



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DOYMAMIŞ GRUPLU HALOJENLİ BİLEŞİKLER VE
TİYOLLERDEN YENİ TİYOETERLERİN SENTEZİ**

Betül KUTLU

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman


Doç.Dr. Zeliha GÖKMEN

Mayıs, 2014

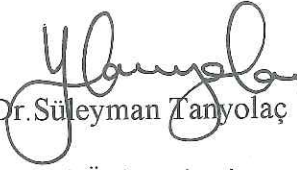
İSTANBUL

2601100357 Öğrenci numaralı Betül Kutlu tarafından hazırlanan bu çalışma, 14.05.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Tez Jürisi


Doç. Dr. Zeliha Gökmen

İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Bölümü
(Danışman)


Prof. Dr. Süleyman Tanyolaç

İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Bölümü


Prof. Dr. Zuhur Turgut

Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü


Prof. Dr. F. Serpil Göksel

İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Bölümü


Doç. Dr. M. Çigdem Sayıl

İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Kimya Bölümü

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 27526 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli danışman hocam Doç.Dr. Zeliha GÖKMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. Hakan BAHAR 'a, Arş. Gör. Dr. Funda Özkök'e, ayrıca yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ve beni dünyaya getirip bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi tüm olanakları ile her zaman arkamda duran, tez çalışmalarım boyunca sabır ve desteğini esirgemeyen çok kıymetli annem Nimet KUTLU'ya, babam Kadir KUTLU'ya ve kardeşim Onur KUTLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, tez çalışmasını maddi bakımdan destekleyen İ.Ü Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne teşekkür ederim.

Mayıs, 2014

Betül KUTLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1. HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLER	2
2.1.1.Halojenli Organik Bileşikler Hakkında Genel Bilgiler.....	2
2.1.2. Halojenli Organik Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri.....	2
2.1.3. Halojenli Organik Bileşiklerin Kullanım Alanları.....	3
2.2. 1,3-BUTADİENLER	4
2.2.1 Giriş.....	4
2.2.2. 1,3-Butadien'in Yapısı ve Geometrisi	5
2.2.3. 1,3-Butadien'in Bazı Sentez Yöntemleri	7
2.2.4. 1,3-Butadien'in Bazı Reaksiyonları.....	7
2.2.4.1. Katılma reaksiyonları.....	8
2.2.4.2. Diels-Alder reaksiyonları.....	9
2.3. KÜKÜRT ATOMU VE TİYOLLER	10
2.3.1. Genel Bilgiler.....	10
2.3.2. Kükürt Atomu Hakkında Genel Bilgiler.....	11
2.3.3. Tiyoller Hakkında Genel Bilgiler	14
2.3.4. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	14
2.3.5. Tiyollerin Reaksiyonları	16
2.3.6. Tiyollerin Kullanım Alanları	20
2.4. TİYOETERLER	21
2.4.1. Tiyoeterler Hakkında Genel Bilgiler	21

2.4.2. Tiyoeeterlerin Genel Sentez Yöntemleri	22
2.4.3. Tiyoeeterlerin Reaksiyonları	26
2.5. DİSÜLFİTLER	28
2.5.1. Disülfidler (Dialkil Disülfürler) Hakkında Genel Bilgiler.....	28
2.5.2. Disülfidler Genel Sentez Yöntemleri.....	29
2.5.3. Disülfidler Reaksiyonları	30
2.5.4. Sülfidler, Disülfidler ve Polisülfidler Kullanım Alanları	31
2.6. DENEMELERDE KULLANILAN BAZI ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	31
2.6.1. Heksaklor-1,3-bütadien.....	31
2.6.1.1. Heksaklor-1,3-butadien'in Endüstriyel Eldesi.....	32
2.6.1.2. Heksaklor-1,3-butadien'in Reaksiyonları	32
3. MALZEME VE YÖNTEM	34
3.1. YENİ S- SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİN SENTEZİ	34
3.1.1. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (1) ile 2-Merkaptoetanol'ün Reaksiyonu	34
3.1.2. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (1) ile 4-Merkapto-1-bütanol'ün Reaksiyonu	36
3.1.3. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (1) ile 6-Merkapto-1-hekzanol'ün Reaksiyonu	40
3.1.4. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-hidroksietiltiy)-1,3-bütadien (2) Klorlama Reaksiyonu	46
3.1.5. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-Hidroksibütiltiy)-1,3-bütadien (4) Klorlama Reaksiyonu	47
3.1.6. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-hidroksiheksiltiy)-1,3-bütadien (5) Klorlama Reaksiyonu	49
3.1.7. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloretiltiy)-1,3-bütadien (7) ile Etantiyol'ün Reaksiyonu	51
3.1.8. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloretiltiy)-1,3-bütadien (7) ile Propantiyol 'ün Reaksiyonu	53
3.1.9. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloretiltiy)-1,3-bütadien (7) ile Bütantiyol 'ün Reaksiyonu	55
3.1.10. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-klorobütiltiy)-1,3-bütadien (8) ile 2- Merkaptoetanol'ün Reaksiyonu	57
3.1.11. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-klorobütiltiy)-1,3-bütadien (8) ile Propantiyol 'ün Reaksiyonu.....	59
3.1.12. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-kloroheksiltiy)-1,3-bütadien (9) ile 2- Merkaptoetanol'ün Reaksiyonu	61

3.1.13. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-kloroheksiltiyo)-1,3-bütadien (9) ile Propantiyol 'ün Reaksiyonu.....	63
3.1.14. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (1) ile 2,3,5,6-Tetraflortiyofenol'ün NaOH varlığında Etanoldeki Reaksiyonu	65
3.1.15. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien (1) ile 2,3,5,6-Tetraflortiyofenol'ün Trietilamin varlığında DMF' deki Reaksiyonu	66
3.1.16. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien (1) ile 2,4-Diflortiyofenol'ün Reaksiyonu	74
4. BULGULAR	77
4.1. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER	77
4.2. ÇALIŞMA METODU	77
4.2.1. Sentez Metodu 1	77
4.2.2. Sentez Metodu 2	78
4.2.3. Sentez Metodu 3	78
4.3. DENEMELER	78
4.3.1. Deneme 1: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-hidroksietiltiyo)-1,3-bütadien (2) ve 1,4-Bis(2-hidroksietiltiyo)-1,2,3,4-tetaklor-1,3-bütadien (3).....	78
4.3.2. Deneme 2: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-hidroksibütültiyo)-1,3-bütadien (4)	79
4.3.3. Deneme 3: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-hidroksiheksiltiyo)-1,3-bütadien (5) ve 1,4-Bis(6-hidroksiheksiltiyo)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-bütadien (6)	79
4.3.4. Deneme 4: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloretiltiyo)-1,3-bütadien (7)	80
4.3.5. Deneme 5: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-klorbütültiyo)-1,3-bütadien (8).....	80
4.3.6. Deneme 6: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-klorheksiltiyo)-1,3-bütadien (9)	80
4.3.7. Deneme 7: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-(etiltiltiyo)etiltiltiyo)-1,3-bütadien (10)	81
4.3.8. Deneme 8: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-(propiltiyo)etiltiltiyo)-1,3-bütadien (11) .	81
4.3.9. Deneme 9: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-(bütültiyo)etiltiltiyo)-1,3-bütadien (12) ...	82
4.3.10. Deneme 10: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-(hidroksietiltiyo)bütültiyo)-1,3- bütadien (13)	82
4.3.11. Deneme 11: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-(propiltiyo)bütültiyo)-1,3-bütadien (14)	82
4.3.12. Deneme 12: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-(hidroksietiltiyo)heksiltiyo)-1,3- bütadien (15)	83
4.3.13. Deneme 13: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-(propiltiyo)heksiltiyo)-1,3-bütadien (16)	83
4.3.14. Deneme 14: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2,3,5,6-tetraflorfeniltiyo)-1,3- bütadien (17)	84

4.3.15. Deneme 14: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2,3,5,6-tetraflorfeniltiyo)-1,3-bütadien (17) ve 1,4-Bis(2,3,5,6-tetraflortiyofenil)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-bütadien (18)	84
4.3.15. Deneme 14: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2,4-diflorfeniltiyo)-1,3-bütadien (19) .	85
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	86
6. BAŞLANGIÇ MADDESİ VE SENTEZLENEN MADDELERİN TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU.....	91
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ.....	99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: 1,3-Butadien'in elektron delokalize sistemi.	6
Şekil 2.2: <i>s-trans</i> -1,3-butadien'in yapısının şematik olarak gösterimi.	6
Şekil 3.1: 2 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	35
Şekil 3.2: 3 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	36
Şekil 3.3: 4 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	37
Şekil 3.4: 4 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	38
Şekil 3.5: 4 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).	39
Şekil 3.6: 4 Bileşiğinin ESI modundaki Full MS Spektrumu.	40
Şekil 3.7: 5 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	41
Şekil 3.8: 5 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	42
Şekil 3.9: 5 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).	43
Şekil 3.10: 5 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.	44
Şekil 3.11: 6 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	45
Şekil 3.12: 6 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	46
Şekil 3.13: 8 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	48
Şekil 3.14: 8 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	49
Şekil 3.15: 9 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	50
Şekil 3.16: 9 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	51
Şekil 3.17: 10 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	52
Şekil 3.18: 10 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	53
Şekil 3.19: 11 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	54
Şekil 3.20: 11 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).	55
Şekil 3.21: 12 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	56

Şekil 3.22: 12 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	57
Şekil 3.23: 13 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	58
Şekil 3.24: 13 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	59
Şekil 3.25: 14 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	60
Şekil 3.26: 14 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	61
Şekil 3.27: 15 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	62
Şekil 3.28: 15 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	63
Şekil 3.29: 16 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	64
Şekil 3.30: 16 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	65
Şekil 3.31: 17 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	67
Şekil 3.32: 17 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	68
Şekil 3.33: 17 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	69
Şekil 3.34: 17 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.	70
Şekil 3.35: 18 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	71
Şekil 3.36: 18 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	72
Şekil 3.37: 17 ve 18 bileşiğinin karşılaştırmalı ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	73
Şekil 3.38: 18 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.	74
Şekil 3.39: 19 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	75
Şekil 3.40: 19 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	76

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri.....	13
Tablo 2.2: Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri.....	15
Tablo 2.3: Bazı tiyollerin ve alkollerin kaynama noktaları.....	15
Tablo 2.4: Sülfür-oksijen bileşiklerinin çeşitli oksidasyon basamakları.....	16
Tablo 2.5: Bazı tiyoeterlerin fiziksel özellikleri.....	22
Tablo 2.6: Bazı disüfitlerin fiziksel özellikleri.....	29

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOYMAMIŞ GRUPLU HALOJENLİ BİLEŞİKLER VE TİYOLLERDEN YENİ TİYOETERLERİN SENTEZİ

Betül KUTLU

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç.Dr. Zeliha GÖKMEN

Bu tez çalışmamızda öncelikle güçlü elektrofil olan polihalo-1,3-butadien bileşikleri ile güçlü nükleofil olan tiyollerin reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlar neticesinde mono-, di(tiyosüstitüe 1,3-butadien yapısına sahip uzun zincirli tiyoeter bileşikleri elde edilmiştir.

Yeni bileşiklerin sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak heksaklor-1,3-butadien (1) bileşiği kullanılmıştır. Başlangıç maddesi heksaklor-1,3-butadien (1) ile 2-merkaptolanol, 4-merkaptolanol ve 6-merkaptolanol'un etanolde sodyum hidroksit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-hidroksietiltiyosüstitüe)-1,3-butadien (2), 1,4-Bis(2-hidroksietiltiyosüstitüe)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-butadien (3) 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-hidroksibütültiyosüstitüe)-1,3-butadien (4), 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-hidroksiheksültiyosüstitüe)-1,3-butadien (5) ve 1,4-Bis(6-hidroksiheksültiyosüstitüe)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-butadien (6) bileşikleri elde edildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında sentezlenen 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-hidroksietiltiyosüstitüe)-1,3-butadien (2), 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-hidroksibütültiyosüstitüe)-1,3-butadien (4) ve 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-hidroksiheksültiyosüstitüe)-1,3-butadien (5) bileşiklerinin 85-90°C piridin varlığında tiyoniklorürle reaksiyonundan ilgili mono(thiosüstitüe) butadienil hidroksi türevleri klorürlerine dönüştürülerek 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloroetiltiyosüstitüe)-1,3-butadien (7) ve yeni 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-klorobütültiyosüstitüe)-1,3-butadien (8) ve 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-kloroheksültiyosüstitüe)-1,3-butadien (9) bileşikleri kazanılmıştır.

Çalışmanın devamında sentezlenen yeni (7), (8) ve (9) nolu bileşikler başlangıç maddesi olarak kullanılarak bu bileşiklerin bazı tiyoller ile reaksiyonlarından yeni mono(tiyosübstitüe 1,3-butadien yapısına sahip uzun zincirli tiyoeter bileşikleri sentezlenmiştir.

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloroetiltiltiyo)-1,3-bütadien (7) bileşiğinin Etantiyol, Propantiyol ve Bütantiyol ile; 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-klorobutiltiltiyo)-1,3-butadien (8) bileşiğinin 2-merkaptolanol ve Propantiyol ile; ve 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-klorohekziltiyo)-1,3-bütadien (9) bileşiğinin 2-merkaptolanol ve Propantiyol ile oda sıcaklığında Etanolde NaOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan sırasıyla, yeni; 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-(etiltiltiyo)etiltiltiyo)-1,3-butadien (10), 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-(propiltiyo)etiltiltiyo)-1,3-bütadien (11) ve 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-(bütiltiltiyo)etiltiltiyo)-1,3-bütadien (12); 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-(hidroksietiltiltiyo)bütiltiltiyo)-1,3-bütadien (13) ve 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-(propiltiyo)bütiltiltiyo)-1,3-bütadien (14); ve 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-(hidroksietiltiltiyo)hekziltiyo)-1,3-bütadien (15), 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-(propiltiyo)hekziltiyo)-1,3-bütadien (16) bileşikleri sentezlendi.

Ayrıca başlangıç maddesi heksaklor-1,3-butadien (1) bileşiğinin 2,3,5,6-tetraflorfenilmerkaptan ve 2,4-diflortiyofenol ile Etanolde, NaOH varlığında ve DMF’de trietilamin varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarından mono- ve bis(tiyosübstitüe 1,3-butadien yapısında yeni tiyoeter; 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3-bütadien (17), 1,4-Bis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-bütadien (18) ve 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2,4-diflorofeniltiyo)-1,3-bütadien (19) bileşikleri kazanılmıştır.

Elde edilen 16 adet yeni bileşik kromatografik metodlar ile saflaştırıldı. Yapıları mikroanaliz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS...v.b) aydınlatıldı.

Mayıs 2014, Tezin sayfa sayısı: 114.

Anahtar kelimeler: Heksakloro-1,3-bütadien; mono- ve di(sübstitüe)-tiyoeterler; uzun zincirli sülfidler; merkaptanlar(tiyoller); organik sentez

SUMMARY

M.Sc.THESIS

THE SYNTHESIS OF NOVEL THIOETHERS FROM UNSATURATED HALOGENATED COMPOUNDS AND THIOLS

Betül KUTLU

Istanbul University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof.Dr. Zeliha GOKMEN

In this thesis, reactions between strong electrophilic polyhalo-1,3-butadiene compounds and strong nucleophilic thiols are investigated. According to results of this reactions, long chain thioether compounds were obtained which has mono-,bis(thio)substitue-1,3-butadienes structure. Hexachloro-1,3-butadiene (**1**) was used as the starting material in new compounds syhthesis.

1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(2-hydroxyethylthio)-1,3-butadiene (**2**), 1,4-Bis(2-hydroxyethylthio)-1,2,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**3**) 1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(4-hydroxybutylthio)-1,3-butadiene (**4**), 1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(6-hydroxyhexylthio)-1,3-butadiene (**5**) and 1,4-Bis(6-hydroxyhexylthio)-1,2,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**6**) compounds were synthesized in the presence of sodium hydroxide in ethanol. In accordance with the reaction of starting material hexachloro-1,3-butadiene (**1**) with 2-mercaptoethanol, 4-mercapto-1-butanol and 6-mercapto-1-hexanol.

Second step of investigation, 1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(2-chloroethylthio)-1,3-butadiene (**7**) and new 1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(4-chlorobutylthio)-1,3-butadiene (**8**) and 1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(6-chlorohexylthio)-1,3-butadiene (**9**) compounds were synthesized with reaction of thionyl chloride by interchanging relevant mono(thio)süstitueted butadienyl hydroxy deviations chloride in the presence of 85-90°C pyridine.

Afterwards of investigation, new mono(thio)substitue 1,3-butadiene thioether compounds that has long chain thioether structure were synthesized with reactions of some thiols by using as a starting material of synthesized (7), (8) and (9) compounds ; 1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(2-(ethylthio)ethylthio)-1,3-butadiene (10), 1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(2-(propylthio)ethylthio)-1,3-butadiene (11) and 1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(2-(butylthio)ethylthio)-1,3-butadiene (12) compounds were synthesized at reaction of Ethanethiol, propanethiol and butanethiol with compound (7), respectively ; also 1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(4-(hydroxy-ethylthio)buthylthio)-1,3-butadiene (13), 1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(4-(propylthio)-butylthio)-1,3-butadiene (14) compounds were synthesized at reaction of 2-mercaptoethanole and propanethiol with compound (8), respectively; also 1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(6-(hydroxyethyl-thio)hexylthio)-1,3-butadiene (15) and 1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(6-(propylthio)-hexylthio)-1,3-butadiene (16) compounds were synthesized at reaction of with 2-mercaptoethanole and propanethiol with compound (9) in the presence of sodium hydroxide in ethanol.

Nevertheless, in the structure of mono- and bis(thio)substituted-1,3-butadiene, new thioethers (1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)-1,3-butadiene (17), 1,4-bis(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)-1,2,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (18) and 1,2,3,4,4-Pentachloro-1-(2,4-difluorophenylthio)-1,3-butadiene were synthesized in practiced reactions of hexachloro-1,3-butadiene (1) compound in ethanol with 2,3,5,6-tetrafluoro-phenylmercaptane and 2,4-difluorothiophenol in the presence of NaOH and triethylamine in DMF. These 16 new compounds were refined with chromatographic methods. Structures of the products were characterized by microanalysis and spectroscopic methods (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS...etc.) .

May 2014, Page count of thesis : 114.

Key words: Hexachloro-1,3-butadiene; mono- and di(substituted)thioethers; long chain sulfides; mercaptans(thiols); organic synthesis

1. GİRİŞ

Tiyollerin yapısında bulunan -SH grubu alkollerde bulunan -OH grubuna göre daha güçlü nükleofil olduğu için halojenli organik bileşiklerle kolayca reaksiyon verirler. Polihalojenli butadien yapısına sahip bileşiklerin biyolojik özellik (fungusit, herbisit, nematosit, insektisit) gösterdikleri bilinmektedir [1].

Polihalojenli butadien bileşikleri (heksaklor-1,3-butadien gibi) çok reaktif bileşiklerdir. Amin, alkol ve tiyol gibi bileşikler ile kolayca reaksiyona girebilirler ve reaksiyon şartlarına göre monoen, dien ve trien yapısında bileşikler oluştururlar [2].

Çalışmamızın ilk bölümünde; tiyoller, alkoller ve başlangıç maddemiz olan 1,1,2,3,4,4-heksaklor-1,3-bütadien ile ilgili literatür araştırması yapıp konular hakkında genel bilgiler derlenmiştir. Toplanan veriler değerlendirilerek çalışma yöntemi belirlenmiş ve sentezler için gerekli reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan organik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal bazı özelliklerine de kısaca yer verilmiştir.

Çalışmamızın ikinci bölümünde ise; 1,1,2,3,4,4-heksaklor-1,3-bütadien bileşiği ile tiyol bileşiklerinin, bazik ortamda verdiği reaksiyonlar incelenmiş ve bu reaksiyonlar sonucunda yeni tiyosüstitüe dien bileşikleri elde edilmiştir.

Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi ve TLC yöntemi kullanılarak saflaştırılmıştır. Saflaştırma sonucunda oluşan yapılar, mikro analiz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) aydınlatılmıştır.

Bu bilgiler ışığında sentezlediğimiz bu yeni bileşiklerin kimya endüstrisi alanında kendilerine pek çok kullanım alanı bulacaklarını ve yeni organik kimya çalışmalarına ışık tutacağını ummaktayız.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLER

2.1.1. Halojenli Organik Bileşikler Hakkında Genel Bilgiler

Karbon atomuna bağlı bir veya daha fazla halojen atomu bulunduran organik bileşiklere halojenli organik bileşikler denir. Halojenli organik bileşikler, alifatik ve aromatik halojenli bileşikler olmak üzere iki grupta toplanırlar [3]. Alifatik halojen bileşikleri de kendi aralarında primer ($R-CH_2-X$), sekonder (R_2CH-X) ve tersiyer (R_3C-X) olarak sınıflandırılabilir [4]. Flor, klor, brom ve iyot içeren halojenürlerin reaktiviteleri birbirinden farklıdır. Florlu halojenürlerin reaktivitesi diğer halojenürlere göre çok düşüktür. Bu durum ise atom çapı ve karbon-halojen bağının gücü ile ilgilidir.

2.1.2. Halojenli Organik Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri

Alkanlar ısı, ışık ve katalizör etkisi ile halojenlendirilebilirler [5].



Alkollerin HCl, HBr, HI, $ZnCl_2$, PI_3 , PBr_3 , PCl_5 , $SOCl_2$ ile reaksiyonu sonucu halojenli bileşiklerin eldesi ($R-X$) mümkündür [6].



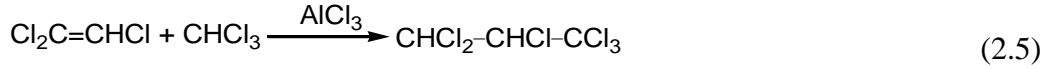
Organometalik bileşiklerin halojenler ile reaksiyonundan da halojenli bileşikler elde edilebilmektedirler [7].



Alkenlere hidrojen halojenür katılması ile alkil halojenürler elde edilebilirler. Reaksiyon kolaylığı $HI > HBr > HCl > HF$ sırasına göre azalır. En kolay hidrojen iyodür katılır, hidrojen florür ancak baskı altında ve katalizör etkisiyle katılabilir.



Halojenoalkanların halojenoalkenlere katılması ile de halojenli bileşikler elde edilebilmektedirler.

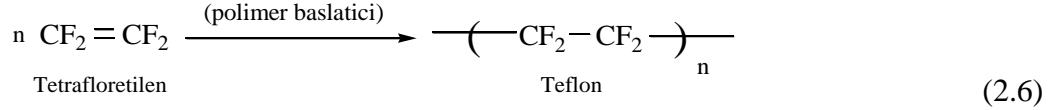


2.1.3. Halojenli Organik Bileşiklerin Kullanım Alanları

Halojenli organik bileşikler pek çok alanda kullanıma sahiptir. Sentetik reçine, ilaç, boyarmadde olarak yararlandığımız pek çok organik halojen bileşiği vardır. Örneğin; etil klorür ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) lokal anestezide, özellikle diş tedavisinde önemli narkotiktir, püskürtme ile soğuk anestezi için kullanılır [7]. Metilen klorür (CH_2Cl_2) de narkotik etkilidir, ilaç endüstrisinde şişe yıkamada temizleyici ajan olarak kullanılmaktadır. Kauçuk, metal ve tekstil sanayiinde de kullanılır. Kloroform (CHCl_3) çözücü olarak özellikle bazı maddeleri ekstrakte etmek için kullanılır. Tıpta uzun yıllar lokal anestetik olarak kullanılmıştır. Narkotik olarak kloroform, solunumu eterden daha az etkiler fakat toksik etkisi kalp ve karaciğer bozukluklarına neden olabilmektedir. Karbon tetraklorür (CCl_4) organik çözücü olarak kullanılır. Mum ve yağları iyi çözdüğünden dolayı kuru temizlemede kullanılır. Belirli bir narkotik etkisi vardır; fakat kronik zehirlenme sonucu karaciğer tahribatı oluşur. Bromoform (CHBr_3) eczacılıkta alkol ile karıştırılarak kullanılır. Süt ile birlikte kullanıldığında boğmaca öksürüğüne karşı etkilidir. İyodoform (CHI_3) sarı pul şeklindeki kristalleri ve karakteristik kokusu ile tanınır, antiseptik etkilidir. Halotan ($\text{F}_3\text{C-CHClBr}$) bayıltıcı etkilidir, ameliyat için narkoz olarak kullanılır. Bu bileşiklerin zehirleyici özellikleri ve çoğunun biyosferdeki kararlılığından dolayı kullanılmaları beraberinde çevresel ve sağlık sorunlarını da getirmektedir.

Polihaloalkenler, polimer sanayisinde büyük öneme sahiptirler. Hidrokarbonların polihalojen bileşikleri haşerata karşı olarak kullanılmaktadır. Hidrokarbonların polifluorlu bileşiklerinden, trifluorometan, trifluoroklorometan, tetrafluorometan gibi bileşikler “Freon” olarak tanınırlar. Bunlar saç spreyi, lavanta, boya, krema, diş macunu ve aerosol spreylere konarak musluk açıldığında içindeki maddelerin akmasını sağlar.

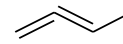
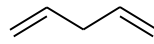
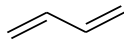
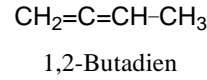
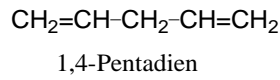
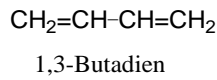
Ayrıca soğutucu sistemlerde de kullanılırlar. Tetrafluoroetilen, bir polimer başlatıcı ile polimerleştiğinde, politetrafluoretilen meydana gelir. Bunun özel adı teflondur ve plastik maddenin sentezinde kullanılır. Teflon kızartma tavalarının yüzeyini kaplamada ve daha başka birçok yerde kullanılan önemli bir malzemedir.



2.2. 1,3-BUTADİENLER

2.2.1 Giriş

Dienler iki tane C=C çifte bağı içeren basit alkenlerdir. Temelde alkenlerle aynı özelliklere sahiptirler. Dienler IUPAC sistemi tarafından alkenler ile aynı şekilde adlandırılırlar fakat, adlandırmada sonda -dien eki kullanılır ve çifte bağların pozisyonunu belirtmek için bu bağların numaraları ile belirtilir [8].



Dienler çifte bağların düzenlenmesine göre üç önemli sınıfa ayrılırlar:

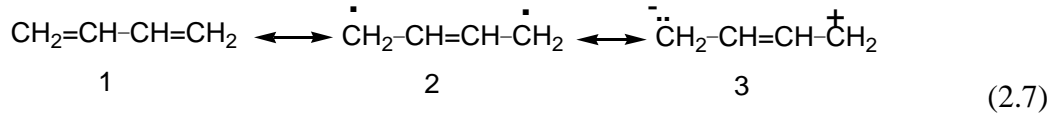
Konjuge Dienler: Konjuge sistemlerde tek ve çift bağlar ardarda bağlıdır. $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 1,3-butadien bileşiği konjuge dienlere örnek oluşturur.

İzole Dienler: İzole dienler çifte bağlarının arasında birden fazla doymuş karbon atomlarına sahiptir. $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ 1,4-Pentadien bileşiği, izole dienlere örnek oluşturur.

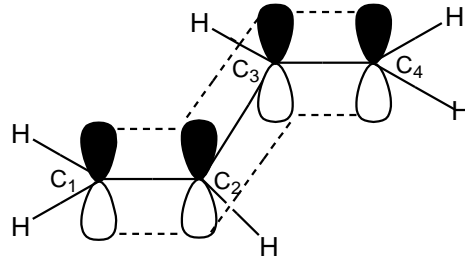
Kümüle Dienler: Çifte bağların komşu olduğu (ardı ardına) dienlerdir. Allenlerin çifte bağları kümüle yapıya örnek teşkil eder. Allen: $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ 1,2-butadien de bir kümüle dien bileşiğidir.

2.2.2. 1,3-Butadien'in Yapısı ve Geometrisi

Konjuge dienlerin en basit temsilcisi 1,3-bütadien'dir. Bu bileşik için Lewis kuralı içinde $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (2) formülü yazılabilirse de, bu bileşik hidrojenasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarında (1) formülüne ve halojen katılmasında da (3) formülüne sahipmiş gibi hareket eder. Bu durum gerçekte, bir rezonans varlığını akla getirir. 1,3-butadien'in üç rezonans yapısı denklem (2.7)'de gösterilmiştir. 1. Rezonans hali diğer ikisine nazaran daha az enerjili olup daha kararlı halde bulunmaktadır ve 'temel hal'e daha fazla katkı sağlamaktadır [9]. Bu bileşiğin gerçek hidrojenasyon ısı hesaplanandan 4 Kcal/mol kadar daha azdır ki, bu da rezonansın bir göstergesi olabilir.

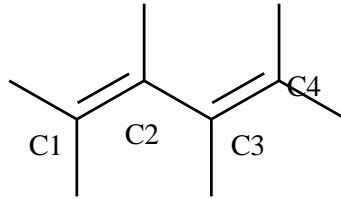


Bu bileşikte C_1-C_2 ve C_3-C_4 bağ uzunlukları 1.37 \AA olup etilendekinden (1.33 \AA) daha uzun ve C_2-C_3 bağ uzunluğu 1.47 \AA olup etandekinden (1.54 \AA) daha kısadır. Yani $\text{C}=\text{C}$ bağlarında bir ölçüde tek bağ karakteri ve $\text{C}-\text{C}$ bağında bir ölçüde çifte bağ karakteri vardır. Bu da rezonansın varlığı hakkında kuvvetli bir kanıttır. Gerçekten de 1,3-butadien belki en doğru olarak; $\text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2$ şeklinde gösterebileceğimiz bir rezonans hibrididir. Bu bileşikteki C atomları etilendekinin tamamen aynısıdır, yani bütün C atomları sp^2 orbitalleriyle birbirine bağlanmışlar ve öteki sp^2 orbitallerine de H atomları bağlanmıştır. Her C atomunun kullanılmamış p orbitallerinin birbirine paralel gelerek yandan girişimleri ile C zincirinin üstünü ve altını tamamen kaplayan bir π elektron bulutu oluşmuştur. Rezonansın nedeni bu elektron delokalizasyonudur [8].



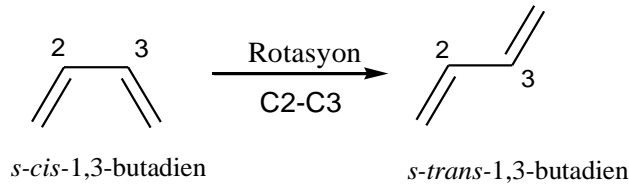
Şekil 2.1: 1,3-Butadien'in elektron delokalize sistemi.

Bunun içindir ki, bütün konjuge dienler 2-4 Kcal/mol rezonans enerjisine sahiptirler ve bu nedenle de en kararlı sistemlerdir.



Şekil 2.2: *s-trans*-1,3-butadien'in yapısının şematik olarak gösterimi.

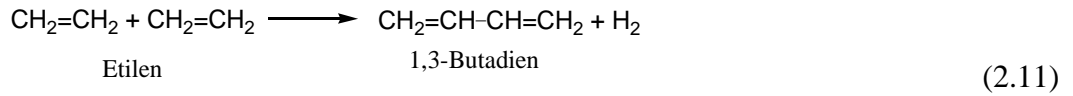
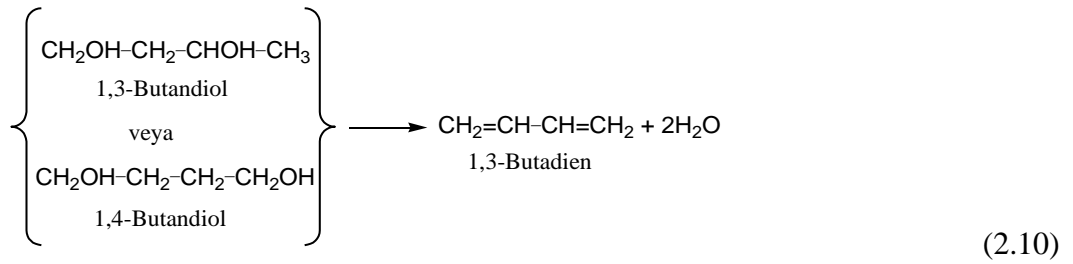
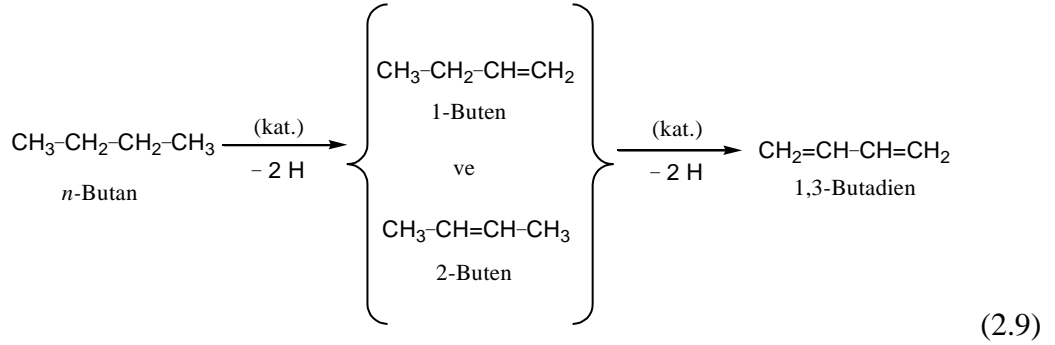
1,3-Bütadien'in yapısı çeşitli teorik metotlar kullanılarak geniş bir şekilde incelenmiştir. Bu molekül için, C-C tekli bağının dönmesi ile meydana gelen olası iki adet konformasyon mevcuttur ve bunlar '*cisoid*' ve '*transoid*' konformerler olarak tanımlanırlar. Siterik etki ve kalabalıklaşma nedeniyle *cisoid* konformerin enerjisi diğerinkinden 2.3 Kcal/mol daha fazladır ve bu nedenle bileşik moleküllerinin büyük çoğunluğu *transoid* konformasyona sahiptir. Deneysel bulgular da en kararlı konformasyonunun düzlemsel *s-trans* konformasyonu olduğunu göstermektedir ve oda sıcaklığında %99 oranında *s-trans* konformasyonu hakimdir [9]. Konjuge 1,3-butadien'in C2-C3 tekli bağ etrafındaki rotasyon sonucu oluşan *s-trans* konformasyonu denklem (2.8)'de gösterilmiştir.



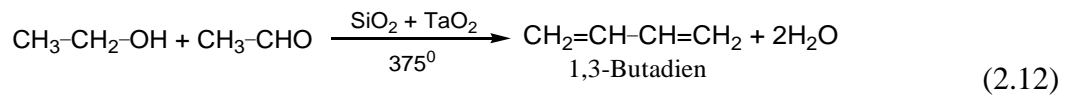
(2.8)

2.2.3. 1,3-Butadien'in Bazı Sentez Yöntemleri

Dienler genellikle basit alkenlerin elde edilmelerine benzer yöntemlerle elde edilirler. Sentetik kauçuk yapımı bakımından önemli bir bileşik olan 1,3-butadien, ABD'de *n*-butan'ın katalitik kraking'inden, Almanyada ise butandiol'lerin dehidrasyonundan ya da etilen'in kraking'inden elde edilir [9].



Önce Rusyada bulunup daha sonra ABD'de geliştirilmiş şekli ile kullanılan bir başka yöntem de etil alkol ve bunun oksidasyonundan ele geçen asetaldehitin 375°'de ve SiO₂ + TaO₂ katalizörü üzerindeki reaksiyonudur [9].

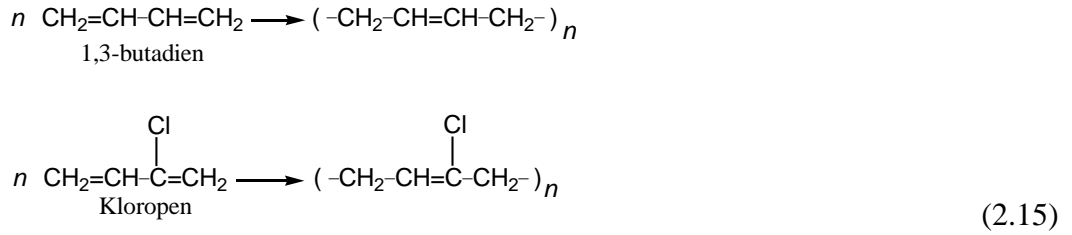


2.2.4. 1,3-Butadien'in Bazı Reaksiyonları

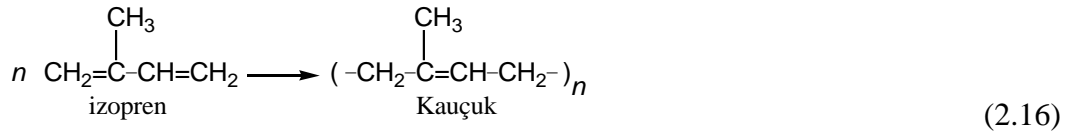
Konjuge dienlerin birçok reaksiyonu mevcuttur: Elektrofilik katılma, nükleofilik katılma, siklokatalma, fotoperisiklik reaksiyonlar, organometalik kompleks oluşturma, indirgenme reaksiyonu gibi [10].

serbest radikaller veya oksijen tarafından katalize edilir ve radikal mekanizması ile yürür ya da asitler veya bazlar tarafından katalize edilir ve iyonik mekanizma üzerinden yürür. Hepsi de zincir reaksiyonlarıdır [9].

1,3-butadien ve ‘kloropen’ adı ile bilinen 2-kloro-1,3-butadien bileşikleri katılma polimerizasyonu ile polimerleşerek yapay kauçuk olarak önemli olan ürünleri verirler.

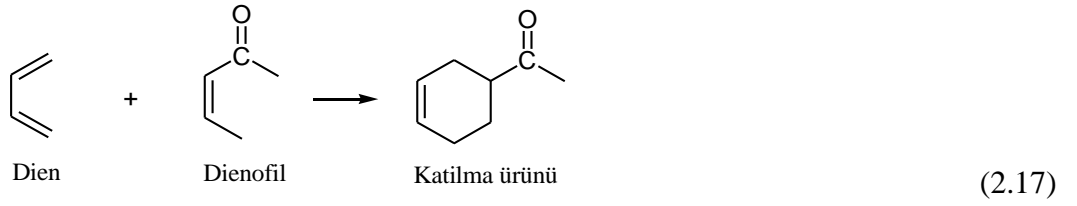


Doğal kauçuk, tropik bölgelerde yetişen bazı ağaç cinslerinin kabuğu kesildiği zaman akan ve ‘lateks’ adı ile bilinen likid içinde emülsiyon halinde bulunur ve buradan, seyreltik asitlerle muamele ile, elektroforez ile ya da tütsüleme ile çöktürülerek elde edilir. Doğal kauçuk, ‘izopren’ adı ile bilinen 2-metil-1,3-butadien’in 1,4-katılmasıyla oluşmuş bir polimeridir ve ısıtıldığında depolimerize olarak izopren verir [9].

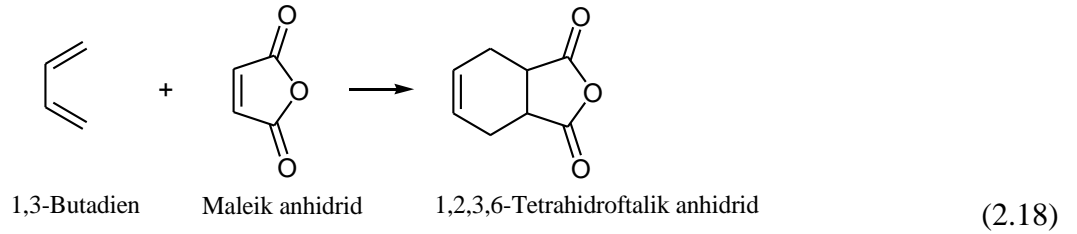


2.2.4.2. Diels-Alder reaksiyonları

Konjuge dienler, bir karbonil C=O veya nitril $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubu ile konjuge durumda bir C=C veya $\text{C}\equiv\text{C}$ bağı içeren bileşikler (α,β -doymamış bileşikler) ile önemli bir katılma reaksiyonu verirler ki, bu reaksiyon iki maddenin eylemsiz bir çözücüdeki çözeltilerinin karıştırılmasıyla ısı salınarak gerçekleşir. Bu reaksiyonda dien ile reaksiyon veren bileşik ‘dienofil’ ve oluşan bileşik ‘katılma ürünü’ olarak tanımlanır. Halka yapısı ara ürün içermez. Yüksek derecede regio- ve stereo- selektiflikten dolayı Diels-Alder reaksiyonları oldukça güçlüdür ve geniş çapta sentetik organik kimyada kullanılmaktadır. Dienler Diels-Alder reaksiyonlarında s-cis konformasyonunda reaksiyon verirler [9].



Dien rolünü herhangi bir konjuge dien, dienofil rolünü de başta maleik anhidrid olmak üzere, doymamış aldehytler, asitler, alkil vinil eterler oynayabilir. Bu nedenle de bir bileşikte konjuge dien sisteminin bulunup bulunmadığını anlamak için, bu bileşiğin maleik anhidrit ile bu reaksiyonu verip vermediğine bakılır. Örneğin:



Reaksiyon hem radikalik hem de iyonik reaksiyonların karakterini gösterdiğinden mekanizması kesin olarak bilinmemektedir.

2.3. KÜKÜRT ATOMU VE TİYOLLER

2.3.1. Genel Bilgiler

Kükürt evrende en yaygın bulunan yedinci element olarak ve yaşayan organizmalarda en yaygın görülen sekizinci bileşen olarak bilinmektedir. İndirgenmiş halde, yaşamın başlangıcından beri bulunan kükürt, oksijenden bir milyar yıl kadar önce ilkel yaşamı mümkün kılan en eski moleküller arasındadır. Mikroplardan insanlara kadar tüm canlı organizmaların büyümesi ve çoğalması için esas olan sülfür formu tüm canlı yapıların bütünüleyici parçasıdır [12].

Karbon, azot, oksijen ve fosforun yanı sıra kükürt de hava, su ve karasal çevre fazları arasındaki ara değişimler ile oluşan mükemmel biyokimyasal dönüşümler için temel bir elementtir. Kükürtün birincil kaynağı yer kabuğunda bulunan sülfidlerdir. Bunlar, iklimsel yöntemlerle ve kükürtü organik moleküllere katan mikroorganizmalar tarafından inorganik sülfata dönüştürülür. Kendi içine dönük ekosistemler, bazı mikroorganizmalarca sülfidin sülfata okside olduğu ve sonra başka mikroorganizmalarca

da tekrar sülfite indirgendiği durumlarda bulunur. İlginç bir şekilde, son zamanlarda jüpiterin bir bölümü olan europa da geniş sülfirik asit yağınları bulundu. Hem bitkiler hem de mikroplar sülfatı tiyol seviyesine indirgeyebilirler, aynı sistein ve metiyonin amino asitlerinde olduğu gibi. Bu yöntemler insanlar dahil daha gelişmiş türlerde eksiktir ve genel olarak iki değerlikli (divalent) sülfür, daha yüksek oksidasyon basamaklarına sahip olan bileşiklere hatta sülfata kadar bile dönüştürülürler [13].

Ne yazık ki, sülfürün önemi araştırma açısından diğer başlıca elementlerin öneminin anlaşıldığı kadar ilgi görmedi. Sonuç olarak, sülfür bileşiklerini içeren reaksiyon mekanizmaları ve kinetik çalışmalarında son 20 yılda sadece çok küçük ilerlemeler kaydedildi. Bu durum çok şaşırtıcı değildir çünkü, tarihe geçmiş sülfür kimyasının organik ve inorganik tarafı arasında sabit bir fark vardır ki bu durum sülfür araştırmalarının gelişmesini engellemektedir. Bu bileşiklerin geneli organik olduğu halde, bunların çok sayıdaki oksidasyon ürünleri genellikle organik değildir. Bu iki sıralı düzensiz yaklaşım, özellikle reaksiyon dinamiğine olan önemi ile; tarımsal kimya ve besin kimyası, biyokimya ve ilaç kimyası, çevresel sorunlar ve gezegensel bilim açısından çok büyük öneme sahip olan bu elemente dair ilerdeki çalışmalara olan hevesi kırmıştır.

Sülfür kimyasının mekanistik çalışmaları genellikle otokataliz, otoksidasyon, serbest radikal mekanizmaları, polimerizasyonlar ve çeşitli stokiometrilere açısından oldukça karmaşıktır [14]. Fakat sülfür kimyası ile ilgili en ilginç zorluklardan birisi; sülfürün, olası oksidasyon basamakları için geniş bir alan farzetme kabiliyetidir.

2.3.2. Kükürt Atomu Hakkında Genel Bilgiler

Kükürt; atom numarası 16, atom ağırlığı 32,064 olan, -2, +4 ve +6 değerliklerini alabilen, "S" sembolü ile gösterilen, limon sarısı renginde bulunan yalın katı bir ametaldir.

Saf kükürt tatsız ve kokusuzdur. Karbon disülfürde ve karbon tetraklorürde çözünür, fakat suda çözünmez. Elementin erime noktası 119°C, kaynama noktası ise 444,6°C'dir. Kükürt havada 261°C'de hemen yanabilir. Isı ve elektrik iletkenliği zayıftır.

Kükürdün yoğunluğu $2,07 \text{ g/cm}^3$ 'tür.

Kükürt doğada oldukça yaygın bulunan bir elementtir. Yerkürenin %0,06'sını oluşturur. Tabiatta saf ya da filizler halinde bulunur. Doğal halde bulunduğu yerler çoğunlukla eski yanardağlar çevresidir. Özellikle 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 metallerle birleşmiş olarak görülür; demir, bakır, kurşun ve çinko sülfürler, bu metallerin en önemli cevherleridir. Madenlerle karışık olarak sülfür (pirit, galen) veya sülfat halinde (jips), bazı doğal gazlarda (Lacq gazı) ise kükürtlü hidrojen halinde bulunur. Taşkömüründen ve petrolden de kükürt çıkartılır.

Kükürt, antikçağda bilinen dokuz yalın cisimden biriydi. Kükürdün kimyasal bir element olduğu 1777'de Lavoisier tarafından ortaya atılmış olup, 1810'a doğru Gay Lussac ile Thenard tarafından deneysel olarak doğrulanmıştır. Sıcak suya bir parça kükürt atıldığında hafif çatırtılar çıkar. Isıtıldığında $115-120^\circ\text{C}$ dolayında eriyerek açık sarı bir sıvı verir. Bu sıvı daha yüksek sıcaklıkta ağıdalı bir kıvama erişerek esmerleşir. 220°C 'ye doğru kararır ve akışkanlığını yitirir. Daha sonra akışkanlığını yeniden kazanmasına karşın rengini korur. Suda çözünmemesine karşın benzende hafifçe çözünür ama en önemli çözücüsü karbon sülfürdür.

Kükürt, periyodik tabloda oksijenin altında bulunmaktadır. Periyodik tabloda aynı grupta (6A grubu) bulduklarından elektronik konfigürasyonları birbirine benzemektedir. Böylece kükürt, oksijenin bulunduğu pek çok moleküle analog olan bileşikler oluşturabilir. Oksijen içeren bileşiklerin kükürt analoglarında “ tiyo” ön eki kullanılır.

Kükürt ve oksijen arasında benzer kimyalar bulunmasına karşın, bazı temel farklılıklar da bulunmaktadır:

1) Genel olarak kükürt, molekül halinde iken sekiz-atomik siklik molekül (siklo octa-S) S_8 olarak bulunur, fakat bu özellik oksijende bulunmaz.

- 2) Kükürdün karbon (C-S) ya da hidrojen ile yaptığı (S-H) bağın bağ enerjisi, oksijenin karbon (C-O) ya da hidrojen ile yaptığı (O-H) bağın bağ enerjisinden daha düşüktür.
- 3) Tiyollerde kükürt atomunun etrafındaki bağ açıları, oksijen analogu olan alkollerde yer alan oksijen atomunun etrafındaki bağ açılarından daha küçüktür. Bu durum bizi kükürt atomunun bağ orbitallerinin, oksijen atomunun bağ orbitallerinden daha fazla p karakteri gösterdiği sonucuna götürmektedir.
- 4) O=O bağ kuvveti, S=S bağ kuvvetinden daha güçlüdür.
- 5) S-S tek bağı, O-O tek bağına göre iki kat daha güçlüdür.
- 6) Sülfür ($e^-n=2,58$), oksijenden ($e^-n=3,44$) daha az elektronegatifdir. Bunun sonucunda alkollerdeki O-H bağı tiyollerdeki S-H bağından daha polardır. Böylece; tiyoller alkollere göre daha az suda çözünebilme yeteneği gösterirler ve benzer molekül ağırlığına sahip alkollerden daha düşük kaynama noktasına sahiptirler.

Tablo 2.1: Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri.

IUPAC Adı	Formülü	Suda çözünebilme (g/100ml su)	K.N.(°C)
Metantiyol	CH ₃ SH	2.4	6
Etantiyol	CH ₃ CH ₂ SH	0.68	37
Propan-1-tiyol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	Çok az çözünebilme	67.5
Butan-1-tiyol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SH	0.06	98

Kükürdün birçok kullanım alanı vardır. Doğada çeşitli bileşikler halinde bulunan kükürt, hafif laksatif olarak kullanılır. Dıştan sürüldüğü zaman (losyonlar, merhemler) asalakları öldürücü, seboreyi giderici ve keratin eritici nitelikler gösterir. Pek çok maddenin moleküllerinde bir ya da birçok kükürt atomu bulunur. Kükürdün varlığı bu maddelere bakteri öldürücü özellikler kazandırır. Ham kükürdün büyük bölümü, kükürt dioksit gazı, sülfürik asit, karbon sülfür, tiyosülfat vb. üretiminde kullanılır. Arı kükürt, kara barut ve havai fişeklerin bileşimine girer. Kükürttten ayrıca kibrit yapımında, kauçuğun kükürtlenmesinde, ebonit üretiminde yararlanır. Burada bağlarda görülen külleme hastalığına karşı yapılan kükürtleme ile deri hastalıklarının tedavisinde kullanılan pomat ve şampuanların hazırlanmasında kükürttten yararlandığını özellikle

belirtmek gerekir. Kükürt, hem dahili hem de harici kullanılan bir halk ilacıdır. Uyuz ve egzamada mangal külüyle karıştırılan kükürt, zeytinyağıyla pomat yapılarak hasta bölgeye sürülür. Alerjiye karşı toz kükürt, leblebi unu ya da balla karıştırılarak hastaya yedirilir. Yanıklarda bir miktar kükürt kireçle karıştırılıp pomat haline getirilerek deriye sürülür. Kulak hastalıklarının tedavisinde ve çocuk düşürmek için de kullanılır. Anadolu'nun bazı yörelerinde hayvan uyuzunda ve hayvanların mide bağırsak parazitlerini düşürmek üzere de kükürt kullanılır.

2.3.3. Tiyoller Hakkında Genel Bilgiler

Tiyoller “merkaptan” adıyla bilinirler. Bunlar, alkollerin -2 değerlikli oksijeni yerine -2 değerlikli kükürt geçmiş türevleridir. Tiyollerin genel formülü R-SH'dır. R grubu aromatik ise (Ar-SH) “tiyofenoller” olarak adlandırılırlar. İlk defa W. C. Zeise tarafından 1832 yılında sentezlenmişlerdir [15, 16].

Tiyoller iki şekilde adlandırılabilirler: 1) Alkil merkaptanlar şeklinde: CH₃-SH (metil merkaptan), C₂H₅-SH (etil merkaptan) 2) IUPAC adlandırma sistemine göre: bileşiğin türediği alkan adının sonuna “tiyol” (-SH) sözcüğünün gelmesiyle; CH₃-SH (metan tiyol), C₂H₅-SH (etan tiyol). -SH grubu ‘sülfidril’ grubu olarak ya da daha genel olarak ‘merkapt’ grubu olarak bilinir.

2.3.4. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tiyol bileşiklerinin karakteristik özellikleri hoş olmayan kokularıdır. Molekül ağırlığı arttıkça koku azalmaktadır. Yalnız metantiyol oda sıcaklığında gazdır, 16 karbon atomluya kadar olan alifatik tiyoller, renksiz veya sarı renkli sıvıdırlar. Düşük molekül kütleli tiyoller, genellikle hoş gitmeyen kokularıyla tanınırlar ve bunların yüz milyonda bir derişimini (~0,01 ppm) insan burnu hemen fark eder. Bu özelliğinden faydalanılarak küçük molekülü tiyollerin çok az miktarı LPG ve doğal gaza katılır. Böylelikle herhangi bir gaz kaçağı durumunda hemen fark edilir.

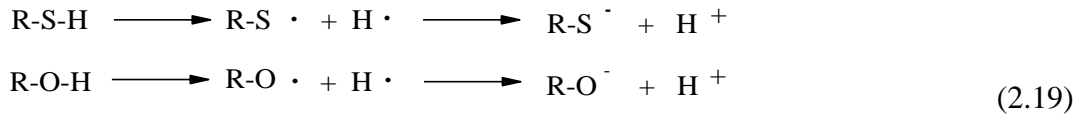
Tiyoller, doğal materyallerde büyük oranlarda bulunurlar. -SH Grubu ve disülfid bağları içeren bileşikler, hayvansal veya bitkisel kaynaklı olabildiği gibi biyolojik süreçlerde de önemli rol oynarlar [15]. 1-Propantiyol soğanda, 2-propen-1-tiyol ise sarımsakta bulunur. 3-Metil-1-butantiyol kokarcanın doğal savunma sisteminden yayılan koku

butantiyol kokusudur. 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. Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri Tablo 2.2’de özetlenmiştir [1].

Tablo 2.2: Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri.

IUPAC Adı	Formülü	E.N.(°C)	K.N.(°C)
Metil Merkaptan	CH ₃ SH	-123	6
Etil Merkaptan	CH ₃ CH ₂ SH	-144	37
n-Propil Merkaptan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	-113	67.5
2-Propantiyol	CH ₃ CH(SH)CH ₃	-131	58
n-Butil Merkaptan	C ₄ H ₉ SH	-116	98
2-Butantiyol	CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₃	-165	84.5
1,2-Etanditiyol	HSCH ₂ CH ₂ SH	-41	146

Tiyollerdeki kükürde bağlanmış hidrojen atomu, alkollerdeki oksijene bağlanmış hidrojen atomundan daha asidiktir. Bunun nedeni, tiyol ve alkollerin iyonlaşmasının ikişer basamaklı reaksiyon olduğunu kabul etmekle açıklanabilir. İkinci basamak S-H bağ enerjisinin (81 kcal/mol) O-H bağ enerjisinden (110 kcal/mol) daha az olması nedeniyle, tiyoller için daha kolaydır. Bu sebeple tiyoller alkollerden daha reaktiftirler.



Tiyollerde moleküller arası hidrojen bağı alkollerinkinden daha zayıftır. Bu nedenle alkantiyoller benzer alkollerden daha düşük kaynama noktasına sahiptirler (Tablo 2.3). Molekül ağırlığı arttıkça tiyoller ve alkoller arasında kaynama noktası farkı azalır [15, 17].

Tablo 2.3: Bazı tiyollerin ve alkollerin kaynama noktaları.

Tiyoller	K.N.(°C)	Alkoller	K.N.(°C)
CH ₃ SH	5.8	CH ₃ OH	64.7
C ₂ H ₅ SH	36	C ₂ H ₅ OH	78.3

<i>n</i> -C ₄ H ₉ SH	98	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	117.7
HSH	-61.8	HOH	100

Alkoller karbonil bileşikleri vermek suretiyle kolayca okside olurlarken, tiyoller tiyokarbonile kolay bir şekilde okside olamazlar. Sülfür atomunun oksijene göre daha büyük çapta olması karbon ile iyi bir p-orbitali örtüşmesi yapmasına izin vermez. Böylece alkoller ve tiyollerin reaktivitelerinde farklılık gözlenir. Buna ek olarak, sülfür atomunun d-orbitallerinin müsait konumu iki değerli bileşiklerin haricinde +4 ve +6 oksidasyon basamaklarına genişlemesine de izin vermektedir. Böylece; tiyol grubunun oksidasyonu disülfidlere, sülfenik asitlere, sülfirik asitlere ve sülfonik asitlere kadar gidebilmektedir (Tablo 2.4).

Tablo 2.4: Sülfür-oksijen bileşiklerinin çeşitli oksidasyon basamakları.

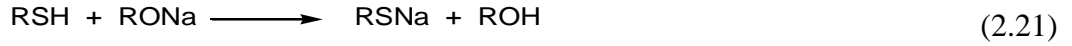
Oksidasyon	Bileşik	Yapı	Bileşik	Yapı
-2	Tiyoller	R-SH	Tiyoeterler	R-S-R
-1	Disülfidler	R-S-S-R	Sülfoksitler	R-S(O)R
0	Sülfenik Asitler	R-S-OH	Sülfonlar	R-S(O)2R
+2	Sülfirik Asitler	R-S(O)OH	Sülfamatlar	R-NH-S(O)2OH
+4	Sülfonik Asitler	R-S(O) ₂ OH		
+6	Sülfat Esterleri	R-O-S(O) ₂ OH		

2.3.5. Tiyollerin Reaksiyonları

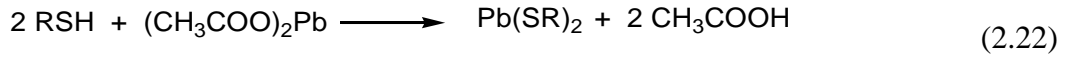
Sülfidril bileşikleri oksijen analogu olan hidroksil bileşiklerinden önemli ölçüde daha asidiktir (tiyoller alkollerden daha asidiktir). Tiyofenoller merkaptanlara göre daha asidiktir. Düşük molekül ağırlığına sahip merkaptanlar ve tiyofenoller sulu alkaliler içerisinde hidrolize olmuş merkaptidler şeklinde dağılmaktadırlar. Yüksek molekül ağırlıklı merkaptanların sudaki çözünmesi ise oldukça azdır ve bu durum dengeyi sola kaydırır. Bu nedenle bu tiyoller sulu alkalilerde çözünmezler [18].



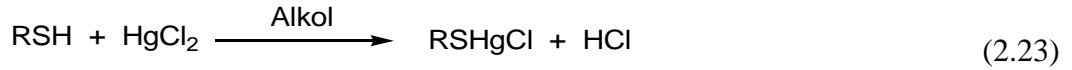
Alkollü alkaliler, sulu alkalilerde çözünmeyen tiyollerden merkaptidlerin elde edilmesinde kullanılabilirler. Susuz şartlar gerektiren reaksiyonlarda, merkaptanların sodyum alkoksit ile reaksiyonundan merkaptidler elde edilebilmektedir.



Tiyollerin ya da tiyofenollerin, ağır metal tuzlarının sulu çözeltileri ile reaksiyonları da büyük ölçüde çözünmeyen merkaptidleri vermektedir. Merkaptidler suda çözünmeyip organik çözücülerde çözünen kovalent yapıli bileşiklerdir. Cıva, kurşun, çinko ve bakır merkaptidler bu türün en çok çalışılan bileşiklerindendir. Fakat; gümüş, altın, platin gibi birçok diğ er türler de çalışılmıştır [19].



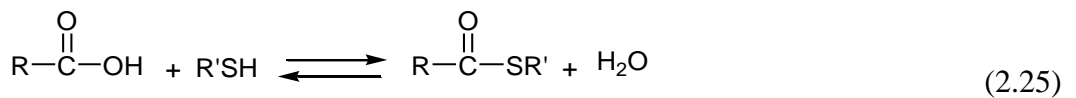
Polivalent metaller kullanıldığında, tiyoller bu metallerin tuzlarıyla yavaş bir şekilde reaksiyon verebilmektedirler. Örneğin; tiyollerin cıva klorür ile alkollü ortamdaki reaksiyonundan alkilmerkaptocivaklorür elde edilebilmektedir [20].



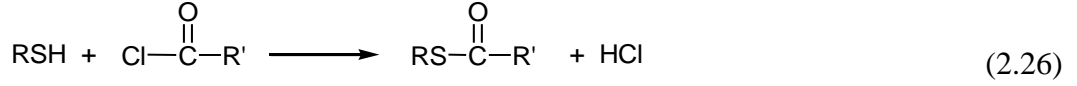
Kurşun merkaptidler (yüksek tiyollerden) benzinde çözünebilmektedirler fakat; atmosferik oksijen tarafından peroksitlere dönüştürülürler ve bunlar benzinde çözünmemektedir. Cıva ve kurşun merkaptidler pirolize olup disülfite ve sülfite dönüştürülür [21].



Tiyollerin ve tiyofenollerin karboksilik asitler ile reaksiyonları, ester ve hidrojen sülfür yerine tiyoester ve su oluşumu ile sonuçlanır [22].



Tiyoller ayrıca açıl halojenürler ile de tiyoester vermek üzere reaksiyon vermektedirler [22].



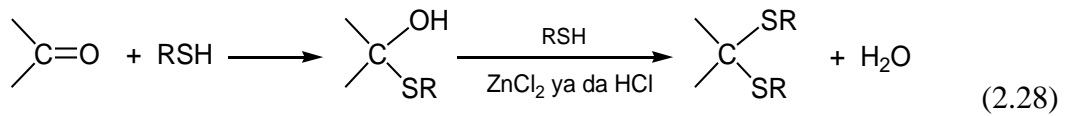
Hidroksil gruba zıt olarak merkapt grubu kolayca yerdeğiştirmez. Örneğin; fosfortriklorür tiyollerle reaksiyon vererek tiyoester oluşturur [22].



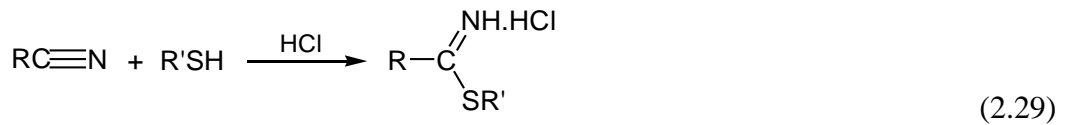
Sülfidril bileşiklerinin karbonil grupları ile reaksiyonları, alkol analoglarında olduğu gibi alkolden asetal oluşumuna benzer şekilde sonuçlanır. Fakat; iki önemli fark vardır.

1) Sülfidril bileşikleri katılma reaksiyonlarında hidroksil bileşiklerinden çok daha fazla reaktiftir. Fenoller karbonil bileşikleriyle tepkimeyerek asetal ve ketal vermezken, tiyofenoller ve tiyoller aldehit ve ketonların ikisiyle de reaksiyon vermektedir. 2) Sülfidril bileşiklerinden elde edilen ürünler asetal ve ketallere göre daha kararlıdır.

Tiyoller hidrojen klorür ya da çinko klorür varlığında, aldehit ve ketonların her ikisiyle de kolayca reaksiyon vererek tiyoasetalleri oluştururlar. Aldehitlerden elde edilen ürünler '*merkaptal*', ketonlardan elde edilen ürünler ise '*merkaptol*' olarak adlandırılmaktadır [20].



Tiyollerin ve tiyofenollerin kuru hidrojen klorür varlığında, nitriller ile verdiği reaksiyon imino tiyolesterler'in oluşumu ile sonuçlanır [23].

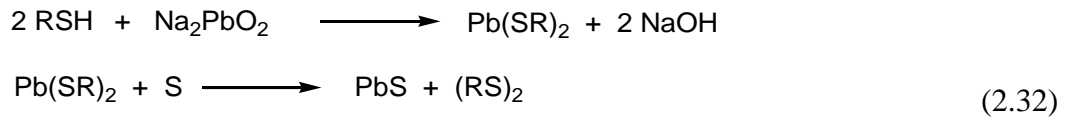
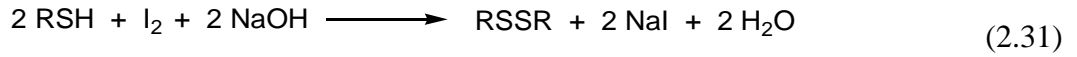


Tiyollerin en karakteristik reaksiyonu, oksidasyon sonucu disülfid bileşiklerini vermeleridir. Tiyoller hava oksijeni veya hidrojen peroksit gibi ılımlı yükseltgenlerle

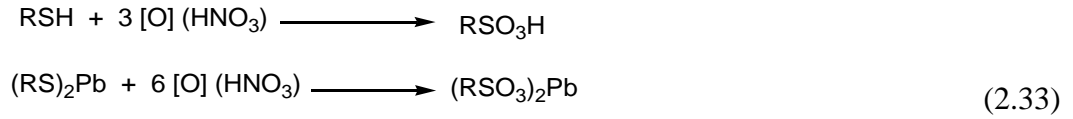
yavaşça disüflitlere yükseltgenebilir. Hava ile oksidasyon alkali çözeltilerde oldukça kolay gerçekleşmektedir [24].



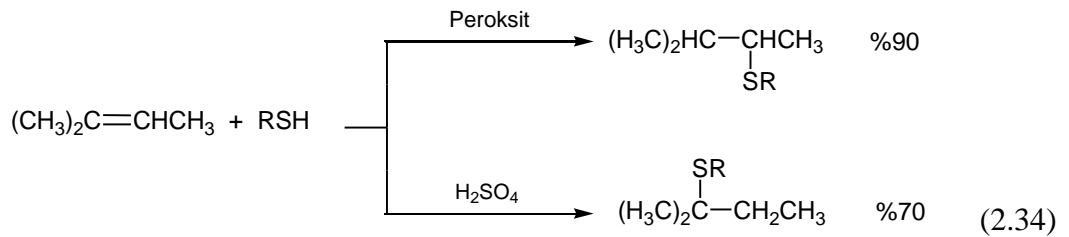
Tiyollerin disüflitlere oksidasyonunda iyodür, elementel kükürt, halojenler, nitrik asit, potasyum permanganat, kükürt dioksit gibi oksidasyon ajanları da kullanılmaktadır [22].



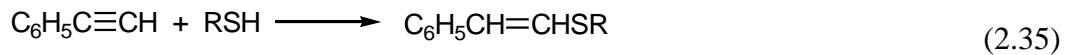
Tiyoller ısıtıldığında ya da derişik nitrik asitteki kurşun merkaptid gibi tuzlar ile sülfonik asitlere okside olurlar [22].



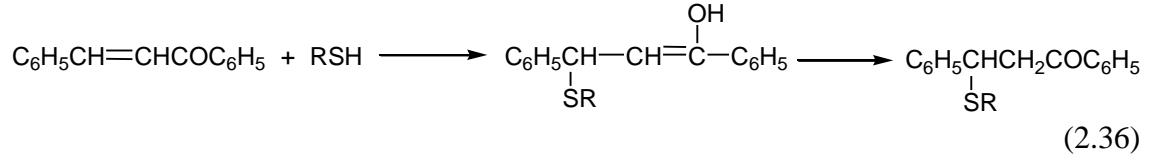
Hidrojen sülfürün olefinlere katılması markovnikov kuralına uygun (normal katılma) olmasına rağmen, tiyoller ve tiyofenoller için bir çok katılma reaksiyonu bu davranışın tam tersi (anormal katılma) şeklindedir [25].



Olefinlerdeki kadar kolay olmasa da asetilenlere katılma da söz konusudur.



Tiyoller ve tiyofenollerin α , β doymamış ketonlar, asitler ve esterler ile reaksiyonu β -alkiltiyo türevlerini vermektedir ki büyük ölçüde 1,4-katılması ile gerçekleşir [25].



Sülfidril grubu oldukça reaktiftir ve organometalik bileşiklerle reaksiyonundan merkaptid formundaki hidrokarbonlar açığa çıkar.



Tiyoller ve tiyofenoller trietilbizmut ve tetraetilkurşun ile reaksiyon verir. Bu iki organometalik bileşik güçlü karboksilik asitler ile sınırlı reaksiyon vermektedir fakat; =NH, -OH, -N=N- ya da -NO₂ grupları ile reaksiyon vermezler [25].

2.3.6. Tiyollerin Kullanım Alanları

II. Dünya savaşı sırasında tiyollerin tuz oluşturan özellikteki bir uygulaması geliştirildi. 2,3-Dimerkapto-1-propanol bileşiği, lewisite ve diğer savaş gazlarının sebep olduğu arsenik zehirlenmelerinde panzehir (antidote) olarak kullanılmıştır. BAL (British Anti-Lewisite) olarak bilinen bu bileşikteki -SH grubunun varlığı onu etkili kılmaktadır. Ayrıca; arsenik ile kompleks tuz oluşturarak bu bileşiğin hayvan organizmalarına karşı zehirsiz olmasını sağlamaktadır [26].

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. % 50 den daha yüksek kükürt ile yapılan vulkanizasyonla ebonit elde edilir; bundan, tarak, diş fırçası, alet sapları gibi sert eşyalar yapılır [2].

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. Merkaptoaminoasit ve türevleri ağrı kesici özelliğine sahiptirler. Diaminoditiyoller radyoaktif teşhislerde kullanılırlar [2].

Merkaptoasetikasit ve merkaptoglikoasitler saçta dalga veren perma kimyasalında kullanılır. 2-Piridintiyol-1-oksit'in çinko tuzu 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.

Aren tiyollerin en önemli endüstriyel uygulamaları, eczacılıkta, boya üretiminde ara ürün olarak, pigment olarak ve elektronik endüstrisinde kimyasal olarak kullanılmalarıdır. Aromatik ditiyoller plastik endüstrisinde monomer ve değiştirici olarak kullanılır. Tiyofenoller lastik endüstrisinde polimerizasyon düzenleyicisi, plastik yapıcı ve stabilizer olarak kullanılır.

Tiyoller zararlı böceklerle mücadele amacıyla da kullanılmaktadır. Örneğin, laurilmerkaptan insektisit (böcek öldürücü), fungusit (mantar öldürücü) özellik gösterir. α -tiyonaftol sivrisinek larvalarına karşı etkilidir [1].

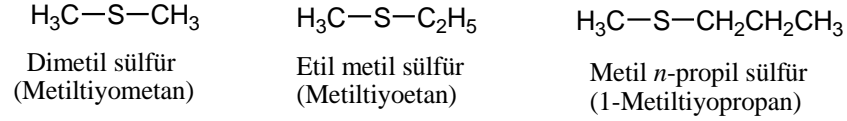
2.4. TİYOETERLER

2.4.1. Tiyoterler Hakkında Genel Bilgiler

Eter bileşikleri oksijen yerine kükürt atomu içerdiklerinde tiyoeter olarak adlandırılırlar. Tiyollerin aksine çok saf olduklarından kokusuzdurlar. I.U.P.A.C. sisteminde ise hidrokarbonların süstitüsyon ürünleri gibi düşünülerek metiltiyotan adı kullanılır.

Tiyoterler (dialkil sülfürler) alkilendirilmiş alkantiyoller veya iki defa alkilendirilmiş hidrojen sülfür olarak düşünülebilirler. Genel formülleri R-S-R' şeklindedir. 'Sülfiter' olarak da adlandırılabilirler [6].

Bu bileşikler içerdikleri alkillere göre, eterlere benzer şekilde ve ‘eter’ sözcüğü yerine ‘sülfür’ sözcüğü konularak veya R-S grubuna ‘alkiltiyo’ denilmesi nedeniyle ‘alkiltiyoalkanlar’ olarak adlandırılabilirler. Örneğin:



Dialkil sülfürler oda sıcaklığında sıvı haldedirler ve saf halde iken alkantiyollerin aksine kötü kokulu değildirler. Kaynama noktaları molekül ağırlığını izleyerek yükselir ve izomerleri olan alkantiyollerinkilere çok yakındır. Aynı molekül büyüklüğüne sahip tiyollerle tiyoeterlerin kaynama noktaları yaklaşık birbirine eşittir. Bu durum, moleküller arasında hidrojen bağları bulunmadığını ama moleküllerarası diğer etkileşimlerin aynı olduğunu gösterir. Pratikte suda ve bazda çözünmeyip, organik çözücülerde çözünürler [6]. Zayıf bazdırlar, sülfirik asitte çözünerek sülfonyum tuzlarını verirler.

Tablo 2.5: Bazı tiyoeterlerin fiziksel özellikleri.

Adı	K.N. C°	E.N. C°
Dimetilsülfür	-98	37
Metiletilsülfür	-106	67
Metil- <i>n</i> -propilsülfür	-113	96
Dietilsülfür	-103	92
Di- <i>n</i> -propilsülfür	-105	143
Di- <i>n</i> -butilsülfür	-80	187

Diallil sülfidler soğan yağında bulunan önemli bir bileşendir [27]. γ -Hidroksi propil metil sülfid ($\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) soya sosundan izole edilmiştir [28]. Doğal yolla oluşan α -amino asidi metiyonin ve dijenkolik asit bileşikleri de tiyoeter yapısına sahiptir.

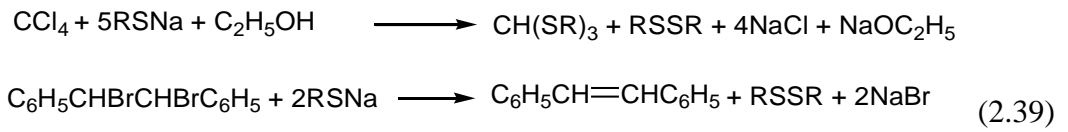
2.4.2. Tiyoeeterlerin Genel Sentez Yöntemleri

Merkaptidlerin alkilleme ajanları (alkil halojenler, alkil sülfatlar, sodyum alkil sülfatlar ya da alkil sülfonatlar) ile reaksiyonları eterlerin Williamson sentezinin benzeridir fakat;

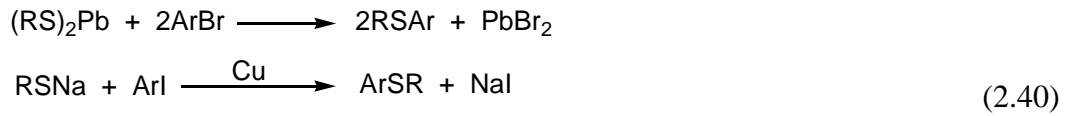
onlardan daha kolay gerçekleşmektedir. Alkol genellikle reaktanlar için iyi bir çözücüdür ve reaksiyonlarda sıkça kullanılmaktadır [29].



Polihalojen bileşikleri (örneğin; kloroform, dikloroasetamit, 1,1,2-triklorotan, etilen halojenür v.b.) bu reaksiyonda, halojenlerin alkiltiyo gruplarıyla yerdeğiştirmesini sağlar. Karbontetraklorür ve alkil halojenürler merkaptidlerin disülfidlere oksidasyonuna sebep olur [30].



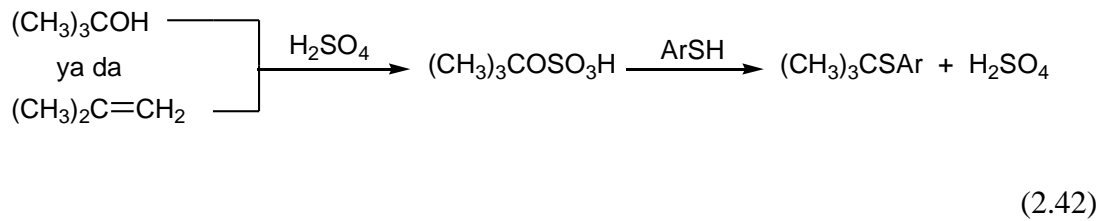
Tiyoeterler, aril bromürlerin kurşun merkaptidler ile reaksiyonundan veya aril iyodürlerin sodyum merkaptidler ile bakır varlığında gerçekleşen reaksiyonlarından da elde edilmektedirler [31].



Simetrik sülfidlerin hazırlanması; alkilleme ajanlarının sodyum ya da potasyum sülfid üzerine hareketi ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir [32].

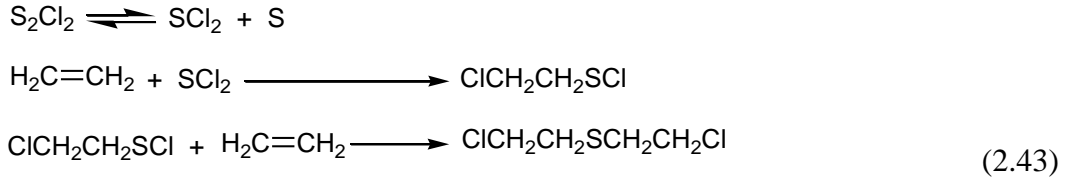


Tiyofenollerin sülfidlere dönüşümü sülfirik asit varlığında, alkilleme ajanı olarak ter-butilalkol ya da olefinler kullanılarak başarıyla gerçekleştirilebilmektedir [33].

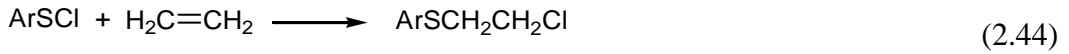


Hidrojen sülfürün, tiyollerin ve tiyofenollerin olefinlere katılması ile sülfidlerin elde edilmesi bilinmektedir. Doymamış iki eş bileşiğe katılma ile sülfür klorür (S_2Cl_2)

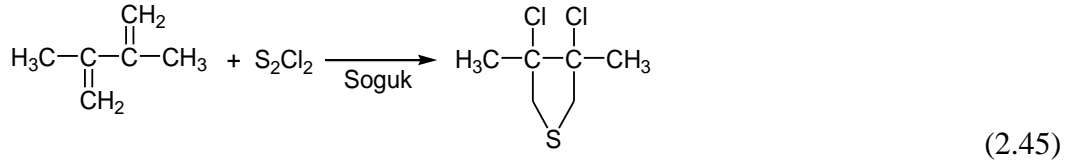
olefinlerle reaksiyon vermektedir. Reaksiyon mekanizması karışık olmasına rağmen iki basamaklı olduğu görülmektedir ve sülfür klorit (S_2Cl_2) muhtemel reaktif ajandır. Fazla sülfürün akıbeti belirsizdir fakat; bunun bazıları disülfid ve trisülfid olarak görülür. Bu reaksiyon 1914-1918 savaşında müttefikler tarafından etilen'i hardal gazına (mustard gas) dönüştürmek için kullanıldı [34].



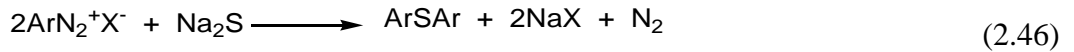
Mekanizma bu reaksiyon için, sülfenil kloritlerin olefinler ile reaksiyon vermesi gerektiğini belirtmektedir. Bununla ilgili örnekler bildirilmiştir fakat geniş boyutta araştırılmamıştır [34].



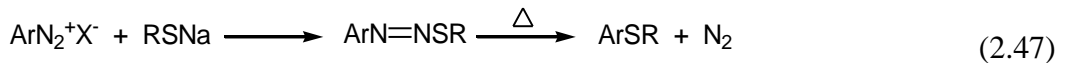
Sülfür kloritin (S_2Cl_2) dimetilbutadien ve izopren ile reaksiyonu 1,4-katılması ile oluşur [35].



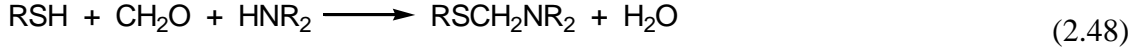
Simetrik aril sülfidler, diazonyum tuzlarının sodyum sülfid ya da sodyum tiyosülfat ile reaksiyonundan elde edilebilmektedir.



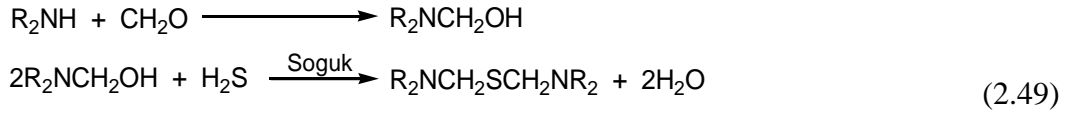
Simetrik olmayan diaril sülfidler ya da alkil aril sülfidler, diazonyum tuzları ile tiyofenollerin ya da tiyollerin sodyum tuzlarının reaksiyonundan elde edilebilmektedirler. Ürünler, sülfidleri vermek üzere sıcakta alkol çözeltisinde ayrılan diazosülfidlerdir [36].



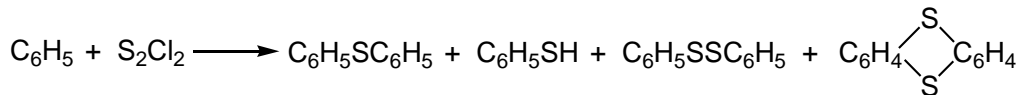
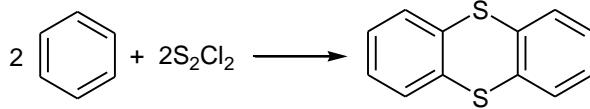
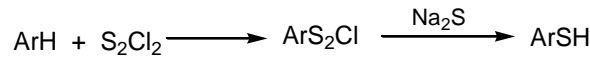
Merkaptoller, merkaptoller ve tiyoaldehit ve tiyoketonların siklik trimerleri tiyoeter yapısındadır. α -Dialkilaminosülfidler tiyollerin ve sekonder aminlerin formaldehit ile olan reaksiyonundan iyi bir verimle elde edilebilirler.



α, α' -Di-(dialkilamino)-sülfidler formaldehit ve sekonder aminlerden elde edilen hidrojen sülfürün metilol aminler ile olan reaksiyonundan elde edilir.



Sülfidler, kurşun merkaptidlerin termal bozunması ile (belirli aromatik sülfonatlarıdaki $-\text{SO}_3\text{Na}$ grubunun yerdeğiştirmesi ile) ve tiyolsülfonik esterlerin ya da sülfenil kloritlerin kullanılmasıyla aktif metilen bileşiklerine RS- gruplarının tanıtılması ile oluşabilmektedir. Sülfidler ayrıca; 1) metalik sülfid katalizör varlığında yüksek sıcaklıkta tiyollerden katalitik olarak, 2) aromatik hidrokarbonlar ve sülfürlerin klorürleri ile [3] ve 3) etilen oksitin hidrojen sülfür, tiyoller ya da tiyofenoller ile reaksiyonundan elde edilebilmektedirler [37].



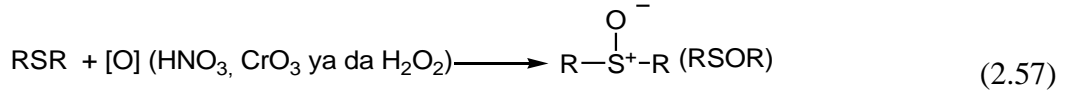
(2.51)

ürünlerinin hidrojen sülfür ile muamelesinden geri kazanılabilirler. Palladyum klorür ile olan reaksiyondan elde edilen katı ürünler sülfidlerin tanınmasında kullanılmaktadırlar.

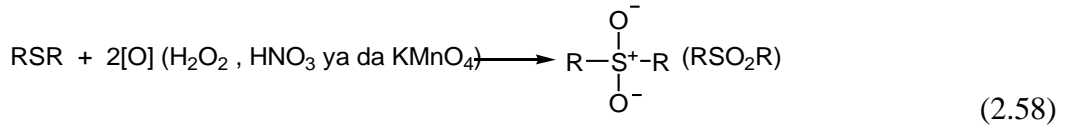
Sülfidler eterlere göre yarıma reaksiyonlarında daha karardır. Sülfidin bromosiyaniür ile yarıması aminlerin bu reaktif ile olan yarımasına benzerdir [40]. Simetrik olmayan sülfidlerden elde edilen ürünler grupların bağıl elektronegativitesine bağıdır. Eğer ikisi de doymuş alkil grubuysa daha küçük olan radikal bromür gibi baskın görünür.



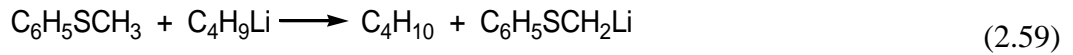
Sülfidler oda sıcaklığında nitrik asit, kromyum trioksit ya da hidrojen peroksit ile reaksiyon vererek sülfoksitlere okside olurlar.



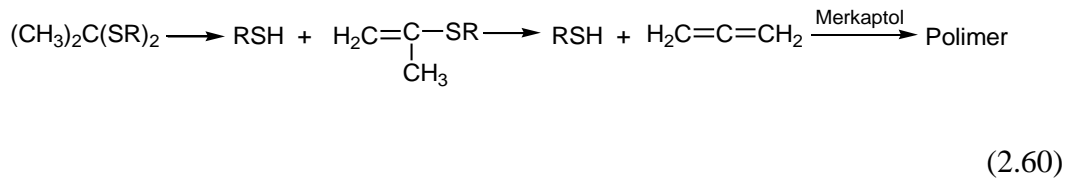
Buzlu asetik asit içindeki hidrojen peroksit ile, yüksek sıcaklıklarda potasyum permanganat ya da nitrik asit ile sülfidler sülfonlara okside olurlar.



Sülfidler heksafeniletan ile katılma ürünleri oluşturur [40]. Hidrojen, sülfidin onun analogu olan eterlere göre daha asidik olan α -karbonuna saldırır.

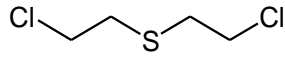


Merkaptollerin pirolizinin vinil sülfidler ve polimerlerini verdiğı bilinmektedir. Son aşamanın allenler ile gerçekleştiğı bildirilmiştir [41].



Hardal Gazı

İlk kimyasal silahlardan olan hardal gazı (*mustard gas*), ilk olarak I.Dünya Savaşında Almanlar tarafından kullanılmıştır. Hardal gazı (β,β' -Dikloroetilsülfit) deriyi kabartan çok güçlü ve zehirli bir gazdır. Bu maddeye olan hassasiyet kişiden kişiye bir hayli farklılık göstermektedir ancak; yaklaşık olarak 0.5 mg hardal gazı vücudun her santimetrelik alanında su kabarcıkları üretir [42].



Hardal gazı (β,β' -Dikloroetilsülfit)

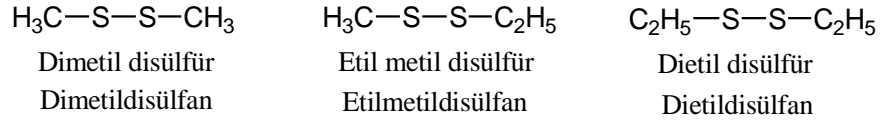
(2.61)

Moleküle kimyasal olarak bakıldığında, pek fazla reaktif değilmiş gibi gözükse de, kükürt atomunun **komşu grup etkisi** (*neighbouring group participation*) ile klor atomunun kolayca yer değiştirme tepkimesi vermesine neden olmaktadır. Bu da, hardal gazının önüne gelen herşeyle tepkimeye girmesine neden olmaktadır. Kimyasal silahların genel özelliği olarak oldukça reaktif olmalarını söyleyebiliriz. Hardal gazı öncelikle vücutta nemli olan ortamlarda etkili olmaktadır. Suda çok az çözünüyor olması da, yıkayıp da kurtulma ihtimalini ortadan kaldırıyor. Deride su toplama, körlük ve de solunması durumunda da akciğerlerde ödem oluşturarak maruz kalan insanı ölüme doğru götürüyor. Su ile tepkimesinden oluşan HCl'nin de bulunduğu dokuda tahriş edici etkisi görülmektedir. Yapılan araştırmalarda beyaz kan hücrelerini öldürdüğü gözlenmiştir. DNA'ya bağlanma özelliği de bulunduğundan, ölümlü sonuçlanmayan maruziyetlerde kanser vakalarının görülmesi oldukça olasıdır. Aslında kokusuz ve renksiz olan hardal gazı oda sıcaklığında sıvıdır. Hardal ismini de, saf olmayan halinin kokusunun, hardal-sarımsak kokusuna benzemesinden dolayı almıştır.

2.5. DİSÜLFİTLER

2.5.1. Disülfidler (Dialkil Disülfürler) Hakkında Genel Bilgiler

Disülfidler R-S-S-R, alkil peroksitler'in R-O-O-R kükürt analoglarıdır. Bu bileşikler içerdikleri alkil adlarından sonra '*disülfür*' sözcüğü kullanılarak adlandırılırlar. Eğer kükürt atonlarının bir doğrusal zincir halinde bağlandıkları biliniyorsa, bu halde bileşikler '*disülfan*' olarak adlandırılırlar. Örneğin:



Disülfidler ilgili tiyollerden daha yüksek kaynama noktasına sahiptirler ve kokuları hoş olmamalarına rağmen, sülfidril bileşiklerinin kadar keskin değildir. Allilpropil disülfid soğanda ve diallil disülfid ve allil sülfid sarımsak yağında bulunmaktadır [43]. 1-propenil *sec*-butil disülfid şeytanterisi otunun yağından izole edilmiştir [44]. Disülfidler sarmaşık zehirlenmesinde gözlenenlere benzer semptomlar üretirler. Bireysel tepkilerde çok çeşitlilik gözlenir fakat, bu etkiler insan cildinin defalarca disülfidler ile direkt teması sonrası kaydedilmiştir.

Tablo 2.6: Bazı disülfidler fiziksel özellikleri.

Disülfid	E.N.	K.N.	d
Me_2S_2	$-84.72\text{ }^\circ\text{C}$	$109.75\text{ }^\circ\text{C}$	1.0647
Et_2S_2	$-101.42\text{ }^\circ\text{C}$	$153.5\text{ }^\circ\text{C}$	0.9882
$n\text{-Pr}_2\text{S}_2$	$-85.59\text{ }^\circ\text{C}$	$194\text{ }^\circ\text{C}$	0.9599
$n\text{-Bu}_2\text{S}_2$	-	$226\text{ }^\circ\text{C}$	0.928
Ph_2S_2	$61\text{ }^\circ\text{C}$	-	-

2.5.2. Disülfidler Genel Sentez Yöntemleri

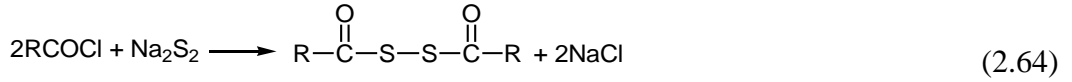
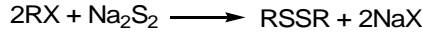
Disülfidler elde edilmelerinde disülfidi okside etmeyecek oksidasyon ajanının seçilmesi önemlidir. Uygun laboratuvar metodları sülfidril bileşiğinin sulu alkalide ya da kurşun merkaptid ile iyodürde olan reaksiyonlarıdır [45].



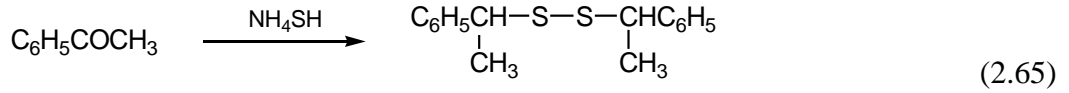
Alkil halojenlerin sodyum tiyosülfat ile reaksiyonundan kazanılan sodyum alkiltiyosülfatlar ısıtma ile disüfidler dönüşürülebilirler [46].



Disülfidler, alkil halojenürlerin ya da sodyum alkilsülfatların sodyum sülfid çözeltisi (eş miktarda serbest sülfürün dağıldığı) ile reaksiyonundan elde edilebilirler. Bu reaktif açıl klorürler ile de açıl disülfidleri vermektedir [47].



Amonyum hidrosülfid'in ketonlar üzerine etkisi ile ilgili disülfidin oluşumu için karbonil grubu indirgenir [47].

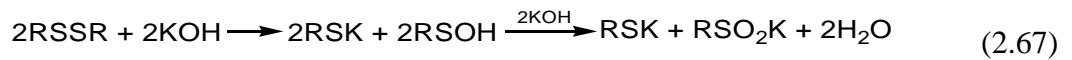


2.5.3. Disülfidlerin Reaksiyonları

Diaril disülfidler susuz ortamda halojenler ile (bromür ya da klorür) sülfenil halojenlere dönüştürülürler [48]. Alifatik sülfenilhalojenürler bu metod ile elde edilemezler. Su varlığında hem aril hem de alkil disülfidler klorür ve bromür ile sülfonil halojenürlere okside olurlar.



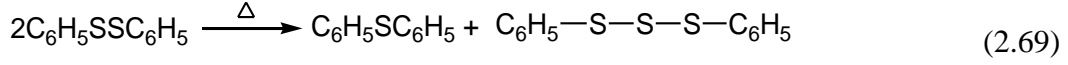
Disülfidler sulu alkalilere karşı kararlıyken güçlü potasyum hidroksit ile parçalanabilirler. İlk ürünler genellikle merkaptid ve sülfenik asitlerdir, fakat bu ürünler merkaptitler ve sülfinatlar olarak ayrılırlar [48].



Disülfidler tetralin ve diğer hidroaromatik bileşiklerin dehidrojenasyonu için de kullanılabilirler.



Difenil disülfid'in zorlayıcı pirolizi disproporsiyonlaşmaya sebep olur [48].



2.5.4. Sülfidler, Disülfidler ve Polisülfidlerin Kullanım Alanları

Alifatik sülfidlerin ve disülfidlerin en önemli endüstriyel uygulaması eczacılıkta, ziraatte ve bazı bileşiklerin üretiminde ara ürün olarak kullanımlarıdır. Alkil sülfid bileşikleri birçok ilaçların ve özellikle de insektisitlerin aktif bileşenlerinde bulunurlar [2]. Aromatik sülfidler eczacılık sektöründe bağışıklık sistemi hastalıklarının, cilt hastalıklarının, astım ve kas rahatsızlıklarının tedavisinde kullanılır. Organik disülfidlerin de çeşitli uygulamaları vardır. L-sistein ve lipoik karaciğer hastalıklarının tedavisinde kullanılırlar.

Arilsülfidler boyaların üretiminde ara ürün olarak ve plastik endüstrisinde monomer olarak kullanılır. Birçok arilsülfid fungusit, herbisit, nematosit, mitisit ve gematosit olarak kullanılırlar. Monomerik arilsülfidler optik özellikli maddelere polimerleşebilirler. Diğer arilsülfidler yağlama reaktifi katkı maddesi vasıtası olarak fonksiyon gösterirler. Aromatik disülfidler, polikarbonat bileşikleri için stabilizatör olarak, doğalgaz ve ham petrol için taşıma sistemlerinde korozyon önleyici, yağlama vasıtaları için antioksidan maddedir.

2.6. DENEMELERDE KULLANILAN BAZI ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.6.1. Heksaklor-1,3-bütadien

Heksaklorbutadien'den 2-H- ve 1-H-pentaklorbutadien, 2-nitropentaklorbutadien, 1,1-dibromo-2-nitro-3,4,4-triklorbutadien ve heksaklorbuten sentezlemek mümkündür. Poliklorbutadien yapısındaki bu bileşikler oldukça reaktiftir. Bu sebeple -O-, -S-, -N-, -O,S-, -N,S gibi nükleofilik grup taşıyan amin, tiyol, alkol ve tiyoalkol gibi bileşiklerle kolaylıkla reaksiyona girebilirler. Reaksiyon ortamına bağlı olarak monoen, dien, trien yapıda doymamış bileşikler oluştururlar [2].

2.6.1.1. Heksaklor-1,3-butadien'in Endüstriyel Eldesi

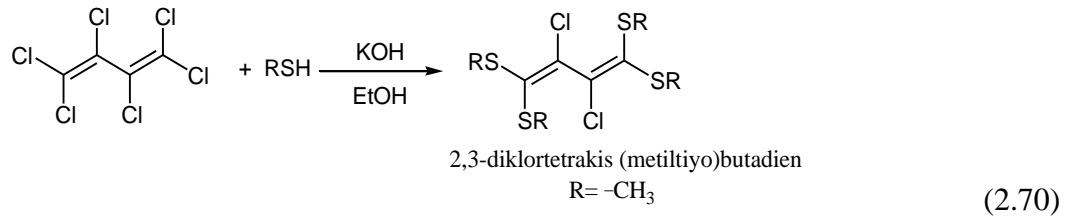
Heksaklor-1,3-butadien, perkloretilen ve CCl_4 üretiminde yer alan bütün klorlama proseslerinde yan ürün olarak oluşur. Direkt olarak hazırlamak istenirse, butan'ın klorlanmış türevleri başlangıç maddesi olarak seçilir ve $400-500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de aşırı klorlanırsa, %75 verimle Heksaklorbutadien elde edilir.

Ayrıca bu sıcaklıkta akışkan yataklı reaktörlerde fazla klor kullanılarak butadien'in klorlanması ile de elde edilebilir.

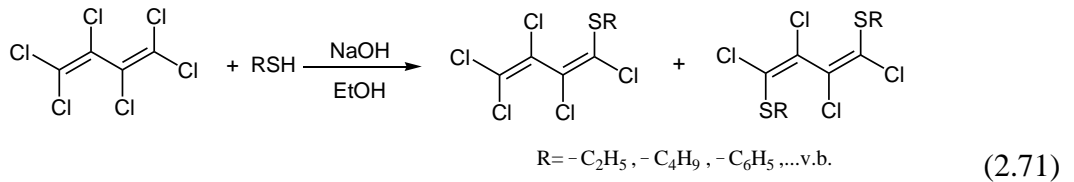
Heksaklor-1,3-butadien'in eldesindeki diğer bir yöntem ise CCl_4 üretiminde oluşan %60 oranında 1,1,2,3,4,4-heksaklorbutan içeren artık maddeden faydalanmaktır. Bu madde $70-80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de Demir (II) klorür yanında defalarca klorlanır ve bundan sonra $170\text{ }^\circ\text{C}$ 'de dehidroklorlanır [2].

2.6.1.2. Heksaklor-1,3-butadien'in Reaksiyonları

Heksaklor-1,3-butadien'in KOH ve etanollü ortamda metil tiyol ile reaksiyonundan sentezlenen diklortetrakis(metil tiyo)butadien bileşiği US patentli olup ayrıca fungusit, insektisit, herbisit, nematosit gibi biyolojik aktivite göstermektedir [49].

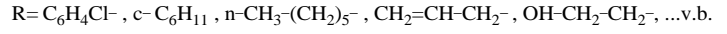
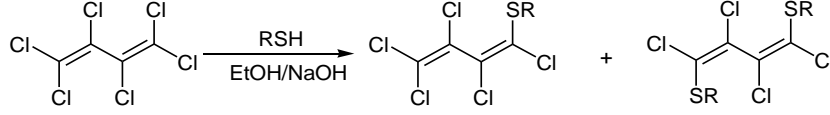


Ekimolar miktarda heksaklor-1,3-butadien ve tiyol'ün bazik etanol çözeltisi içinde kaynatılmasıyla yüksek verimle perklorbutadienilsülfür ve disülfidleri oluşturulur. Bu sülfidler eterlere göre daha kararlıdır [7].



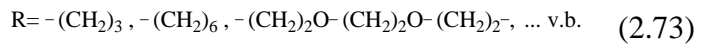
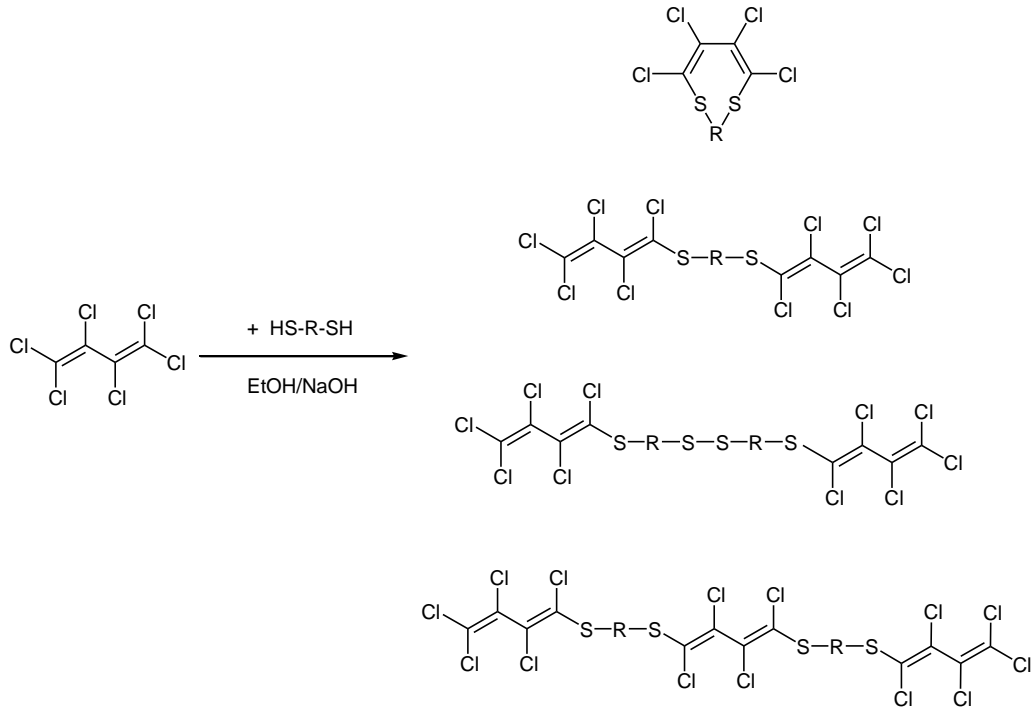
Heksaklor-1,3-butadien'in bazı tiyoller ve ditiyoller ile olan reaksiyonları literatürde bilinmektedir.

Gerçekleştirilen çalışmalarda heksaklor-1,3-butadien bileşiğinin tiyoller ile olan reaksiyonlarından mono- ve bis- tiyoeter yapısına sahip bileşikler kazanılmıştır [50-52].

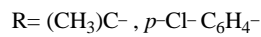
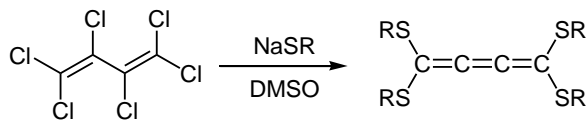


(2.72)

Heksaklor-1,3-butadien bileşiğinin bazı ditiyoller ile gerçekleştirilen reaksiyonlarından da uzun zincirli tiyoeter yapılarının kazanıldığı bilinmektedir [51,53,54,55].



Heksaklor-1,3-butadien bileşiğinden yola çıkarak tetrakis(tiyosüstitüe)-1,2,3-butatrien bileşiklerinin elde edildiği de bilinmektedir. [56].



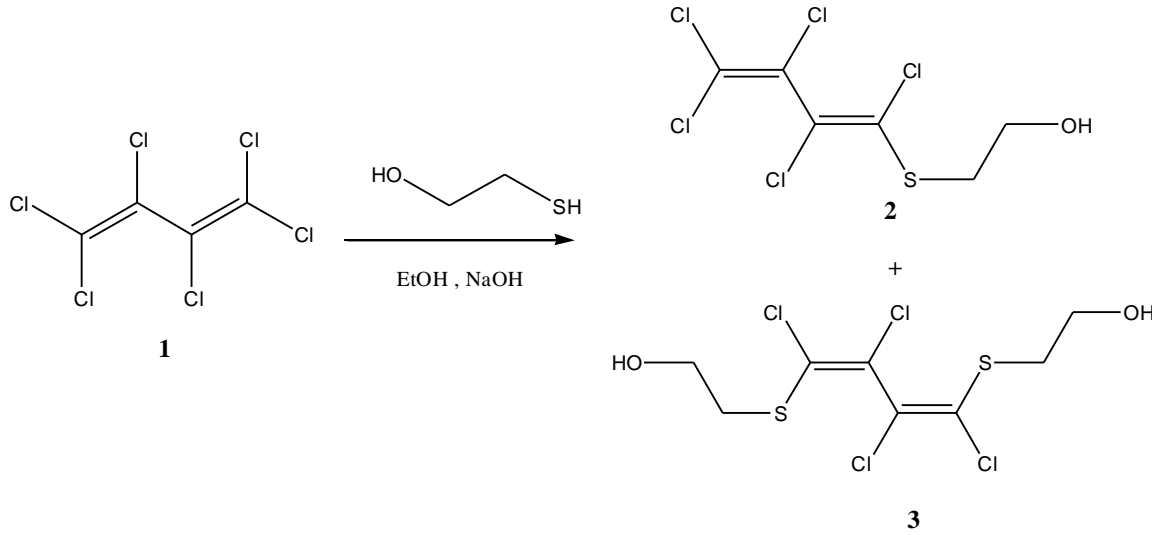
(2.74)

3. MALZEME VE YÖNTEM

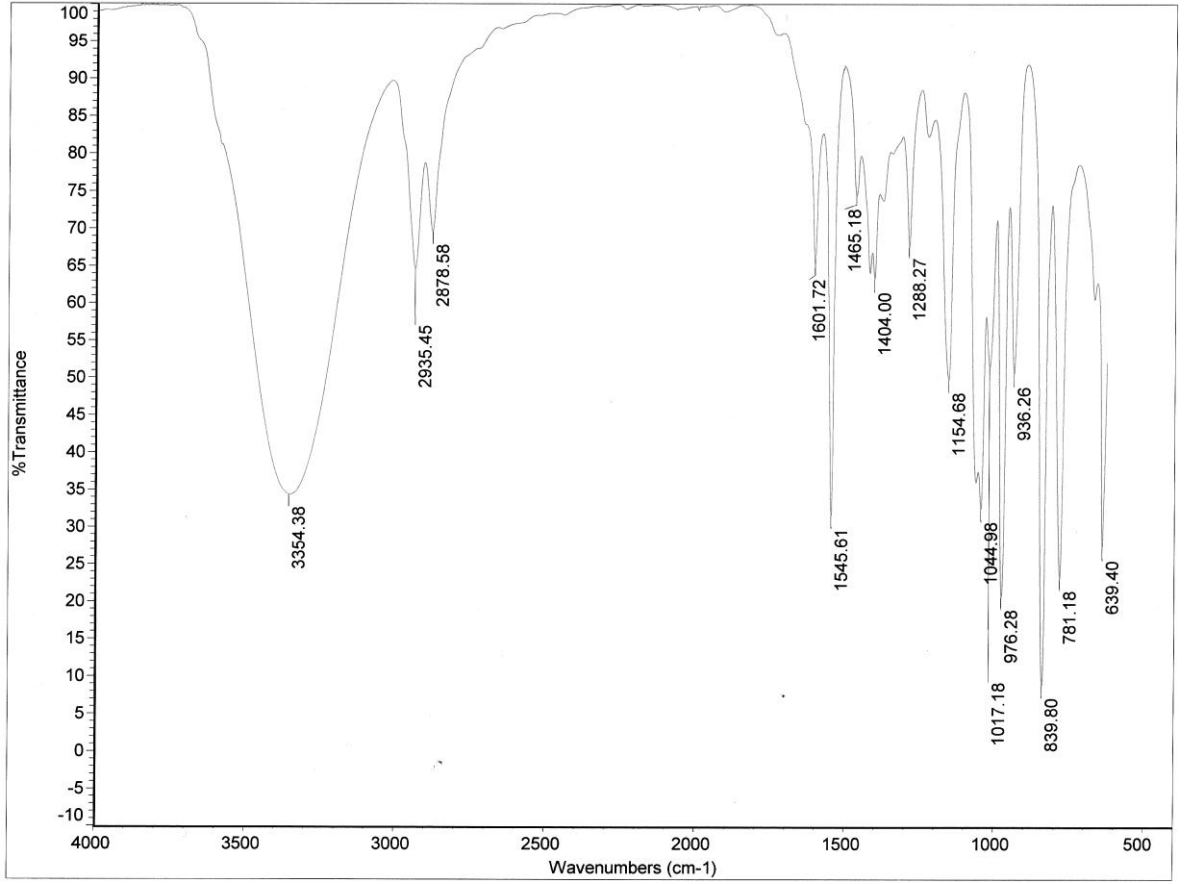
3.1. YENİ S- SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

3.1.1. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (1) ile 2-Merkaptoetanol'ün Reaksiyonu

1,1,2,3,4,4-heksaklor-1,3-bütadien (1) ile 2-merkaptoetanol'ün Etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-hidroksietiltiyo)-1,3-bütadien (2) [51] ve 1,4-Bis(2-hidroksietiltiyo)-1,2,3,4-tetaklor-1,3-bütadien (3) [51] bileşikleri kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.



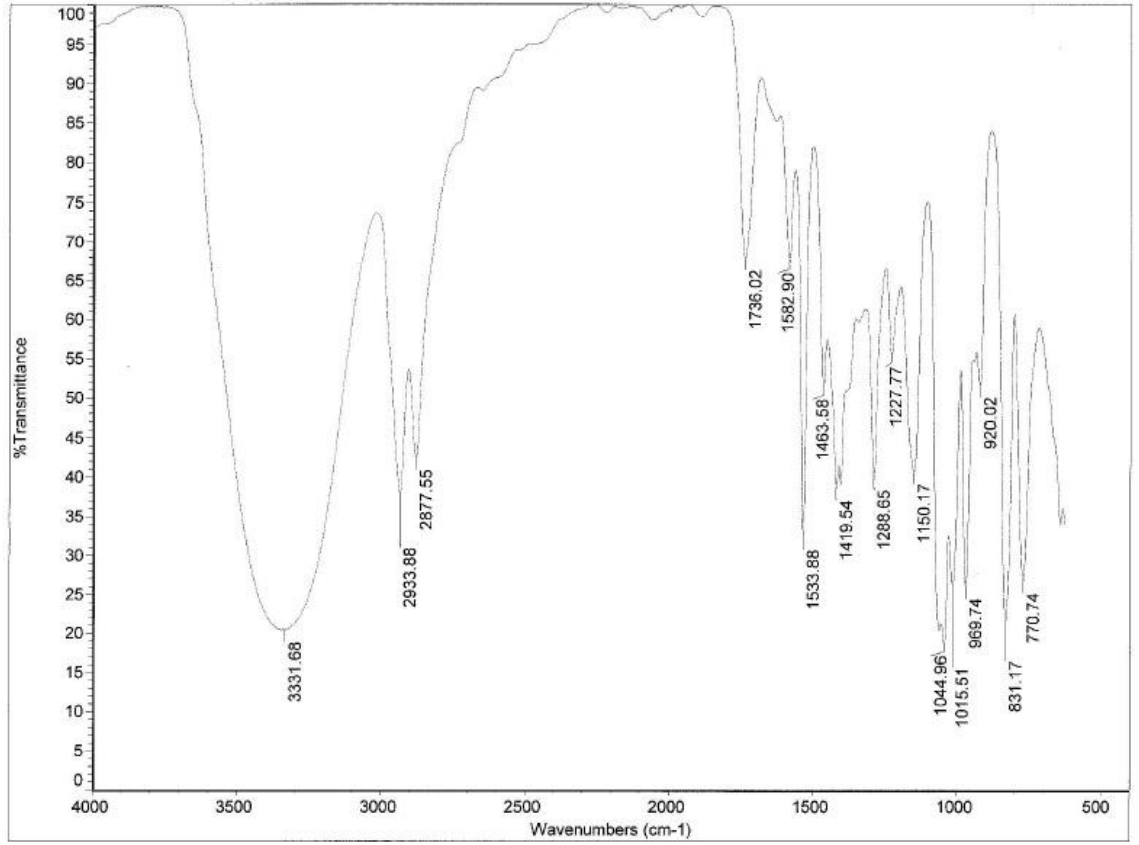
2 Bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki O-H bağına ait gerilme bandı $\nu = 3534 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. Yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2935, 2978 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. $\nu = 1601, 1545 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen biri zayıf biri kuvvetli bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir. (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: 2 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

2 Bileşiğinin elemental analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 23.83, H: % 1.67, S: % 10.60 ; Bulunan: C: % 24.12, H: % 1.68, S: % 10.76

3 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki O-H bağına ait gerilme bandı $\nu = 3331 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. Yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2933, 2877 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. $\nu = 1582, 1533 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen biri zayıf biri kuvvetli bantlar yapıdaki C=C bağına ait olduğunu göstermektedir. (Şekil 3.2)

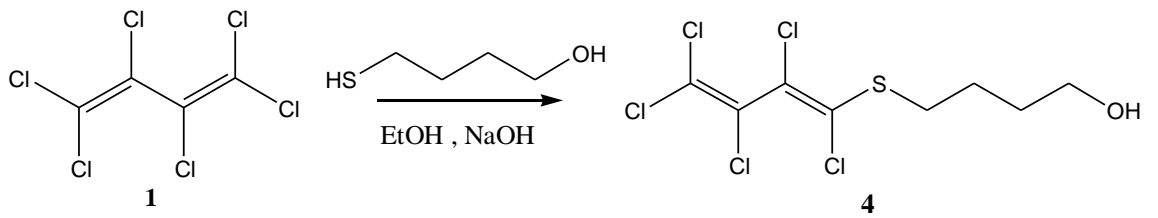


Şekil 3.2: 3 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

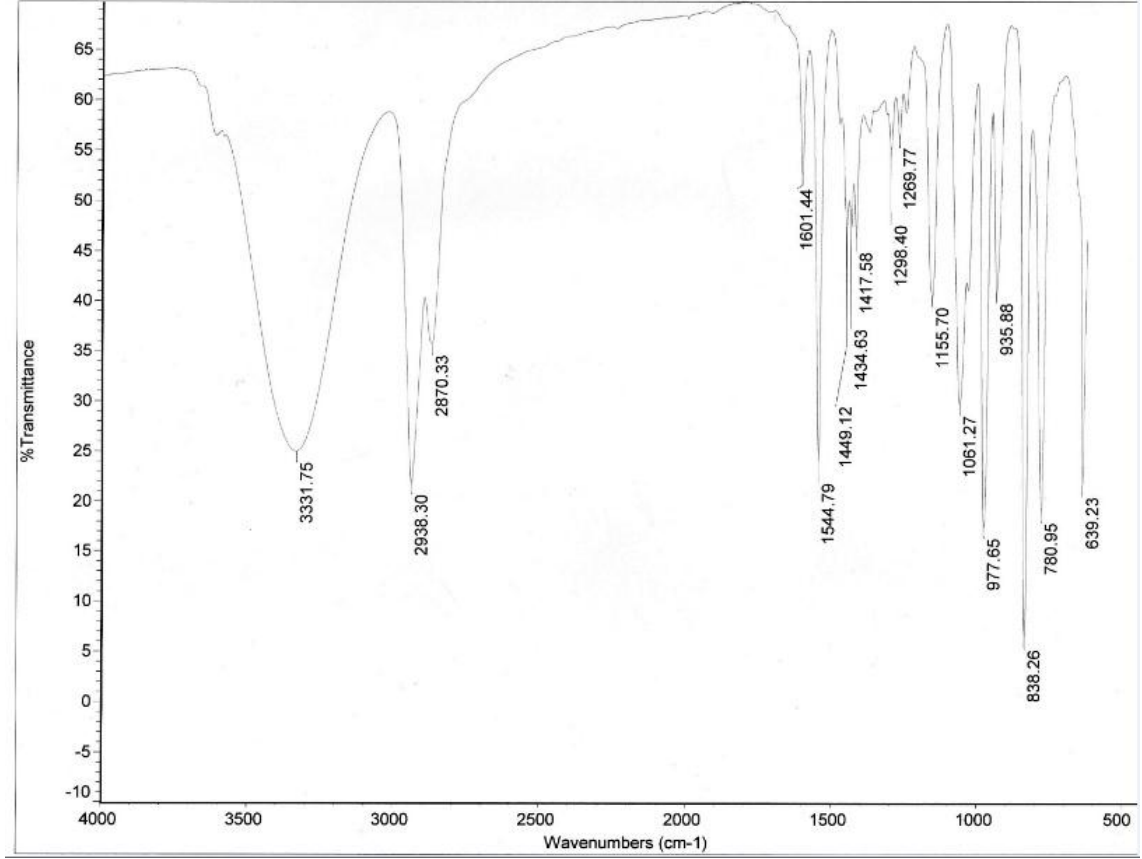
(2) ve (3) nolu bileşiklerin sonuçlarının daha önce bu konuda yapılan çalışma ile uygunluk içinde olduğu görüldü.

3.1.2. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (1) ile 4-Merkapto-1-bütanol'ün Reaksiyonu

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien (1) ile 4-merkapto-1-bütanol'ün etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-hidroksibütiltiyo)-1,3-bütadien (4) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

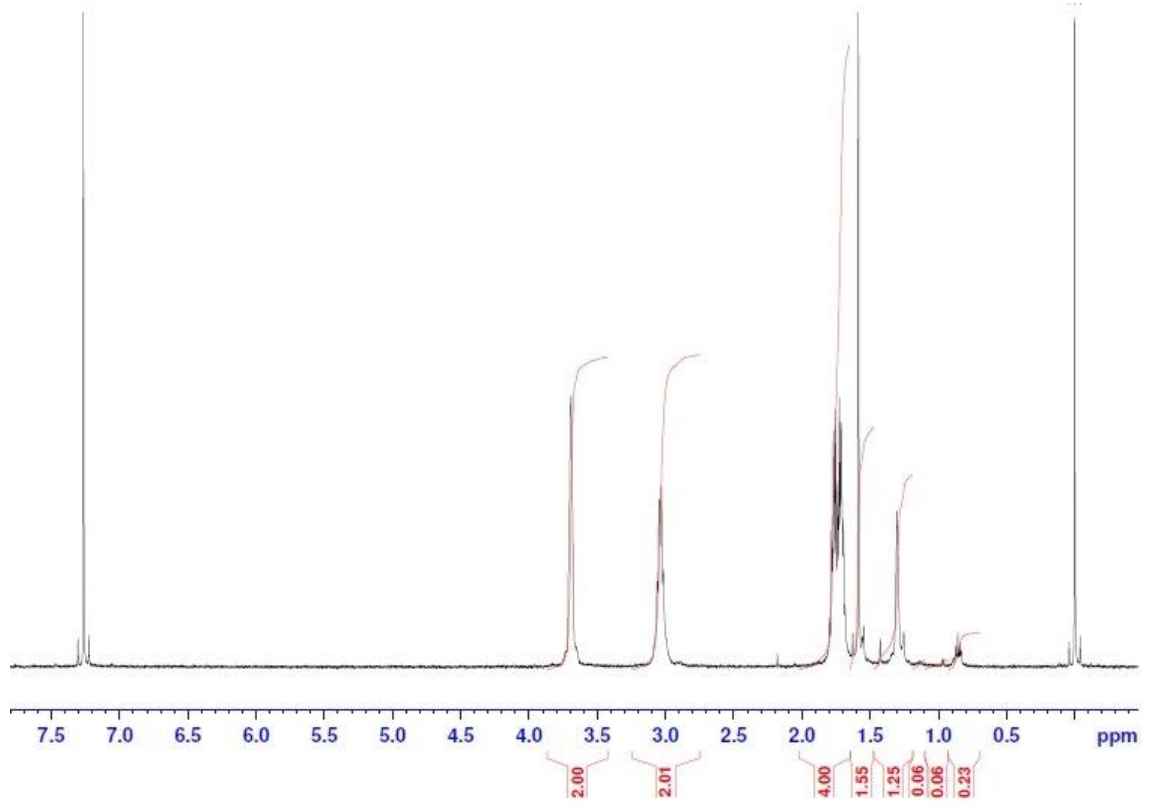


4 Bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki O-H bağına ait gerilme bandı $\nu= 3331 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. Yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2938, 2870 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. $\nu= 1601, 1545 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen biri zayıf biri kuvvetli bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir. (Şekil 3.3).



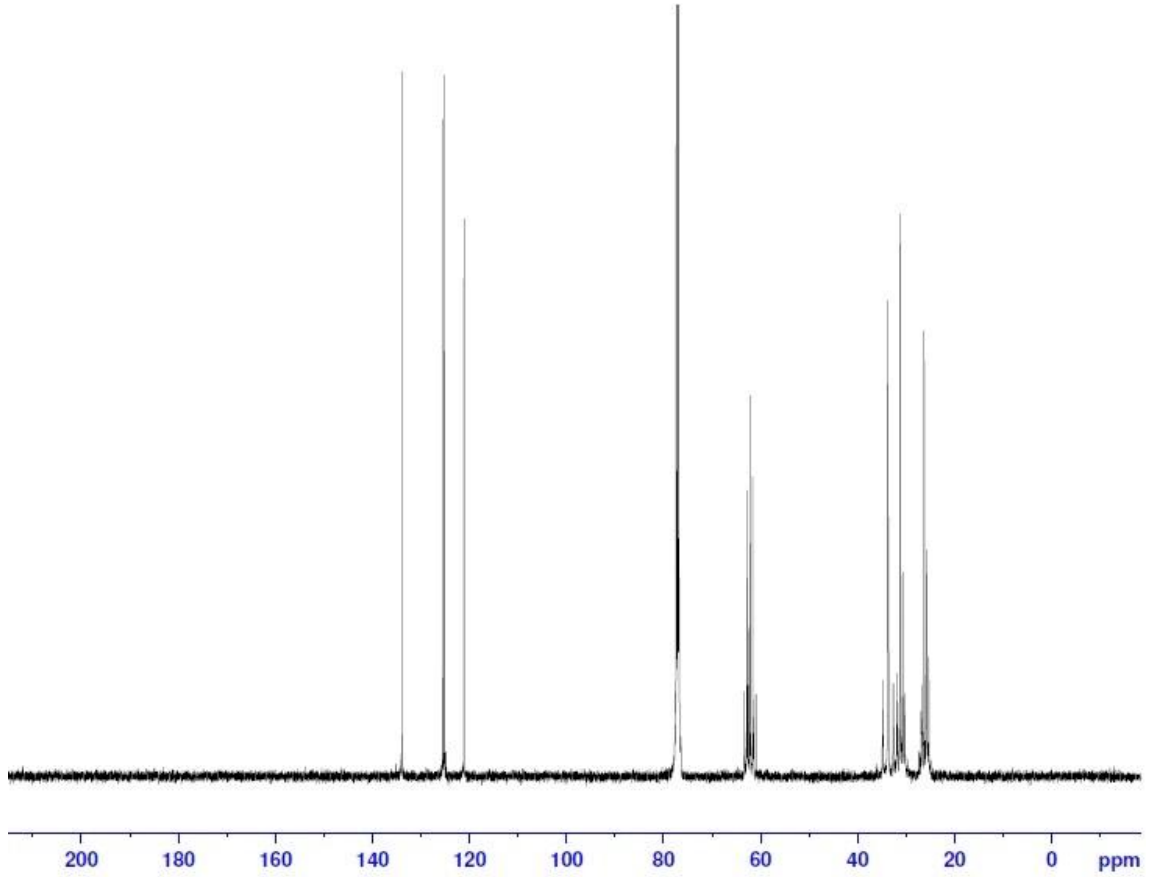
Şekil 3.3: **4** Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

4 Bileşiminin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; hidroksil grubuna bağlı (-CH₂-OH) metilen hidrojenleri $\delta= 3.6-3.8 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak gözlenmiştir. S atomuna bağlı olan metilen protonları (S-CH₂-) $\delta= 2.95-3.1 \text{ ppm}$ 'de multiplet göstermiştir. Bütanol yapısına ait arada kalan metilen hidrojenleri (-CH₂-CH₂-) $\delta= 1.64-1.70 \text{ ppm}$ 'de multiplet ve $\delta= 1.52-1.60 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak gözlenmiştir. Bütanol yapısına ait (-OH) hidrojeni ise $\delta= 1.27-1.32 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak gözlenmiştir. (Şekil 3.4).



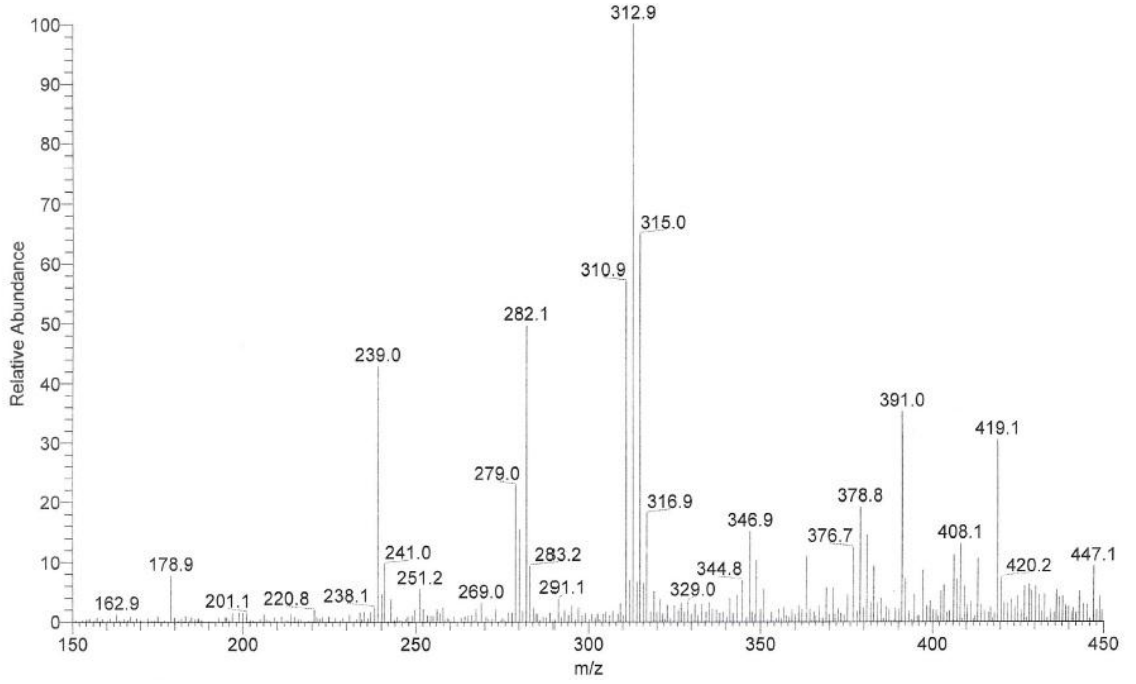
Şekil 3.4: 4 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

4 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; bütadien yapısına ait S atomuna bağlı karbon (-S-C=) δ = 134 ppm'de, butadien yapısına ait kuvarterner karbonlar ise sırasıyla δ = 125.47, 124.76, 121.11 ppm'de gözlenmiştir. Bütanol yapısında alkole bağlı metilen karbonu (-CH₂-OH) δ = 62.63 ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki diğer karbonlar (-CH₂-CH₂-) ise δ = 26.28, 31.30, 33.71, 33.80 ppm'de gözlenmiştir. (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: **4** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_8\text{H}_9\text{OSCl}_5$ ($M_A = 330.69$ g/mol) olan **4** bileşiğinin ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **4** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z=312.9$ $[\text{M}-\text{OH}]^+$ olarak belirlendi. Parçalanma ürünleri; MS m/z : 282.1 piki yapıdan bir metilen grubu ve hidroksil grubunun ayrılmasından kalan $[\text{M}-(\text{CH}_2+\text{OH})]^+$ iyonunu ve yine aynı MS spektrumundan elde edilen m/z : 239.0 piki yapıdan üç tane metilen grubunun ayrılmasından kalan $[\text{M}-3\text{CH}_2]^+$ iyonunu göstermektedir.(Şekil 3.6)

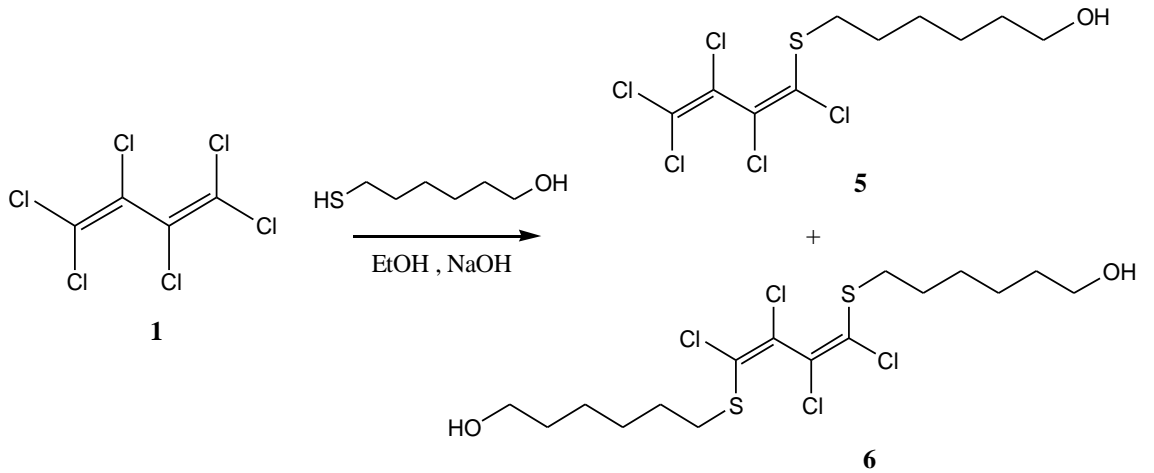


Şekil 3.6: 4 Bileşiğinin ESI modundaki Full MS Spektrumu.

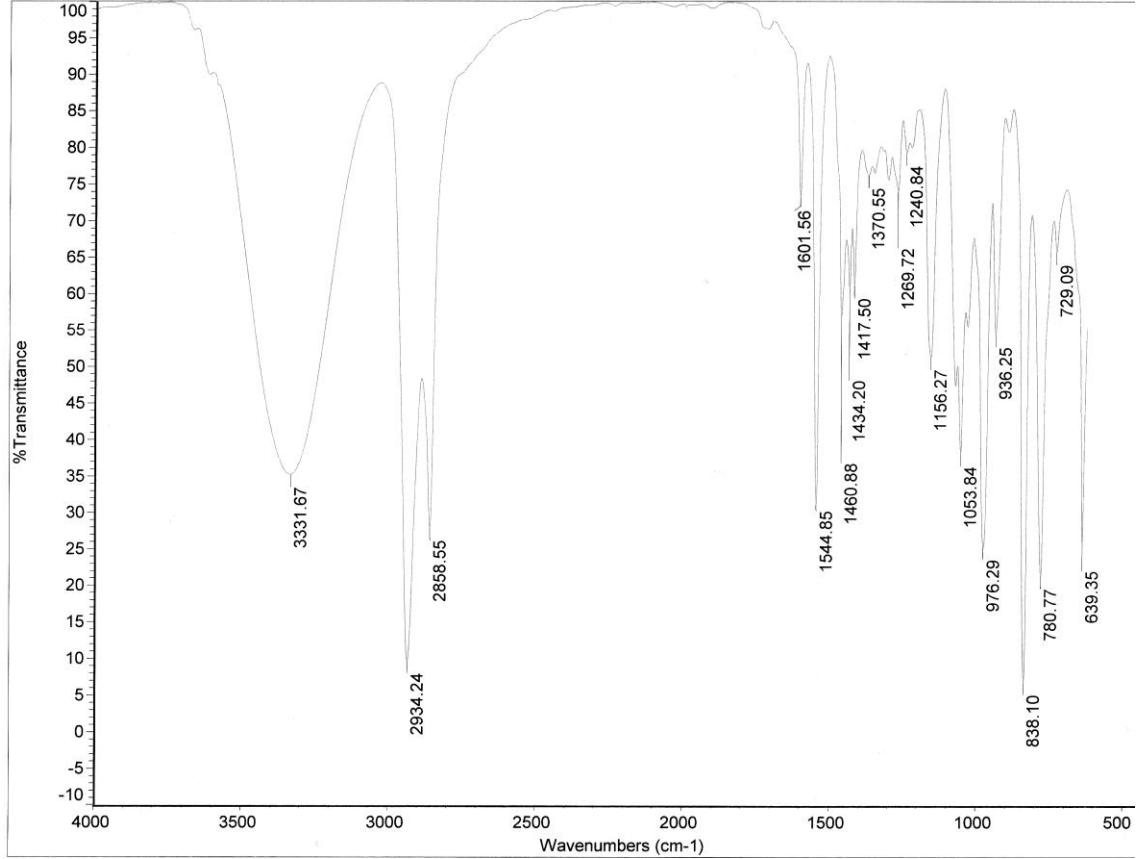
4 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 29.07, H: % 2.74, S: %9.70; Bulunan: C: % 29.33, H: % 2.64, S: % 9.25.

3.1.3. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (1) ile 6-Merkapto-1-hekzanol'ün Reaksiyonu

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien (1) ile 6-merkapto-1-hekzanol'ün etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-hidroksihekziltiy)-1,3-bütadien (5) ve yeni 1,4-Bis(6-hidroksihekziltiy)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-bütadien (6) bileşikler kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

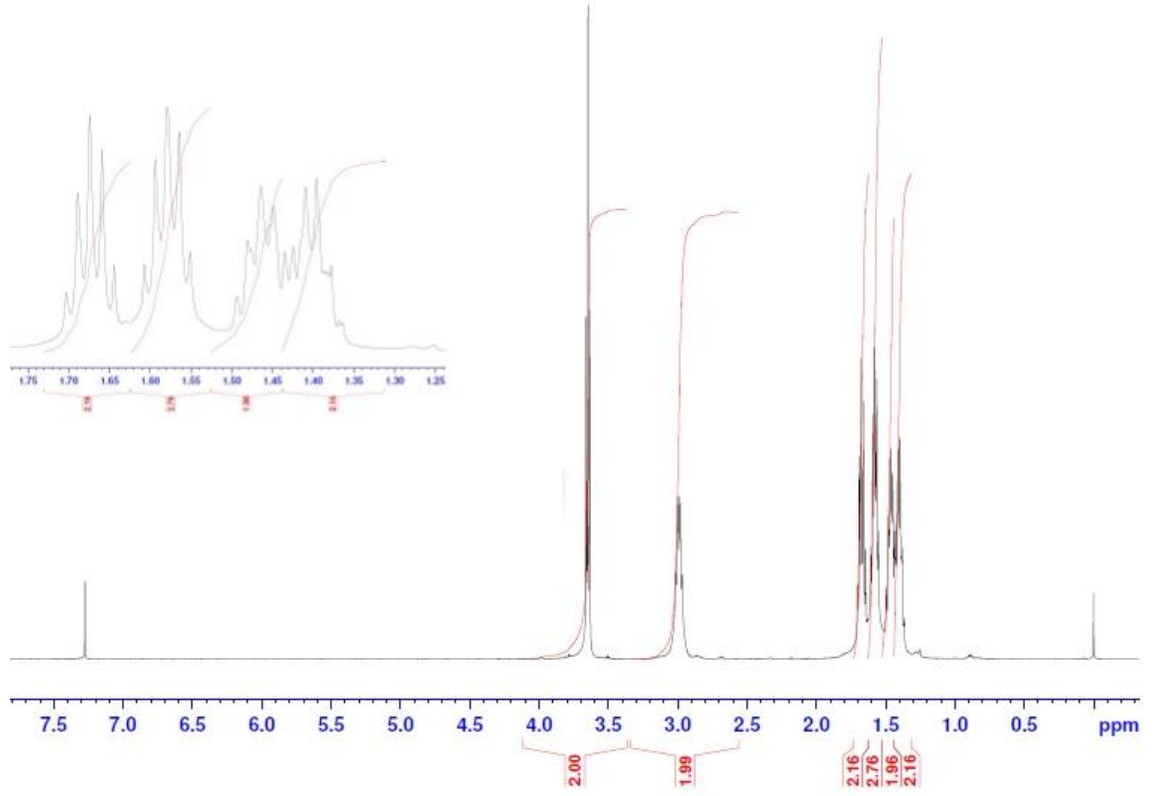


5 Bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki O-H bağına ait gerilme bandı $\nu= 3331$ cm^{-1} 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. Yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2934, 2858$ cm^{-1} 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. $\nu= 1601, 1544$ cm^{-1} 'de gözlenen biri zayıf biri kuvvetli bantlar yapıdaki C=C bağına ait olduğunu göstermektedir. (Şekil 3.7).



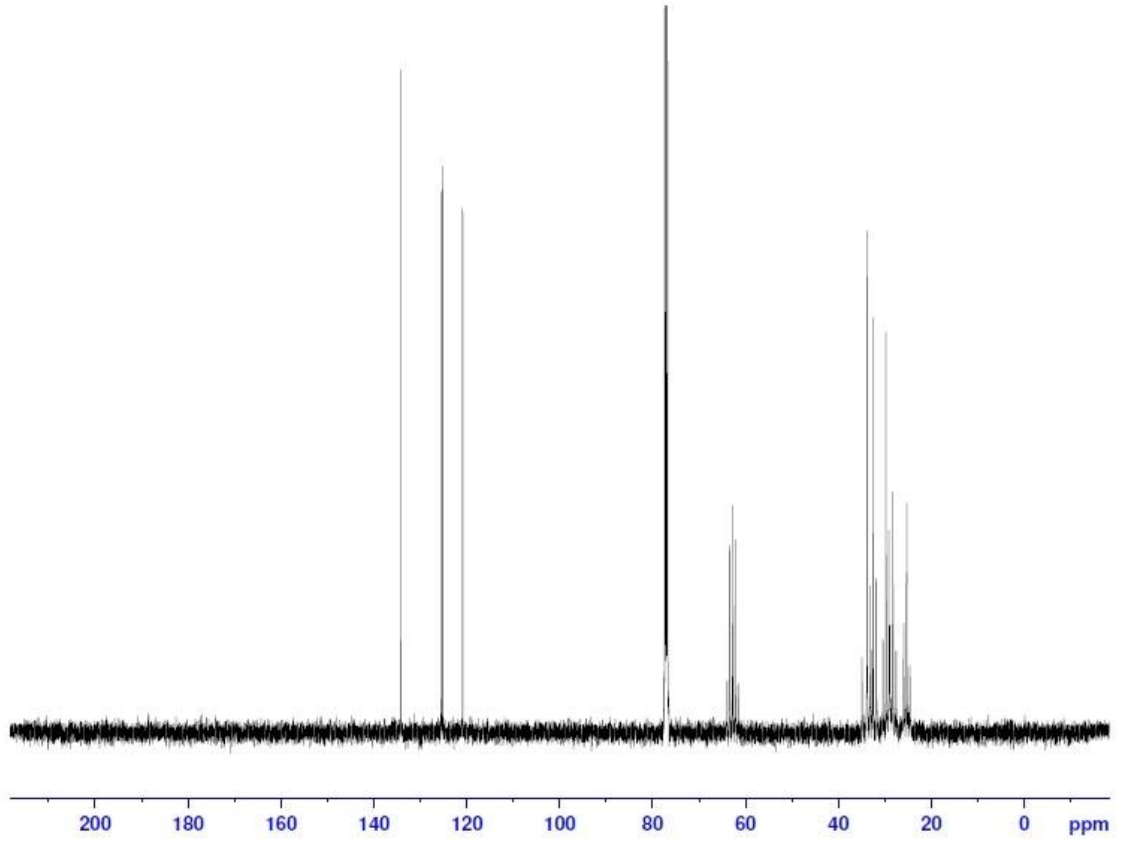
Şekil 3.7: **5** Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

5 Bileşiminin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; alkole bağlı metilen hidrojenleri (-CH₂-OH) $\delta= 3.63-3.67$ ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. S atomuna bağlı olan metilen protonları (S-CH₂-) $\delta= 2.95-3.2$ ppm'de multipler göstermiştir. Yapıda bulunan (-CH₂-CH₂-CH₂-) hidrojenleri ve (-OH) hidrojeni ise $\delta= 1.36-1.73$ ppm'de multipler olarak gözlenmiştir. (Şekil 3.8).



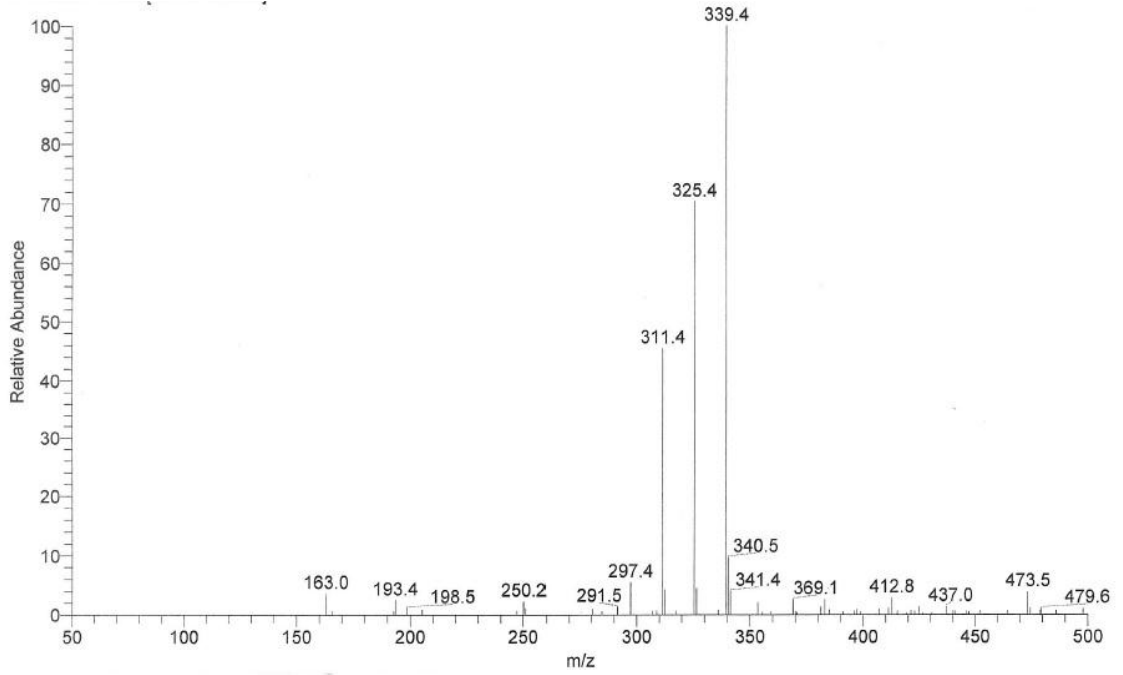
Şekil 3.8: 5 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

5 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; bütadien yapısına ait S atomuna bağlı karbon ($-\text{S}-\text{C}=\text{}$) $\delta= 134.13$ ppm'de, butadien yapısına ait kuvarterner karbonlar ise sırasıyla $\delta= 125.42, 125.20, 120.86$ ppm'de gözlenmiştir. Hekzanol yapısında alkole bağlı ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) metilen karbonu $\delta= 61.58$ ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki diğer karbonlar ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) ise $\delta= 25.27, 28.24, 29.76, 32.49, 33.82$ ppm'de gözlenmiştir. (Şekil 3.9).



Şekil 3.9: **5** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

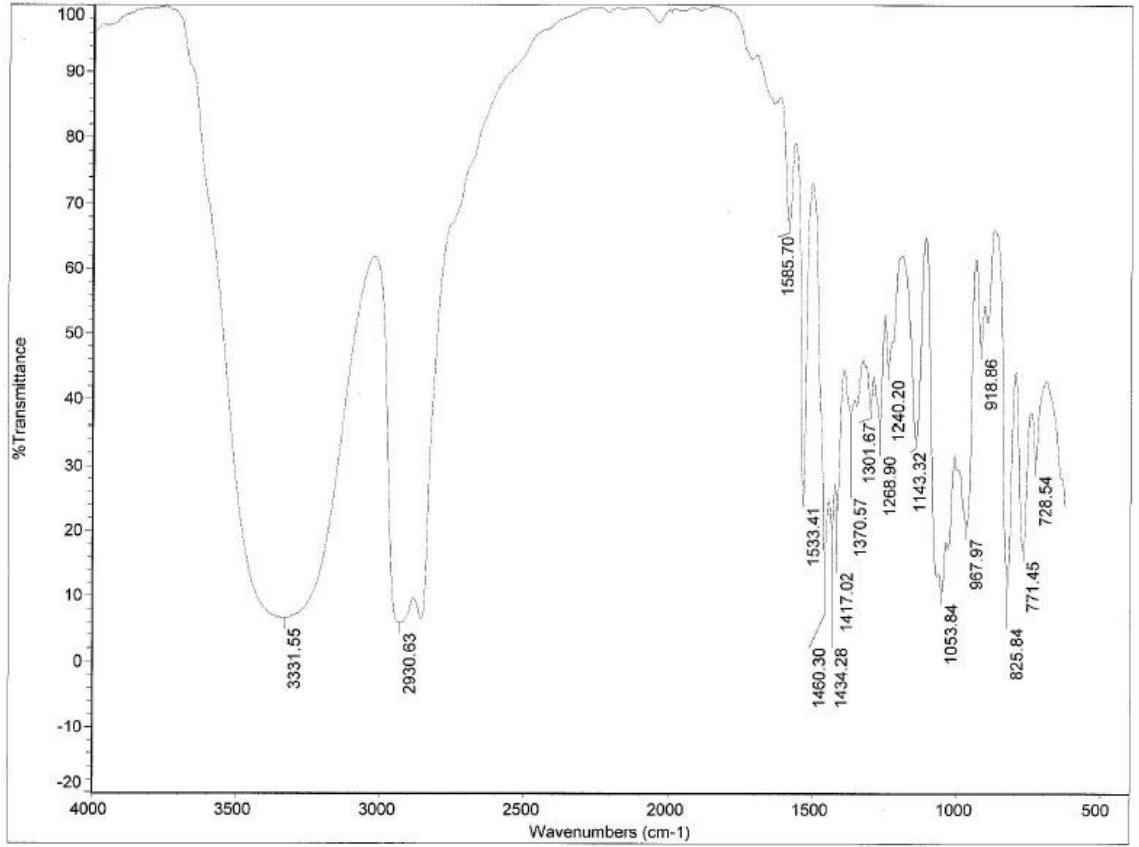
Kapalı formülü $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OSCl}_5$ ($M_A = 358.74$ g/mol) olan **5** bileşiğinin ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **5** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z=339.40$ $[\text{M-OH}]^+$ olarak belirlendi. **5** bileşiğinin alınan MS/MS ESI (Electrospray Ionization) kütle spektrumunda parçalanma ürünleri tespit edildi. Yapıdan bir $[(\text{M}-(\text{OH}+\text{CH}_2))^+]$ grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (+ESI): $m/z = 325.4$ $[\text{M}-(\text{OH}+\text{CH}_2))^+]$ olarak bulundu ve yine yapıdan bir $[(\text{M}-(\text{OH}-(\text{CH}_2)_2))^+]$ grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (+ESI): $m/z = 311.4$ $[\text{M}-(\text{OH}-(\text{CH}_2)_2))^+]$ olarak bulundu. Yapıdan bir $[(\text{M}-(\text{OH}-(\text{CH}_2)_3))^+]$ grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (+ESI): $m/z = 297.4$ $[\text{M}-(\text{OH}-(\text{CH}_2)_3))^+]$ olarak bulundu. (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: 5 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

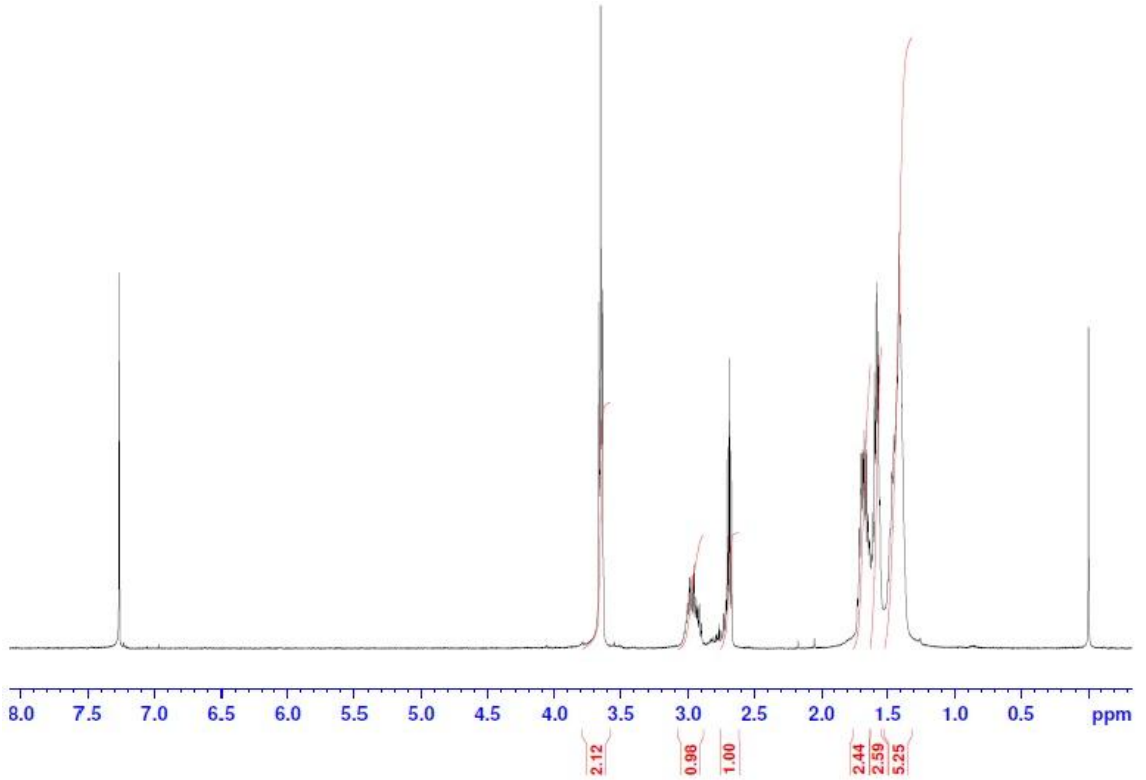
5 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 33.50, H: % 3.65, S: % 8.94; Bulunan: C: % 32.26, H: % 3.82, S: % 8.01.

6 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki O-H bağına ait gerilme bandı $\nu= 3331 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. Yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2930 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. $\nu= 1585, 1533 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen biri zayıf biri kuvvetli bantlar yapıdaki C=C bağına ait olduğunu göstermektedir. (Şekil 3.11).



Şekil 3.11: 6 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

6 Bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; alkole bağlı metilen hidrojenleri (-CH₂-OH) δ= 3.62-3.68 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. S atomuna bağlı olan metilen protonları (S-CH₂-) δ= 2.90-3.1 ppm'de multipler göstermiştir. Hekzanol yapısına ait arada kalan (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-) metilen hidrojenleri δ= 1.36-1.50 ppm'de multipler ve δ= 1.37-.1.74 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Hekzanol yapısına ait (-OH) hidrojeni ise δ= 2.66-2.71 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. (Şekil 3.12).

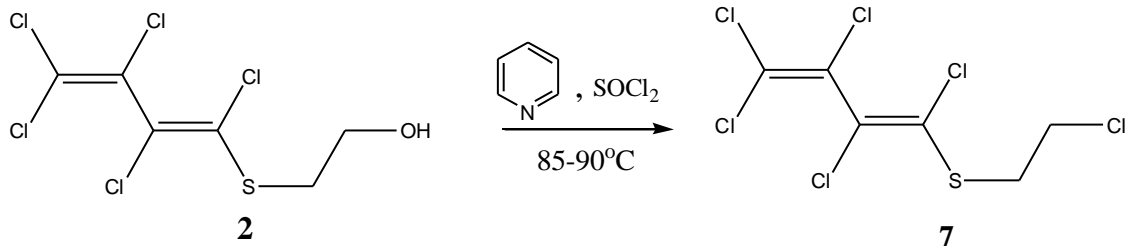


Şekil 3.12: 6 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

6 Bileşiğinin elemental analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 42.11, H: % 5.74, S: % 14.05; Bulunan: C: % 42.32, H: % 5.43, S: % 11.35.

3.1.4. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-hidroksietiltiyo)-1,3-bütadien (2) Klorlama Reaksiyonu

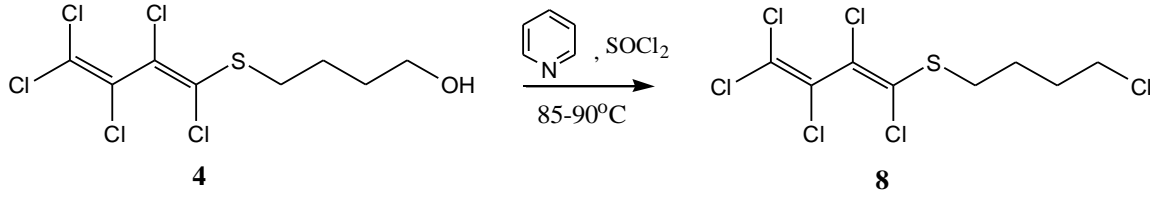
1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-hidroksietiltiyo)-1,3-bütadien (2) bileşiğinin piridinde SOCl_2 varlığında $85-90^\circ\text{C}$ ' de reaksiyonu ile 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2-kloretiltiyo)-1,3-bütadien (7) [52] bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak sentezlendi.



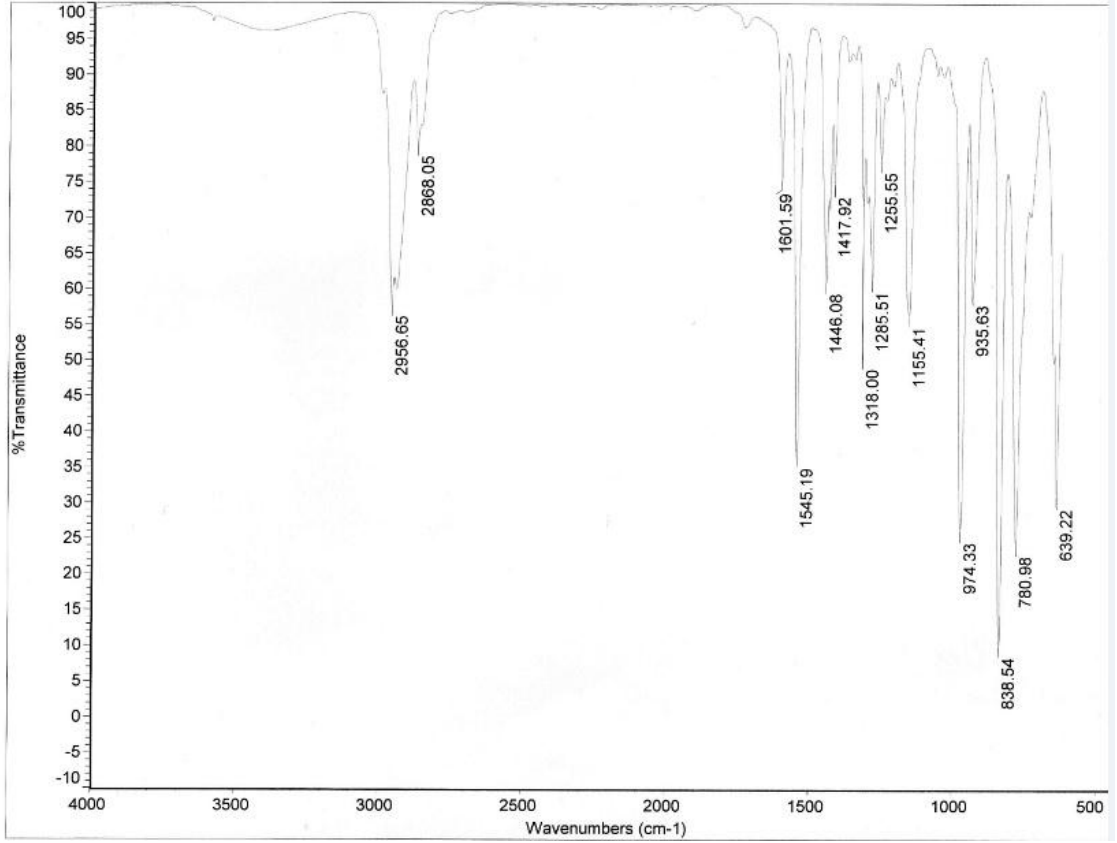
(7) Nolu bileşiğin sonuçlarının daha önce bu konuda yapılan çalışma ile uygunluk içinde olduğu görüldü.

3.1.5. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-Hidroksibütiltiyo)-1,3-bütadien (4) Klorlama Reaksiyonu

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-hidroksibütiltiyo)-1,3-bütadien (4) bileşiğinin piridin'de SOCl_2 varlığında $85-90^\circ\text{C}$ 'de reaksiyonundan 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(4-klorbütiltiyo)-1,3-bütadien (8) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak sentezlendi.

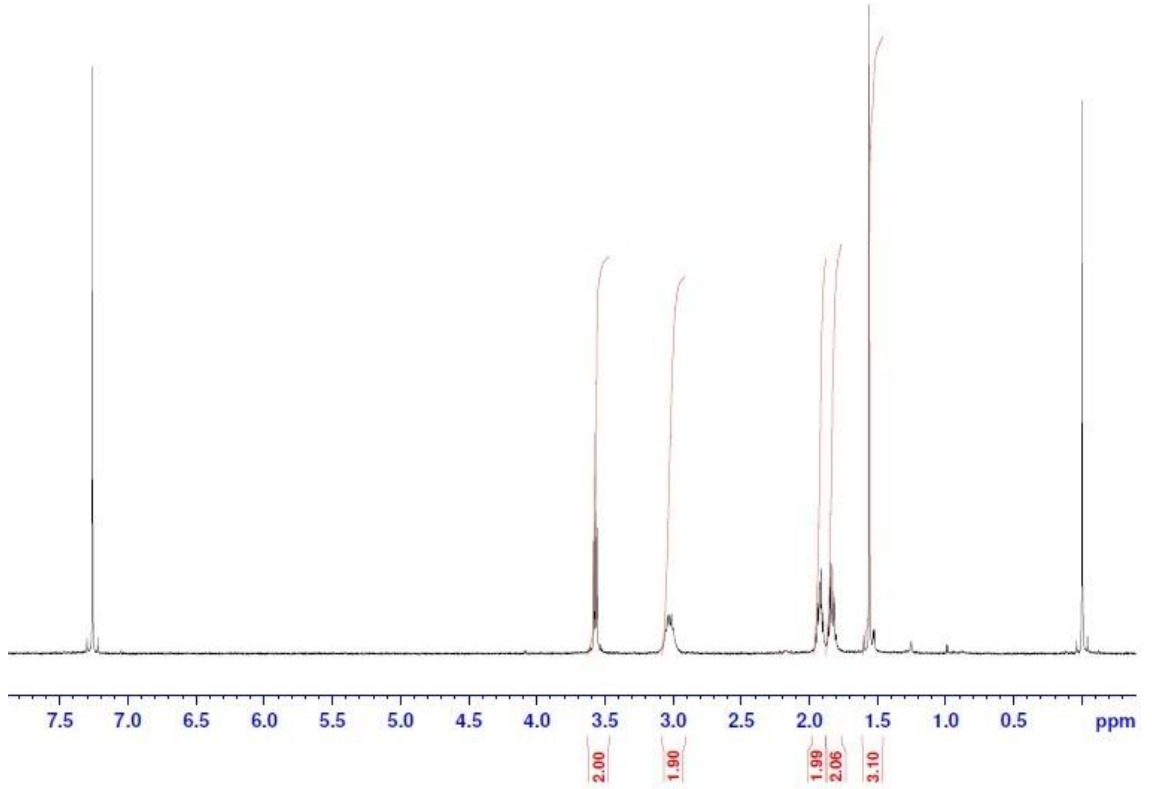


8 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2956, 2868 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli ve zayıf olarak çıkmıştır. $\nu = 1601, 1545 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen biri zayıf biri kuvvetli bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir. (Şekil 3.13).



Şekil 3.13: 8 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

8 Bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; Cl atomuna bağlı metilen (-CH₂-Cl) hidrojenleri δ= 3.54-3.59 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. S atomuna bağlı olan metilen protonları (S-CH₂-) δ= 3.08-3.10 ppm'de multipler göstermiştir. Bütan yapısına ait arada kalan (S-CH₂-CH₂-) metilen hidrojenleri δ= 1.90-1.96 ppm'de multipler ve diğer metilen hidrojenleri (-CH₂-CH₂-Cl) ise δ= 1.56 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. (Şekil 3.14).

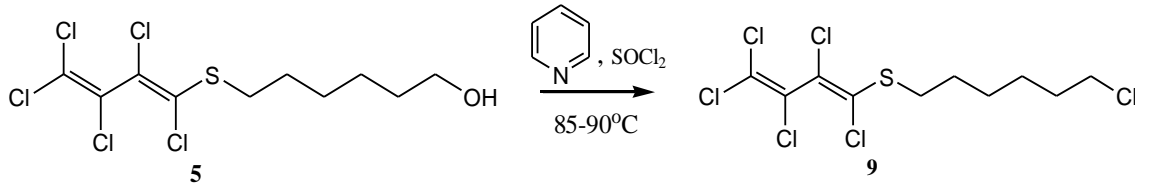


Şekil 3.14: 8 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

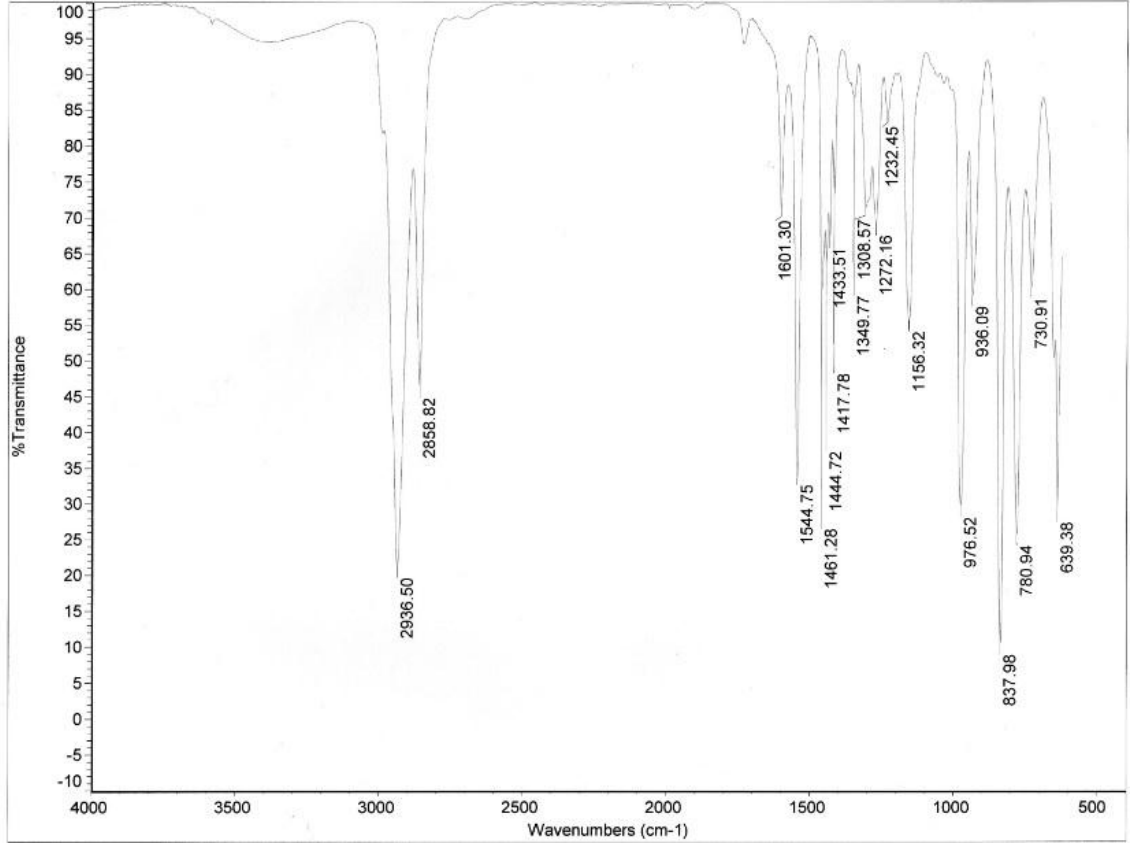
8 Bileşiğinin elemental analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 27.54, H: % 2.31, S: % 9.19; Bulunan: C: % 27.86, H: % 2.13, S: % 8.59.

3.1.6. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-hidroksiheksiltiyo)-1,3-bütadien (5) Klorlama Reaksiyonu

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-hidroksiheksiltiyo)-1,3-bütadien (5) bileşiğinin piridinde SOCl_2 varlığında $85-90^\circ\text{C}$ 'de reaksiyonundan 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(6-klorheksiltiyo)-1,3-bütadien (9) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak sentezlendi.

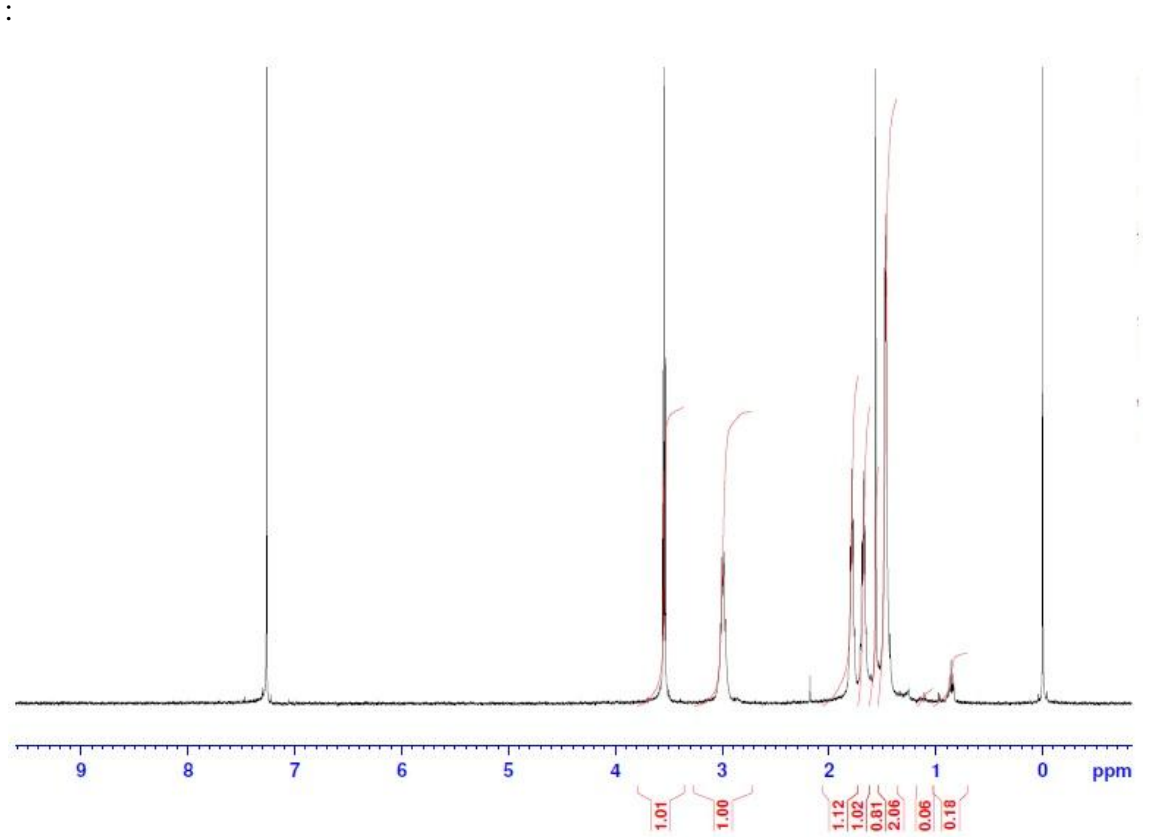


9 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2936, 2858 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. $\nu = 1601, 1544 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen biri zayıf biri kuvvetli bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir. (Şekil 3.15).



Şekil 3.15: 9 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

9 Bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; Cl atomuna bağlı metilen hidrojenleri (-CH₂-Cl) δ= 3.51-3.56 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. S atomuna bağlı olan metilen protonları (S-CH₂-) δ= 2.98-3.03 ppm'de multipler göstermiştir. Heksan yapısına ait arada kalan (-CH₂-CH₂-)₂ metilen hidrojenleri δ= 1.43-1.50 , δ= 1.64-1.70 ve δ= 1.75-1.81 ppm'de multipler ve δ= 1.57 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. (Şekil 3.16).

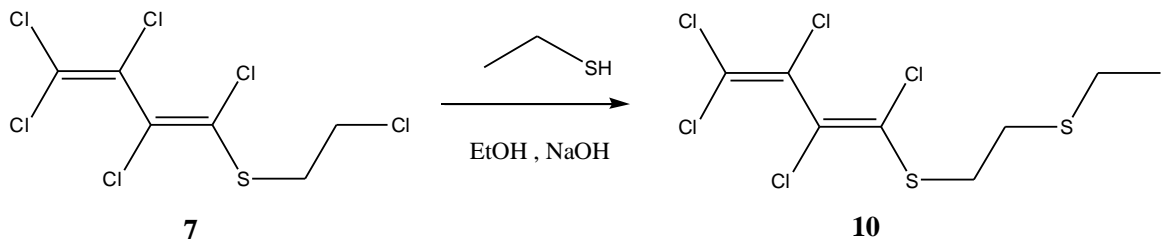


Şekil 3.16: 9 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

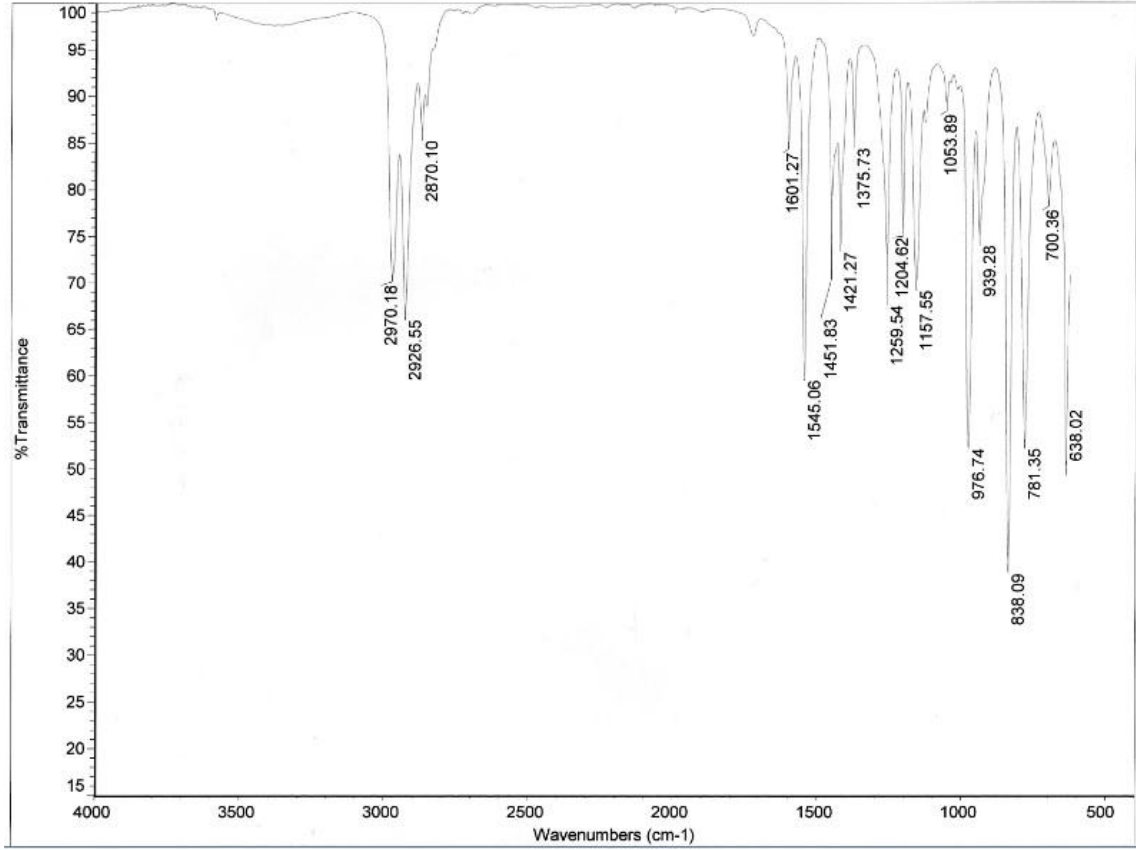
9 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 31.86, H: % 3.21, S: % 8.51; Bulunan: C: % 32.10, H: % 3.18, S: % 7.84.

3.1.7. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloretiltiyo)-1,3-bütadien (7) ile Etantiyol'ün Reaksiyonu

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloretiltiyo)-1,3-bütadien (7) bileşiği ile etantiyol'ün etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2-(etiltiyo)etiltiyo)-1,3-bütadien (10) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

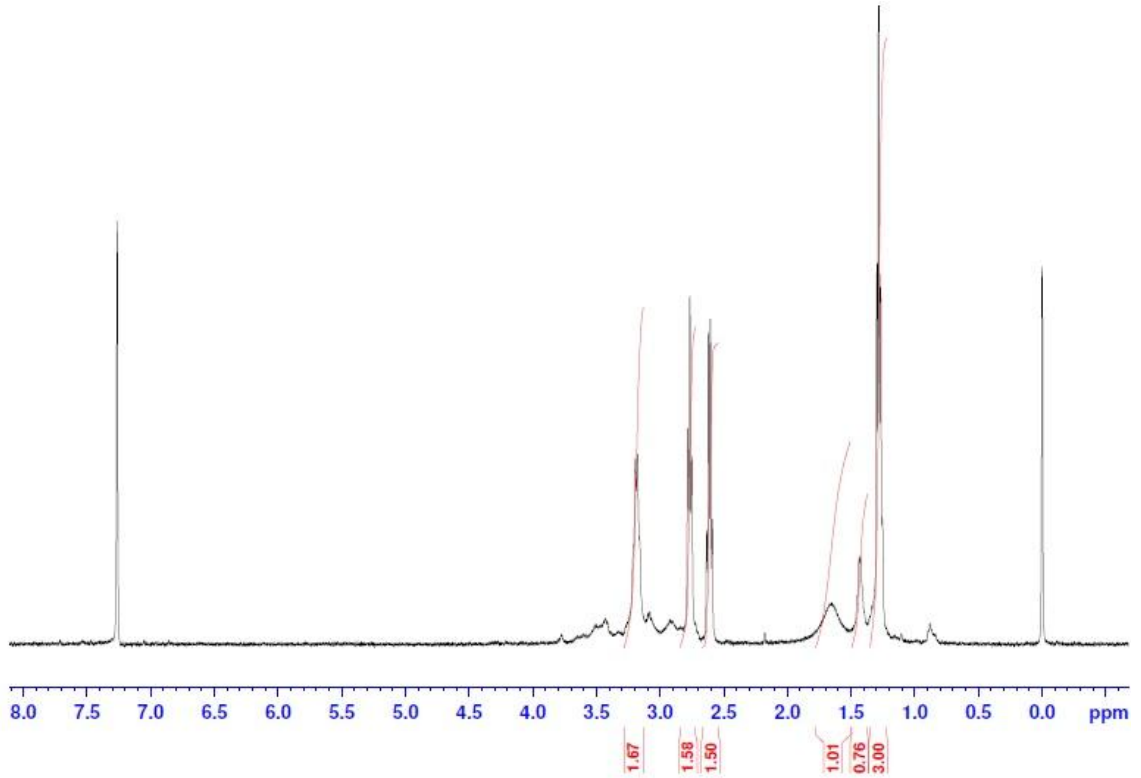


10 Bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2970, 2926, 2879 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli ve zayıf olarak çıkmıştır. $\nu = 1601, 1545 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen biri kuvvetli biri zayıf bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir. (Şekil 3.17).



Şekil 3.17: **10** Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

10 Bileşiminin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; bütadien yapısındaki S atomuna bağlı olan metilen protonları (=C-S-CH₂-) $\delta = 3.15-3.23 \text{ ppm}$ 'de dublet göstermiştir. (-S-CH₂-CH₂-) hidrojenleri $\delta = 2.74-2.79 \text{ ppm}$ 'de triplet, (-S-CH₂-CH₂-) hidrojenler $\delta = 2.57-2.64 \text{ ppm}$ 'de multipler ve yapıdaki metil protonları (CH₃-CH₂-) $\delta = 1.24-1.30 \text{ ppm}$ 'de triplet şeklinde gözlenmiştir. (Şekil 3.18).

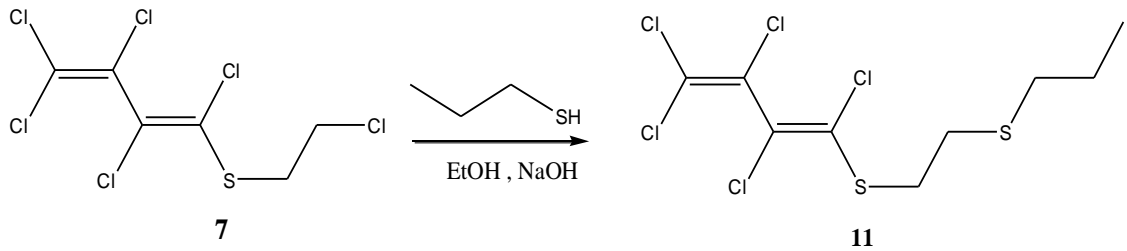


Şekil 3.18: **10** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

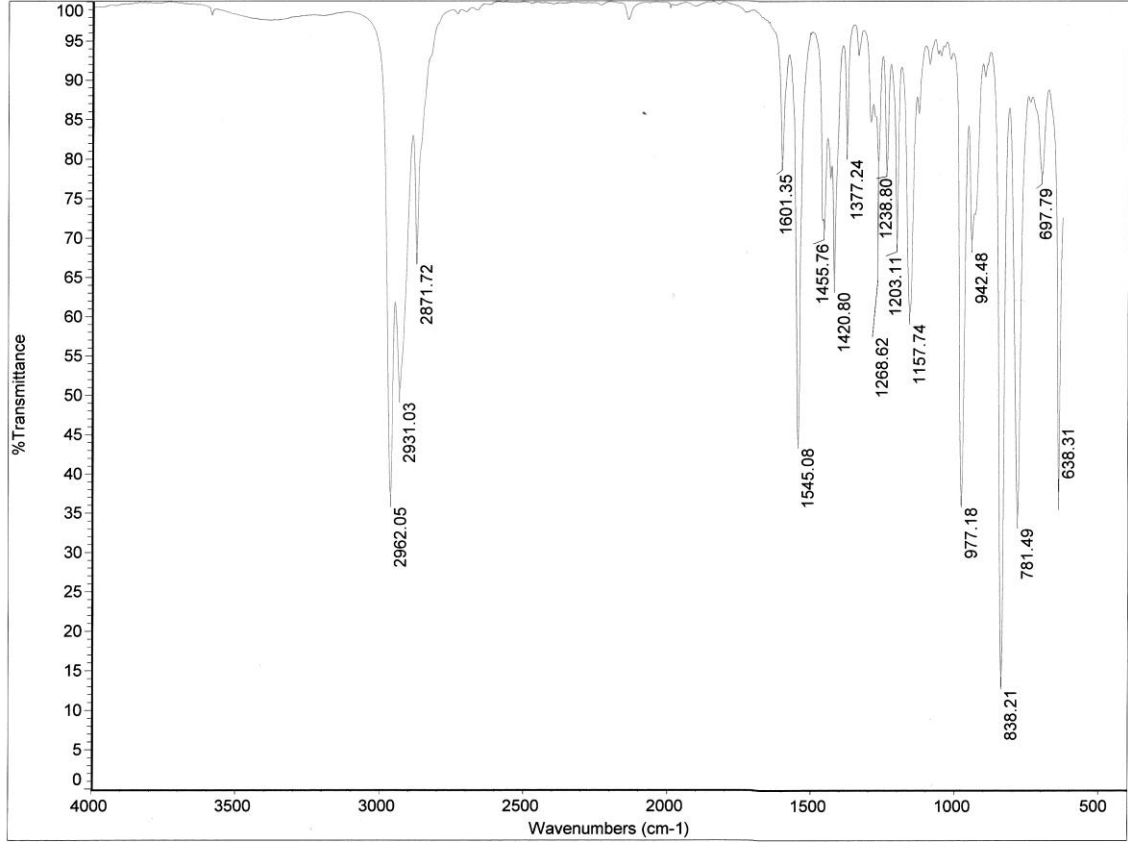
10 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 27.73, H: % 2.62, S: % 18.51; Bulunan: C: % 28.07, H: % 2.73, S: % 18.02.

3.1.8. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloretiltiyo)-1,3-bütadien (**7**) ile Propantiyol 'ün Reaksiyonu

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloretiltiyo)-1,3-bütadien (**7**) ile propantiyolün etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-(propiltiyo)etiltiyo)-1,3-bütadien (**11**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

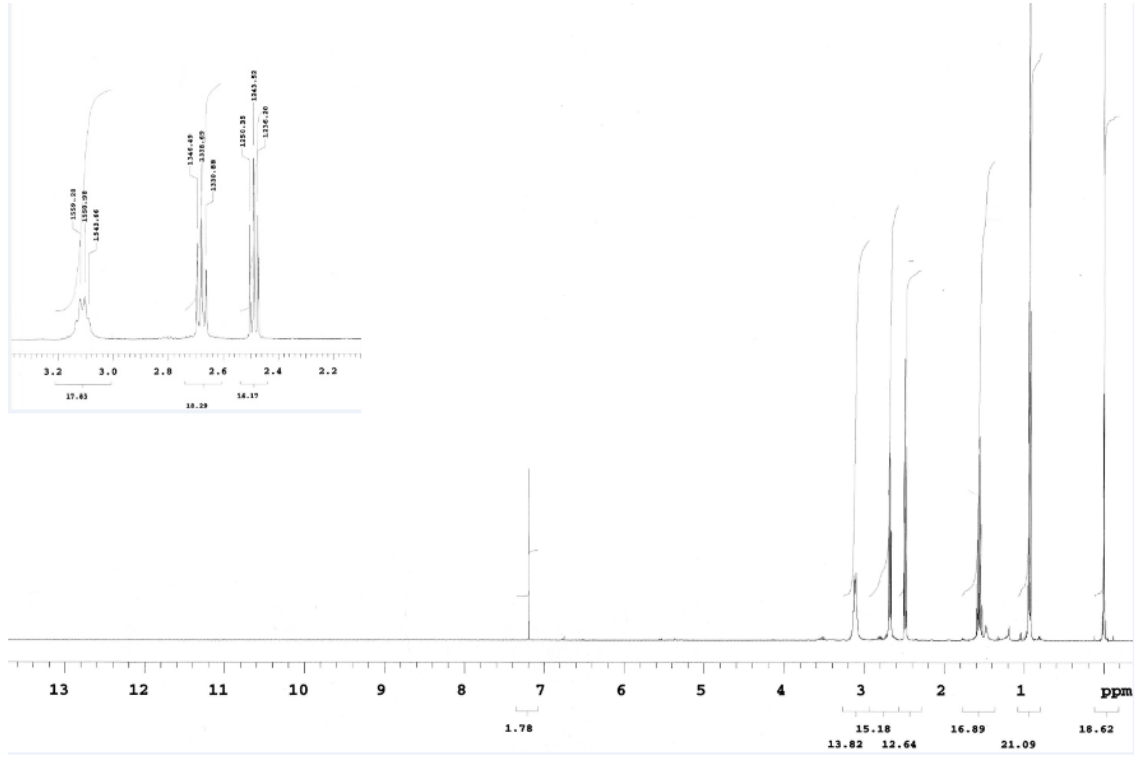


11 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2962, 2931, 2871 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. $\nu = 1601, 1545 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen biri kuvvetli biri zayıf bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir. (Şekil 3.19).



Şekil 3.19: **11** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

11 Bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; bütadien yapısındaki S atomuna bağlı olan metilen protonları (=C-S-CH₂-) $\delta = 3.08-3.14 \text{ ppm}$ 'de triplet göstermiştir. İki S atomu arada kalan (-S-CH₂-CH₂-S-) hidrojenler $\delta = 2.66-2.70 \text{ ppm}$ 'de triplet şeklinde gözlenmiştir. Propan yapısına ait S atomuna bağlı (-CH₂-S-CH₂-) hidrojenler $\delta = 2.47-2.52 \text{ ppm}$ 'de triplet ve yapıdaki metilen grubuna bağlı (-CH₂-CH₃) hidrojenleri $\delta = 1.52-1.60 \text{ ppm}$ 'de multipler; metil protonları ise (CH₃-CH₂-) $\delta = 0.91-0.96 \text{ ppm}$ 'de triplet şeklinde gözlenmiştir. (Şekil 3.20).

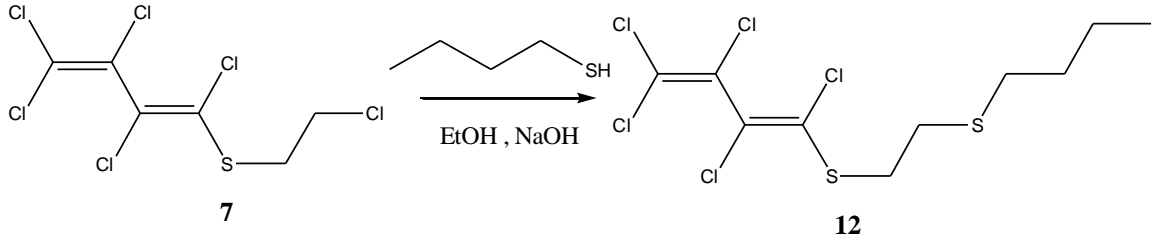


Şekil 3.20: **11** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

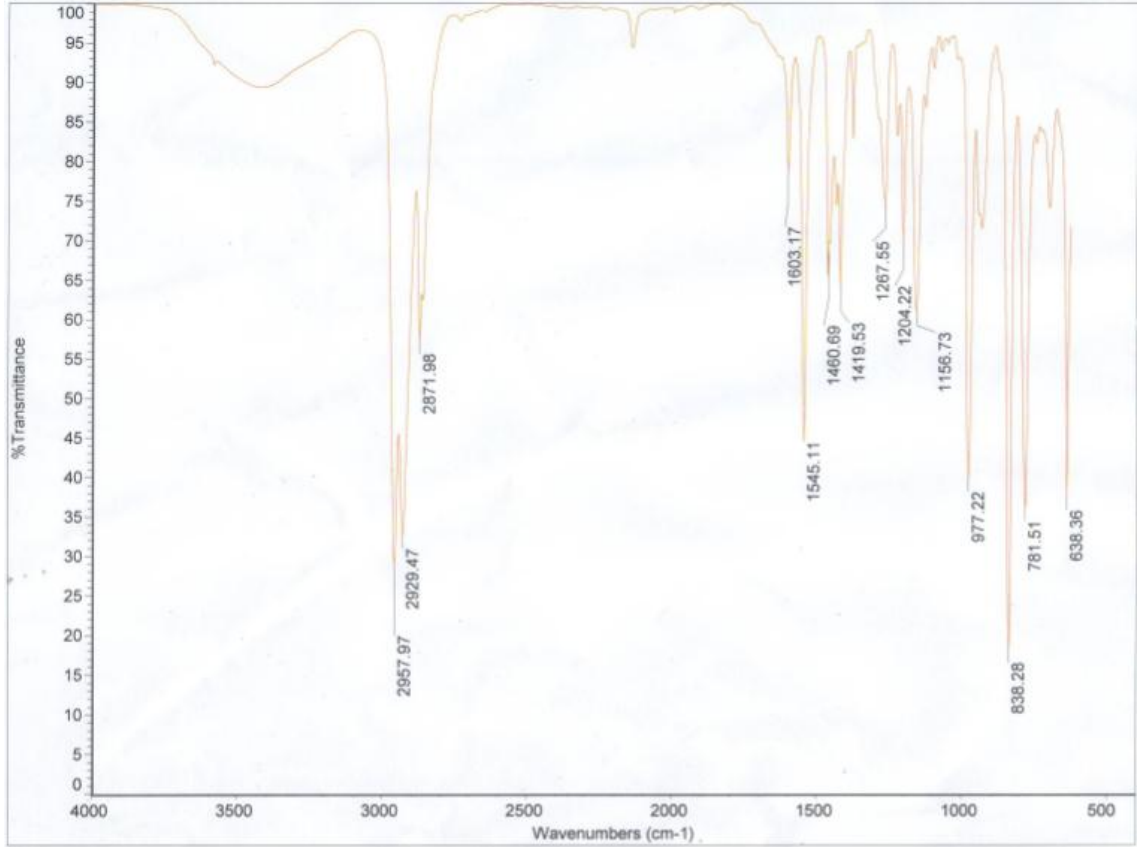
11 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 29.98, H: % 3.07, S: % 17.79 ; Bulunan: C: % 30.16, H: % 3.23, S: % 17.16.

3.1.9. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloretiltiyo)-1,3-bütadien (**7**) ile Bütantiyol 'ün Reaksiyonu

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloretiltiyo)-1,3-bütadien (**7**) ile bütantiyolün etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-(bütitiyo)etiltiyo)-1,3-bütadien (**12**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

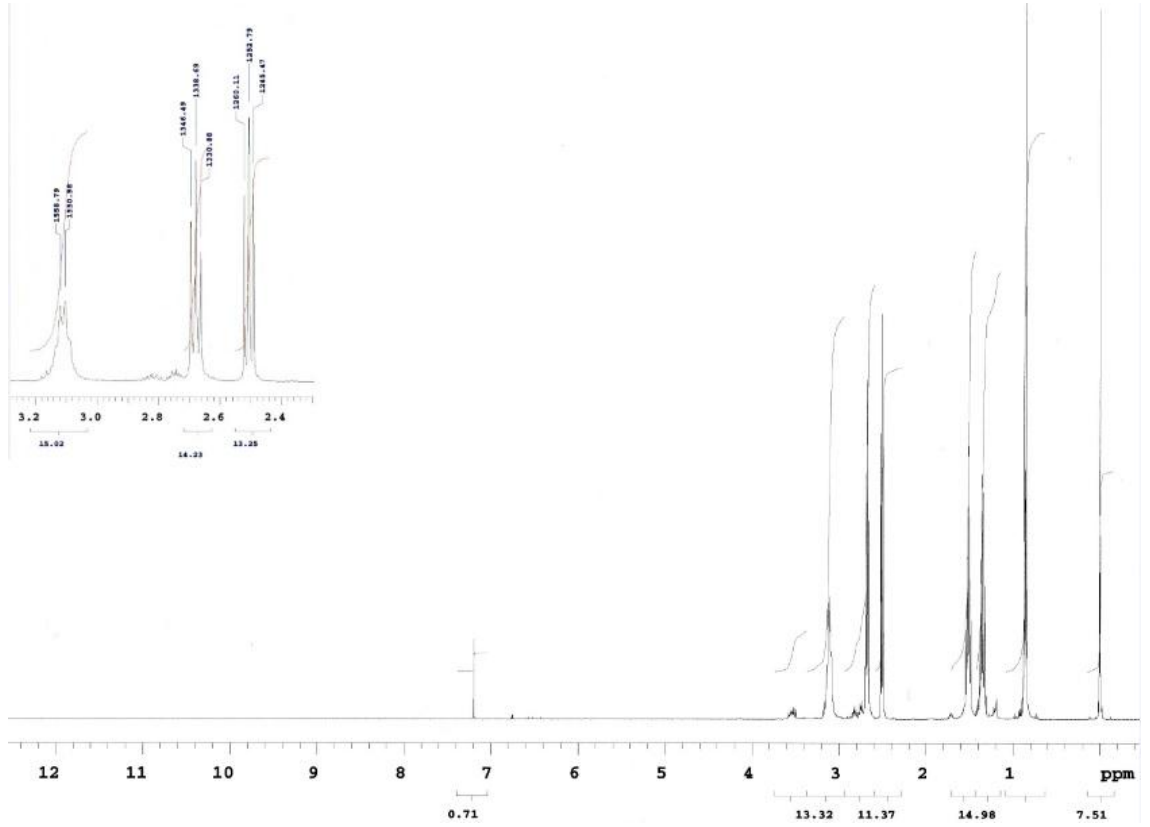


12 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2957, 2929, 2871 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. $\nu = 1603, 1545 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen biri kuvvetli biri zayıf bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir. (Şekil 3.21).



Şekil 3.21: **12** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

12 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; bütadien yapısındaki S atomuna bağlı olan metilen protonları ($=\text{C-S-CH}_2-$) $\delta = 3.06-3.16 \text{ ppm}$ 'de dublet göstermiştir. İki S atomu arada kalan ($-\text{S-CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$) hidrojenler $\delta = 2.66-2.72 \text{ ppm}$ 'de triplet şeklinde gözlenmiştir. S atomuna bağlı ($-\text{CH}_2-\text{S-CH}_2-$) hidrojenler $\delta = 2.48-2.54 \text{ ppm}$ 'de triplet ve yapıdaki metil grubuna bağlı ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) metilen hidrojenleri $\delta = 1.48-1.54$ ve $\delta = 1.30-1.38 \text{ ppm}$ 'de multiplet; metil protonları ise (CH_3-CH_2-) $\delta = 0.82-0.90 \text{ ppm}$ 'de triplet şeklinde gözlenmiştir. (Şekil 3.22).

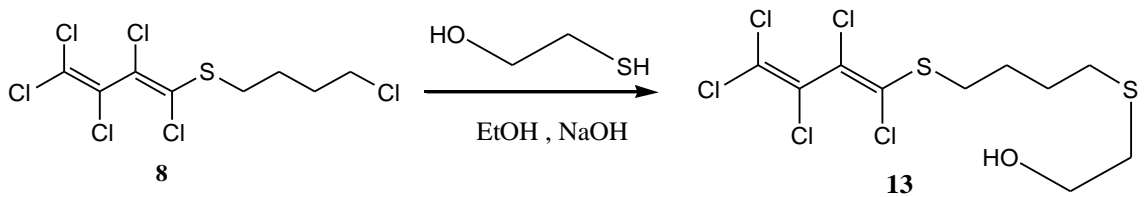


Şekil 3.22: 12 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

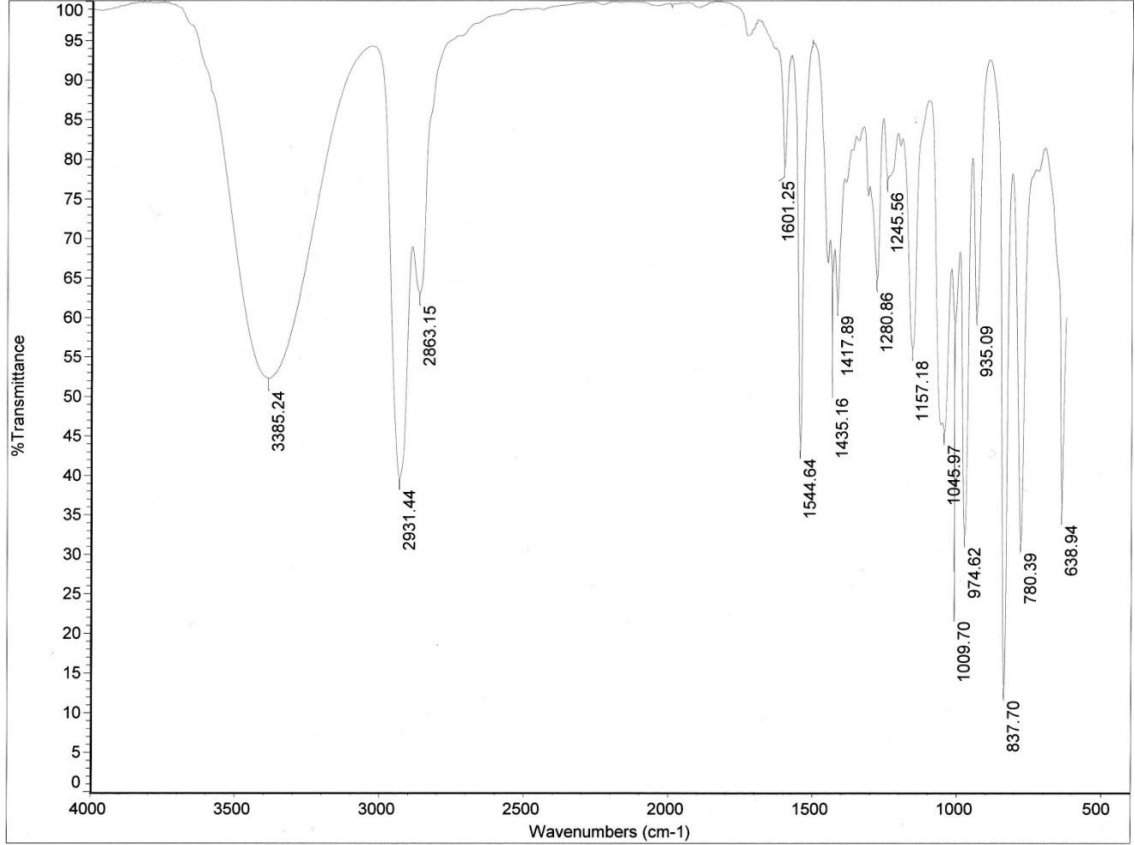
12 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 32.06, H: % 3.50, S: % 17.12; Bulunan: C: % 32.16, H: % 3.75, S: % 17.25.

3.1.10. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-klorobütildiyo)-1,3-bütadien (8) ile 2-Merkaptoetanol'ün Reaksiyonu

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-klorobütildiyo)-1,3-bütadien (8) bileşiği ile 2-merkaptoetanol'ün oda sıcaklığında, etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(4-(hidrosietildiyo)bütildiyo)-1,3-bütadien (13) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

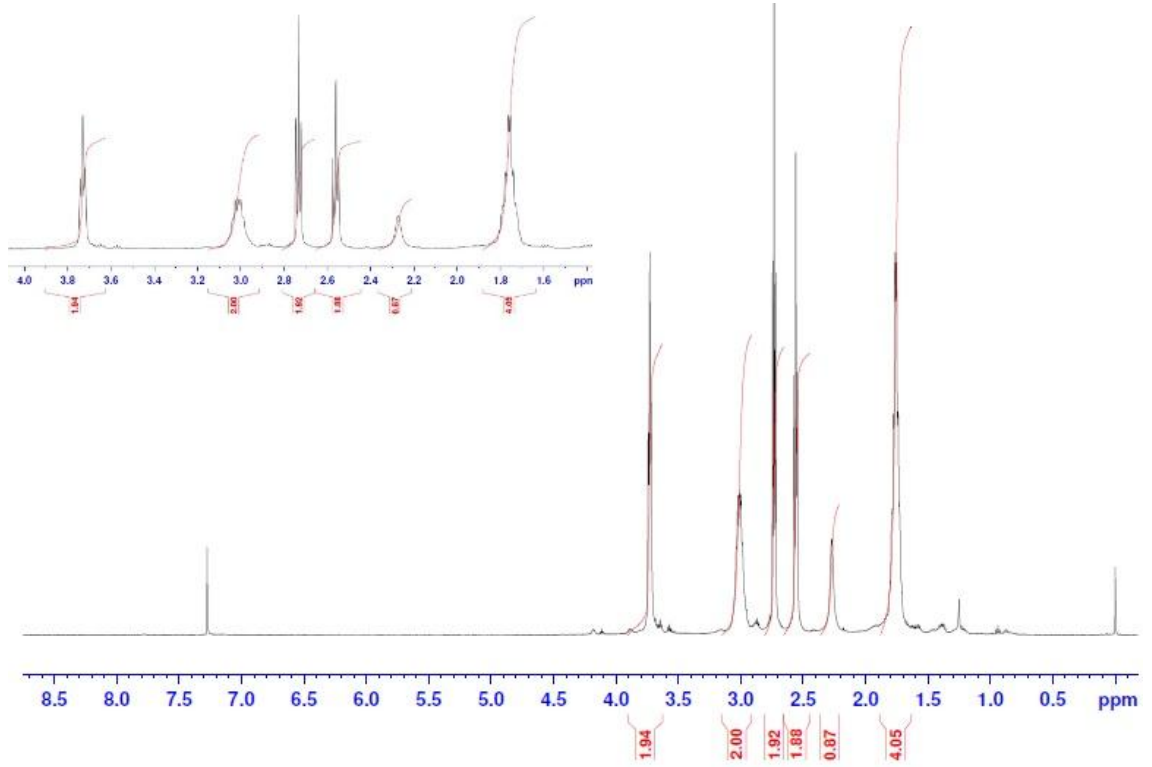


13 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki O-H bağına ait gerilme bandı $\nu= 3385$ cm^{-1} 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. Yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2931, 2863$ cm^{-1} 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. $\nu= 1601, 1544$ cm^{-1} 'de gözlenen biri zayıf biri kuvvetli bantlar yapıdaki C=C bağıının varlığını göstermektedir. (Şekil 3.23).



Şekil 3.23: **13** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

13 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; hidroksil grubuna bağlı metilen ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) hidrojenleri $\delta= 3.71-3.76$ ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. Bütadien yapısındaki S atomuna bağlı olan metilen protonları ($-\text{S-CH}_2-$) $\delta= 2.96-3.05$ ppm'de multipler şeklinde gözlenmiştir. Merkaptolan yapısındaki S atomuna bağlı olan metilen protonları ($-\text{S-CH}_2-$) $\delta=2.71-2.76$ ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. İki S atomu arasında kalan ($-\text{CH}_2-\text{S-}$) hidrojenleri $\delta= 2.53-2.58$ ppm'de triplet ve iki S atomu arasında kalan ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) hidrojenleri $\delta= 1.71-1.82$ ppm'de multipler olarak gözlenmiştir. Yapıda bulunan ($-\text{OH}$) protonu ise $\delta= 2.25-2.30$ ppm'de singlet olarak görülmüştür. (Şekil 3.24).

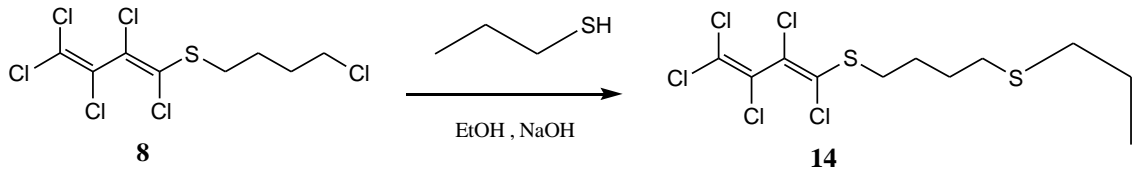


Şekil 3.24: 13 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

13 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 30.75, H: % 3.35, S: % 16.42; Bulunan: C: % 31.30, H: % 3.37, S: % 16.87.

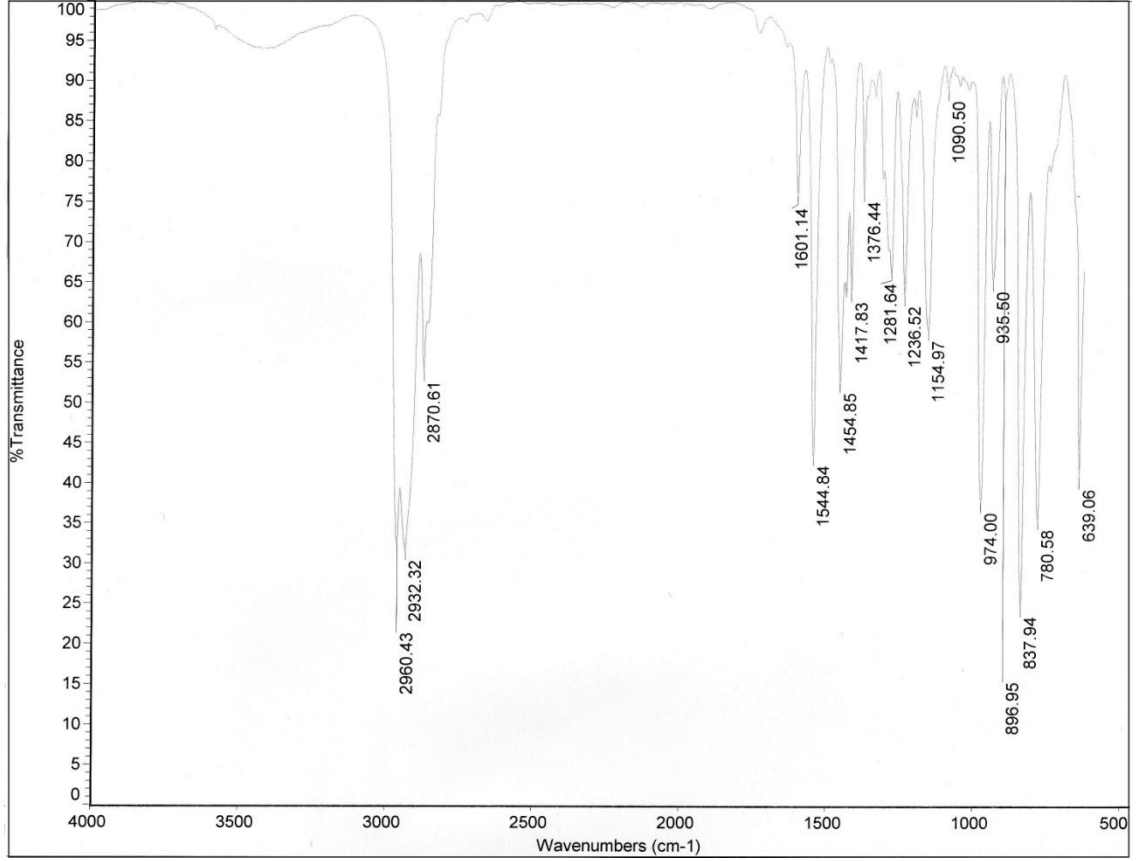
3.1.11. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-klorobütildiyo)-1,3-bütadien (8) ile Propantiyol 'ün Reaksiyonu

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-klorobütildiyo)-1,3-bütadien (8) bileşiği ile propantiyolün, etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(4-(propildiyo)bütildiyo)-1,3-bütadien (14) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.



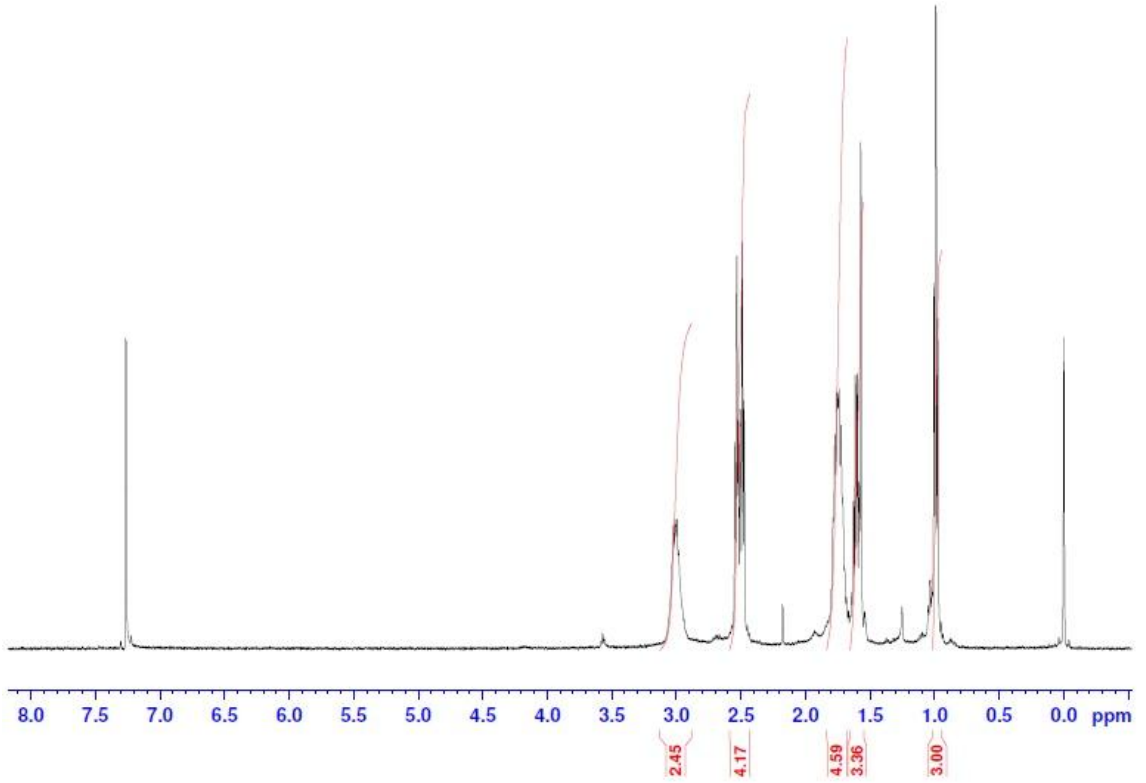
14 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2960, 2932, 2870 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. $\nu = 1601, 1545 \text{ cm}^{-1}$ 'de

gözlenen biri zayıf biri kuvvetli bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir. (Şekil 3.25).



Şekil 3.25: 14 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

14 Bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; bütadien yapısındaki S atomuna bağlı olan metilen protonları (-S-CH₂-) δ= 2.98-3.06 ppm'de multipler şeklinde gözlenmiştir. Propantiyol yapısındaki S atomuna her iki taraftan bağlı olan metilen protonları (-CH₂-S-CH₂-) δ=2.46-2.56 ppm'de multipler olarak gözlenmiştir. Yapıda bulunan (CH₂-CH₃) metil protonları δ= 0.95-1.02 ppm'de triplet olarak görülmüştür. Yapıdaki diğer metilen (-CH₂-) hidrojenleri ise δ= 1.68-1.82 ppm ve δ= 1.55-1.65 ppm'de multipler olarak gözlenmiştir. (Şekil 3.26)

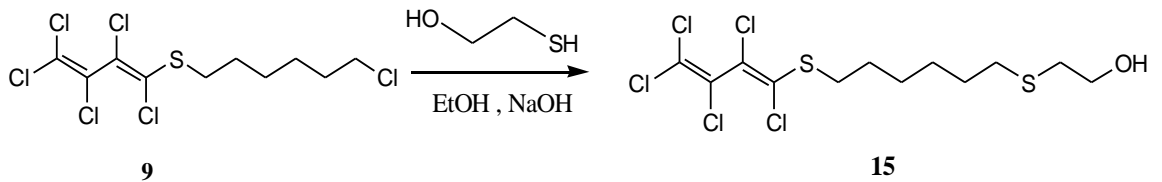


Şekil 3.26: **14** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

14 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 34.00, H: % 3.89, S: % 16.50; Bulunan: C: % 34.22, H: % 3.78, S: % 15.84.

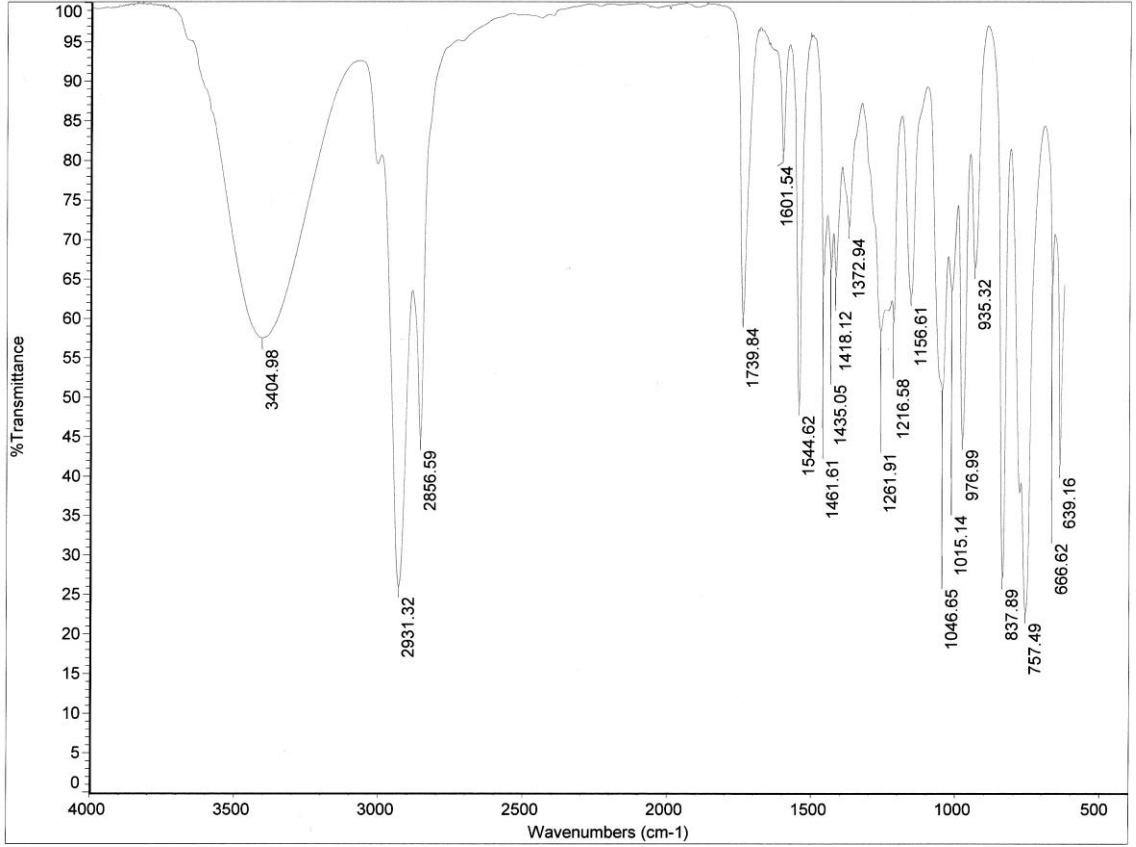
3.1.12. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-klorohekziltiyo)-1,3-bütadien (**9**) ile 2-Merkaptoetanol'ün Reaksiyonu

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-klorohekziltiyo)-1,3-bütadien (**9**) bileşiği ile 2-merkaptoetanol'ün, etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(6-(hidroksietiltiyo)hekziltiyo)-1,3-bütadien (**15**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.



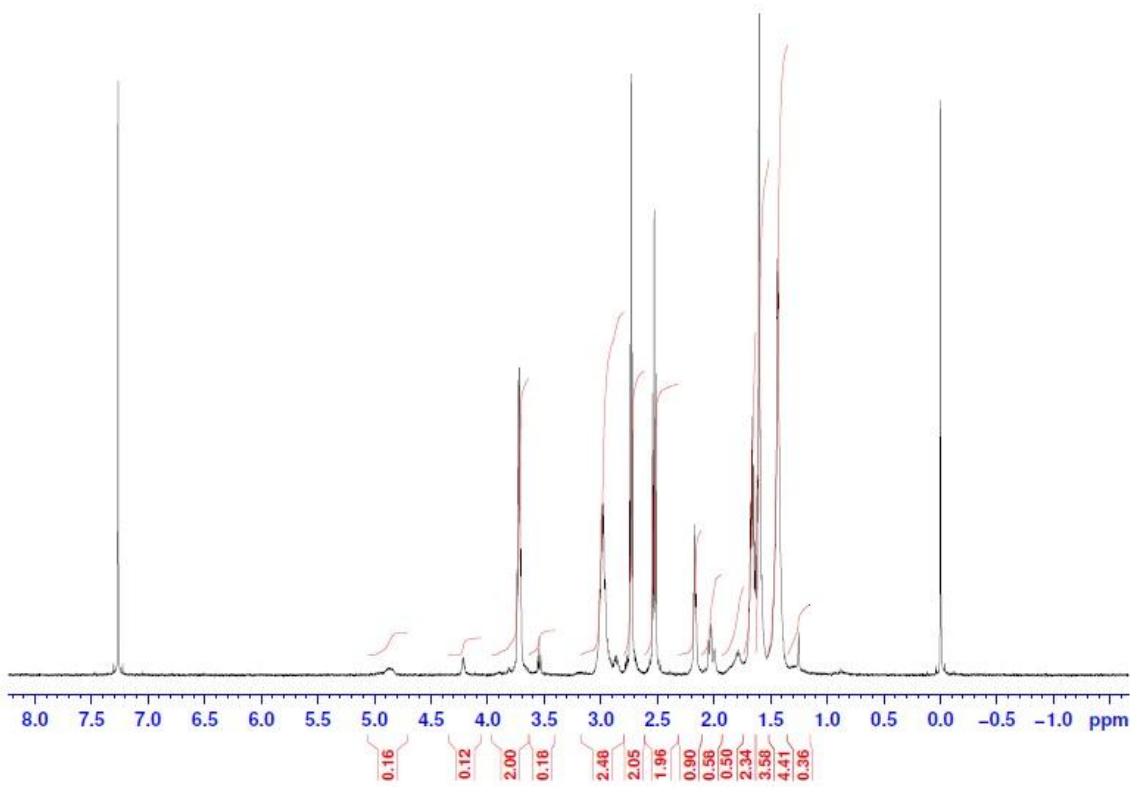
15 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki O-H bağına ait gerilme bandı $\nu = 3404 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. Yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları

$\nu = 2931, 2856 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. $\nu = 1601, 1544 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen biri zayıf biri kuvvetli bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir. (Şekil 3.27).



Şekil 3.27: 15 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

15 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; hidroksil grubuna bağlı metilen ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) hidrojenleri $\delta = 3.70-3.78 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlenmiştir. Bütadien yapısındaki S atomuna bağlı olan metilen protonları ($-\text{S-CH}_2-$) $\delta = 2.93-3.04 \text{ ppm}$ 'de multipler şeklinde gözlenmiştir. Merkптоetanol yapısındaki S atomuna her iki taraftan bağlı olan metilen protonları sırasıyla ($\text{CH}_2-\text{S-CH}_2-$) $\delta = 2.70-2.76$ ve $\delta = 2.50-2.56 \text{ ppm}$ 'de tripler olarak gözlenmiştir. Yapıdaki diğer metilen ($-\text{CH}_2-$) hidrojenleri ise $\delta = 1.55-1.71 \text{ ppm}$ ve $\delta = 1.51-1.39 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlenmiştir. Yapıda bulunan ($-\text{OH}$) protonu ise $\delta = 2.14-2.19 \text{ ppm}$ 'de tripler olarak görülmüştür. (Şekil 3.28)

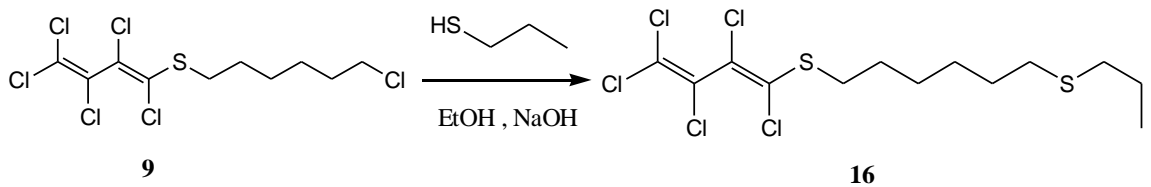


Şekil 3.28: **15** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

15 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 34.43, H: % 4.09, S: % 15.32; Bulunan: C: % 34.84, H: % 3.94, S: % 15.21.

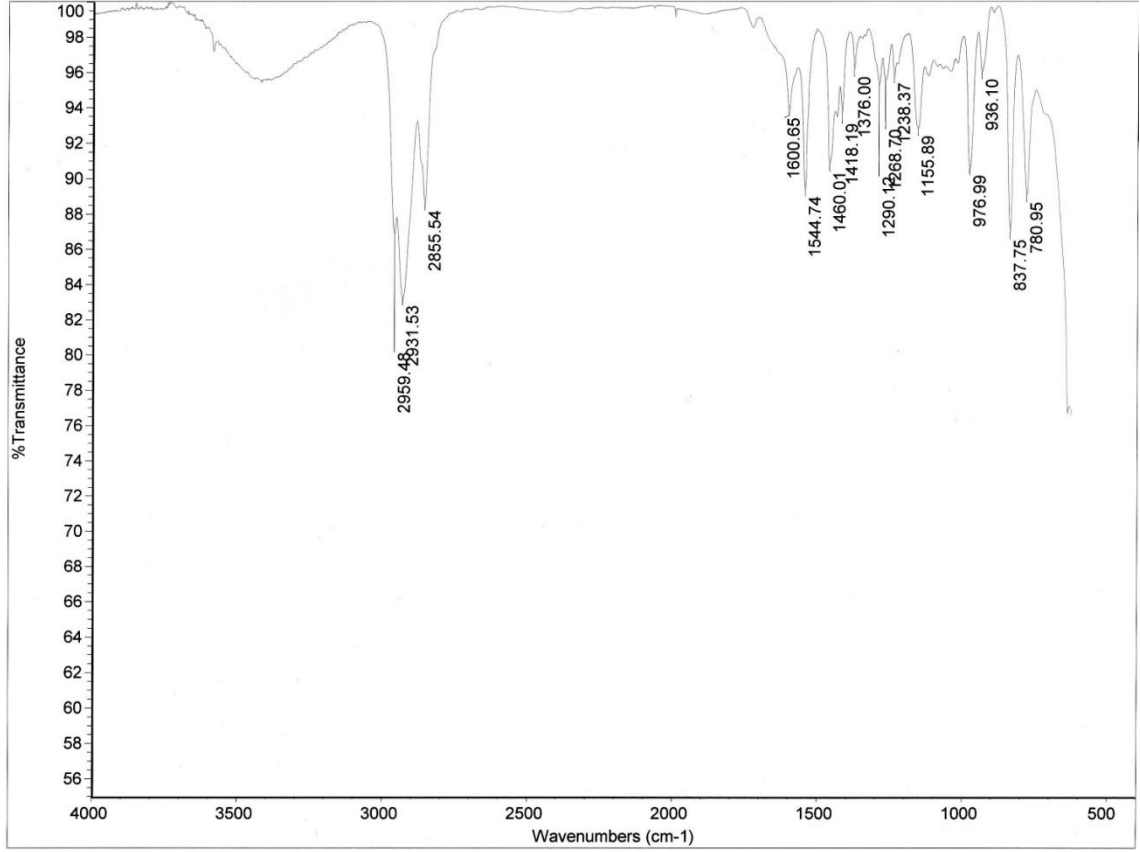
3.1.13. 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-klorohekziltiyo)-1,3-bütadien (**9**) ile Propantiyol 'ün Reaksiyonu

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-klorohekziltiyo)-1,3-bütadien (**9**) bileşiği ile propantiyolün, etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(6-(propiltiyo)hekziltiyo)-1,3-bütadien (**16**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.



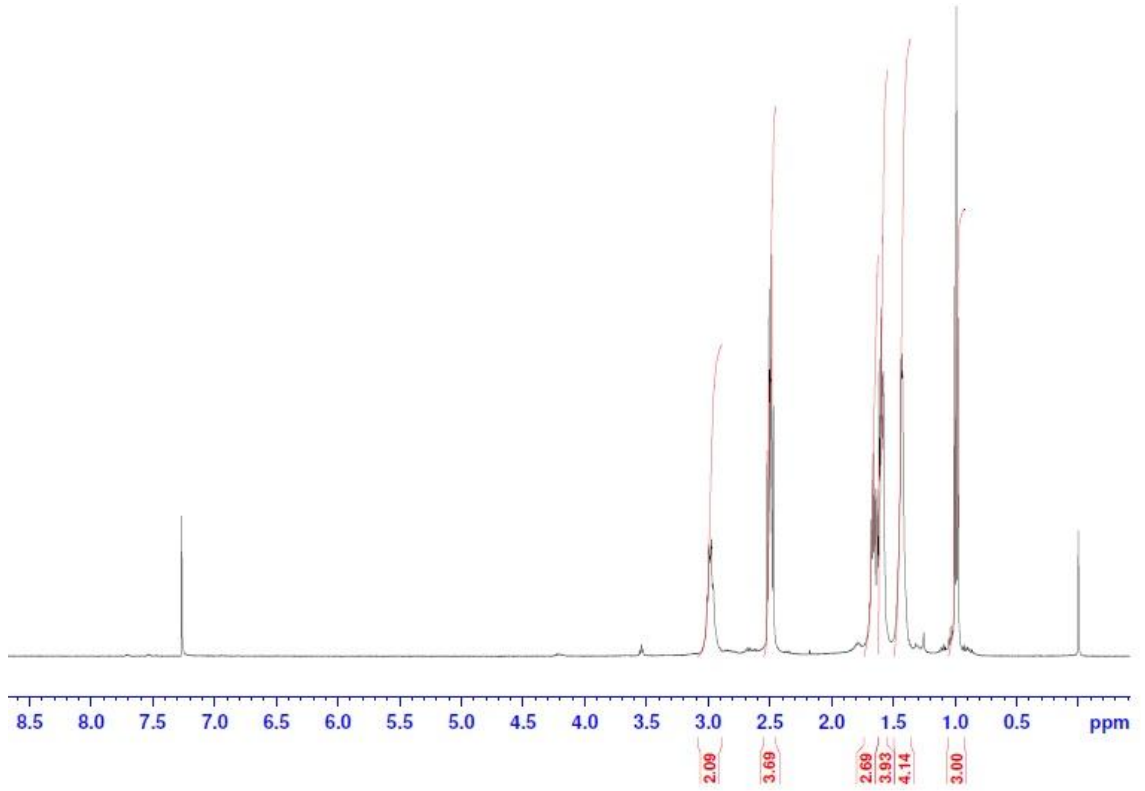
16 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2959, 2931, 2855 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. $\nu = 1601, 1544 \text{ cm}^{-1}$ 'de

gözlenen biri zayıf biri kuvvetli bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir. (Şekil 3.29).



Şekil 3.29: 16 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

16 Bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; bütadien yapısındaki S atomuna bağlı olan metilen protonları (-S-CH₂-) δ= 2.92-3.04 ppm'de multipler şeklinde gözlenmiştir. Propan yapısındaki S atomuna her iki taraftan bağlı olan metilen protonları sırasıyla (CH₂-S-CH₂-) δ=2.45-2.55 ppm'de multipler olarak gözlenmiştir. Yapıdaki diğer metilen (-CH₂-) hidrojenleri ise δ= 1.63-1.74 ppm ve δ= 1.55-1.62 ppm'de multipler; δ= 1.36-1.49 ppm'de tripler olarak gözlenmiştir. Yapıda bulunan metil (-CH₃) protonu ise δ= 0.93-1.04 ppm'de tripler olarak görülmüştür. (Şekil 3.30)

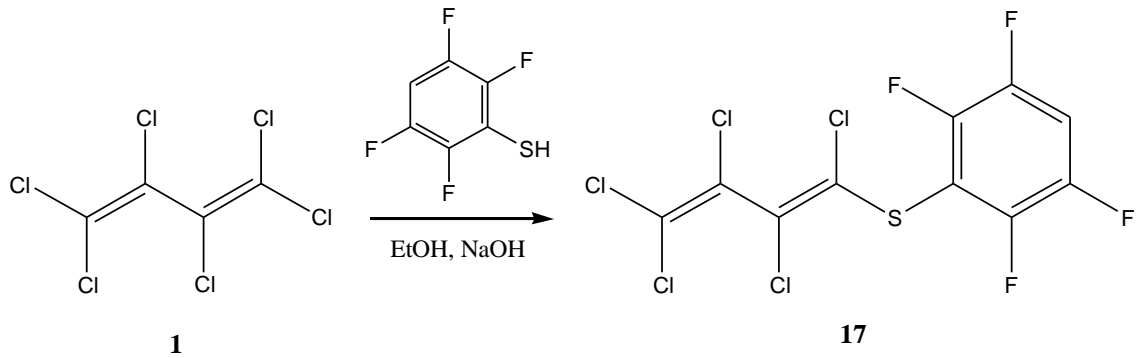


Şekil 3.30: 16 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

16 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 37.47, H: % 4.60, S: % 15.39; Bulunan: C: % 37.96, H: % 4.53, S: % 15.94.

3.1.14. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (1) ile 2,3,5,6-Tetraflortiyofenol'ün NaOH varlığında Etanoldeki Reaksiyonu

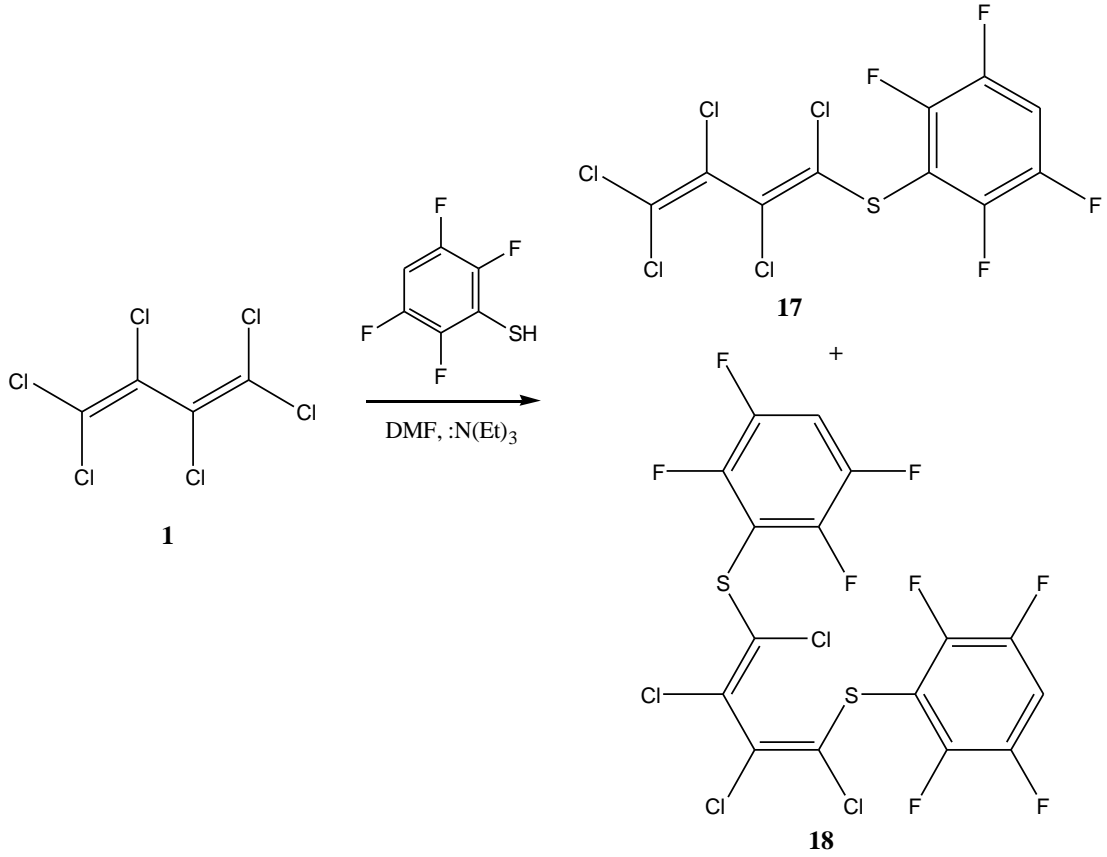
1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (1) bileşiği ile 2,3,5,6-tetraflortiyofenolün, etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3-bütadien (17) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.



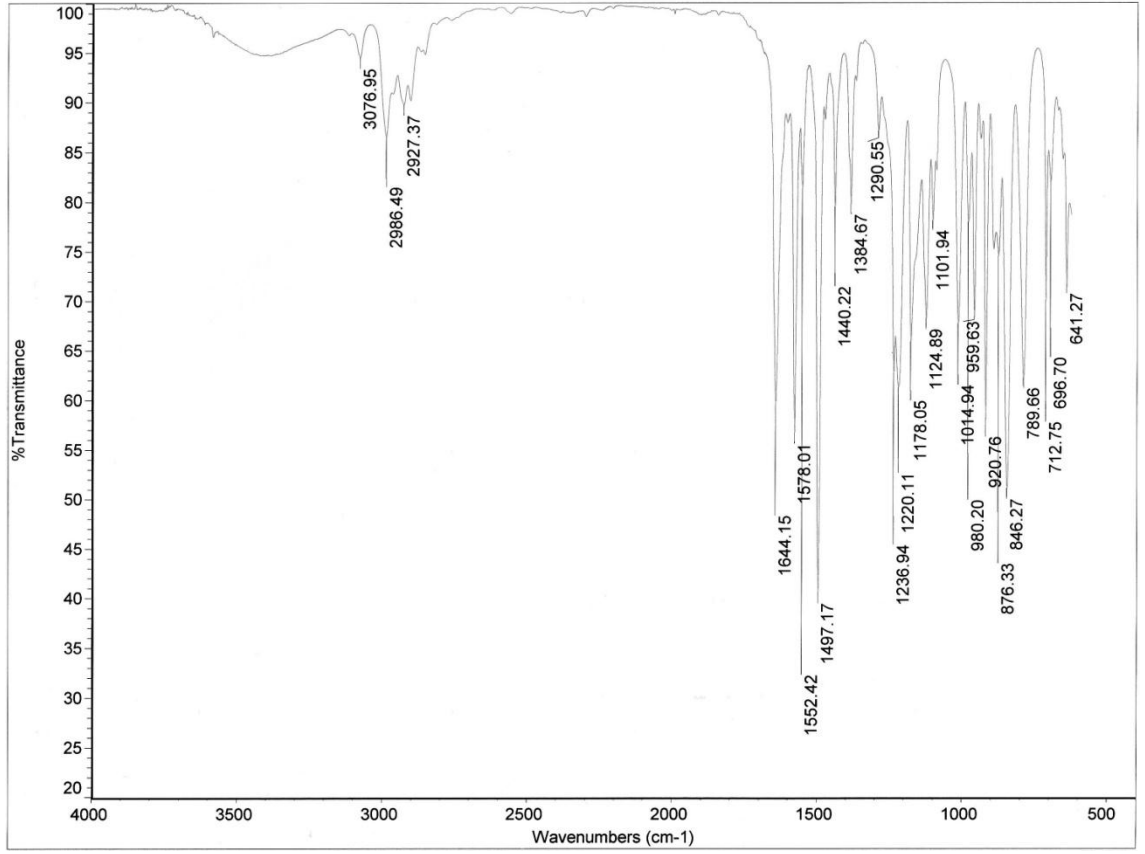
17 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 29.55, H: % 0.25, S: % 7.89; Bulunan: C: % 29.32, H: % 0.22, S: % 7.71.

3.1.15. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien (1) ile 2,3,5,6-Tetraflortiyofenol'ün Trietilamin varlığında DMF' deki Reaksiyonu

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (1) bileşiği ile 2,3,5,6-tetraflortiyofenol'ün oda sıcaklığında, DMF'de Trietilamin varlığındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3-bütadien (**17**) yeni 1,4-bis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-bütadien (**18**) bileşikler kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

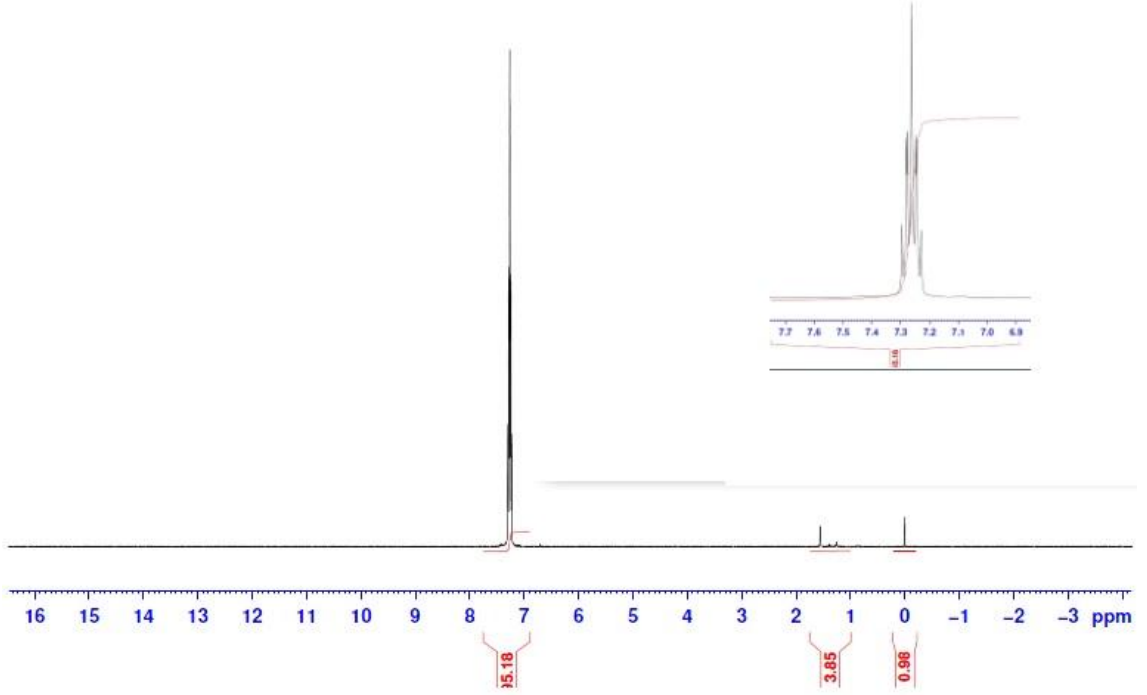


17 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik halkaya bağlı C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3076, 2986, 2917 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf ve kuvvetli olarak çıkmıştır. $\nu = 1644, 1578, 1552 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen kuvvetli bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir. (Şekil 3.31).



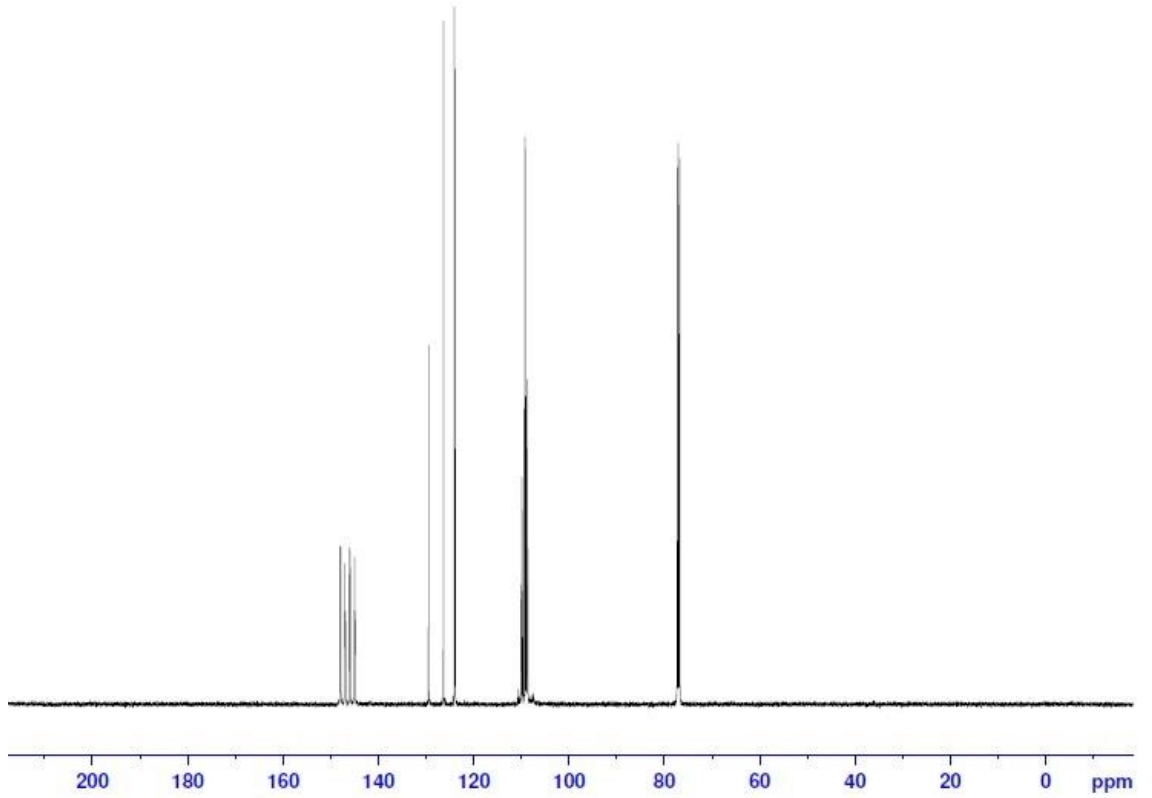
Şekil 3.31: 17 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

17 Bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojen $\delta= 7.21-7.32$ ppm'de multipler olarak görülmüştür (Şekil 3.32).



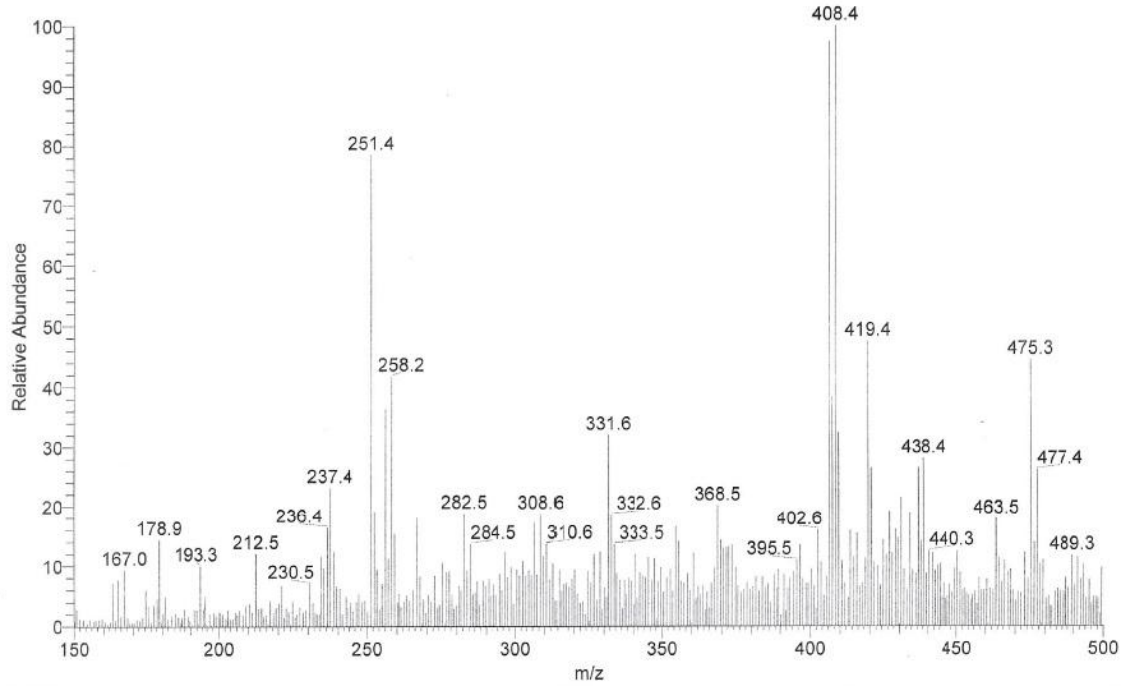
Şekil 3.32: **17** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

17 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halka yapısına ait F atomuna bağlı karbonlar ($-\text{F}-\text{C}=\text{}$) sırasıyla $\delta=148.01$, $\delta=147.09$, $\delta=146.01$ ve $\delta=145.08$ ppm'de gözlenmiştir. Bütadien yapısındaki S atomuna bağlı kuvarterner karbon $\delta=129.44$ ppm'de gözlenmiştir. Bütadien yapısında çift Cl atomu bağlı olan ($=\text{C}-\text{Cl}_2$) metilen karbonu $\delta=124.02$ ppm'de; bütadien yapısındaki ($\text{Cl}-\text{C}=\text{}$) diğer iki karbonlar ise $\delta=126.33$ ve $\delta=123.87$ ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkada bulunan diğer karbonlar ($\text{Ar}-\text{CH}-$) ise $\delta=108.63$ ve $\delta=110.01$ ppm'de gözlenmiştir. (Şekil 3.33).



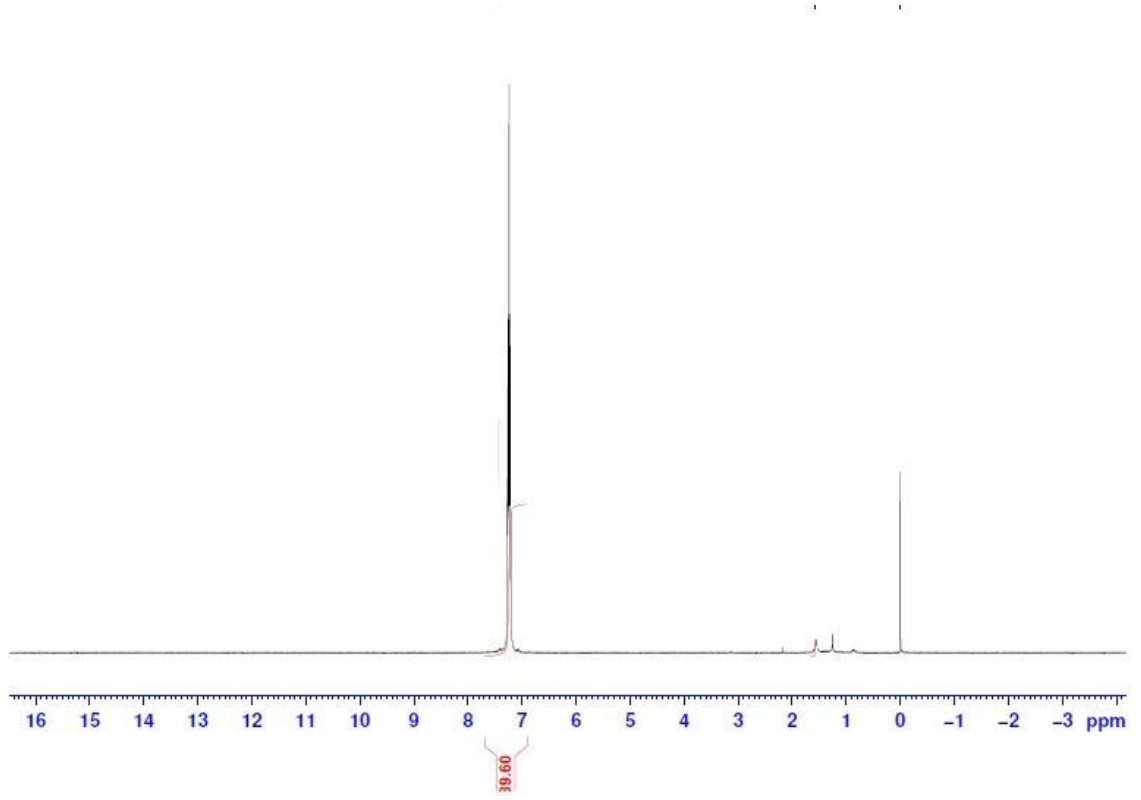
Şekil 3.33: **17** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{10}\text{HSF}_4\text{Cl}_5$ ($M_A = 407.8 \text{ g/mol}$) olan **17** bileşiğinin ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **17** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z=408.4$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ olarak belirlendi. Parçalanma ürünleri: yapıdan 4 tane F atomunun ayrılmasıyla $[(\text{M}-4\text{F})^+]$ moleküler iyon piki; MS (ESI): $m/z = 331.6$ $[(\text{M}-4\text{F})^+]$ olarak bulundu ve yapıdan 2,3,5,6-tetratiryofenil grubunun $[(\text{M}-(\text{Ph}+4\text{F}))]$ ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS (ESI): $m/z = 258.2$ $[(\text{M}-(\text{Ph}+4\text{F})]^+]$ olarak bulundu. (Şekil 3.34).



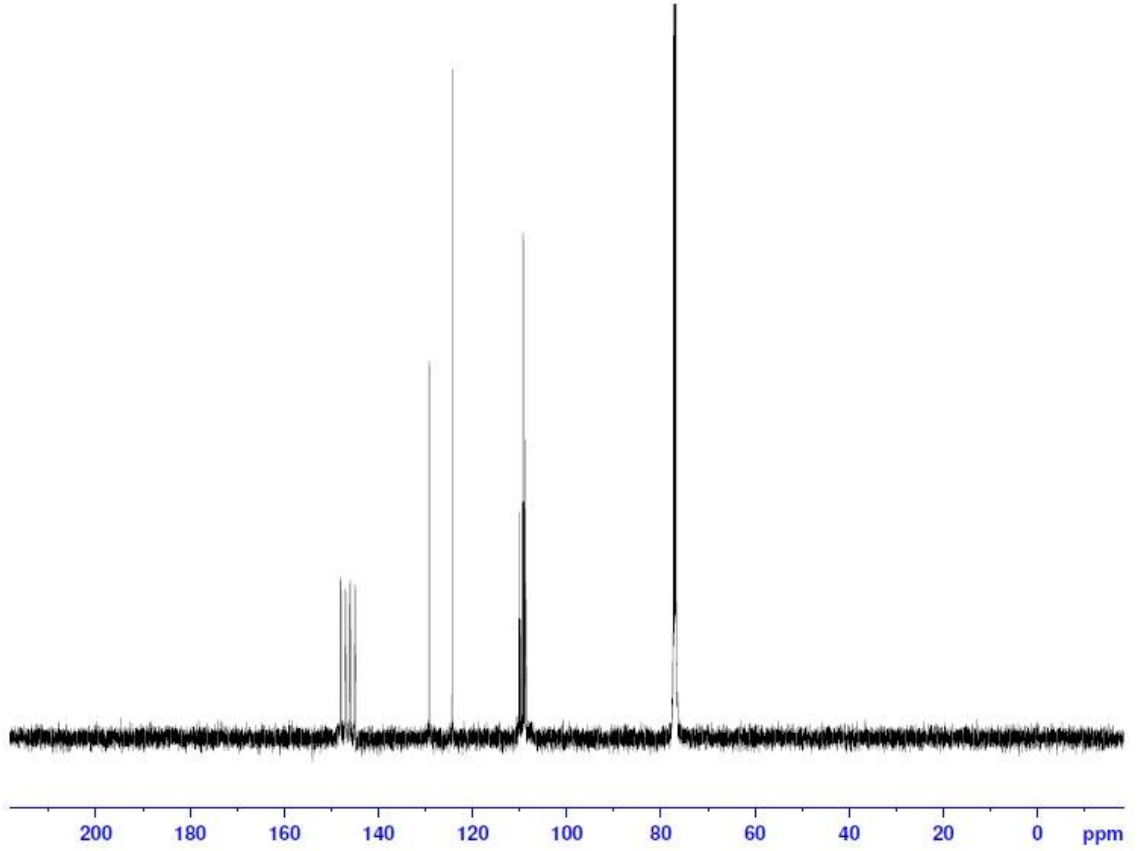
Şekil 3.34: 17 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

18 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta=7.20\text{-}7.28$ ppm'de multipler olarak görülmüştür. (Şekil 3.35).



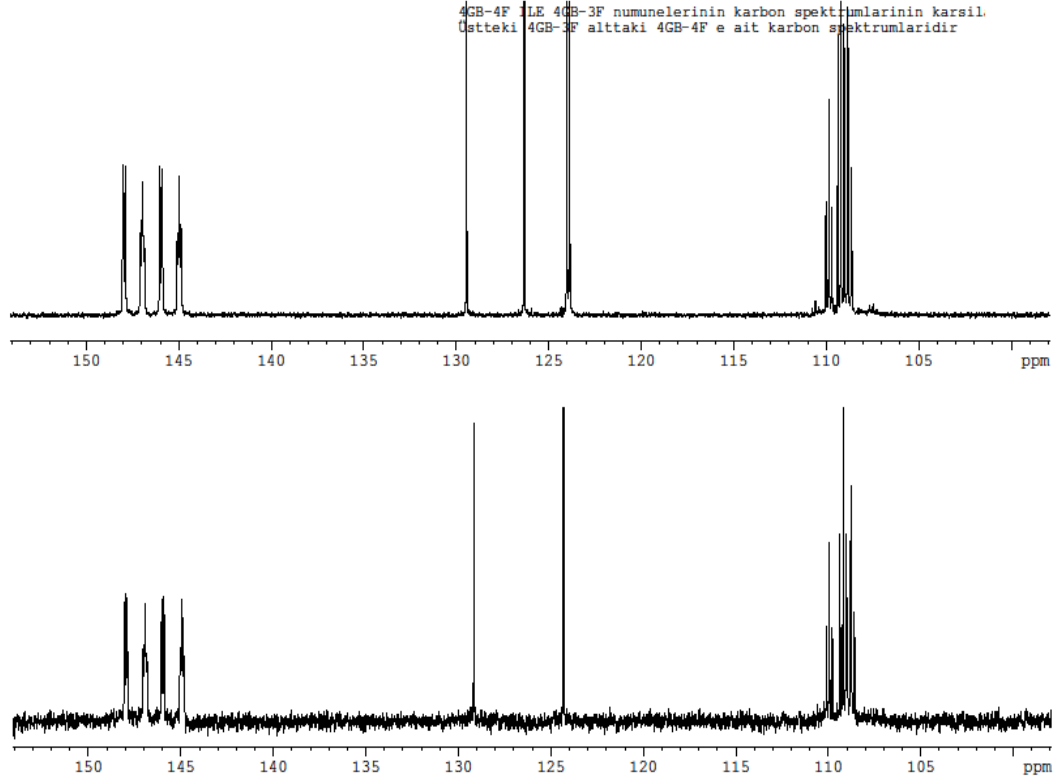
Şekil 3.35: **18** Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

18 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; her iki aromatik halka yapısına ait F atomlarına bağlı karbonlar ($\text{F}-\text{C}=\text{}$) sırasıyla $\delta= 148.02$, $\delta=147.00$, $\delta=146.02$ ve $\delta= 145.04$ ppm'de gözlenmiştir. Bütadien yapısındaki her iki S atomlarına bağlı karbonlar $\delta= 129.15$ ppm'de gözlenmiştir. Bütadien yapısındaki ($=\text{C}-\text{Cl}$) karbonu $\delta= 124.31$ ppm'de gözlenmiştir. Her iki aromatik halkada bulunan diğer karbonlar ($\text{Ar}-\text{CH}-$) ise $\delta= 108.59$ ve $\delta=110.10$ ppm'de gözlenmiştir. (Şekil 3.36).



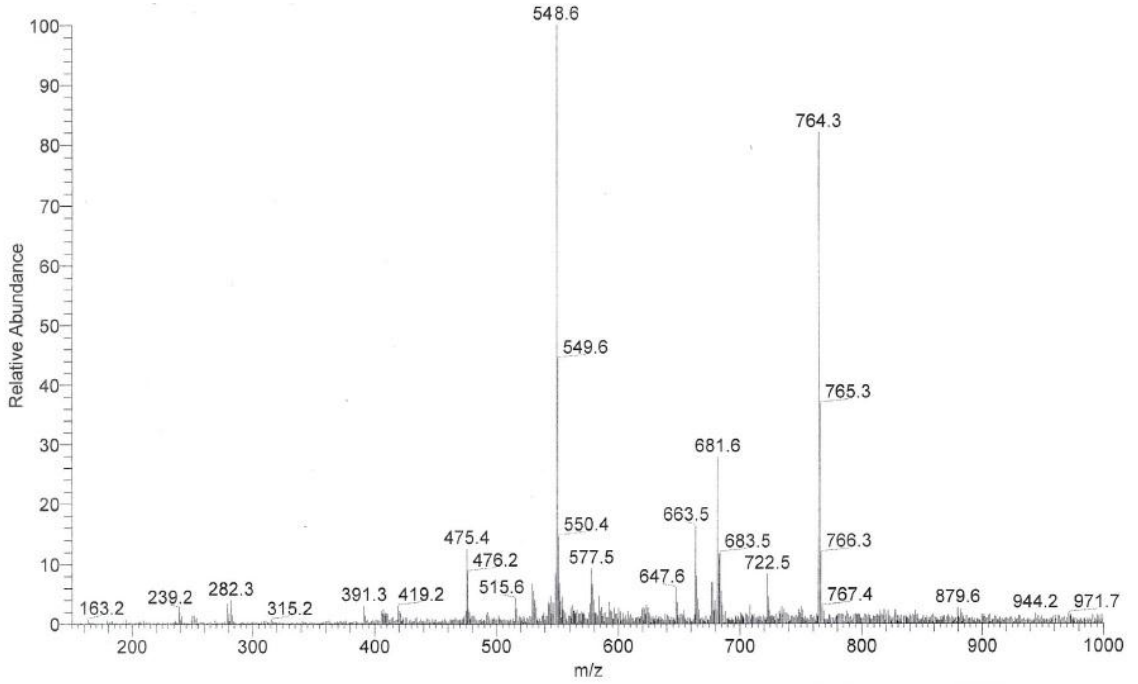
Şekil 3.36: **18** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

17 ve **18** bileşiklerinin karşılaştırmalı ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; her iki bileşiğe ait F atomlarına bağlı karbonlar ($\text{F}-\text{C}=\text{C}$) $\delta= 148, 147, 146$ ve 145 ppm'de gözlenmiştir. **17** bileşiğinin bütadien yapısındaki karbonlar dört ayrı pik olarak $\delta= 129.44, 126.33, 124.02, 123.87$ ppm'de; **18** no'lu bileşiğin bütadien yapısına ait karbon pikleri iki farklı karbon pik olarak $\delta= 129.15$ ppm ve $\delta= 124.31$ ppm'de gözlenmiştir. **17** nolu bileşikte gözükken $\delta= 126.33$ ve $\delta= 123.87$ ppmdeki karbon piklerinin **18** no'lu bileşikte kaybolduğu gözükmemektedir. Her iki bileşiğe ait aromatik halka karbonları $\delta= 108.59$ ve $\delta= 110.10$ ppm 'de görülmüştür. (Şekil 3.37).



Şekil 3.37: **17** ve **18** bileşiğinin karşılaştırmalı ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_4$ ($M_A = 549.62$ g/mol) olan **18** bileşiğinin ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **18** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z=548.6$ $[\text{M}-\text{H}^+]$ olarak belirlendi. (Şekil 3.38).

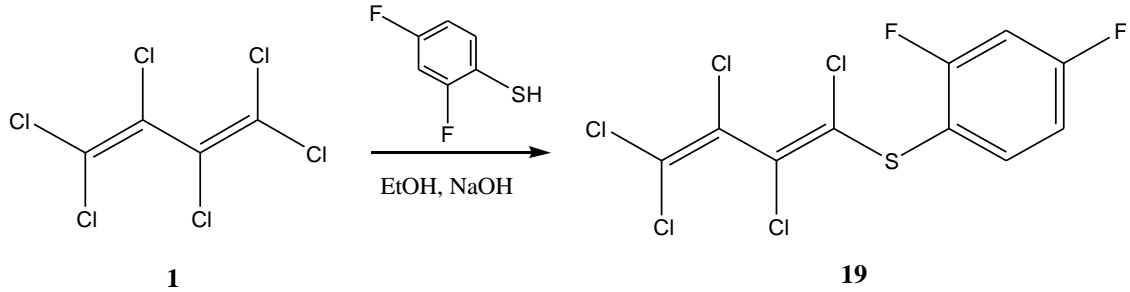


Şekil 3.38: 18 Bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

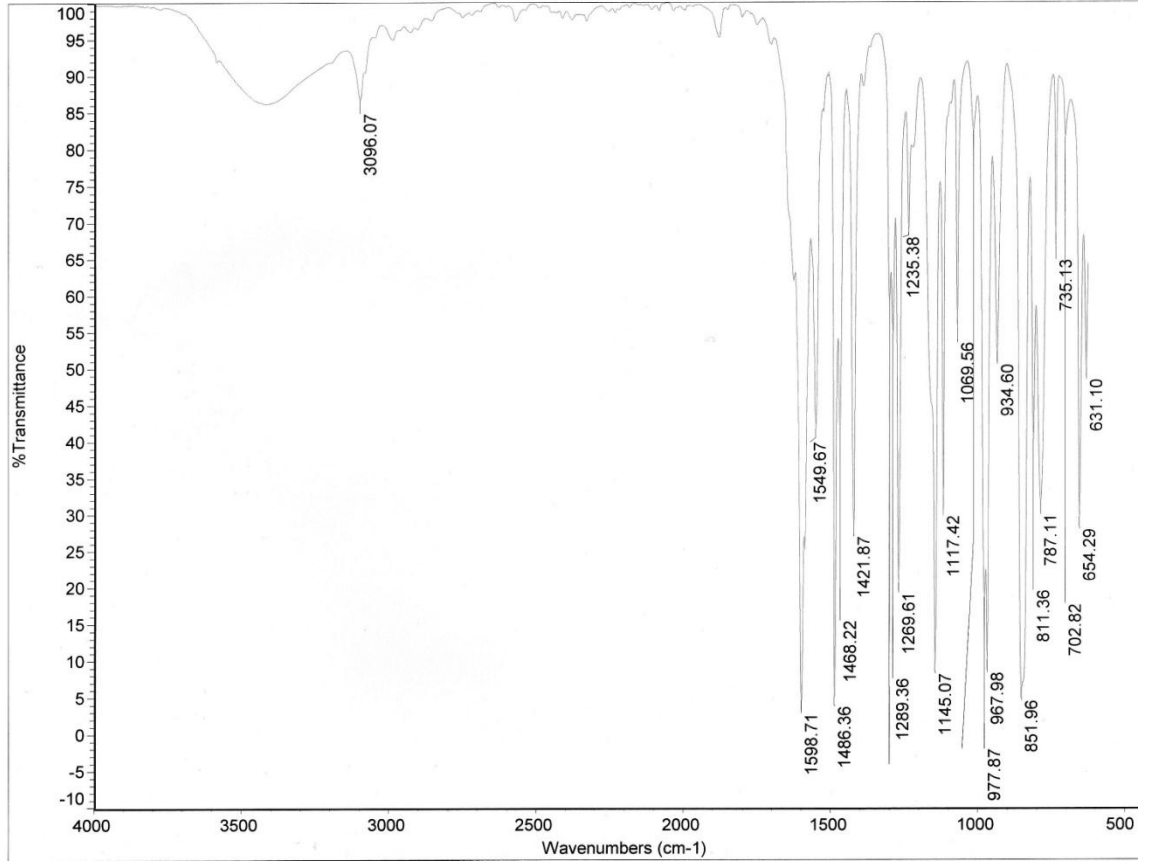
18 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 34.81, H: % 0.37, S: % 11.62; Bulunan: C: % 35.39, H: % 0.46, S: % 18.97.

3.1.16. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien (1) ile 2,4-Diflortiyofenol'ün Reaksiyonu

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (1) bileşiği ile 2,4-diflortiyofenolün, etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2,4-diflorofeniltiyo)-1,3-bütadien (19) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

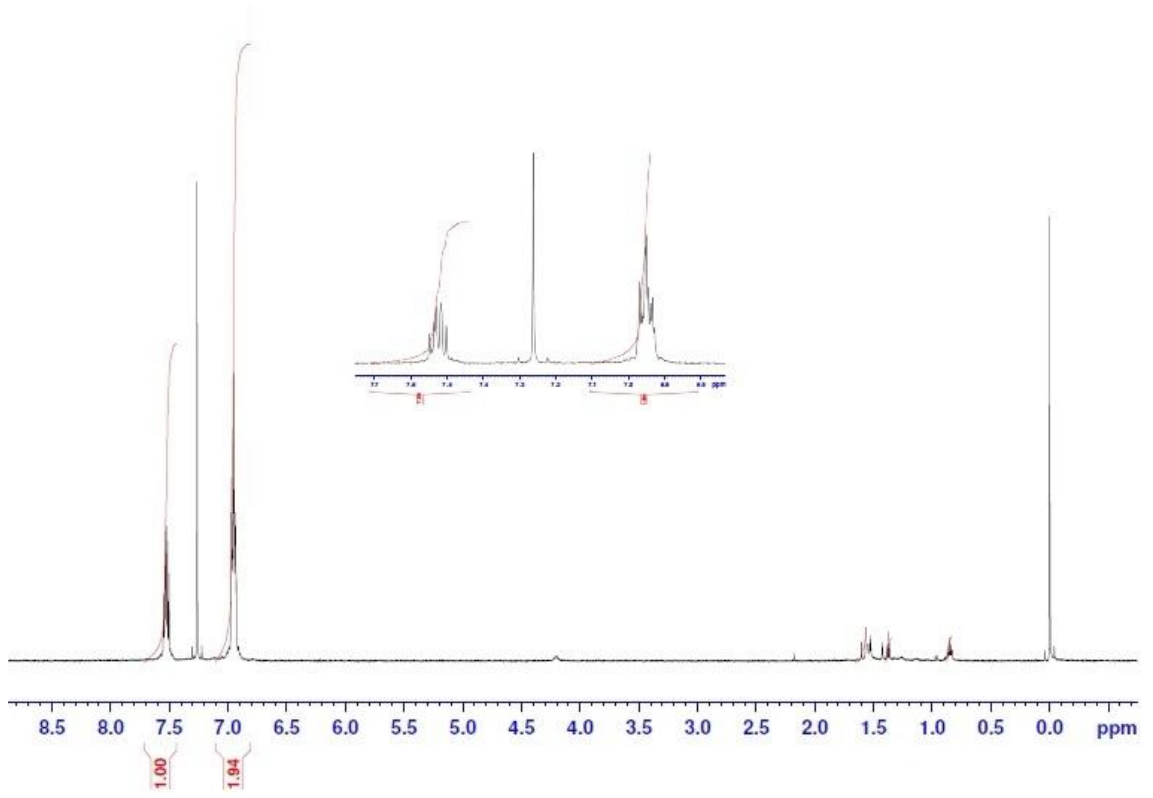


19 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik halkaya bağlı C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3096 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak çıkmıştır. $\nu = 1598, 1549 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen kuvvetli bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir. (Şekil 3.39).



Şekil 3.39: 19 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

19 Bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; aromatik halkaya ait F atomları arasında kalan hidrojenler (F-C=CH-) δ= 6.92-6.98 ppm'de multiplet; yapıdaki diğer hidrojenler ise δ= 7.45-7.56 ppm'de multiplet olarak görülmüştür. (Şekil 3.40).



Şekil 3.40: **19** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

19 Bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 32.42, H: % 0.82, S: % 8.66; Bulunan: C: % 32.17, H: % 0.76, S: % 8.33.

4. BULGULAR

4.1. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER

İnce tabaka kromatografisi; DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). Kieselgel 60 (63-200 µm) (Fluka). Rotavapor; Büchi Heating Bath B-490. Kurutma cihazı; Chem-Dry-Laboratory Devices Inc., USA. Erime noktası cihazı; Büchi SMP 20 (B-540). Elementel analiz cihazı; Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series. UV lambası; CAMAG Muttenz-Schweiz 29200. IR spektrometresi; Shimadzu FT-IR 8101 (Shimadzu Corporation Analytical Instruments). NMR spektrometresi; Varian ^{UNITY} INOVA 500. Kütle spektrometresi; Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS.

Heksan, petrol eteri, kloroform, etil asetat ve etanol literatüre (kurutucu olarak P₂O₅ kullanılmıştır) uygun olarak saflaştırılıp kullanılmıştır. Sentezlerde kullanılan diğer bütün kimyasal maddelerin belirtilen markaları kullanılmıştır: 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-Bütadien (Merck), 2-Merkapto-1-etanol (Merck), 4-Merkapto-1-bütanol (Aldrich), 6-Merkapto-1-hekzanol (Merck), 2,3,5,6-tetraflorotiyofenol (Alfa-Aesar), 2,4-Diflortiyofenol (Alfa-Aesar), KOH (Merck), NaOH (Merck), EtOH (Merck), CaCl₂ (Merck), MgSO₄ (Merck), Na₂SO₄ (Merck), Piridin (Merck), SOCl₂ (Merck).

4.2. ÇALIŞMA METODU

4.2.1. Sentez Metodu 1

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (**1**) ile tiyol bileşiği 1:1, 1:2 mol veya 1:3 oranlarında alınarak etanol (10ml) ve sodyum hidroksit ortamında (EtOH/NaOH), oda sıcaklığında 12-24 saat karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kloroform veya 100 ml destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla birkaç kez yıkandı, CaCl₂ ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde geri kazanıldıktan sonra ham ürün

karışımı kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

4.2.2. Sentez Metodu 2

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (**1**) ile tiyol bileşiklerinin 1:2 mol oranında reaksiyonundan elde edilen mono süstitüe ürünlerin; 1 mol piridindeki çözeltilisine 2 mol SOCl₂ damla damla ilave edildi. Damlama işlemi bittikten sonra 1 saat boyunca karıştırıldı. Balona düzenek kurularak 1 saat boyunca 80-95°C 'de reflüks işlemi yapıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra reaksiyon karışımına kloroform veya 100 ml destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz %5'lik NaOH çözeltisi ile sonra destile suyla birkaç kez yıkandı, CaCl₂ ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde geri kazanıldıktan sonra ham ürün karışımı kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

4.2.3. Sentez Metodu 3

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (**1**) ile tiyol bileşiği 1:1 mol oranlarında alınarak DMF (15ml) ve Trietilamin (DMF/N(Et)₃), oda sıcaklığında 12-24 saat karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kloroform veya 100 ml destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla birkaç kez yıkandı, CaCl₂ ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde geri kazanıldıktan sonra ham ürün karışımı kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

4.3. DENEMELER

4.3.1. Deneme 1: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-hidroksietiltiyo)-1,3-bütadien (**2**) ve 1,4-Bis(2-hidroksietiltiyo)-1,2,3,4-tetaklor-1,3-bütadien (**3**)

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien (**1**) (4g, 15.33 mmol) ile 2-merkaptoetanol'ün (2.46g, 31.49 mmol) bileşikleri ile sentez metodu 1'e göre, 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2-hidroksietiltiyo)-1,3-bütadien (**2**) ve 1,4-bis(2-hidroksietiltiyo)-1,2,3,4-tetaklor-1,3-bütadien (**3**) bileşikleri elde edildi.

2: Beyaz Sıvı. Verim: % 52,10 (2.48 g). R_f (1PET:1CHCl₃): 0.84. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3534 (O-H), 2935, 2978 (C-H), 1545, 1601 (C=C). C₆H₅OSCl₅ (M_A= 302.43 g/mol)Hesaplanan: C: % 23.83, H: % 1,67, S: % 10.60 ; Bulunan: C: % 24.12, H: % 1.68, S: % 10.76

3: Açık Sarı Sıvı. %Verim: %36 (1.98 g). IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3331 (O-H), 2933, 2877 (C-H), 1533, .1582 (C=C). C₈H₁₀O₂S₂Cl₄ (M_A= 344.26 g/mol).

4.3.2. Deneme 2: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-hidroksibütildiyo)-1,3-bütadien (4)

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien (1) (2g, 7.663 mmol) ile 4-merkpto-1-bütanol'ün (1.63g, 15.35 mmol) bileşikleri ile sentez metodu 1'e göre, 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(4-hidroksibütildiyo)-1,3-bütadien (4) bileşiği elde edildi.

4: Beyaz Sıvı. Verim: % 43 (1.09 g). R_f (1EtAc:2PET): 0.33. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3331 (O-H), 2870, 2938 (C-H), 1545, 1601 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.60-3.80(s, 2H, -CH₂-OH), 2.95-3.10 (m, 2H, S-CH₂-), 1.52-1.70(m, 4H, -CH₂-CH₂-), 1.27-1.32 (s, 1H, -OH). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 133.93, 125.47, 124.76, 121.11(C_{bütadien}), 62.63(CH₂-OH), 26.28, 31.30, 33.71(CH₂). MS (+ESI): m/z= 312.9 [M-OH]⁺, 282.1 [M-(CH₂+OH)]⁺, 239.0 [M-(CH₂)₃]⁺. C₈H₉OSCl₅ (M_A= 330.69 g/mol). Hesaplanan: C: % 29.07, H: % 2.74, S: %9.70; Bulunan: C: % 29.33, H: % 2.64, S: % 9.25.

4.3.3. Deneme 3: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-hidroksiheksildiyo)-1,3-bütadien (5) ve 1,4-Bis(6-hidroksiheksildiyo)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-bütadien (6)

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien (1) (4g, 15.33 mmol) ve 6-merkpto-1-hekzanol'ün (4.115g, 30.65 mmol) bileşikleri ile sentez metodu 1'e göre bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(6-hidroksiheksildiyo)-1,3-bütadien (5) ve yeni 1,4-bis(6-hidroksiheksildiyo)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-bütadien (6) bileşikleri elde edildi.

5: Beyaz Sıvı. Verim: % 24 (1.296 g). R_f (1EtAc:2PET): 0.667. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3331 (O-H), 2934, 2858 (C-H), 1544, 1601 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.63-3.67(t, 2H, -CH₂-OH), 2.95-3.20(m, 2H, S-CH₂-), 1.36-1.70 (m,9H,OH ve CH₂ H_{alifatik}). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 134.13, 125.42, 125.20, 120.86 (C_{butadien}), 61.58 (CH₂-OH), 25.27, 28.24, 29.76, 32.49, 33.82 (CH₂). MS (+ESI): m/z= 339.40

$[M-OH]^+$. MS/MS (+ESI): $m/z = 339.40 [M-OH]^+$, $325.4 [M-(OH+(CH_2)_2)]^+$, $311.4 [M-(OH+(CH_2)_2)]^+$, $297.4 [M-(OH+(CH_2)_3)]^+$. $C_{10}H_{13}OSCl_5$ ($M_A = 358.74$ g/mol). Hesaplanan: C: % 33.50, H: % 3.65, S: % 8.94; Bulunan: C: % 33.26, H: % 3.82, S: % 8.01.

6: Beyaz Sıvı. Verim: %26 (1.441 g). R_f (1EtAc:2PET): 0.33. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3331 (O-H), 2930 (C-H), 1585, 1533 (C=C). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.62-3.68$ (t, 2H, $-CH_2-OH$), 2.90-3.10(m, 2H, S- CH_2-), 1.37-1.74(m, $H_{alifatik}$) 2.66,2.71 (t, 1H, $-OH$) ppm. $C_{16}H_{26}O_2S_2Cl_4$ ($M_A = 456.24$ g/mol). Hesaplanan: C: % 42.11, H: % 5.74, S: % 14.05; Bulunan: C: % 44.32, H: % 5.43, S: % 11.35.

4.3.4. Deneme 4: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloretiltiyo)-1,3-bütadien (7)

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-hidroksietiltiyo)-1,3-bütadien (2) (1.5g, 4.96 mmol) bileşiğinden sentez metodu 2'ye göre; 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2-kloretiltiyo)-1,3-bütadien (7) bileşiği sentezlendi.

7: Sarı Sıvı. Verim: %95 (2.66g). $C_6H_4S_2Cl_6$ ($M_A = 321.13$ g/mol).

4.3.5. Deneme 5: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-klorbütiltiyo)-1,3-bütadien (8)

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-hidroksibütiltiyo)-1,3-bütadien (4) (1g, 3.024 mmol) bileşiğinden sentez metodu 2'ye göre, 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(4-klorbütiltiyo)-1,3-bütadien (8) bileşiği sentezlendi.

8: Sarı Sıvı. Verim: % 88 (0,931g). R_f (1EtAc:2PET): 0.61. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2956, 2868 (C-H), 1545, 1601 (C=C). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.54-3.59$ (t, 2H, $-CH_2-Cl$), 3.08-3.10(m, 2H, S- CH_2-), 1.90-1.96 (m,2H, S- CH_2-CH_2-), 1.56 (s, 2H, CH_2-CH_2-Cl). $C_8H_8S_2Cl_6$ ($M_A = 349.19$ g/mol)Hesaplanan: C: % 27.54, H: % 2.31, S: % 9.19; Bulunan: C: % 27.86, H: % 2.13, S: % 8.59.

4.3.6. Deneme 6: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-klorheksiltiyo)-1,3-bütadien (9)

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-hidroksiheksiltiyo)-1,3-bütadien (5) (1g, 2.79 mmol) bileşiğinden sentez metodu 2'ye göre, 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(6-klorheksiltiyo)-1,3-bütadien (9) bileşiği sentezlendi.

9: Sarı Sıvı. Verim: %89 (0.93g). R_f (1EtAc:2PET): 0.606. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2936, 2858 (C-H), 1544, 1601 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.51-3.56 (t, 2H, - $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 2.98-3.03(m, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-}$), 1.75-1.81 (m, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.64-1.70 (m, 2H, - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$), 1.57 (s, 2H, S-(CH_2) $_2$ - CH_2) 1.43-1.50(m, - $\text{CH}_2\text{-(CH}_2$) $_2$.Cl). $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{SCl}_6$ (M_A = 377.24 g/mol). Hesaplanan: C: % 31.86, H: % 3.21, S: % 8.51; Bulunan: C: % 32.10, H: % 3.18, S: % 7.84.

4.3.7. Deneme 7: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-(etiltiyo)etiltiyo)-1,3-bütadien (10)

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloretiltiyo)-1,3-bütadien (**7**) (0.5g, 1.56 mmol) ve etantiyol (0.097g, 1.56mmol) bileşikleri ile sentez metodu 1'e göre, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2-(etiltiyo)etiltiyo)-1,3-bütadien (**10**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

10: Beyaz Sıvı. Verim: %26 (0.14g). R_f (1EtAc:2PET): 0.70. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2970, 2926,28709 (C-H), 1544, 1601 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.15-3.23(d, 2H, =C-S- $\text{CH}_2\text{-}$), 2.74-2.79 (t, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$), 2.57-2.64(m, -S- $\text{CH}_2\text{-CH}_3\text{-}$), 1.24-1.30(t, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$). $\text{C}_8\text{H}_9\text{S}_2\text{Cl}_5$ (M_A = 346.76g/mol). Hesaplanan: C: % 27.73, H: % 2.62, S: % 18.51; Bulunan: C: % 28.01, H: % 2.73, S: % 18.02.

4.3.8. Deneme 8: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-(propiltiyo)etiltiyo)-1,3-bütadien (11)

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloretiltiyo)-1,3-bütadien (**7**) (0.5g, 1.56 mmol) ve propantiyol (0.119g, 1.56mmol) bileşikleri ile sentez metodu 1'e göre bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2-(propiltiyo)etiltiyo)-1,3-bütadien (**11**) bileşiği elde edildi.

11: Beyaz Sıvı. Verim: %41(0.23g). R_f (1EtAc:2PET): 0.70. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2962, 2931,2871 (C-H), 1545, 1601 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.08-3.14(t, 2H, =C-S- $\text{CH}_2\text{-}$), 2.66-2.70(t, 2H, -S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$), 2.47-2.52(t,2H, $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-}$), 1.52-1.60(t, 2H, - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.91-0.96(t,3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$). $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{S}_2\text{Cl}_5$ (M_A = 360.73 g/mol). Hesaplanan: C: % 29.98, H: % 3.07, S: % 17.79 ; Bulunan: C: % 30.16, H: % 3.23, S: % 17.16.

4.3.9. **Deneme 9: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-(bütiltiyo)etiltiyo)-1,3-bütadien (12)**

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-kloretiltiyo)-1,3-bütadien (**7**) (0.5g, 1.56 mmol) ve bütantiyol(0.14g, 1.56 mmol) bileşikleri ile sentez metodu 1'e göre, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2-(bütiltiyo)etiltiyo)-1,3-bütadien (**12**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

12: Beyaz Sıvı. Verim: %36 (0.21g). R_f (1EtAc:2PET): 0.67. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2957, 2929, 2871 (C-H), 1545, 1603 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.06-3.16 (d, 2H, =C-S- CH_2 -), 2.66-2.72(t, 2H,-S- CH_2 - CH_2 -S-), 2.48-2.54 (t, 2H, -S- CH_2 -(CH_2)₂- CH_3),1.48-1.54 (m, 2H, - CH_2 - CH_2 - CH_3), 1.30-1.38 (m, 2H,- CH_2 - CH_2 - CH_3), 0.82-0.90(t,3H, CH_3). $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S}_2\text{Cl}_5$ (M_A = 374.73 g/mol). Hesaplanan: C: % 32.06, H: % 3.50, S: % 17.12; Bulunan: C: % 33.16, H: % 3.75, S: % 17.25.

4.3.10. **Deneme 10: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-(hidroksietiltiyo)bütiltiyo)-1,3-bütadien (13)**

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-klorbütiltiyo)-1,3-bütadien (**8**) (0.4g, 1.15 mmol) bileşiği ve 2-merkaptotanol (0.089g, 1.14 mmol) bileşikleri ile sentez metodu 1'e göre, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(4-(hidroksietiltiyo)bütiltiyo)-1,3-bütadien (**13**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

13: Beyaz Sıvı. Verim: %24 (0.105g). R_f (1EtAc:1PET): 0.61. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3385 (O-H), 2931, 2863 (C-H), 1544, 1603 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.71-3.76(t, 2H, - CH_2 -OH), 2.96-3.05(m, 2H,-S- CH_2 -(CH_2)₃-S), 2.71-2.76 (t, 2H, -S- CH_2 - CH_2 -OH), 2.53-2.58 (t, 2H, - CH_2 -S- CH_2 -), 1.71-1.82 (m,4H,-S- CH_2 -(CH_2)₂- CH_2 -S), 2.25-2.30 (s,1H, OH). $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OS}_2\text{Cl}_5$ (M_A = 390.82g/mol). Hesaplanan: C: % 30.75, H: % 3.35, S: % 16.42; Bulunan: C: % 31.30, H: % 3.37, S: % 16.87.

4.3.11. **Deneme 11: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-(propiltiyo)bütiltiyo)-1,3-bütadien (14)**

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-klorobütiltiyo)-1,3-bütadien (**8**) (0.4g, 1.15 mmol) bileşiği ve propantiyol (0.08, 1.05mmol) bileşikleri ile sentez metodu 1'e göre, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(4-(propiltiyo)bütiltiyo)-1,3-bütadien (**14**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

14: Beyaz Sıvı. Verim: % 20 (0.08g). R_f (1EtAc:1PET): 0.48. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2960,2932, 2870 (C-H), 1545, 1601 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.98-3.06(m, 2H, -S- CH_2 -(CH_2)₃-), 2.46-2.56 (m, 4H, - CH_2 -S- CH_2 -), 1.68-1.82 (m, 4H, -S- CH_2 -(CH_2)₂-S- CH_2 -), 1.55-1.65 (m, 2H, - CH_2 - CH_3), 0.95-1.02 (t, 3H, CH_3). $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{S}_2\text{Cl}_5$ (M_A = 388.79 g/mol). Hesaplanan: C: % 34.00, H: % 3.89, S: % 16.50; Bulunan: C: % 34.22, H: % 3.78, S: % 15.84.

4.3.12. Deneme 12: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-(hidroksietiltiyo)heksiltiyo)-1,3-bütadien (15)

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-klorheksiltiyo)-1,3-bütadien (**9**) (0.4g, 1.06 mmol) bileşiği ve 2-merkaptolanol (0.083g, 1.06mmol) bileşikleri ile sentez metodu 1'e göre, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(6-(hidroksietiltiyo)heksiltiyo)-1,3-bütadien (**15**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

15: Beyaz Sıvı. Verim: %95 (0.421g). R_f (Hekzan): 0.68. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3404 (H-O), 2931, 2856 (C-H), 1544, 1601 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.70-3.78 (m,2H, - CH_2 -OH), 2.93-3.04(m, 2H, -S- CH_2 -(CH_2)₅), 2.70-2.76 (t, 2H,-S- CH_2 - CH_2 -OH), 2.50-2.56 (t, 2H, - CH_2 -S-(CH_2)₂-OH), 2.14-2.19 (t, 1H, OH), 1.55-1.71 m,4H, -S- CH_2 - CH_2 -(CH_2)₂- CH_2 -S-), 1.39-1.51 (m, 4H, S-(CH_2)₂-(CH_2)₂. CH_2 -S-). $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{OS}_2\text{Cl}_5$ (M_A = 418.87 g/mol). Hesaplanan: C: % 34.43, H: % 4.09, S: % 15.32; Bulunan: C: % 34.84, H: % 3.94, S: % 15.21.

4.3.13. Deneme 13: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-(propiltiyo)heksiltiyo)-1,3-bütadien (16)

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(6-klorheksiltiyo)-1,3-bütadien (**9**) (0.4g, 1.06 mmol) bileşiği ve propantiyol (0.081, 1.06mmol) bileşikleri ile sentez metodu 1'e göre, 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(6-(propiltiyo)heksiltiyo)-1,3-bütadien (**16**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

16: Şeffaf Sıvı. Verim: %65 (0.281). R_f (Hekzan): 0.68. IR (KBr): ν (cm^{-1})=2959, 2931,2855 (C-H), 1544, 1601 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.92-3.04 (m,2H, -S- CH_2 -(CH_2)₅-), 2.45-2.55(m, 4H, - CH_2 -S- CH_2 -), 1.63-1.74 (m, 4H, -S- CH_2 - CH_2 -(CH_2)₂- CH_2 -S-), 1.55-1.62 (m, 4H, S-(CH_2)₂-(CH_2)₂. CH_2 -S-), 1.36-1.49 (t, 2H, -

$\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.93-1.04 (t, 3H, CH_3). $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{S}_2\text{Cl}_5$ ($M_A = 416.84$ g/mol). Hesaplanan: C: % 37.47, H: % 4.60, S: % 15.39; Bulunan: C: % 37.96, H: % 4.53, S: % 15.94.

4.3.14. Deneme 14: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2,3,5,6-tetraflorfeniltiyo)-1,3-bütadien (17)

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien(1) (2g, 7.66 mmol) bileşiği ve 2,3,5,6-tetraflortiyofenol (4.187 g, 22.99 mmol) bileşikleri ile sentez metodu 1'e göre, yeni 1-(2,3,5,6-tetraflorfeniltiyo)-1,2,3,4,4-pentaklor-1,3-bütadien (17) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

17: Beyaz Sıvı. Verim: % 6 (0.18g). R_f (Hekzan): 0.60. $\text{C}_{10}\text{HSF}_4\text{Cl}_5$ ($M_A = 407.8$ g/mol). Hesaplanan: C: % 29.55, H: % 0.25, S: % 7.89; Bulunan: C: % 29.32, H: % 0.22, S: % 7.71.

4.3.15. Deneme 14: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2,3,5,6-tetraflorfeniltiyo)-1,3-bütadien (17) ve 1,4-Bis(2,3,5,6-tetraflortiyofenil)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-bütadien (18)

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien(1) (2g, 7.66 mmol) bileşiği ile 2,3,5,6-tetraflortiyofenol (1.39 g, 7.66 mmol) bileşikleri ile sentez metodu 1'e göre, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2,3,5,6-tetraflortiyofenil)-1,3-bütadien (17) ve 1,4-bis(2,3,5,6-tetraflortiyofenil)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-bütadien (18) bileşikleri kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

17: Beyaz Sıvı. Verim: %18 (0.546 g). R_f (Hekzan): 0.62. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3076, 2986, 2917 (C-H), 1552, 1578, 1644 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.21\text{-}7.32$ (m, $J = 7.3$ Hz 1H, $-\text{CH}_{\text{aromatik}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.01, 147.09, 146.01, 145.08$ (F-C=), 129.44 (-S-C_{butadien}), 126.33, 127.87(Cl-C=), 124.02 ($\text{Cl}_2\text{-C=}$). 108.63-110.01 (Ar-CH-) ppm. MS (+ESI): $m/z = 408.4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 331.6 $[\text{M}-4\text{F}]^+$, 258.2 $[\text{M}-(\text{Ph}+4\text{F})]^+$. $\text{C}_{10}\text{HSF}_4\text{Cl}_5$ ($M_A = 407.8$ g/mol). Hesaplanan: C: % 29.55, H: % 0.25, S: % 7.89; Bulunan: C: % 29.32, H: % 0.22, S: % 7.71.

18: Beyaz Katı. Verim: % 5 (0.197 g). E.N.: 80.4-81.0 °C. R_f (Hekzan): 0.52. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.20\text{-}7.28$ (m, 2H, $-\text{CH}_{\text{aromatik}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.02, 147.00, 146.02, 145.04$ (F-C=), 129.15 (-S-C_{butadien}), 124.31 (Cl-C=), 108.59, 110.10 (Ar-CH-) ppm. MS (+ESI): $m/z = 548.6$ $[\text{M}-\text{H}]^+$. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_4$ ($M_A =$

549.62 g/mol). Hesaplanan: C: % 34.81, H: % 0.37, S: % 11.62; Bulunan: C: % 35.39, H: % 0.46, S: % 18.97.

4.3.15. Deneme 14: 1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2,4-diflorfeniltiyo)-1,3-bütadien (19)

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-bütadien(1) (2g, 7.66 mmol) bileşiği ve 2,4-diflortiyofenol (2.24g, 15.32 mmol) bileşikleri ile sentez metodu 1'e göre, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2,4-diflorfeniltiyo)-1,3-bütadien (19) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

19: Beyaz Sıvı. Verim: % 47.0 (0.658 g). R_f (1Kloroform:5PetrolEteri): 0.48. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3096 (C-H), 1598, 1549 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 6.92-6.98 (m, 1H, F-C=CH-), 7.45-7.56 (m, 2H, S-C=CH-CH=) ppm. $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{SF}_2\text{Cl}_5$ (M_A = 370.46 g/mol) Hesaplanan: C: % 32.42, H: % 0.82, S: % 8.66; Bulunan: C: % 32.17, H: % 0.76, S: % 8.33.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Polihalo-1,3-butadien bileşikleri yapıları itibariyle güçlü elektrofillerdir ve belli şartlar altında S-, O- gibi nükleofilik gruplar içeren tiyol ve alkol bileşikleri ile kolayca reaksiyona girerler [2, 3].

Bu tez çalışmamızda öncelikle güçlü elektrofil olan polihalo-1,3-butadien bileşikleri ile güçlü nükleofil olan tiyollerin reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlar neticesinde mono-, bis(tiyosübstitüe 1,3-butadien yapısına sahip tiyoeter bileşikleri elde edilmiştir. Yeni bileşiklerin sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak heksaklor-1,3-bütadien (**1**) bileşiği kullanılmıştır.

Başlangıç maddesi heksaklor-1,3-bütadien (**1**) ile 2-merkaptoetanol'ün etanolde sodyum hidroksit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2-hidroksietiltiyosübstitüe)-1,3-bütadien (**2**) ve 1,4-bis(2-hidroksietiltiyosübstitüe)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-bütadien (**3**) bileşikleri elde edildi. Mono(tiyosübstitüe) butadien (**2**) bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda hidroksil grubuna ait karakteristik -OH gerilme bantları $\nu = 3534 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken, di(tiyosübstitüe) butadien (**3**) bileşiği için bu karakteristik bantlar $\nu = 3331 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(2-hidroksietiltiyosübstitüe)-1,3-bütadien (**2**) bileşiğinin piridin varlığında tityoniklorürle (SOCl_2) ile $85-90^\circ\text{C}$ sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2-kloretiltiyosübstitüe)-1,3-butadien (**7**) bileşiği sentezlendi. Sentezlenen bileşiğin tüm spektroskopik verileri literatür ile uyum halindedir ve yapıyı doğrulamaktadır.

(**7**) bileşiğinin etantiyol, propantiyol ve bütantiyol ile etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sırasıyla yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2-(etiltiyosübstitüe)etiltiyosübstitüe)-1,3-butadien (**10**), 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2-(propiltiyosübstitüe)etiltiyosübstitüe)-1,3-bütadien (**11**) ve 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2-(bütiltiosübstitüe)etiltiyosübstitüe)-1,3-butadien (**12**) bileşikleri sentezlendi.

(**10**) Bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2970, 2926, 2879 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli ve zayıf olarak çıktığı görüldü.

(10) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; yapıda bulunan S atomuna bağlı olan metilen protonları ($=\text{C-S-CH}_2-$) $\delta= 3.15-3.23$ ppm'de dublet, ($-\text{S-CH}_2-\text{CH}_2-$) hidrojenler $\delta= 2.74-2.79$ ppm'de triplet ve ($-\text{S-CH}_2-\text{CH}_2-$) hidrojenler $\delta= 2.57-2.64$ ppm'de multipler olarak gözlemlendi. (11) Bileşiğine ait IR spektrumu incelendiğinde; yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2962, 2931, 2871$ cm^{-1} 'de kuvvetli olarak çıktığı gözlemlendi. (11) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; yapısındaki S atomuna bağlı olan metilen protonları ($=\text{C-S-CH}_2-$) $\delta= 3.08-3.14$ ppm'de triplet, ($-\text{S-CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$) protonları $\delta= 2.66-2.70$ ppm'de triplet ve ($-\text{CH}_2-\text{S-CH}_2-$) protonları $\delta= 2.47-2.52$ ppm'de triplet olarak gözlemlendi. (12) Bileşiğinin IR spektrumunda; yapıdaki $\nu= 1603, 1545$ cm^{-1} 'de gözlenen biri kuvvetli biri zayıf bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir. (12) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; yapıda bulunan S atomuna bağlı olan metilen protonları ($=\text{C-S-CH}_2-$) $\delta= 3.06-3.16$ ppm'de dublet, iki S atomu arada kalan ($-\text{S-CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$) hidrojenler $\delta= 2.66-2.72$ ppm'de triplet, metil protonları ise (CH_3-CH_2-) $\delta= 0.82-0.90$ ppm'de triplet şeklinde gözlemlendi.

Başlangıç maddesi heksaklor-1,3-butadien (1) bileşiği ile 4-merkapt-1-bütanol'ün etanolde sodyum hidroksit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan, 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(4-hidroksibütiltiyo)-1,3-bütadien (4) bileşiği elde edildi. (4) bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda hidroksil grubuna ait karakteristik -OH gerilme bantları $\nu= 3331$ cm^{-1} 'de gözlenirken, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda (-OH) protonu ise $\delta= 1.27-1.32$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda; hidroksil grubuna bağlı metilen karbonu ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) $\delta= 62.63$ ppm'de ve S atomuna bağlı karbon ($-\text{S-C}=\text{C}$) $\delta= 134$ ppm'de gözlenmiştir. (4) Bileşiğinin MS spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki $m/z=312.9$ $[\text{M-OH}]^+$ olarak belirlendi.

1,2,3,4,4-Pentaklor-1-(4-hidroksibütiltiyo)-1,3-bütadien (4) bileşiğinin piridin varlığında tiyoniklorür ile $85-90^\circ\text{C}$ reaksiyonu 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(4-klorobütiltiyo)-1,3-butadien (8) bileşiğini verdi. (8) bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(4-hidroksibütiltiyo)-1,3-bütadien (4) bileşiğine ait hidroksil -OH bandının kaybolduğu gözlemlendi. (8) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; yapıda bulunan Cl atomuna bağlı metilen protonları ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$) $\delta= 3.54-3.59$ ppm'de triplet, S atomuna bağlı olan metilen protonları (S-CH_2-) $\delta= 3.08-3.10$ ppm'de multipler gözlemlendi.

(8) Bileşiği ile 2-merkaptolanol ve propantiyolün oda sıcaklığında, etanolde NaOH varlığındaki reaksiyonundan sırasıyla bilinmeyen, yeni; 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(4-(hidroksietiltiyo)butiltiyo)-1,3-butadien (**13**) ve 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(4-(propiltiyo)-bütiltiyo)-1,3-butadien (**14**) bileşikleri sentezlendi. (**13**) Bileşiğinin IR spektrumunda; yapıdaki hidrosil grubuna ait gerilme bandı $\nu = 3385 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıktığı gözlemlendi. (**13**) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; hidrosil grubuna bağlı metilen protonları ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) $\delta = 3.71\text{-}3.76 \text{ ppm}$ 'de triplet, S atomuna bağlı olan metilen protonları ($-\text{S-CH}_2-$) $\delta = 2.96\text{-}3.05 \text{ ppm}$ 'de multipler, iki S atomu arasında kalan ($-\text{CH}_2\text{-S-CH}_2-$) protonlar $\delta = 2.53\text{-}2.58 \text{ ppm}$ 'de triplet ve yapıda bulunan hidrosil ($-\text{OH}$) protonu ise $\delta = 2.25\text{-}2.30 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak görülmüştür. (**14**) Bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2960, 2932, 2870 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak çıkmıştır. (**14**) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; S atomuna bağlı olan metilen protonları ($-\text{S-CH}_2-$) $\delta = 2.98\text{-}3.06 \text{ ppm}$ 'de multipler, S atomuna her iki taraftan bağlı olan metilen protonları ($-\text{CH}_2\text{-S-CH}_2-$) $\delta = 2.46\text{-}2.56 \text{ ppm}$ 'de multipler ve yapıda bulunan ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) metil protonları ise $\delta = 0.95\text{-}1.02 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlemlendi.

Başlangıç maddesi heksaklor-1,3-bütadien (**1**) bileşiği ile 6-merkaptolan-1-hekzanol'ün etanolde sodyum hidroksit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(6-hidroksihekziltiyo)-1,3-bütadien (**5**) ve 1,4-bis(6-hidroksihekziltiyo)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-bütadien (**6**) bileşikler elde edildi. (**5**) ve (**6**) bileşiklerinin IR spektrumlarında hidrosil grubunun gerilme bandı 3331 cm^{-1} de kuvvetli olarak görülmektedir. (**5**) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; hidrosil grubuna bağlı metilen protonları ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) $\delta = 3.63\text{-}3.67 \text{ ppm}$ 'de triplet ve hidrosil protonu ise $\delta = 1.36\text{-}1.73 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlenmiştir. (**6**) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; hidrosil grubuna bağlı metilen protonları ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) $\delta = 3.62\text{-}3.68 \text{ ppm}$ 'de triplet ve hidrosil grubuna ait ($-\text{OH}$) hidrojeni ise $\delta = 2.66\text{-}2.71 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlenmiştir. (**5**) Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda S atomuna bağlı karbon ($-\text{S-C=}$) $\delta = 134.13 \text{ ppm}$ 'de, hidrosil grubuna bağlı ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) metilen karbonu $\delta = 61.58 \text{ ppm}$ 'de olduğu gözlemlendi. (**5**) Bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 339.40 [\text{M-OH}]^+$ olarak gözlemlendi.

(5) Bileşiğinin 85-90°C, piridinde SOCl₂ varlığındaki reaksiyonu ile 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(6-klorohekziltiyo)-1,3-bütadien (9) bileşiği sentezlendi. Bu reaksiyonda başlangıç maddesi 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(6-hidroksihekziltiyo)-1,3-bütadien (5) bileşiğine ait IR spektrumunda gözlenen hidroksil gerilme bandının (9) bileşiğinde kaybolduğu gözlemlendi. (9) Bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde; yapıda bulunan Cl atomuna bağlı metilen protonları (-CH₂-Cl) δ= 3.51-3.56 ppm'de triplet, S atomuna bağlı olan metilen protonları (S-CH₂-) δ= 2.98-3.03 ppm'de multipler şeklinde gözlemlendi.

(9) Bileşiği ile 2-merkaptolan ve propantiyol'ün oda sıcaklığında, etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sırasıyla bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(6-(hidroksietiltiyo)hekziltiyo)-1,3-bütadien (15), 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(6-(propiltiyo)hekziltiyo)-1,3-bütadien (16) bileşikler sentezlendi. (15) Bileşiğinin IR spektrumunda; yapıdaki hidroksil grubuna ait gerilme bandı ν= 3404 cm⁻¹'de kuvvetli olarak çıkmıştır. (15) Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda; hidroksil grubuna bağlı olduğu metilen protonları (-CH₂-OH) δ= 3.70-3.78 ppm'de multipler, S atomuna bağlı olan metilen protonları (-S-CH₂-) δ= 2.93-3.04 ppm'de multipler, S atomuna her iki taraftan bağlı olan metilen protonları sırasıyla (-CH₂-S-CH₂-) δ=2.70-2.76 ve δ= 2.50-2.56 ppm'de triplet olarak ve yapıda bulunan hidroksil -OH protonu ise δ= 2.14-2.19 ppm'de triplet olarak görülmüştür. (16) Bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; yapıdaki alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları ν= 2959, 2931, 2855 cm⁻¹'de kuvvetli olarak çıktığı görülmüştür. (16) Bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; yapısındaki S atomuna bağlı olan metilen protonları (-S-CH₂-) δ= 2.92-3.04 ppm'de multipler, S atomuna her iki taraftan bağlı olan metilen protonları sırasıyla -(CH₂-S-CH₂-) δ=2.45-2.55 ppm'de multipler olarak gözlemlendi. Yapıda bulunan (-CH₃) protonu ise δ= 0.93-1.04 ppm'de triplet olarak görülmüştür.

Heksaklor-1,3-butadien (1) bileşiğinin etanolde, NaOH varlığında ve DMF'de trietilamin varlığında 2,3,5,6-tetraflortiyofenol ile gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni (1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2,3,5,6-tetraflortiyofenil)-1,3-butadien (17) ve 1,4-bis(2,3,5,6-tetraflorfeniltiyo)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-bütadien (18) bileşikler kazanılmıştır. (17) Bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; yapıdaki aromatik halkaya bağlı C-H bağlarına ait gerilme bantları ν= 3076, 2986,2917 cm⁻¹'de zayıf ve kuvvetli

olarak çıkmıştır. **(17)** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; aromatik halkaya ait proton $\delta= 7.21-7.32$ ppm'de multipler olarak görüldü. **(17)** Bileşiğinin ESI tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındığında moleküler iyon piki $m/z=408.4$ $[\text{M}+\text{H}^+]$ olarak belirlendi. **(18)** Bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; yapıdaki aromatik halkaya bağlı C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2925$ cm^{-1} 'de zayıf olarak çıktığı görüldü. **(18)** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta= 7.20-7.28$ ppm'de multipler olarak görüldü. **(17)** ve **(18)** bileşiklerinin karşılaştırmalı $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; her iki bileşiğe ait F atomlarına bağlı karbonlar (F-C=) yaklaşık $\delta= 148, 147, 146$ ve 145 ppm'de gözlenmiştir. **(17)** ve **(18)** no'lu bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları karşılaştırıldığında, **(17)** nolu bileşikte butadien yapısına ait dört farklı karbon atomu $\delta= 129.44, 126.33, 124.02, 123.87$ ppm'de görülmekte iken **(18)** nolu bileşikte **C-1** ve **C-4 / C-2** ve **C-3** simetrik yapı nedeniyle iki farklı karbon atomu olarak $\delta= 129.15, 124.31$ ppm' de gözlemlendi. Her iki bileşiğe ait aromatik halka karbonları $\delta= 108.00$ ve $\delta=110.00$ ppm 'de görüldü.

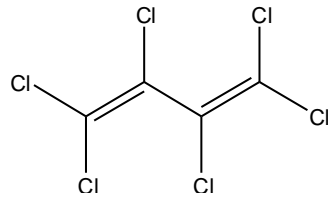
Ayrıca heksaklor-1,3-bütadien **(1)** bileşiğinin 2,4-diflortiyofenol ile oda sıcaklığında, etanolde NaOH varlığında reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2,3,4,4-pentaklor-1-(2,4-diflorfeniltiyo)-1,3-bütadien **(19)** bileşiği sentezlendi. **(19)** Bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde; yapıdaki aromatik halkaya bağlı C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 3096$ cm^{-1} 'de zayıf olarak çıktığı görüldü. **(19)** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; aromatik halkaya ait F atomları arasında kalan hidrojenler (F-C=CH-) $\delta= 6.92-6.98$ ppm'de multipler; bileşiğe ait diğer hidrojenler ise $\delta= 7.45-7.56$ ppm'de multipler olarak görüldü.

Elde edilen yeni bileşiğin yapısı mikroanaliz, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve Kütle spektrumu gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.

Çalışmamız sonucunda mono-, di(tiyosübstitüe)-1,3-butadien yapısında 16 yeni tiyoeter bileşiği kazanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin incelenen literatürler doğrultusunda biyolojik aktivite (fungusit, herbisit, insektisit...vb.) göstereceğini ummaktayız. Bu bakımdan bu çalışmanın organik kimya literatürüne yeni ve faydalı bileşikler kazandırması açısından katkıda bulunacağı kanaatindeyiz.

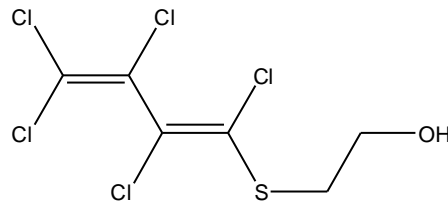
6. BAŞLANGIÇ MADDESİ VE SENTEZLENEN MADDELERİN TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU

Başlangıç maddesi:

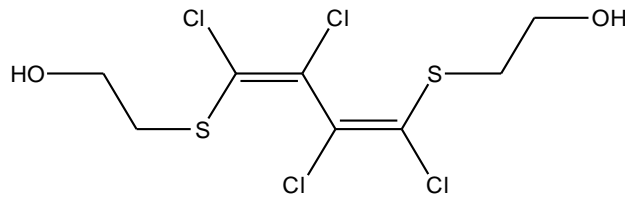


(1)

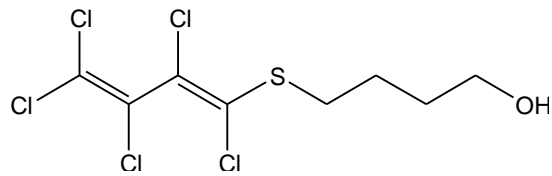
Sentezlenen Maddeler:



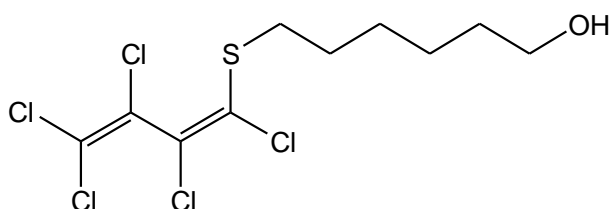
(2)



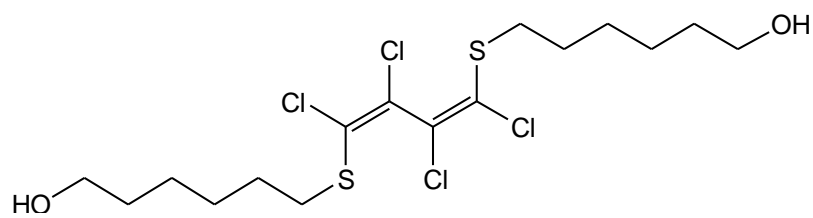
(3)



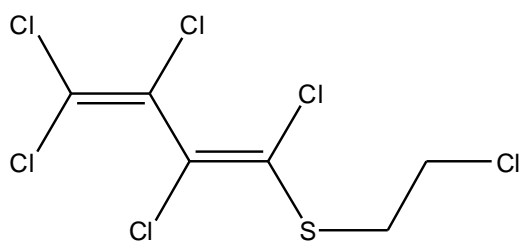
(4)



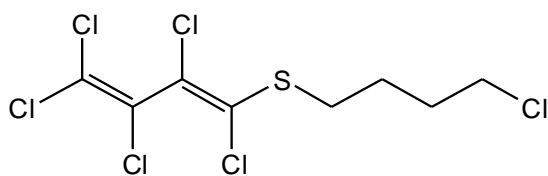
(5)



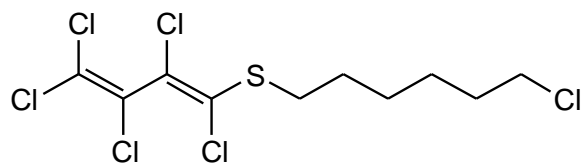
(6)



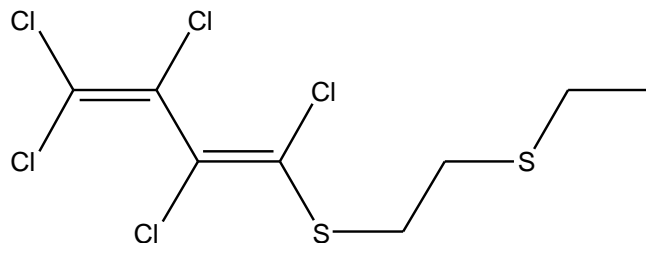
(7)



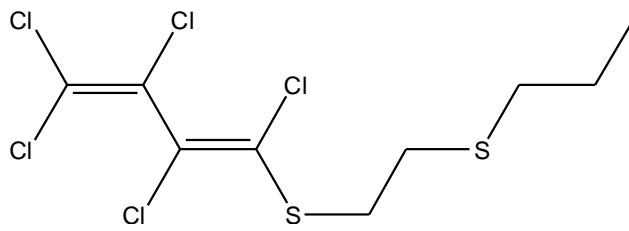
(8)



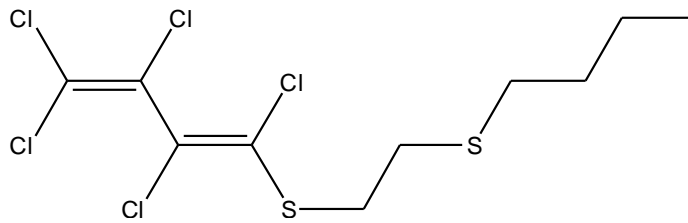
(9)



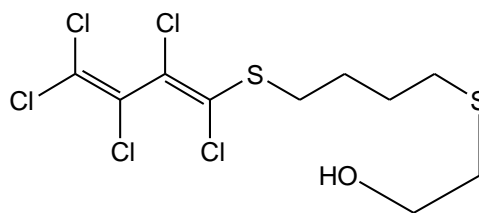
(10)



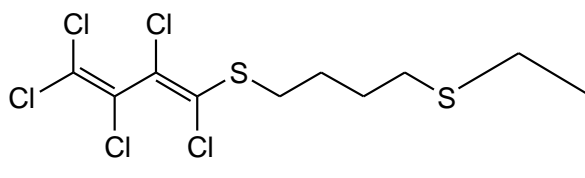
(11)



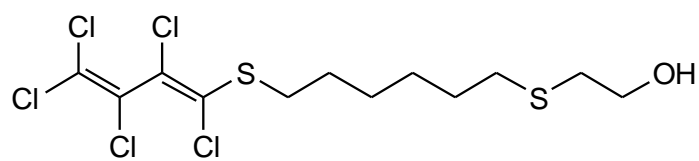
(12)



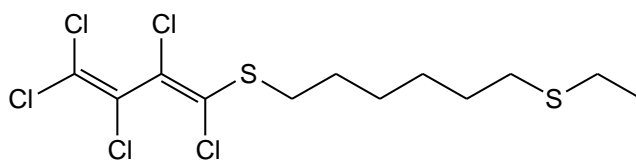
(13)



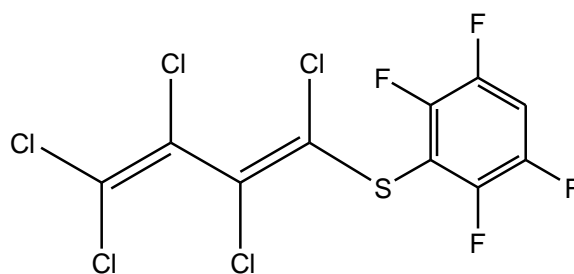
(14)



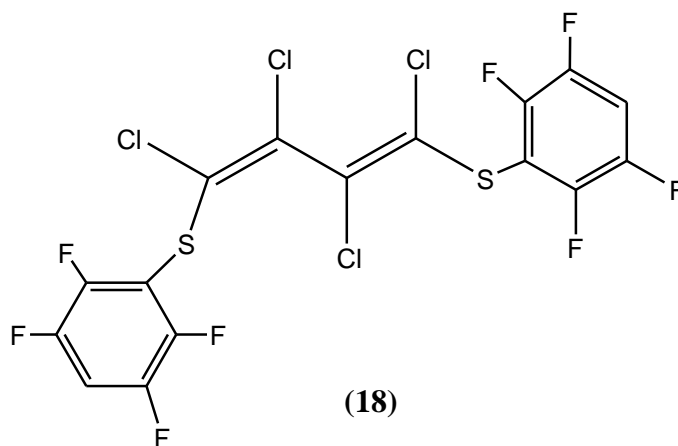
(15)



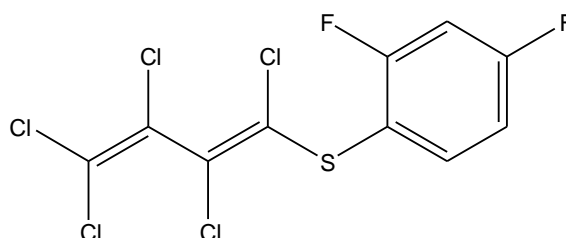
(16)



(17)



(18)



(19)

KAYNAKLAR

- [1]. Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 1964, Second Edition.
- [2]. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1986, Vol. AG, Vch Verlagsgesellschaft, mbH.
- [3]. Krafft and Lyons, 1896, *Ber.*, 29, 435; Schmidt, 1878, *Ber.*, 11, 1168; Friedlander and Simon, 1922, *Ber.*, 55, 3969; Wood and Fieser, 1940, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2674.
- [4]. Caffey S., 1964, 'Halogenated Aliphatic Hydrocarbons' *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 1 Parts A, Elsevier Publishing Company, Newyork, Second edition, Chp. 3-5, 73-92, 478-522.
- [5]. Groll H. P., Heoerne G., 1939, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 1530.
- [6]. English J., Cassidy H.G., Baird R.L., 1971, *Principles of Organic Chemistry*, 4. Baskı, McGraw-Hill Book Company, U.S.A, 76-137125.
- [7]. Hegenberg P., Maahs G., 1966, *Angw. Chem. Int. Ed.*, 5, 895.
- [8]. Morrison R.T., and Boyd R.N., 1976, *Organic Chemistry, Third Edition*.
- [9]. Solomons T.W.G., 1996, *Organic Chemistry, Sixth Edition*, John Wiley & Sons., Inc.U.S.A.
- [10]. Rappoport Z., 2000, *The Chemistry of Dienes and Polyenes, Volume 2*, John Wiley & Sons, Ltd., England, 0-471-72054-2.
- [11]. March J., 1985, *Advanced Organic Chemistry; Reactions, Mechanism and Structure, Third Edition.*, Wiley, New York, s. 668– 670.
- [12]. Mitchell S.C., 1996, *Biological Interactions of Sulfur Compounds*; Taylor & Francis: London.
- [13]. Mitchell S.C., Nickson R.M., 1993, *Sulfur Reports*, 13, 161.
- [14]. Cappelletti G., Modena G., 1974, *The Chemistry of the Thiol Group*; Wiley: London, 792.
- [15]. 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.

- [16]. Jensen K.A., 1989, *The Early History of Organic Sulfur Chemistry*, Centaurus, 32 (3), 324-335.
- [17]. Young L., Maw G. A., 1958, *The Metabolism of Sulfur Compounds*, John Wiley&Sons, Inc., New York.
- [18]. Yabroff D.L., 1940, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 257.
- [19]. Wertheim, 1929, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 3661; Sachs, Schlesinger and Antoine, 1923, *Ann.*, 433, 154; Bertram, 1892, *Ber.*, 25, 63; Klason, 1887, *Ber.*, 20, 3412.
- [20]. Gilman H., 1943, *Organic Chemistry: An advanced treatise*, John Wiley&Sons, Inc., New York.
- [21]. Otto R., 1880, *Ber.*, 13, 1289.
- [22]. Noller R. C., 1957, *Chemistry of Organic Compounds Second edition*, W. B. Saunders Company, London.
- [23]. Autenrieth and Bruning, 1903, *Ber.*, 36, 3464; Pinner and Klein, 1878, *Ber.*, 11, 762.
- [24]. Xan J., Wilson E. A., Roberts L. D., Harton N. H., 1941, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1139.
- [25]. Mayo and Walling, 1940, *Chem. Rev.*, 27, 351.
- [26]. English and Cassidy, *Principles of Organic Chemistry*, Second Edition.
- [27]. Wertheim, 1844, *Ann.*, 51, 289; 1845, *Ann.*, 55, 302; Pless, 1846, *Ann.*, 58, 37; Ludwig, 1866, *Ann.*, 139, 121; Semmler, 1887, *Ann.*, 241, 117.
- [28]. Akabori, 1936, *J. Chem. Soc. Japan*, 57, 832 [*C. A.*, 1937, 31, 1355].
- [29]. Gilman and Beaber, 1925, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1449.
- [30]. Backer and Stedehouder, 1935, *Biol. Chem.*, 52, 437.
- [31]. Mauthner, 1906, *Ber.*, 39, 3593.
- [32]. Cahours and Hofmann, 1857, *Ann.*, 102, 291.
- [33]. Lee, U.S. Pat. 2,020,421 [*C. A.*, 1936, 30, 489].
- [34]. Felsing and Arenson, 1920, *Ind. Eng. Chem.*, 12, 1065; Gibson and Pope, 1920, *J. Chem. Soc.*, 117, 271; Green, 1919, *J. Soc. Chem. Ind.*, 38, 469; *Ibid.*, 1920, 39, 363.

- [35]. Backer and Strating, 1935, *Rec. trav. Chim.*, 54, 52.
- [36]. Stadler O., 1884, *Ber.*, 17, 2075; Ziegler J.H., 1890, *Ber.*, 23, 2469; U. S. Pat. 2,011,582 [C. A., 1936, 30, 489].
- [37]. Fromm E. and Jörg H., 1925, *Chem. Ber.*, 58, 304.
- [38]. Fries K. and Vogt W., 1911, *Liebigs Ann.Chem.*, 381, 337.
- [39]. Phillips F.C., 1901, *J. Am. Chem. Soc.*, 23, 250.
- [40]. Braun V. and Engebertz, 1923, *Ber.*, 56, 1573.
- [41]. Sporzynski A., 1936, *Arch. Chem. Farm.*, 3, 59 [C. A., 1938, 32, 8359].
- [42]. Marshall E.K. and Lynch V., 1918, *J. Pharmacol.Exp.Ther.*, 12, 291; Marshall E.K., 1919, *J. Am. Med. Assoc.*, 73, 684.
- [43]. Semmler F.W., 1892, *Arch. Pharm.*, 230, 434.
- [44]. Mannich C. and Fresenius P., 1936, *Ibid.*, 274, 461.
- [45]. Smythe J.A., 1909, *J. Chem. Soc.*, 95, 349.
- [46]. Otto R. and Troeger J., 1893, *Ber.*, 26, 996; Price and Twiss, 1909, *J. Chem. Soc.*, 95, 1489; Stutz and Shriner, 1933, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1242.
- [47]. Binz G. and Marx J., 1920, *Ber.*, 40, 3855; Bergmann, 1920, *Ber.*, 53, 979.
- [48]. Warren L.A. and Smiles S., 1932, *J. Chem. Soc.*, 1040.
- [49]. Diamond Alkali Company (Ert H. Bluestone), U.S.Patent 3021370 (13 Febr. 1962), 1962, *Chem. Abst.*, 57, 3293c.
- [50]. Roedig A., İbiş C., Zaby G., 1981, Reactionen von Polychlor-1,3-butadienen und Polychlorbutenen mit Thiolaten, *Chem. Ber.*, 114, 684-698.
- [51]. İbiş C., Gökmen Z., Yılmaz Bozkurt N., 2002, N,S-Substituted dienes from mono(arylthio)substituted- and S-, S,S-substituted dienes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon Relat. Elem.*, 177, 2907-2914.
- [52]. İbiş C., Gökmen Z., 2009, New Perchlorobutadienyl Sulfanes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon Relat. Elem.*, 184, 1-9.
- [53]. İbiş C., Gürün Ç., 1992, Reaktionen von perchlorbutadien mit dithiolen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon Relat. Elem.*, 72, 225-228.

- [54]. İbiş C., Yılmaz N., 2004, The Novel Macrocyclic and Linear-Chain Thioethers from Perchlorobutadiene and Dithioles, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon Relat. Elem.*, 179, 2543-2548.
- [55]. İbiş C., Sayıl Ç., Deniz N.G., 2006, Crystal Structure of Tetrakis-(4-chlorophenylthio)-butatriene and Tetrakis-(ter-butylthio)-butatriene, *Spectroscopy Letters*, 39, 299-309.
- [56]. İbiş C., Göksel F. S., Sayıl Ç., 1995, Neue offenkettige oder cyclische thioether mit dien-, tetraen- und hexaenstruktur aus hexachlorbutadien, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon Relat. Elem.*, 107, 227-233.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Betül KUTLU
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	03.10.1987
Telefon	05373264886
e-mail	betl_kutlu@yahoo.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya / Organik Kimya	2014
Lisans	Pamukkale Üniversitesi/Fen-Edebiyat Fak./Kimya	2010
Lise	Hasan Şadoğlu Lisesi	2005

Makaleler / Bildiriler

<p><u>Gökmen Z.</u>, Kutlu B., 2013, Yeni Uzun Alkil Zincirli Halobutadienil Sülfidlerin Sentezi, <i>1. Ulusal Organik Kimya Kongresi Bildiri Özetleri Kitabı</i>, 25-29 Ekim 2013, Sakarya, 361-362.</p>
