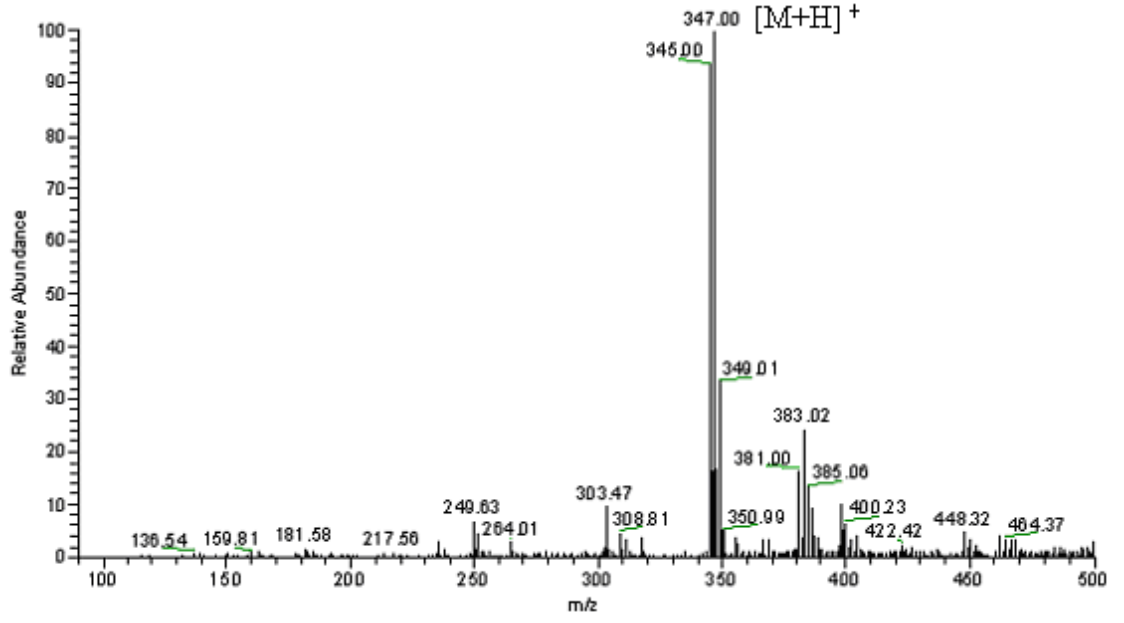
Şekil 3.55: **13** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

13 bileşiminin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; CH_3 grubu karbonları $\delta = 17.58$ ppm'de, lakton grubuna ait karbon($\text{C}=\text{O}$) $\delta = 158.99$ ppm'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağ karbonları $\delta = 84.74, 91.24$ ppm'de, aromatik halkaya ait karbonlar $\delta = 122.36, 124.42, 125.63, 128.06, 135.97, 150.66, 153.04, 158.96$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.56)

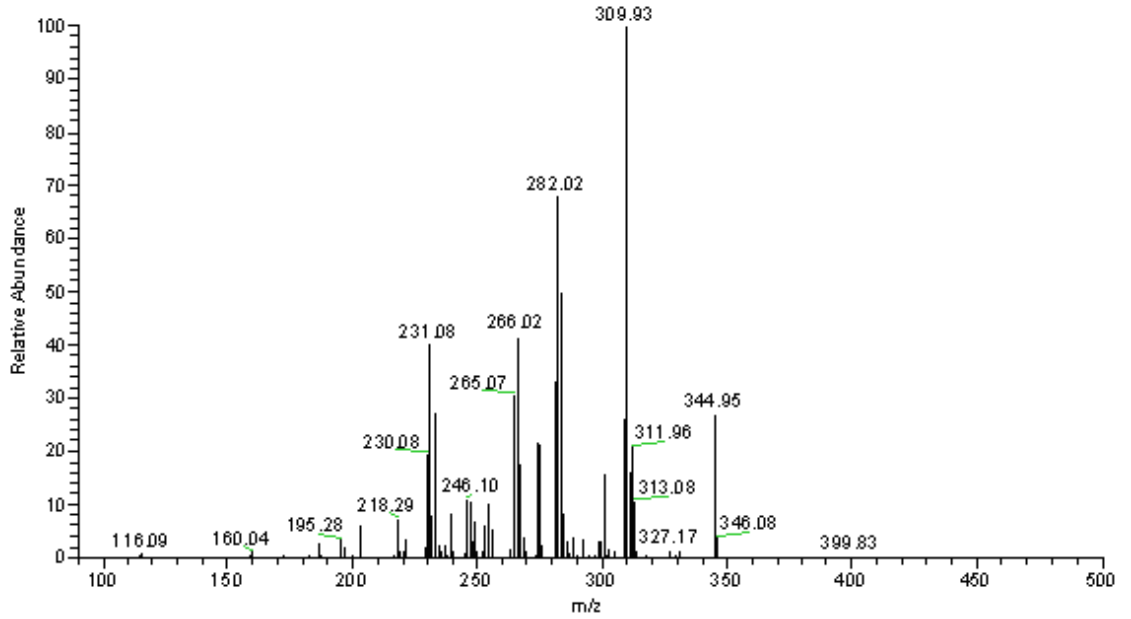


Şekil 3.56: **13** bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu

13 bileşiminin ($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{SCl}_3$, 345.63 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **13** bileşiminin mol piki $m/z = 347$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi. **13** bileşiminin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 309$ piki yapıdan bir klor atomu ayrıldıktan sonra kalan ($\text{M}-\text{Cl}$) iyonunu gösterdi. (Şekil 3.57)



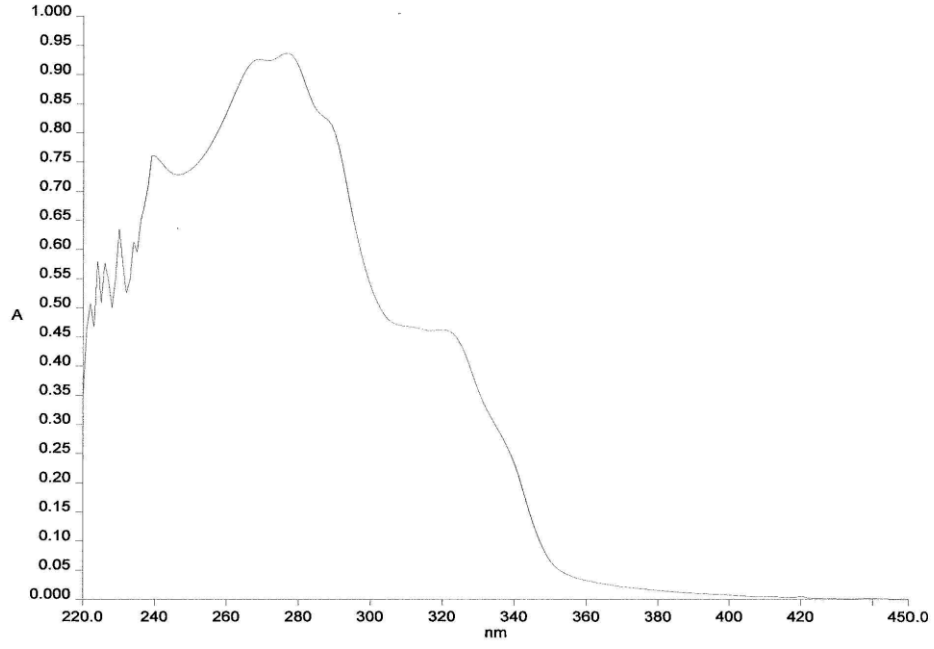
(a)



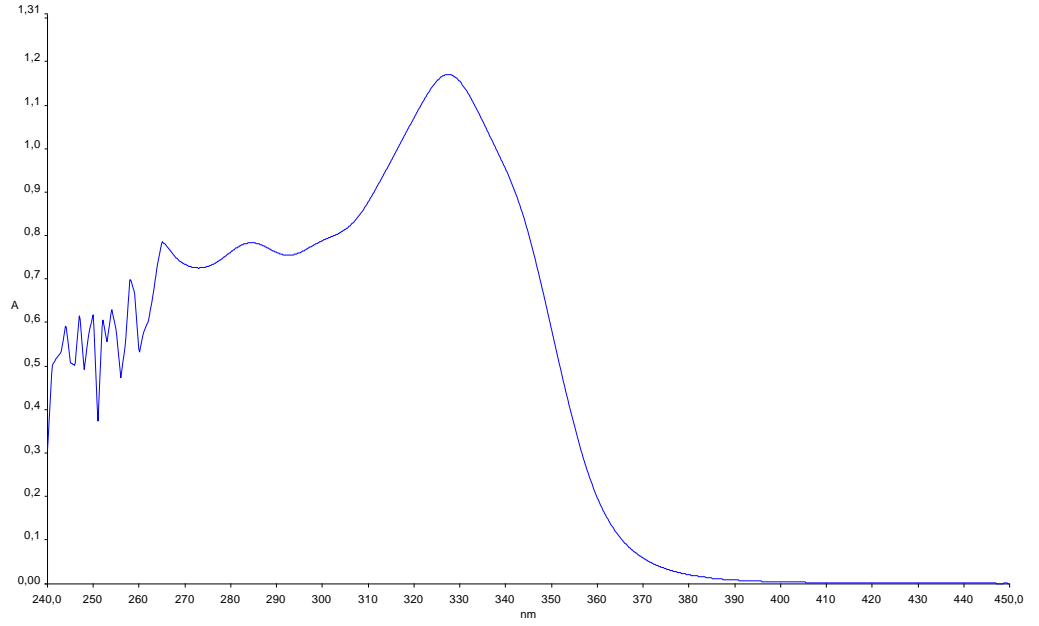
(b)

Şekil 3.57: **13** bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

13 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbands değerleri ve molar absorbtivite­leri $\lambda(\log\epsilon)=276(2.12)$, $230(2.00)$, $232(1.92)$ nm, DMF içerisindeki UV absorbands değerleri ve molar absorbtivite­leri $\lambda(\log\epsilon)=327(4.22)$, $230(4.03)$, $258(4.00)$ nm olarak hesaplandı. (Şekil 3.58)



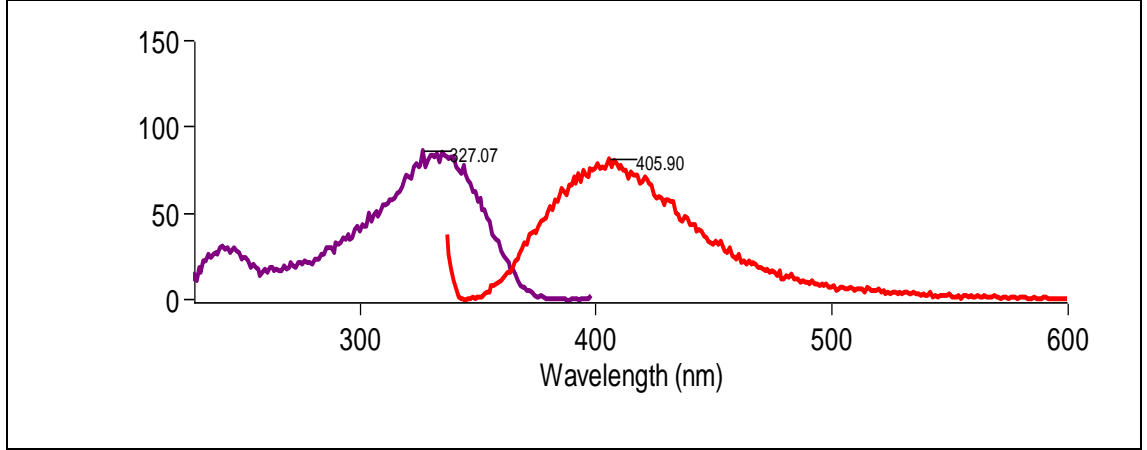
(a)



(b)

Şekil 3.58: **13** bileşiğinin CHCl_3 'teki (a) ve DMF'teki (b) UV spektrumu

13 bileşiğinin kloroform içinde Floresans spektrumları incelendiğinde uyarılma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 327.07 ve 405.90 nm olarak bulundu. (Şekil 3.59)

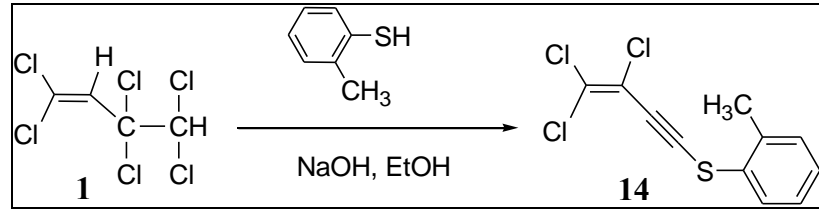


Şekil 3.59: **13** bileşiğinin 10^{-4} M için kloroformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu.

11, **12** ve **13** bileşiklerinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri bu bileşiklerin yapısını doğrulamaktadır.

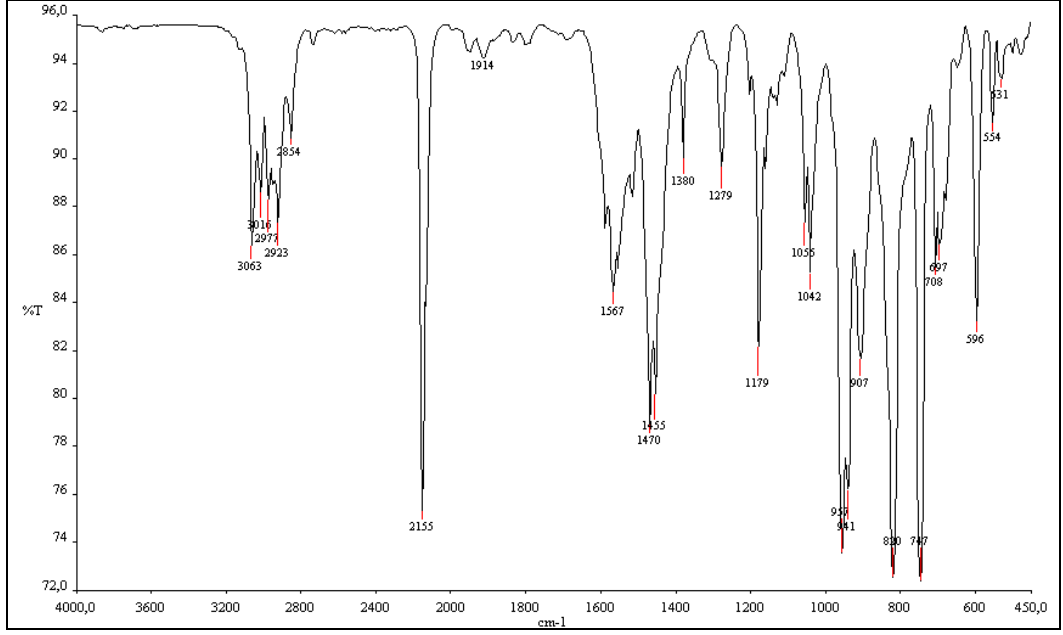
3.1.10. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2-metiltiyofenol'ün reaksiyonu :

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile 2-metiltiyofenol'ün Etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **14** bileşiği elde edildi.



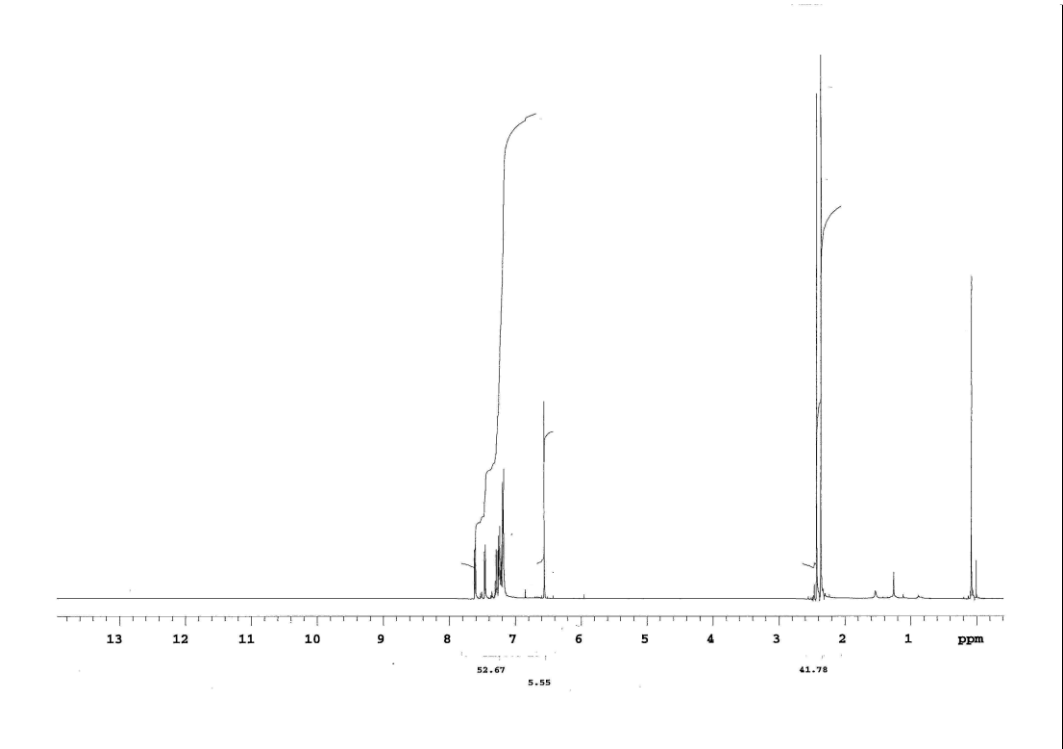
(3.10)

14 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; alifatik CH_3 grubunun C-H eğilmesi $\nu = 2923$, 1380 cm^{-1} 'de, C=C çifte bağına ait gerilme bandı $\nu = 1567 \text{ cm}^{-1}$ 'de üçlü bağa (C≡C) ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 2155 \text{ cm}^{-1}$ 'de keskin bir pik olarak görüldü. (Şekil 3.60)



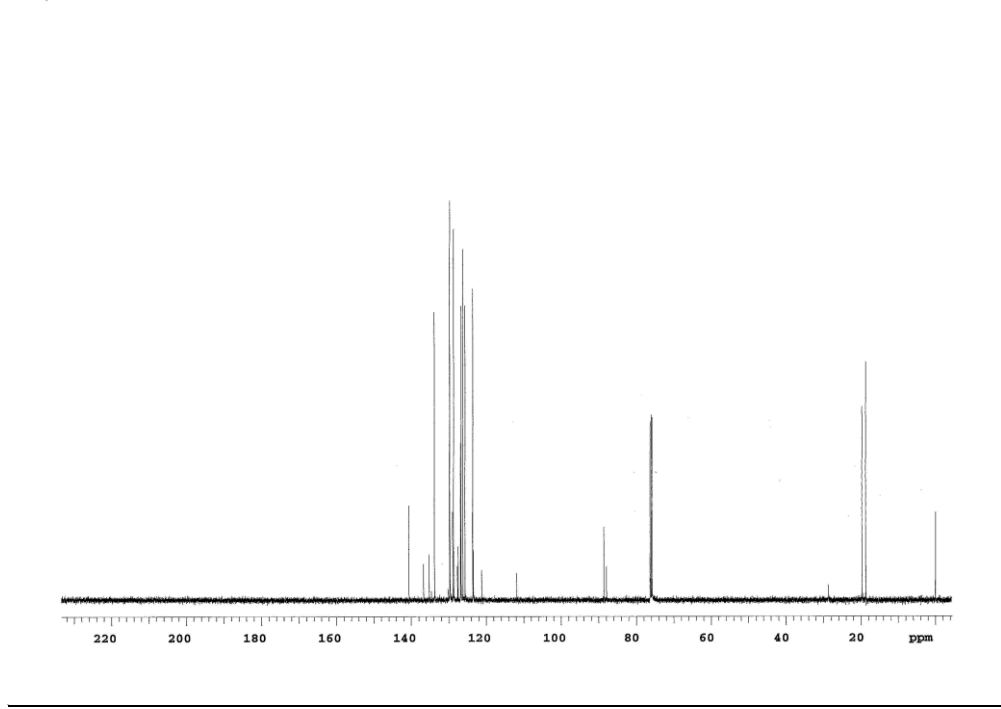
Şekil 3.60: **14** bileşiğinin FTIR spektrumu

14 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda, $-\text{CH}_3$ grubu protonları $\delta = 2.36$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait hidrojenler $\delta = 7.1-7.7$ ppm'de multipler gösterdi. (Şekil 3.61)



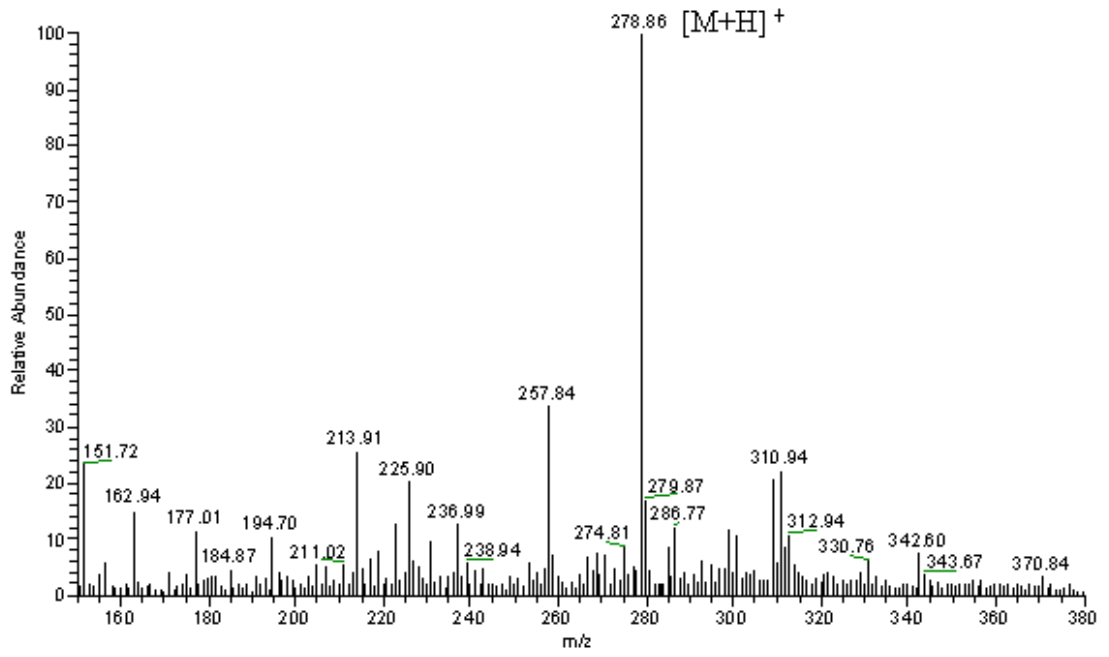
Şekil 3.61: **14** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

14 bileşiminin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{CH}_3$ grubu karbonları $\delta = 19.77$ ppm'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağına ait karbonlar $\delta = 88.58, 87.88$ ppm'de görüldü. $\text{C}=\text{C}$ ve aromatik halkaya ait karbonlar $\delta = 111.83, 128.62, 129.63, 129.70, 135.18, 136.69, 140.28$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.62)

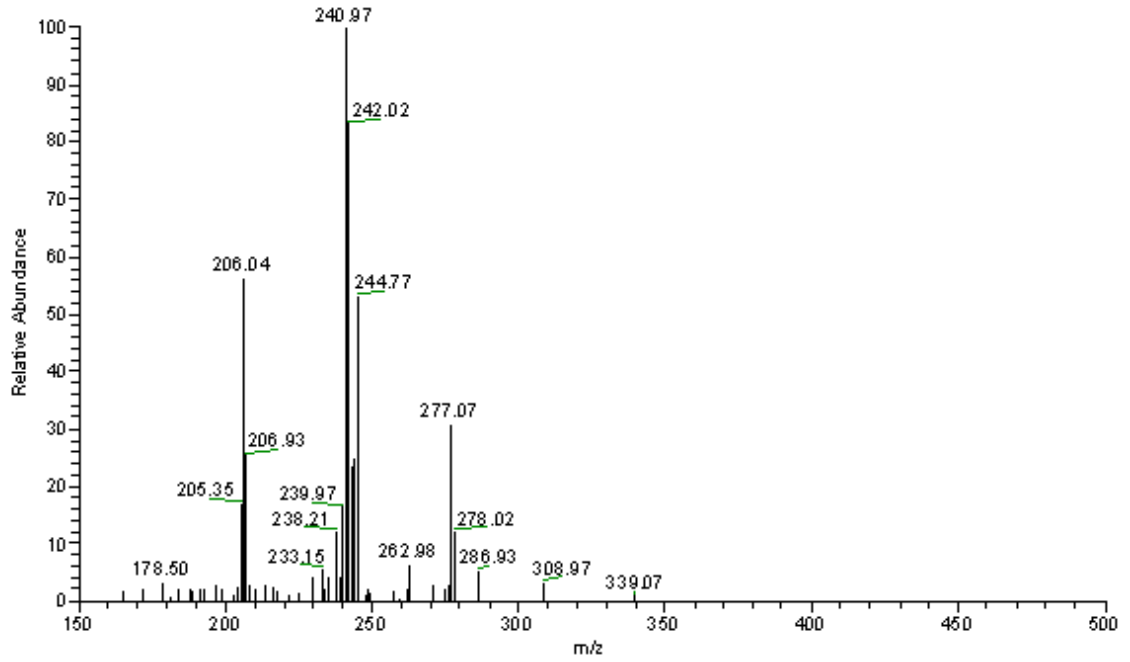


Şekil 3.62: **14** bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu

14 bileşiminin ($\text{C}_{11}\text{H}_7\text{SCl}_3$, 277.60 g/mol) +APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre monosubstitüe 1-buten-3-in bileşiği **14**'ün +APCI modundaki kütle spektrumunda mol piki $m/z = 279$ $(\text{M}+\text{H})^+$ olarak belirlendi. Yine bu bileşimin farklı voltajlarda alınan MS/MS spektrumunda ise parçalanma ürünleri $m/z = 240, 208$ olarak belirlendi. Bu pikler, yapıdan bir ve iki klor atomunun kopmasıyla meydana gelen $(\text{M}-\text{Cl})^+$ ve $(\text{M}-2\text{Cl})^+$ iyonlarını gösterdi. (Şekil 3.63)



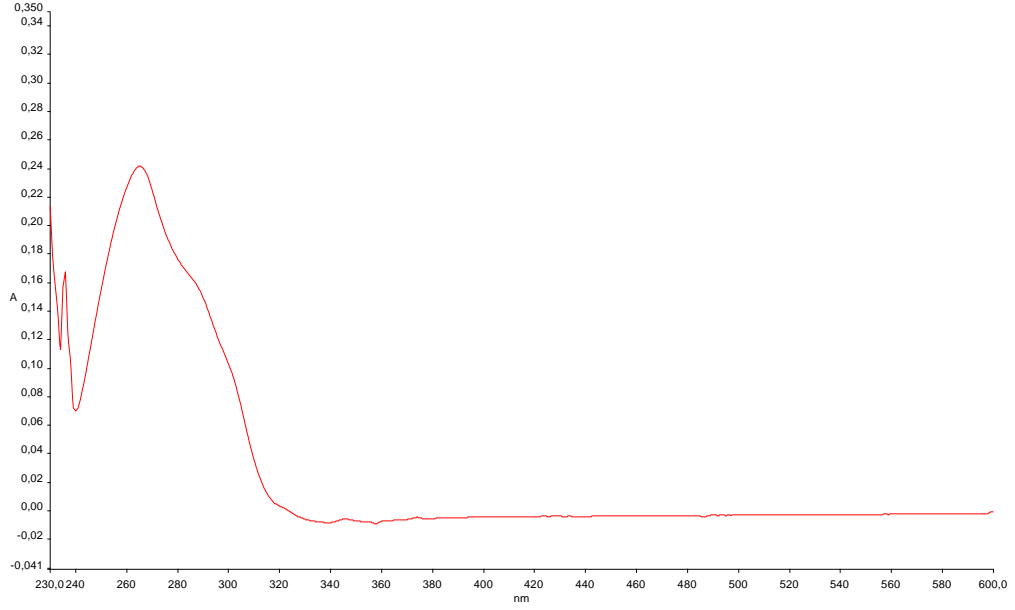
(a)



(b)

Şekil 3.63: **14** bileşiğinin +APCI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

14 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteyi $\lambda(\log\epsilon)=265(3.82)$, $230(3.80)$, $212(3.76)$ nm olarak bulundu. (Şekil 3.64)

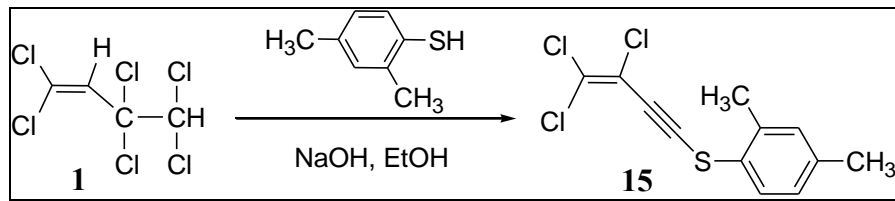


Şekil 3.64: **14** bileşiğinin CHCl_3 'teki UV spektrumu

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

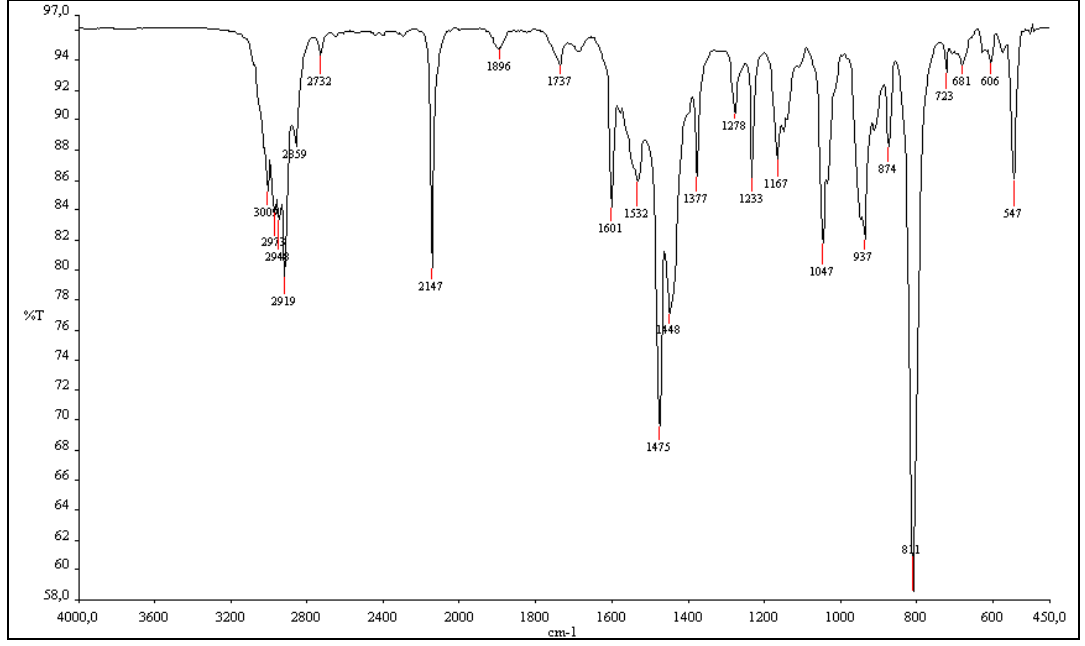
3.1.11. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2,4-dimetiltiyofenol'ün reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile 2,4-dimetiltiyofenol'ün Etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosübtitüe **15** bileşiği elde edildi.



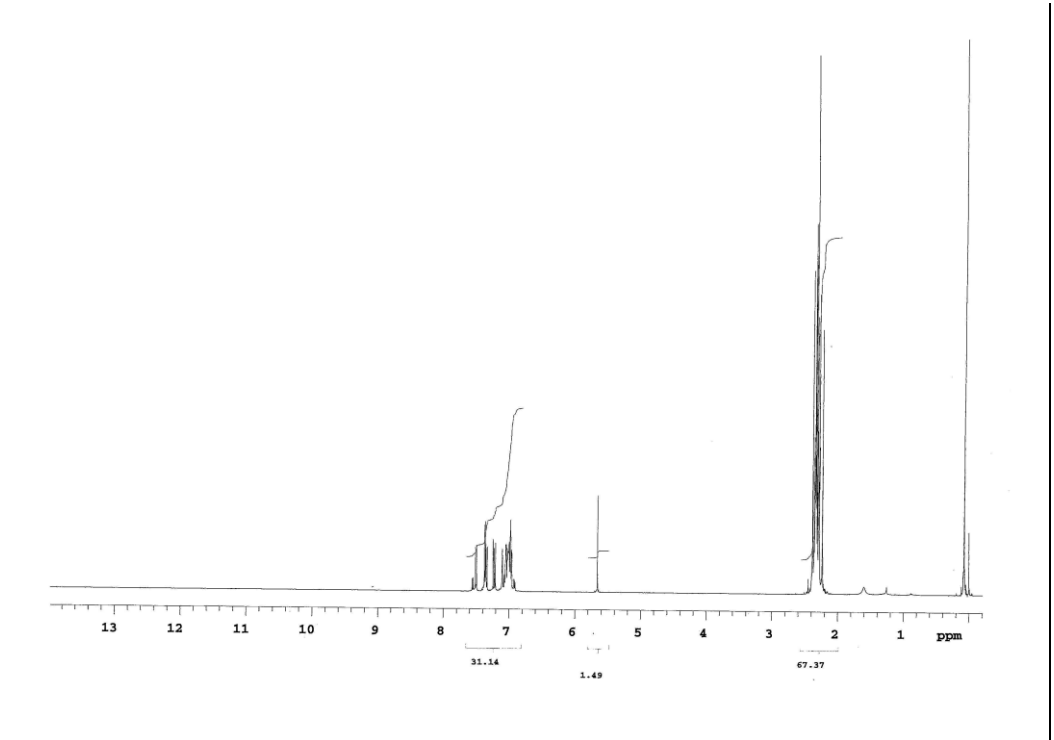
(3.11)

Monosübtitüe 1-buten-3-in bileşiği **15**'in IR (KBr) spektrumunda; alifatik $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi $\nu = 2919, 1377 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ bağına ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 2147 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}=\text{C}$ bağına ait gerilme bandı 1601 cm^{-1} 'de görüldü. (Şekil 3.65)



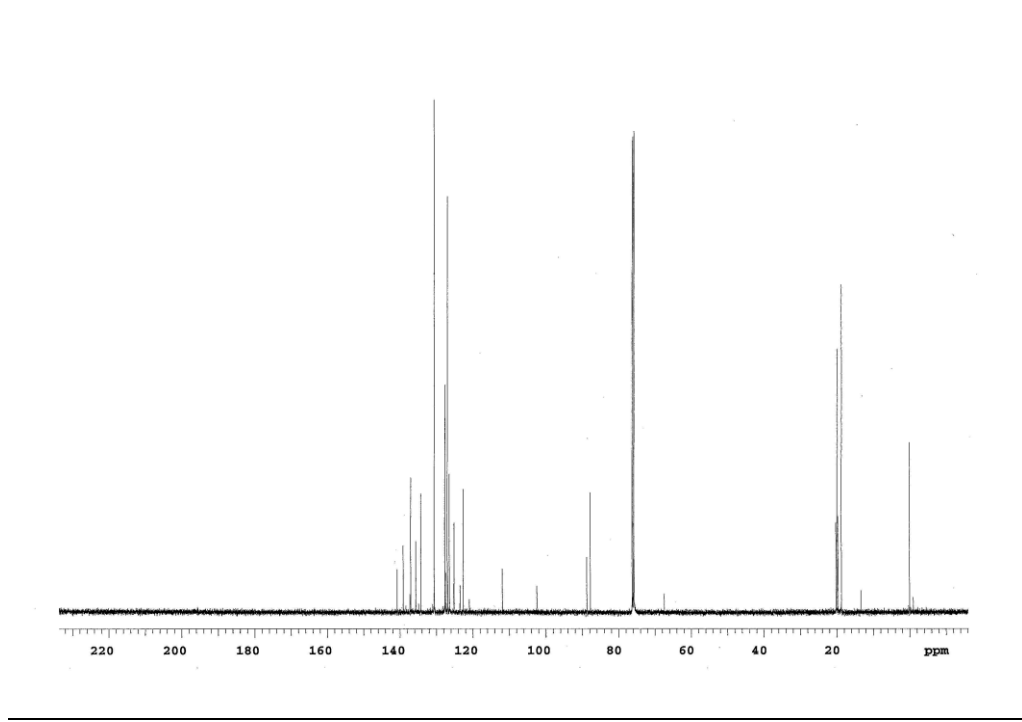
Şekil 3.65: **15** bileşiğinin FTIR spektrumu

15 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda, $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 2.31$ - 2.35 ppm'de dublet, aromatik halkaya ait hidrojenler ise $\delta = 7.1$ - 7.5 ppm'de multipler gösterdi. (Şekil 3.66)



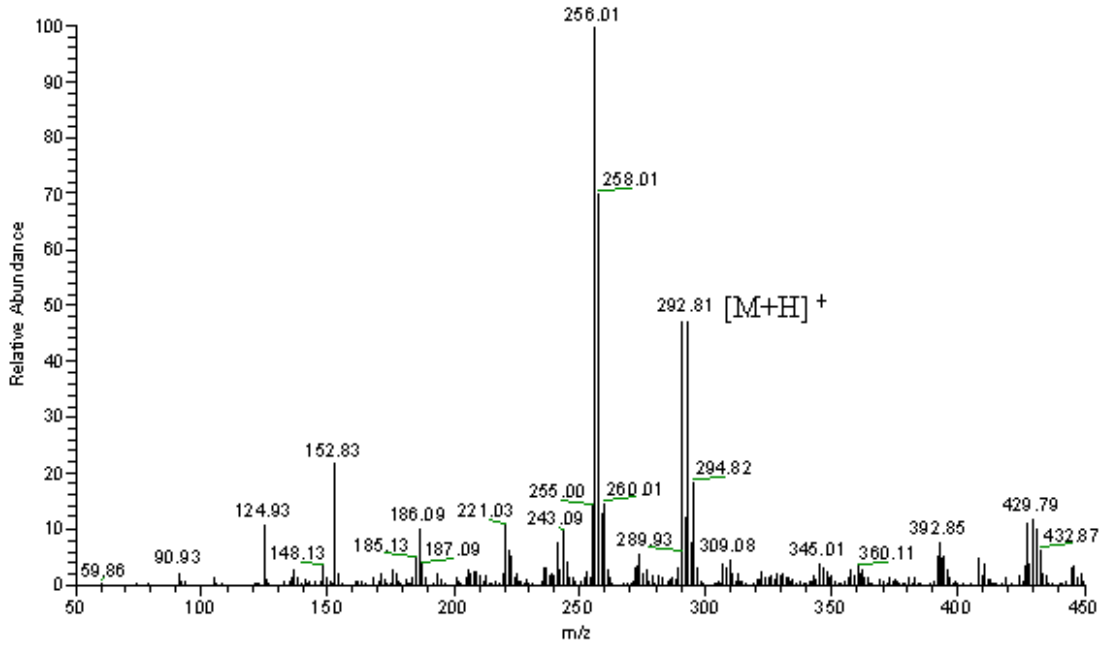
Şekil 3.66: **15** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

15 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; CH_3 grubu karbonları $\delta = 19.90$ ppm'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağ karbonları $\delta = 88.73, 87.74$ ppm'de, $\text{C}=\text{C}$ ve aromatik halkaya ait karbonlar $\delta = 111.91, 126.44, 127.68, 130.57, 130.59, 137.05, 137.23, 137.29, 139.13$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.67)

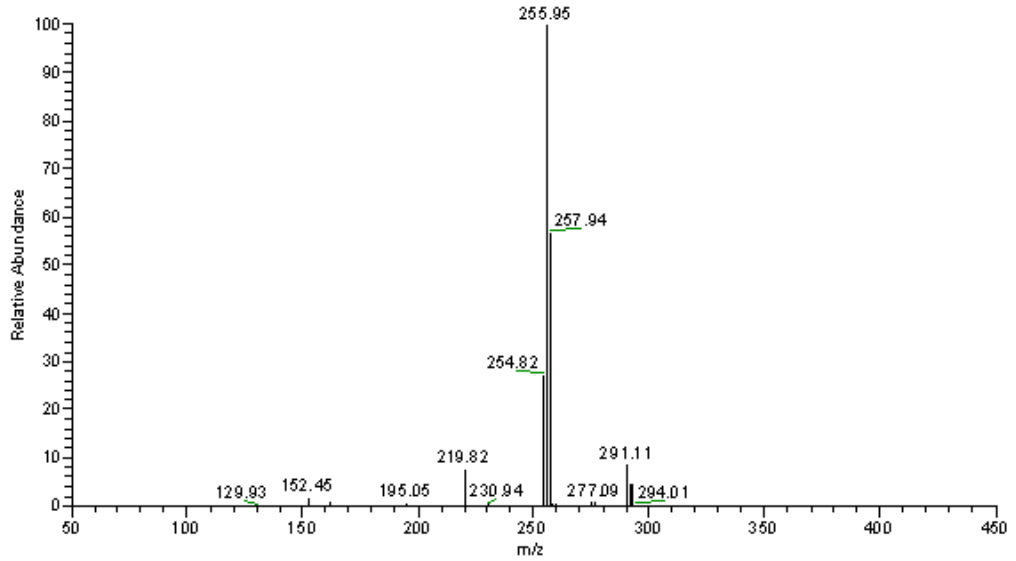


Şekil 3.67: **15** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

15 bileşiğinin ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{SCl}_3$, 291.63 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **15** bileşiğinin mol piki $m/z = 293$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi. **15** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 257$ piki yapıdan bir klor atomu ayrıldıktan sonra kalan ($\text{M}-\text{Cl}$)⁺ iyonunu gösterdi. (Şekil 3.68)



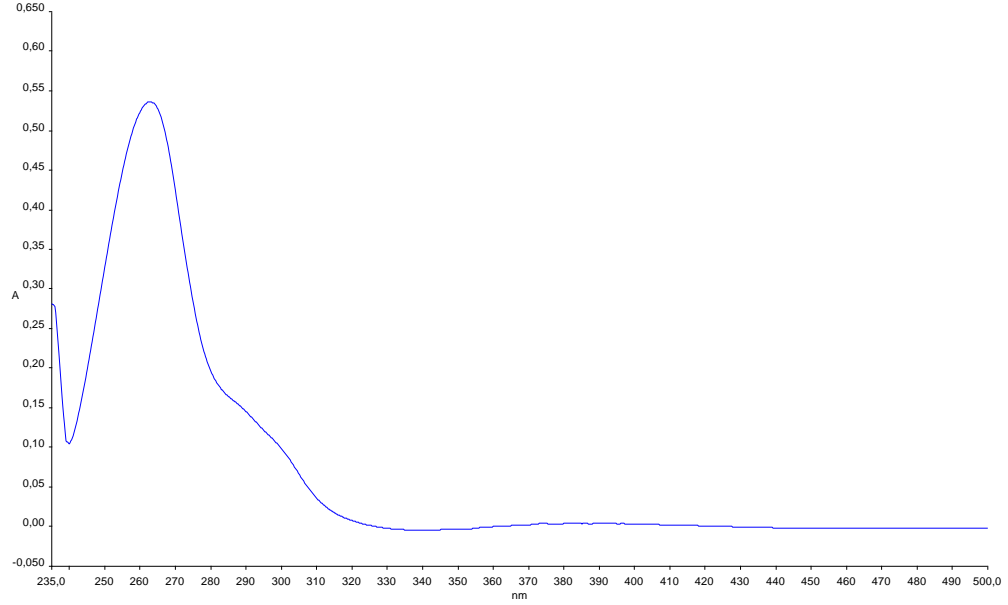
(a)



(b)

Şekil 3.68: **15** bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

15 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteleri $\lambda(\log\epsilon)=262(4.21)$, $226(4.01)$, $200(3.82)$ nm, DMF içerisindeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteleri $\lambda(\log\epsilon)=270(4.18)$, $226(4.01)$, $200(3.87)$ nm olarak hesaplandı. (Şekil 3.69)

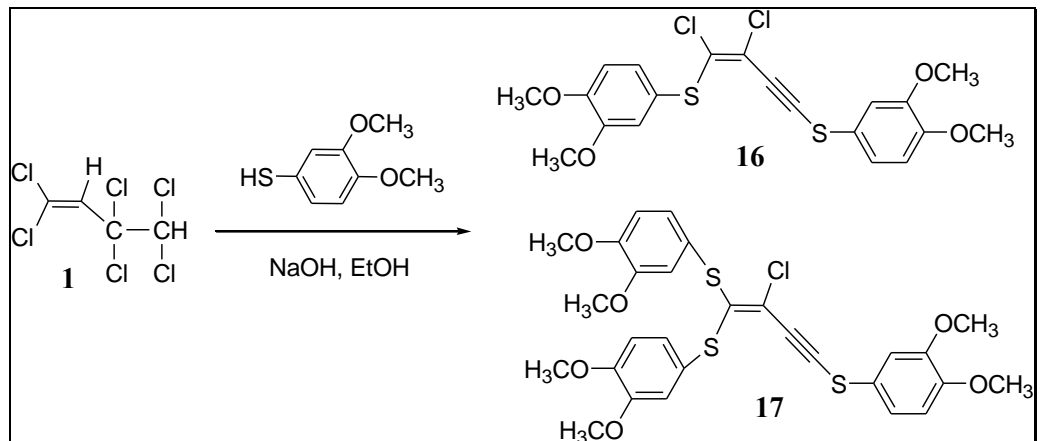


Şekil 3.69: **15** bileşiğinin CHCl_3 'teki UV spektrumu

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

3.1.12. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 3,4-dimetoksitiyofenol'ün reaksiyonu :

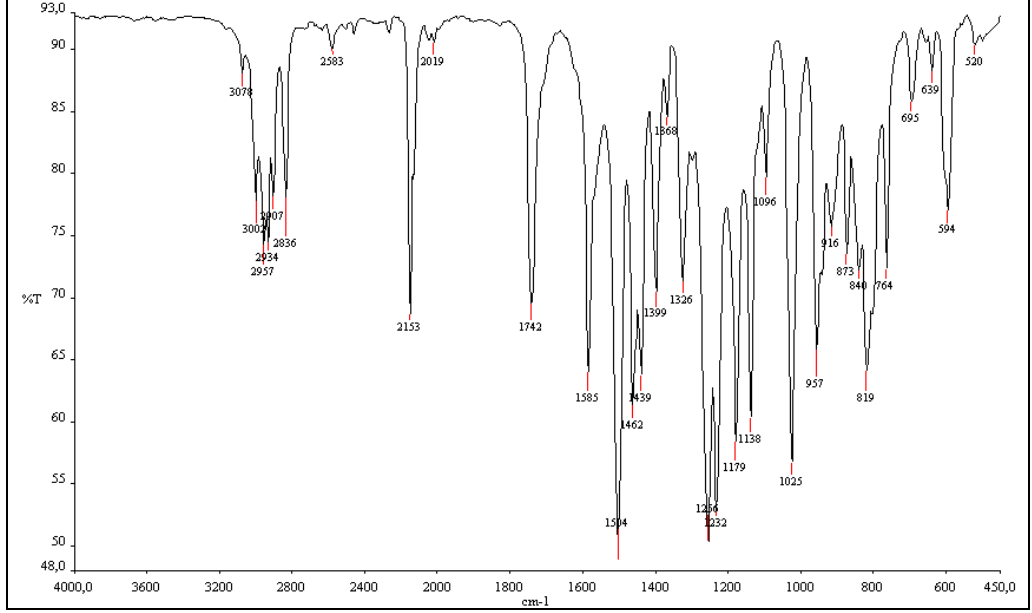
1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile 3,4-dimetoksitiyofenol'ün Etanol'de NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **16** ve **17** bileşikleri elde edildi.



(3.12)

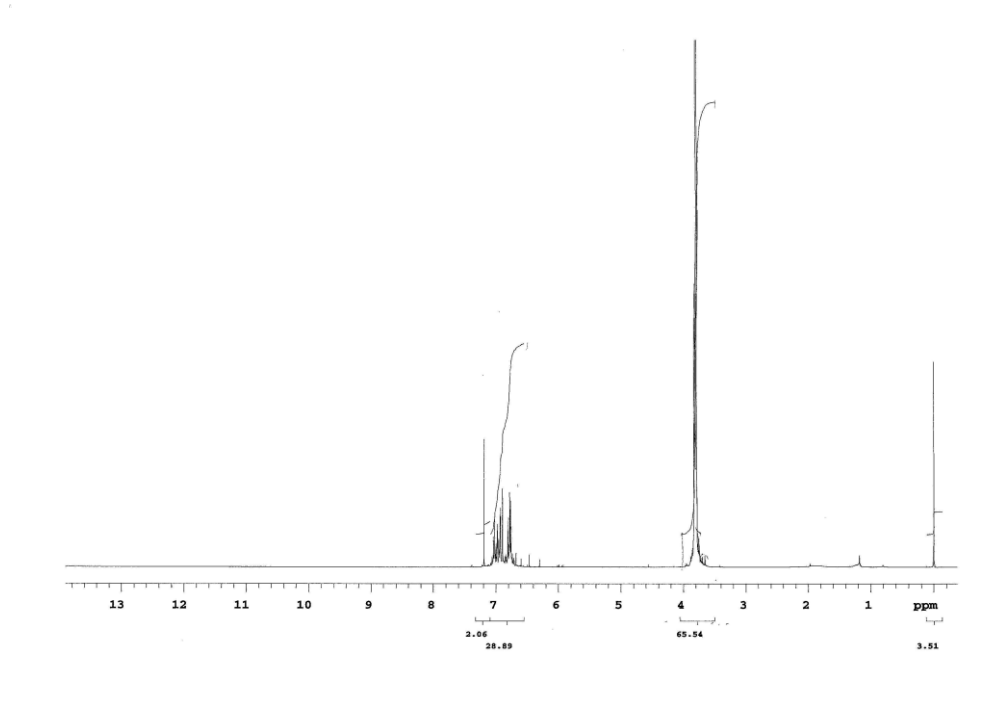
Disüstitüe 1-buten-3-in bileşiği **16**'nın IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait gerilme bandı $\nu = 3078 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik CH_3 grubunun C-H eğilmesi $\nu = 2957, 1399$

cm^{-1} 'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağına ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 2153 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.70)



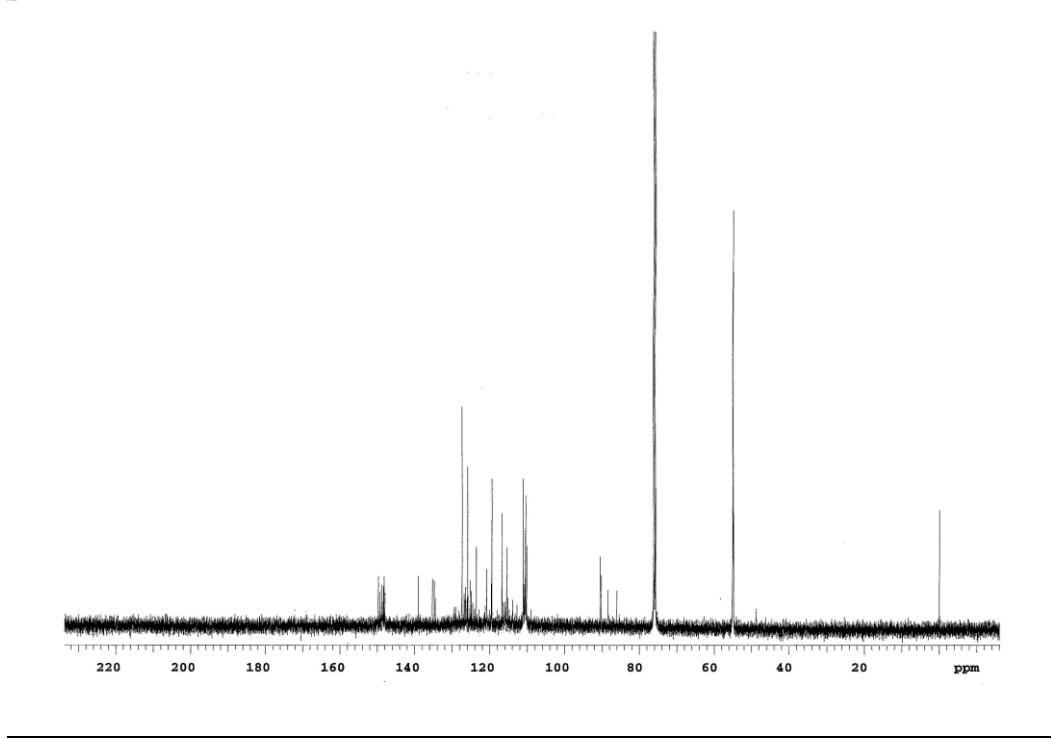
Şekil 3.70: **16** bileşiğinin FTIR spektrumu

16 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{OCH}_3$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 3.79$ ve $\delta = 3.82$ ppm'de singlet, aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta = 6.7-7.1$ ppm'de multiplertir. (Şekil 3.71)



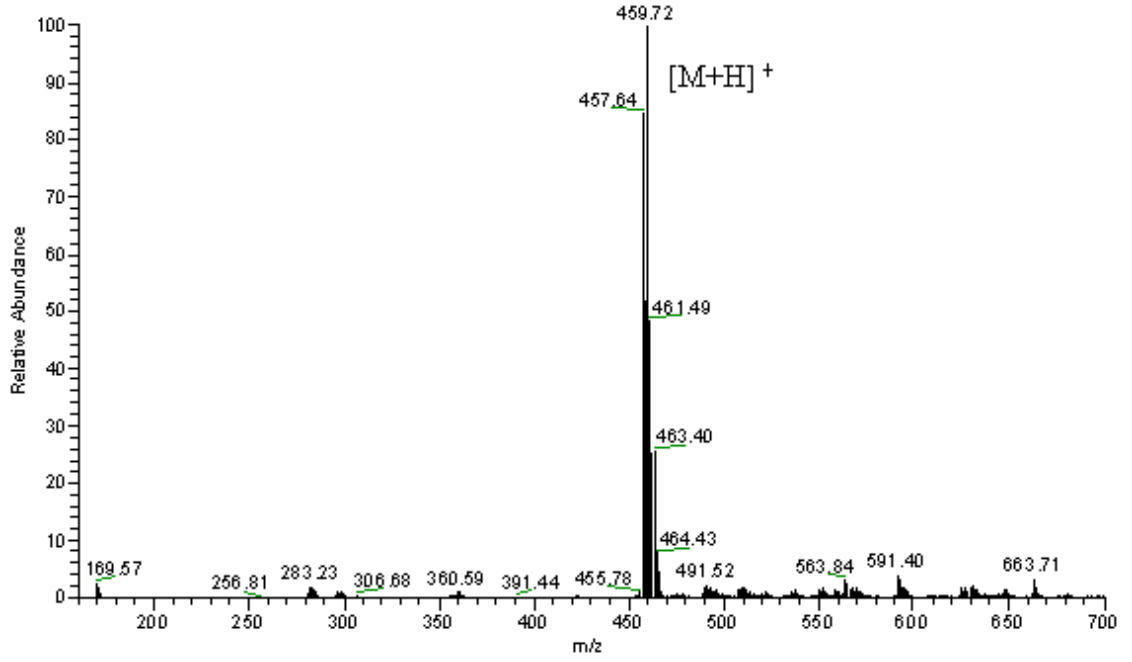
Şekil 3.71: **16** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

16 bileşğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{OCH}_3$ grubu karbonları $\delta = 55.08$ ppm'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağ karbonları $\delta = 86.10, 88.44$ ppm'de, $\text{C}=\text{C}$ ve aromatik halkaya ait karbonlar $\delta = 110.16, 119.45, 119.67, 120.82, 120.88, 123.60, 124.90, 126.49, 126.84, 148.00, 148.27, 148.37, 149.43, 149.76$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.72)

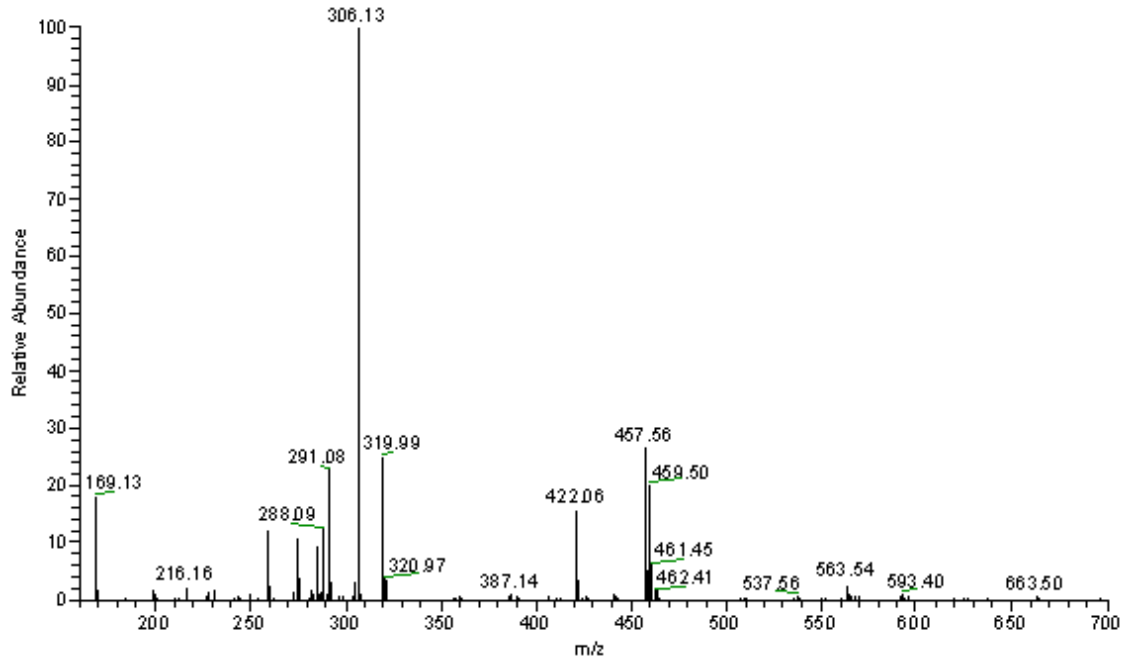


Şekil 3.72: **16** bileşğinin ^{13}C NMR spektrumu

16 bileşğinin ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{S}_2$, 457.39 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniğı kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **16** bileşğinin mol piki $m/z = 458$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi. **16** bileşğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 422$ piki yapıdan bir klor atomu ayrıldıktan sonra kalan ($\text{M}-\text{Cl}$)⁺ iyonunu gösterdi. (Şekil 3.73)



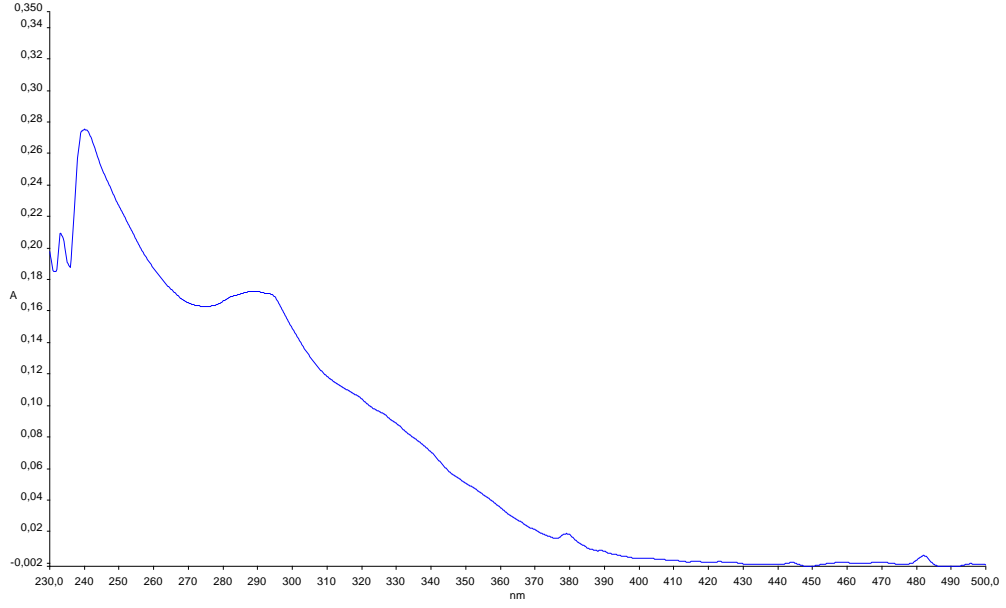
(a)



(b)

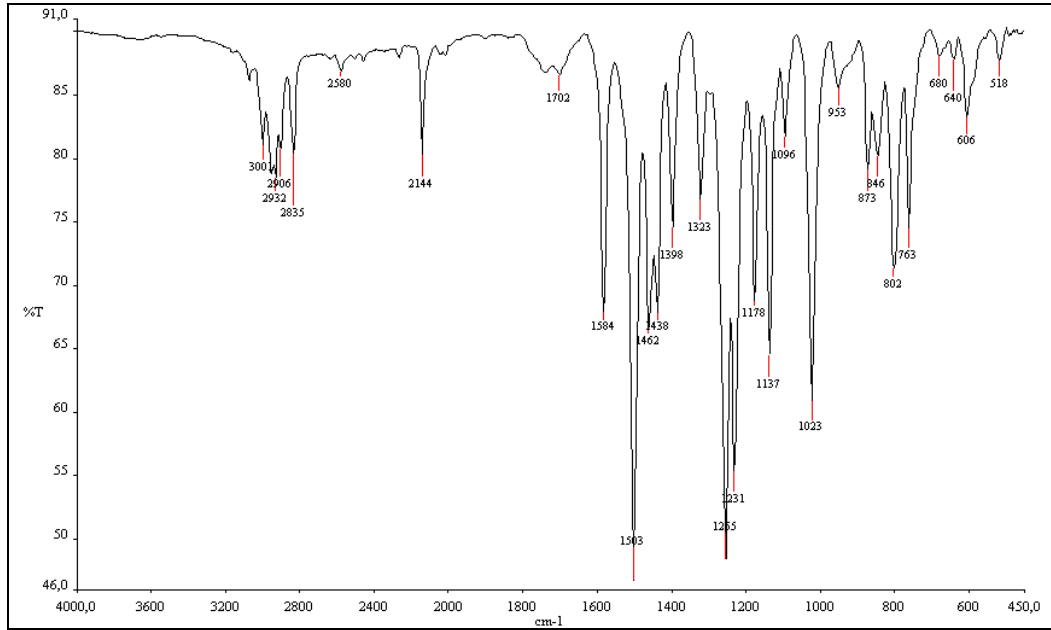
Şekil 3.73: **16** bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

16 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiveleri $\lambda(\log \epsilon)=289(3.52)$, $239(3.72)$ nm bulundu. (Şekil 3.74)



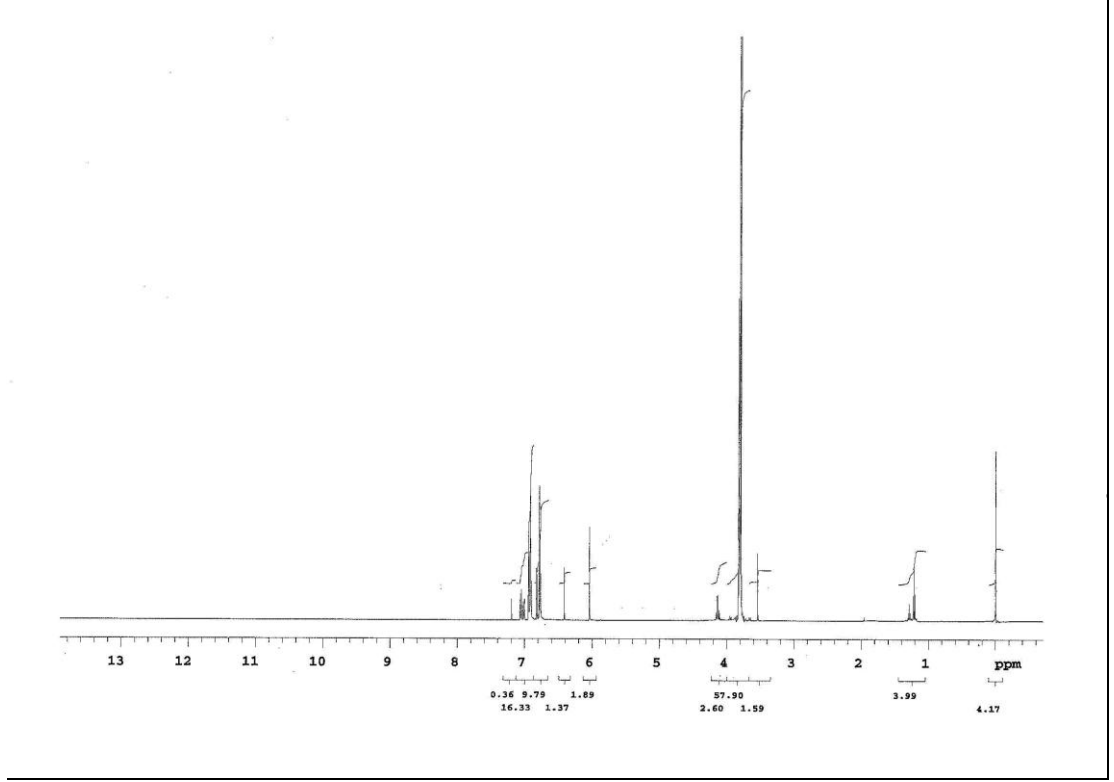
Şekil 3.74: **16** bileşiğinin CHCl_3 'teki UV spektrumu

Tris süstitüe 1-buten-3-in bileşiği **17**'nin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait gerilme bandı $\nu = 3007 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}_3$ grubunun C-H eğilmesi $\nu = 2932, 1398 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağa ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 2144 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.75)



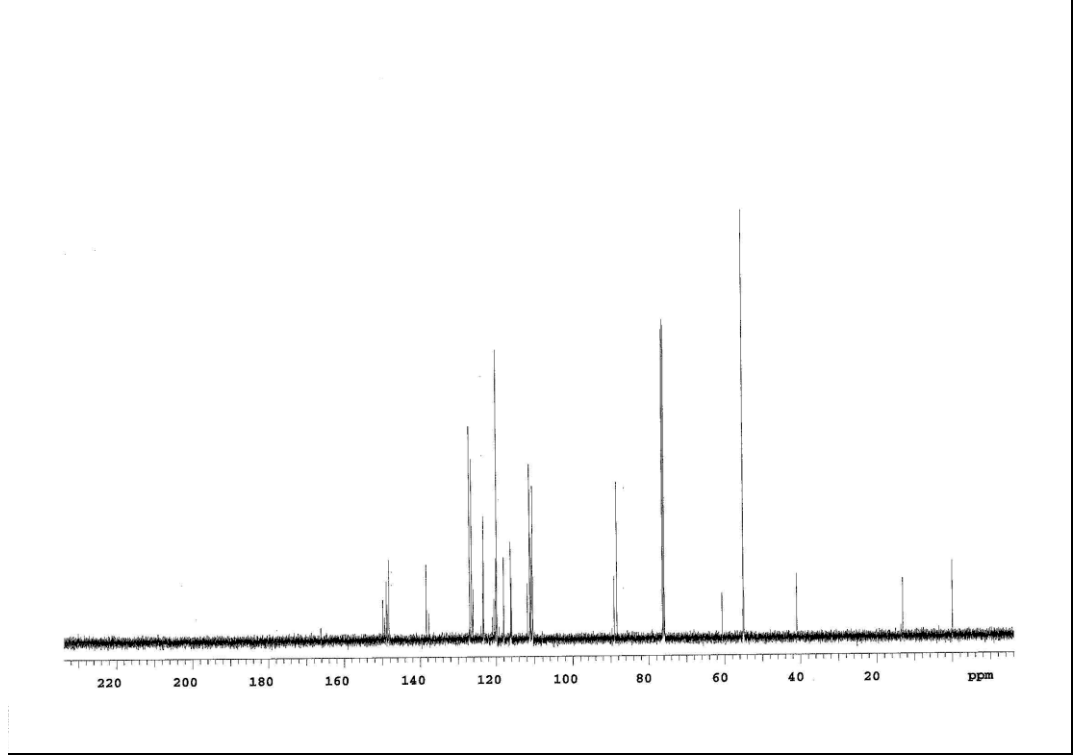
Şekil 3.75: **17** bileşiğinin FTIR spektrumu

17 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{OCH}_3$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 3.80$ ve $\delta = 3.81$ ppm'de singlet, aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta = 6.7-7.1$ ppm'de multipler verdi. (Şekil 3.76)



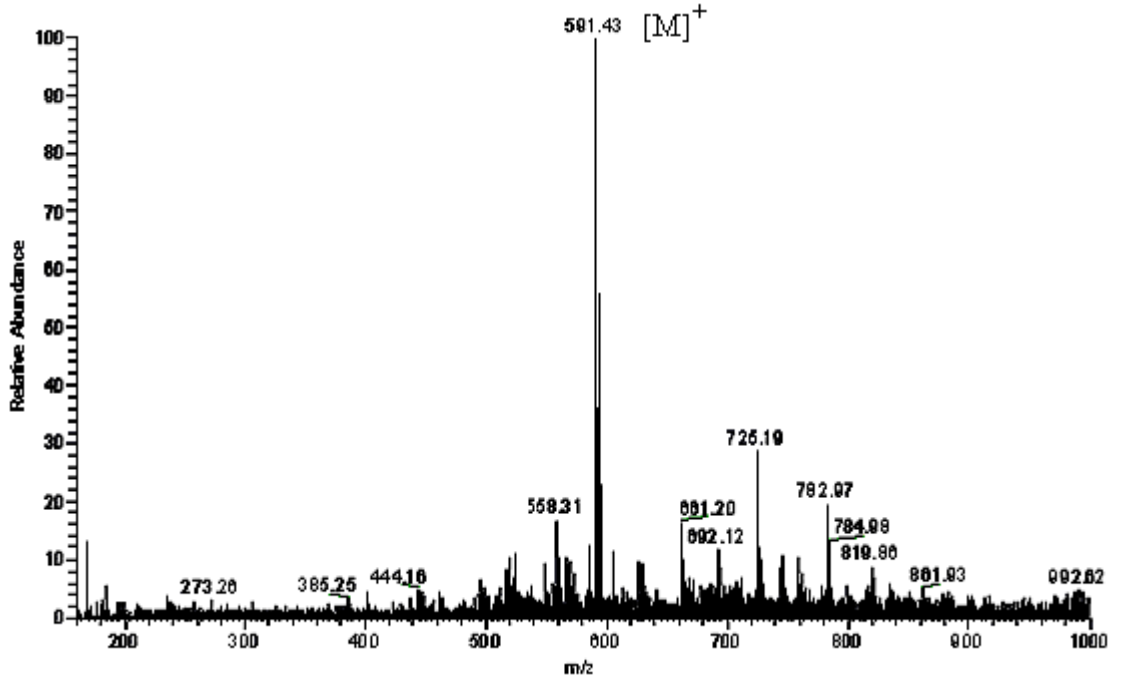
Şekil 3.76: **17** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

17 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{OCH}_3$ grubu karbonları $\delta = 55.06$ ppm'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağ karbonları $\delta = 88.33, 89.08$ ppm'de, $\text{C}=\text{C}$ ve aromatik halkaya ait karbonlar $\delta = 110.42, 116.01, 116.18, 118.07, 119.87, 123.30, 123.41, 123.54, 124.04, 126.08, 126.45, 126.96, 137.74, 138.40, 148.24, 148.68, 148.92, 149.43, 149.84$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.77)



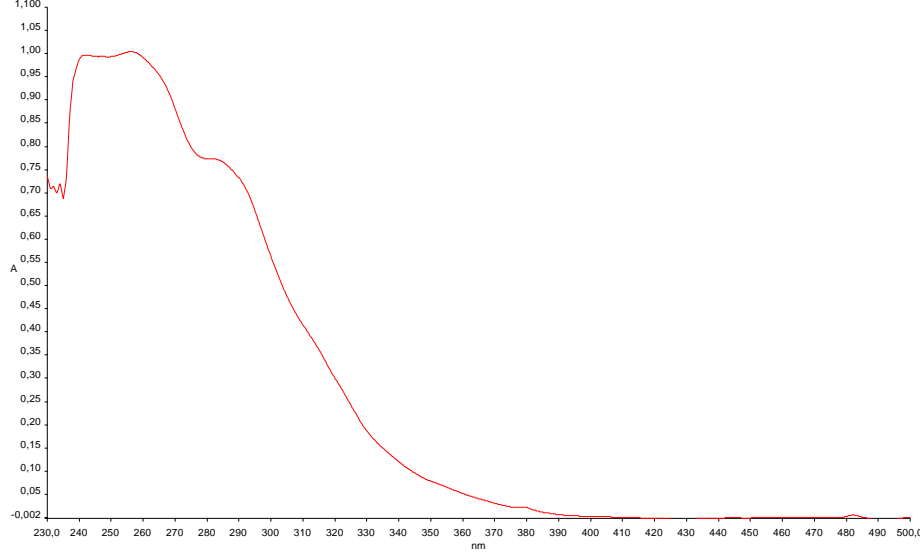
Şekil 3.77: **17** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

17 bileşiğinin ($\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{ClO}_6\text{S}_3$, 591.16 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **17** bileşiğinin mol piki $m/z = 591$ (M)⁺ olarak belirlendi. (Şekil 3.78)



Şekil 3.78: **17** bileşiğinin +ESI modundaki kütle spektrumu

17 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteleri $\lambda(\log\epsilon)=256(4.30)$, $242(4.29)$, $209(4.69)$ nm bulundu. (Şekil 3.79)

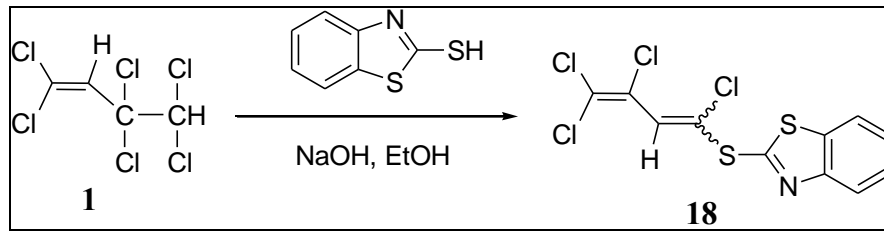


Şekil 3.79: **17** bileşiğinin CHCl_3 'teki UV spektrumu

16 ve **17** bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri bu bileşiklerin yapılarını doğrulamaktadır.

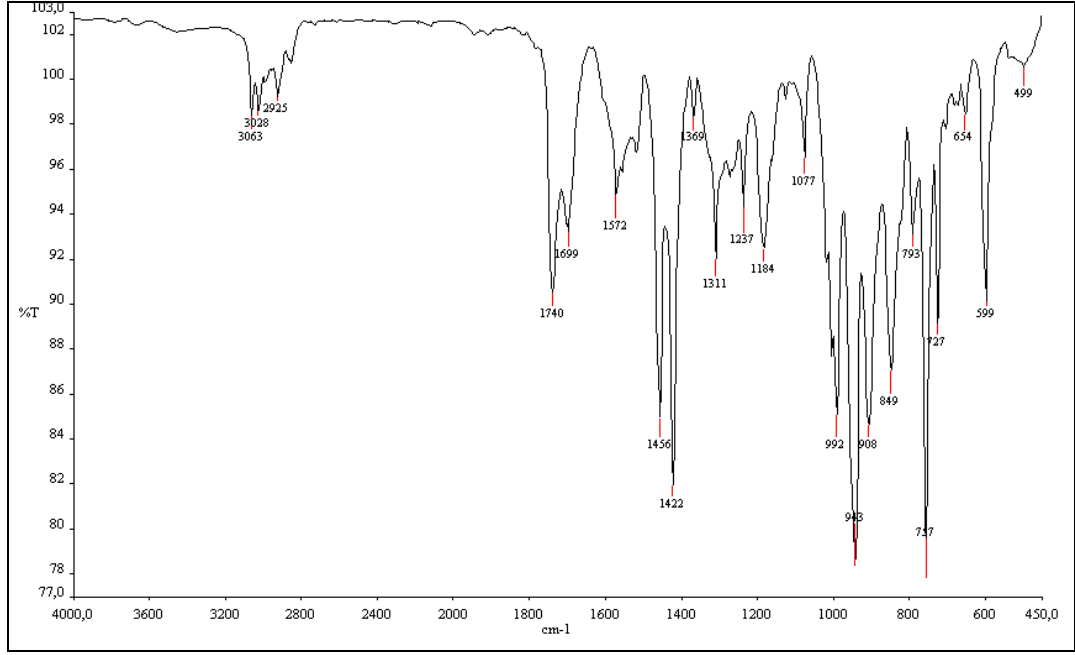
3.1.13. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2-merkaptobenzotiazol'ün reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile 2-merkaptobenzotiazol'ün Etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **18** bileşiği elde edildi.



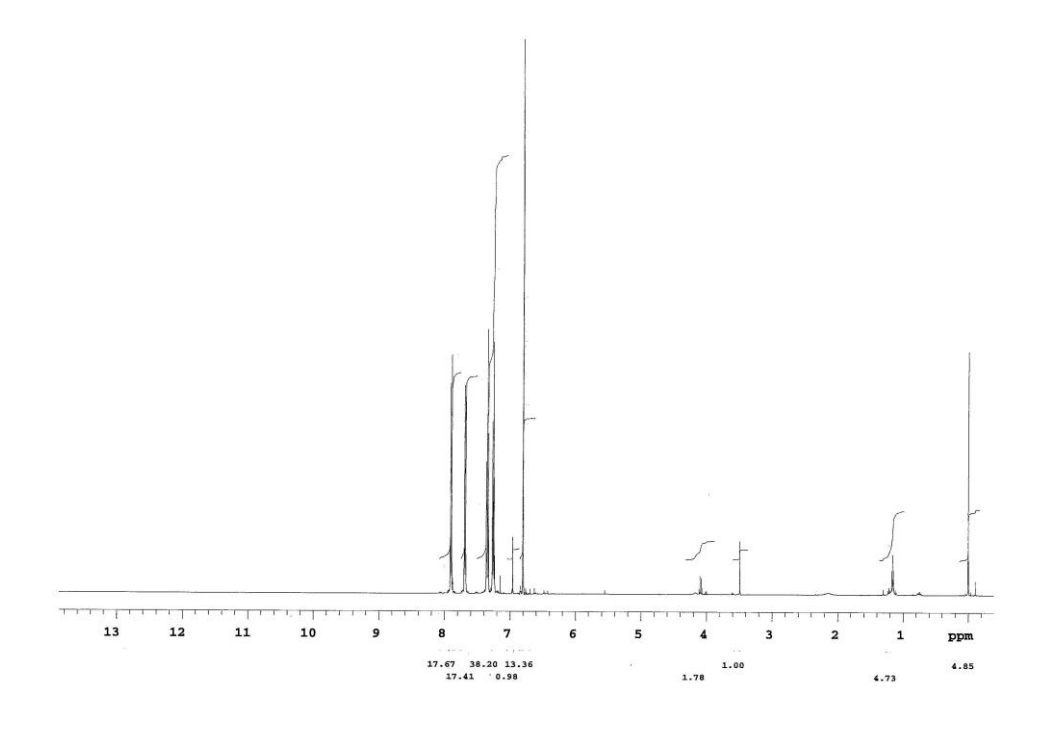
(3.13)

Monosüstitüe 1,3-butadien bileşiği **18**'in IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait gerilme bantları $\nu = 3063, 3028\text{cm}^{-1}$, C=C bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1572\text{cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.80)



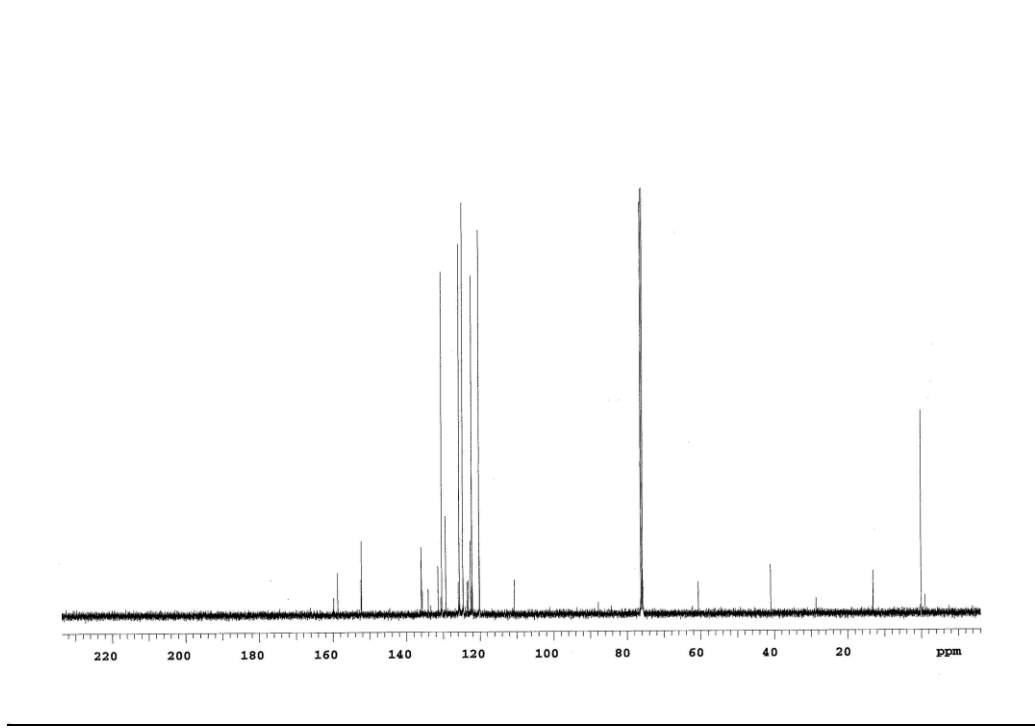
Şekil 3.80: **18** bileşiğinin FTIR spektrumu

18 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; vinil protonu $\delta = 6.8$ ppm'de singlet, aromatik gruba ait hidrojenler $\delta = 7.1-7.9$ ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3.81)



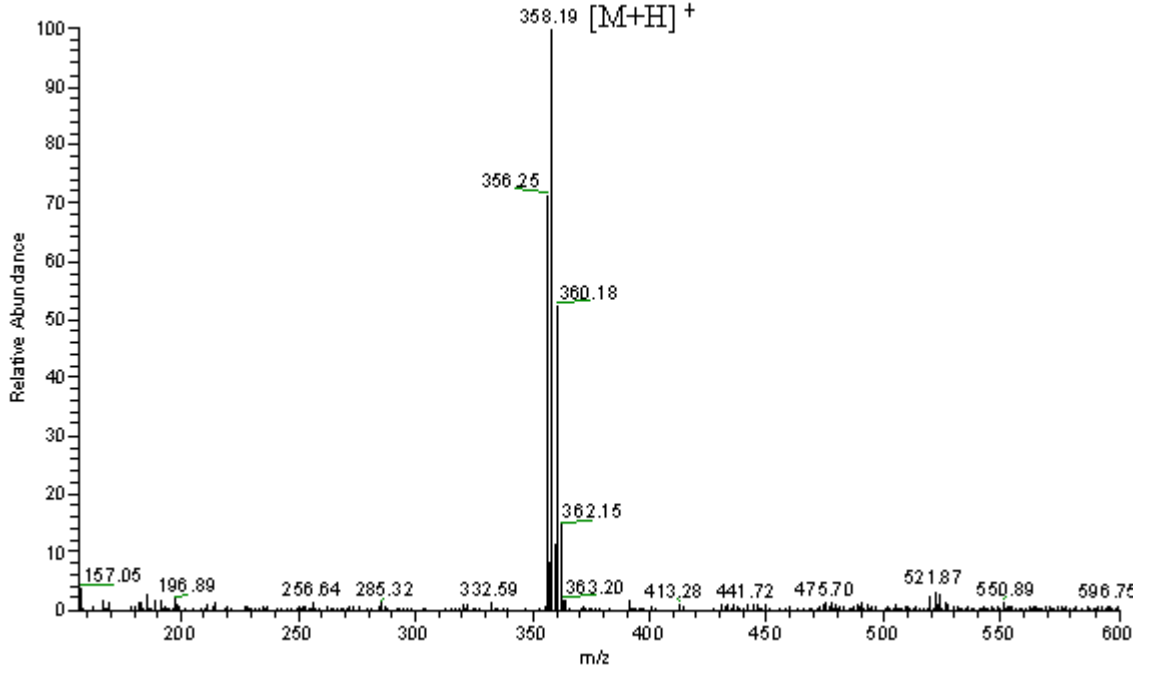
Şekil 3.81: **18** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

18 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 110.66, 122.14, 122.19, 122.58, 124.62, 125.57, 130.71, 134.11, 135.94, 152.24, 152.36, 158.69$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.82)

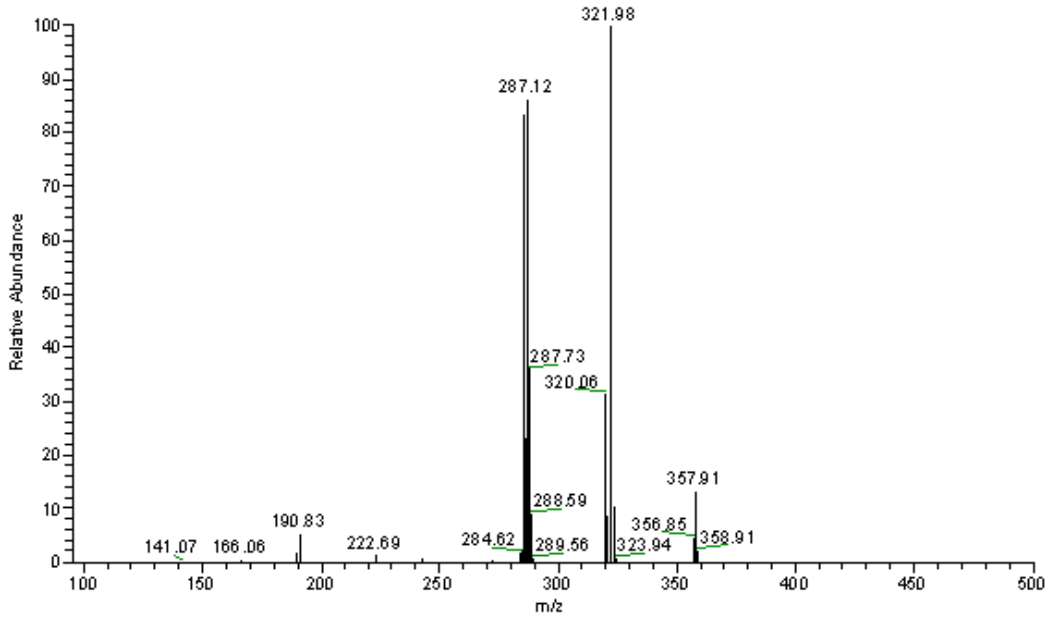


Şekil 3.82: **18** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

18 bileşiğinin ($\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_4\text{NS}_2$, 357.10 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **18** bileşiğinin mol piki $m/z = 358$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi. **18** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 322$ piki yapıdan bir klor atomu ayrıldıktan sonra kalan ($\text{M}-\text{Cl}$)⁺ iyonunu gösterdi. (Şekil 3.83)



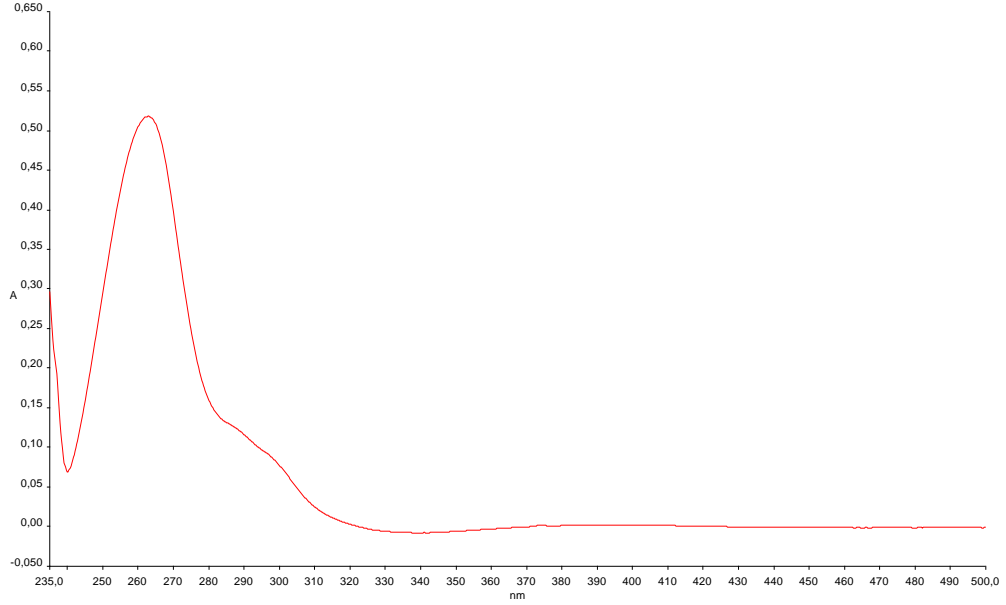
(a)



(b)

Şekil 3.83: **18** bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

18 bileşiğinin kloroform içinde UV absorptivite değerleri ve molar absorptivite değerleri $\lambda(\log \epsilon)=262(4.56)$, $230(4.37)$, $222(4.36)$ nm, DMF içinde UV absorptivite değerleri ve molar absorptivite değerleri $\lambda(\log \epsilon)=281(4.14)$, $257(4.73)$, $232(4.36)$ nm olarak bulundu. (Şekil 3.84)

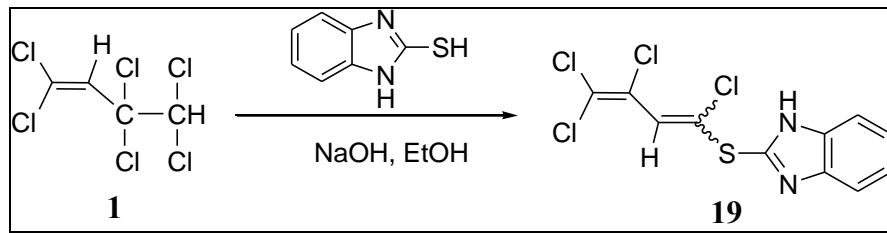


Şekil 3.84: **18** bileşiğinin CHCl_3 'teki UV spektrumu

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

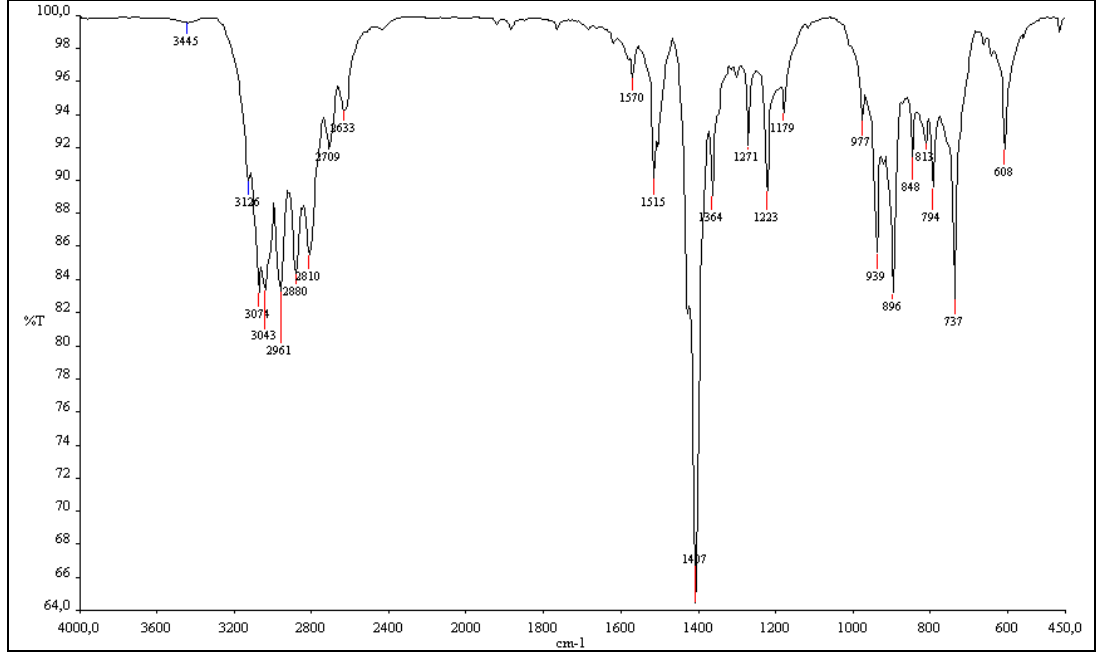
3.1.14. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2-merkaptobenzimidazol'ün reaksiyonu :

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile 2-merkaptobenzimidazol'ün Etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **19** bileşiği elde edildi.



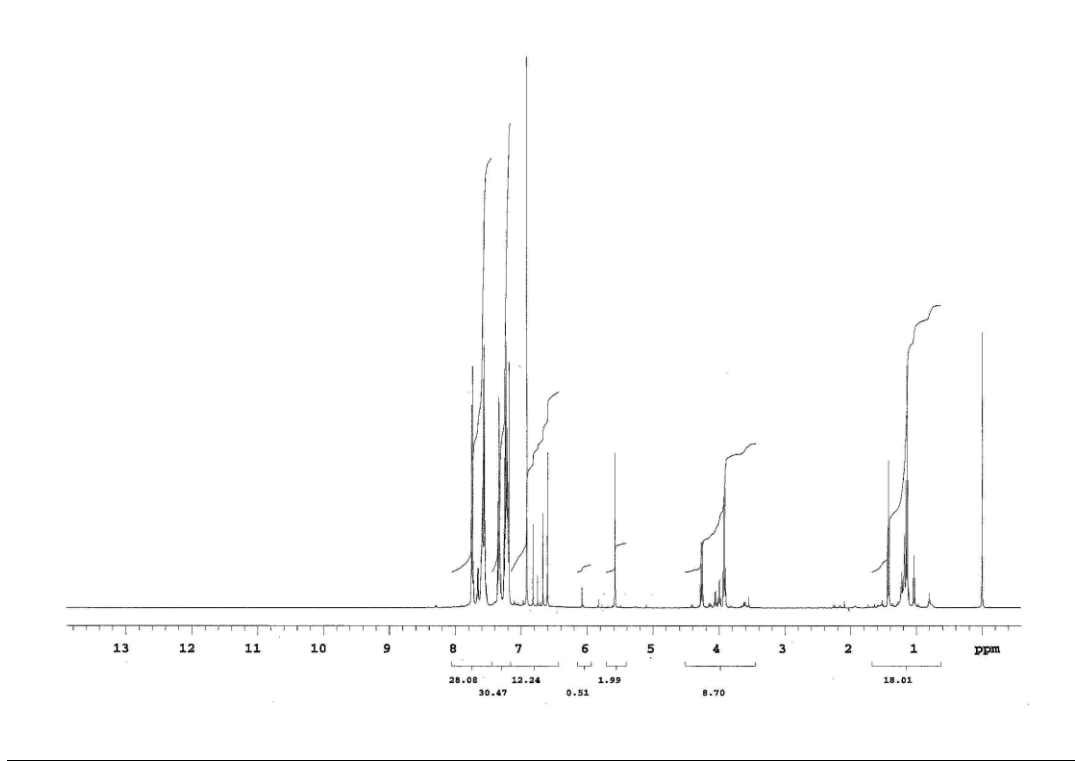
(3.14)

Mono süstitüe **19** bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait gerilme bandı $\nu = 3074 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-H bağına ait gerilme bandı $\nu = 2961, 2880 \text{ cm}^{-1}$ 'de, N-H gerilme bandı $\nu = 3435 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1515 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.85)



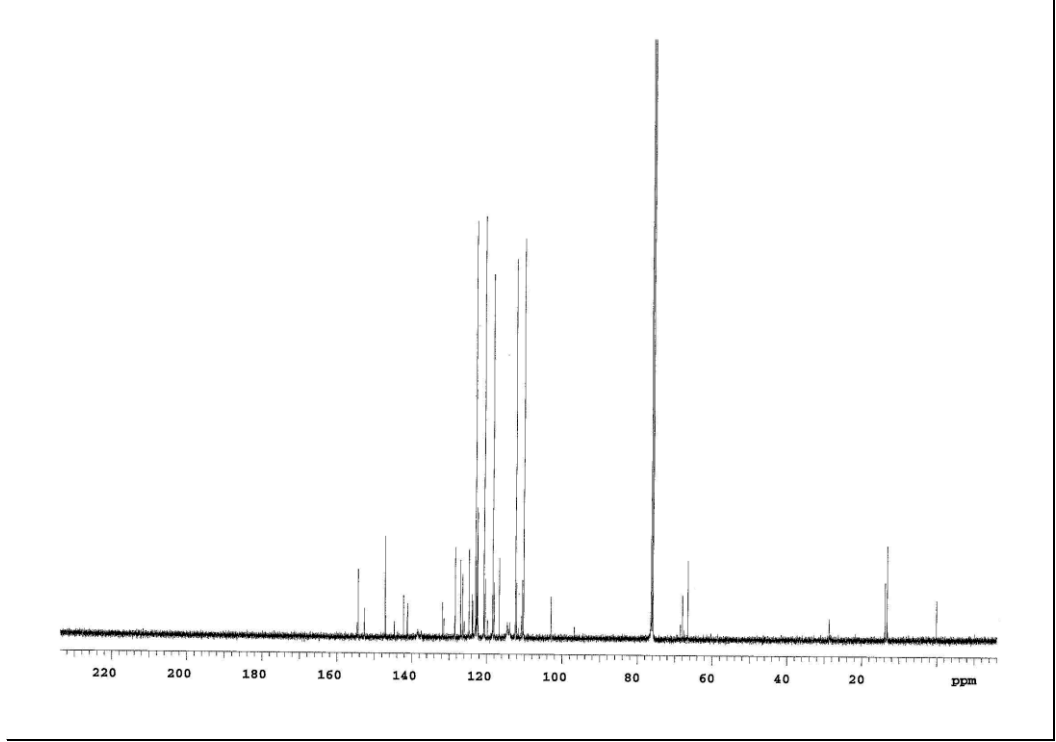
Şekil 3.85: **19** bileşiğinin FTIR spektrumu

19 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{NH}$ protonu $\delta = 5.57$ ppm'de; vinyl protonu $\delta = 6.6$ ppm'de singlet verdi. Aromatik hidrojenler $\delta = 7.1-7.8$ ppm'de multiplet olarak görüldü. (Şekil 3.86)



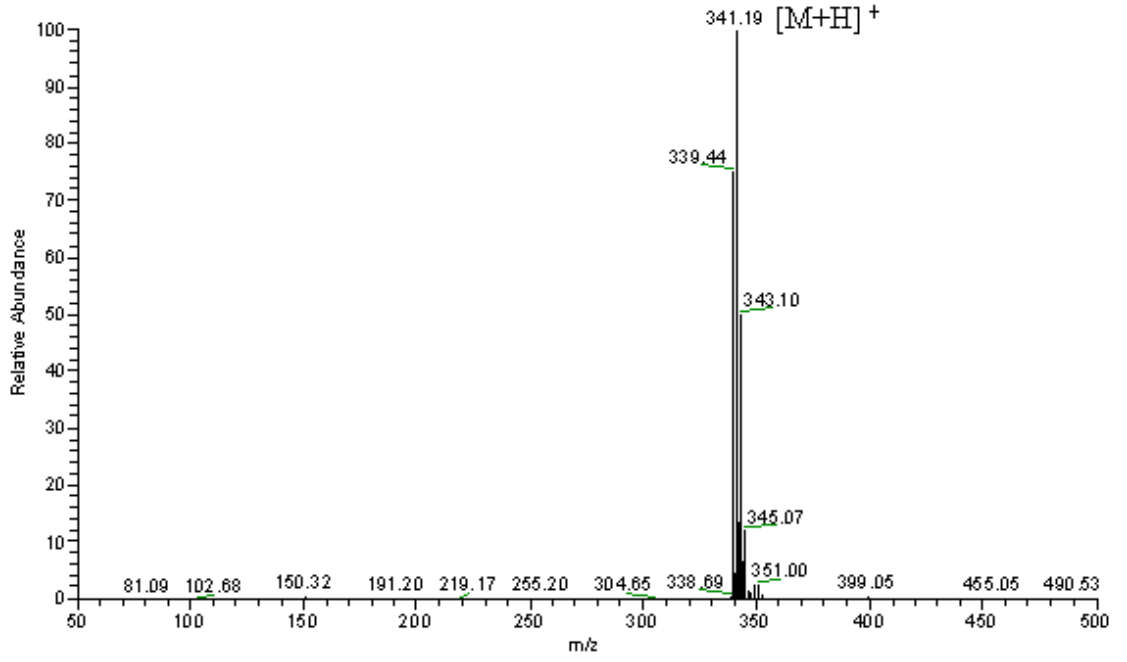
Şekil 3.86: **19** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

19 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; imidazol halkasındaki (S-C=N) karbon atomu $\delta = 147.13$ ppm'de, butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 110.16, 118.37, 122.41, 122.52, 123.87, 131.78, 131.78, 141.08, 141.22, 142.24$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.87)

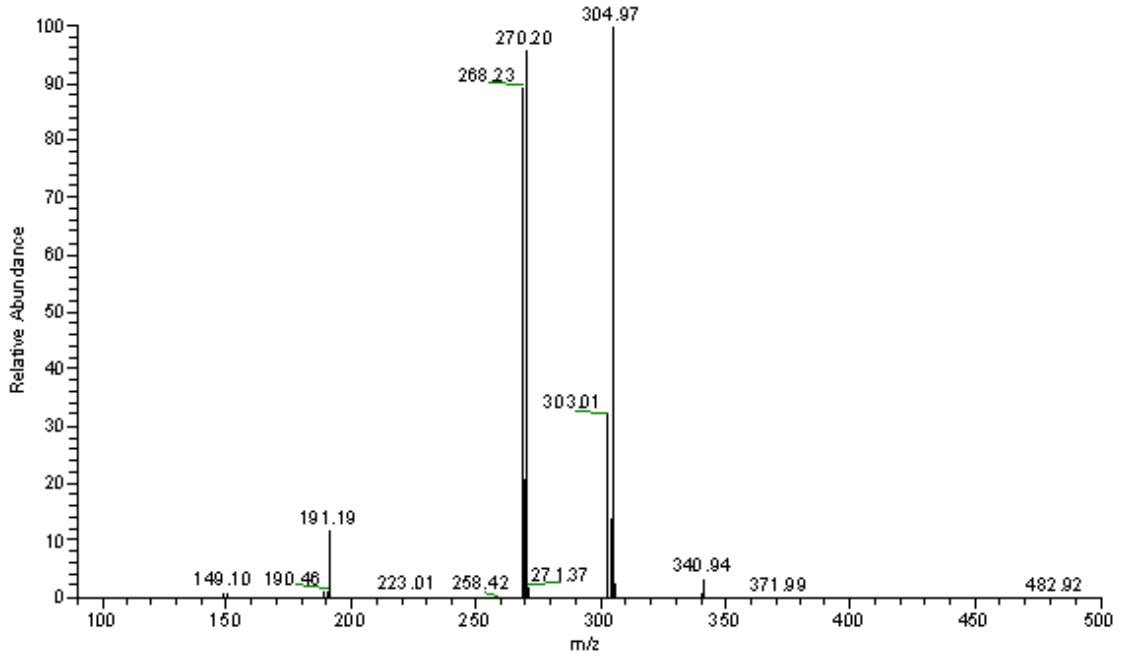


Şekil 3.87: **19** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

19 bileşiğinin ($\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{N}_2\text{S}_2$, 340.06 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **19** bileşiğinin mol piki $m/z = 341$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi. **19** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 304$ piki yapıdan klor atomu ayrıldıktan sonra kalan ($\text{M}-\text{Cl}$)⁺ iyonunu gösterdi. (Şekil 3.88)



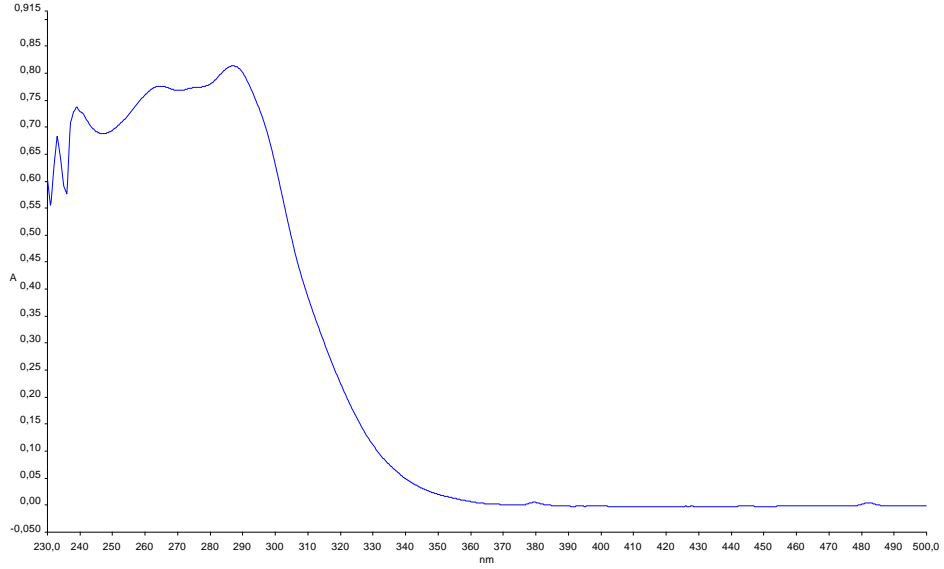
(a)



(b)

Şekil 3.88: **19** bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

19 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteyi $\lambda(\log \epsilon) = 286(3.65), 264(3.63), 239(3.60)$ nm olarak bulundu. (Şekil 3.89)

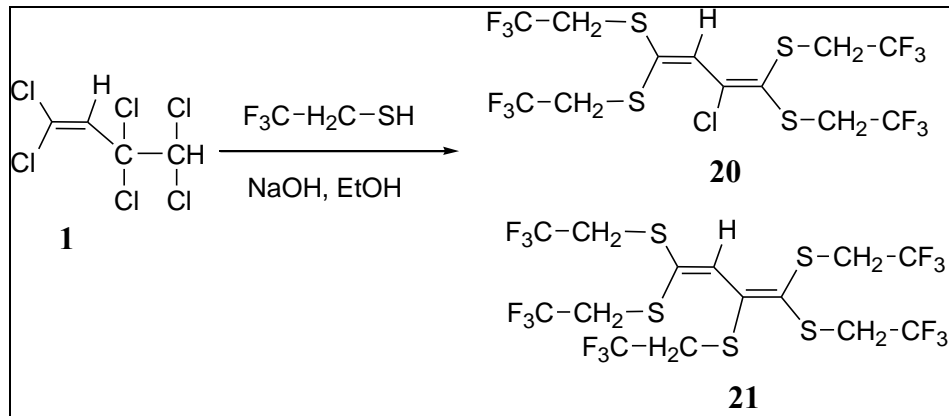


Şekil 3.89: **19** bileşiğinin CHCl_3 'teki UV spektrumu

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

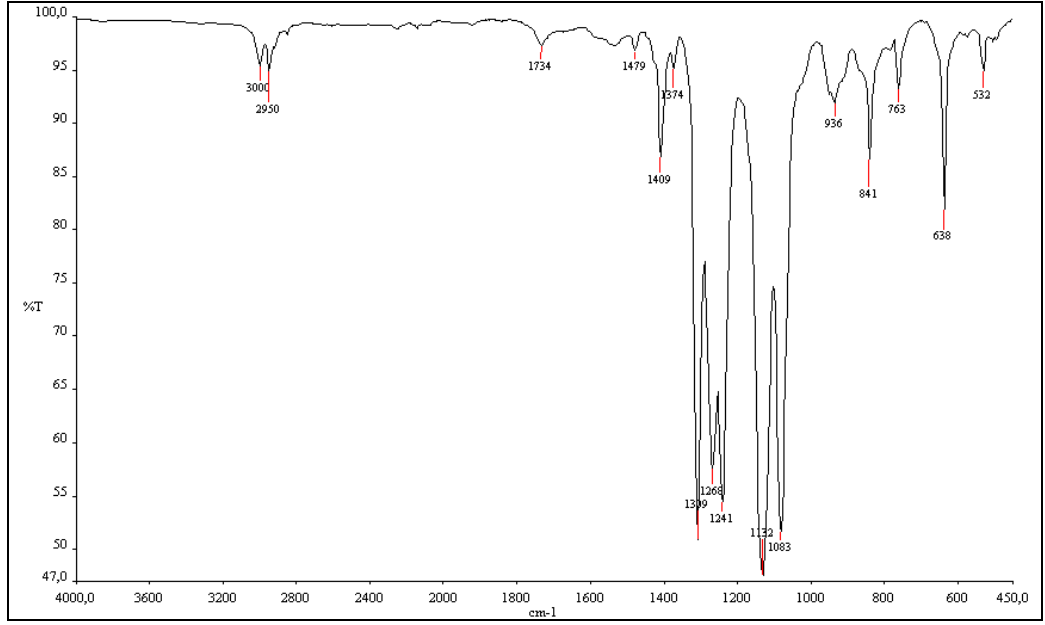
3.1.15. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 2,2,2-trifloretantiyol'ün reaksiyonu :

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile 2,2,2-trifloretantiyol'ün Etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **20** ve **21** bileşikleri elde edildi.



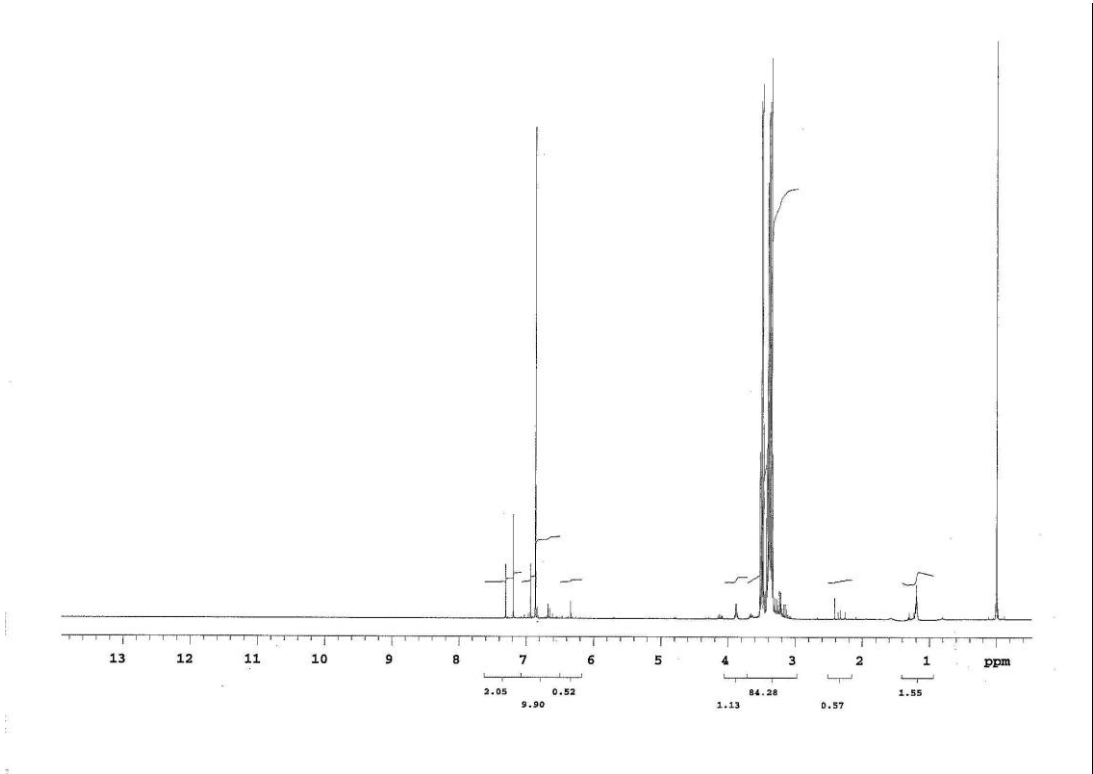
(3.15)

20 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; C-H eğilmesi $\nu = 3000, 2950 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-F gerilme bandı $\nu = 1083, 1309 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.90)



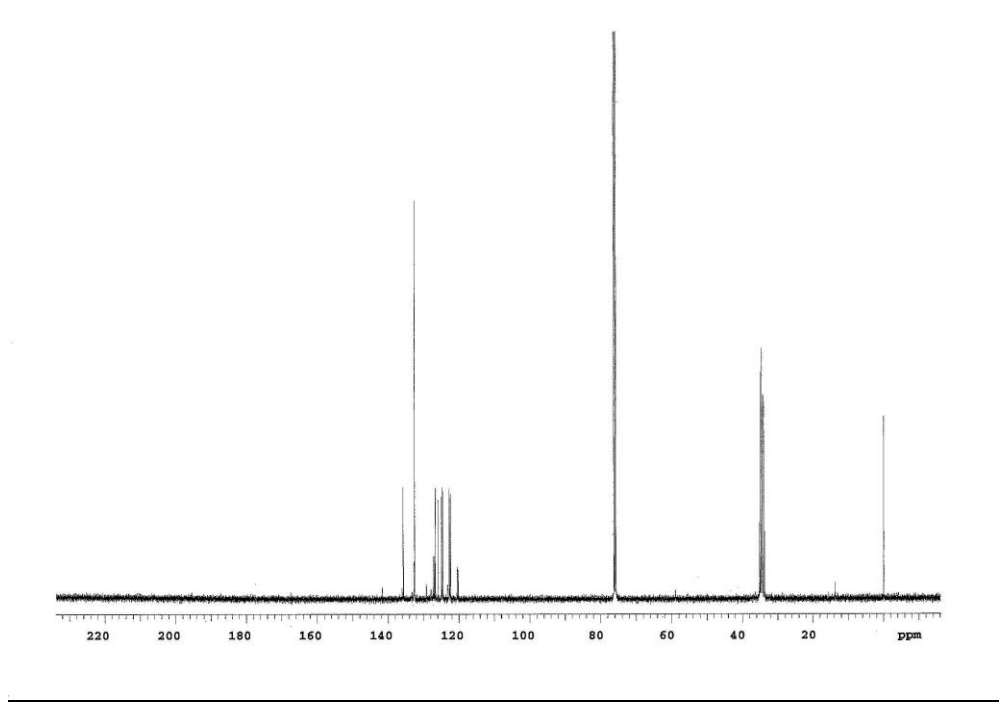
Şekil 3.90: **20** bileşiğinin FTIR spektrumu

20 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{S}-\text{CH}_2$ protonları $\delta = 3.35, 3.37, 3.38$ ve 3.40 ppm'de, vinil protonu ise $\delta = 6.9$ ppm'de singlet gösterdi. (Şekil 3.91)



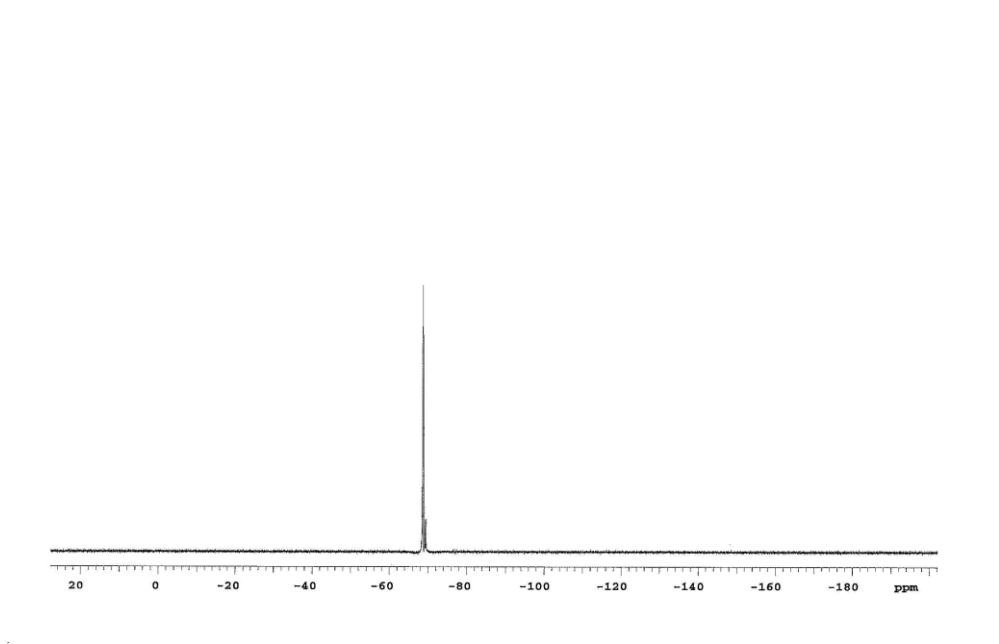
Şekil 3.91: **20** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

20 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{S}-\text{CH}_2$ karbonları $\delta = 33.96, 34.23, 34.56$ ve 34.83 ppm'de, butadien ve $-\text{CF}_3$ karbonları $\delta = 120.33, 120.56, 122.53, 122.76, 124.57, 124.73, 125.88, 132.70, 132.76, 135.60, 135.76, 141.59$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.92)



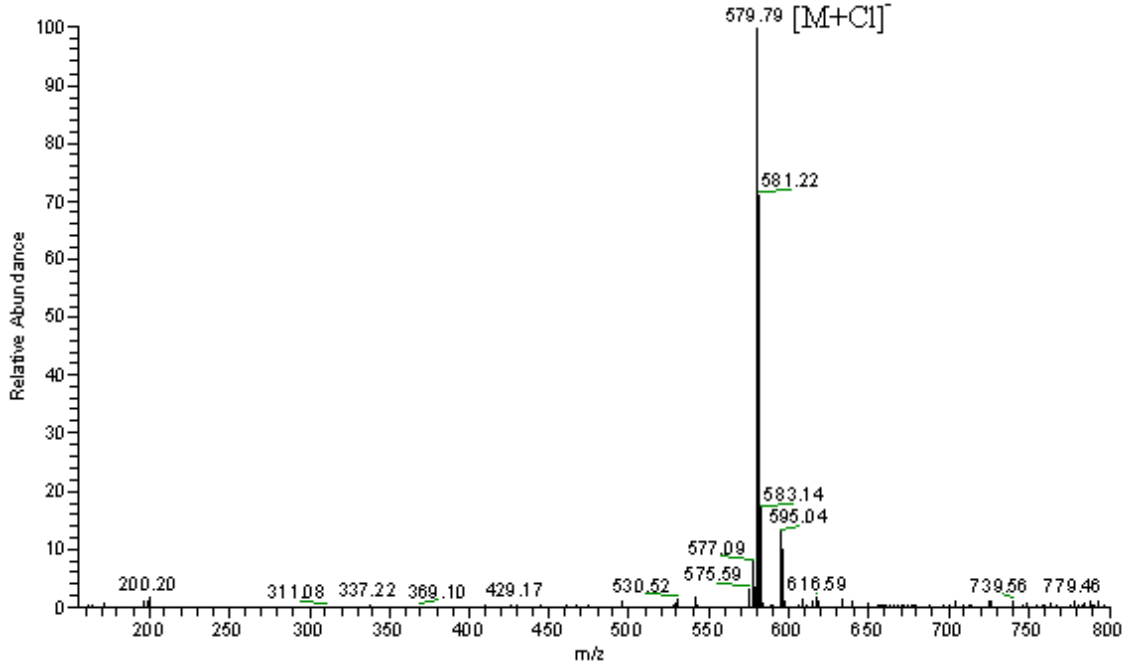
Şekil 3.92: **20** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

20 bileşiğinin ^{19}F NMR (CDCl_3) spektrumunda; alifatik florlar $\delta = -68.53, -68.55, -68.85$ ve -69.00 ppm'de görüldü^[77]. (Şekil 3.93)



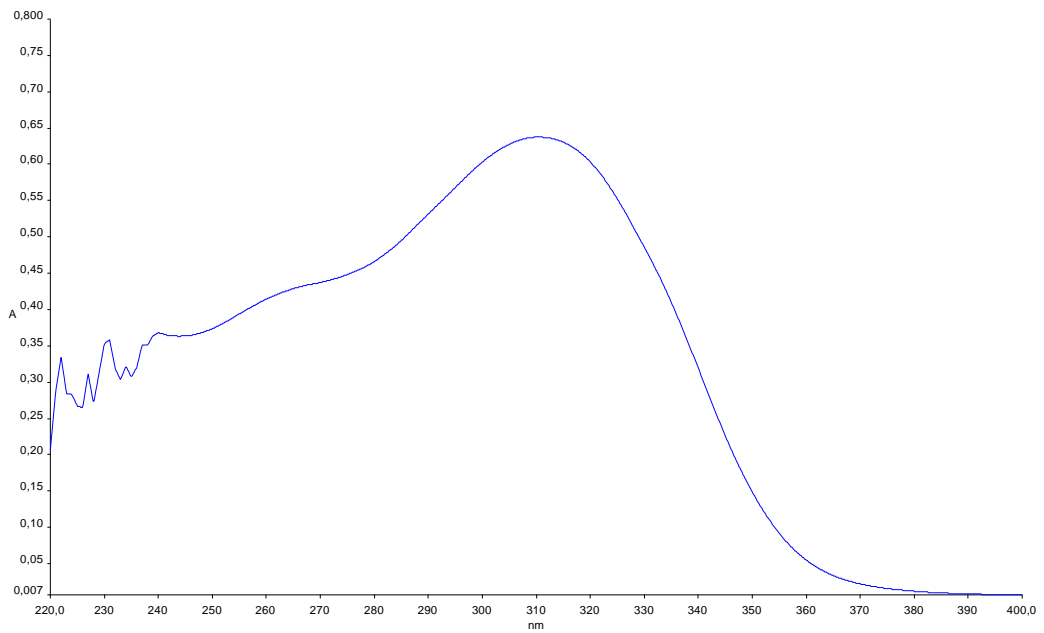
Şekil 3.93: **20** bileşiğinin ^{19}F NMR spektrumu

20 bileşiminin ($C_{12}H_9ClF_{12}S_4$, 544.89 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak MS spektrumu alındı. Buna göre **20** bileşiminin mol piki $m/z = 579$ ($M+Cl$)⁻ olarak belirlendi. (Şekil 3.94)



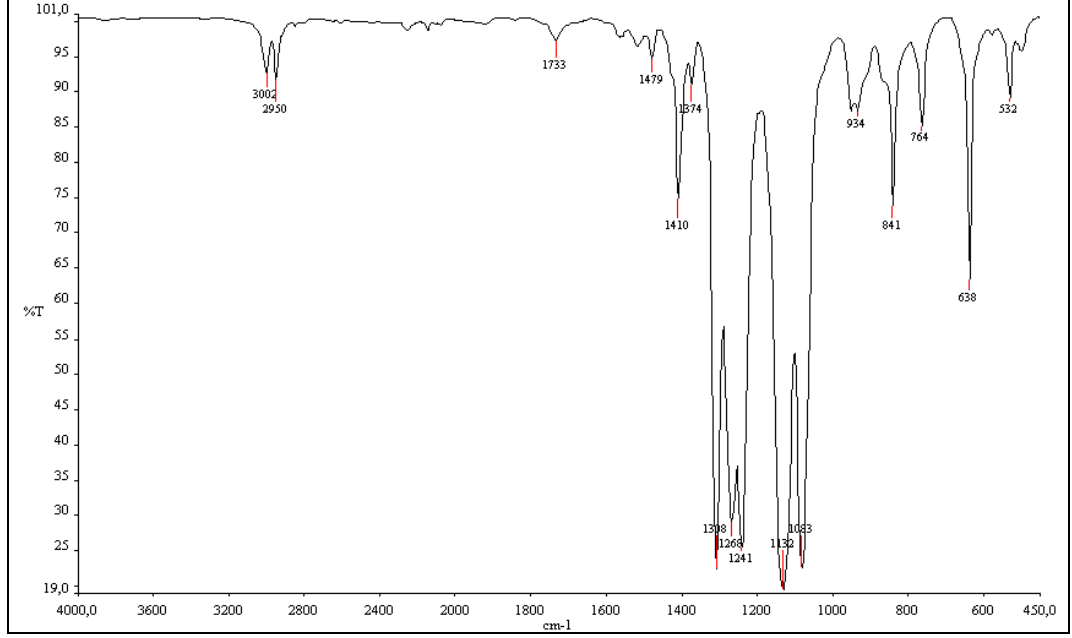
Şekil 3.94: **20** bileşiminin -ESI modundaki MS spektrumu

20 bileşiminin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteyi $\lambda(\log \epsilon) = 315(3.30), 267(3.20), 238(3.25)$ nm olarak bulundu. (Şekil 3.95)



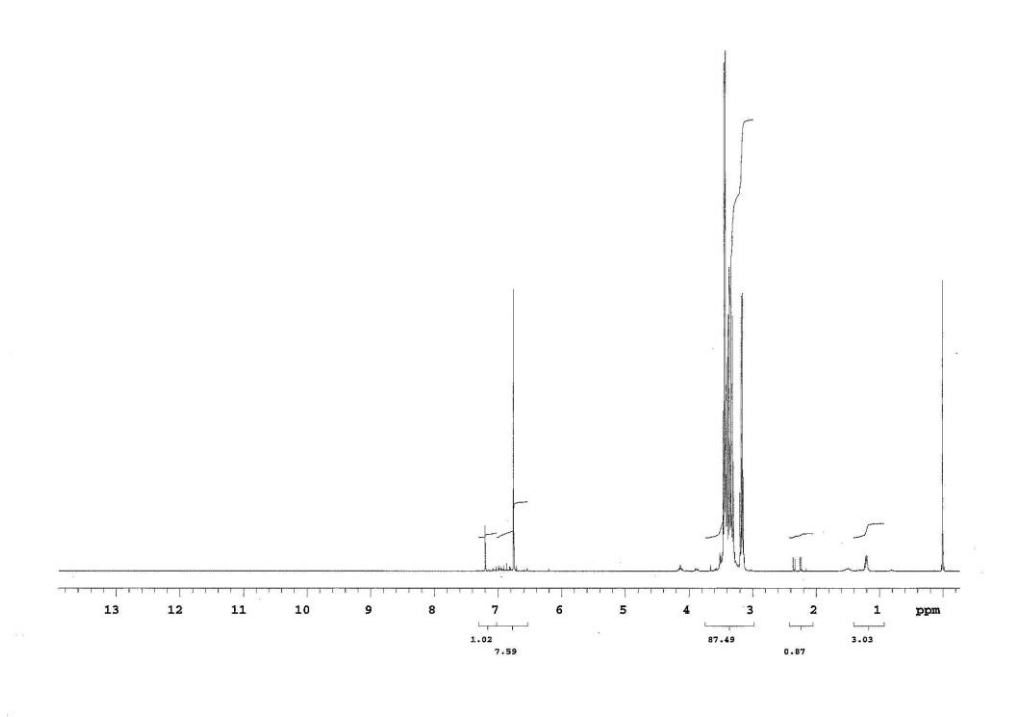
Şekil 3.95: **20** bileşiminin $CHCl_3$ 'teki UV spektrumu

21 bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; C-H eğilmesi $\nu = 3002, 2950 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-F gerilme bandı $\nu = 1083, 1308 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.96)



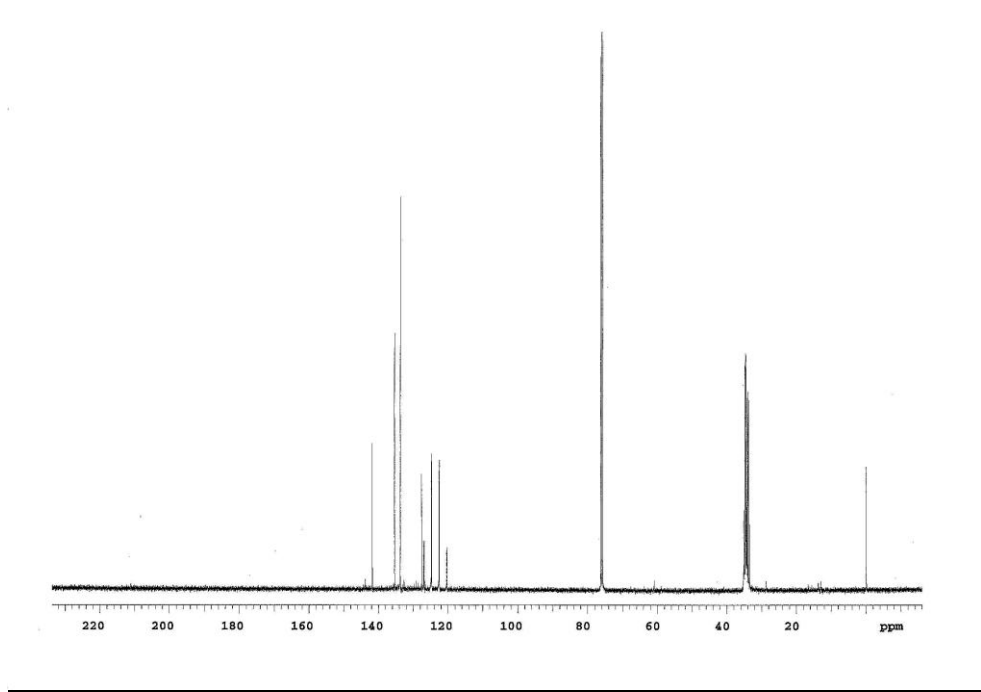
Şekil 3.96: **21** bileşiminin FTIR spektrumu

21 bileşiminin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; -S- CH_2 protonları $\delta = 3.35, 3.37, 3.38, 3.40$ ve 3.41 ppm 'de, vinil protonu ise $\delta = 6.75 \text{ ppm}$ 'de singlet gösterdi. (Şekil 3.97)



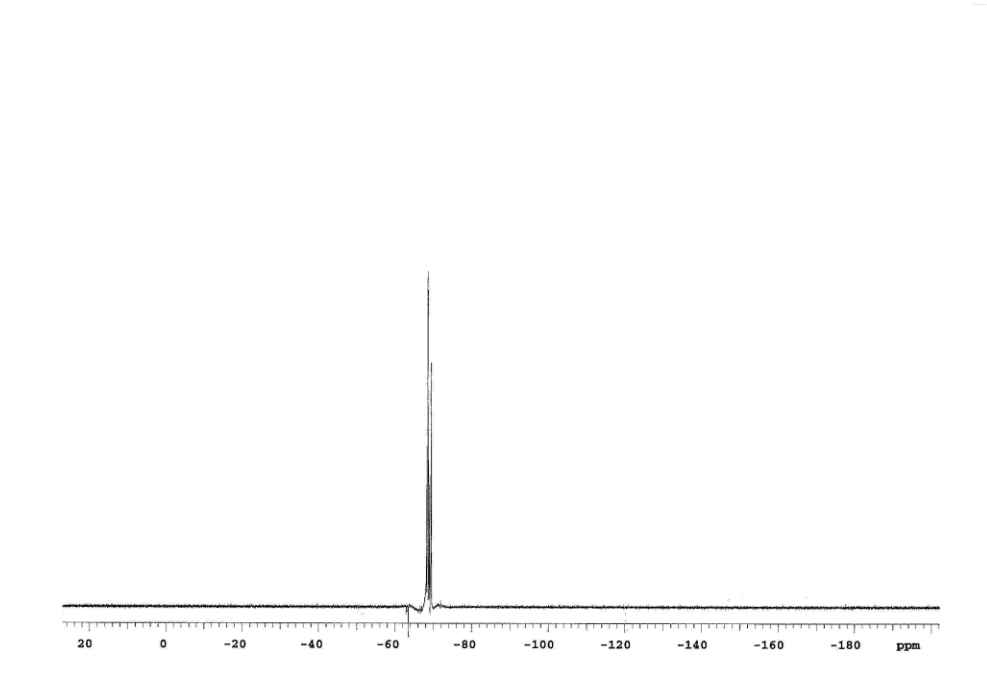
Şekil 3.97: **21** bileşiminin ^1H NMR spektrumu

21 bileşğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{S}-\text{CH}_2$ karbonları $\delta = 33.93, 34.30, 34.56, 34.68, 34.94$ ppm'de, butadien ve $-\text{CF}_3$ karbonları $\delta = 127.61, 124.73, 122.65, 141.82, 132.75, 132.77, 135.42, 135.76$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.98)



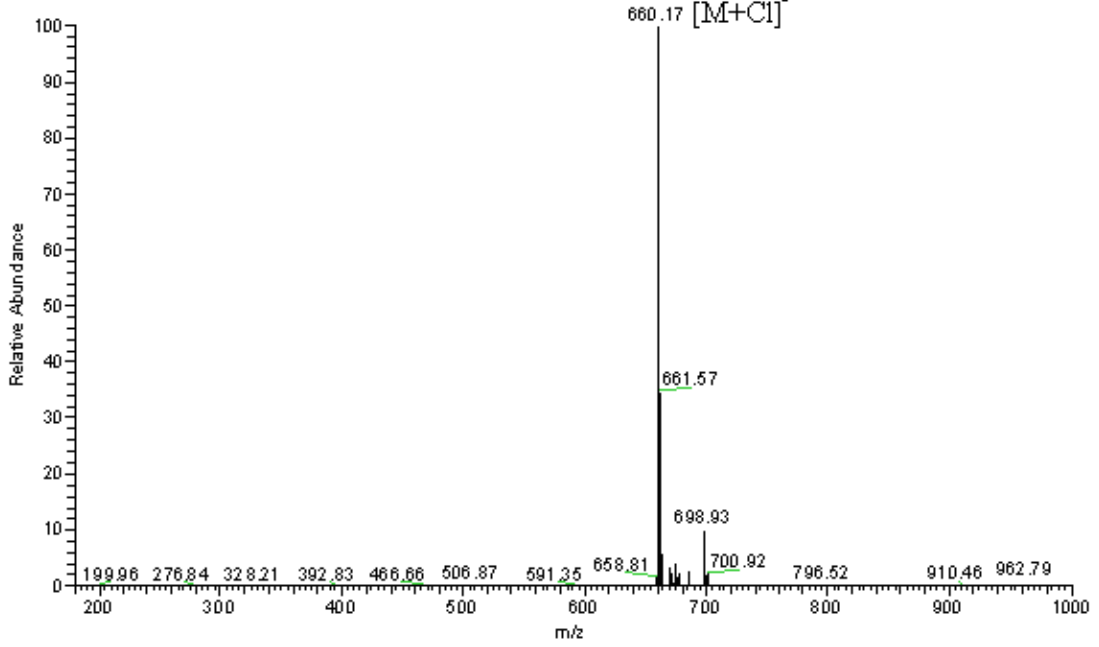
Şekil 3.98: **21** bileşğinin ^{13}C NMR spektrumu

21 bileşğinin ^{19}F NMR (CDCl_3) spektrumunda; alifatik florlar $\delta = -68.41, -68.48, -68.54, -68.52$ ve -68.68 ppm'de görüldü. (Şekil 3.99)



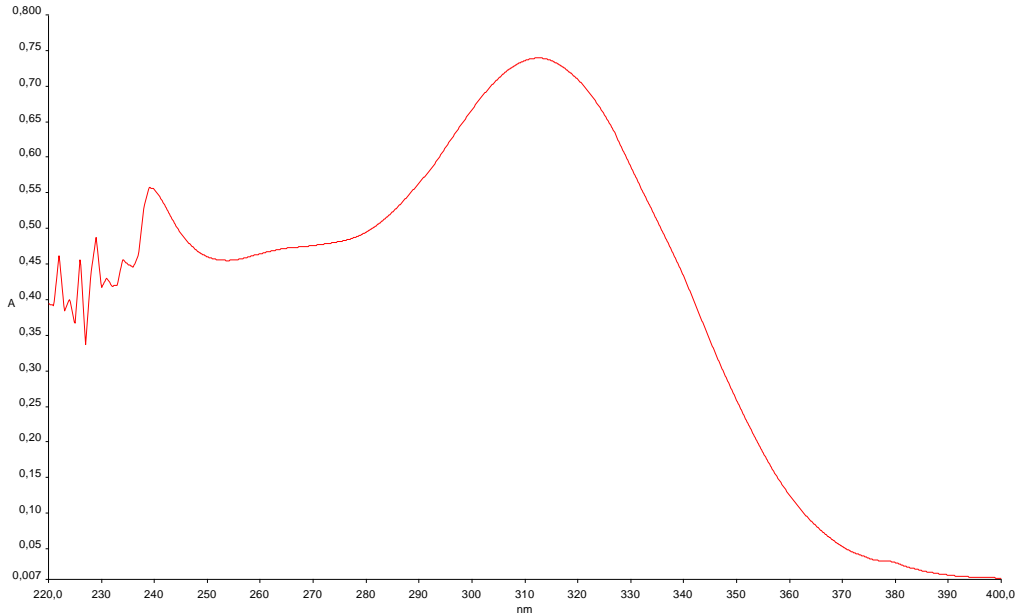
Şekil 3.99: **21** bileşğinin ^{19}F NMR spektrumu

21 bileşiğinin ($C_{14}H_{11}F_{15}S_5$, 624.54 g/mol) -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **21** bileşiğinin mol piki $m/z = 660$ ($M+Cl$)⁻ olarak belirlendi. (Şekil 3.100)



Şekil 3.100: **21** bileşiğinin -ESI modundaki MS spektrumu

21 bileşiğinin kloroform içerisindeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteyi $\lambda(\log \epsilon) = 312(3.96)$, $239(3.84)$ nm olarak bulundu. (Şekil 3.101)

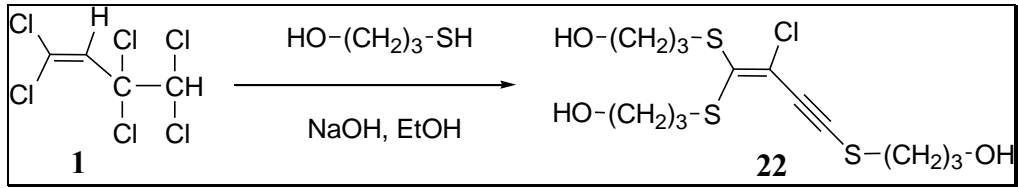


Şekil 3.101: **21** bileşiğinin $CHCl_3$ 'teki UV spektrumu

20 ve **21** bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri bu bileşiklerin yapısını doğrulamaktadır.

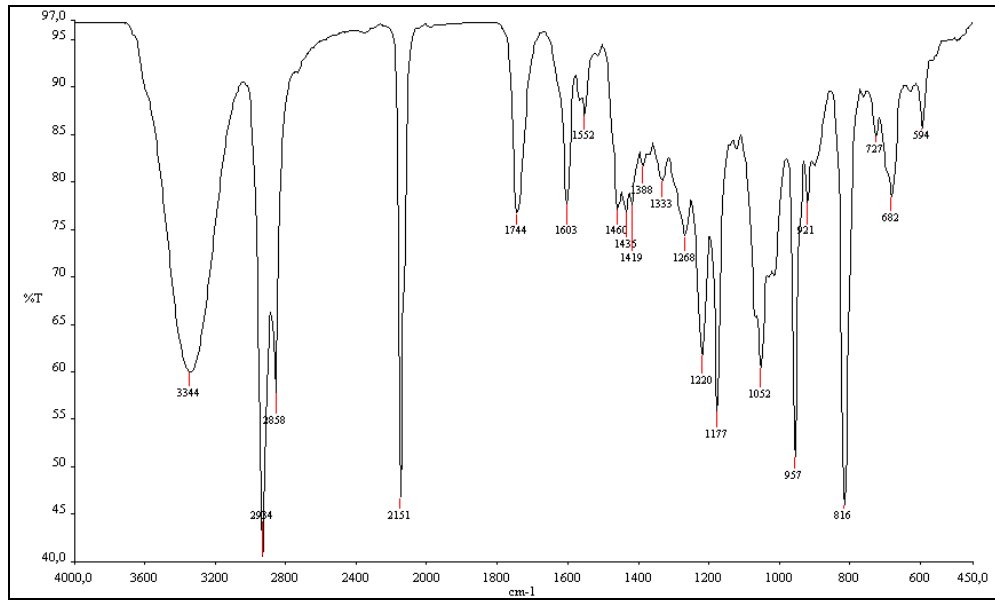
3.1.16. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile 3-merkпто-1-propanol'ün reaksiyonu :

1,1,3,3,4,4-Heksa-kloro-1-buten **1** ile 3-merkпто-1-propanol'ün Etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosübstitüe **22** bileşiği elde edildi.



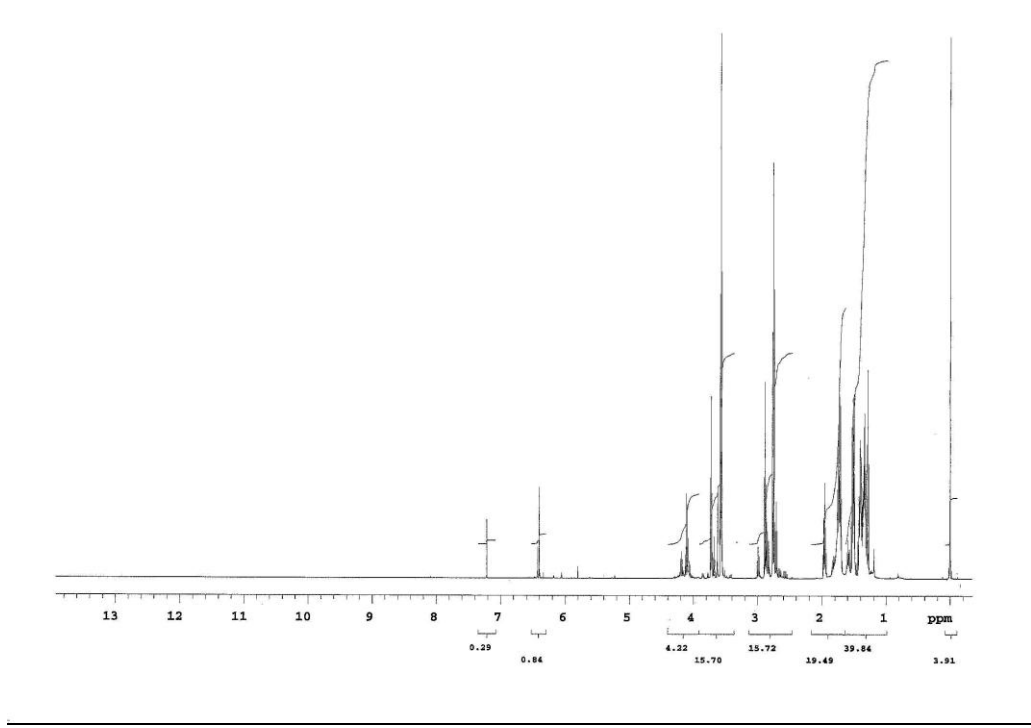
(3.16)

Tris sübstitüe 1-buten-3-in bileşiği **22**'nin IR (KBr) spektrumunda; -OH gerilme bandı $\nu = 3344 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H eğilmesi $\nu = 2934 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağına ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 2151 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.102)



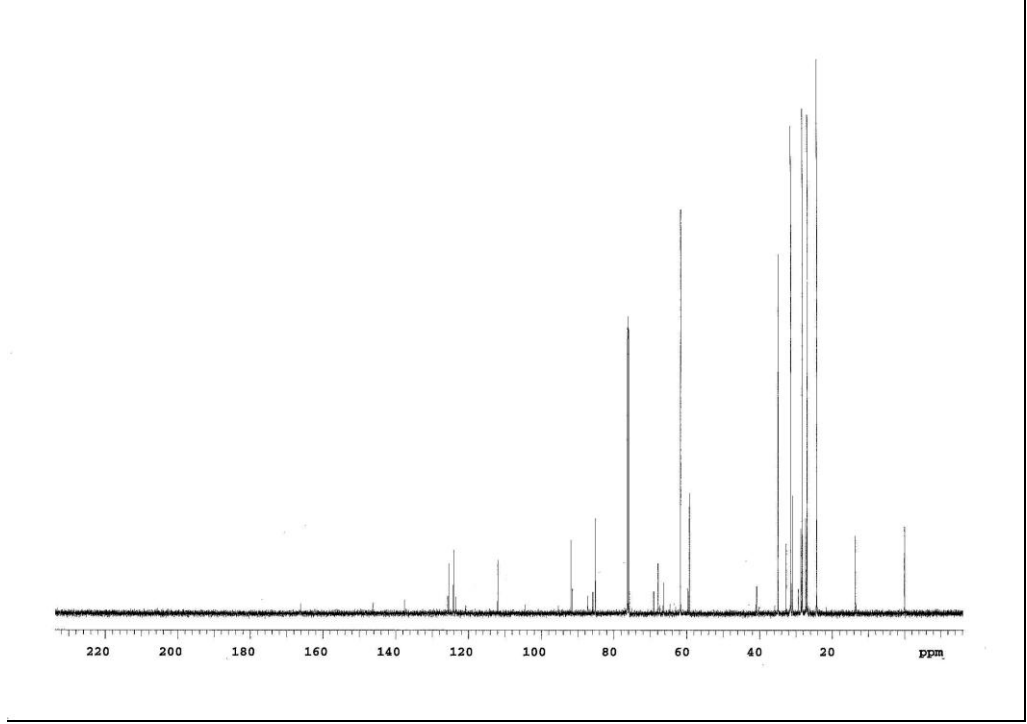
Şekil 3.102: **22** bileşiğinin FTIR spektrumu

22 bileşğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ protonları $\delta = 1.2-1.8$ ppm'de multipler, $\text{S}-\text{CH}_2$ ve $\text{O}-\text{CH}_2$ protonları sırasıyla $\delta = 2.8$ ve $\delta = 3.8$ ppm'de triplet, $-\text{OH}$ protonları ise ve $\delta = 4.1$ ppm'de singlet gösterdi. (Şekil 3.103)



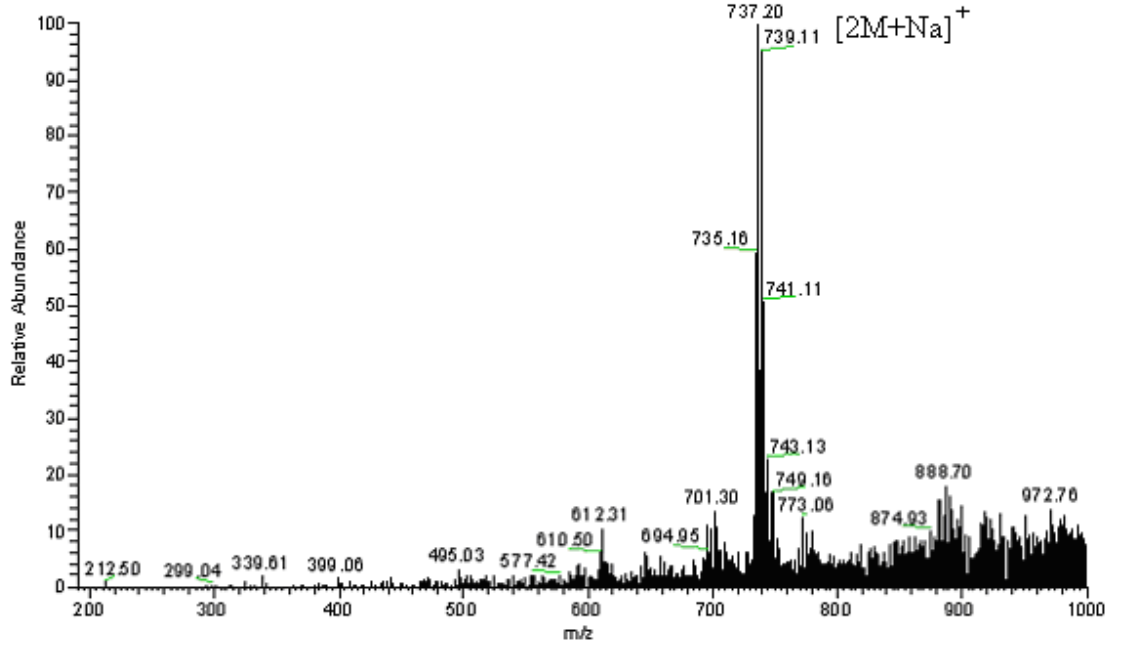
Şekil 3.103: **22** bileşğinin ^1H NMR spektrumu

22 bileşğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağ karbonları $\delta = 85.14$, 91.91 ppm'de, $-\text{CH}_2$ karbonları $\delta = 24.25$, 26.90 , 28.27 ppm'de, $\text{S}-\text{CH}_2$ karbonları $\delta = 31.48$, 31.52 , 34.94 ppm'de, $-\text{O}-\text{CH}_2$ karbonları $\delta = 59.28$, 61.75 , 61.76 ppm'de, $\text{C}-\text{S}$ karbonu ise $\delta = 166.21$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.104)



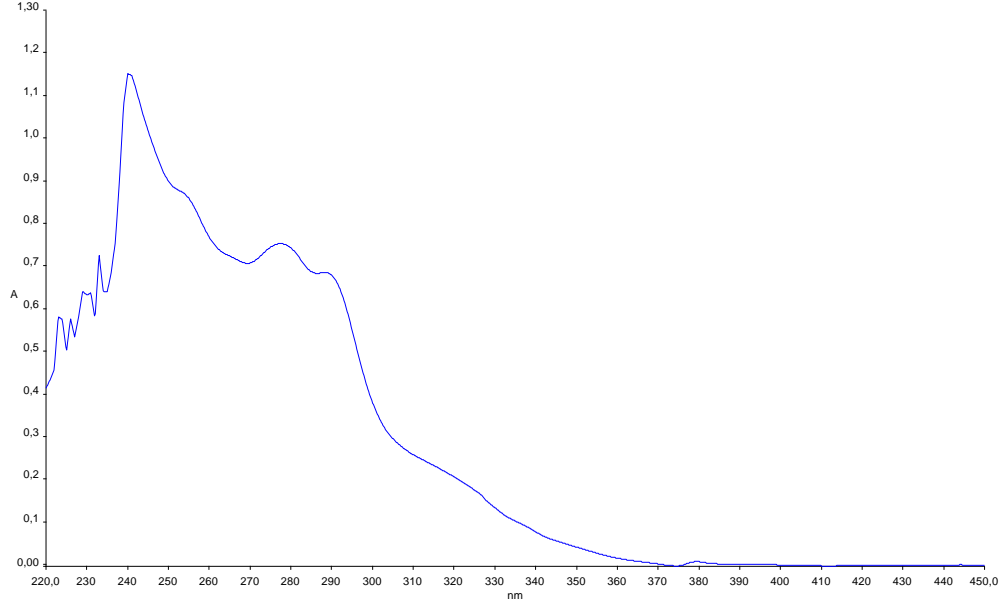
Şekil 3.104: **22** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

22 bileşiğinin ($\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ClO}_3\text{S}_3$, 356.95 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **22** bileşiğinin mol piki $m/z = 737$ ($2\text{M}+\text{Na}$)⁺ olarak belirlendi. (Şekil 3.105)



Şekil 3.105: **22** bileşiğinin +ESI modundaki MS spektrumu

22 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteleri $\lambda(\log \epsilon)=288(3.78)$, $277(3.83)$, $240(4.01)$ nm olarak bulundu. (Şekil 3.106)

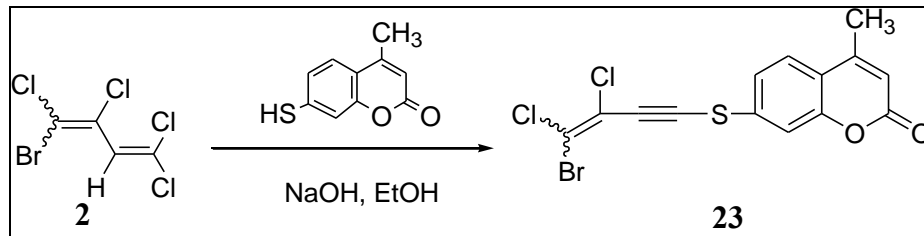


Şekil 3.106: **22** bileşiğinin CHCl_3 'teki UV spektrumu

23 bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri bu bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

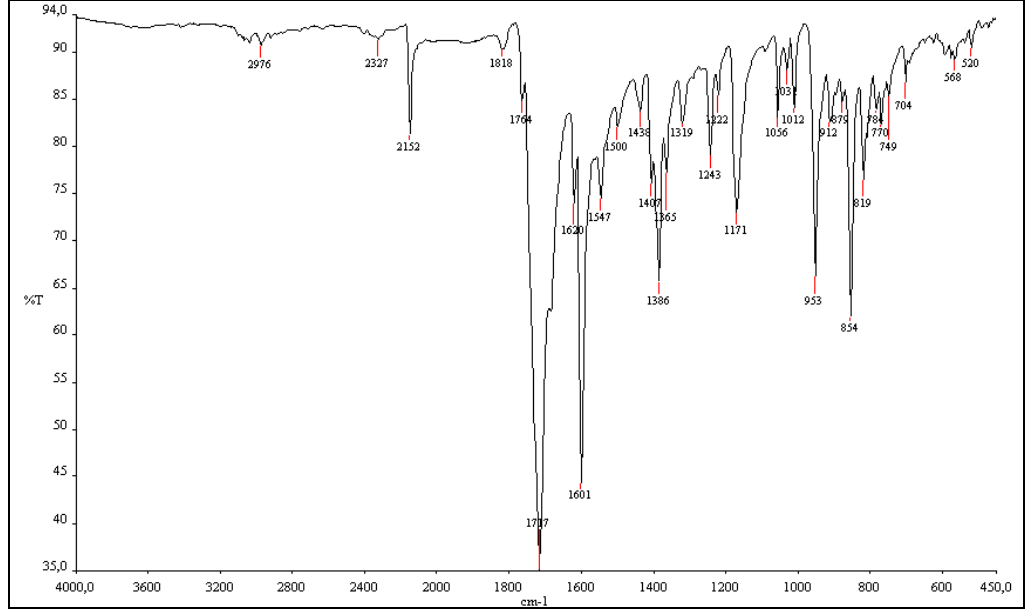
3.1.17. *2H*-1,1,3,4-tetraklor-4-brombutadien ile 7-merkapto-4-metil kumarin'in reaksiyonu :

2H-1,1,3,4-tetraklor-4-brombutadien (**2**) ile 7-merkapto-4-metil kumarin'in Etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **23** bileşiği elde edildi.



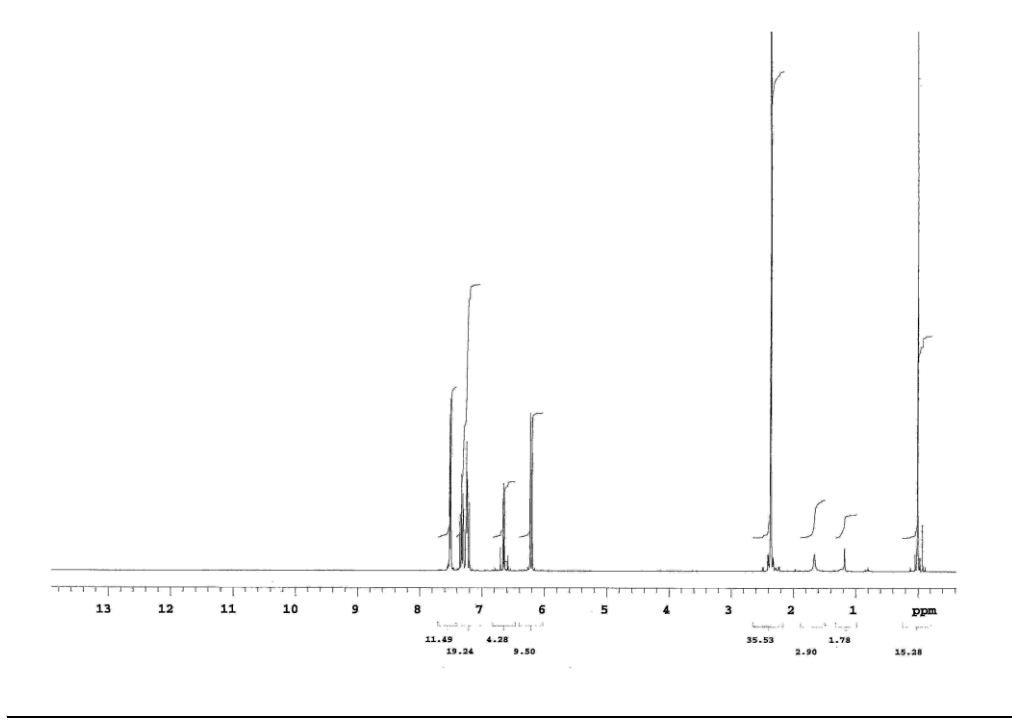
(3.17)

23 bileşğinin IR (KBr) spektrumunda; $-\text{CH}_3$ grubuna ait C-H gerilmesi $\nu = 2976 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil grubuna ait gerilme bantı keskin bir pik olarak $\nu = 1717 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağına ait gerilme bandı $\nu = 2152 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.107)



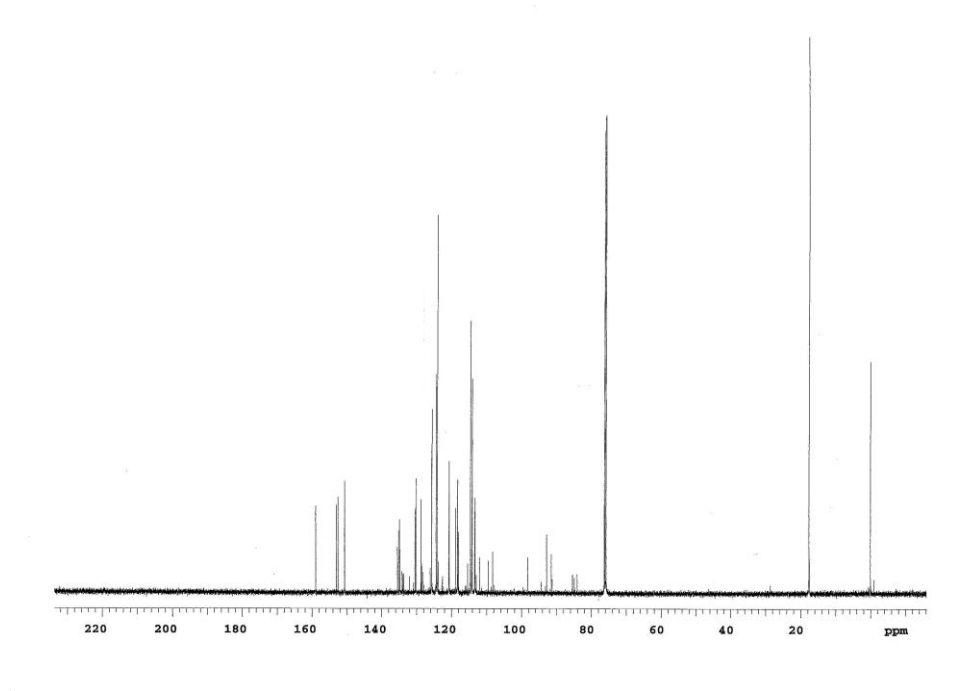
Şekil 3.107: **23** bileşğinin FTIR spektrumu

23 bileşğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda, $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 2.35$ ppm'de dublet, vinil protonu $\delta = 6.1$ ppm'de singlet gösterdi. Aromatik hidrojenler ise $\delta = 7.1-7.6$ ppm'de dublet olarak görüldü. (Şekil 3.108)



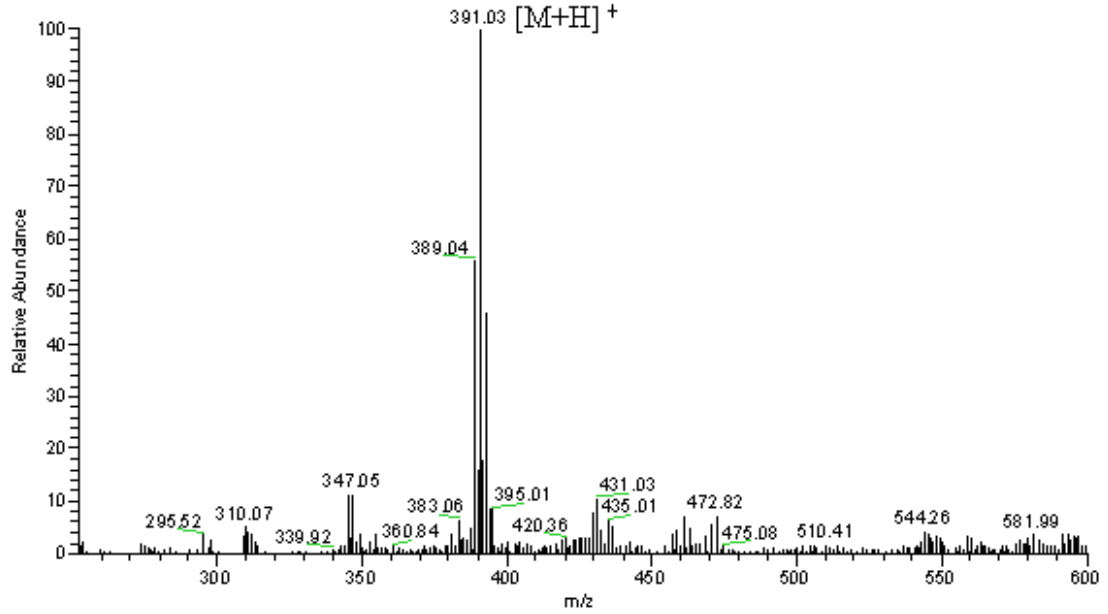
Şekil 3.108: **23** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

23 bileşiğinin ^{13}C NMR(CDCl_3) spektrumunda; $-\text{CH}_3$ karbonu $\delta = 17.58$ ppm'de, lakton grubu karbonu $\delta = 158.95$ ppm'de görüldü. $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağ karbonları $\delta = 85.38, 91.47$ ppm'de, aromatik halkadaki karbonlar ise $\delta = 109.44, 120.71, 124.13, 124.44, 125.69, 128.73, 132.03, 150.69, 152.54$ ppm'de gözlemlendi. (Şekil 3.109)

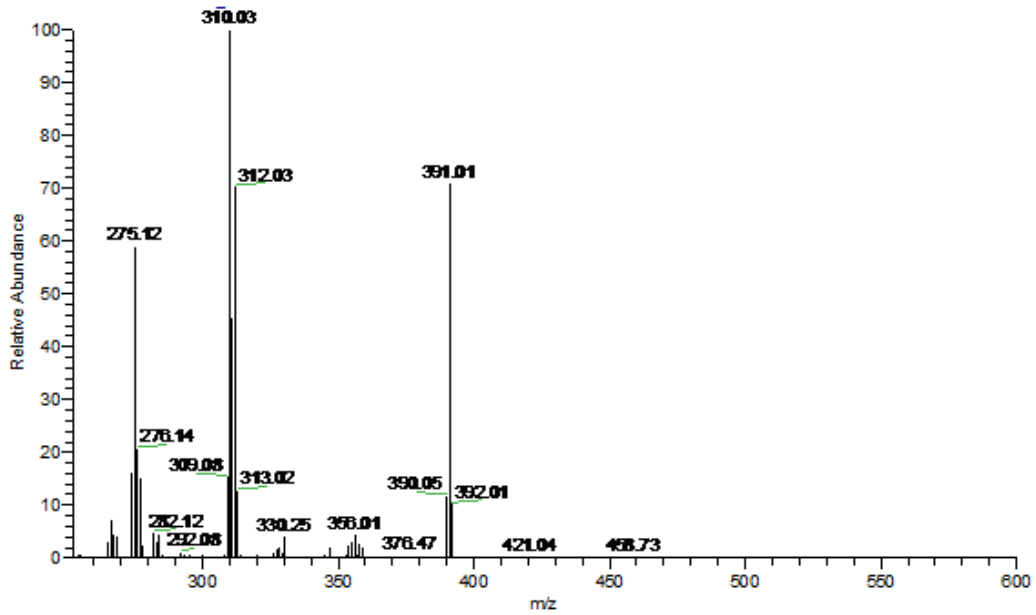


Şekil 3.109: **23** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

23 bileşğinin ($C_{14}H_7O_2SCl_2Br$, 390.08 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **23** bileşğinin mol piki $m/z = 391$ ($M+H$)⁺ olarak belirlendi. **23** bileşğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 312$ piki yapıdan brom atomu ayrıldıktan sonra kalan ($M-Br$) iyonunu verdi. (Şekil 3.110)



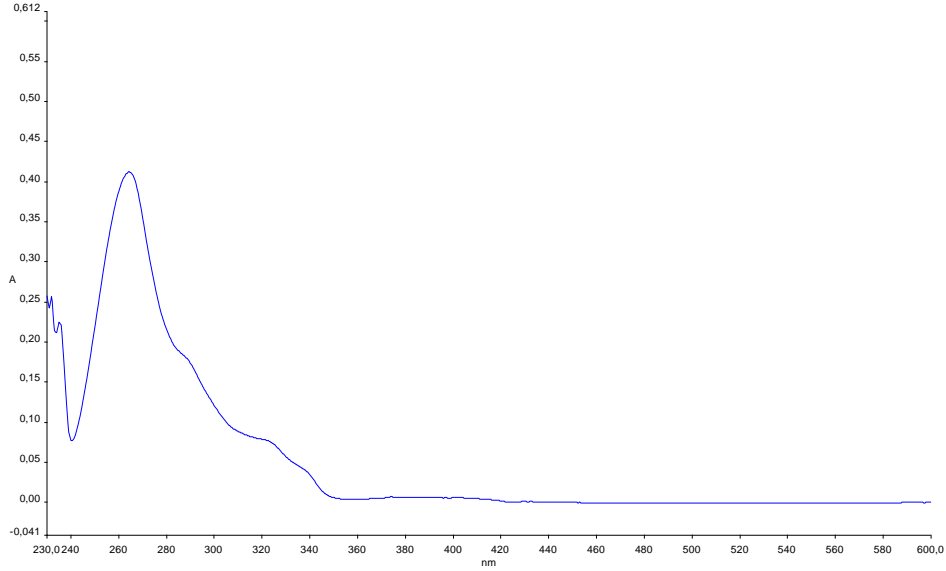
(a)



(b)

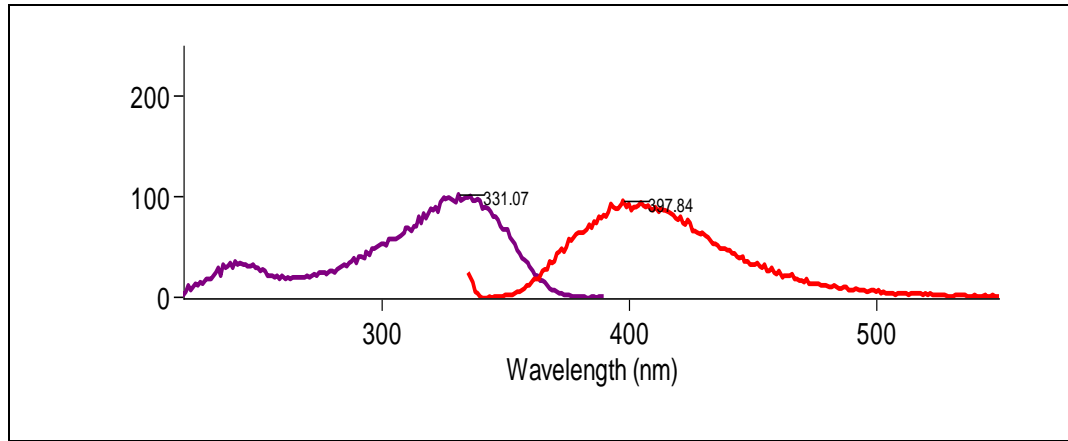
Şekil 3.110: **23** bileşğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

23 bileşiğinin kloroform içinde UV absorptans değerleri ve molar absorptiviteyi $\lambda(\log \epsilon) = 264(4.55)$, $227(4.39)$, $199(4.46)$ nm olarak bulundu. (Şekil 3.111)



Şekil 3.111: **23** bileşiğinin CHCl_3 'teki UV spektrumu

23 bileşiğinin kloroform içinde Floresans spektrumları incelendiğinde uyarılma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 331.07 ve 397.84 nm olarak tespit edildi. (Şekil 3.112)

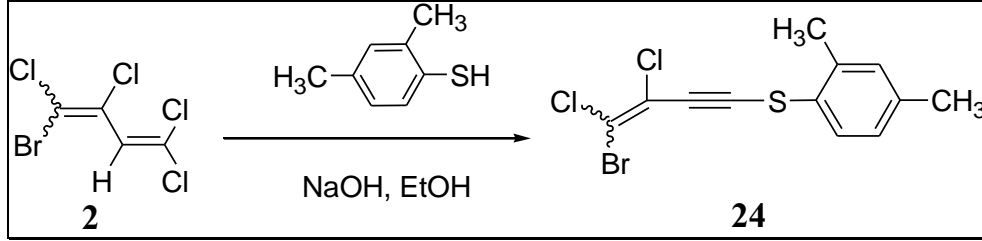


Şekil 3.112: **23** bileşiğinin 10^{-4} M için kloroformdaki Uyarılma ve Emisyon Spektrumu

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

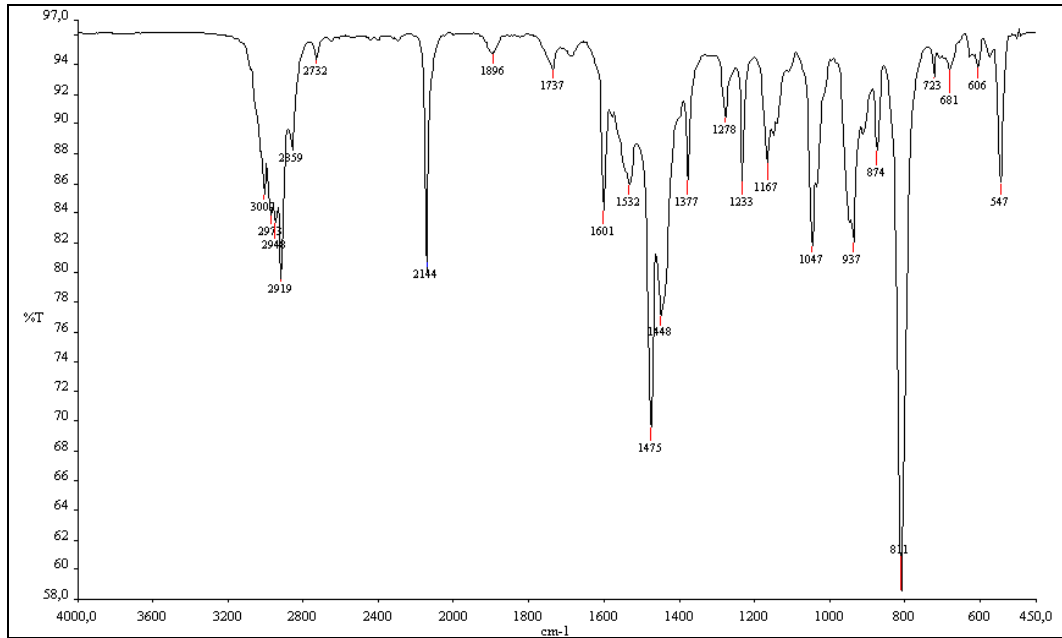
3.1.18. 2H-1,1,3,4-tetraklor-4-brombutadien ile 2,4-dimetiltiyofenol'ün reaksiyonu :

2H-1,1,3,4-tetraklor-4-brombutadien (**2**) ile 2,4-dimetiltiyofenol'ün Etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **24** bileşiği elde edildi.



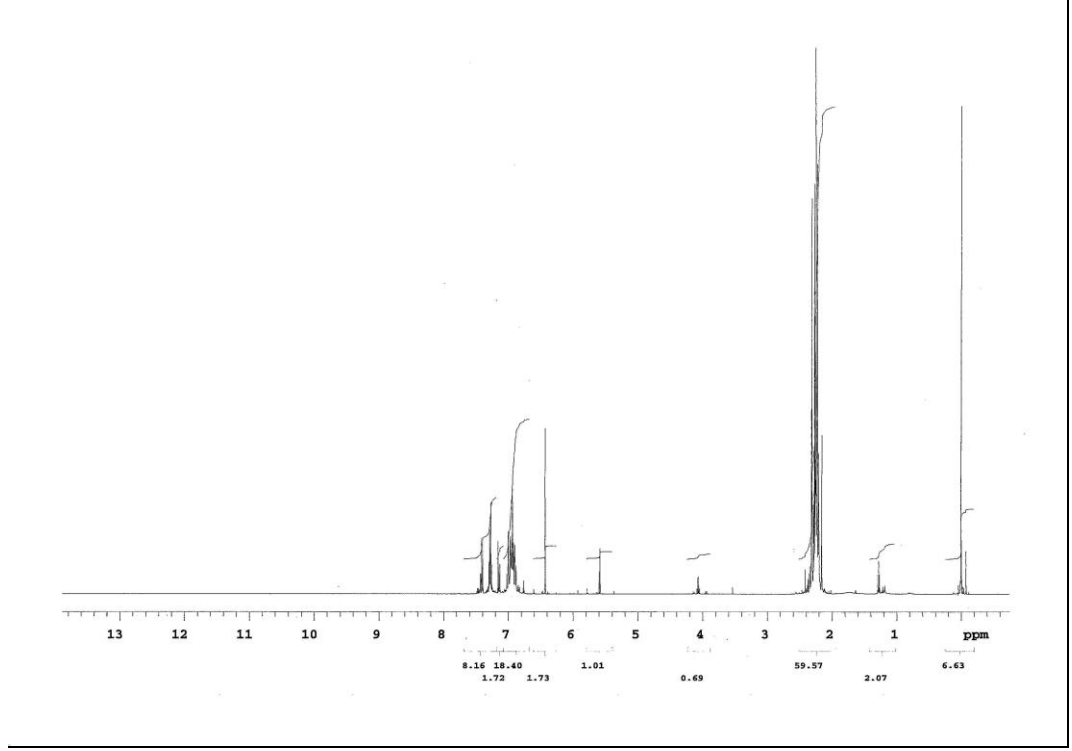
(3.18)

24 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait gerilme bandı $\nu = 3007 \text{ cm}^{-1}$, alifatik CH_3 grubunun C-H eğilmesi $\nu = 2919, 1385 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağına ait gerilme bandı $\nu = 2144 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.113)



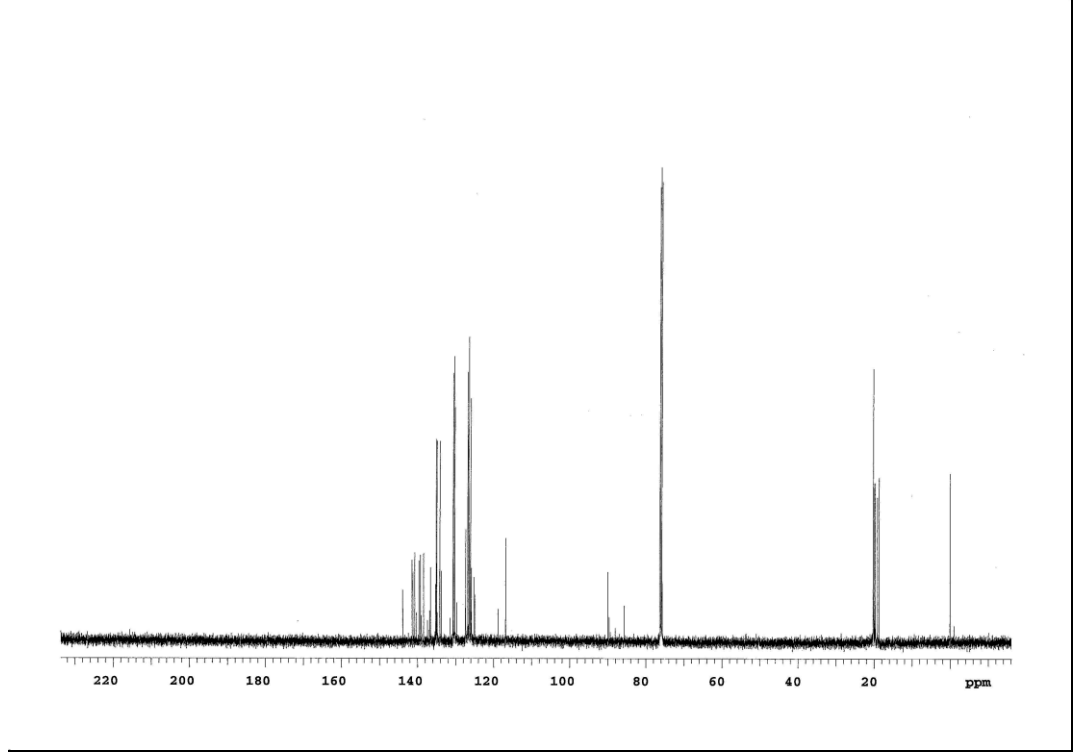
Şekil 3.113: **24** bileşiğinin FTIR spektrumu

24 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda, $-\text{CH}_3$ grubuna ait protonlar $\delta = 2.28$ - 2.31 ppm'de dublet, aromatik hidrojenler ise $\delta = 6.8$ - 7.4 ppm'de multipler olarak görüldü. (Şekil 3.114)



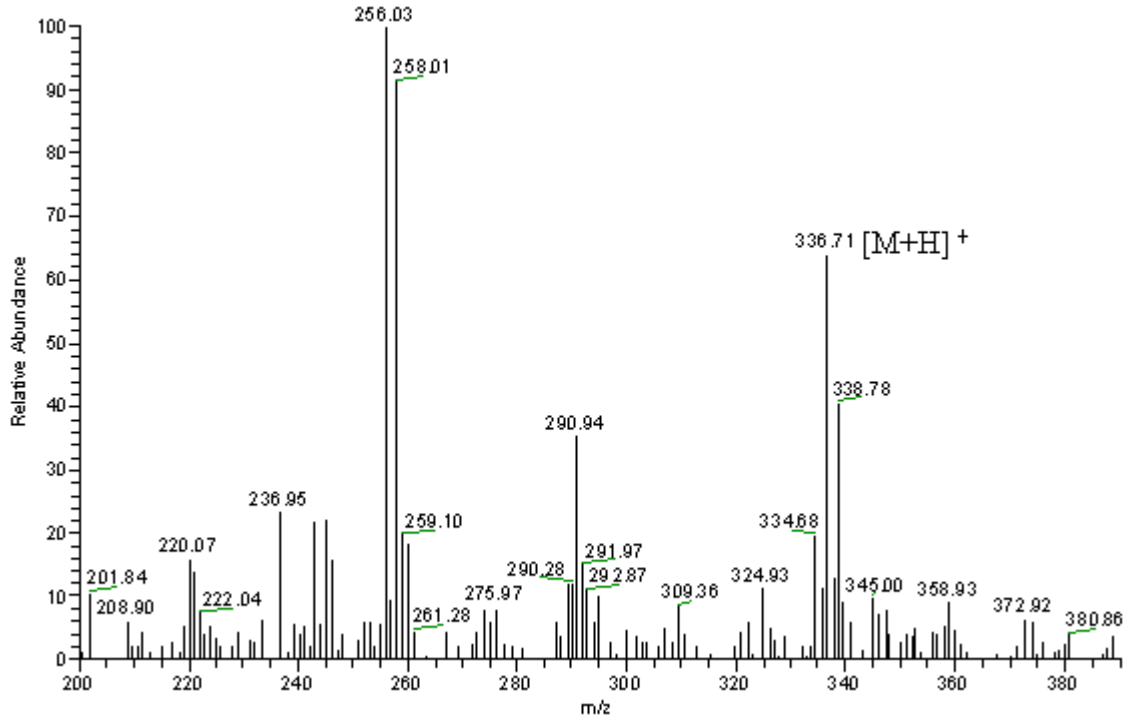
Şekil 3.114: **24** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

24 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $-\text{CH}_3$ karbonu $\delta=19.94$ ppm'de, lakton grubu karbonu $\delta=158.95$ ppm'de görüldü. $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağ karbonları $\delta=85.60$, 89.90 ppm'de, aromatik halkadaki karbonlar ise $\delta = 124.91$, 125.85 , 126.43 , 129.54 , 130.19 , 134.76 , 139.62 ppm'de gözlemlendi. (Şekil 3.115)

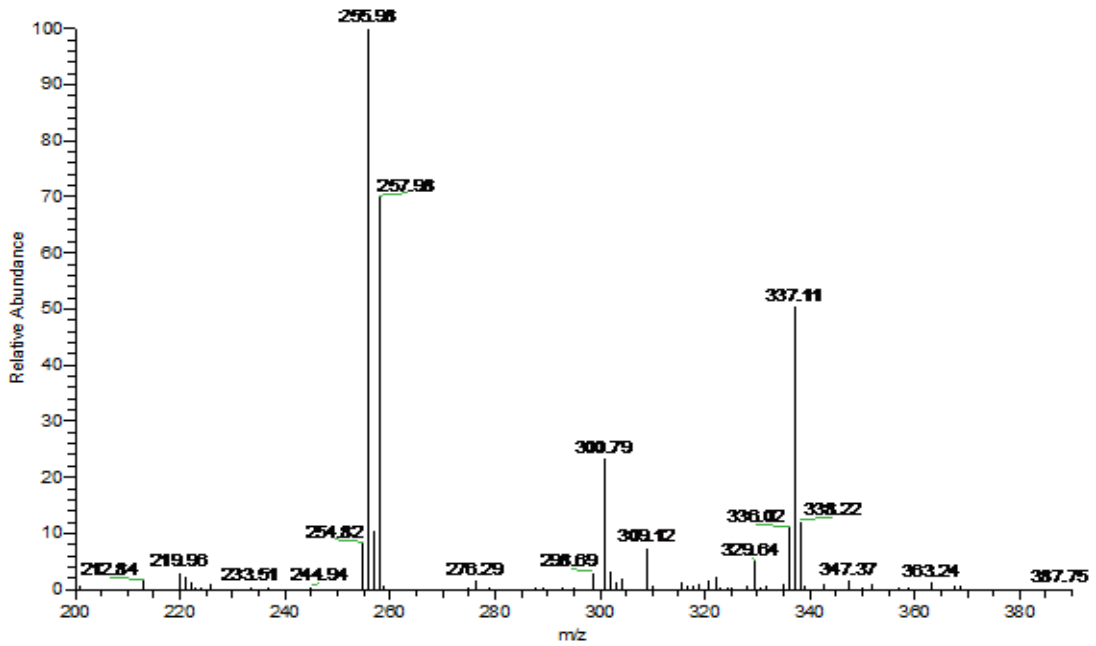


Şekil 3.115: **24** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

24 bileşiğinin ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{SCl}_2\text{Br}$, 336.08 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **24** bileşiğinin mol piki $m/z = 337$ ($\text{M}+\text{H}$)⁺ olarak belirlendi. **24** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 258$ piki yapıdan brom atomu ayrıldıktan sonra kalan ($\text{M}-\text{Br}$) iyonunu gösterdi. (Şekil 3.116)



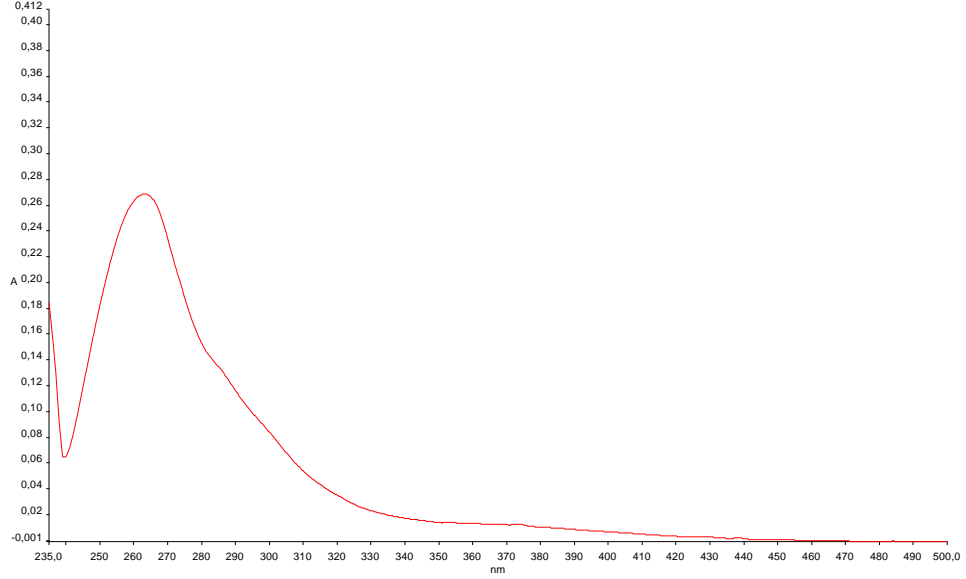
(a)



(b)

Şekil 3.116: 24 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

24 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteyi $\lambda(\log \epsilon) = 263(4.07)$, $212(4.05)$, $208(3.93)$ nm olarak bulundu. (Şekil 3.117)

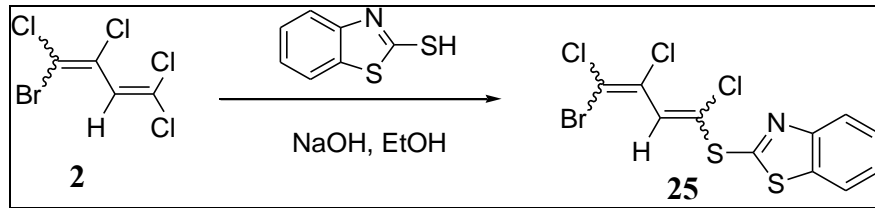


Şekil 3.117: **24** bileşiğinin CHCl_3 'teki UV spektrumu

24 bileşiğinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri bu bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

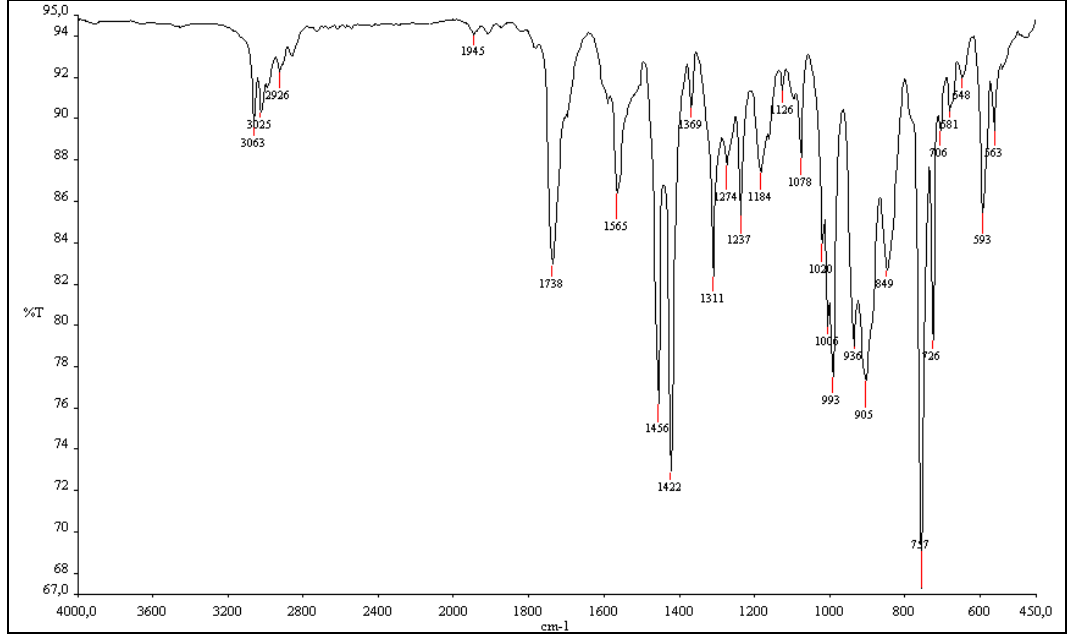
3.1.19. *2H*-1,1,3,4-tetraklor-4-brombutadien ile 2-merkaptobenzotiazol'ün reaksiyonu :

2H-1,1,3,4-tetrakloro-4-brombutadien (**2**) ile 2-merkaptobenzotiazol'ün Etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **25** bileşiği elde edildi.



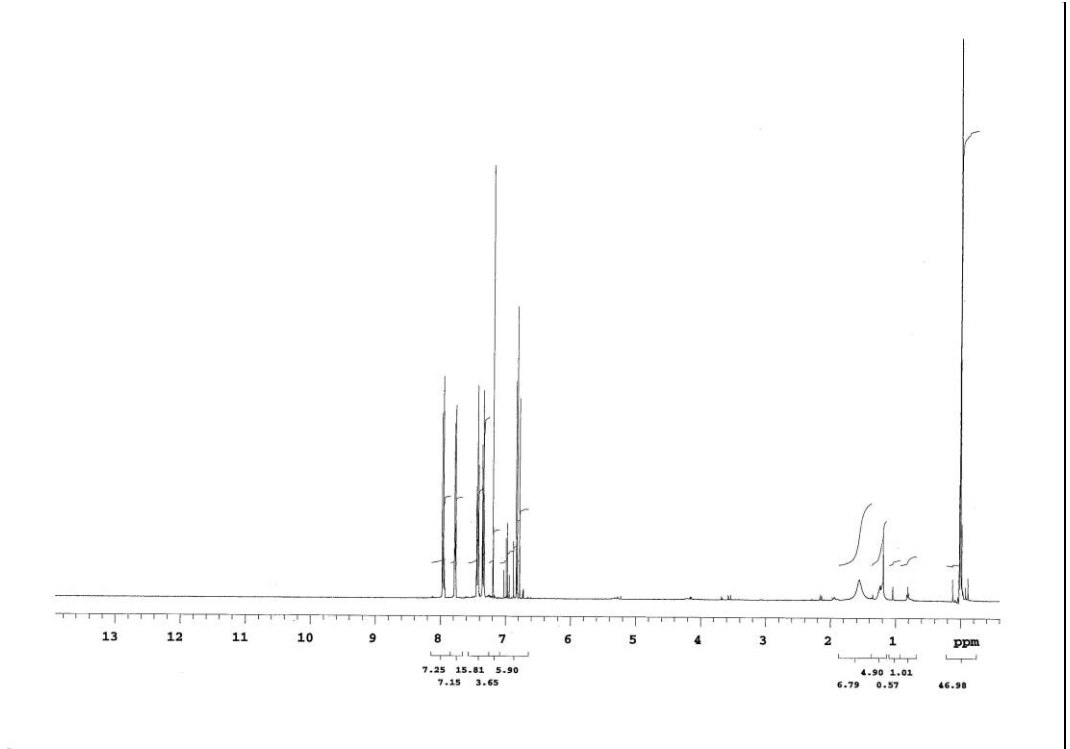
(3.19)

25 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait gerilme bandı $\nu = 3063 \text{ cm}^{-1}$, C=C bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1565 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.118)



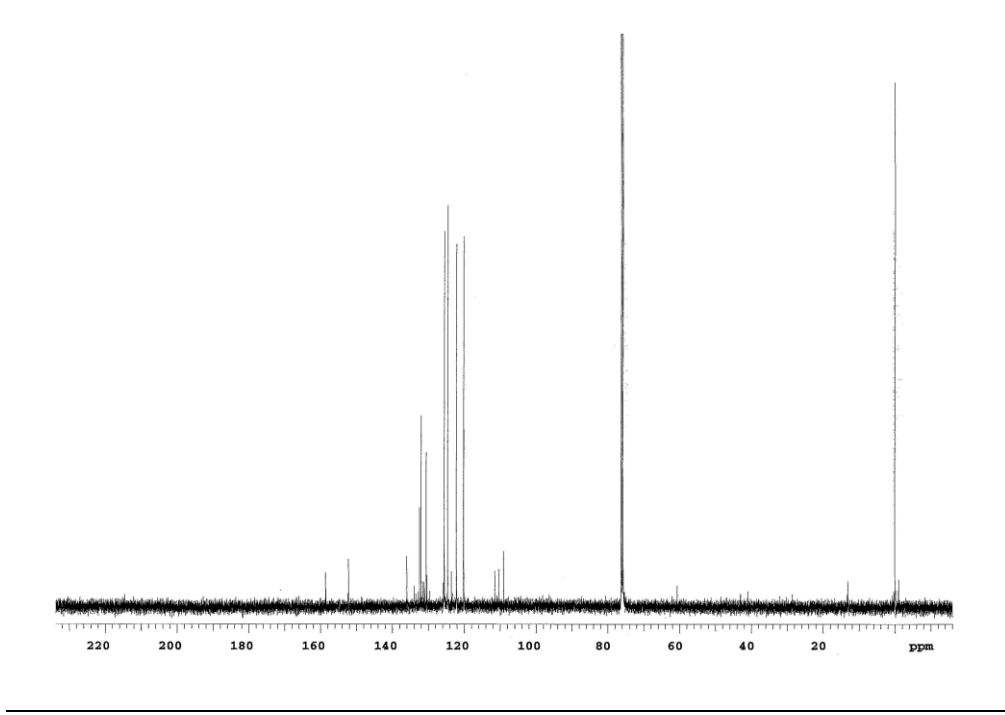
Şekil 3.118: **25** bileşiğinin FTIR spektrumu

25 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; vinil protonu $\delta = 6.81$ ppm'de singlet, aromatik halkaya ait hidrojenler ise $\delta = 7.1-7.9$ ppm'de multipler gösterdi. (Şekil 3.119)



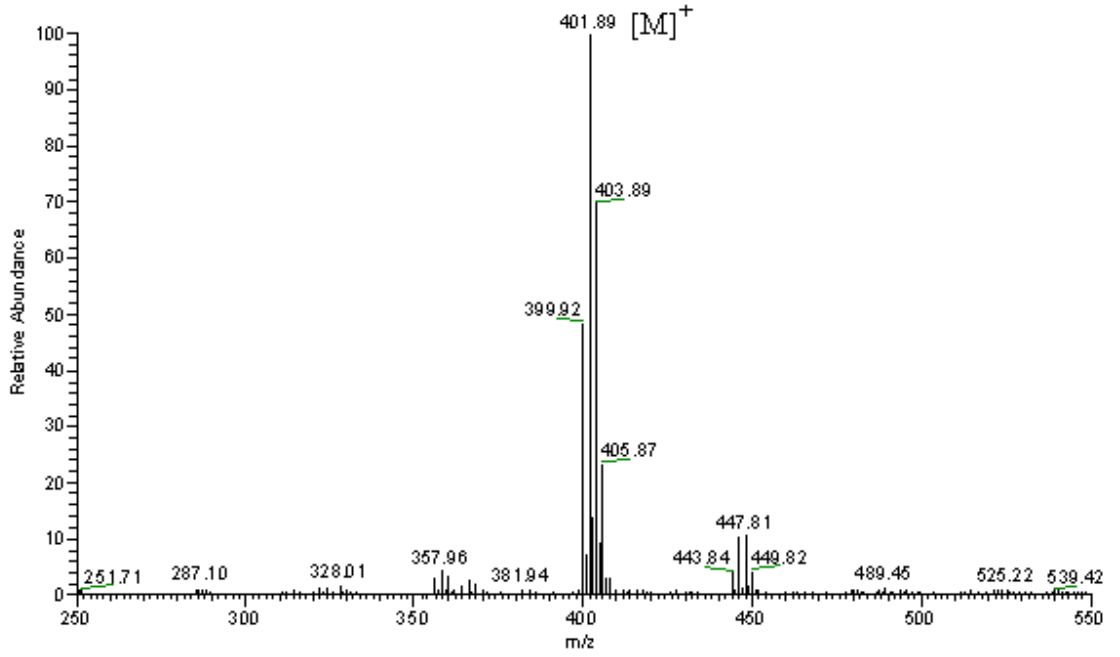
Şekil 3.119: **25** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

25 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik karbonları $\delta = 109.06, 110.40, 122.21, 124.63, 125.56, 130.58, 132.06, 132.43, 135.72, 135.97, 152.23, 158.65, 159.81$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.120)

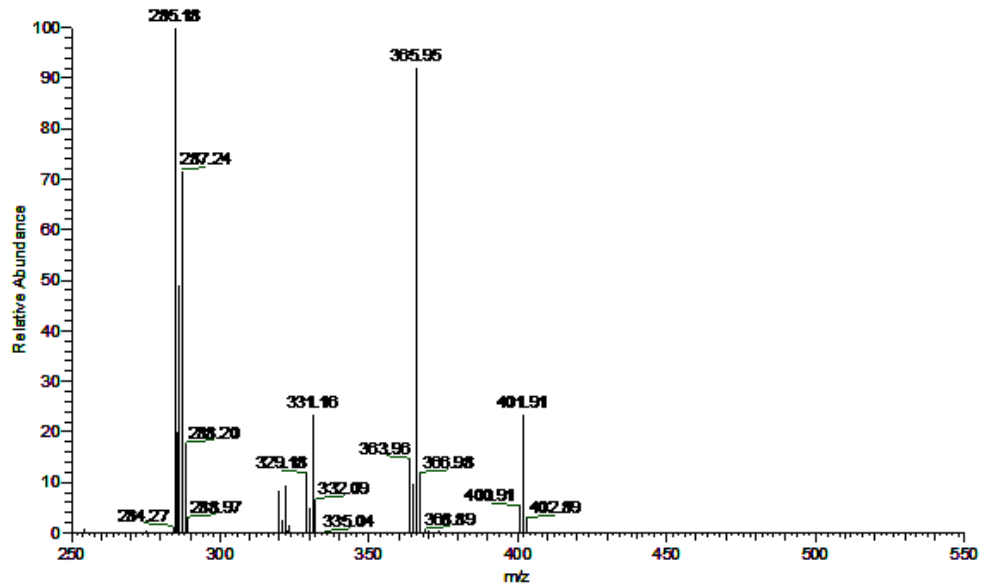


Şekil 3.120: **25** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

25 bileşiğinin ($\text{C}_{11}\text{H}_5\text{NS}_2\text{Cl}_3\text{Br}$, 401.55 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **25** bileşiğinin mol piki $m/z = 401$ (M)⁺ olarak belirlendi. **25** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 336$ piki yapıdan klor atomu ayrıldıktan sonra kalan ($\text{M}-\text{Cl}$)⁺ iyonu gösterdi. (Şekil 3.121)



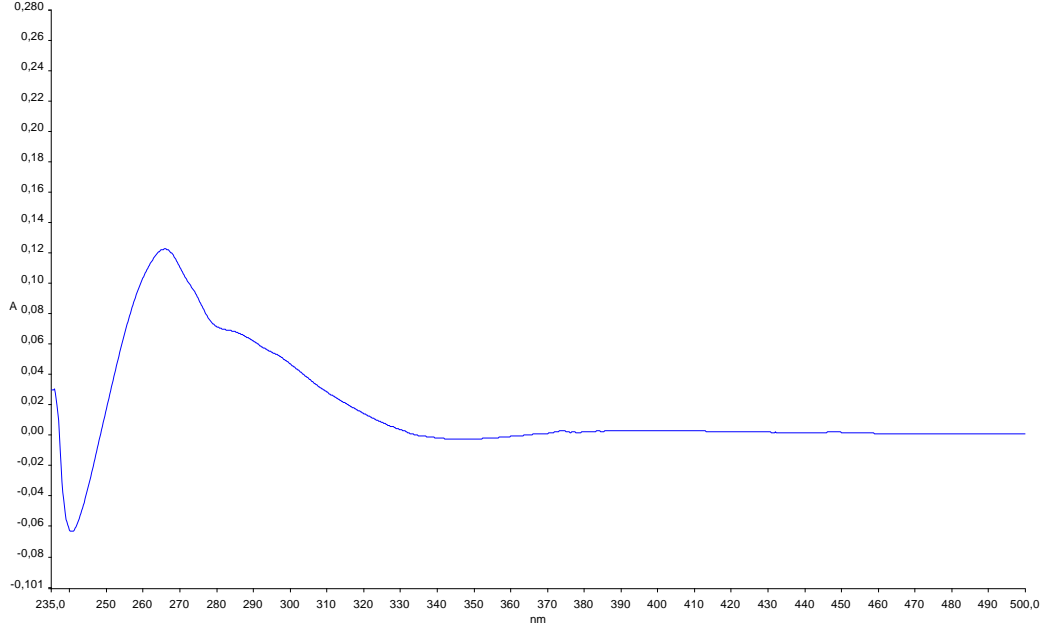
(a)



(b)

Şekil 3.121: **25** bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

25 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteyi $\lambda(\log \epsilon)=265(3.90)$, $215(3.81)$, $212(3.78)$ nm olarak bulundu. (Şekil 3.122)

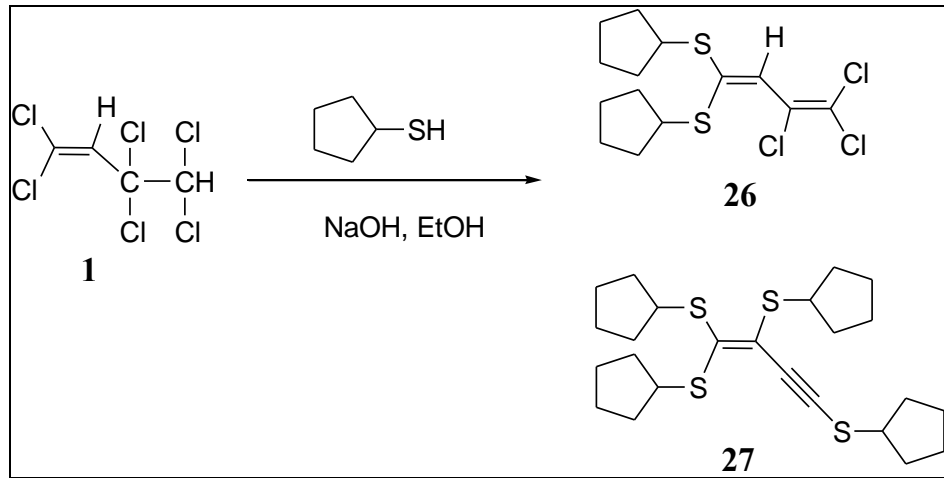


Şekil 3.122: **25** bileşiğinin CHCl_3 'teki UV spektrumu

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

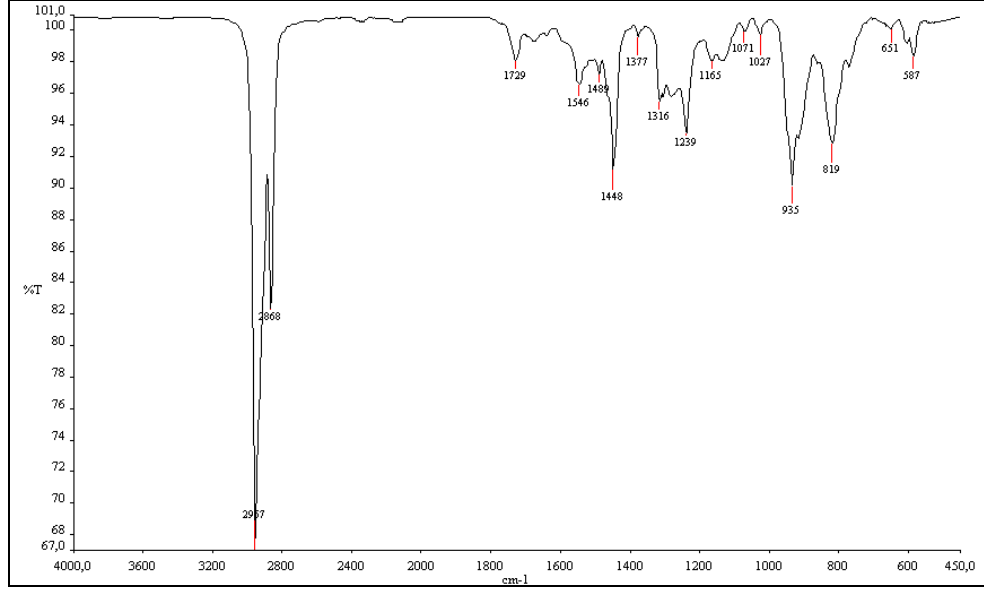
3.1.20. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile siklopentil merkaptan'ın reaksiyonu :

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile siklopentil merkaptan'ın Etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **26** ve **27** bileşikleri elde edildi.



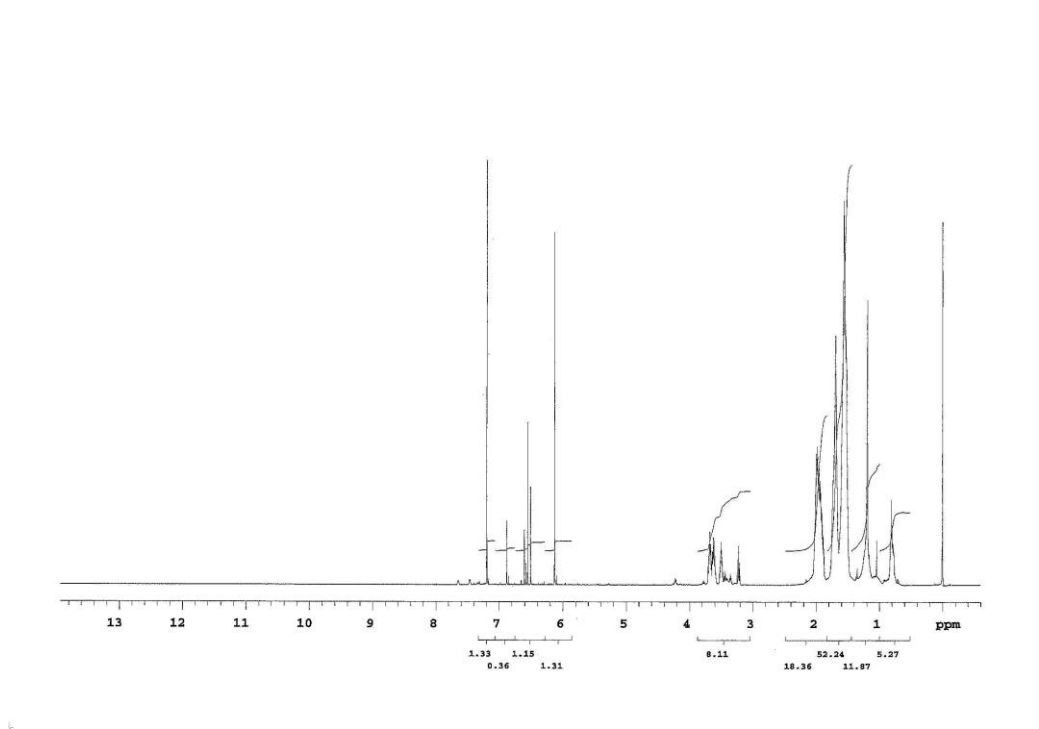
(3.1.20)

26 bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; $-\text{CH}_2$ 'nin C-H eğilmesi $\nu = 2957, 2868 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağına ait gerilme bandı $\nu = 1546 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.123)



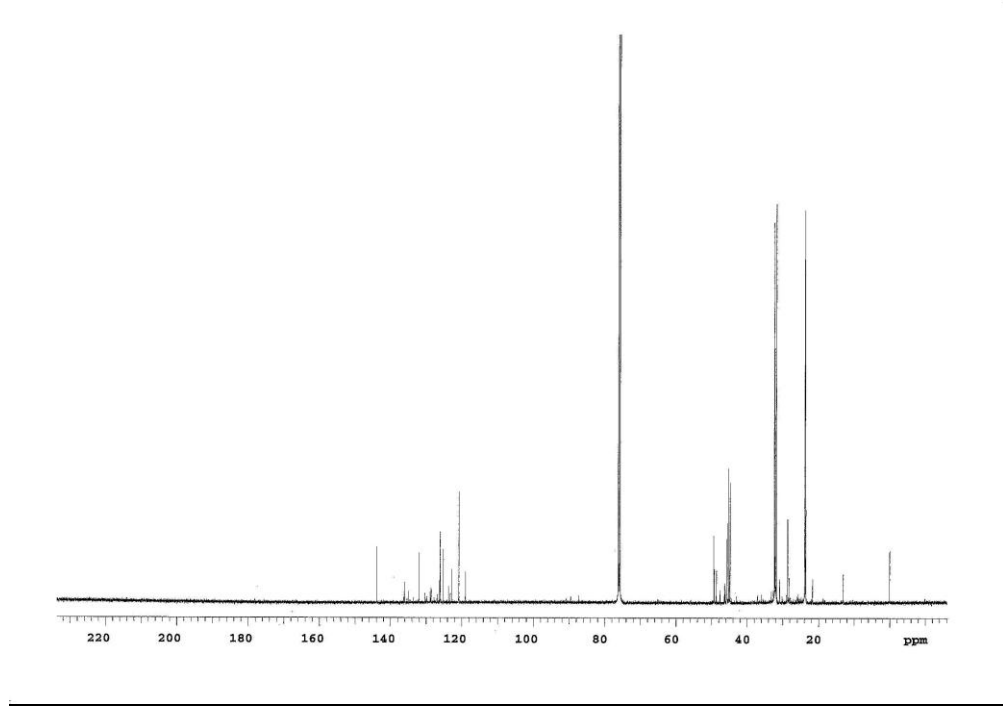
Şekil 3.123: **26** bileşiminin FTIR spektrumu

26 bileşiminin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $>\text{CH-S}$ protonları $\delta = 3.6-3.7 \text{ ppm}$ 'de multiyet, $-\text{CH}_2$ protonları $\delta = 1.8-2.1 \text{ ppm}$ 'de multiyet ve $\delta = 3.45-3.55 \text{ ppm}$ 'de kuartet, vinil protonu ise $\delta = 6.87 \text{ ppm}$ 'de singlet gösterdi. (Şekil 3.124)



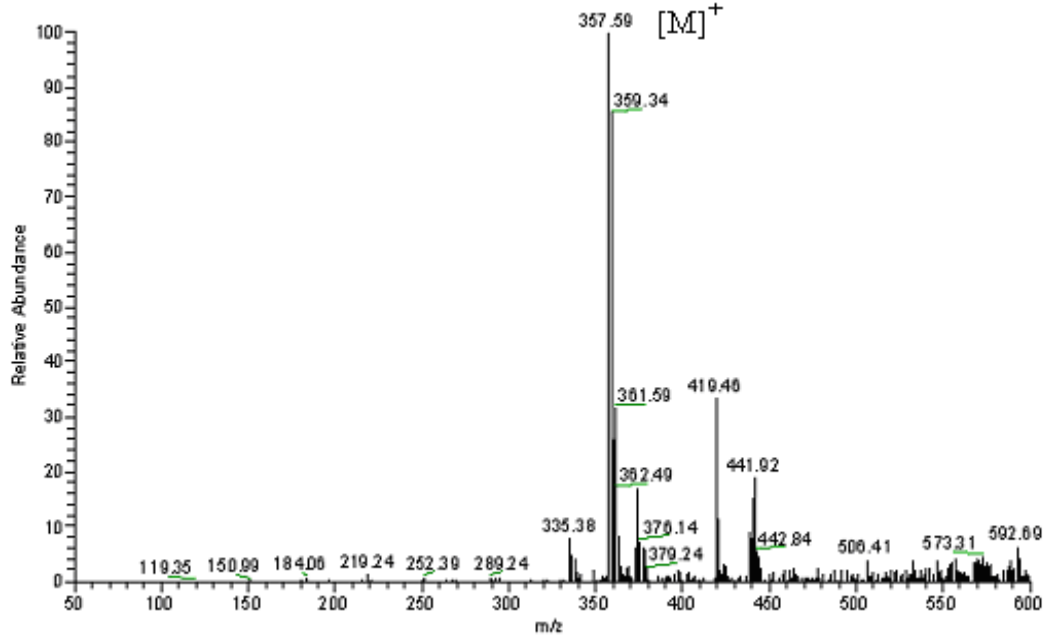
Şekil 3.124: **26** bileşiminin ^1H NMR spektrumu

26 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $>\text{C-S}$ karbonları $\delta = 49.42, 49.22$ ppm'de, $-\text{CH}_2$ karbonları $\delta = 32.30, 32.14, 32.09, 31.78, 23.80, 23.78, 23.73, 23.70$ ppm'de, butadien karbonları $\delta = 143.89, 132.04, 120.85, 126.12$ ppm'de görüldü. (Şekil 3.125)

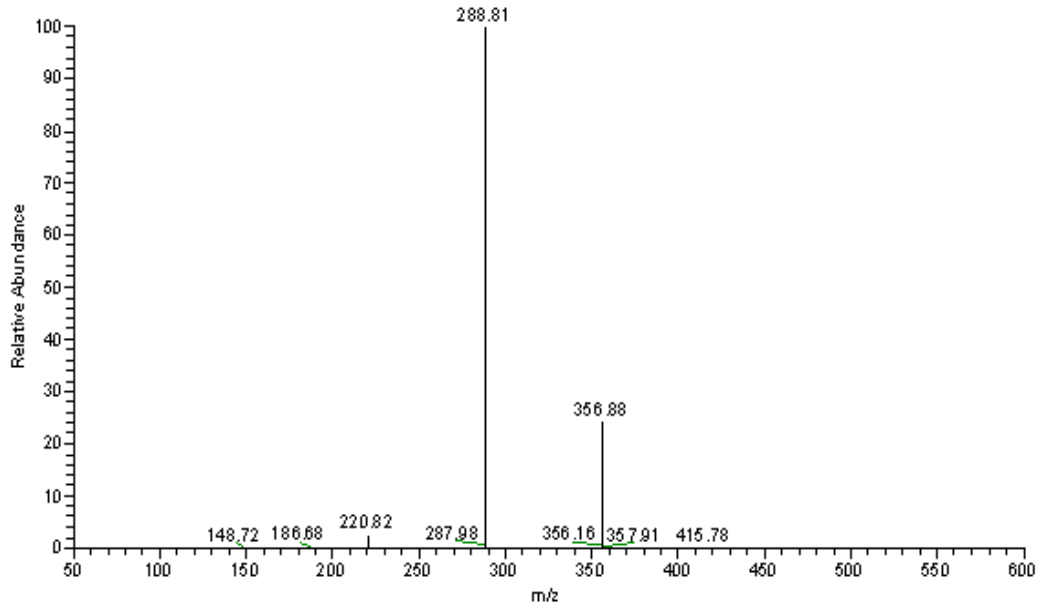


Şekil 3.125: **26** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

26 bileşiğinin ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{S}_2\text{Cl}_3$, 357.79 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **26** bileşiğinin mol piki $m/z = 358 (\text{M})^+$ olarak belirlendi. **26** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 288$ piki yapıdan iki klor atomu ayrıldıktan sonra kalan $(\text{M}-2\text{Cl})$ iyonunu gösterdi. (Şekil 3.126)



(a)



(b)

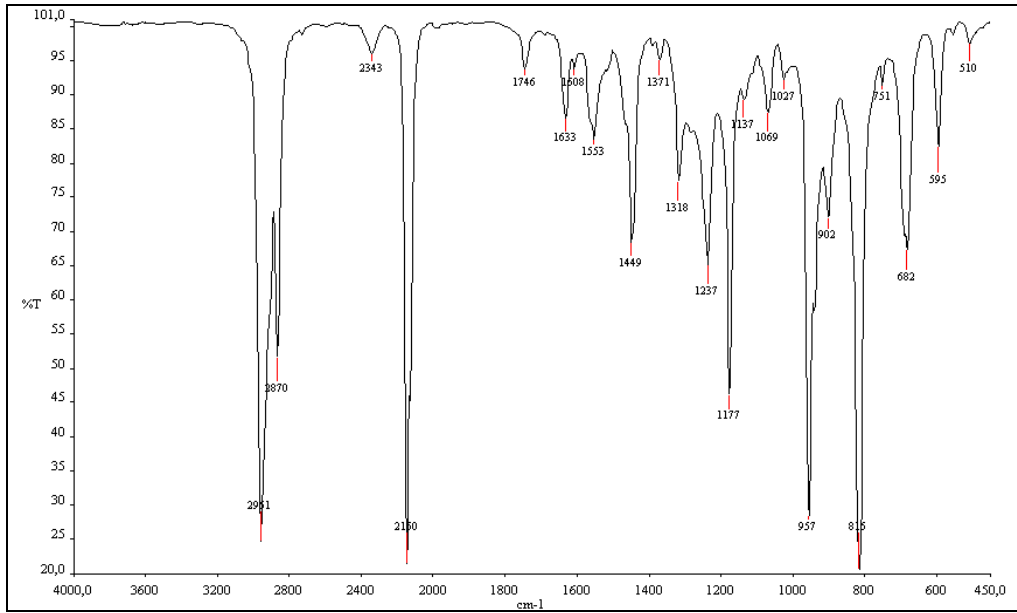
Şekil 3.126: **26** bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

26 bileşiğinin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteeri $\lambda(\log \epsilon)=306(4.05)$, $239(4.07)$, $280(3.99)$ nm bulundu. (Şekil 3.127)



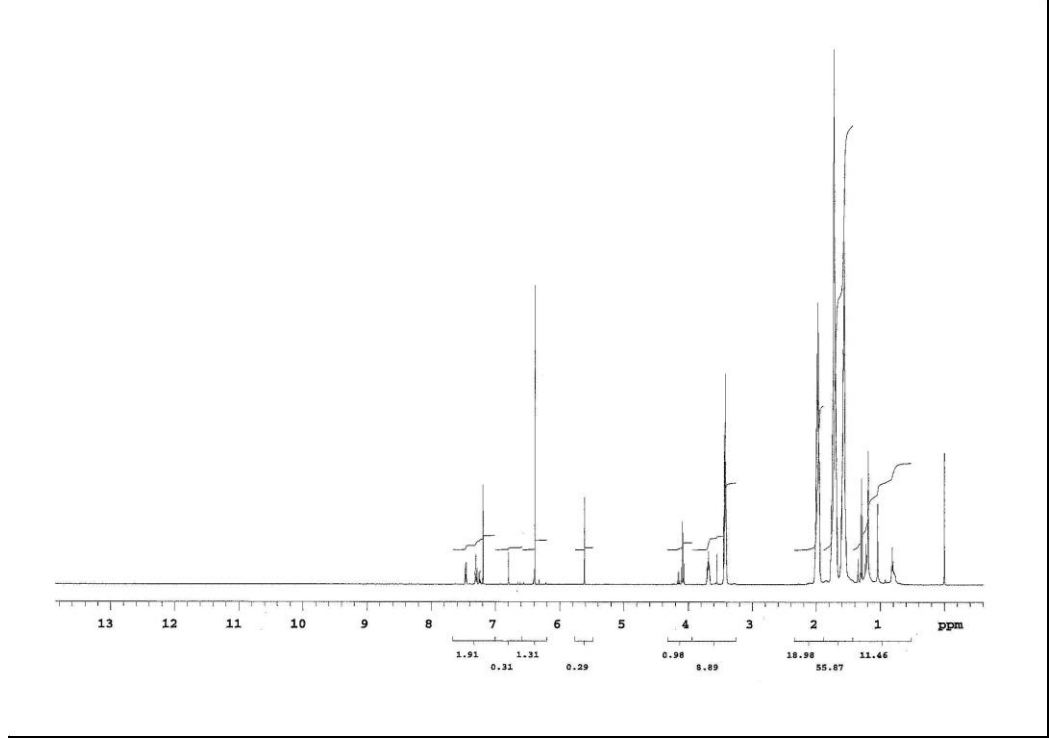
Şekil 3.127: **26** bileşiğinin CHCl_3 'teki UV spektrumu

Tetrakis sübstitüe 1-buten-3-in bileşiği **27**'nin IR (KBr) spektrumunda; $-\text{CH}_2$ 'nin C-H eğilmesi $\nu = 2951, 2870 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağına ait gerilme bandı $\nu = 2150 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.128)



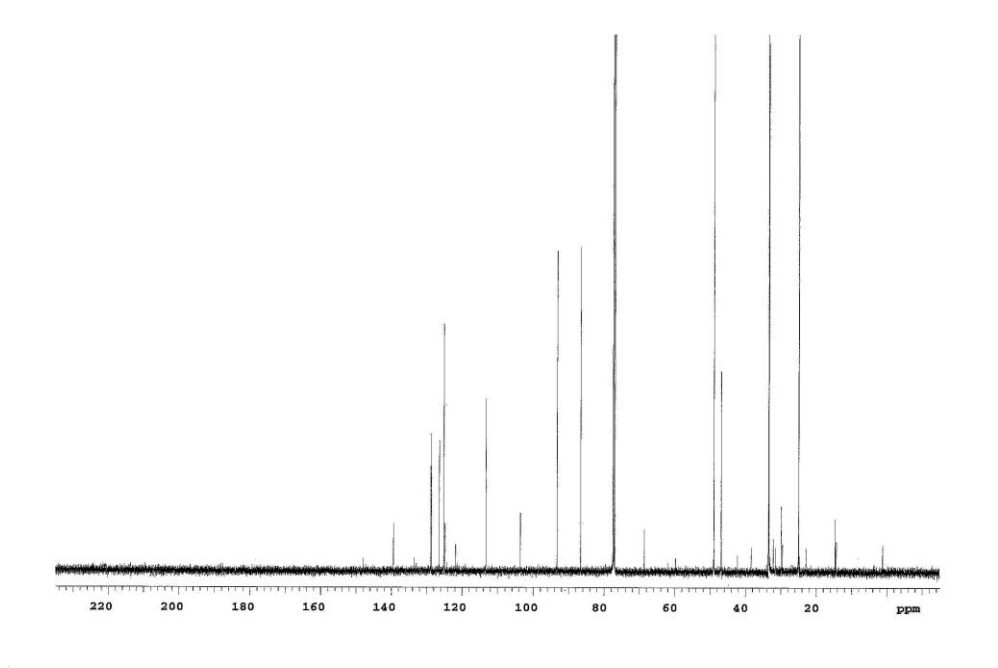
Şekil 3.128: **27** bileşiğinin FTIR spektrumu

27 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $>\text{CH-S}$ protonları $\delta = 3.65\text{-}3.68 \text{ ppm}$ 'de multiyet, $-\text{CH}_2$ protonları $\delta = 1.71\text{-}2.00 \text{ ppm}$ 'de multiyet ve $\delta = 3.42\text{-}3.55 \text{ ppm}$ 'de kuartet gösterdi. (Şekil 3.129)



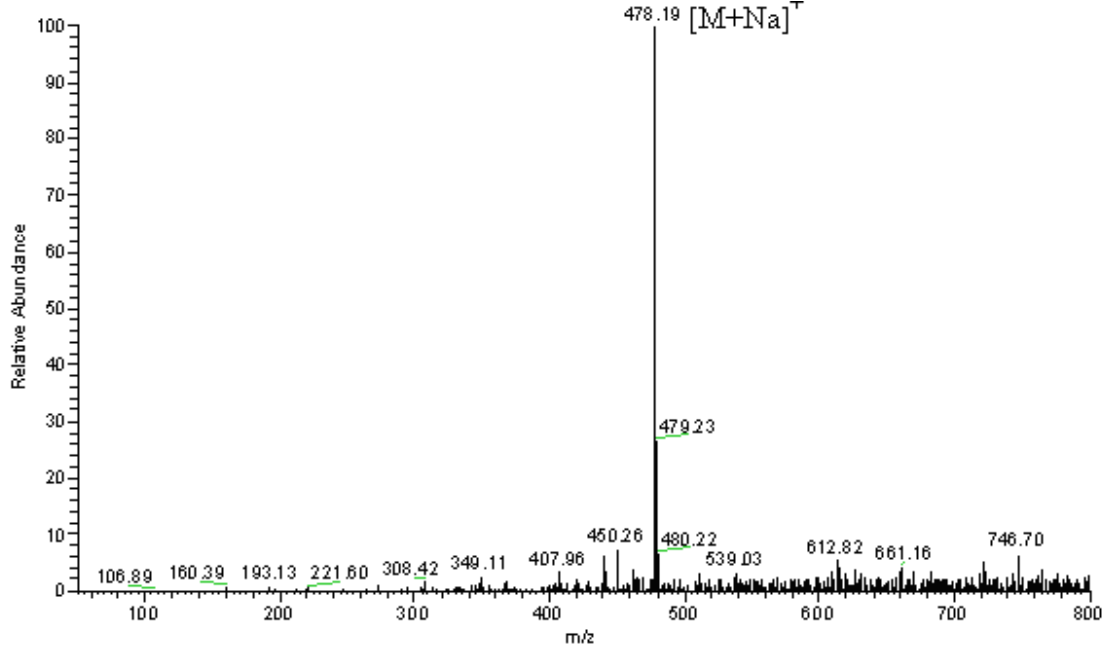
Şekil 3.129: **27** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

27 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağ karbonları $\delta = 86.65$, 93.34 ppm'de, $>\text{C}-\text{S}$ karbonları 49.07 , 48.94 , 46.85 , 42.22 ppm'de, $-\text{CH}_2$ karbonları $\delta = 33.62$, 33.50 , 33.38 , 33.03 , 32.15 , 29.92 , 29.88 , 29.58 , 25.03 , 25.00 , 24.96 , 24.94 , 24.91 , 24.89 ppm'de görüldü. (Şekil 3.130)



Şekil 3.130: **27** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

27 bileşiminin ($C_{24}H_{36}S_4$, 452.80 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **27** bileşiminin mol piki $m/z = 478$ ($M+Na$)⁺ olarak belirlendi. (Şekil 3.131)



Şekil 3.131: **27** bileşiminin +ESI modundaki kütle spektrumu

27 bileşiminin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteleri $\lambda(\log\epsilon) = 295 (3.08)$, $282 (3.05)$ $240(3.33)$ nm bulundu. (Şekil 3.132)

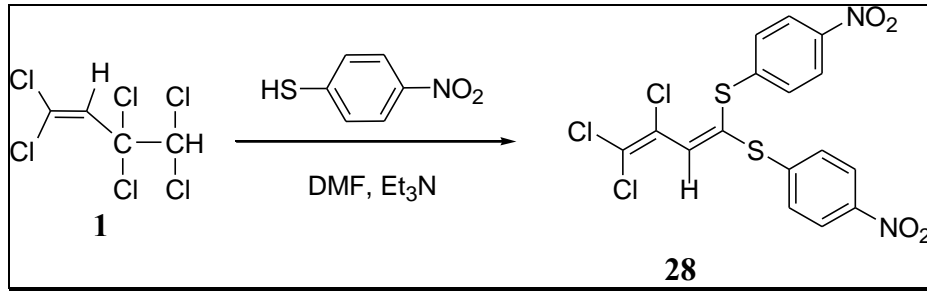


Şekil 3.132: **27** bileşiminin $CHCl_3$ 'teki UV spektrumu

Tetrakis-1,3-butadien bileşiği **26** ve tetrakis-1-buten-3-in bileşiği **27**'in yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri bu bileşiklerin yapısını doğrulamaktadır.

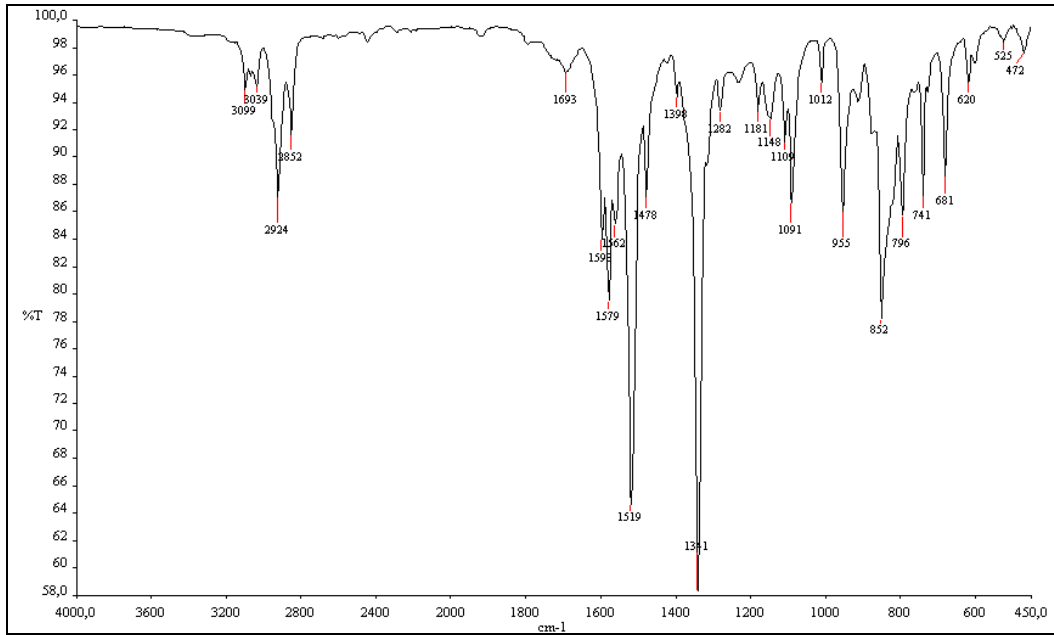
3.1.21. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ile p-Nitrotiyofenol'ün Reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten **1** ile p-Nitrotiyofenol'ün DMF'te Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tiyosüstitüe **28** bileşiği elde edildi.



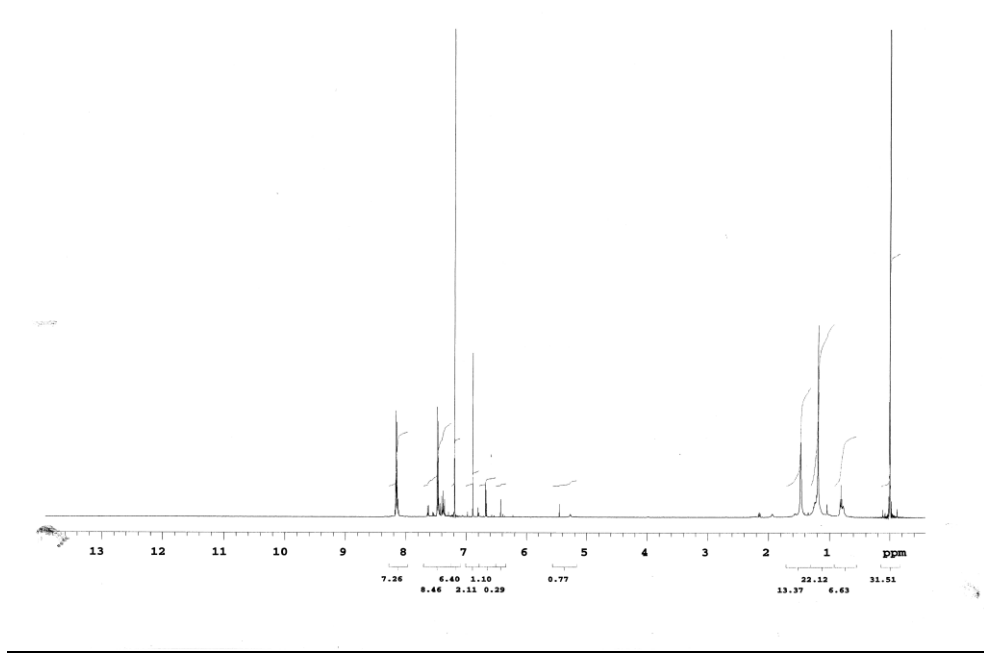
(3.21)

28 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ait gerilme bandı $\nu = 3039 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $-\text{NO}_2$ 'ye ait asimetric ve simetric gerilme bantları $\nu = 1519, 1341 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1593 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. (Şekil 3.133)



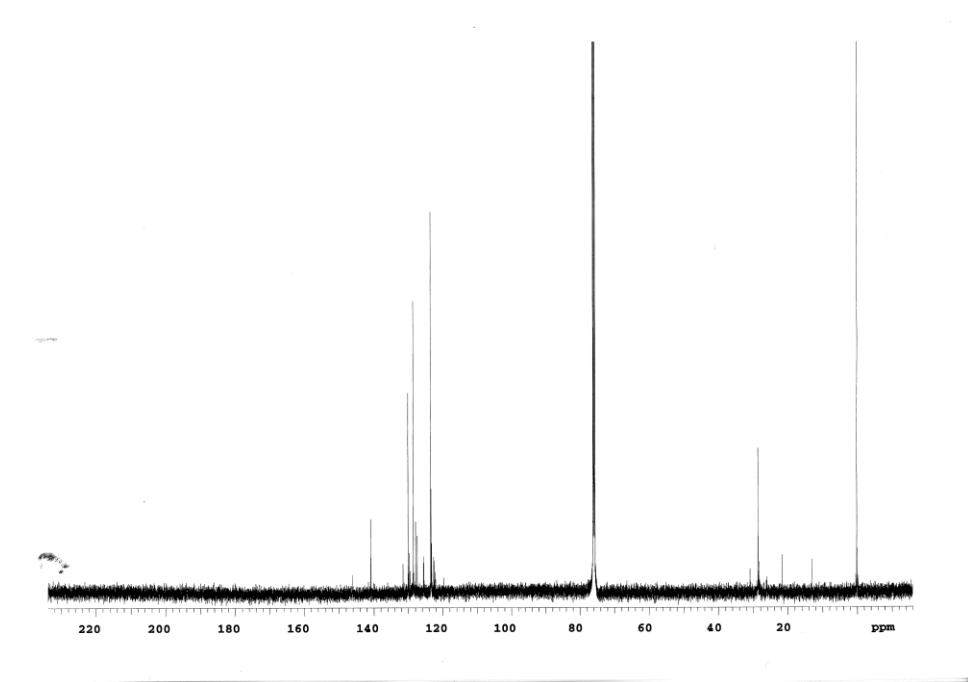
Şekil 3.133: **28** bileşiğinin FTIR spektrumu

28 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; vinil protonu $\delta = 6.89$ ppm'de singlet, aromatik hidrojenler $\delta = 7.3-7.9$ ppm'de multipler gösterdi. (Şekil 3.134)



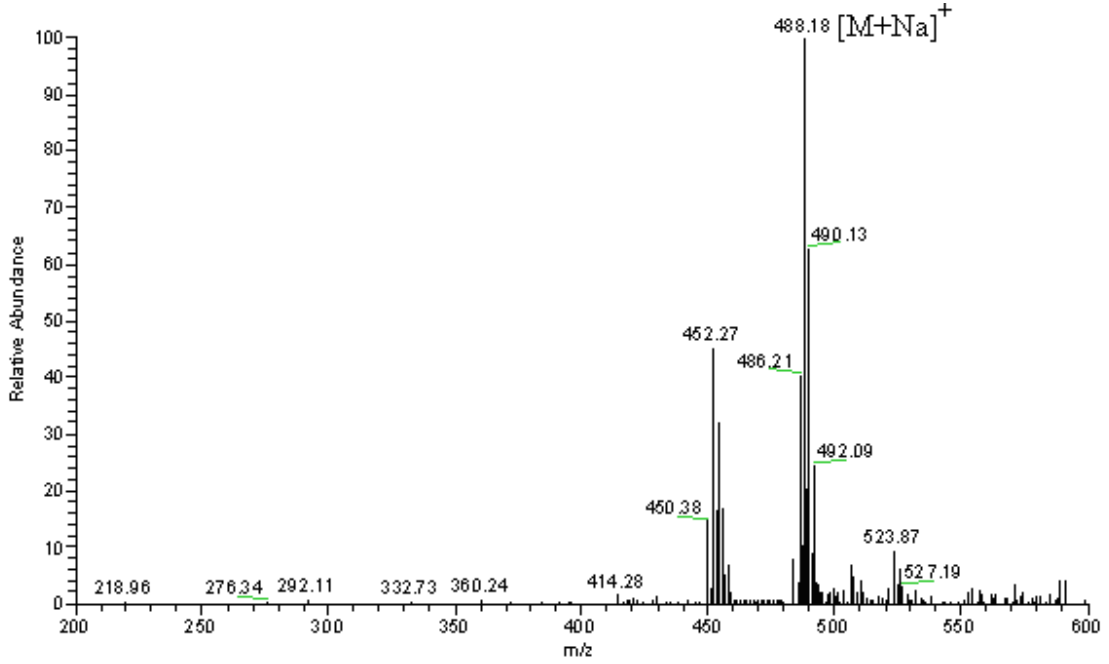
Şekil 3.134: **28** bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

28 bileşiğinin ^{13}C NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve aromatik halka karbonları $\delta = 119.71, 122.67, 123.29, 123.44, 125.54, 127.95, 128.57, 129.78, 130.03, 131.54, 140.89, 144.53$ ve 146.12 ppm'de görüldü. (Şekil 3.130)

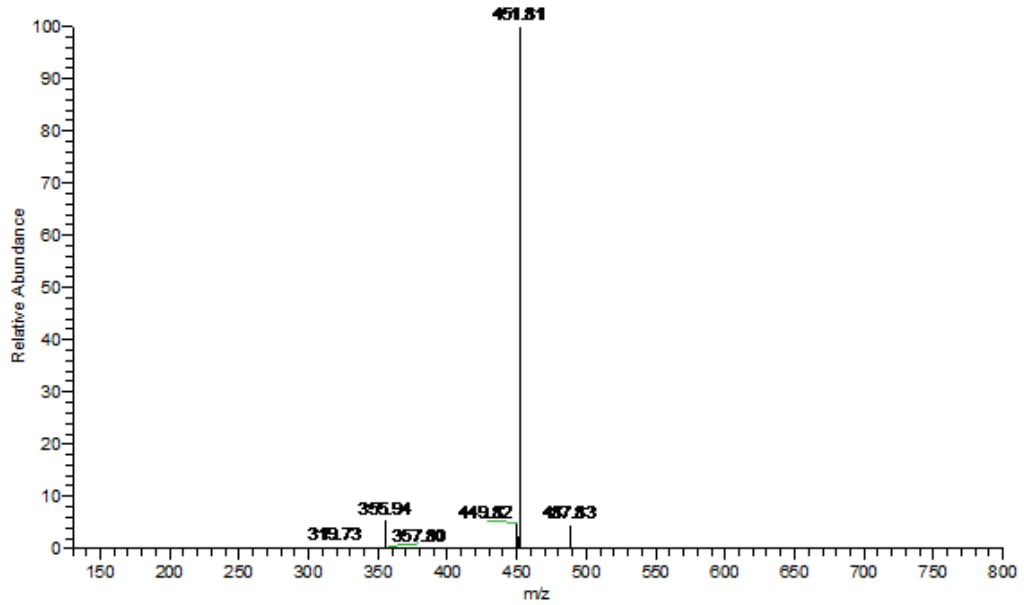


Şekil 3.135: **28** bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

28 bileşiğinin ($C_{16}H_9Cl_3N_2O_4S_2$, 463.74 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **28** bileşiğinin mol piki $m/z = 486$ ($M+Na$)⁺ olarak belirlendi. **28** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 451$ piki yapıdan bir klor atomu ayrıldıktan sonra kalan ($M-Cl$) iyonunu gösterdi. (Şekil 3.136)



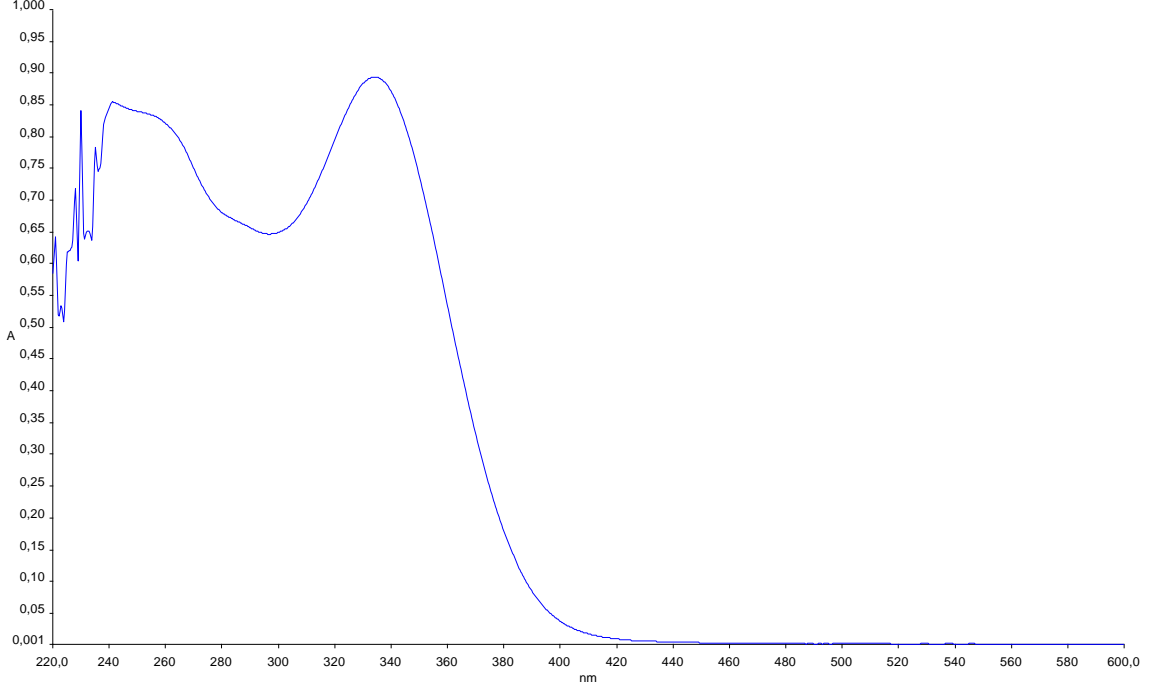
(a)



(b)

Şekil 3.136: **28** bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları

28 bileşinin kloroform içinde UV absorbans değerleri ve molar absorbtiveleri $\lambda(\log \epsilon)$ = 344(3.65), 241(3.64), 230(3.61) nm bulundu. (Şekil 3.132)



Şekil 3.137: **28** bileşinin CHCl_3 'teki UV spektrumu

28 bileşinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik yöntemler ve mikroanaliz değerleri bu bileşinin 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, UV spektrumları Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV-VIS Spektrometresi, Floresans spektrumları ise VARIAN Cary Eclipse Fluorescence Spektrometre cihazıyla belirlendi. ¹H NMR, ¹³C NMR ve ¹⁹F NMR spektrumları 500 MHz'de CDCl₃ ya da DMSO-d₆ kullanılarak Varian^{UNITY} INOVA cihazında alındı. Kütle spektrumlarının belirlenmesinde ise farklı iyonlaştırma teknikleriyle (APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) ve ESI (Electrospray Ionization)) Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS cihazı kullanıldı.

Trikloroetilen (Teknik), Benzoil peroksit(Merck), NaOH (Merck), Etil alkol (Teknik), DMF (Merck), Trietil amin (Merck), Na₂SO₄ (Merck), CHCl₃ (Merck), Petrol Eteri (Merck), Etil Asetat (Merck), 7-merkaptο-4-metil kumarin (Merck), 2-hidroksitiyofenol (Aldrich), 2-metilfeniltiyol (Merck), 4-flortiyofenol (Aldrich), 4-metoksitiyofenol (Merck), 2,4-dimetiltiyofenol (Merck), 3,4-dimetoksitiyofenol (Aldrich), pentaflortiyofenol (Sigma-Aldrich), 2-merkaptοbenzotiazol (Merck), 2-merkaptοbenzimidazol (Merck), 2,2,2-trifloreantiyol (Merck), 3-merkaptο-1-propanol (Merck), siklopentil merkaptan (Merck), 4-nitrotiyofenol (Merck)

4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

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

Trikloroetilenin dibenzoilperoksit ile serbest radikaller üzerinden yürüyen dimerizasyonu sonucu 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1) bileşiği elde edilir. Bunun için 358 ml Trikloretilen ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$) iki boyunlu bir balona konup geri soğutucu altında kaynatılırken 11.616 g benzoil peroksit azar azar balona ilave edilir. 96 saat sonra reaksiyona girmeyen trikloretilen normal destilasyonla 87°C 'de alınır. Geriye kalan kaynama noktası yüksek kısma vakum destilasyonu yapılarak 8 mmHg'da 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}_2-\text{CHCl}_2$) elde edilir. K.n.₈ : $102-108^\circ\text{C}$, Verim: 315 g, %60. (K.n._{1.2} : 76°C , Verim: 324 g, % 61.5) [62]

4.2.2. 1,3-Di-H-Tetraklor-1,3-butadien

75 g 1,1,3,3,4,4- Heksaklor-1-buten (dimer) bileşiği 100 ml etanol ile karıştırılır. 18.650 g Zn granülü kısım kısım ilave edilir. 3.5-4 saat boyunca buz banyosunda karıştırıldıktan sonra kloroform ile ekstrakte edilir. MgSO_4 ile kurutulur ve vakum destilasyonunda saflaştırılır. 14 mmHg basınç altında $73-80^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında destillenir. Böylece 1,3-Di-H-Tetraklor-1,3-butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CHCl}$) elde edilir. K.n.₁₅ : $69-71^\circ\text{C}$, Verim: 40.8 g, % 75 [62]

4.2.3. 1,1,3,4-Tetraklor-3,4-dibrom-1-buten

1,3-Di-H-Tetraklor-1,3-butadien'in ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CHCl}$) 39.077g'ı, üç boyunlu balonda geri soğutucu altında 45°C 'de ısıtılarak 10.43 ml Br_2 damla damla ilave edilir. 6.5 saat boyunca bu sıcaklıkta karıştırılır. Eterle ekstrakte edilir. Reaksiyona girmeyen Br_2 fazlası için $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ katılır ve süzülür. MgSO_4 ile kurutulur. Bu şekilde 1,1,3,4-Tetraklor-3,4-dibrom-1-buten ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CBrCl}-\text{CHBrCl}$) bileşiği sentezlenmiş olur. Verim: 29.3 g, % 80 [63]

4.2.4. 2H-1,1,3,4-Tetraklor-4-brombutadien

1,1,3,4-Tetraklor-3,4-dibrom-1-buten bileşiğinin 21g'ı karıştırılırken üzerine 3.35 g KOH'in 100 ml Etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilir. Kloroform ile ekstrakte edilip, MgSO_4 ile kurutulur. Vakum destilasyonu yardımıyla (20 mmHg basınç altında $106-110^\circ\text{C}$ 'de) saflaştırılır. Böylece 2H-1,1,3,4-Tetraklor-4-brombutadien (2)

(CClBr=CCl-CH=CCl₂) bileşiği saf bir şekilde elde edilmiş olur. Verim: 12.36g, % 78 [63]

4.3. ÇALIşMA YÖNTEMLERİ

4.3.1. Genel çalışma metodu 1:

Bu metoda göre 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (HCl₂C-CCl₂-CH=CCl₂), organik baz (Trietil 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 kloroform ve 100 ml su eklenerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz suyla birkaç kez yıkanıp Na₂SO₄ veya MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücünün rotavaporda geri kazanılmasından sonra reaksiyon ürünleri kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

4.3.2. Genel çalışma metodu 2:

Bu metoda göre 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (HCl₂C-CCl₂-CH=CCl₂), 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 kloroform ve 100 ml su eklenerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz suyla birkaç kez yıkanıp Na₂SO₄ veya MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücünün rotavaporda geri kazanılmasından sonra reaksiyon ürünleri kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

4.3.3. Genel çalışma metodu 3:

Bu metoda göre 2H-1,1,3,4-tetrakloro-4-brombutadien (CClBr=CCl-CH=CCl₂), 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 kloroform ve 100 ml su eklenerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz suyla birkaç kez yıkanıp Na₂SO₄ veya MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücünün rotavaporda geri kazanılmasından sonra reaksiyon ürünleri kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

4.4. DENEMELER

4.4.1. 1. Deneme : 2-Klor-1,1,4,4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (3)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 7-merkpto-4-metil kumarin'in (2.92 g, 15.2 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 2-Klor-1,1,4,4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (3) bileşiği sentezlendi.

2-Klor-1,1,4,4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (3) : Verim 0.72 g (%22); sarı renkli katı, e.n.: 139-140°C., R_f (EtAc:2CCl₄): 0.5; IR(KBr,cm⁻¹): 2920, 1385 (C-H), 1735 (C=O), 1592 (C=C); UV-vis (CHCl₃) $\lambda_{max}(\log\epsilon)(nm)$: 277(5.57), 212(4.86), 209(4.69); UV-vis (DMF) $\lambda_{max}(\log\epsilon)(nm)$: 327(4.39), 250(5.06), 245(4.09); Floresans Spek: (CHCl₃) $\lambda_{max}(ex)$: 335.07 , $\lambda_{max}(em)$: 411.96 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 2.33 (s, 12H, CH₃), 7.47 (d, $J = 8.29$ Hz, 4H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66MHz, CDCl₃): δ 121.12 (CH_{arom}), 124.27, 139.85, 150.76, 153.00, 159.07 (C_{arom}), 113.43, 113.95, 118.09 (C_{butad}), 17.58 (-CH₃); MS (+ESI): m/z 871 (M+Na)⁺, 657, 622 (M-SR), (M-Cl), 466, 431(M-2SR), (M-2SR-Cl); C₄₄H₂₉S₄O₈Cl (M, 849,43). Hesaplanan: C, 62.21; H, 3.44; S, 15.09. Bulunan: C, 62.14; H, 3.40; S, 15.60.

4.4.2. 2. Deneme : 2-Klor-1,1,4,4-(2-hidroksifeniltiyo)-1,3-butadien (4)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 2-hidroksitiyofenol'ün (1.92 g, 15.2 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 2-Klor-1,1,4,4-(2-hidroksifeniltiyo)-1,3-butadien (4) bileşiği sentezlendi.

2-Klor-1,1,4,4-(2-hidroksifeniltiyo)-1,3-butadien (4) : Verim 0.70 g (%32); Yağ, R_f (2CHCl₃:PET): 0.8; IR(KBr,cm⁻¹): 3152 (O-H), 1219 (C-O), 1592 (C=C); UV-vis (CHCl₃) $\lambda_{max}(\log\epsilon)(nm)$: 240(4.13), 205(4.09), 215(4.05); UV-vis (DMF) $\lambda_{max}(\log\epsilon)(nm)$: 265(3.87), 244(3.93), 234(3.86); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 6.15 (s, 1H, >C=CH), 6.9 (d, $J = 8.3$ Hz, 8H, H_{Arom}), 7.26 (t, $J = 7.32$ Hz, 8H, H_{Arom}), 7.9 (s, 4H, OH); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 120.05, 125.07, 129.88, 132.23 (CH_{arom}), 135.21, 155.96 (C_{arom}), 109.10, 111.78, 135.11, 136.24 (C_{butad}), MS (+ESI): m/z 587 (M+H)⁺, 462 (M-SR); C₂₈H₂₁S₄O₄Cl (M, 585.19). Hesaplanan: C, 57.47; H, 3.61; S, 21.91. Bulunan: C, 57.40; H, 3.59; S, 21.40.

4.4.3. 3. Deneme : 2-Klor-1,1,4,4-(2-metilfeniltiyo)-1,3-butadien (5)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 2-metiltiyofenol'ün (1.88 g, 15.2 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 2-Klor-1,1,4,4-(2-metilfeniltiyo)-1,3-butadien (5) bileşiği sentezlendi.

2-Klor-1,1,4,4-(2-metilfeniltiyo)-1,3-butadien (5) : Verim 0.60 g (%27); Yağ, R_f (Petrol Eteri): 0.65; IR(KBr, cm^{-1}): 2921, 1379 (C-H), 1588 (C=C); UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)(\text{nm})$: 240(4.31), 277(3.65); UV-vis (DMF) $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)(\text{nm})$: 269(3.75), 254(3.28), 249(3.23); ^1H NMR (499.74 MHz, CDCl_3): δ 2.4 (s, 12H, CH_3), 6.1 (s, 1H, $>\text{C}=\text{CH}$), 7.30-7.55 (m, 16H, H_{Arom}); ^{13}C NMR (125.66 MHz, CDCl_3): δ 130.60, 130.06 (CH_{arom}), 137.78, 135.76 (C_{arom}), 126.96, 127.66, 129.16 (C_{butad}), 20.28 ($-\text{CH}_3$); MS (+ESI): m/z 578 ($\text{M}+\text{H}$)⁺; $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{S}_4\text{Cl}$ (M, 577.29). Hesaplanan: C, 66.57; H, 5.06; S, 22.22. Bulunan: C, 66.43; H, 5.02; S, 22.10.

4.4.4. 4. Deneme : 2-Kloro-1,4,4-(4-florofeniltiyo)-1,3-butadien (6)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 4-florotiyofenol'ün (1.95 g, 15.2 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 2-Kloro-1,4,4-(4-florofeniltiyo)-1,3-butadien (6) bileşiği sentezlendi.

2-Kloro-1,4,4-(4-florofeniltiyo)-1,3-butadien (6) : Verim 0.60 g (%34); Yağ, R_f (2CHCl_3 :Petrol Eteri): 0.40; IR(KBr, cm^{-1}): 2927 (C-H), 1583 (C=C); UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)(\text{nm})$: 240(4.21), 214(4.02), 220(3.69); UV-vis (DMF) $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)(\text{nm})$: 293(4.16), 256(3.83), 253(3.74); ^1H -NMR (499.74 MHz, CDCl_3): δ 6.2 (s, 2H, $>\text{C}=\text{CH}$), 6.8 (t, $J = 7.32$ Hz, 6H, H_{arom}), 6.9 (d, $J = 7.32$ Hz, 6H, H_{arom}), 7.2 (d, $J = 7.81$ Hz, 6H, H_{arom}), 7.3 (t, $J = 6.83$ Hz, 6H, H_{arom}); ^{13}C -NMR (125.66 MHz, CDCl_3): δ 125.46, 125.93 (CH_{arom}), 135.16, 155.93 (C_{arom}), 114.78, 119.95, 133.44, 134.45 (C_{butad}); MS (+ESI): m/z 469 ($\text{M}+\text{H}$)⁺, 433 ($\text{M}-\text{Cl}$); $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{S}_3\text{F}_3\text{Cl}$ (M, 466.99). Hesaplanan: C, 56.58; H, 3.02; S, 20.59. Bulunan: C, 56.49; H, 3.10; S, 20.44.

4.4.5. 5. Deneme : 2-Klor-1,4,4,4-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (7)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 4-metoksitiyofenol'ün (2.13 g, 15.2 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 2-Klor-1,4,4,4-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (7) bileşiği sentezlendi.

2-Klor-1,4,4,4-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (7) : Verim 1.09 g (%45); Yağ, R_f (CCl₄): 0.4; IR(KBr,cm⁻¹): 2957, 2834 (C-H), 1030, 1247 (C-O), 1592 (C=C); UV-vis (CHCl₃) $\lambda_{max}(\log\epsilon)(nm)$: 241(4.46), 212(4.31), 208(4.54); UV-vis (DMF) $\lambda_{max}(\log\epsilon)(nm)$: 265(3.34), 238(3.26), 256(3.09); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 3.6 (s, 12H, OCH₃), 6.1 (s, 1H, >C=CH), 6.73 (d, $J = 8.78$ Hz, 8H, H_{Arom}), 7.3 (d, $J = 8.78$ Hz, 8H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 127.42, 127.50 (CH_{arom}), 131.58, 158.90 (C_{arom}), 113.61 (C_{butad}), 54.34 (-OCH₃); MS (+ESI): m/z 641 (M)⁺, 605 (M-Cl); C₃₂H₂₉S₄O₄Cl (M, 641.29). Hesaplanan: C, 59.93; H, 4.56; S, 19.97. Bulunan: C, 59.62; H, 4.41; S, 19.89.

4.4.6. 6. Deneme : 2-Klor-1,1,4,4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (8) :

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 2,4-dimetiltiyofenol'ün (2.10 g, 15.2 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 2-Klor-1,1,4,4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (8) bileşiği sentezlendi.

2-Kloro-1,1,4,4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (8) : Verim 0.42 g (%18); Yağ, R_f (Petrol eteri): 0.7; IR(KBr,cm⁻¹): 2919, 1376 (C-H), 1601 (C=C); UV-vis (CHCl₃) $\lambda_{max}(\log\epsilon)(nm)$: 240(4.54); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 2.14-2.28 (s, 24H, CH₃), 6.85 (s, 1H, >C=CH), 7.26 (d, $J = 7.81$, 12H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 130.16 (CH_{arom}), 137.31, 136.78, 131.34 (C_{arom}), 130.13, 129.64, 126.29 (C_{butad}), 19.92 (-CH₃); C₃₆H₄₁S₄Cl (M, 633.40). Hesaplanan: C, 68.26; H, 5.89; S, 20.25. Bulunan: C, 68.12; H, 5.90; S, 20.23.

4.4.7. 7. Deneme : 1,1,2,4-Tetraklor-4-(3,4-dimetoksifeniltiyo)-1,3-butadien (9)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 3,4-dimetoksitiyofenol'ün (2.13 g, 15.2 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 1,1,2,4-Tetraklor-4-(3,4-dimetoksifeniltiyo)-1,3-butadien (9) bileşiği sentezlendi.

1,1,2,4-Tetraklor-4-(3,4-dimetoksifeniltiyo)-1,3-butadien (9) : Verim 0.22 g (%16); Yağ, R_f (CHCl₃): 0.3; IR(KBr, cm⁻¹): 2933, 1398 (C-H), 1584 (C=C); UV-vis (CHCl₃) λ_{max} (nm) (log ϵ): 292(3.60), 240(3.84); ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 3.80 (s, 3H, -OCH₃), 3.81 (s, 3H, -OCH₃), 6.27 (s, 1H, >C=CH), 6.6-7.1 (m, 3H, H_{arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 118.20, 118.41, 117.65 (CH_{arom}), 148.69, 148.44, 132.8 (C_{arom}), 114.08, 123.81, 128.47, 132.94 (C_{butad}), 55.04 (-OCH₃); MS (+ESI): m/z 359 (M-H)⁻; C₁₂H₁₀SCl₄ (M, 360.08). Hesaplanan: C, 40.03; H, 2.80; S, 8.90. Bulunan : C, 40.10; H, 2.90; S, 8.54

4.4.8. 8. Deneme : 2-Klor-1,1,4,4-(pentaflorfeniltiyo)-1,3-butadien (10)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve pentaflortiyofenol'ün (3.04 g, 15.2 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre reaksiyonundan 2-Klor-1,1,4,4-(pentaflorfeniltiyo)-1,3-butadien (10) bileşiği sentezlendi.

2-Klor-1,1,4,4-(pentaflorfeniltiyo)-1,3-butadien (10) : Verim 0.30 g (%9); Yağ, R_f [CHCl₃:EtAc (2:1)] =0.4; IR(KBr, cm⁻¹): 2936, 1390 (C-H), 1483 (C-F), 1601 (C=C); UV-vis (CHCl₃) λ_{max} (nm) (log ϵ): 267(3.44), 240(3.45), 231(3.25); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 6.59 (s, 1H, >C=CH); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 147.33, 145.36, 141.26, 141.10, 139.35, 139.23, 135.64 (C_{arom}), 101.78, 121.78, 123.28, 135.28 (C_{butad}); ¹⁹F NMR (470.22 MHz, CDCl₃, CCl₃F) δ -137.36 (C-F, *m*), -158.23 (C-F, *p*), -158.60 (C-F, *o*), MS (-ESI): m/z 878 (M-H)⁻; C₂₈HCIF₂₀S₄ (M, 880.99). Hesaplanan : C, 38.17; H, 0.114; S, 14.56. Bulunan : C, 38.29; H, 0.10; S, 14.30.

4.4.9. 9. Deneme : **1,1,2,4-Tetraklor-4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (11), 1,2-Diklor-1,4,4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (12) ve 1,1,2-Triklor-4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1-buten-3-in (13)**

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 7-merkpto-4-metil kumarin'in (2.19 g, 11.4 mmol) genel çalışma metodu 2'ye göre reaksiyonundan 1,1,2,4-Tetraklor-4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (11) ve 1,2-Diklor-1,4,4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (12) bileşikleri sentezlendi. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 7-merkpto-4-metil kumarin'in (0.73 g, 3.8 mmol) genel çalışma metodu 2'ye göre reaksiyonundan ise 1,1,2-Triklor-4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1-buten-3-in (13) bileşiği sentezlendi.

1,1,2,4-Tetraklor-4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (11) : Verim 1.2 g (%83); sarı renkli katı, e.n.: 125-127°C. R_f (EtAc): 0.45; IR(KBr,cm⁻¹): 3059, 1385 (C-H), 1733 (C=O), 1599 (C=C); UV-vis (CHCl₃) $\lambda_{max}(\log\epsilon)(nm)$: 330(4.19), 283(4.10), 240(4.18); Floresans Spek: (CHCl₃) $\lambda_{max}(ex)$: 326, $\lambda_{max}(em)$: 396 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 2.36 (s, 3H, CH₃), 6.26 (s, 1H, >C=CH), 6.70 (s, 1H, >C=CH), 7.30-7.50 (d, $J = 8.30$ Hz, 3H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 120.71, 122.36, 124.11, 125.62 (CH_{arom}), 122.80, 135.27, 152.99, 158.94 (C_{arom}), 113.34, 124.43, 128.05, 133.96 (C_{butad}), 158.98 (C=O), 17.59 (-CH₃); MS (+ESI): m/z 383 (M+H)⁺, 347 (M-Cl); C₁₄H₈Cl₄O₂S (M, 382.09). Hesaplanan: C, 44.21; H, 2.11; S, 8.39. Bulunan: C, 43.89; H, 2.20; S, 8.25.

1,2-Diklor-1,4,4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (12) : Verim 0.3 g (%10); sarı renkli katı, e.n.: 130-132°C. R_f (CHCl₃): 0.35; IR(KBr,cm⁻¹): 2924, 1385 (C-H), 1731 (C=O), 1600 (C=C); UV-vis (CHCl₃) $\lambda_{max}(\log\epsilon)(nm)$: 332(3.56), 284(3.34), 239(3.59); Floresans Spek: (CHCl₃) $\lambda_{max}(ex)$: 327.07, $\lambda_{max}(em)$: 393.07 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 2.34 (s, 9H, CH₃), 6.21 (s, 1H, >C=CH), 6.23 (s, 1H, >C=CH), 6.24 (s, 1H, >C=CH), 6.68 (s, 1H, >C=CH), 7.33 (d, $J = 8.30$ Hz, 6H, H_{Arom}); 7.46 (d, $J = 8.29$ Hz, 3H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 121.12, 123.52, 124.25, 124.38 (CH_{arom}), 129.29, 136.35, 139.85, 152.29, 152.79, (C_{arom}), 113.44, 126.11, 142.4, , (C_{butad}), 159.09, 153.11, 150.76 (C=O), 17.59 (-CH₃); MS (+ESI): m/z 715

(M+Na)⁺; C₃₄H₂₂Cl₂O₆S₃ (M, 693,64). Hesaplanan : C, 58.87; H, 3.20; S, 13.87. Bulunan : C, 58.60; H, 3.07; S, 13.40.

1,1,2-Triklor-4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1-buten-3-in (13) : Verim 1.4 g (%84); sarı renkli katı, e.n.: 136-37°C. R_f (CH₂Cl₂): 0.75; IR(KBr,cm⁻¹): 2158 (C≡C), 1601 (C=C), 1719 (C=O); UV-vis (CHCl₃) λ_{max}(logε)(nm): 276(2.17), 230(2.00), 232(1.92); UV-vis (DMF) λ_{max}(logε)(nm): 327(4.22), 230(4.03), 258(4.00); Floresans Spek: (CHCl₃) λ_{max}(ex): 327.07 , λ_{max}(em): 405.90 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 2.36 (s, 3H, CH₃), 6.71 (s, 1H, >C=CH), 7.1-7.6 (m, 3H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 120.73, 124.42, 125.63, 128.59(CH_{arom}), 135.29, 150.66, 153.04 (C_{arom}), 158.99 (C=O), 84.79, 91.24 (C≡C), 17.58 (-CH₃); MS (+ESI): m/z 347 (M+H)⁺, 311 (M-Cl); C₁₄H₇O₂SCl₃ (M, 345.63). Hesaplanan : C, 48.65; H, 2.04; S, 9.28. Found C, 48.57; H, 1.98; S, 9.17.

4.4.10. 10. Deneme : **1,1,2-Triklor-4-(2-metilfeniltiyo)-1-buten-3-in (14)**

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 2-metiltiyofenol'ün (0.47 g, 3.8 mmol) genel çalışma metodu 2'ye göre olan reaksiyonundan 1,1,2-Triklor-4-(2-metilfeniltiyo)-1-buten-3-in (**14**) bileşiği sentezlendi.

1,1,2-Triklor-4-(2-metilfeniltiyo)-1-buten-3-in (14) : Verim 0.98 g (%93); Yağ, R_f (Petrol eteri): 0.45; IR(KBr,cm⁻¹): 2923, 1380 (C-H), 2155 (C≡C), 1567 (C=C); UV-vis (CHCl₃) λ_{max}(logε)(nm): 265(3.82), 230(3.80), 212(3.76); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 2.36 (s, 3H, CH₃), 7.1-7.7 (m, 4H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 125.61, 126.64 (CH_{arom}), 128.62, 129.70, 133.76 (C_{arom}), 88.58, 87.88 (C≡C), 19.77 (-CH₃); MS (+APCI): m/z 279 (M+H)⁺, 243, 208 (M-Cl), (M-2Cl); C₁₁H₇SCl₃ (M, 277.60). Hesaplanan : C, 47.83; H, 2.54; S, 11.59. Bulunan : C, 47.65; H, 2.43; S, 11.30.

4.4.11. 11. Deneme : 1,1,2-Triklor-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (15)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 2,4-dimetiltiyofenol'ün (0.53 g, 3.8 mmol) genel çalışma metodu 2'ye göre olan reaksiyonundan 1,1,2-Triklor-4-(2-metilfeniltiyo)-1-buten-3-in (15) bileşiği sentezlendi.

1,1,2-Triklor-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (15) : Verim 0.52 g (%47); Yağ, R_f (Petrol eteri):0.4; IR(KBr,cm⁻¹): 3009, 1377 (C-H), 2147 (C≡C), 1601 (C=C); UV-vis (CHCl₃) $\lambda_{max}(\log\epsilon)(nm)$: 262(4.21), 226(4.01), 200(3.82); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 2.31-2.35 (d, $J = 7.81$ Hz, 6H, CH₃), 7.1-7.5 (m, 3H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 122.63, 125.14, 127.68 (CH_{arom}), 130.57, 130.59, 137.05 (C_{arom}), 88.73, 87.74 (C≡C), 19.77 (-CH₃); MS (+ESI): m/z 293 (M+H)⁺, 257 (M-Cl); C₁₂H₉SCl₃ (M, 291.629). Calcd. C, 49.42; H, 3.11; S, 10.99. Found C, 49,27; H, 3.10; S, 10.53.

4.4.12. 12. Deneme : 1,2-Diklor-1,4-(3,4-dimetoksifeniltiyo)-1-buten-3-in (16) ve 2-Klor-1,1,4-(3,4-dimetoksifeniltiyo)-1-buten-3-in (17)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 3,4-dimetoksitiyofenol'ün (1.94 g, 11.4 mmol) genel çalışma metodu 2'ye göre olan reaksiyonundan 1,2-Diklor-1,4-(3,4-dimetoksifeniltiyo)-1-buten-3-in (16) ve 2-Klor-1,1,4-(3,4-dimetoksifeniltiyo)-1-buten-3-in (17) bileşikleri sentezlendi.

1,2-Diklor-1,4-(3,4-dimetoksifeniltiyo)-1-buten-3-in (16) : Verim 0.3 g (%17); Yağ, R_f (CHCl₃) : 0.3; IR(KBr, cm⁻¹): 2957, 1339 (C-H), 2153 (C≡C), 1585 (C=C); UV-vis (CHCl₃) λ_{max} (nm) (log ϵ): 289(3.52), 239(3.7246); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 3.79 (s, 3H,-OCH₃), 3.82 (s, 3H,-OCH₃), 6.7-7.1 (m, 6H, H_{arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 116.79, 125.91, 127.42, (CH_{arom}), 134.78, 148.27, 149.43 (C_{arom}), 86.10, 88.44 (C≡C), 55.08 (-OCH₃); MS (+ESI): m/z 458 (M+H)⁺ 422 (M-Cl); C₂₀H₁₈Cl₂O₄S₂ (M, 457.39). Hesaplanan: C, 52.52; H, 3.97; S, 14.02. Bulunan: C, 52.48; H, 3.90; S, 14.10.

2-Klor-1,1,4-(3,4-dimetoksifeniltiyo)-1-buten-3-in (17) : Verim 0.2 g (%10); Yağ, R_f (CHCl₃) : 0.3; IR(KBr, cm⁻¹): 2932, 1398 (C-H), 2144 (C≡C), 1584 (C=C); UV-vis (CHCl₃) λ_{max} (nm) (log ϵ): 256(4.30), 242(4.29), 209(4.69); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 3.80 (s, 3H,-OCH₃), 3.81 (s, 3H,-OCH₃), 6.7-7.1 (m, 6H, H_{arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 116.01, 116.18, 118.07, 123.30, 123.41, 123.54, 124.04 (CH_{arom}), 126.08, 126.45, 126.96, 138.40, 148.24, 148.68, 149.43, 149.84 (C_{arom}), 88.33, 89.08 (C≡C), 55.06 (-OCH₃); MS (+ESI): m/z 591 (M)⁺; C₂₈H₂₇ClO₆S₃ (M, 591.16). Hesaplanan : C, 56.89; H, 4.60; S, 16.27. Bulunan : C, 56.48; H, 4.48; S, 15.90.

4.4.13. 13. Deneme : 1,1,2,4-Tetraklor-4-(benzo-1,3-tiyazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (18)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 2-merkaptobenzotiazol'ün (0.64 g, 3.8 mmol) genel çalışma metodu 2'ye göre olan reaksiyonundan 1,1,2,4-Tetraklor-4-(benzo-1,3-tiyazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (18) bileşiği sentezlendi.

1,1,2,4-Tetraklor-4-(benzo-1,3-tiyazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (18) : Verim 0.124 g (9.18%); Yağ, R_f (CHCl₃): 0.5; IR(KBr,cm⁻¹): 3063 (C-H), 1572 (C=C), 1742 (C-N); UV-vis (CHCl₃) λ_{max} (log ϵ)(nm):262(4.56), 230(4.37), 222(4.36); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 6.8 (s, 1H, >C=CH), 7.1-7.9 (m, 4H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 120.15, 120.21, 122.14, 124.62 (CH_{arom}), 158.69, 152.25, 135.94 (C_{arom}), 110.66, 123.25, 125.63, 131.44 (C_{butad}); MS (+ESI): m/z 358 (M+H)⁺, 322 (M-Cl); C₁₁H₅Cl₄ NS₂ (M, 357.1). Hesaplanan : C, 39.82; H, 1.13; S, 18.00. Bulunan : C, 39,20; H, 1.15; S, 18.03.

4.4.14. 14. Deneme : 1,1,2,4-Tetraklor-4-(benzo-1,3-imidazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (19)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 2-merkaptobenzimidazol'ün (0.57 g, 3.8 mmol) genel çalışma metodu 2'ye göre olan 1,1,2,4-Tetraklor-4-(benzo-1,3-imidazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (19) bileşiği sentezlendi.

1,1,2,4-Tetraklor-4-(benzo-1,3-imidazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (19) : Verim 1.09 g (%85); beyaz renkli katı, e.n: 175-177°C, R_f (CHCl₃): 0.35; IR(KBr,cm⁻¹): 3042 (Ar-H), 2961, 2880 (C-H), 3074 (N-H), 1515 (C=C); UV-vis (CHCl₃) $\lambda_{max}(\log\epsilon)$ (nm): 286(3.65), 264(3.63), 239(3.60); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 6.6 (s, 1H, >C=CH), 5.57 (s, 1H, -NH), 7.1-7.8 (m, 4H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 147.13(S-C=N), 116.62, 118.04, 122.41, 122.51 (CH_{arom}), 131.78, 141.08, 142.24 (C_{arom}), 120.74, 123.25, 126.45, 131.38 (C_{butad}); MS (+ESI): m/z 341 (M+H)⁺, 304 (M-Cl); C₁₁H₆Cl₄ N₂S₂ (M, 340.06). Hesaplanan: C, 38.85; H, 1.78; S, 9.43. Bulunan: C, 38,43; H, 1.59; S, 8.73.

4.4.15. 15. Deneme : 2-Klor-1,1,4,4-(2,2,2-triflor-etil-sülfanil)-1,3-butadien (20) ve 2-Klor-1,1,3,4,4-(2,2,2-triflor-etil-sülfanil)-1,3-butadien (21)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 2,2,2trifloroetantiyol'ün (1.3 g, 11.4 mmol) genel çalışma metodu 2'ye göre olan reaksiyonundan 2-Klor-1,1,4,4-(2,2,2-triflor-etil-sülfanil)-1,3-butadien (20) ve 2-Klor-1,1,3,4,4-(2,2,2-triflor-etil-sülfanil)-1,3-butadien (21) bileşikleri sentezlendi.

2-Klor-1,1,4,4-(2,2,2-trifloro-etil-sülfanil)-1,3-butadien (20) : Verim 0.1 g (%5); Yağ, R_f (CHCl₃): 0.25; IR(KBr, cm⁻¹): 3000, 2950 (C-H); 1083, 1309 (C-F); UV-vis (CHCl₃) λ_{max} (nm) (log ϵ): 315(3.30),267(3.20),238(3.25); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 3.35, 3.37, 3.38, 3.40 (s,8H,-S-CH₂), 6.9 (s, 1H, >C=CH); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 133.06, 124.75, 122.48, 141.59 (C_{butad}), 33.96, 34.23, 34.56, 34.83 (-S-CH₂); 132.70, 132.76, 135.60, 135.76 (-CF₃); ¹⁹F NMR (470.22 MHz, CDCl₃, CCl₃F) δ -68.53, -68.55, -68.85, -69.00 (-CF₃), MS (+ESI): m/z 579 (M+Cl)⁻; C₁₂H₉ClF₁₂S₄ (M, 544.89). Hesaplanan: C, 26.45; H, 1.66; S, 23.54. Bulunan: C, 26.20; H, 1.59; S, 23.50.

2-Klor-1,1,3,4,4-(2,2,2-trifloro-etil-sülfanil)-1,3-butadien (21) : Yield 0.4 g (%17); Yağ, R_f (CHCl₃): 0.25; IR(KBr, cm⁻¹): 3002, 2950 (C-H); 1083, 1308 (C-F); UV-vis (CHCl₃) λ_{max} (nm) (log ϵ): 312(3.96), 239(3.84); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 3.35, 3.37, 3.38, 3.40, 3.41 (s,10H,-S-CH₂), 6.75 (s, 1H, >C=CH); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 127.61, 124.73, 122.65, 141.82 (C_{butad}), 33.93, 34.30, 34.56, 34.68, 34.94 (-

S-CH₂); 132.75, 132.77, 135.42, 135.76 (-CF₃); ¹⁹F NMR (470.22 MHz, CDCl₃, CCl₃F) δ -68.41, -68.48, -68.54, -68.52 ve -68.68 (-CF₃), MS (+ESI): m/z 660 (M+Cl)⁻; C₁₄H₁₁F₁₅S₅ (M, 624.54). Hesaplanan: C, 26.92; H, 1.78; S, 25.67. Bulunan: C, 26.53; H, 1.85; S, 24.40.

4.4.16. 16. Deneme : 2-Klor-1,1,4,4-(1-propanol-3-sülfanil)-1-buten-3-in (22)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 3-merkpto-1-propanol'ün (1.05 g, 11.4 mmol) genel çalışma metodu 2'ye göre olan reaksiyonundan 2-Klor-1,1,4,4-(1-propanol-3-sülfanil)-1-buten-3-in (22) bileşiği sentezlendi.

2-Klor-1,1,4,4-(1-propanol-3-sülfanil)-1-buten-3-in (22) : Verim 0.45 g (%34); Yağ, R_f (EtAc:CHCl₃): 0.25; IR(KBr,cm⁻¹): 3344 (-OH), 2934 (C-H), 2151 (C≡C); UV-vis (CHCl₃) λ_{max}(logε)(nm): 288(3.78), 277(3.83), 240(4.01); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 1.2-1.8 (m, 6H, -S-CH₂-CH₂), 2.8 (t, J = 6.84 Hz, 6H, -S-CH₂); 3.8 (t, J = 7.32 Hz, 6H, -O-CH₂); 4.1 (s, 1H, -OH), ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 116.01, 116.18, 118.07, 123.30, 123.41, 123.54, 124.04 (CH_{arom}), 126.08, 126.45, 126.96, 138.40, 148.24, 148.68, 149.43, 149.84 (C_{arom}), 85.14, 91.91 (C≡C); 24.25, 26.90, 28.27 (-CH₂), 31.48, 31.52, 34.94 (-S-CH₂), 59.28, 61.75, 61.76 (-O-CH₂), 166.21 (C-S); MS (+ESI): m/z 737 (2M+Na)⁺; C₁₃H₂₁ClO₃ S₃ (M, 356,03). Hesaplanan: C, 43.74; H, 5.93; S, 26.95. Bulunan: C, 42.87; H, 5.70; S, 25.93.

4.4.17. 17. Deneme : 1-Brom-1,2-Diklor-4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1-buten-3-in (23)

2H-1,1,3,4-tetrakloro-4-brombutadien (1.0 g, 3.7 mmol) ve 7-merkpto-4-metil kumarin'in (0.71 g, 3.7 mmol) genel çalışma metodu 3'e göre olan reaksiyonundan 1-Brom-1,2-Diklor-4-(7-merkpto-4-metil-coumarinil)-1-buten-3-in (23) bileşiği sentezlendi.

1-Brom-1,2-Diklor-4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1-buten-3-in (23) : Verim 0.2 (%20); Yağ, R_f (CHCl₃): 0.75; IR(KBr,cm⁻¹): 2152 (C≡C), 1601 (C=C), 1717 (C=O); UV-vis (CHCl₃) λ_{max}(logε)(nm): 264(4.55), 227(4.39), 199(4.46); Floresans Spek:

(CHCl₃) $\lambda_{\max}(\text{ex})$: 331.07 , $\lambda_{\max}(\text{em})$: 397.84 nm; ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 2.35 (d, $J=6.35$, 3H, CH₃), 6.1 (s, 1H, >C=CH), 7.1-7.6 (m, 3H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 112.01, 120.71, 125.69, 126.14 (CH_{arom}), 117.99, 132.63, 150.69, 152.54 (C_{arom}), 158.95 (C=O), 85.38, 91.47 (C \equiv C), 17.58 (-CH₃); MS (+ESI): m/z 391 (M+H)⁺, 312 (M-Br); C₁₄H₇O₂SCl₂Br (M, 390.08). Hesaplanan: C, 43.10; H, 1.80; S, 8.22. Bulunan: C, 43.15; H, 1.73; S, 8.19.

4.4.18. 18. Deneme : 1-Brom-1,2-Diklor-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (24)

2H-1,1,3,4-tetrakloro-4-brombutadien (1.0 g, 3.7 mmol) ve 2,4-dimetiltiyofenol'ün (0.51 g, 3.7 mmol) genel çalışma metodu 3'e göre olan reaksiyonundan 1-Brom-1,2-Diklor-4-(2-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (24) bileşiği sentezlendi.

1-Brom-1,2-Diklor-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (24) : Verim 0.25g (17%); Yağ, R_f (CHCl₃): 0.6; IR(KBr,cm⁻¹): 2920, 1385 (C-H), 1601 (C=C), 2144 (C \equiv C); UV-vis (CHCl₃) $\lambda_{\max}(\log\epsilon)(\text{nm})$: 263(4.07), 212(4.05), 208(3.93); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 2.28 (d, $J=6.34$, 6H, CH₃), 6.8-7.4 (m, 3H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 19.94 (-CH₃), 85.70, 89.90 (C \equiv C), 125.85, 124.91 (CH_{arom}), 141.43, 139.62, 134.76, 130.19 (C_{arom}); MS (+ESI): m/z 337 (M+H)⁺, 258(M-Br); C₁₂H₉SCl₂Br (M, 336.08). Hesaplanan: C, 42.8; H, 2.69; S, 9.54. Bulunan: C, 42.72; H, 2.65; S, 9.49.

4.4.19. 19. Deneme : 1-Brom-1,2-Diklor-4-(benzo-1,3-tiyazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (25)

2H-1,1,3,4-tetrakloro-4-brombutadien (1.0 g, 3.7 mmol) ve 2-merkaptobenzotiazol'ün (0.62 g, 15.2 mmol) genel çalışma metodu 3'e göre olan reaksiyonundan 1-Brom-1,2-Diklor-4-(benzo-1,3-tiyazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (25) bileşiği sentezlendi.

1-Brom-1,2-Diklor-4-(benzo-1,3-tiyazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien (25) : Verim 0.25g (%17); Yağ, R_f (CHCl₃): 0.45; IR(KBr,cm⁻¹): 2927 (C-H), 1565 (C=C), 1738 (C-N); UV-vis (CHCl₃) $\lambda_{\max}(\log\epsilon)(\text{nm})$: 265(3.90), 215(3.81), 212(3.78); ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ 6.81 (d, $J=6.35$, 1H, >C=CH), 7.1-7.9 (m, 4H, H_{Arom}); ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ 120.16, 122.20, 124.63, 125.57 (CH_{arom}), 158.65, 152.23,

135.97 (C_{arom}), 109.06, 121.50, 130.58, 132.06 (C_{butad}); MS (+ESI): m/z 401(M)⁺, 366($M-Cl$); $C_{11}H_5NS_2Cl_3Br$ (M, 401.55). Hesaplanan : C, 32.9; H, 1.00; S, 15.96. Bulunan : C, 32.91; H, 1.18; S, 15.86.

4.4.20. 20. Deneme : 1,1,2-Triklor-4,4-(siklopentil-sülfanil)-1,3-butadien (26) ve 1,1,2,4-(siklopentil-sülfanil)-1-buten-3-in (27)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve siklopentil merkaptan'ın (1.17 g, 11.4 mmol) genel çalışma metodu 2'ye göre olan reaksiyonundan 1,1,2-Triklor-4,4-(siklopentil-sülfanil)-1,3-butadien (26) ve 1,1,2,4-(siklopentil-sülfanil)-1-buten-3-in (27) bileşikleri sentezlendi.

1,1,2-Triklor-4,4-(siklopentil-sülfanil)-1,3-butadien (26) : Verim 0.3 g (%22); Yağ, R_f ($CHCl_3$): 0.5; IR(KBr, cm^{-1}): 2957 (C-H), 1546 (C=C); UV-vis ($CHCl_3$) $\lambda_{max}(\log\epsilon)(nm)$: 306(4.05), 239(4.07), 280(3.99); 1H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ 1.8-2.1(m, 8H, - CH_2), 3.45-3.55 (q, 8H, - CH_2), 3.6-3.7 (m, 2H, $>CH-S$), 6.87 (d, $J=6.35$, 1H, $>C=CH$); ^{13}C NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ 49.42, 49.29 ($>C-S$), 32.30, 32.14, 32.09, 31.78, 23.80, 23.78, 23.73, 23.70 (- CH_2), 143.89, 132.04, 120.85, 126.12 (C_{butad}); MS (+ESI): m/z 358 ($M+H$)⁺, 288($M-2Cl$); $C_{14}H_{19}S_2Cl_3$ (M, 359.79). Hesaplanan : C, 47.0; H, 5.35; S, 17.92. Bulunan : C, 46.53; H, 4.45; S, 16.82.

1,1,2,4-(siklopentil-sülfanil)-1-buten-3-in (27) : Verim 0.15g (%9); Yağ, R_f ($CHCl_3$): 0.4; IR(KBr, cm^{-1}): 2951 (C-H), 2150 ($C\equiv C$); UV-vis ($CHCl_3$) $\lambda_{max}(\log\epsilon)(nm)$: 240(3.33), 235(3.08), 231(3.05); 1H NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ 1.71-2.00 (m, 16H, - CH_2), 3.42-3.55 (q, 16H, - CH_2), 3.65-3.68 (m, 4H, $>CH-S$); ^{13}C NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ 49.07, 48.94, 46.85, 42.22 ($>C-S$), 33.62, 33.50, 33.38, 33.03, 32.15, 29.92, 29.88, 29.58, 25.03, 25.00, 24.96, 24.94, 24.91, 24.89 (- CH_2), 86.65, 93.34 ($C\equiv C$); MS (+ESI): m/z 478 ($M+Na$)⁺; $C_{24}H_{36}S_4$ (M, 452.80). Hesaplanan : C, 63.66; H, 8.01; S, 28.33. Bulunan : C, 61.44; H, 7.58; S, 29.50.

4.4.21. 21. Deneme : 1,1,3-Triklor-4,4-(4-nitrofeniltiyo)-1,3-butadien (28)

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1.0 g, 3.8 mmol) ve 4-nitrotiyofenol'ün (1.17 g, 11.4 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre olan reaksiyonundan 1,1,3-Triklor-4,4-(4-nitrofeniltiyo)-1,3-butadien (28) bileşiği sentezlendi.

1,1,3-Triklor-4,4-(4-nitrofeniltiyo)-1,3-butadien (28) : Verim 0.3g (%17); Yağ, R_f (CHCl_3): 0.3; IR(KBr, cm^{-1}): 3039 (C-H), 1341 (Ar- NO_2), 1519 (C=C); UV-vis (CHCl_3) $\lambda_{\text{max}}(\log\epsilon)(\text{nm})$: 334(3.65), 241(3.64), 230(3.61); ^1H NMR (499.74 MHz, CDCl_3): δ 6.89 (s, 1H, $>\text{C}=\text{CH}$), 7.1-7.9 (m, 4H, H_{Arom}); ^{13}C NMR (125.66 MHz, CDCl_3): δ 119.71, 122.67, 123.29, 123.44, 125.54, 127.95, 128.57, 129.78, 130.03, 131.54, 140.89, 144.53, 146.12; MS (+ESI): m/z 486 ($\text{M}+\text{Na}^+$), 452 ($\text{M}-\text{Cl}$); $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (M, 463.74). Hesaplanan : C, 41.44; H, 1.96; S, 13.83. Bulunan : C, 41.60; H, 2.05; S, 14.50.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada amaçlandığı gibi polihalobuten ve halobutadien 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 (**1**) ve 2*H*-1,1,3,4-Tetraklor-4-brombutadien (**2**) bileşikleri sentezlenerek bu bileşikler başlangıç maddeleri olarak kullanıldı.

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (**1**)’in dimetilforamid ve organik baz varlığındaki –S nükleofillerle olan reaksiyonundan **3**, **4**, **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10** ve **28** bileşikleri, etanol ve sodyum hidroksit varlığındaki –S nükleofillerle olan reaksiyonundan ise **11**, **12**, **13**, **14**, **15**, **16**, **17**, **18**, **19**, **20**, **21**, **22**, **26** ve **27** bileşikleri elde edildi. 2*H*-1,1,3,4-Tetraklor-4-brombutadien (**2**) başlangıç maddesinin etanol ve sodyum hidroksit varlığındaki –S nükleofillerle olan reaksiyonundan da **23**, **24** ve **25** bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları; mikro analiz, FTIR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ¹⁹F NMR, MS, UV-Vis ve floresans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

2-Klor-1,1,4,4-(7-merkapt-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (**3**) bileşiğinin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde vinil protonu beklenildiği gibi $\delta = 6.17$ ppm’de singlet gösterdi. Yine bu bileşiğin IR(KBr) spektrumunda; karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1735$ cm⁻¹’de görüldü.

2-Klor-1,1,4,4-(2-hidroksifeniltiyo)-1,3-butadien (**4**) bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; hidroksil grubuna (-OH) ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 3326$ cm⁻¹’de görüldü. 2-Klor-1,1,4,4-(2-metilfeniltiyo)-1,3-butadien (**5**) ve 2-Klor-1,1,4,4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**8**) bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde -CH₃ grubu karbonları sırasıyla $\delta = 20.28$ ve 19.92 ppm’de görüldü. 2-Klor-1,4,4-(4-florfeniltiyo)-1,3-butadien (**6**) bileşiğinin IR (KBr) spektrumu incelendiğinde C-F bağına ait gerilme bantları $\nu = 1186, 1457$ cm⁻¹’de görüldü.

Molekül ağırlığı 641.29 g/mol olan 2-Klor-1,4,4,4-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (**7**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak çekilen kütle spektrumunda (**7**) bileşiğinin mol piki $m/z = 641$ (M)⁺ olarak belirlendi. **7** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle He gazı varlığında parçalanma ürünleri tespit edildi. Buna göre elde edilen $m/z = 605$ piki yapıdan bir klor atomunun ayrılmasıyla oluşan ($M-Cl$) iyonunu gösterdi. Uygulanan çarpışma enerjisi bu bileşik için 22 V olarak belilendi. 1,1,2,4-Tetraklor-4-(3,4-dimetoksifeniltiyo)-1,3-butadien (**9**) bileşiğinin ¹H NMR(CDCl₃) spektrumunda vinil protonu $\delta = 6.27$ ppm'de singlet gösterdi. 2-Klor-1,1,4,4-(pentaflorfeniltiyo)-1,3-butadien (**10**) bileşiğinin ¹⁹F NMR(CDCl₃) spektrumu incelendiğinde, fenil halkasındaki florlar $\delta = -137.36$, -158.23 ve -158.60 ppm'de görüldü. Bu sinyaller aromatik florlara ait literatür verileriyle^[63-66] uyumludur.

1,1,2,4-Tetraklor-4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (**11**) bileşiğinin kloroform içindeki Floresans spektrumu incelendiğinde uyarılma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 326.00 ve 396.00 nm olarak bulundu. 1,2-Diklor-1,4,4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (**12**) bileşiğinin ¹H NMR(CDCl₃) spektrumunda vinil protonu beklenildiği gibi $\delta = 6.68$ ppm'de singlet gösterdi. 1,1,2-Triklor-4-(7-merkpto-4-metil-kumarinil)-1-buten-3-in (**13**) bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; C≡C üçlü bağına ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 2158$ cm⁻¹'de görüldü. Bu reaksiyonda, 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (**1**) bileşiğinden etanol ve sodyum hidroksit ortamında HCl eliminasyonu ile 2H-pentaklorbutadien (Cl₂C=CH-CCl=CCl₂) oluşur. 2H-pentaklorbutadien'in tekrar HCl eliminasyonu ile perklorbutenin (Cl₂C=CCl-C≡C-Cl) meydana gelir. Perklorbutenin 7-merkpto-4-metil kumarin ile reaksiyonundan ise monosüstitüe-1-buten-3-in (**13**) bileşiği oluştu.

Monosüstitüe 1-buten-3-in bileşiği (**14**) ve (**15**) bileşiklerinin IR (KBr) spektrumunda; C≡C üçlü bağına ait karakteristik gerilme bantları sırasıyla $\nu = 2155$ ve 2147 cm⁻¹'de görüldü. Disüstitüe-1-buten-3-in bileşiği (**16**) ve trissüstitüe-1-buten-3-in (**17**) bileşiklerinin ¹³C NMR'ı incelendiğinde üçlü bağ karbonları (C≡C) sırasıyla 86.10, 88.44 ve 88.33, 89.08 ppm'de görüldü. Monosüstitüe 1,3-butadien bileşiği (**18**)'in (C₁₁H₅Cl₄ NS₂, 357.10 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**18**) bileşiğinin mol piki $m/z = 358$ ($M+H$)⁺ olarak

belirlendi. **(18)** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle He gazı varlığında parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 322$ piki yapıdan bir klor atomu ayrıldıktan sonra kalan (M-Cl) iyonunu gösterdi.

1,1,2,4-Tetraklor-4-(benzo-1,3-imidazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien **(19)** bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; -NH protonu $\delta = 5.57$ ppm'de; vinil protonu $\delta = 6.6$ ppm'de singlet gösterdi.

2-Klor-1,1,4,4-(2,2,2-triflor-etil-sülfanil)-1,3-butadien **(20)** ve 2-Klor-1,1,3,4,4-(2,2,2-triflor-etil-sülfanil)-1,3-butadien **(21)** bileşiklerinin ^{19}F NMR(CDCl_3) spektrumu incelendiğinde, alifatik florlar sırasıyla $\delta = -68.53, -68.55, -68.85, -69.00$ ve $-68.41, -68.48, -68.54, -68.52$ ve -68.68 ppm'de görüldü.

2-Klor-1,1,4,4-(1-propanol-3-sülfanil)-1-buten-3-in **(22)** bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; -OH gerilme bandı $\nu = 3344 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H eğilmesi $\nu = 2934 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağına ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 2151 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

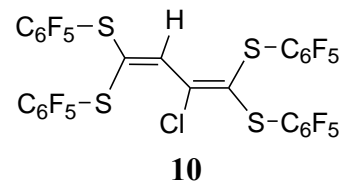
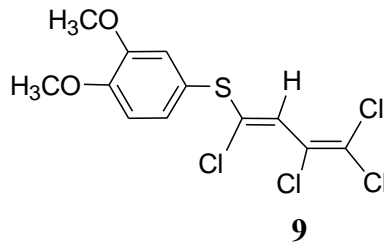
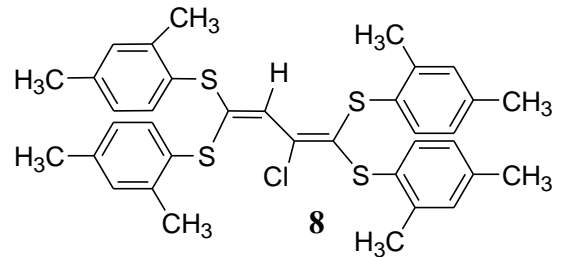
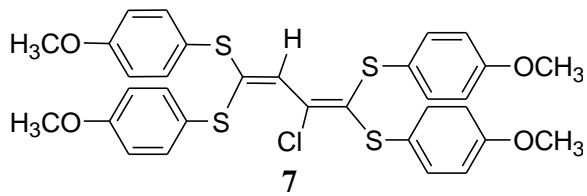
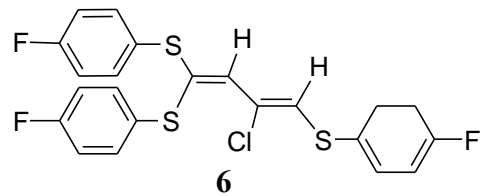
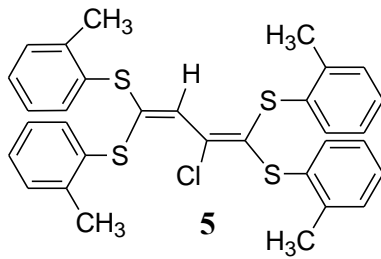
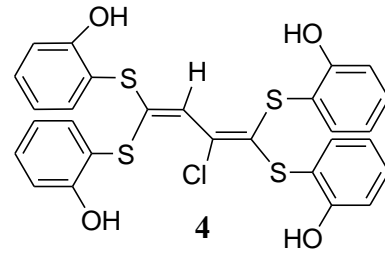
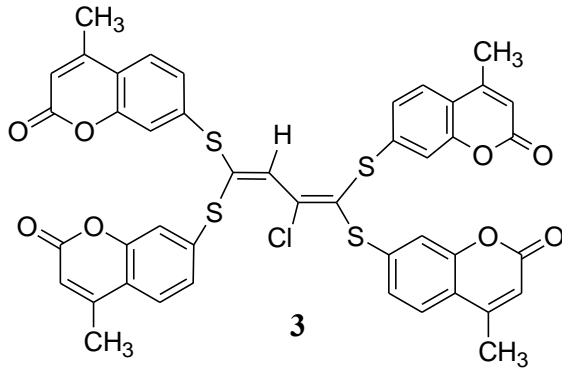
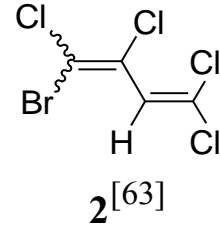
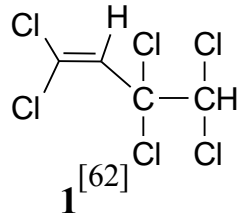
1-Brom-1,2-Diklor-4-(7-merkapt-4-metil-kumarinil)-1-buten-3-in **(23)** bileşiğinin kloroform içinde Floresans spektrumları incelendiğinde uyarılma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 331.07 ve 397.84 nm olarak tespit edildi. 1-Brom-1,2-Diklor-4-(2-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in **(24)** bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağına ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 2144 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. 1-Brom-1,2-Diklor-4-(benzo-1,3-tiyazolil-(2)-tiyo)-1,3-butadien **(25)** bileşiğinin ($\text{C}_{11}\text{H}_5\text{NS}_2\text{Cl}_3\text{Br}$, 401.55 g/mol) +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **(25)** bileşiğinin mol piki $m/z = 401$ (M^+) olarak belirlendi. **(25)** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle He gazı varlığında parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen $m/z = 336$ piki yapıdan klor atomu ayrıldıktan sonra kalan (M-Cl) iyonu gösterdi.

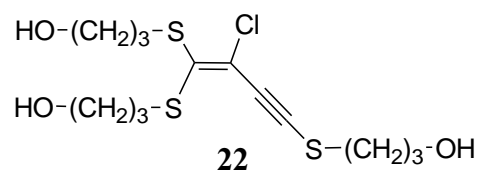
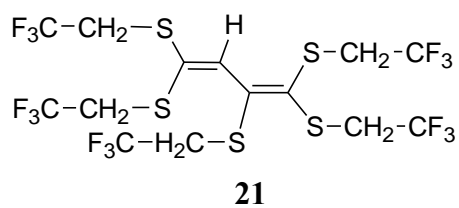
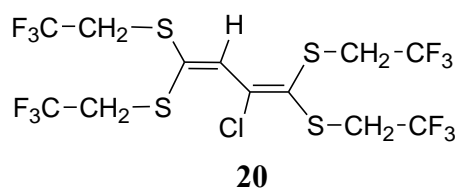
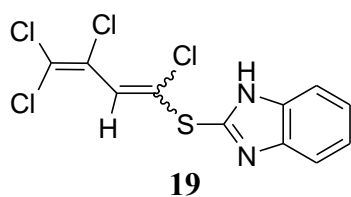
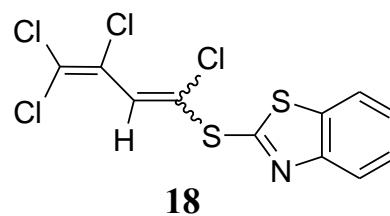
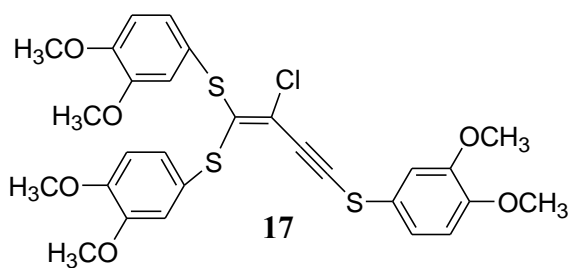
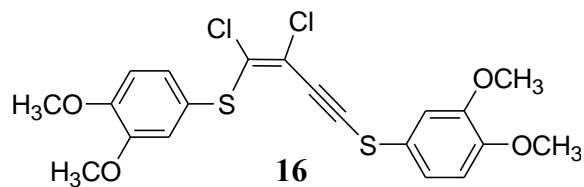
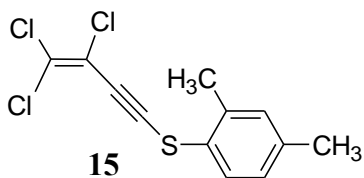
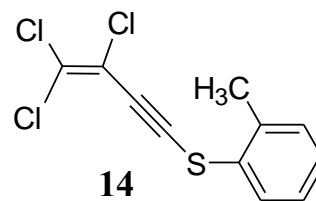
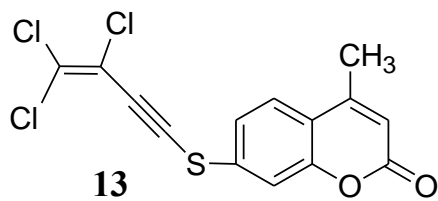
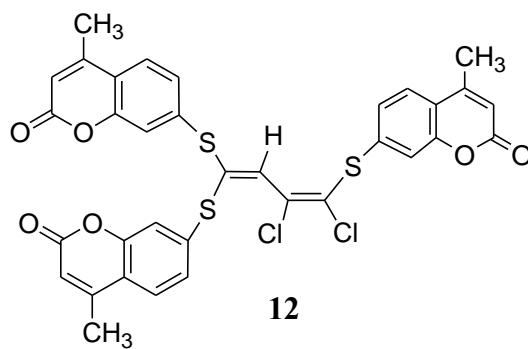
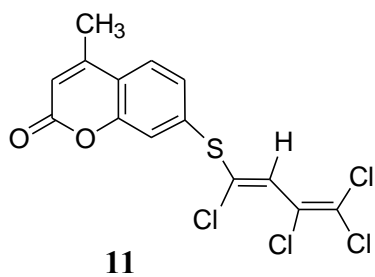
1,1,2-Triklor-4,4-(siklopentil-sülfanil)-1,3-butadien **(26)** bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda vinil protonu $\delta = 6.87$ ppm'de singlet gösterdi. Butenin yapısındaki 1,1,2,4-(siklopentil-sülfanil)-1-buten-3-in **(27)** bileşiğinin FTIR spektrumunda; $\text{C}\equiv\text{C}$ üçlü bağına ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 2150 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

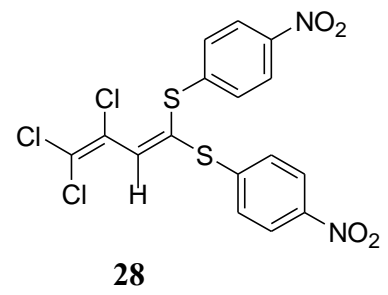
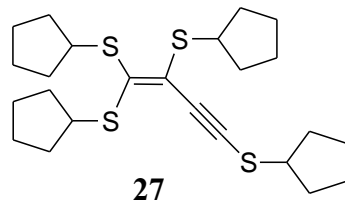
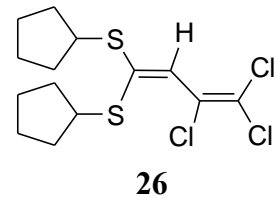
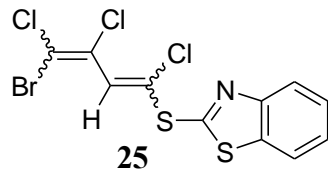
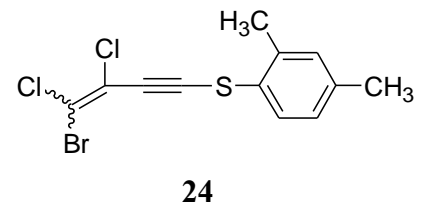
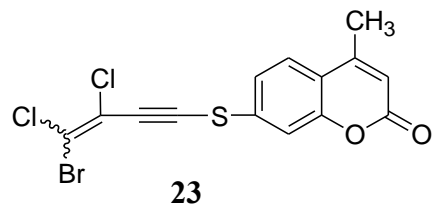
1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (**1**) ile 4-nitrotiyofenol'ün DMF'de trietil amin varlığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni 1,1,3-Triklor-4,4-(4-nitrofeniltiyo)-1,3-butadien (**28**) bileşiği sentezlendi. Bu bileşiğin IR (KBr) spektrumunda, Ar-NO₂'ye ait asimetrik ve simetrik gerilme bantları $\nu = 1519, 1341 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

Bu çalışmada sentezlenen yeni bileşiklerin literatür verileri doğrultusunda biyolojik aktivite özelliği göstereceği ve organik kimya literatürüne katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ :







KAYNAKLAR

1. 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.
2. ROEDİG, A.; İBİS, C., ZABY, G.; 1981, Reaktionen von Polychlor-1,3-butadienen und Polychlorbutenen mit Thiolaten, *Chem. Ber.*, 114, 684-698.
3. İBİS, C., SAYIL, C., 1994, Heterocyclic Compounds From Perhalo-2-Nitro-1,3-Butadienes And Dithiols, *Synth. Commun.*, 24, 2797.
4. ZHANG, H., SONG, Z., WANG, C., BRUNEAU, C., XI, 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
5. UEMURA, M., TAKAYAMA, Y., SATO, F., 2004, 6, 5001-5004
6. ROEDİG, A.; ZABY, G.; *Tetrahedron Lett.* 1977, 1771
7. İBİS, C., 1984, *Liebigs Ann. Chem.* 1873
8. İBİS, C., 1987, *Liebigs Ann. Chem.* 1009
9. İBİS, C., SAYIL, C., 1995, Reaktionen Von 2-Nitro-Polyhalodienen Mit S, S-, O, S- und N,S-Nukleophilen Zu 1,3-oxathiolan-, 1,3-Dithian- und Thioetherverbindungen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 106, 29.
10. LIUN, P., JEFFREY, LL., WEBB, A., ZHANG, Y., GOROFF, NS., 2004, Tetrabromobutatriene: Completing the Perhalocumulene Series, *Organic Letters.*, 6 (13), 2081-2083
11. KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1969, *Encyclopedia of Chemical Technology, Thiols*, 20, Interscience Publishers, a division of John WILEY & SONS., Inc., Newyork. 205-215
12. YOUNG, L., MAW, G.A., 1958, *The Metabolism of Sulfur Compounds*, John WILEY & SONS, Inc., NewYork.
13. CHALLENGER, F., GREN WOOD, D., 1949, Sulphur compounds of the genus Allium. Detection of n-propylthiol in the onion. The fission and methylation of diallyl disulphide in cultures of *Scopulariopsis brevicaulis*, *Biochem. J.*, 44, 87-90.
14. WARDELL, J.L., IN PATAI, S., 1974, *The Chemistry of the Thiol Group*, Wiley, 69-178.
15. Diamond Alkali Company (Erf. H. Bluestone), U.S. Patent 3021370 (13 Febr. 1962), *Chem. Abstr.* (1962, 57, 3293C)

16. KARYAKİM, A.A., PRESNOVA, G.V., RUBTSOVA, M.Y., EGOROV, A.M., 2002, *Anal Chem.*, 72, 3805
17. MAHMOOD, N., JHAUMEER-LAULOO, S., SAMPSON, J., HOUGHTON, P.J., 1998, *J.Pharm. Pharmacol.*, 50, 1339
18. 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
19. SPROLL, C., RUGE, W., ANDLAUER, C., GODELMANN, R., LACHENMEIER, D.W., 2008, HPLC analysis and safety assessment of coumarin in foods, *Food Chemistry*, 109, 462-469
20. MAKOTO, I., TAKASHI, S., SUAOCIIN, 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
21. CARPENTER, I., MCGARRY, E.C., SCHELMANN, F., 1970, *Tetrahedron Letters*, 3983
22. KOSTOVA, I., RALEVA, S., GENOVA, P., ARGIROVA, R., 2006, Structure-Activity Relationship of Synthetic Coumarins as HIV-1 Inhibitors, *Bioinorganic Chem. And Applications*, 68274, 1-9
23. DREXHAGE, K.H., 1973, *Dye Lasers*, Springer-Verlag, New York
24. ZIMMERMAN, M., YUREWICZ, E., PATEL, G., 1976, *G. Anal. Biochem*, 70, 258
25. GWYNNE, P., 2002, *Drug, Discovery Development*, 5, 50-55
26. FOYE, W.O, LO, J.R., 1972, Metal Binding Abilities of Antibacterial Heterocyclic Thiones, *J. Pharm. Scie.*, 61, 1209-1212
26. FOYE, W.O, LO, J.R., 1972, Metal Binding Abilities of Antibacterial Heterocyclic Thiones, *J. Pharm. Scie.*, 61, 1209-1212
27. MOHAN, R., AGARWAL, R., MISRA, V.S., 1985, Synthesis of some newer Quinazonyl-Oxadiazoles, Thisemicarbazides and Thiadizoles as Pharmacologically active agents. *Indian J. Chem*, 24B, 78-82
28. JENSEN, K.A., 1989, *The Early History of Organic Sulfur Chemistry*, Centaurus, 32 (3), 324-335
29. ÜN, R., 1984, *Organik Kimya*, İ.Ü. Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, 975-404-190-3

30. YEN, J. H., SIRINIVAS, V. R., SMITH, G.S; 2005, Thiochemicals: Mercaptans, Sulfides and Polysulfides, Encyclopedia of Chemical Processing, 10.1081/E-ECHP-120033979
31. SOLOMONS, T.W.G., FRYHLE, C.B., 2002, *Organik Kimya*, 7. Baskıdan Çeviri, John WILEY & Sons., Inc.U.S.A., 975-8431-87-0
32. 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
33. WARDELL, J.L., İN PATAİ S., 1974, The Chemistry of the Thiol Groups, WILEY, NY, (1), 211-215
34. SHOSTAKOVSKIİ, 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
35. VORONKOV, M.G., MARTYNOV, A.V., MIRSKOVA, A.N., 1986, *Sulfur Rep.*, 6, 77
36. KUMAR, P., PANDEY, R.K., HEGDE, V.R., 1999, *Synlett*, 1921
37. KANAGASABAPATHY, S., SUDALAI, A., BENICEWICZ, B.C., 2001, *Tetrahedron Lett.*, 42, 3791
38. ARJONA, O., MEDEL, R., ROJAS, J., COSTA, A.M., VILARRASA, J., 2003, *Tetrahedron Lett.*, 44, 6369
39. ANANIKOV, V.P., BELETSKAYA, I.P., 2004, *Org. Biomol. Chem.*, 2, 284
40. GASSMAN, P.G., GILBERT, D.P., COLE, S.M., 1977, *J. Org. Chem.*, 42, 3233
41. SHOSTAKOVSKII, M.F., TROFIMOV, B.A., ATAVIN, A.S., LAVROV, V.I., 1968, *Russ. Chem. Rev.* 37, 907
42. KIRPICHENKO, S.V., TOLSTIKOVA, L.L., SUSLOVA, E.N., VORONKOV, M.G., 1993, *Tetrahedron Lett.*, 34, 3889
43. KORNBLUM, N., QIDMER, J., 1978, *Am. Chem. Soc.* , 100, 7086
44. YİN. J., N., PİDGEON, C., 1997, *Tetrahedron Letters* , 38, 5953
45. WEBER, W.P., GOKEL, G.W., 1977, *Phase transfer catalysis in Organic Synthesis*, Springer, NY, 221-233
46. ROEDİG, A., İBİS, C., ZABY, G., 1981, Reaktionen von Polychlor-1,3-butadienen und Polychlorbutenen mit Thiolaten, *Chem. Ber.*, 114, 684-698

47. ROEDIG, A., ZABY, G., SCHARF, W., 1977, Tetrakisthiobutatriene aus Perchlorbutenin und Thiolaten, *Chem. Ber.*, 110, 1484-1491
48. ROEDIG, A., ZABY, G., 1979, Pentakis(organylthio)-1,3-butadiene aus Perchlorbutenin und Tetrakis(organylthio)butatrienen oder -butenin mit Thiolen und Thiolaten, *Liebigs Ann. Chem.*, 1614-1625
49. ROEDIG, A., ZABY, G., 1979, Tetrakis(organylthio)butenine aus Perchlorbutenin und Tetrakis(organylthio)butatrienen mit Thiolaten, *Liebigs Ann. Chem.*, 1606-1613
50. ROEDIG, A., ZABY, G., 1980, Reaktionen von Poly(organylthio)butenin und -butatrienen mit Elektrophilen, *Chem. Ber.*, 113, 3342-3351
51. İBİS, C., BAL, T., 2002, Neue Thiosubstituierte butadien- und buteninverbindungen aus hexachlorbutenen und thiolen, *Phosphorus, Sulphur and Silicone*, 178, 431-438
52. İBİS, C., GÜRÜN, Ç., 1992, Reaktionen von perchlorbutadien mit dithiolen, *Phosphorus, Sulphur and Silicone*, 72, 225-228
53. İBİS, C., SAYIL, Ç., 1994, Von 1,3-D,-H-Tetrachlorbutadien und 2H-pentachlorbutadien dargestellte neue thiosubstituierte butadiene, *Phosphorus, Sulphur and Silicone*, 86, 55-59
54. İBİS, C., GÜRÜN, Ç., 1993, Reaktionen von hexachlorbuten mit dithiolen, *Phosphorus, Sulphur and Silicone*, 83, 119-123
55. BLOCK, E., TRIES, F., HE, C., GUO, C., THIRUVAZHI, M., TOSCANO, P.J., 2003, Perthio- and Perselen-1,3-butadienes, -but-1-ene-3-yne, and -[3]-cumulenes: One-step syntheses from 1,dilithio-1,3-butadiyne, *Organic Letters*, 5, 1325-1327
56. İBİS, C., YILMAZ, N., 2004, The novel macrocyclic and linear-chain Thioethers from perchlorobutadiene and dithiolen, *Phosphorus, Sulphur and Silicone*, 179, 2543-2548
57. 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
58. TÜZÜN, C., 2005, *Organik Kimya*, 9. Baskı, Palme Yayıncılık, 975-7477-19-2
59. GRİBBLE, G.W., 1998, Naturally Occurring Organohalogen Compounds, *Acc. Chem. Res.* **31** (3): 141-152.
60. KABERDIN, R. V., POTKIN, V. I., ZAPOL'SKII, V. A., 1999, Synthesis and reactions of mixed halogeno-1,3-dienes, *Russian chemical reviews*, 68 (9) 765-779.
61. PATERNO, O., 1906, *Chem. Ber.*, 7, 81

62. FRANK, C.E., BLACKHAM, A.U.; 1950, Free-Radical Initiated Dimerizations, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3283
63. OL'DEKOP, Y.A., KABERDIN, R.V., POTKIN, V.I., 1986, *Zh.Org.Khim.*, 22 (7), 1389.
64. THE MERCK CHEMICAL DATABASE, 1997, Material Safety Data Sheet, http://notes.ump.edu.my/fkksa/FKKSa/Archive/Technical%20Unit/Warehouse%20Unit/Chemical/MSDS/MERCK_EN/8414/841428.pdf, [Ziyaret Tarihi : 06 Mayıs 2008]
65. CASLEY-SMITH, J. R., 1986, *J.B. Lippincott Company*, Sydney, 181.
66. NAIK, R., KUMAR, H.N.H., HOSAMANI, K.M., MAHADEVAN, K.M., 2009, Studies on the synthesis and fluorescent properties of long-chained 2-(5-alkyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-3H-benzo[f]chromen-3-ones, *Arkivoc*, 11-19
67. O'KENNEDY, R., THORNES, R.D., 1997, Coumarins: Biology, applications and mode of action, *John Wiley and Sons Ltd.*, 1-53
68. SETHNA, S.M., SHAH, N.M.; 1945, "The Chemistry of Coumarins", *Chem. Rev.*, 36, 1-62
69. KOLTIN, Y., 1990, *Annu Rep Med Chem*, 25, 141
70. BUCHEL, K.H., DRABER, W., REGEL, E., PLEMPPEL, M., 1972, *Arzneim-Forsch*, 22, 1260
71. FROMTLING, R.A., 1988, *Clin. Microbiol Rev*, 1, 187
72. PEACH, M.E., Preparation of some organotin compounds containing methylthio, phenylthio, and pentafluoro-phenylthio groups, 1968, *Canadian Journal of Chemistry*, 46, 211-215
73. PEACH, M.E., SPINNEY, H.G., 1971, Preparation and properties of some Non-Metallic derivatives of Pentafluorothiophenol, *Canadian Journal of Chemistry*, 49, 644-648
74. ARROYO, M., BERNES, S., CALIXO, N., GOMEZ, C., 2006, Synthesis of fluorinated trithioether compounds X-ray structures of 1,3,5-(CH₂SR_f)₃-2,4,6(CH₃)₃C₆, R_f=C₆F₅, 4-HC₆F₄, or 2-FC₆H₄, *Journal of Fluorine Chemistry*, 127, 22-28
75. SHAIKH, T.A., BAKUS II., R.C., PARKIN, S., ATWOOD, D.A., 2006, Structural characteristics of 2-halo-1,3,2-dithiarsenic compounds and tris-(pentafluorophenylthio)-arsen, *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, 1825-1833

76. ROLEIRA, F.M.F., BORGER, F., ANDRADE, L.C.R., PAIXAO, J.A., ALMEIDA, M.J.M., CARVALHO, R.A., SILVA, E.J.T., 2009, Activation of hydrocinnamic acids with pentafluorophenol versus pentafluorothiophenol: Reactivity towards hexylamine, *Journal of Fluorine Chemistry*, 130, 169-174
77. LARGE-RADIX, S., BILLARD, T., LANGLOIS, B., 2003, Fluoride-assisted trifluoromethylation of aromatic thiones with (trifluoromethyl)trimethylsilane, *Journal of Fluorine Chem.*, (124), 147,149

ÖZGEÇMİŞ

29.09.1980 yılında İstanbul'da doğdum. 1998 yılında lise öğrenimimi Pertevniyal Lisesi'nde tamamladım. İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2002 yılında mezun oldum. 2005 yılında İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Programı Proses ve Reaktör Tasarımı kürsüsünde yüksek lisansımı tamamladım. 2004 yılından beri İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Ana Bilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak başladığım akademik çalışmalarına devam etmekteyim. Ayrıca İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvarı'nda HPLC, LC/MS ve GC/MS cihazlarını kullanmaktayım.

