



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



DOKTORA TEZİ

**HALONİTRODİEN VE HALOBUTADİENDEN YENİ
TİYOETERLERİN SENTEZİ**

Vahid HAİERİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLAR

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

İSTANBUL-2021

Bu çalışma, 4.02.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Kimya Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLAR (Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Nihal ONUL
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Ümit SALAN
Marmara Üniversitesi
Fen - Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. Zeliha GÖKMEN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 29793 numaralı projesi ile desteklenmiştir. |

ÖNSÖZ

Doktora tezimin tamamlanmasında gösterdiği her türlü katkı, destek ve yardımlarından dolayı değerli danışman hocam Doç. Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLAY'a;

Doktora tez çalışmamın belirlenmesi ve ilerlemesinde her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Cemil İBİŞ'e;

Çalışmalarım boyunca vermiş olduğu destekten ötürü değerli hocam Prof. Dr. F.Serpil GÖKSEL'e;

Tezimin tamamlanmasında her türlü yardımlarıyla destek olan Araş. Gör. Dr. Funda ÖZKÖK ve manevi destekleriyle yanımda olan kıymetli çalışma arkadaşlarım Abubaker PATAN ve Fatih ERTÜRK ile İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'ndaki hocalarıma;

Bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi olarak her zaman arkamda duran, tez çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım. |

Şubat 2021

[Vahid HAIERİ]

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ.....	xvi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xviii
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	2
2.1 ORGANİK KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLER.....	2
2.1.1 Kükürt Elementi	2
2.1.2 Kükürtün Kullanım Alanları.....	4
2.2 TİYOLLER.....	5
2.2.1 Tiyollerin Özellikleri	7
2.2.2 Tiyollerin Genel Sentez Yöntemleri.....	9
2.2.3 Tiyollerin Genel Reaksiyonları	12
2.2.4 Tiyollerin Genel Kullanım Alanları	16
2.3 AMİNLER.....	18
2.3.1 Aminlerde Adlandırma	20
2.3.2 Aminlerin Fiziksel Özellikleri.....	21
2.3.3 Bazı Önemli Aminler	22
2.3.4 Aminlerin Kimyasal Özellikleri	23
2.3.5 Aminlerin Elde Edilme Yöntemleri.....	24
2.3.5.1 Amonyak ve aminlerin alkillenmesi:	24
2.3.5.2 Nitroarenlerin indirgenmesi:	24
2.3.5.3 Amitlerin indirgenmesi	24
2.3.5.4 Nitril ve Oksimlerin indirgenmesi:	25
2.3.5.5 Aldehit ve ketonların indirgenmesi:	25
2.3.5.6 Hofmann çevrilmesi:	26
2.3.5.7 Gabriel sentezi:	26

2.3.6 Aminlerin tepkimeleri	26
2.3.7 Aminlerin Kullanım Alanları	29
2.3.8 İndoller	31
2.3.8.1 İndol ve Türevlerinin Özellikleri	31
2.4 HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLER	32
2.4.1 Halojenürlerin İsimlendirilmesi.....	33
2.4.2 Alkil Halojenürlerin Elde Ediliş Yöntemleri.....	34
2.4.3 Halojenli Bileşiklerin Reaksiyonları	36
2.4.4 Organik Halojenli Bileşiklerin Kullanım Alanları	38
2.5 BUTADİEN BİLEŞİĞİ	39
2.5.1 Halojenobutadienler	42
2.5.1.1 Dihalojenobutadienler	42
2.5.1.2 Trihalojenobutadienler	43
2.5.2 Halojenobutadienlerin Reaksiyonları	43
2.5.2.1 Katılma Reaksiyonları	43
2.5.2.2 Siklokatılma Reaksiyonları	44
2.5.2.3 Eliminasyon Reaksiyonları	45
2.5.2.4 Sübstitüsyon Reaksiyonları	45
2.5.2.5 Nitroloma Reaksiyonları.....	46
2.6 BUTADİEN, BUTENİN VE BUTATRIEN	47
2.7 SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER	52
2.7.1 (2-(Dietilamino)-etantiyol)	52
2.7.2 (3-Merkapto-3-metilbutan-1-ol)	52
2.7.3 (2,2'-(Etilendioksi) dietantiyol).....	52
2.7.4 Bifenil-4,4'-ditiyol	52
2.7.5 (11-Merkapto-1-undekanol)	53
2.7.6 (3-Merkapto-2-butanon)	53
2.7.7 (1-Naftalentiyl)	53
2.7.8 Butil-3-merkapt propiyonat	53
2.7.9 Trifenilmetantiyol.....	54
2.7.10 (4-Metoksibenzil merkaptan)	54
2.7.11 (2-Amino etantiyol (Sistamin))	54
2.7.12 (3-İndol asetonitril).....	54
2.7.13 (5-Metoksi-1H-İndol)	55

2.7.14 (2-Fenoksietantiol)	55
2.7.15 Benzoilperoksit.....	55
2.7.16 Trikloroetilen.....	56
2.7.17 (1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten).....	56
2.7.18 (2H-Pentakloro-1,3-butadien)	56
2.7.19 (2-Nitropentaklor-1,3-butadien)	57
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	58
3.1 1,1,3,3,4,4-HEKSAKLOR-1-BUTEN'İN TİYOLLER VE AMİNLER İLE REAKSİYONLARI.....	58
3.1.1 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten(1a) ile 2-dietilaminoetantiol'ün (2) reaksiyonu:.....	58
3.1.2 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten(1a) ile 3-merkapt-3-metilbutan-1-ol'ün (5) reaksiyonu (1:4):.....	63
3.1.3 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile 3-merkapt-3-metilbutan-1-ol'un (5) reaksiyonu (1:1):.....	69
3.1.4 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-Buten (1a) ile 2,2'-(Etilenedioski) Dietantiol'un (9) Reaksiyonu:	72
3.1.5 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-Buten (1a) ile Bifenil-4,4'-Ditiol'un (12) Reaksiyonu:	77
3.1.6 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile 11-merkapt-1-undekanol'un (14) reaksiyonu:.....	81
3.1.7 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-Buten (1a) ile 3-Merkapt-2-Butanon'nun (17) Reaksiyonu:	86
3.1.8 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile 1-naftalentiol'un (20) reaksiyonu:	92
3.1.9 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile butil-3-merkapt propiyonat'ın (23) reaksiyonu:.....	98
3.1.10 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile trifenil metil merkaptan'nın (25) reaksiyonu:.....	101
3.1.11 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile 4-metoksibenzil merkaptan'nın (27) reaksiyonu :.....	104
3.1.12 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile sisteamin (29) reaksiyonu:	107
3.2 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'in tiyoller ve aminler ile reaksiyonları	112
3.2.1 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'nin (1b) ile indol-3-asetonitril'in (32) reaksiyonu.....	112
3.2.2 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'nin (1b) ile 5-metoksi-1h-indol'ün (35) reaksiyonu.....	118
3.2.3 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'nin (1b) ile 2,2'-(etilenedioksi) dietantiol'ün (9) reaksiyonu:.....	122

3.2.5 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'nin (1b) ile 2-fenoksietantiol'ün (38) reaksiyonu:.....	125
3.2.6 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile 2-fenoksietantiol'ün (38) reaksiyonu:.....	128
4. BULGULAR.....	131
4.1 DENEYLERDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ALETLER	131
4.2. Başlangıç maddelerinin senTezi	132
4.2.1 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten.....	132
4.2.2 2H-Pentakloro-1,3-butadien	132
4.2.3 2-Nitropentaklor-1,3-butadien.....	132
4.3. GENEL SENTEZ METODLARI	133
4.3.1 Sentez Yöntemi 1	133
4.3.2 Sentez Yöntemi 2	133
4.3.3 Sentez Yöntemi 3	133
4.3.4 Sentez Yöntemi 4	133
4.4. SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER.....	134
4.4.1 Deneme 1: N,N-dietil-2-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)etan-1-amin (3), 2,2'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfandil))bis(N,N-dietiletan-1-amin) (4).....	134
4.4.2 Deneme 2: 3,3'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfanedil))bis(3-metilbutan-1-ol) (6), 3,3',3'',3'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrai) tetrakis(sülfanedil))tetrakis(3-metilbutan-1-ol) (7).....	134
4.4.3 Deneme 3: 3-metil-3-((3,4,4-triklorobut-3-en-1-in-1-il)tiyo)butan-1-ol (8).	135
4.4.4 Deneme 4: 8,8'-(1-kloroetan-1,2-diliden)bis(1,4-diokza-7,9-ditiasikloundekan) (10), 1,1,2,3,15,17,18,18-octakloro-8,11-diokza-5,14-ditiaoktadeka-1,3,15,17-tetraen (11).....	136
4.4.5 Deneme 5: 4,4'-bis((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)-1,1'-bifenil (13).....	136
4.4.6 Deneme 6: 11-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)undekan-1-ol (15), 11,11'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfanedil))bis(undekan-1-ol) (16).....	137
4.4.7 Deneme 7: 3-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)butan-2-on (18), 3,3',3'',3'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrai)tetrakis(sülfandil))tetrakis(butan-2-on) (19).	138
4.4.8 Deneme 8: (3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(naftalen-1-ilsülfan) (21), (3,4,4-trichlorobuta-1,3-diene-1,1-dil)bis(naphthalen-1-ilsülfan) (22).	138
4.4.9 Deneme 9: butil-3-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tio)propanat (24).	139
4.4.10 Deneme 10: 1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il (triti)sülfan (26).....	139

4.4.11 Deneme 11: 3,4-diklorobuta-1,3-dien-1,1,4-tril tris (4-metoksibenzil)sülfan (28).....	140
4.4.12 Deneme 12: 2-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)etan-1-amin (30), 2,2',2'',2'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrasil)tetrakis(sülfandil))tetrakis (etan-1-amin) (31).....	140
4.4.13 Deneme 13: 2-(2-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)-1H-indol-3-il) asetonitril (33), 2,2'-((3,4,4-trikloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(1H-indol-2,3-dil))diasetonitril (34).....	141
4.4.14 Deneme 14: 5-metoksi-3-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)-1H-indol (36).	142
4.4.15 Deneme 15: 8-(2,3,3-Trikloro-1-Nitroaliliden)-1,4-Dioksa-7,9-Ditiasikloundekan (37).	142
4.4.16 Deneme 16: (2-Kloro-3-Nitrobuta-1,3-Dien-1,1,4,4-Tetrasil) Tetrakis((2-Fenoksietil) Sülfan) (39).....	143
4.4.17 Deneme 17: (3,4-Diklorobuta-1,3-Dien-1,1,4-Tril) Tris((2-Fenoksietil) Sülfan) (40).....	143
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	144
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ	146
KAYNAKLAR.....	150
ÖZGEÇMİŞ	161

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Kükürtün Bazı Makroskopik Şekilleri: (a) Rombik Kükürt (b) Monoklinik Kükürt.....	3
Şekil 2.2: NaOH Varlığında Tiyoal ve Alkil Halojenürden Tiyoeter Eldesi.....	13
Şekil 2.3: Tiyoallerin Reaksiyonlarına Genel Bakış.....	14
Şekil 2.4: Diaminoditiyoal ve Koenzim A Yapıları	16
Şekil 2.5: SBR (Stiren Butadien Kauçuğu)'nin kükürt ile vulkanizasyonu sırasında oluşan çapraz bağları	17
Şekil 2.6: Metiyonin'in Sentezi.....	18
Şekil 2.7: Primer Aminlerde Hidrojen Bağları	22
Şekil 2.8: Arildiazonyum tuzunun önemli bazı reaksiyonları.....	29
Şekil 2.9: Dienlerin çift bağlar düzenine göre sınıflanmaları	40
Şekil 3.1: 3 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	58
Şekil 3.2: 3 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu	59
Şekil 3.3: 3 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	59
Şekil 3.4: 3 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	60
Şekil 3.5: 3 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu	60
Şekil 3.6: 4 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	61
Şekil 3.7: 4 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu	61
Şekil 3.8: 4 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	62
Şekil 3.9: 4 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	62
Şekil 3.10: 4 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	63
Şekil 3.11: 6 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	64
Şekil 3.12: 6 Bileşiğin MS (-ESI) spektrumu	64

Şekil 3.13: 6 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	65
Şekil 3.14: 6 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).....	65
Şekil 3.15: 6 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	66
Şekil 3.16: 7 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	66
Şekil 3.17: 7 Bileşiğin MS (ESI) spektrumu.....	67
Şekil 3.18: 7 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	67
Şekil 3.19: 7 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).....	68
Şekil 3.20: 7 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	68
Şekil 3.21: 8 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	69
Şekil 3.22: 8 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu	70
Şekil 3.23: 8 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	70
Şekil 3.24: 8 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).....	71
Şekil 3.25: 8 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	71
Şekil 3.26: 10 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	72
Şekil 3.27: 10 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu	73
Şekil 3.28: 10 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	73
Şekil 3.29: 10 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).....	74
Şekil 3.30: 10 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	74
Şekil 3.31: 11 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	75
Şekil 3.32: 11 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu	75
Şekil 3.33: 11 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	76
Şekil 3.34: 11 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).....	76
Şekil 3.35: 11 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	77
Şekil 3.36: 13 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	78
Şekil 3.37: 13 Bileşiğin MS (-ESI) spektrumu	78
Şekil 3.38: 13 Bileşiğin MS/MS (ESI) spektrumu.....	79
Şekil 3.39: 13 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).....	79

Şekil 3.40: 13 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu (CDCl_3).....	80
Şekil 3.41: 13 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	80
Şekil 3.42: 15 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	81
Şekil 3.43: 15 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu	82
Şekil 3.44: 15 Bileşiğinin ^1H-NMR spektrumu (CDCl_3).....	82
Şekil 3.45: 15 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu (CDCl_3).....	83
Şekil 3.46: 15 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	83
Şekil 3.47: 16 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	84
Şekil 3.48: 16 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu	84
Şekil 3.49: 16 Bileşiğinin ^1H-NMR spektrumu (CDCl_3).....	85
Şekil 3.50: 16 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu (CDCl_3).....	85
Şekil 3.51: 16 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	86
Şekil 3.52: 18 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	87
Şekil 3.53: 18 Bileşiğin MS (-ESI) spektrumu	87
Şekil 3.54: 18 Bileşiğinin ^1H-NMR spektrumu (CDCl_3).....	88
Şekil 3.55: 18 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu (CDCl_3).....	88
Şekil 3.56: 18 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	89
Şekil 3.57: 19 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	89
Şekil 3.58: 19 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu	90
Şekil 3.59: 18 Bileşiğinin ^1H-NMR spektrumu (CDCl_3).....	90
Şekil 3.60: 19 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu (CDCl_3).....	91
Şekil 3.61: 19 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	91
Şekil 3.62: 21 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	92
Şekil 3.63: 21 Bileşiğin MS (ESI) spektrumu.....	93
Şekil 3.64: 21 Bileşiğin MS/MS (ESI) spektrumu.....	93
Şekil 3.65: 21 Bileşiğinin ^1H-NMR spektrumu (CDCl_3).....	94
Şekil 3.66: 21 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu (CDCl_3).....	94

Şekil 3.67: 21 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	95
Şekil 3.68: 22 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	95
Şekil 3.69: 22 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu	96
Şekil 3.70: 22 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....	96
Şekil 3.71: 22 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....	97
Şekil 3.72: 22 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	97
Şekil 3.73: 24 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	98
Şekil 3.74: 24 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu	99
Şekil 3.75: 24 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....	99
Şekil 3.76: 24 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....	100
Şekil 3.77: 24 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	100
Şekil 3.78: 26 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	101
Şekil 3.79: 26 Bileşiğin MS (-ESI) spektrumu	102
Şekil 3.80: 26 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....	102
Şekil 3.81: 26 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....	103
Şekil 3.82: 26 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	103
Şekil 3.83: 28 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	104
Şekil 3.84: 28 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu	105
Şekil 3.85: 28 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....	105
Şekil 3.86: 28 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....	106
Şekil 3.87: 28 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	106
Şekil 3.88: 30 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	107
Şekil 3.89: 30 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu	108
Şekil 3.90: 30 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....	108
Şekil 3.91: 30 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....	109
Şekil 3.92: 30 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu.....	109
Şekil 3.93: 31 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	110

Şekil 3.94: 31 Bileşiğın MS (+ESI) spektrumu	110
Şekil 3.95: 31 Bileşiğının ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....	111
Şekil 3.96: 31 Bileşiğının ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....	111
Şekil 3.97: 31 Bileşiğının etanoldeki UV Spektrumu	112
Şekil 3.98: 33 Bileşiğının IR spektrumu (KBr)	113
Şekil 3.99: 33 Bileşiğın MS (ESI) spektrumu.....	113
Şekil 3.100: 33 Bileşiğının ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....	114
Şekil 3.101: 33 Bileşiğının ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....	115
Şekil 3.102: 33 Bileşiğının etanoldeki UV spektrumu	115
Şekil 3.103: 34 Bileşiğının IR spektrumu (KBr)	116
Şekil 3 104: 34 Bileşiğın MS (ESI) spektrumu.....	116
Şekil 3.105: 34 Bileşiğının ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....	117
Şekil 3.106: 34 Bileşiğının ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....	117
Şekil 3.107: 34 Bileşiğının etanoldeki UV spektrumu	118
Şekil 3.108: 36 Bileşiğının IR spektrumu (KBr)	119
Şekil 3.109: 36 Bileşiğın MS (+ESI) spektrumu	119
Şekil 3.110: 36 Bileşiğın MS/MS (+ESI) spektrumu	120
Şekil 3.111: 36 Bileşiğının ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....	120
Şekil 3.112: 36 Bileşiğının ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....	121
Şekil 3.113: 36 Bileşiğının etanoldeki UV spektrumu	121
Şekil 3.114: 37 Bileşiğının IR spektrumu (KBr)	122
Şekil 3.115: 37 Bileşiğın MS (-ESI) spektrumu	123
Şekil 3.116: 37 Bileşiğının ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).....	123
Şekil 3.117: 37 Bileşiğının ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).....	124
Şekil 3.118: 37 Bileşiğının etanoldeki UV spektrumu	124
Şekil 3.119: 39 Bileşiğının IR spektrumu (KBr)	125
Şekil 3.120: 39 Bileşiğın MS (+ESI) spektrumu	126

Şekil 3.121: 39 Bileşiğinin ^1H-NMR spektrumu (CDCl_3).....	126
Şekil 3.122: 39 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu (CDCl_3).....	127
Şekil 3.123: 39 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu	127
Şekil 3.124: 40 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	128
Şekil 3.125: 40 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu	129
Şekil 3.126: 40 Bileşiğinin ^1H-NMR spektrumu (CDCl_3).....	129
Şekil 3.127: 40 Bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu (CDCl_3).....	130
Şekil 3.128: 40 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu	130



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Bazı organosülfür bileşikler ve ditiyokarbamatlar	4
Tablo 2.2: Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri.....	7
Tablo 2.3: Antioksidan aktiviteye sahip önemli biyotiyoller ve aminler	9
Tablo 2.4: Karbon sayısı düşük bazı alkil halojenürlerin geleneksel isimleri.....	34



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
δ	Kimyasal Kayma
ν	Dalga Sayısı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Sıcaklık
$^{\circ}\text{F}$	Fahrenheit Sıcaklık
mm-Hg	milimetre cıva

Kısaltmalar	Açıklama
EtOH	Etanol
CHCl_3	Kloroform
CH_2Cl_2	Diklorometan(Metilen klorür)
DMF	Dimetil formamid
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
Na_2CO_3	Sodyum karbonat
MMB	3-Merkapto-3-metilbutan-1-ol
ESI	Elektrosprey iyonizasyon
IR	İnfrared
MS	Kütle Spektroskopisi
MA	Molekül Ağırlığı
NMR	Nükleer Manyetik Rezonansı
SBR	Stiren Butadien Kauçuğu
TEA	Trietilamin
BAL	British Anti Lewisite
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
LPG	Sıvılaştırılmış petrol gazı
E.N	Erime noktası
K.N	Kaynama noktası
CA	Chemical Abstracts
PTC	Faz Transfer Katalizörü

ÖZET

HALONİTRODİEN VE HALOBUTADİENDEN YENİ TİYOETERLERİN SENTEZİ

DOKTORA TEZİ

Vahid HAİERİ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLAK

Bu çalışmada, 1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten (**1a**) ve 2-nitro-pentakloro-1,3-butadien (**1b**) başlangıç maddelerinin S- ve N- nükleofillerle reaksiyonlarından bilinmeyen yeni süstitüe 2H-klorobutadien ve 2-nitrobutadien bileşiklerinin sentezlendi. Bu amaçla ilk olarak trikloroetilenin benzoil peroksit varlığında radikalik dimerleşmesinden 1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten (**1a**) elde edildi. Çalışmanın devamında 1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten (**1a**)'ın EtOH ve KOH varlığındaki reaksiyonundan 2H-pentakloro-1,3-butadien elde edildi. 2H-pentakloro-1,3-butadienin %58'lik HNO₃ ile nitrolanması sonucunda 2-nitro-pentakloro-1,3-butadien (**1b**) sentezlendi.

İlk başlangıç maddemiz 1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-butenin (**1a**) EtOH ve KOH varlığında oda sıcaklığında 2-dietilaminoetantiyol (**2**), 3-merkaptto-3-metilbutan-1-ol (**5**), 2,2'-(etilendioksi) dietantiyol (**9**), bifenil-4,4'-ditiyol (**12**), 11-merkaptto-1-undekanol (**14**), 3-Merkaptto-2-butanon (**17**), Butil-3-merkaptto propiyonat (**23**), trifenil metil merkaptan (**25**), 4-

metoksibenzil merkaptan (27), 2-amino etantiyol (Sistamin) (29), 2-fenoksietantiyol (38) ile reaksiyonundan sırasıyla yeni N,N-dietil-2-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)etan-1-amin (3), 2,2'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfandil))bis(N,N-dietiletan-1-amin) (4), 3,3'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfandil))bis(3-metilbutan-1-ol) (6), 3,3',3'',3'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrasil)tettrakis(sülfandil))tettrakis(3-metilbutan-1-ol) (7), metil-3-((3,4,4-triklorobut-3-en-1-in-1-il)tio)butan-1-ol (8), 8,8'-(1-kloroetan-1,2-diliden)bis(1,4-dioksa-7,9-ditiasikloundekan) (10), 1,1,2,3,15,17,18,18-octakloro-8,11-dioksa-5,14-ditiasikloundeka-1,3,15,17-tetraen (11), 4,4'-bis(-1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-yl)tiyo-1,1'-bifenil (13), 11-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)undekan-1-ol (15), 11,11'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfandil))bis(undekan-1-ol) (16), 3-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)(butan-2-on) (18), 3,3',3'',3'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrasil)tettrakis(sülfandil))tettrakis(butan-2-on) (19), butil-3-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tio)propanat (24), (3,4,4-(1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)(tritol)sülfan (26), (3,4-diklorobuta-1,3-dien-1,1,4-tril)tris((4-metoksibenzil)sülfan) (28), 2-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)(etan-1-amin) (30), 2,2',2'',2'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrasil)tettrakis(sülfandil))tettrakis(etan-1-amin) (31) ve (3,4-diklorobuta-1,3-dien-1,1,4-tril)tris((2-fenoksietil)sülfan) (40) bileşikler sentezlendi. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-butenin (1a) DMF ve TEA varlığında oda sıcaklığında 1-naftalentiylol (20) ile reaksiyonunda ise yeni (3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(naftalen-1-ilsülfan) (21), (3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(naftalen-1-ilsülfan) (22) bileşikler sentezlendi.

Diğer başlangıç bileşiğimiz 2-Nitropentaklor-1,3-butadienin (1b) CH₂Cl₂ varlığında oda sıcaklığında 5-metoksi-1H-indol (35) ile reaksiyonundan ve 5-metoksi-3-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)-1H-indol (36) bileşiği sentezlendi. 2-Nitropentaklor-1,3-butadienin (1b) çözücüsüz ortamda 3-indol asetonitril (32), 2,2'-(etilendioksi) dietantiyol (9), 2-fenoksietantiyol (38) ile reaksiyonundan ise yeni 2-(2-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)-1H-indol-3-il) asetonitril (33), 2,2'-((3,4,4-trikloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(1H-indol-2,3-dil))diasetonitril (34), 8-(2,3,3-trikloro-1-nitroalliliden)-1,4-dioksa-7,9-ditiasikloundekan (37), (2-kloro-3-nitrobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrasil)tettrakis((2-fenoksietil)sülfan) (39) bileşikler sentezlendi.

Sentezlenen yeni bileşikler kromatografik yöntemler ile saflaştırıldı, yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS, UV gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatıldı. |

Anahtarkelimeler:1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten, Halonitrodien, tiyoller, tiyoeterler, organik sentez, spektroskopi. |



SUMMARY

SYNTHESIS OF NOVEL THIOETHERS FROM HALONITRODIENE AND HALOBUTADIENES

Ph.D. THESIS

Vahid HAİERİ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLAR

In this study, novel substituted 2H-chlorobutadiene and 2-nitrobutadiene compounds were synthesized by reactions of 1,1,3,3,4,4-hexachlor-1-butene (**1a**) and 2-nitro-pentachloro-1,3-butadiene (**1b**) as starting materials with S- and N- nucleophiles. Therefore, firstly 1,1,3,3,4,4-hexachlor-1-butene (**1a**) was obtained from the radical dimerization of trichlorethylene in the presence of benzoyl peroxide. In the continuation of the study, 2H-pentachloro-1,3-butadiene was obtained by reaction of 1,1,3,3,4,4-hexachlor-1-butene (**1a**) in the presence of EtOH and KOH. 2-Nitro-pentachloro-1,3-butadiene (**1b**) was synthesized by nitration of 2H-pentachloro-1,3-butadiene with 58% HNO₃.

N,N-diethyl-2-((1,3,4,4-tetrachlorobuta-1,3-dien-1-yl) thio) ethan-1-amine (**3**), 2,2'-((3,4,4-trichlorobuta-1,3-diene-1,1-diyl) bis(sulfanediyl)) bis(N,N-diethylethan-1-amine) (**4**), 3,3'-((3,4,4-trichlorobuta-1,3-diene-1,1-diyl) bis(sulfanediyl) bis(3-methylbutan-1-ol) (**6**), 3,3',3'',

3'''-((2-chlorobuta-1,3-diene-1,1,4,4-tetrayl) tetrakis (sulfanediyl) tetrakis (3-methylbutan-1-ol) (7), methyl-3-((3,4,4-trichlorobut-3-en-1-yn-1-yl)thio)butan-1-ol (8), 8,8'-(1-chloroethane-1,2-diylidene)bis(1,4-dioxo-7,9-dithiacycloundecane) (10), 1,1,2,4,15,17,18,18-octachloro-8,11-dioxo-5,14-dithiaoctadeca-1,3,15,17-tetraene (11), 4,4'-bis-(1,3,4,4-tetrachlorobuta-1,3-dien-1-yl) thio) -1,1'-biphenyl (13), 11-((3,4,4-trichlorobut-3-en-1-yn-1-yl)thio)undecan-1-ol (15), 11,11'-((3,4,4-trichlorobuta-1,3-diene) -1,1-dil) bis (sulfanediyl) bis (undecan-1-ol) (16), 3-((1,3,4,4-tetrachlorobuta-1,3-dien-1-yl)thio)butan-2-one (18), 3,3', 3'', 3'''-((2-chlorobuta-1,3-diene-1,1,4,4-tetraol) tetrakis (sulfandiyl)) tetrakis (butan-2-one) (19), butyl-3-((1,3,4,4-tetrachlorobuta-1,3-dien-1-yl)thio)propanate (24), (1,3,4,4-tetrachlorobuta-1,3-dien-1-yl)(trityl)sulfane (26), (3,4-dichlorobuta-1,3-diene-1,1,4-triyl)tris((4-methoxybenzyl)sulfane) (28), 2-((1,3,4,4-tetrachlorobuta-1,3-dien-1-yl) thio) ethane-1-amine (30), 2,2',2'',2'''-((2-chlorobuta-1,3-diene-1,1,4,4-tetraol) tetrakis (sulfandiyl) tetrakis (ethane-1-amine) (31) and (3,4-dichlorobuta-1,3-diene-1,1,4-triyl) tris ((2-phenoxyethyl) sulfan) (40) compounds were synthesized from reactions of 1,1,3,3,4,4-hexachlor-1-butene (1a) as starting compound with 2-diethylaminoethanthiol (2), 3-mercapto-3-methylbutan-1-ol (5), 2,2'-(ethylenedioxy) diethanthiol (9), biphenyl-4,4'-dithiol (12), 11-mercapto -1-undecanol (14), 3-Mercapto-2-butanone (17), butyl-3-mercapto propionate (23), triphenyl methyl mercaptan (25), 4-methoxybenzyl mercaptan (27), 2-amino ethanethiol (Cystamine) (29), 2-phenoxyethanethiol (38) in the presence of EtOH and KOH at room temperature respectively. Other novel compounds 3,4,4-trichlorobuta-1,3-diene-1,1-diyl-bis(naphthalene-1-ylsulfane) (21) and (3,4,4-trichlorobuta-1,3-diene-1,1-dil) bis (naphthalen-1-ylsulfane) (22) were synthesized by reaction of 1,1,3,3,4,4-hexachlor-1-butene (1a) with 1-naphthalenethiol (20) in the presence of DMF and TEA at room temperature.

New compound 5-methoxy-3-(1,3,4,4-tetrachloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)-1H-indole (36) was synthesized from reaction of 2-Nitropentachlor-1,3-butadiene (1b) as another starting compound with 5-methoxy-1H-indole (35) in the presence of CH₂Cl₂ at room temperature. Novel 2-(2-(1,3,4,4-tetrachloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)-1H-indol-3-yl) acetonitrile (33), 2,2'-(3,4,4-trichloro-2-nitrobuta-1,3-diene-1,1-diyl)-bis-1H-indole-2,3-diyl))diacetonitrile(34), 8-(2,3,3-trichloro-1-nitroallylidene)-1,4-dioxo-7,9-dithiacycloundecane (37) and (2-chloro-3-nitrobuta-1,3-diene-1,1,4,4-tetraol)tetrakis((2-phenoxyethyl) sulfane) (39) were synthesized from reaction of 2-Nitropentachlor-1,3-butadiene (1b) with 3-indole acetonitrile (32), 2,2'-(ethylenedioxy) dietethiol (9) and 2-phenoxyethanethiol (38) in solvent-free medium.

The structures of novel synthesized compounds were purified by chromatographic methods and their structures were characterized by using spectroscopic methods such as MS, FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and UV. |

January 2021, |184| pages.

Keywords: |1,1,3,3,4,4- hexachloro-1-butene, Halonitrodienes, Thiols, Thioethers, Organic synthesis, Spectroscopy|



1. GİRİŞ

Polihalobutadien bileşiklerinin tiyo sübstitüe türevleri biyolojik aktivite göstermelerinin yanında birçok uygulamada geniş kullanım alanına sahiptir. Tetrakis(tiyo)sübstitüe butadien bileşiklerinin fungusit, insektisit, nematosit ve herbisit gibi biyolojik aktivite özelliği gösterdiği Amerikan patentinden bilinmektedir. Ayrıca kükürt içeren moleküller biyolojik sistemlerdeki redoks mekanizmalarında anahtar rol oynarlar. Bu anlamda tiyol içeren yeni bileşiklerin sentezi önemlidir ve son yıllarda giderek artmaktadır.

Halojenli butadien bileşiklerinin reaksiyonları tiyollerdeki -SH grubu ve bazlarla oluşturduğu tuzlarının nükleofil olması nedeni ile ılıman şartlar altında gerçekleşir. -SH grubunun -OH grubundan daha güçlü bir nükleofil olması da bu durumda etkindir. Reaksiyonlar neticesinde S-, O- ve N- sübstitüe butadien, butenin ya da butatrien bileşikleri meydana gelir.

Çalışmamızın diğer konusu olan polihalonitrobutadien bileşikleri çeşitli organik bileşiklerin sentezi için önemli ara ürünlerdir. Polihalonitrobutadien bileşiklerinin antitümör, fungusid, bakterisidal, algisid gibi medikal özellikleri yanında endüstriyel alanda da yalıtım, ısı transfer ve soğutma, yağlama gibi özelliklere sahip oldukları bilinmektedir. Nitrobutadienlerle S-nükleofillerin reaksiyonları nitrovinil grubundaki -C=C- bağının nitro grubunun -indüktif etkisinden dolayı polarlaşması nedeniyle ılıman koşullarda gerçekleşir. NO₂ grubunun -indüktif etkisi bileşiği nükleofillere karşı daha reaktif bir hale getirir.

Çalışmamızın ilk bölümünde, başlangıç bileşiği olan 1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten bileşiği ile reaksiyon koşulları belirlenmiş ve yeni bileşiklerin sentezi için gerekli reaksiyon şartları sağlanmış ve gerçekleştirilmiştir. Yeni bileşiklerin sentezinde kullanılan maddelerinin yapısal, fonksiyonel, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden bahsedilmiştir.

Çalışmamızın ikinci bölümünde ise, başlangıç bileşiği olan 2-nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-buta-1,3-dien bileşiği ile amin ve tiyol nükleofillerinin değişik ortamlarda gerçekleştirilen reaksiyonları incelenmiş ve yeni amin ve tiyosübstitüe polihalonitrobutadien bileşikleri elde edilmiştir. Sentezlenen yeni bileşiklerin saflaştırma işlemi kolon kromatografisi ile yapılmış ve saflaştırılan bileşiklerin yapı analizleri IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS ve UV spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Çalışmamızda sentezlenen ve yapıları aydınlatılan yeni bileşikler organik kimya literatürüne kazandırarak kimya alanında gelecekteki araştırmalara katkı sağlayacağınızı ummaktayız. |

2. GENEL KISIMLAR

2.1 ORGANİK KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLER

2.1.1 Kükürt Elementi

Kükürt (S) periyodik cetvelin VI A grubunda yer alan sarı renkli bir ametal elementtir. Yerkabuğunun yüzde 0,06 kadarını oluşturur. Bunun bir bölümü element, çoğu ise sülfür ve sülfat biçimindedir. Kükürt sadece canlılar için değil aynı zamanda endüstri için önemli bir elementtir. Oksijen, selenyum ve tellür ile birlikte kalkojen grubunun bir üyesidir. Bu nedenle organosülfür bileşikler karbondioksijen, karbon-selenyum ve karbon-tellür bileşikler ile benzerlik gösterir. Kökeninin Farsça olduğu da düşünülen kükürt, Latince “yanan taş” anlamındadır. Eski çağlardan beri gizemli ve büyüleyici bir madde kabul edilen kükürdü, bazı simyacılar maddeleri altına çevirdiği varsayılan “felsefe taşı” olarak da nitelendirilmiştir. Yirmi yaygın amino asitin ikisi, penisilin ve sülfonamid gibi bazı antibiyotikler organosülfür bileşikleridir. Ayrıca kükürt enzim, koenzim, vitamin ve hormonlarda da bulunmaktadır.[1] Kükürt içeren antibiyotikler pek çok hayat kurtarmasına rağmen bir organosülfür bileşik olan hardal gazı ölümcül kimyasal savaş ajanıdır. Fosil yakıtlarda organokükürt bileşikler içerirler. Bunların uzaklaştırılması (desülfürizasyon) petrol rafinerileri için önemli bir konudur.

Kükürt kolayca tutuşan birkaç elementten birisidir. Soluk mavi alevle yanar, yanma sonunda oluşan kükürt dioksit kötü kokan bir gazdır. Yeraltından kükürt çıkarmaya yarayan ve bugün de uygulanan metot çok eskidir. Örneğin kükürtlü kayalar meyilli bir yüzeye yığılır, üstü toprakla örtülür, birkaç baca yeri bırakılır ve alttan ateşlenir. Kükürdün bir kısmı yanarken çıkan ısı geri kalanı ısıtmaya yarar. Ergiyip akan kükürt aşağıda toplanarak katılır. Bu işlemde kükürdün üçte biri yanarak ziyan olur. Geriye kalan katı kükürt parçaları kırılır ve kükürt çubuğu adıyla satılır. Katı parçalar ısıtılarak saflaştırılabilir. Isıtma dışarıdan olur, kükürt yanmaz, çıkan kükürt buharı bir yerde toplanarak soğutulur. Yabancı maddeler geri kalır. Ele geçen kükürt sarı toz haldedir ve kükürt çiçeği adıyla satılır.[2] Kükürt, İtalya ve Sicilya'nın volkanik bölgelerinde, yurdumuzda ise Keçiborlu ve Sarayköy yörelerinde bulunur. Petrolden kükürt üretimi ise rafinerilerde yapılmaktadır. Yer altında kireç taşı ve alçı taşı kayalarıyla karışmış haldedir.[3] Louisiana Teksas'da (A.B.D.) bulunan kükürt yatakları

ise hemen hemen saftır. Yalnız gevşek kum taşı katmanları altında bulunur. Bu katmanlar zehirli gazlarla doymuş olduğu ve kükürt derinlerde bulunduğu için eski yöntemle elde edilmez.

Maddelerin çoğu tek form kristal yapısı gösterir. Fakat kükürt birkaç şekilde bulunur. Bu nedenle kükürt allotropiktir denir. Oda sıcaklığında rombik kükürt kristalleri dengededir. Diğer kristal tipleri yavaş yavaş rombik şekle dönüşür. Büyük rombik kükürt kristalleri elde etmek için toz kükürt karbon sülfürde (kolay tutuşan ve ağır kokan bir sıvı) eritilir, eriyik süzülür ve buharlaşmak üzere bırakılır. Çok tanınan diğer kükürt allotropu monoklinik (prizmatik) kükürttür. Bu iğne şeklinde kristallerden yapılmıştır. Bunu elde etmek için, kükürt ergitildikten sonra yüzeyi kabuk bağlayıncaya kadar soğutulur. Sonra kabuk delinir ve kalan sıvı kükürt akıtılır. Kabin kenarında ve kabukta iğneye benzer monoklinik kükürt kristalleri görülür. Bu iğneler yavaş yavaş rombik kükürde dönüşür. Kükürdün başka bir ilgi çekici şekli de plastik kükürttür. Çekince lastik gibi uzayan bu allotrop, ergimiş kükürt soğuk suya akıtılarak elde edilebilir.[4]



(a)



(b)

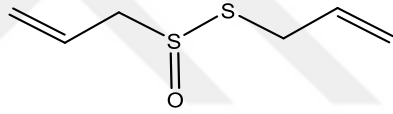
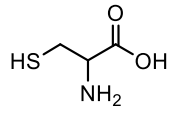
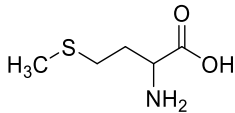
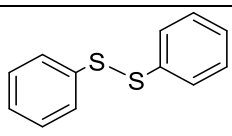
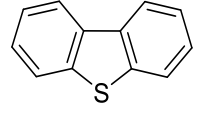
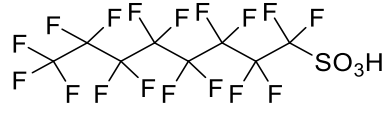
Şekil 2.1: Kükürtün Bazı Makroskopik Şekilleri: (a) Rombik Kükürt (b) Monoklinik Kükürt

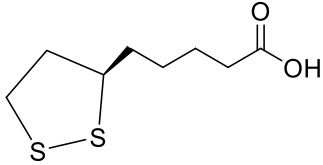
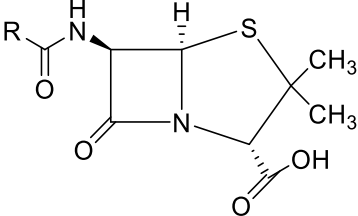
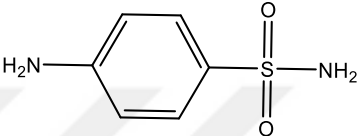
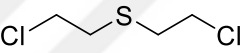
Kükürt ısıtıldığı zaman görülen renk değişimi de ilgi çekicidir. Soğuk kükürt limon sarısı renginde bir katıdır. Ergidiği zaman amber sarısı bir sıvı olur. Isıttıkça rengi koyulaşır, esmer renkli ve kıvrımlı bir hal alır. Sıcaklık daha yükselirse renk açılır ve sıvı daha akıcı olur. Bundan sonra kırmızı kahve rengi kükürt buharları oluşur. [5]

2.1.2 Kükürtün Kullanım Alanları

İçinde kükürt bulunan bileşikler arasında en tanınmışı sülfürik asittir. Endüstride çok önemli kullanım alanları vardır. Sülfatlar sülfürik asitten elde edilen tuzlardır. Tabiatta en fazla bulunan sülfat jips (alçı taşı) denilen kalsiyum sülfattır. Bitki ve hayvan hücrelerinin çoğunun proteinlerinde az miktarda kükürt vardır. Sarımsak ve turptaki acımtırak tadı kükürt bileşiklerinden ileri gelir. Yumurta bozulursa kötü bir koku çıkarır. Bu parçalanmış proteinlerden oluşan hidrojen sülfür (kükürtlü hidrojen) gazının kokusudur. Bu gaz laboratuvarlarda analiz işlemlerinde çok kullanılır. Kükürdün yanmasıyla oluşan kükürt dioksit gazı yün ve ipekli kumaşların ağartılmasında kullanılır. Bazı organosülfür bileşikler ve ditiyokarbamatlar en çok kullanılan fungusit gruplarından biridir. Kükürt tozu mantarları öldürmek için bağ ve bahçelere serpilir. Bir parazit olan bu mantarlar bitkilere zarar verirler.

Tablo 2.1: Bazı organosülfür bileşikler ve ditiyokarbamatlar

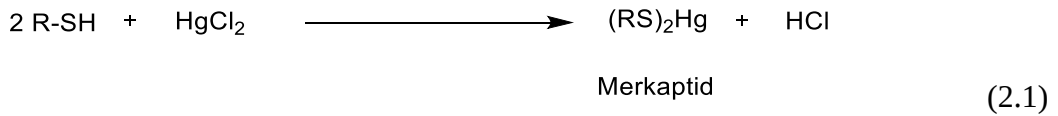
2-propenil-1-tiyosülfonat; (Sarımsakta bulunan allisin)	
R-sistein; (tiyol grubu içeren amino asit)	
Metiyonin; (tiyoeter grubu içeren amino asit)	
Difenil disülfid	
Dibenzotiyofen; ham petrol bileşeni	
Perflorooktan Sülfonik Asit	

Lipoik asid; (Dört mitokondriyal enzim kompleksinin temel bir kofaktörü)	
Penisilin	
Sülfanilamid	
Hardal gazı; (kimyasal savaş ajanı)	

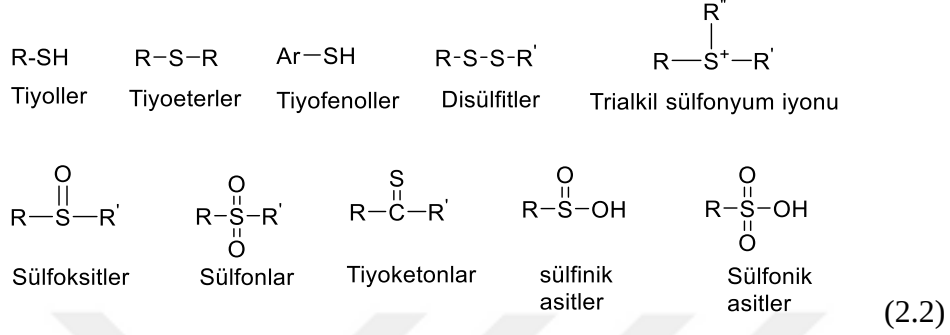
Siyah barutun ve pillerin temel bileşenlerinden biri olan kükürt, mantar öldürücü kimyasalların (fungusitlerin) ve doğal kauçuğun yapımında kullanılır. Sülfite kağıdı başta olmak üzere çeşitli kağıtların yapımında, buharla dezenfekte işlemlerinde ve kurutulmuş meyvelerin ağartılmasında kullanılır. Yağların, vücut sıvılarının ve iskelet için gerekli minerallerin yapısında yer alması nedeniyle de yaşamsal önem taşır. Otomobil lastiği olarak kullanmak için kauçuk vulkanize edilir. Bu kükürtle ısıtılma işlemidir; sertliği ve dayanıklılığı artırır. [6]

2.2 TİYOLLER

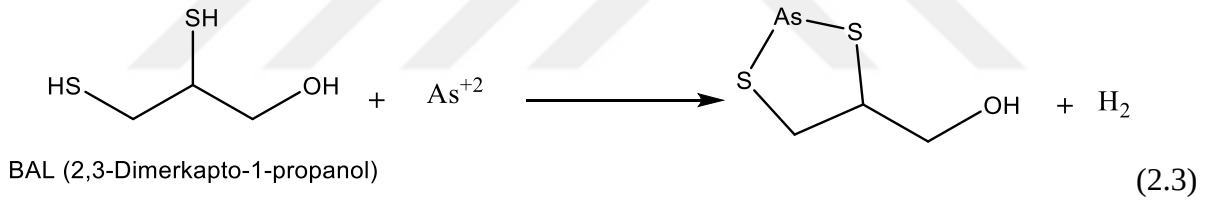
Tiyoller -SH fonksiyonel grubunu içerirler. Bir tiyolün yaygın adı “cıva yakalayıcı” anlamında olan merkaptandır ve bunun sebebi, cıva iyonları ile merkaptid denilen ürünleri vermesinden kaynaklanmaktadır. [7] Merkaptanlar, cıva iyonları ve diğer ağır metal iyonlarıyla çökelti oluşturmak üzere tepkimeye girerler.



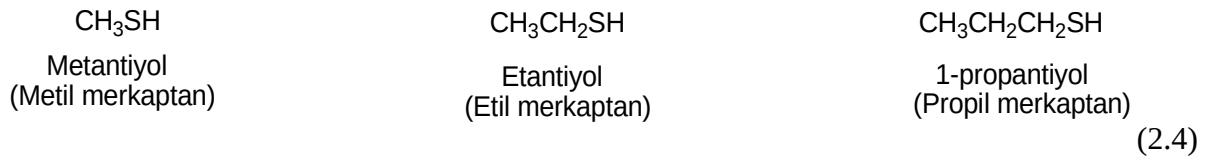
Organik kimyada -2 değerlikli kükürt bileşikleri oldukça yaygındırlar. Bunlar, Tiyoller (merkaptanlar), tiyoeterler, disülfidler, tiyoasetaller, tiyoketaller, tiyoüre, tiyoasitler ve diğerleridir. Bazı önemli organokükürt bileşikleri genel formülleri aşağıda verilmiştir ve bunlar kükürtün oksijen bileşiklerinin karşılıkları olan bileşikleridir.



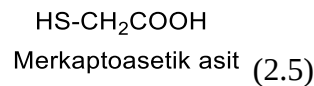
KMNO₄, HNO₃ gibi güçlü yükseltgenler tiyolleri sülfonik asitlere (R-SO₃H) yükseltgerler. BAL simgesi ile gösterilen British Anti Lewisite [HO-CH₂-CH₂(SH)CH₂-SH] savaş gazı olarak kullanılan, zehirli arsenik bileşikleri için etkili bir panzehir olarak bilinir. Cıva ve arsenik zehirlenmelerinde de diğer adı dimerkaprol olan BAL kullanılmaktadır.



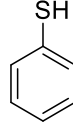
IUPAC sistemine göre -SH grubunun bağlı olduğu alkanın adının sonuna tiyol sözcüğü eklenerek isimlendirme yapılır.



İsimlendirme başka gruba göre yapıldığında merkapto öneki kullanılır.



Tiyollerdeki R grubu yerine aromatik halka olması durumunda bileşik “*tiyofenol*” olarak adlandırılır.[8]



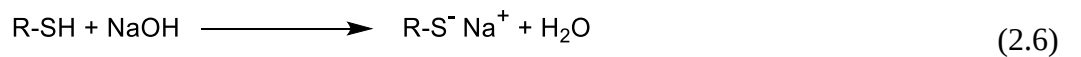
2.2.1 Tiyollerin Özellikleri

Tiyollerin kaynama noktaları alkollerinkinden daha düşüktür ve suda çözünmezler. Ayrıca çok kötü kokulu ve zehirli bileşiklerdir. Kokarca adlı hayvanın savunma ve düşmanlarını kaçırma amacıyla salgıladığı kötü kokulu maddeler arasında butantiyoller (C_4H_9-SH) de vardır. Gaz kaçağının sızıntı durumunda hemen anlaşılabilmesi için, çok az miktarda küçük molekülü tiyoller doğal gaza (metan) ve likit petrol gazı'na (LPG) katılır. [9]

Tablo 2.2: Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri

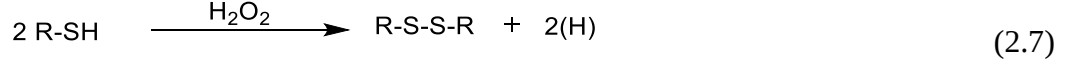
IUPAC Adı	Formülü	E.N. ($^{\circ}C$)	K.N. ($^{\circ}C$)
Metil Merkaptan	CH_3SH	-123	6
Etil Merkaptan	CH_3CH_2SH	-144	37
n-propil Merkaptan	$CH_3CH_2CH_2SH$	-113	67.5
2-propantiyol	$CH_3CH(SH)CH_3$	-131	58
n-Butil Merkaptan	C_4H_9SH	-116	98
2-Butantiyol	$CH_3CH_2CH(SH)CH_3$	-165	84.5
1,2-Etanditiyol	$HSCH_2CH_2SH$	-41	146

Tiyoller, alkollerden yüz bin kat daha asidiktirler; alkali hidroksitlerle, tiyolatlar olarak adlandırılan tuzları oluşturabilirler:

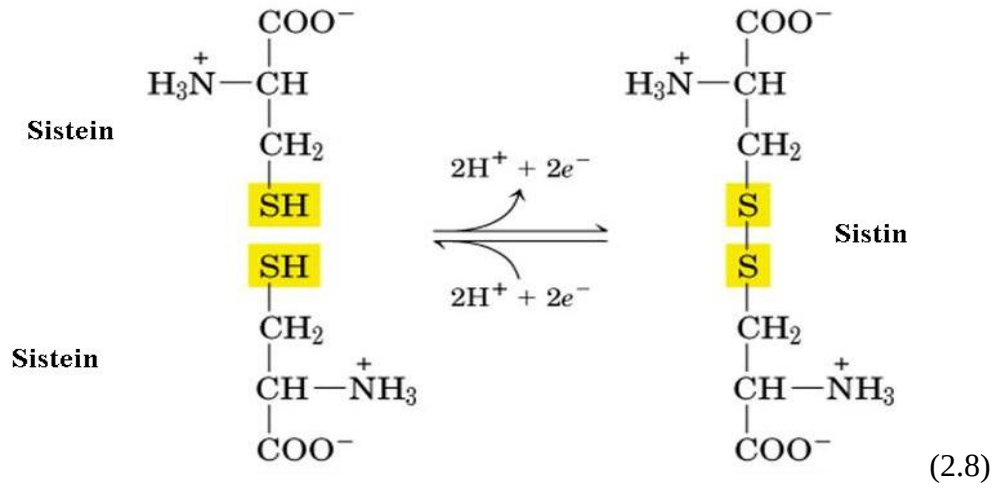


Tiyolatlar, suda çözünen katı maddelerdir; asitli ortamda tiyollere dönüşürler.

Hidrojen peroksit (H_2O_2), iyot (I_2), FeCl_3 , bazik ortamda oksijen, periyodik asit (HIO_4) gibi zayıf yükseltgenler tiyolleri disülfidlere dönüştürürler:



Bazı biyolojik olaylarda Tiyol $\leftrightarrow$ Disülfid dönüşümü önemlidir. Tiyol grubu içeren sistein amino asidinin disülfid şekli olan sistine dönüşümü ile oluşan disülfid köprüleri, bazı proteinlerin yapısının oluşumu için gereklidir. Bir tripeptit olan glutatyon da tiyol grubu içerir ve kolaylıkla disülfid haline dönüşebilir; bu reaksiyonla da biyokimyasal moleküller arasında elektron taşınır. Bellek olayının da nöronlarda birtakım moleküller arasında disülfid oluşumuyla ilgili olduğu düşünülmektedir. [10]



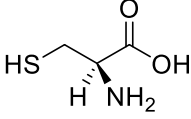
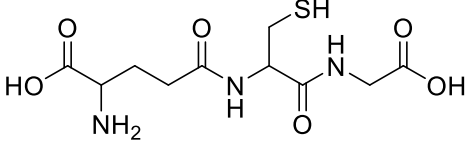
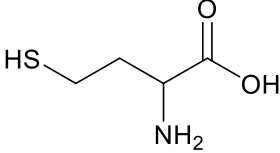
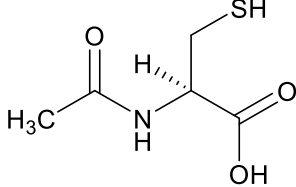
Antioksidan aktiviteye sahip önemli biyotiyollerden olan glutation (GSH), sistein (CYS), homosistein (HCYS), N-asetilsistein ve D-glutamilsistein'in kimyasal formülleri bu şekildedir.[10, 11]

Tiyollerin aynı zamanda meyve ve sebzelerde bulunan fitokimyasalların antioksidan özelliklerini arttırdığı da bildirilmiştir. [11]

Literatürde tiyollerin kanser önleyici etkileri (Tiyol/disülfid dengesi birçok hastalıkta önemli bir oksidatif belirteçtir) ve gıdaların tiyol içerikleri ile ilgili araştırmalar mevcuttur. [11]

Tiyoller gıdalarda renk, tat ve aroma üzerinde etkileri bulunan aynı zamanda antioksidan ve koruyucu etkileriyle oksidatif hasarı engelleyerek kanser, alzheimer, parkinson, akciğer ve kalp hastalıklarının önlenmesinde çeşitli fonksiyonlara sahip olan bileşiklerdir.

Tablo 2.3: Antioksidan aktiviteye sahip önemli tiyoller ve aminler

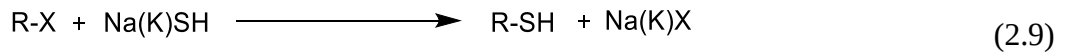
 sistein (CYS)	 Glutatyon (GSH)
 Homosistein (HCYC)	 N-Asetilsistein

Metantiyol (gaz) dışındaki tiyoller renksiz, kötü kokulu, uçucu sıvılardır. Tiyollerin su ile hidrojen bağı oluşturmamaları suda çözünürlüğünün karşılık gelen alkollere göre daha az olmasına neden olmaktadır. Bunun nedeni S-H bağının O-H bağından daha zayıf ve bağ uzunluğunun daha uzun olmasıdır. [12]

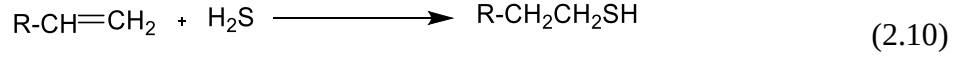
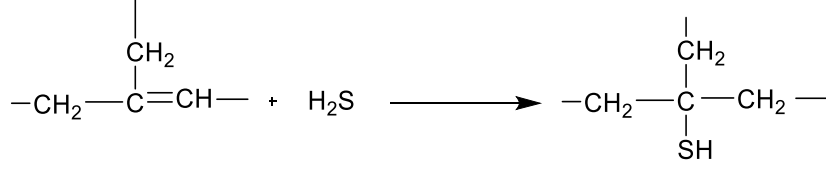
Tiyollerin kaynama noktaları alkollere göre daha düşüktür. Örneğin; etanolün kaynama noktası 78°C iken, bunun analogu olan etan tiyolün kaynama noktası 34,7°C'dir. Buna karşılık molekül ağırlığı etanole en yakın olan tiyolün (metan tiyol) kaynama noktası 6°C'dir. Bunun nedeni oksijenden daha az elektronegatif olan kükürtün hidrojen bağı oluşturmada daha zor olduğundandır. [12, 13]

2.2.2 Tiyollerin Genel Sentez Yöntemleri

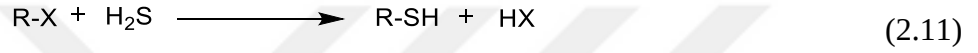
Tiyollerin sentezi için çeşitli metodlar vardır. İlk sentez metodu alkil halojenür ya da sodyum alkil sülfatin potasyum ve sodyum tuzlarının hidrojen sülfürlerle reaksiyonudur. Bu metod düşük maliyetli ve hızlı bir metod olduğundan günümüzde çok kullanılmaktadır. [12, 14]



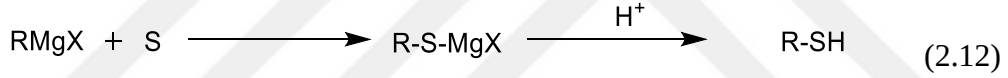
Tiyollerin endüstride kullanılan diğer sentez yöntemi, asidik bir katalizör varlığında, alken ve hidrojen sülfür reaksiyonudur. [14]



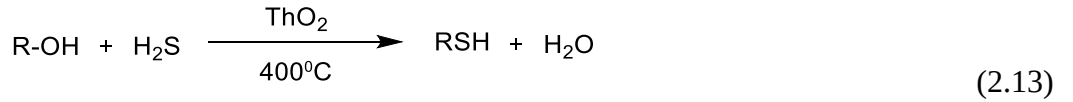
Kükürt atomu oksijene göre daha iyi bir nükleofil olduğu için, alkil halojenürler ile tiyoller elde edilebilir. [14]



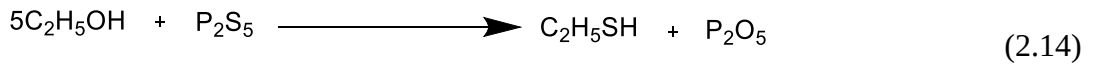
Kükürtün grignard reaktifler ile etkileşmesi sonucunda, kükürt, grignard reaktiflerine katılır ve halomagnezil tiyol tuzları oluşturur. Bunların bir asit varlığında hidroliz yolu ile tiyoller eld edilir. [13]



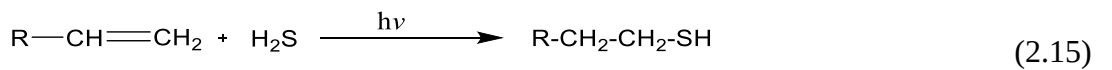
Toryumoksit (ThO_2) katalizörü üzerinden hidrojen sülfür ile alkol buharlarının 400°C 'de geçirilmesi ile tiyoller oluşurlar.



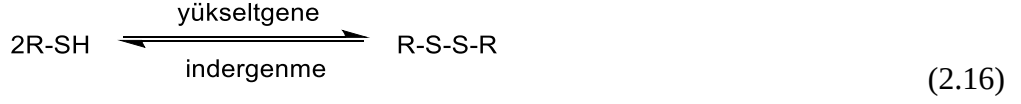
Tiyoller, fosfor pentasülfür varlığında alkollerden elde edilebilir [14].



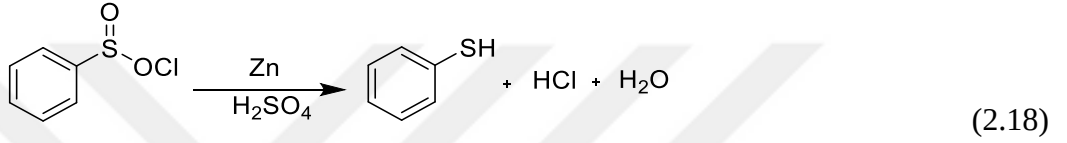
Hidrojen sülfürün alkenlerle ultra viyole ışığı altında Anti-Markovnikov katılması ile Primer merkaptanlar elde edilebilir. [14]



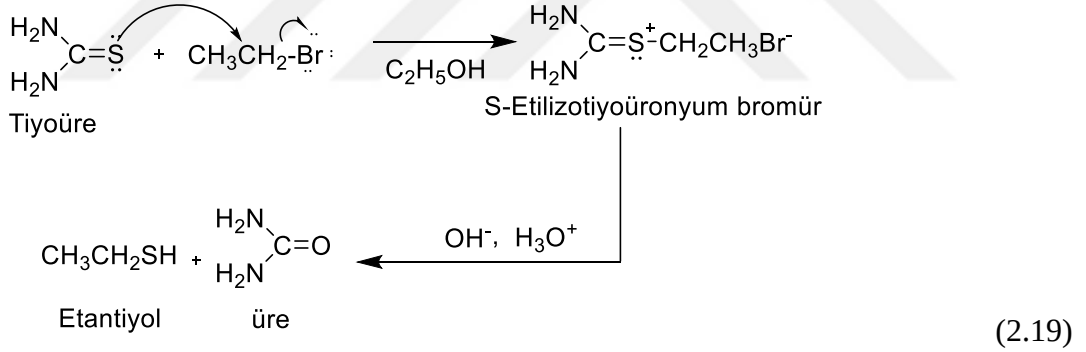
Disülfidlerin LiAlH_4 , NaHSO_3 ve Ph_3P gibi indirgenlerin varlığında indirgenmesiyle tiyoller elde edilebilir. [14]



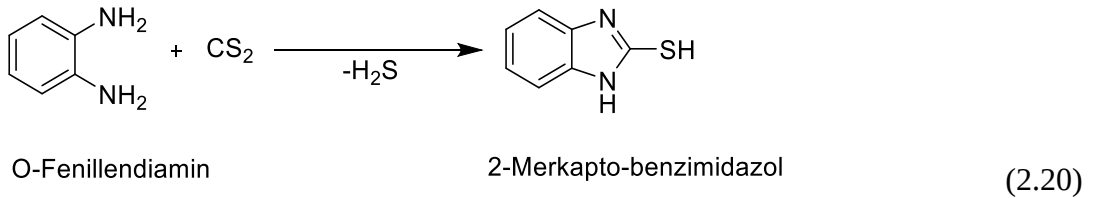
Aril halojenürlerden aromatik tiyollerin elde edilebilmesi için tiyol grubunun aromatik halkadaki halojen atomuyla yer değiştirmesi gerekir. Bunun için aromatik halkada elektron çekici süstituentlerin (benzoil-, nitro-, fenil- ..vb) olması gerekir. Tiyofenoller, çinko ve sülfürik asit varlığında sülfonilklorürlerin indirgenmesinden sentezlenebilir.[14]



Alkil halojenürler ile tiyoürenin reaksiyondan S-Alkil-İzotiyöüre elde edilir. Reaksiyon ürününün hidroliziyle farklı maddeler sentezlenebilir.

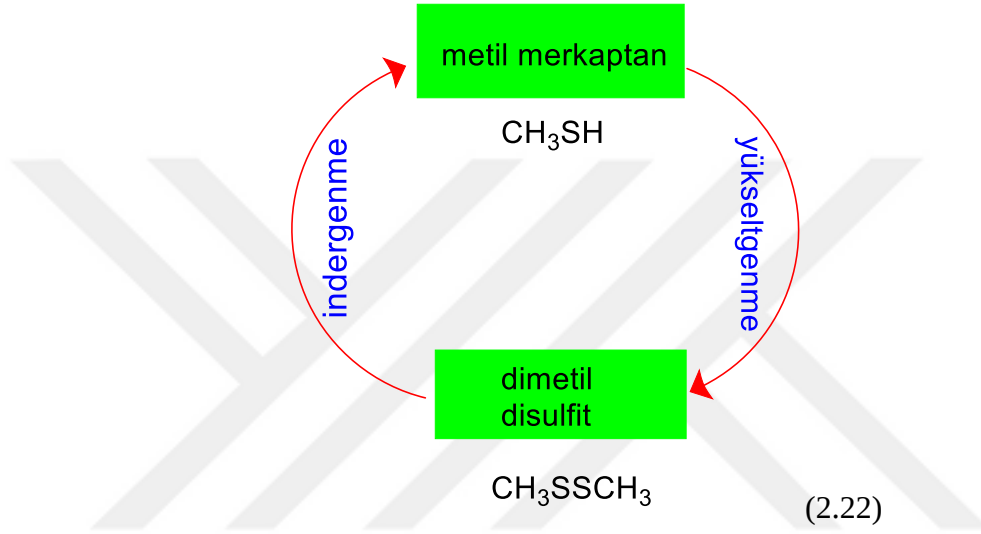
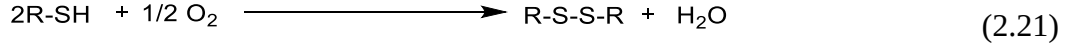


Karbonsülfürün (C_2S) 1,2-diaminler ile reaksiyonlardan heterosikliktiyoller elde edilebilir. [14, 15]

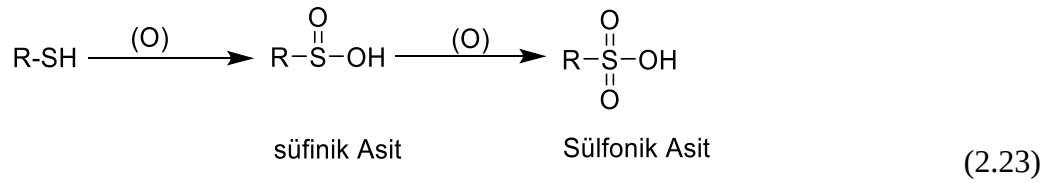


2.2.3 Tiyollerin Genel Reaksiyonları

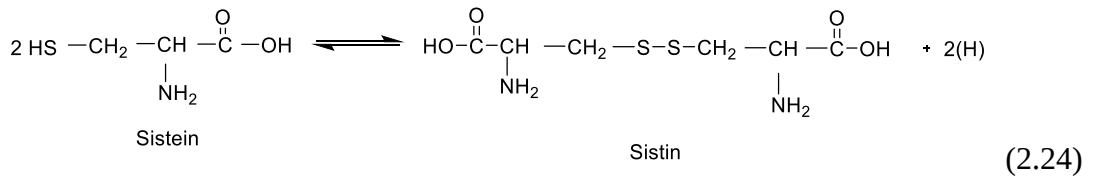
Oksidasyon neticesinde disüflitlerin (RSSR)'i oluşturmaları ve hidrojenin yer değiştirmesi, tiyollerin gerçekleşen iki önemli reaksiyonudur. Tiyoller hava oksijeni ile veya hidrojen peroksit gibi ılımlı yükseltgenler varlığında disüflitlere yükseltgenebilirler. [16, 17]



Ham petrolü tiyollerden kurtarmak için tiyol safsızlıkları disüflitlere yükseltgenir. [18] Ayrıca tiyoller HNO_3 , $KMnO_4$ gibi güçlü yükseltgenler varlığında yükseltgenir ve sülfonik asitler verir.



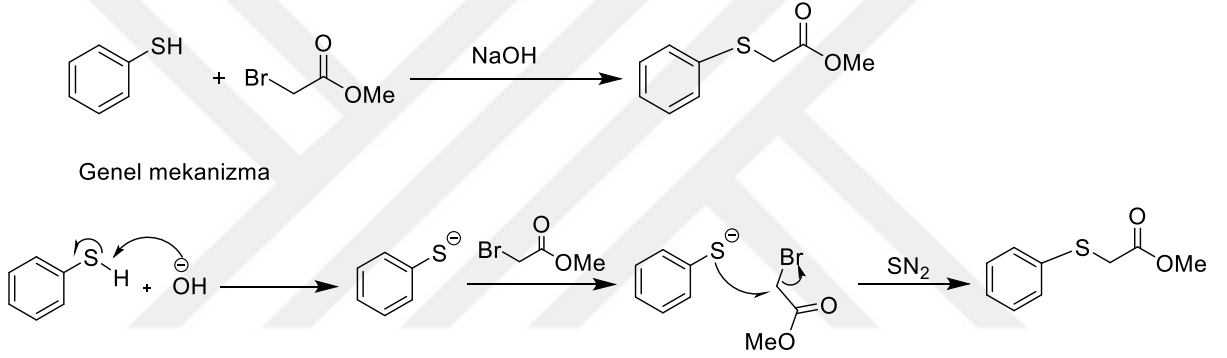
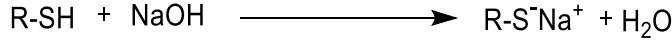
Tiyollerin disüflitlere dönüşümü biyolojik açıdan çok önemlidir. Aminoasit sistein tiyol grubu içerir, sistin ise disüflit şeklindedir. [19]



Tiyol grubu içeren tripeptit Glutasyon kolay bir şekilde disülfite dönüşür. Biyokimyasal moleküller arasında bu reaksiyonla elektron taşınır. [19]

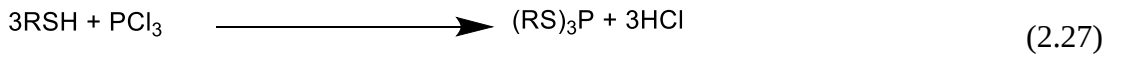
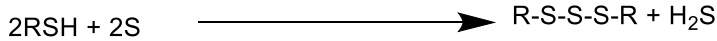
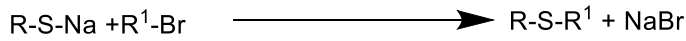


Sulu bazlar tiyoller ile reaksiyona girer ve tiyolat oluşur. Tiyolatların aril ve alkil halojenürler ile reaksiyonlarından tiyoeterler oluşur.

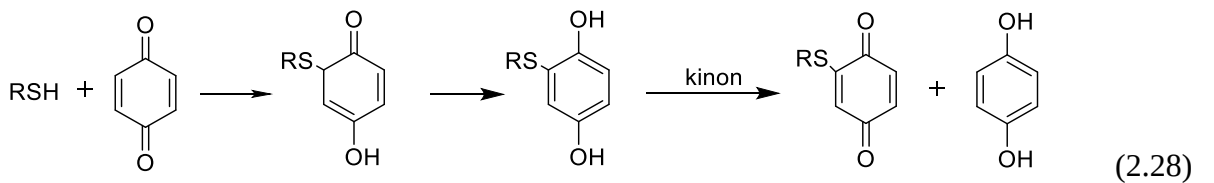


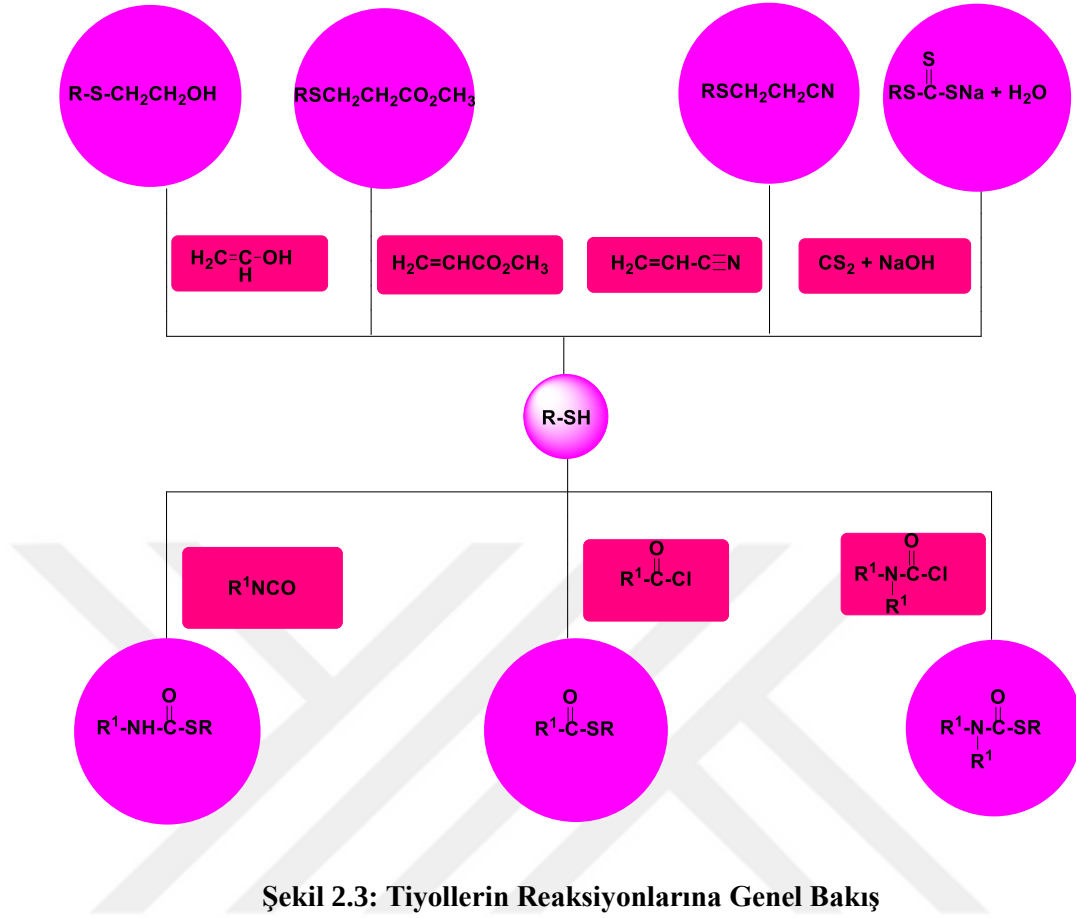
Şekil 2.2: NaOH Varlığında Tiyol ve Alkil Halojenürden Tiyoeater Eldesi

Genel olarak tiyoller güçlü nükleofillerdir, çoğu tiyolat iyonu oluşumunu içeren reaksiyonlar verirler. Bu reaksiyonların bazı örnekleri aşağıda verilmiştir.

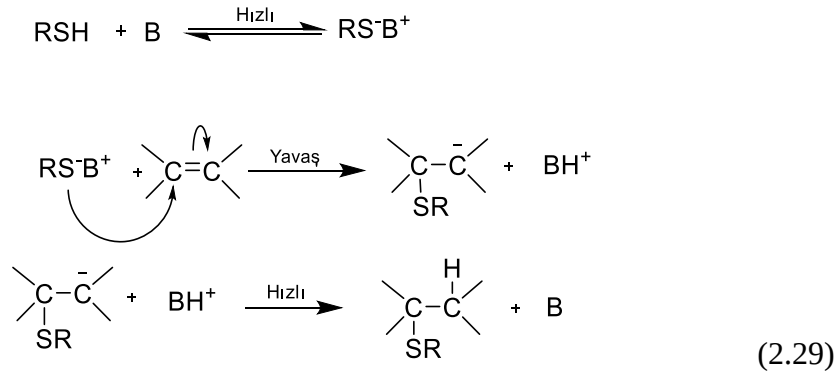


Tiyoller oda sıcaklığında kinonlara hızla bir şekilde 1,4-katılma ürünü verirler. 2,5- ve 2,6-disüstitüsyon ürünleri de çoklu katılma reaksiyonu sonucunda elde edilebilir. [20]

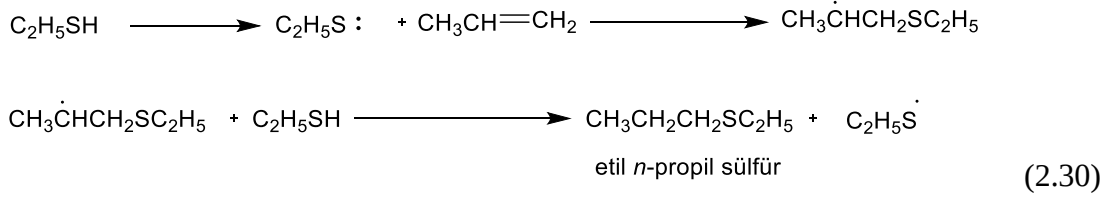




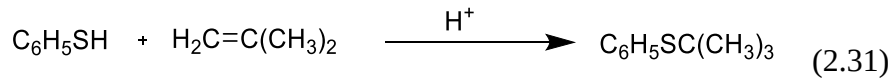
Doymamış bileşiklerin C=C çifte bağlarına tiyoller katılabilir ve tiyo eter benzeri bileşikleri oluşturur. Bu katılmalar, reaksiyonların şartlarına göre elektrofilik, radikalik ya da nükleofilik şekilde gerçekleşebilir. Ancak tiyollerin doymamış bileşiklere nükleofilik katılmaları daha sık görülen bir reaksiyondur, tiyolat anyonu oluşmasını sağlayan bir baz ile bu tür reaksiyonlar başlar. [16]



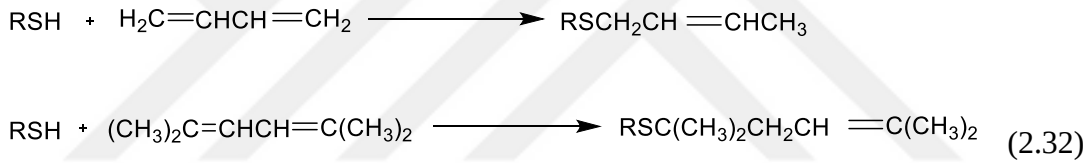
Tiyoeterler anti-Markovnikov katılmasıyla serbest radikal oluşumuna yol açan şartlar altında (azonitril veya peroksit varlığında, ya da UV ışığıyla) oluşur. Örneğin, etantiyolün propilene katılmasından etil *n*-propil sülfür elde edilir. [16]



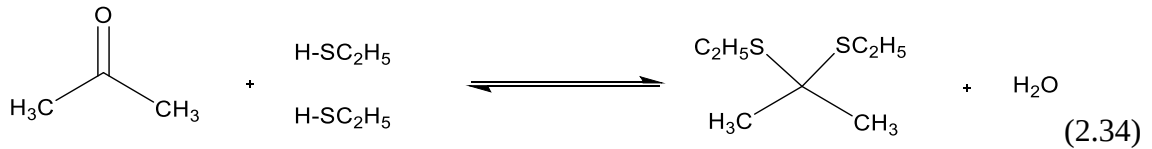
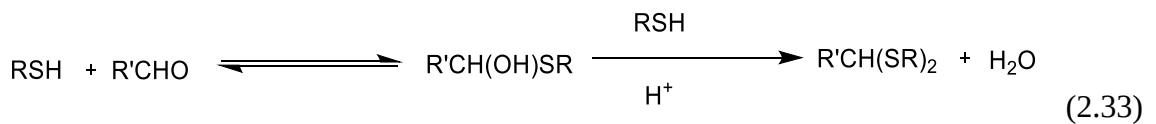
Tiyollerin olefinlere katılması, iyonik mekanizmalar üzerinden de gerçekleşebilir. Örneğin, izobutilen ve tiyofenol, asit varlığına fenil *tert*-butil sülfid verir.



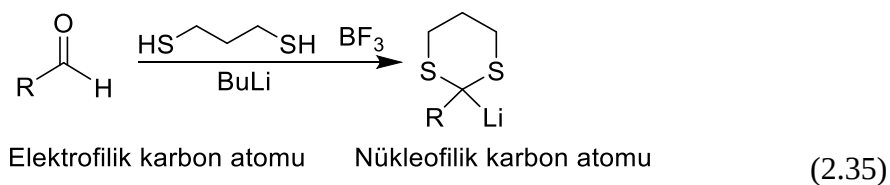
Butadiene ya da 1,3-süstitüe butadienlere bir tiyolün katılması serbest radikal mekanizmaya göre ilerler ve 1,4-katılım ürünü verir ama bazı konjuge dienler 1,2-katılım ürünleri süstitüsyon reaksiyonuyla verirler. Tiyollerin heksaklorbutenlerle, pentaklor, perklor-1,3-dienlerle reaksiyonlardan ise tiyosüstitüe butadienler, butatrienler ve buteninler elde edilebilir. Bu tip reaksiyonlar ile ilgili pek çok yayın bulunmaktadır. [21,22]



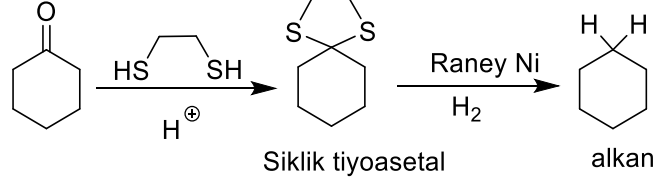
Tiyoller ve aldehyitlerin reaksiyonlardan ise asit katalizör varlığında merkaptaller elde edilir. Ara ürün hemimerkaptal kolaylıkla izole edilemez.[23]



Organik sentezlerde siklik tiyoasetaller karbon atomunda polarite dönüşümüne neden oldukları için çok önemli bileşiklerdir. [24]



Ayrıca tiyoasetallerin desülfürasyonu Raney nikeli ile keton ve aldehitlerin indirgenmesine sebep olması açısından önemli bileşiklerdir. [25]



(2.36)

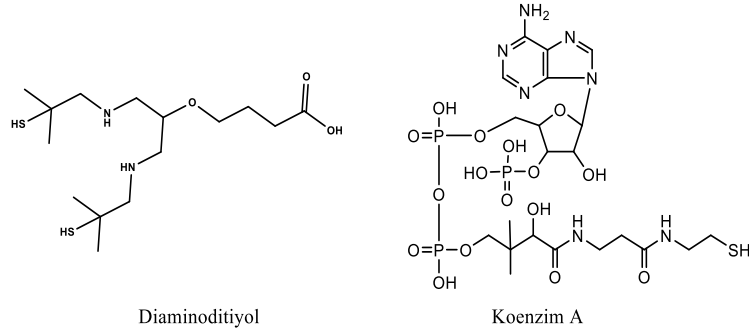
Tiyoller epoksitle reaksiyona girdiğinde tiyoeterler oluşur.



(2.37)

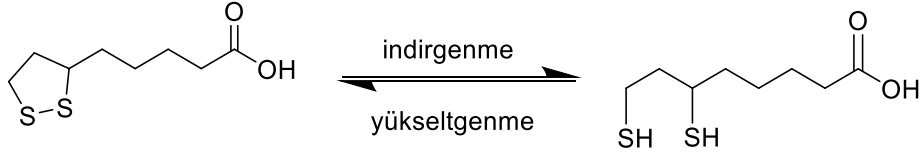
2.2.4 Tiyollerin Genel Kullanım Alanları

Tiyoller dezenfektan olarak kullanılmalarının yanı sıra çeşitli tıbbi amaçlar için de kullanılmaktadır. Son zamanlarda ilaç kimyasında bazı sülfonik asit türevleri özellikle *N*-sübstitüe *p*-aminobenzen sülfonik asit amidler oldukça önem kazanmışlardır. Radyoaktif teşhislerde diaminoditiyoller kullanılır. [26] Merkaptaminoasit ve türevlerinin ağrı kesici özelliğe sahip oldukları bilinmektedir. Koenzim A, canlı hücrelerde önemli bir tiyoldür.



Şekil 2.4: Diaminoditiyol ve Koenzim A Yapıları

Tiyoller ve disülfidler canlı hücrelerde önemli olan bileşiklerdir. Birçok biyolojik yükseltgenme indirgenme tepkimelerinde birbirlerine dönüşürler.



Lipoyik asit (LA)

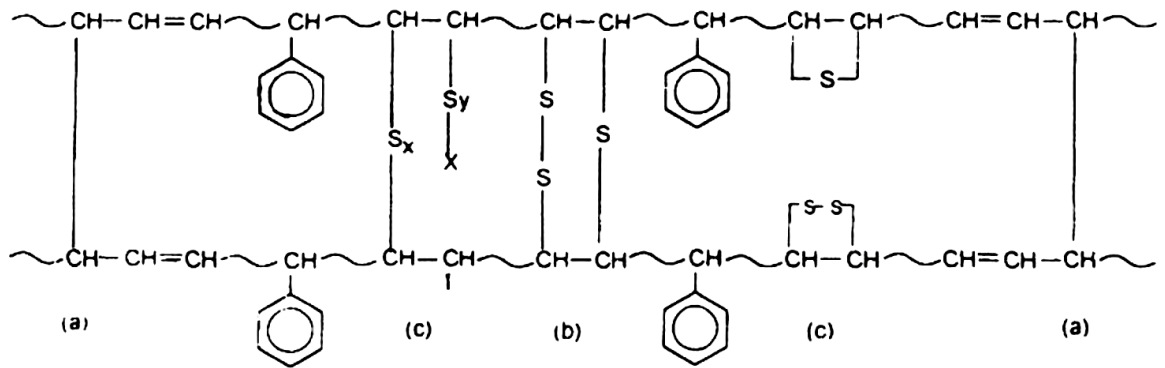
Dihidrolipoyik asit (DHLA)

(2.38)

Tiyoller, endüstride de geniş kullanım alanı sahip bileşiklerdir. Düşük molekül ağırlığına sahip olan bazı alkantiyoller (etantiyol, propantiyol, 1-butantiyol) ve *p*-klorbenzentiylol çeşitli tarım kimyasallarının sentezinde ve herbisit, insektisit gibi maddelerin sentezinde araürün olarak kullanılır. [27]

Tiyoller zararlı böceklerle karşı mücadele içinde kullanılmaktadır. Örneğin, laurilmerkaptan, fungusit ve insektisit özellik gösterir. Sivrisinek larvalarına karşı α -Tiyonaftolün, etkili olduğunu bilinmektedir.

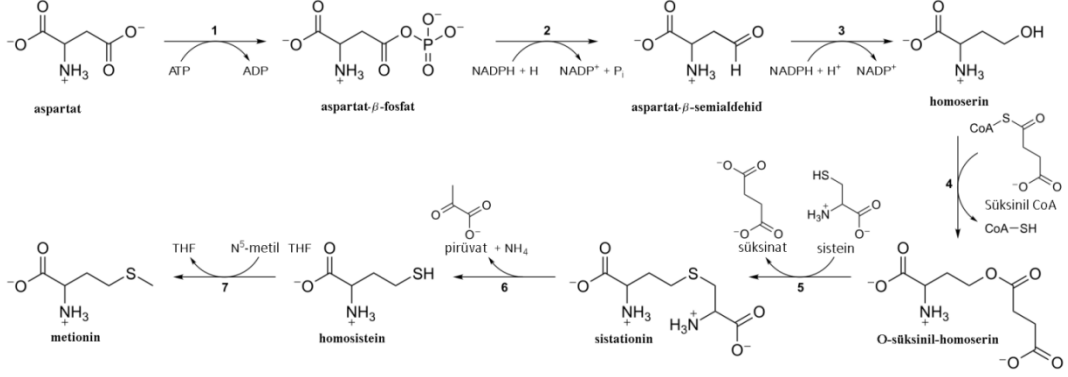
Emülsiyon polimerizasyon sisteminde polimer zincirinin uzunluğunu kontrol etmek için alifatik tiyoller kullanılır. Sentetik kauçuk üretiminde ilk kullanılan tiyol bileşiği 1-dodekantiyoldur. Kauçuk vulkanizasyonunda (ham kauçuğa kükürt katıp ısıtmak) hızlandırıcı olarak 2-merkaptobenzotiyazol ve türevleri kullanılmaktadır. Vulkanizasyonda kükürt, polimer zincirlerini çapraz bağlanmasına sebep olur ve sonucunda dayanıklı ve daha büyük moleküller meydana gelir. [28]



Şekil 2.5: SBR (Stiren Butadien Kauçuğu)'nin kükürt ile vulkanizasyonu sırasında oluşan çapraz bağları

Plastik endüstrisinde, aromatik ditiyoller monomerler ve modifikatörler olarak kullanılırlar. Tiofenoller kauçuk endüstrisinde polimerizasyon düzenleyicileridir, plastikler için bir yapıcı ve stabilizatör olarak kullanımları tespit edilmiştir. Ayrıca doğal gaz dağıtım sistemindeki

sızıntıları açığa çıkartmak için etan tiyolün kokusundan faydalanılmaktadır. Metiyonin'in endüstriyel sentezinde Metil tiyol kullanılır.



Şekil 2.6: Metiyonin'in Sentezi

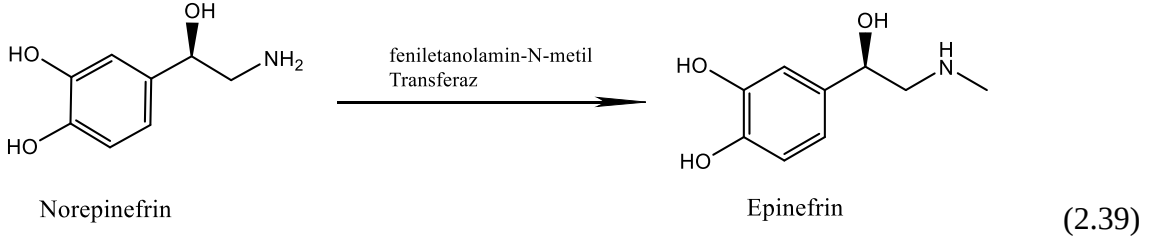
Saç dalgı veren perma kimyasalarında merkaptoglikoasitler ve merkaptasetik asit kullanılırken saçları yumuşatmak için perma bileşiminde merkaptasetik asit (tiyoglukonik asit) amonyum ve alkanolamin tuzları kullanılır. 2-piridiniltiyol-1,1-oksidin çinko tuzu şampuanlarda kepek önleyici olarak kullanılır.

Aren tiyoller ise endüstride önemli uygulamaları sahiptir. Elektronik endüstrisinde kimyasal maddeler olarak, ilaç sanayiinde, pigment olarak ve boya üretiminde ara ürün olarak kullanılmaktadır. [29-31]

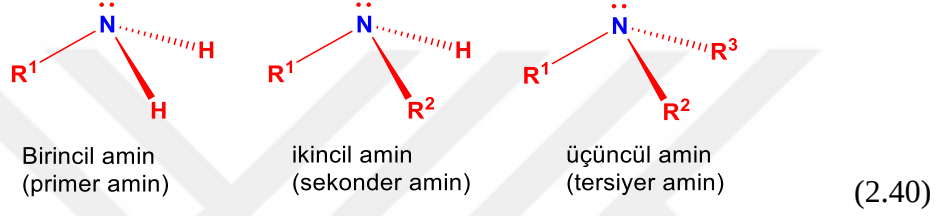
2.3 AMİNLER

Azot içeren bileşikler yaşam için gereklidir ve bu bileşikler atmosferik azottan türetilmişlerdir. Atmosferik azot, azot bağlanması adı verilen yöntemle önce amonyağa indirgenir ve sonra organik bileşiklere dönüştürülür. [32] Aminler amonyağın organik türevleri olan zayıf bazlardır. Yapısal olarak aminler amonyağa benzerler fakat bir veya daha fazla hidrojen atomu alkil veya aril gibi organik radikallerle yer değiştirmiştir. [33]

Aminler; amino asitler, peptidler, proteinler, alkaloidler, DNA ve RNA gibi bileşiklerin yapısında bulunan amino ($-NH_2$) grubu dolayısıyla bir çok önemli biyokimyasal olaylarda aktif rol alırlar. Birincil aromatik aminler azo boyar maddelerin üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Sentetik iplik yapımında kullanılan poliimittlerin sentezinde başlangıç maddesi olarak yer alırlar. Tıpta kullanılan bir çok amin türevi ilaç mevcuttur. Aminlerin bir çoğu fizyolojik etkinlik gösterir. örneğin, insan vücudunun, sempatik sinir sisteminin (savaşmak ya da kaçmak) iki doğal uyarısı, norepinefrin ve epinefrin (adrenalin)'dir. [34]



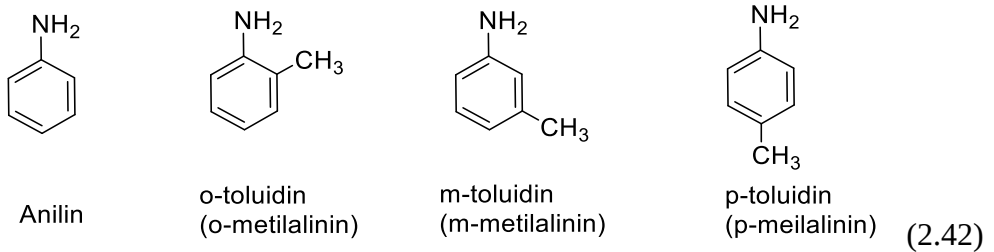
Amonyaktaki üç hidrojen atomundan biri organik bir alkil grubu ile yer değiştirirse bir birincil amin ortaya çıkar. İkincil aminlerde azot iki organik alkil grubu ve bir hidrojene bağlıdır. Üçüncül aminlerde üç hidrojenin de yerinde organik gruplar vardır. Bu terimler yerine sırasıyla primer amin, sekonder amin ve tersiyer amin de kullanılır.



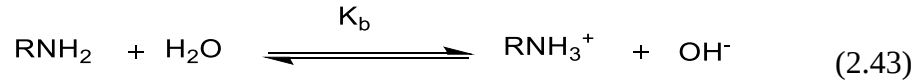
Aromatik aminlerde azot atomu bir aromatik halkaya bağlıdır. Aromatik halka, üzerindeki diğer alkil gruplarına bağlı olarak, aminin bazlığını büyük oranda azaltır. Amin grubu, elektron verici özelliğinden dolayı takılı olduğu aromatik halkanın reaktivitesini kuvvetle artırır. Bunlar da alifatik aminler gibi primer, sekonder veya tersiyer yapıda olabilirler. Sekonder veya tersiyer olması durumunda, azot atomuna bağlı gruplardan biri aril olmak üzere diğerleri aril veya alkil olabilirler.



Aromatik aminler baz özelliğe sahip olmaları, tuz oluşturmaları, elde edilmeleri ve birçok reaksiyonları bakımından alifatik aminlere benzerler. Bazı önemli aromatik aminlerin formülleri ve adları aşağıda verilmiştir:



Aminler alkoller ve eterler gibi Lewis bazlarıdır ve bu özelliklerini bağ yapmayan elektron çiftine borçludur. Azot atomunun elektronegatifliği oksijeninkine göre daha düşük olduğundan azot atomunun yalnız elektron çifti bir proton (H^+) ile alkollerdeki oksijene kıyasla daha kolay tepkimeye girer. Başka bir deyişle aminler alkollere göre daha kuvvetli bazlardır.

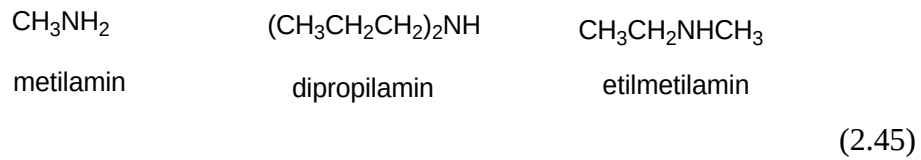


Diğer yandan aminler alkollere göre çok daha zayıf asittir. Kuvvetli bazlar karşısında zayıf asit davranışı gösterirler. [32]

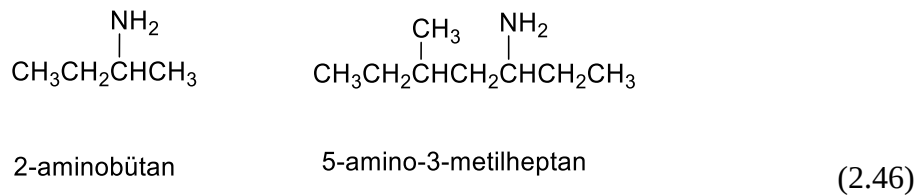


2.3.1 Aminlerde Adlandırma

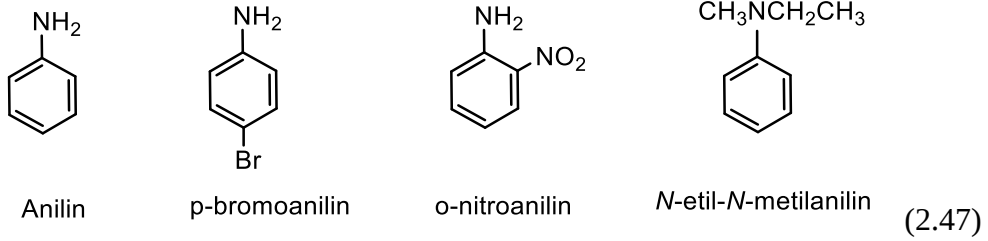
Çoğu organik bileşik sınıflarında olduğu gibi aminlerin adlandırılmasında da birkaç farklı yol izlenir. Düşük molekül kütleli (basit) aminler, türedikleri alkil ya da alkil gruplarının adlarının sonuna –amin son eki getirilerek adlandırılır.



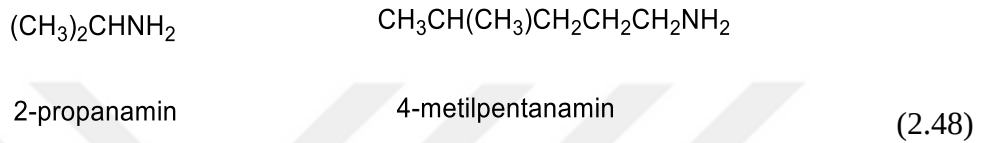
Yüksek molekül kütleli aminlerin adlandırılmasında ise IUPAC kuralları benimsenir. IUPAC kurallarına göre aminler türedikleri hidrokarbon adının önüne amino- öneki getirilerek adlandırılır.



İkincil ve üçüncül aminlerin adlandırılmasında azotun bağlı bulunduğu en uzun zincirli hidrokarbon adı temel alınır. Diğer alkil grupları azota bağlı takılar olarak adlandırılır. En basit aromatik amin anilindir. Bu geleneksel isim IUPAC tarafından da kabul edilen adlandırma biçimidir ve diğer aromatik aminler anilin türevi olarak adlandırılırlar.



Son zamanlarda Chemical Abstracts (CA) tarafından uyarlanan sistem yaygın adlandırmaya ya da IUPAC adlandırma sistemine göre daha akla yatkın ve kolay bir adlandırma sistemidir. CA adlandırma sistemine göre aminler alkanamin olarak adlandırılırlar.

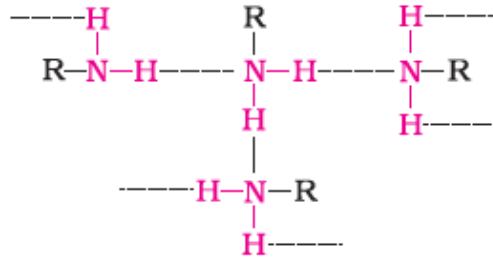


2.3.2 Aminlerin Fiziksel Özellikleri

Düşük molekül ağırlıklı alifatik aminler, balık kokulu gazlardır. Metilamin ve etilamin gibi çok küçük aminler, amonyağa çok benzeyen kokuyu sahipler. Üç veya daha fazla karbon atomuna sahip birincil aminler sıvıdır. Daha yüksek olanlar katıdır. Anilin ve diğer arilaminler genellikle renksizdir ancak depolamada atmosferik oksidasyon nedeniyle renkli olurlar. Düşük molekül ağırlıklı alifatik aminler suda çözünebilirler çünkü bunlar su molekülleri ile hidrojen bağları yapabilirler. Ancak aminlerdeki molar kütlenin artması ile çözünürlük azalır. Hidrofobik alkil parçası boyutunun artması nedeniyle, daha yüksek aminler esasen suda çözünmez.

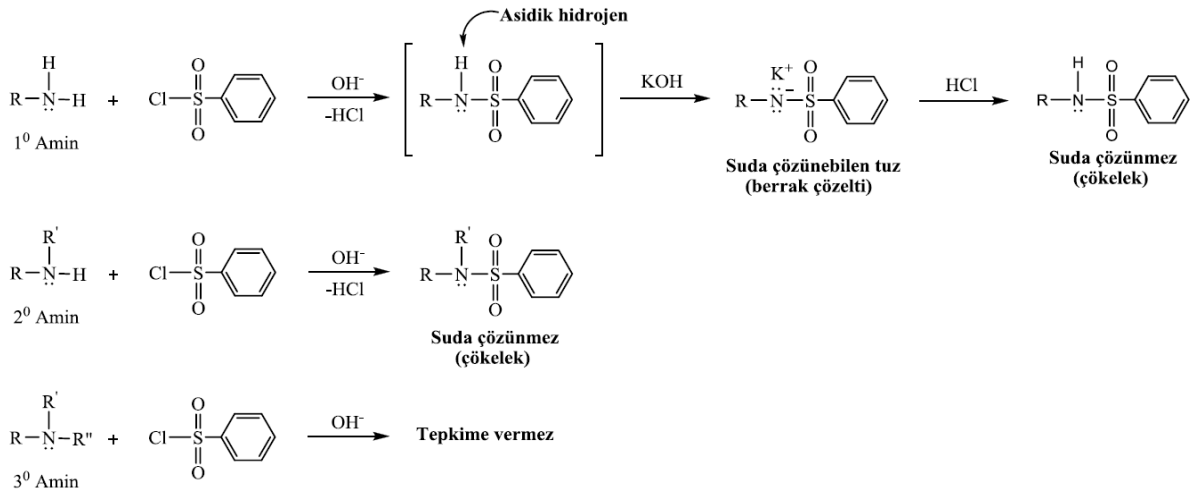
Amin'in azotu ve alkolün oksijeninin elektronegativitesini göz önüne alarak (sırasıyla 3.0 ve 3.5), sudaki amin ve alkollerin çözünürlüğünü modelini tahmin edebiliriz. Aminler, alkol, eter ve benzen gibi organik çözücüler içinde çözünür.

Alkoller aminlerden daha polardır ve aminlerden daha güçlü moleküller arası hidrojen bağları oluştururlar. Birincil ve ikincil aminler, bir molekülün azot ile bir başka molekülün hidrojenleri arasındaki hidrojen bağı nedeniyle moleküller arası birleşmeye girer. Bu moleküller arası ilişki, hidrojen bağı oluşumu için iki hidrojen atomu bulunduğu için, ikincil aminlere kıyasla birincil aminlerde daha fazladır. Tersiyer aminler, hidrojen bağı oluşumu için mevcut olan hidrojen atomunun bulunmaması nedeniyle moleküller arası bir ilişkiye sahip değildir. Primer aminlerde moleküller hidrojen bağlanması aşağıdaki şekil ile gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Primer Aminlerde Hidrojen Bağları

Birincil, ikincil veya üçüncül aminleri birbirinden ayırt edebilmek için “Hinsberg Testi” kullanılır. Hinsberg testi iki basamaklıdır. Testin iki basamağında da aminler birincil, ikincil ya da üçüncül olmalarına göre, gözle görülebilen farklı belirtiler gösterirler.

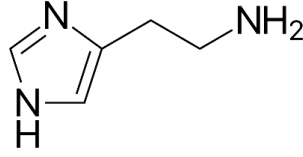


(2.49)

2.3.3 Bazı Önemli Aminler

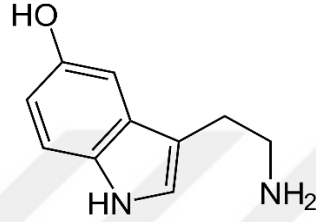
Memelilerin dokularında ve çavdar mahmuzunda değişik oranlarda bulunan Histamin bileşiği 1907 yılında sentezlenmiştir. [34]

Histamin nörotransmitter maddedir. İnsanda alerjik ve inflamatuvar reaksiyonlarda aracı olan önemli bir mediyatördür; mide asit sekresyonunda önemli bir role sahiptir. Son kanıtlar histaminin akyuvarların kemotaksisinde (bir organizmanın kimyasal bir uyarana tepki olarak hareketi) de rol oynadığını göstermiştir.



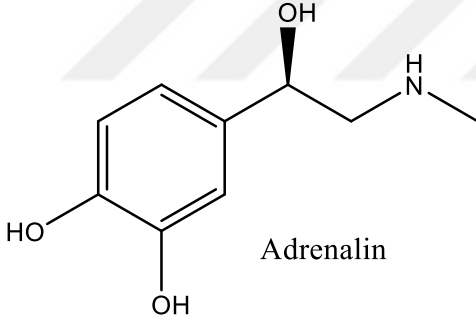
Histamin (2.50)

Serotonin veya 5-hidroksitriptamin (5-HT) bir monoamin nörotransmitterdir. Serotonin öncelikle insanlarda dahil olmak üzere hayvanların gastrointestinal sistem, kan trombositleri ve merkezi sinir sistemi bulunur.

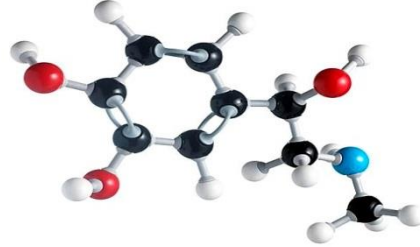


Serotonin (2.51)

Adrenalin, bir hormon, nörotransmitter ve ilaçtır. Kaslara kan akışını, kalp atışlarını, pupilla genişlemesini ve kan şekerini artırarak, anlık tepkilere karşı önemli bir rol oynar.



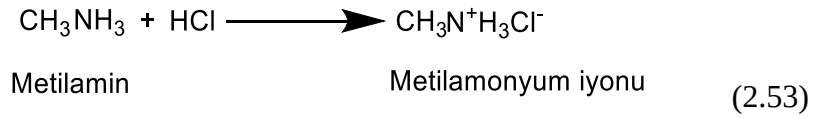
Adrenalin



(2.52)

2.3.4 Aminlerin Kimyasal Özellikleri

Aminler bazik bileşiklerdir. Mineral ve organik asitlerle, azot üzerindeki ortaklaşmamış elektron çifti üzerinden proton alarak tuz oluştururlar.

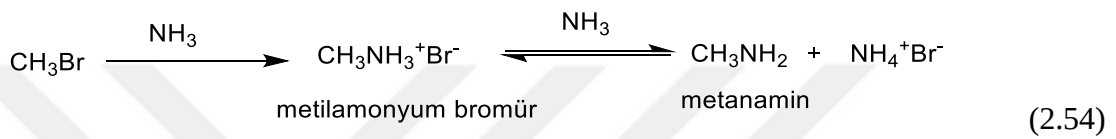


Bu tuzlar suda iyi çözünürler. Amonyum tuzları iyoniktir ve polar olmayanlara kıyasla polar çözücülerde daha çok çözünürler. Aminler alkollerden daha bazik bileşiklerdir.

2.3.5 Aminlerin Elde Edilme Yöntemleri

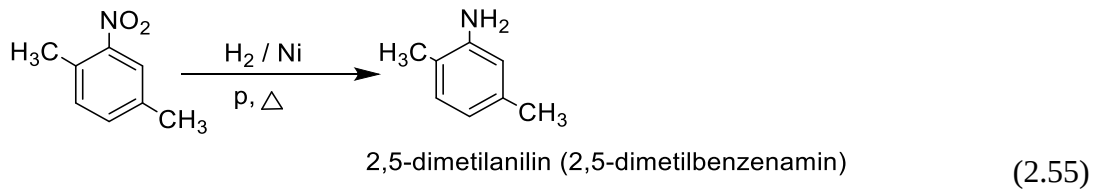
2.3.5.1 Amonyak ve aminlerin alkillenmesi:

Birincil aminler, nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ile amonyak ve alkil halojenürlerden hazırlanabilir. Başlangıçta oluşan birincil aminin daha fazla alkilasyonunu önlemek için büyük miktarda amonyak kullanılmalıdır (ikincil ve üçüncül aminlerin ve dörtlü amonyum tuzlarının oluşumu ile sonuçlanır. [35]



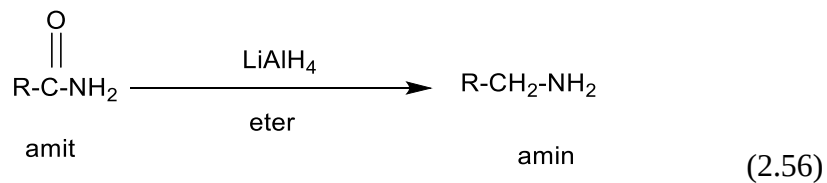
2.3.5.2 Nitroarenlerin indirgenmesi:

Aromatik aminlerin hazırlanması için en yaygın olarak kullanılan yöntem halkanın nitrasyonunu ve nitro grubunun bir amino grubuna indirgenmesini içerir: Nitro grubunun indirgenme da çeşitli yollarla gerçekleştirilebilir. En çok kullanılan yöntemler, katalitik hidrojenasyon veya nitro bileşiğin asit ve demir ile muamele edilmesini kullanır. Çinko, kalay veya SnCl_2 gibi bir metal tuzu da kullanılabilir. [36]



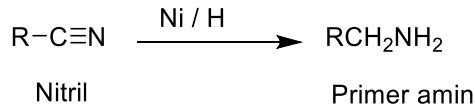
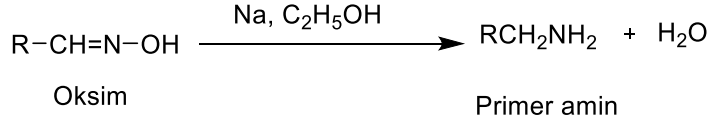
2.3.5.3 Amitlerin indirgenmesi

Aminler, THF gibi aprotik bir çözücü içinde LiAlH_4 , NaBH_4 , B_2H_6 gibi indirgeyici ajan kullanılarak amitlerin karbonil grubunun indirgenmesiyle sentezlenebilir.



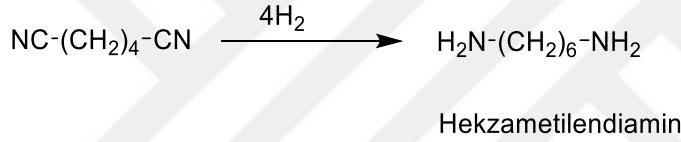
2.3.5.4 Nitril ve Oksimlerin indirgenmesi:

Nitril ve Oksim bileşiklerinin indirgenmesinden amin bileşikleri sentezlenir. [37]



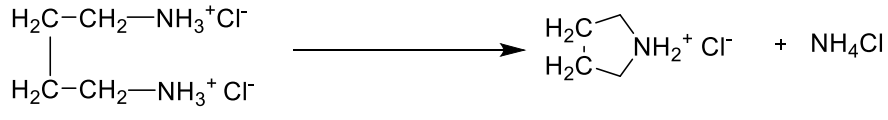
(2.57)

Örnek olarak sanayide nitrillerin hidrojenlenmesinden hekzametilendiamin sentezi oldukça yaygındır.



(2.58)

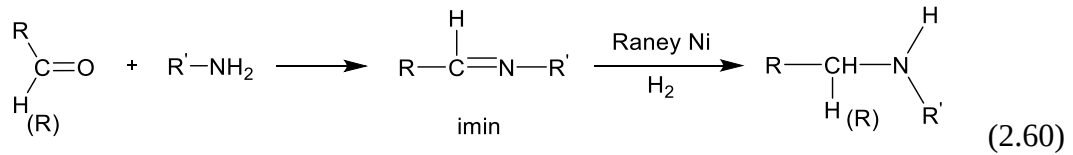
Heterosiklik aminleri elde etmek için bazı özel yöntemler vardır. Mesela bazı heterosiklik aminlerin alifatik diaminlerin dihidroklorürler ile ısıtılımlarından elde edilebilir.



(2.59)

2.3.5.5 Aldehit ve ketonların indirgenmesi:

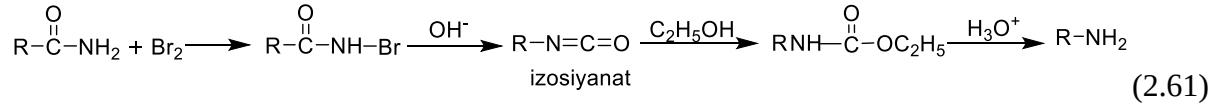
Amonyak ve primer aminlerle oluşturduğu iminleri Raney-Ni katalizörlüğünde indirgenerek aminleri verir.



(2.60)

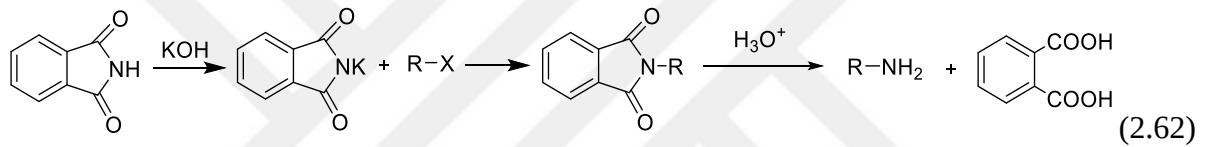
2.3.5.6 Hofmann çevrilmesi:

Azot atomu üzerinde substitüent olmayan amidler, sodyum hidroksit içinde brom veya klor çözeltileri ile tepkimeye girerek, Hofmann çevrilmesi olarak bilinen bir reaksiyonla karbonil karbonunun kaybıyla aminleri verir:



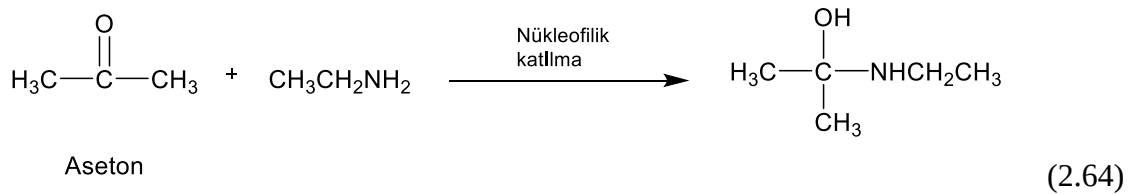
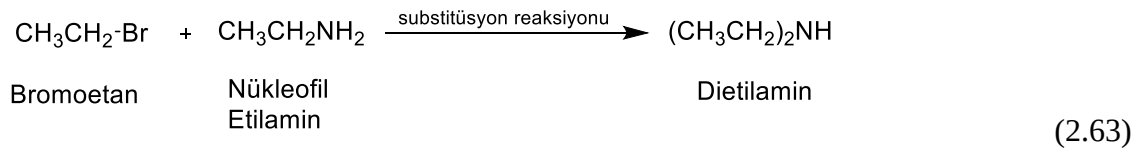
2.3.5.7 Gabriel sentezi:

1° aminler istendiği zaman iyi bir seçimdir. Bu sentez, alkil halojenürler ile S_N2 reaksiyonunda bir nükleofil olarak ftalimidin anyonunu kullanır. N-alkillenmiş ftalimidin alkali hidrolizi, 2° ve 3° amin içermeyen 1° amin verir. [38]

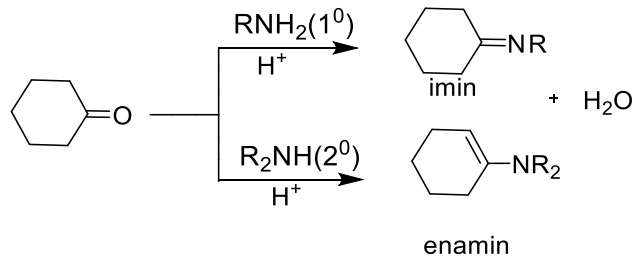


2.3.6 Aminlerin tepkimeleri

En önemli reaksiyonları baz ve nükleofil özellikleriyle ilgili olanlardır. Aminler nükleofil özelliklere sahip olduklarından halojenoalkanlarla süstitüsyon, ketonlar ve aldehitlerle ise katılma reaksiyonları verirler.

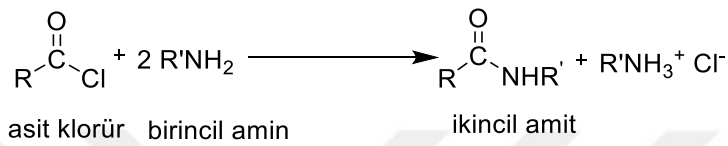


Aminlerin aldehitler ve ketonlarla reaksiyonları iminleri ve enaminleri verir.



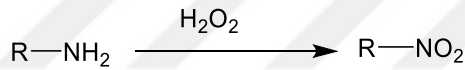
(2.65)

Amidler, asit halojenürler veya asit anhidritlerin aminler ile reaksiyonundan elde edilir.

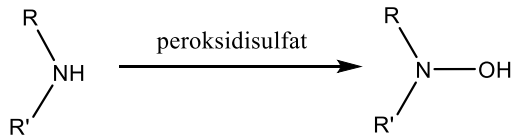


(2.66)

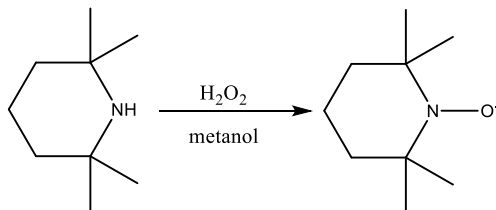
Bazık yapıda oldukları için aminler kolaylıkla okside olurlar. Aminler kuvvetli oksidanlarla ise genellikle parçalanır ve alkil gruplarının oksidasyon ürünleri verirler. Hidrojen peroksit veya perasitlerle, primer aminler nitro, sekonder aminler hidroksilamin bileşikleri, tersiyer aminler ise amin oksit (N-oksit) verirler.



(2.67)

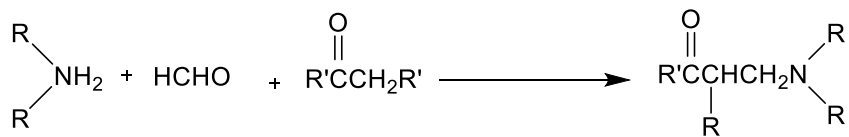


(2.68)



(2.69)

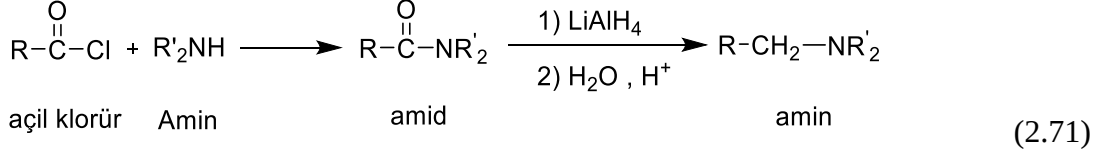
Aktif hidrojen içeren bileşikler, aminler ve formaldehit ile doğrudan doğruya ısıtıldıklarında da Mannich bazları oluşur. Reaksiyon asitler ve bazlar tarafından katalize edilir.



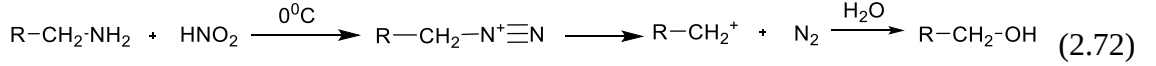
Mannich bazı

(2.70)

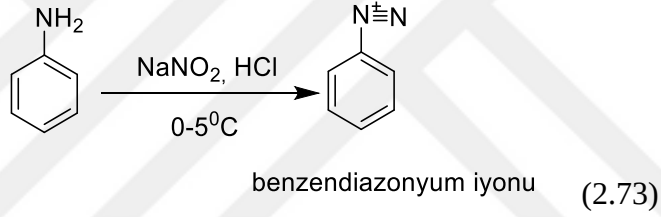
Aminlerin açillenmesi; amonyak, primer ve sekonder aminler asit halojenür, asit anhidritler, açilimidazoller ve açil klorürler gibi açilleme ajanları ile amitleri verirler [39].



Primer aminler soğukta nitröz asitle diazonyum tuzu verirler, ancak alifatik diazonyum tuzları kararlı olmayıp, azot çıkışı ile parçalanırlar. [40]

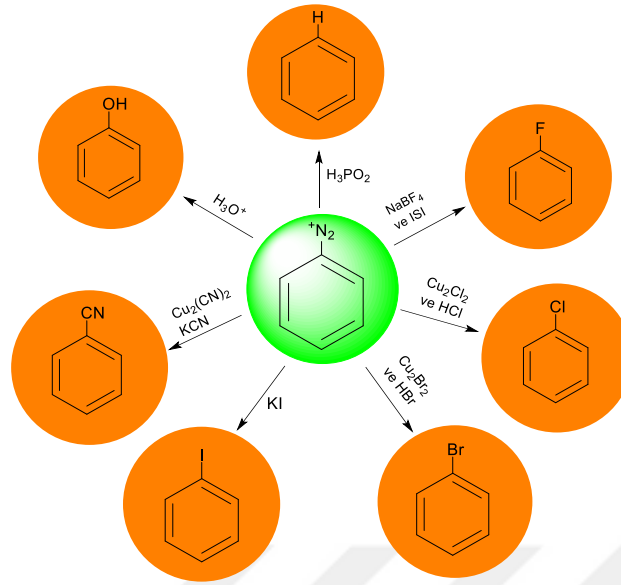


Birincil arilaminler, arenediazonyum tuzları vermek üzere nitröz asit ile reaksiyona girer. Arenediazonyum tuzları kararsız olsa da, alifatik diazonyum tuzlarından daha stabildirler; reaksiyon karışımının sıcaklığı 5°C'nin altında tutulduğunda çözelti içinde kayda değer bir oranda ayrışmazlar.



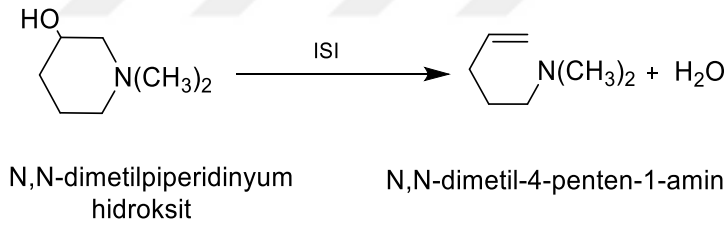
Çoğu arenediazonyum tuzları, 5-10°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararsızdır ve çoğu, kurduğunda patlayabilir. Ancak, diazonyum tuzlarının yer değiştirme reaksiyonlarının çoğu, izolasyonunu gerektirmez. Karışıma sadece başka bir reaktif (CuCl, CuBr, KI...vb.) eklenir, çözeltiyi yavaşça ısıtılır.

Arildiazonyum katyonu belli başlı nükleofillerle kolayca yer değiştirme tepkimesi verir.



Şekil 2.8: Arildiazonyum tuzunun önemli bazı reaksiyonları

Düz zincirli aminlerde olduğu gibi heterohalkalı kuaterner amonyum hidroksitte ayrılma meydana gelir. Parçalanma ürünleri, azot atomu halkanın bir parçası olduğundan oluşmaz ve bunun yerine amino ve alkenil gruplarını içeren bir molekül oluşturulur. [41]

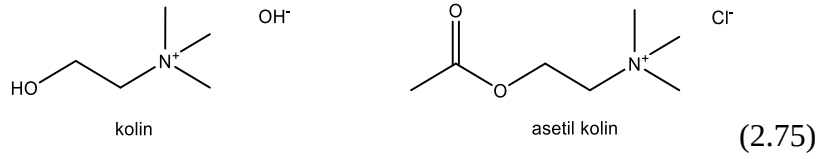


(6.74)

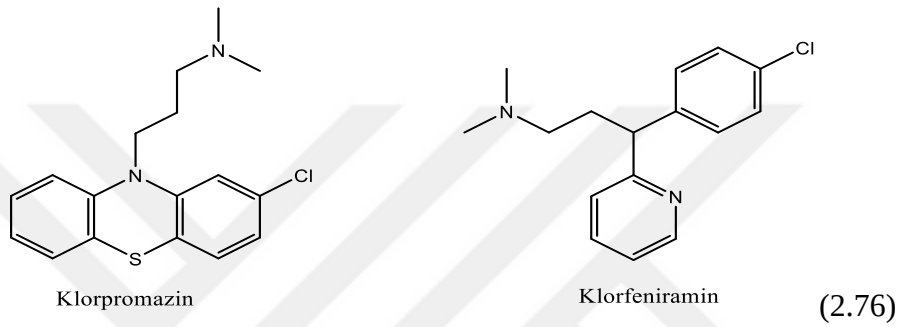
2.3.7 Aminlerin Kullanım Alanları

Aminler endüstri de çeşitli kullanım alanlara sahiptir. Yaygın olarak ilaç ve boya endüstrisinde kullanım alanları mevcuttur.

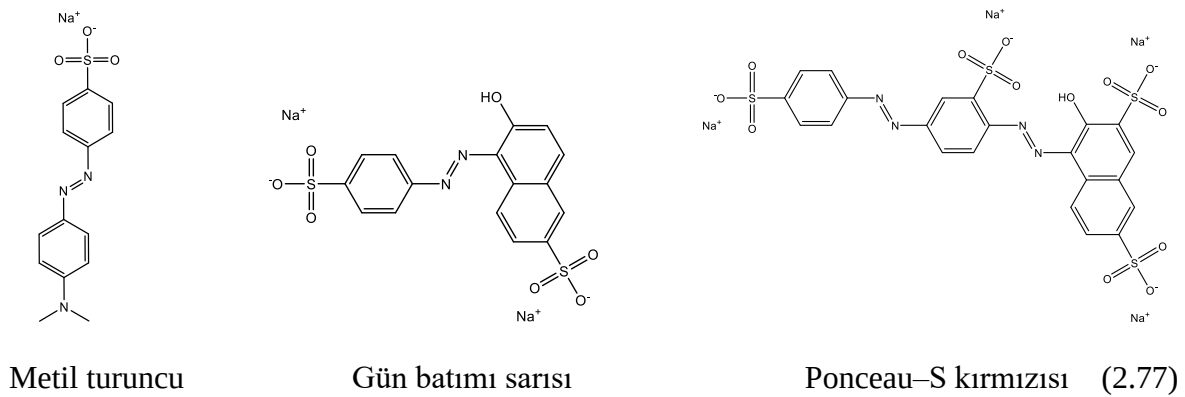
Amin içeren bileşikler, inanılmaz bir biyokimyasal özellik yelpazesine sahiptir. Bazıları, asetilkolin gibi, nörotransmitterler gibi davranır, kas fonksiyonlarını kontrol eder, duyu algıları güçlendirir ve dikkat sürelerini uzatır.



Klorpromazin sakinleştirici olarak kullanılır. Kanser tedavisinde hücre bölünmesini önlemek için kullanılan ilaçların yapısında bulunan Klorlu alkilaminler önemli bileşiklerdir. Klorfeniramin bir antihistaminik olup, saman nezlesi, böcek sokması soğuk algınlığı, gibi durumların tedavisinde kullanılır.



Birincil aromatik aminler azo boyalarının yapımı için başlangıç malzemesi olarak kullanılır. Nitrik asit ile tepkiyi girip diazonyum tuzları oluşturur, bu da birleşme tepkimesi sonucunda azo bileşiği oluşturur. Azo bileşikleri renkli olduklarından boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılırlar. Bu maddelere bazı örnekler: Metil turuncu, Gün batımı sarısı Ponceau-S kırmızısı. [42]



Benzidin (*p,p*-diaminodifenil) ise boyar maddeler sentezinde önemli bir ara üründür. Amin bileşiklerinin tekstil alanında da çeşitli uygulamalar bulunmaktadır, mesela statik koruma da ve güveye karşı dayanıklılık, elastanın hafif kararlılığı, çekmez yün ve dayanıklı baskı

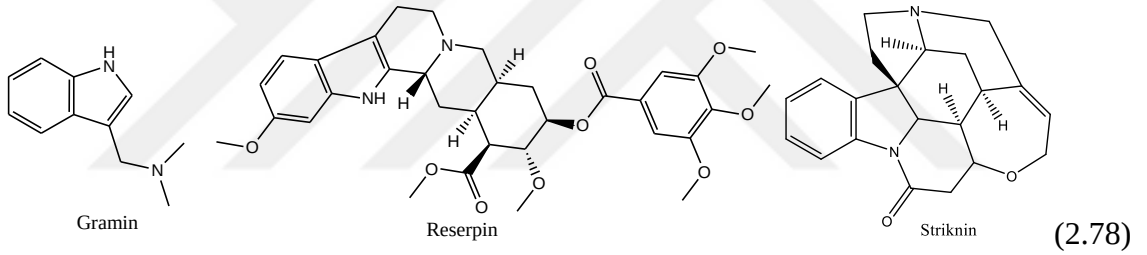
sağlamada kullanılırlar. Naylon endüstrisinde kullanılan heksametilendiamin ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$), önemli bir diamindir. [43]

Sanayi alanında korozyon ve pas önleyiciler olarak alkil aminler kullanılır. Ayrıca stabilizatör ve antioksidan olarak otomobil yakıtları için de kullanılırlar.

Doğal gaz hatlarından ve rafineri artıklarından karbon dioksit ve hidrojen sülfür gazlarını arıtmak için suda çözünmüş monoetanolamin, dietanolamin, diglikolamin, diisopropanolamin ve metildietanolamin endüstride yaygın olarak kullanılırlar. Ayrıca bacalardan CO_2 'in artırılması için de kullanılır ve sera etkisinin önüne geçme güçleri vardır. [43]

2.3.8 İndoller

Alkaloidlerin bir kısmı indol halka sistemi içermektedir. Bunlar basit yapılı graminden karmaşık yapılı striknin ve reserpine kadar değişebilir.

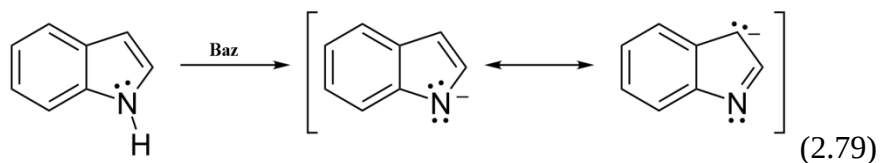


İndol kanser, inflamasyon, hipertansiyon, depresyon, migren, kusma gibi hastalıkların tedavisinde kullanılan önemli bileşiktir. İndol türevleri doğal, sentetik ve yarısentetik olarak elde edilebilmektedir.

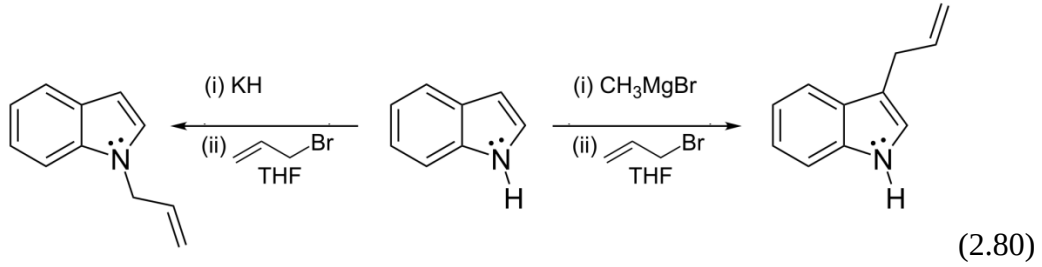
Literatürde yer alan çalışmalarda antikanser yeni indol türevleri üzerinde araştırmaların arttığı görülmektedir. [44]

2.3.8.1 İndol ve Türevlerinin Özellikleri

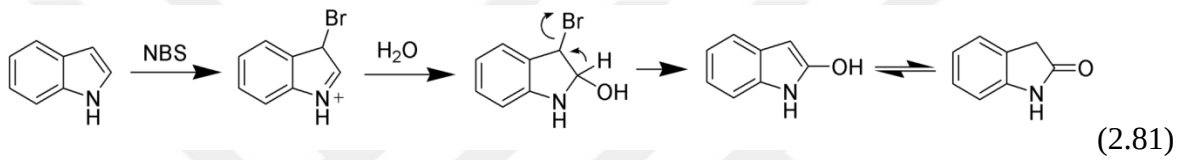
İndol halkası yapısındaki azot atomu nedeniyle zayıf bazik karaktere sahiptir ve asitler karşısında tuzlarını zorlukla oluşturur. Azot atomunun elektronları halka içinde delokalizedir.



Bu nedenle indoller halkası üçüncü konumundan elektrofilik süstitüsyonlara uygundur.



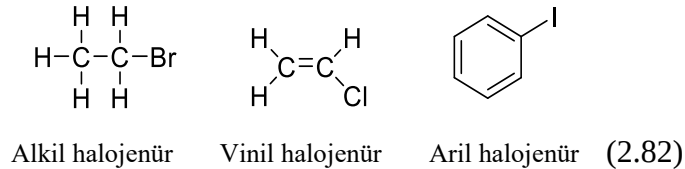
Elektronca zengin yapısı olan indoller oksidasyon reaksiyonlara maruz kalır. Çifte bağ nedeniyle de halkalaşma reaksiyonlarına kolayca gerebilirler. [12]



2.4 HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLER

Halojenli organik bileşikler karbon atomuna bağlı bir veya daha çok halojen içeren organik bileşiklere denir. Karbon-halojen bağı polardır, çünkü halojen karbondan daha elektronegatiftir, bağ elektronlarını kendilerine doğru çekerler ve kısmi olarak negatif yüklenirler, C atomu da kısmi olarak pozitif yüklenir. Sentetik reçine, ilaç, boyarmadde gibi yararlandığımız pek çok organik halojen bileşiği vardır.

Organik halojenli bileşikler alifatik ve aromatik olarak iki sınıfa ayrılırlar. Alifatik halojenürlerde halojen, direkt olarak sp^3 hibritleşmiş karbona bağlıdır. Vinil halojenürlerde; halojen, alkenin sp^2 hibritleşmiş karbonuna bağlıdır ve aromatik (aril) halojenürlerde ise aromatik halkanın sp^2 hibritleşmiş karbonuna bağlıdır.

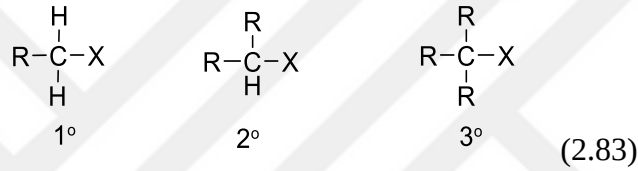


Halojenürler kısaca R-X şeklinde gösterilirler. Alkil halojenürlerin kaynama noktaları, C-X bağının polar olması nedeniyle karşılık gelen aynı karbon sayılı alkanlardan daha yüksektir. İyodometan dışındaki metil halojenür türevleri ile floroetan ve kloroetan türevleri gaz halindedirler.

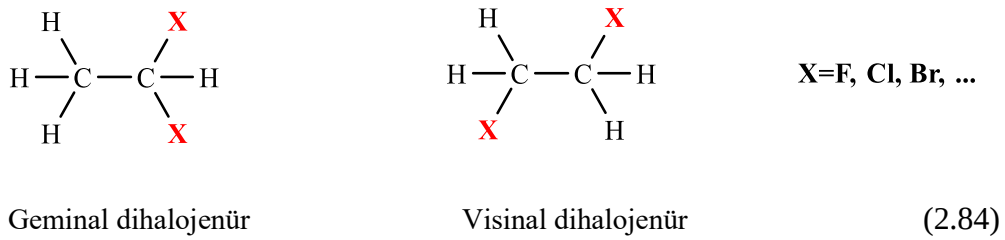
Alkil halojenürdeki karbon-halojen bağı karbonun sp^3 hibrit orbitali ile halojen orbitalinin girişimiyle meydana gelmiştir (Tetrahedral geometriye yakın bir yapıda). Halojenlerin büyüklük sırası $I > Br > Cl > F$ şeklindedir.

Bağ uzunlukları da bu sıraya göre artar. En düşük bağ enerjisi C-I bağındadır. Karbon-halojen bağı, halojenin elektronegativitesinden dolayı pozitif polarlanmıştır.

Alkil halojenürler bağı olduğu karbona göre birincil, ikincil ve üçüncül olarak sınıflandırılırlar.[45] Birincil (1°) alkil halojenürde halojenin bağı olduğu karbona bir alkil grubu bağlıdır. İkincil (2°) alkil halojenürde halojenin bağı olduğu karbona iki alkil grubu bağlıdır. Üçüncül (3°) alkil halojenürde halojenin bağı olduğu karbona üç alkil grubu bağlıdır.



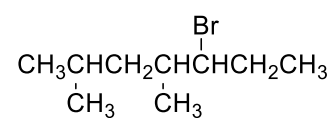
Dihalojenürler ise geminal dihalojenür ve visinal halojenürler olarak ikiye ayrılırlar. İki halojen atomu aynı karbona bağı ise **Geminal** dihalojenür; farklı iki karbona bağı ise **Visinal** dihalojenürler olarak adlandırılır.



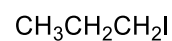
Alkil halojenürler suda çözünmezler. Eter, alkol, benzen ve aseton gibi organik çözücülerde çözünürler. Monoklor alkanlar sudan hafiftirler. Di- ve poliklor alkanlar ile bromürler ve iyodürlerin hepsi sudan ağırdırlar. Alkil halojenürle polar olduklarından kaynama noktaları aynı karbon sayısına sahip alkanlardan daha yüksektir. Endüstride alkil halojenürler alkanların ısı ve ışık etkisiyle elementel halojen ile radikal mekanizmada üzerinden elde edilir [46].

2.4.1 Halojenürlerin İsimlendirilmesi

IUPAC'a göre halojenürler ana karbon zincirine bağı olan gruplar halinde düşünülür.



4-Bromo-2,5-dimetilheptan

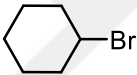
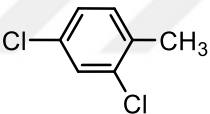
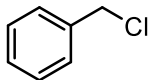


iyodopropan

(2.85)

Sistemantik isimlendirmenin yanında; karbon sayısı düşük bazı alkil halojenürler, geleneksel isimleri ile bilinirler.

Tablo 2.4: Karbon sayısı düşük bazı alkil halojenürlerin geleneksel isimleri

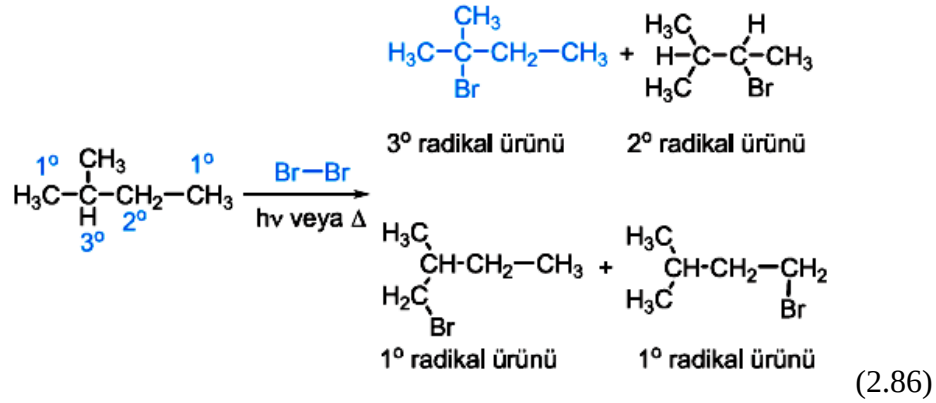
YAPI	Sistemantik isimlendirme (IUPAC)	Geleneksel isim
CH_3I	iyodometan	Metil iyodür
CH_2Cl_2	Diklorometan	Metilen klorür
CHCl_3	Triklorometan	Kloroform
	Bromosikloheksan	Siloheksil bromür
	1-metil-2,4-klorobenzen	3,4-diklorotoluen
	(Klorometil)benzen	Benzilklorid

2.4.2 Alkil Halojenürlerin Elde Ediliş Yöntemleri

Halojenli organik bileşiklerin elde edilişi için dört temel yöntem vardır.

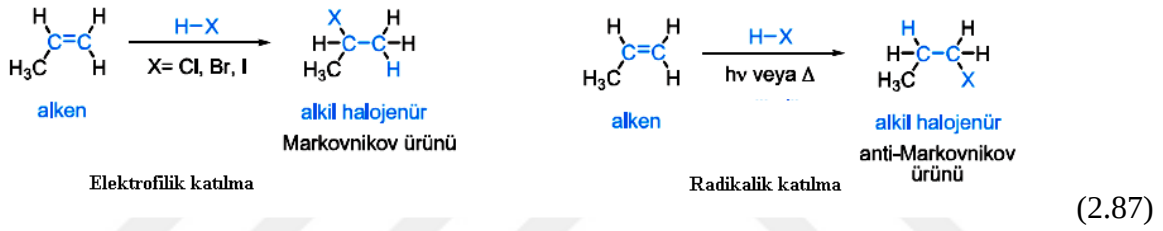
a. Alkanların radikalik halojenasyonları:

Alkanlar, ışık ($h\nu$) veya ısı varlığında halojenlerle radikalik reaksiyon vererek alkil halojenürleri oluştururlar.



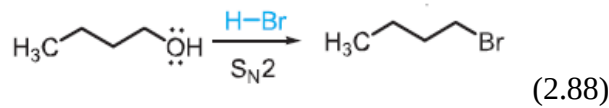
b. Alkenlerin ve alkinlerin katılma reaksiyonları:

Bu bileşikler, hidrojenhalojenürlerle iki türlü katılma reaksiyonu verirler.

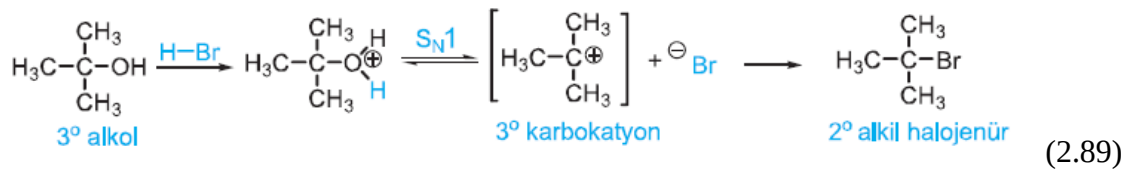


c. Alkollerin, alkil halojenürlere dönüşüm reaksiyonları:

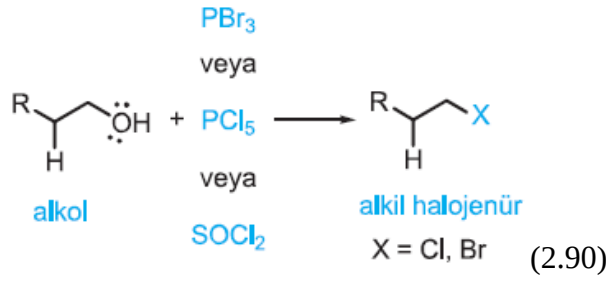
Bu tür reaksiyonlarda OH grubu ile halojen atomu nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu vererek alkil halojenürleri oluşturur.



Bileşğimiz birincil alkol olursa reaksiyon farklı mekanizma ile ilerler.



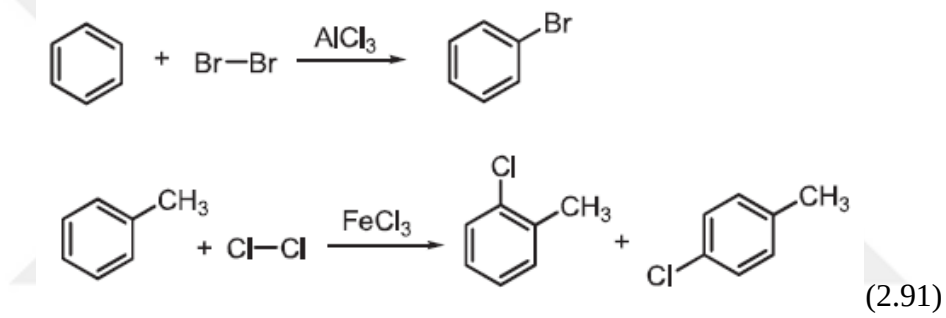
Alkollerin SOCl₂, PCl₃, PCl₅ ve PBr₃ ile de reaksiyona giriler.



d. Aromatik bileşiklerin halojenlendirilmesi:

Aromatik bileşiklerin, FeCl_3 , FeBr_3 , AlBr_3 , AlCl_3 gibi Lewis asitlerinin katalizörlüğünde halojenlerle aromatik elektrofilik değişim reaksiyonları vermesiyle aril halojenürler oluşur.

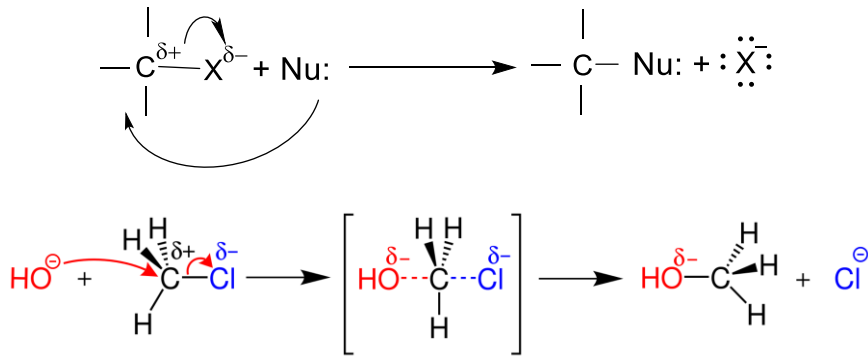
[47]



2.4.3 Halojenli Bileşiklerin Reaksiyonları

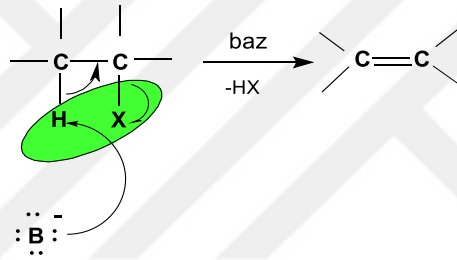
Alkil halojenürlerin başlıca reaksiyonları nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları, eliminasyon reaksiyonları ve etkin metallerle organometalik bileşiklerin oluştuğu reaksiyonlardır.

Nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarında alkil halojenürdeki halojen atomu başka bir grupla yer değiştirir. Halojen karbona göre daha elektronegatif olduğundan, C-X bağı heterolitik olarak kırılır ve X ayrılır. X- ile yer değiştiren grup nükleofildir.



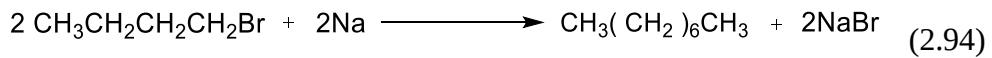
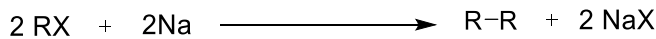
(2.92)

Eliminasyon reaksiyonlarında halojen, alkil halojenürden halojenür iyonu olarak ayrılır. Alkil halojenür ayrıca halojenin ayrıldığı karbona komşu karbonlardan birinden H⁺ kaybeder. Bir pi bağı oluşur. Ürün bir alkendir. Bu tepkimeye aynı zamanda dehidrohalojenlenme da denir (-HX). [48]

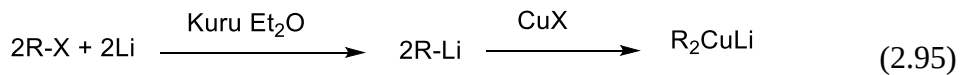
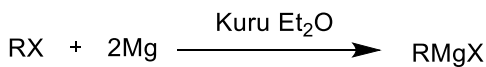
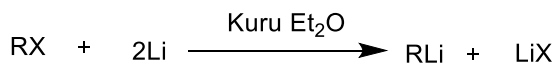


(2.93)

Sodyum ve potasyum alkil halojenürlerle bir tür dimerleşme reaksiyonu verir (Würtz reaksiyonu). Başlangıç alkil halojenürün iki katı karbon sayılı alkan elde edilir.



Lityum, magnezyum ve dialkil Lityum kuprat alkil halojenürlerle organometal bileşiklerini oluşturur. Reaksiyon kuru eter ve azot gazı ortamında yürür. [49]



2.4.4 Organik Halojenli Bileşiklerin Kullanım Alanları

Organik halojenli bileşikler, tıpta, böcek ilaçlarında, temizlik sıvılarında, kozmetik sanayinde, savaş endüstrisinde, soğutma teknolojisinde, ziraaı alanda, vb. alanlarda kullanılır. [50] Aşağıda kullanım alanı bulan bazı halojenürlü bileşikler verilmiştir.

Etil klorür (C_2H_5Cl), lokal enestezide, özellikle dişçilikte önemli bir narkotiktir; püskürtme ile soğuk anestezi için kullanılır.

Metilen klorür (CH_2Cl_2), de narkotik etkilidir; aynı zamanda endüstride çok kullanılır.

Kloroform ($CHCl_3$), çözücü olarak özellikle bazı maddeleri ekstrakte etmek için kullanılır. Narkotik olarak kloroform, solunumu, eterden daha az etkiler; fakat toksik etkisi kalp ve karaciğer bozukluklarına neden olabilmektedir. Kloroform emdirilmiş pamukla kompres, diş ağrılarını ve romatizma ağrılarını azaltır. %0,5'lik kloroform çözeltisi inatçı kusma ve mide ağrılarını geçirebilir. Kloroform, ekstraktların ve idrarın saklanması koruyucu antiseptik olarak da kullanılır.

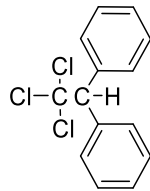
Bromoform ($CHBr_3$), eczacılıkta alkol ile karıştırılarak kullanılır.

İyodoform (CHI_3), sarı pul şeklinde kristalleri ve karakteristik kokusuyla tanınır, antiseptik etkilidir.

Karbontetra klorür (CCl_4), organik çözücü olarak kullanılır. Karbontetra klorürün belirli bir narkotik etkisi vardır; fakat kronik zehirlenme sonucu karaciğer harabiyeti oluşturur.

Halotan ($F_3C-CHClBr$), bayıltıcı etkilidir; eskiden ameliyat için narkoz olarak kullanılır.

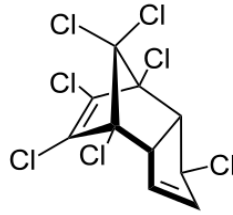
DDT (Dikloro difenil trikloroetan), Çevrede doğal olarak oluşmayan, beyaz renkli, tatsız ve kokusuz bir madde olan DDT ilk kez Othmar Zeidler isimli bir öğrenci tarafından sentezlenmiştir. Tarım alanında ilk kullanımı tifo ile mücadele etmek amacıyla 1940'lı yıllarda gerçekleşmiştir.



DDT

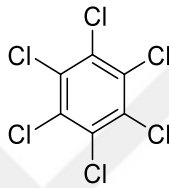
(2.96)

Heptaklor, evlerde, binalarda ve tarlalarda bulunan insektisitleri öldürmek amacıyla 30 yıldan fazla kullanılmış olan sentetik bir kimyasaldır.



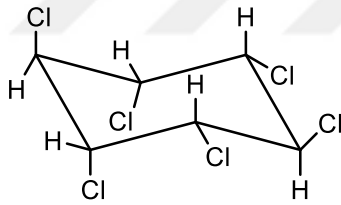
(2.97)

Hekzaklorobenzen, ilk kez 1945 yılında kullanılmış bir fungusittir. Büyük oranda soğan, buğday ve diğer tahılların mantarlara karşı korunması amacıyla kullanılmıştır.

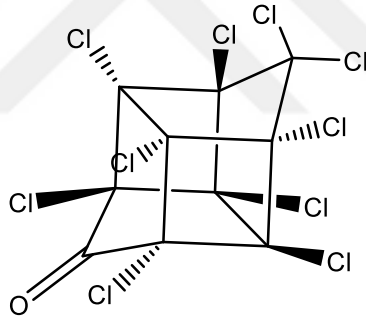


(2.98)

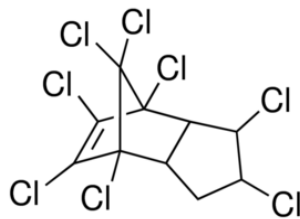
Hekzaklorosikloheksan ve onun türevleri bit şampuanında kullanılır.



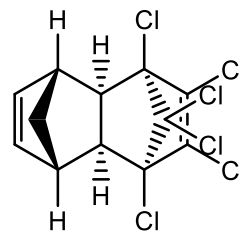
Hekzaklorosikloheksan



Kepon (klordekon)



klordan



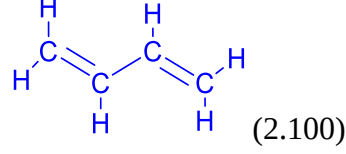
Aldrin

(2.99)

2.5 BUTADİEN BİLEŞİĞİ

Dienler iki adet karbon-karbon çift bağı (C=C) içeren bileşiklerdir. Özellikleri alkenlerin özelliklerine çok benzer. Ama bazı dienlerin özellikleri alkenlerden oldukça farklıdır. Dienler

malzeme biliminde, biyolojide ve organik kimyadaki sentezlerde önemli rol sahip oldukları için büyük ilgi çekmektedir.



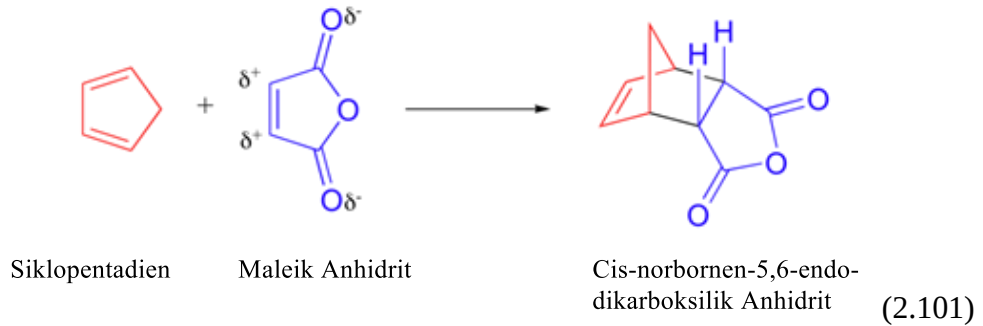
Dienler sistematik adlandırmada alkenlerle aynı şekilde adlandırılır. Her iki çift bağın yeri de mümkün olan en küçük numaralarla belirtilir.

Çifte bağların düzenine göre üç sınıfa ayrılırlar. Alken, çift bağları arasında bir tekli bağ varsa konjuge, birden fazla tekli varsa izole, hiç tekli bağ yoksa kümüle dien olarak adlandırılır.

Konjuge	İzole	Kümüle

Şekil 2.9: Dienlerin çift bağlar düzenine göre sınıflanmaları

1,3-butadien, $[C=C-C=C]$ yapısını içeren konjuge dienler dizisinin en basit üyesidir. Butadien molekülleri, katalizör eşliğinde birbirleriyle ya da stiren ve akrilonitril gibi başka moleküllerle birleşerek, kauçuğa benzeyen esnek maddeler oluşturur. Katalizlenmemiş tepkimelerde ise maleik anhidrit gibi reaktif ve doymamış bileşiklerle Diels-Alder tepkimesine girerek sikloheksen türevlerini verir.



1,3-Butadien bileşiği, genellikle etilenin yan ürünü olarak elde edilen ve petrokimya endüstrisinin önemli bir bileşenidir. 1,3-butadien, sigara dumanında ve benzin buharı içinde bulunur ve en çoğu stiren-butadien kauçuk kopolimerlerinin üretiminde kullanılmaktadır.

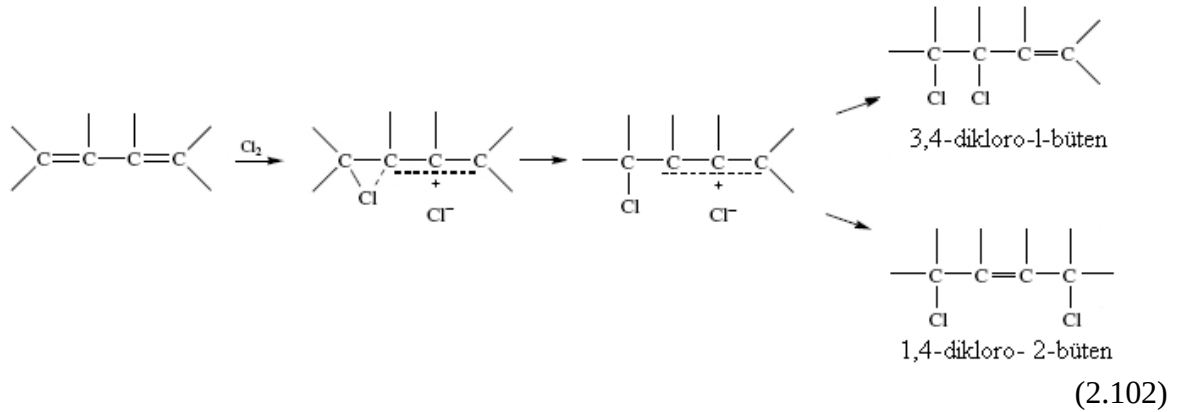
Ayrıca heksametilen diamin, akrilonitril butadien-stiren reçineleri, polibutadien, kloropren ve nitril kauçukları, stiren-butadien lateksi de dahil olmak üzere polimer sektöründe uygulamaları vardır. [51, 52]

Karışık halojenobutadien bileşikler çok geniş kullanım alanı sahip oldukları için farklı halojen atomu (flor, klor, brom, iyot) içeren polihalobutadien bileşiklerinin sentezi uzun yıllardır yapılan araştırmanın konusu olmuştur. Kimyasal bozunmaya, ışık ve ısıya karşı dirençli polimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında Klor-flor içeren butadienler monomer olarak kullanılmaktadır. [53-58]

Şu anda, farklı halojen atomları, yani, flor, klor, brom ve iyottan oluşan karışık halojenobutadienlerin sentezini içeren çok sayıda yayın vardır. Karışık halojenobutadienler geniş özelliklere sahiptir: iyi dielektrikler, soğutucular ve ısı transfer maddeleridir; aerosoller, kayganlaştırıcılar ve yüzdürme ajanları olarak kullanılırlar ve algisid, bakteri yok edici ve mantar öldürücü faaliyetlere sahiptirler. Klor-flor içeren butadienler, ısıya, ışığa, kimyasal aşınmaya, vb. dirençli değerli polimerlerin ve kopolimerlerin hazırlanmasında monomerler olarak kullanılır. [59-61]

Teorik olarak butadien molekülüne farklı halojen atomlarının dahil edilmesi ile mümkün olan izomerlerin sayısında önemli bir artışa görünür. Diklorobuta-1,3-dienin dokuz izomere (yapısal ve geometrik izomerler) sahip olduğunu gösterirken, iki farklı halojen atomuna sahip butadien türevleri için olası izomerlerin sayısı on kat artar. Teorik bir açıdan, butadien sistemine sahip bileşikler karma halojenobutadienler gibi, vinil fragmanlarının karbon-karbon bandı etrafında dönmesinden kaynaklanan konformasyonel yapıları s-cis ve trans-izomerasyon çalışmak için uygun konulardır. Ayrıca, (S_N Vinil) mekanizmalarını incelemek için model substratlar olarak da reaksiyon verirler.

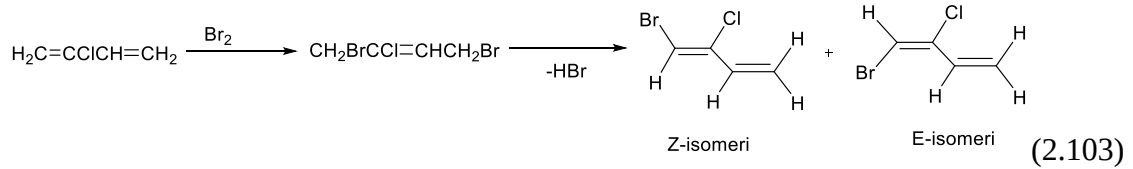
Bir dizi karma halojenobutadienler yüksek antitümör aktivitesini gösterir. Basit olefinlerle tepkimeye giren birçok madde, genellikle butadienle de çift bağlarının her ikisinin katıldığı tepkimelere girebilir; örneğin klor katılma tepkimesinde hem 3,4-dikloro-1-buten, hem de 1,4-dikloro- 2-buten oluşur. [62-65]



2.5.1 Halojenobutadienler

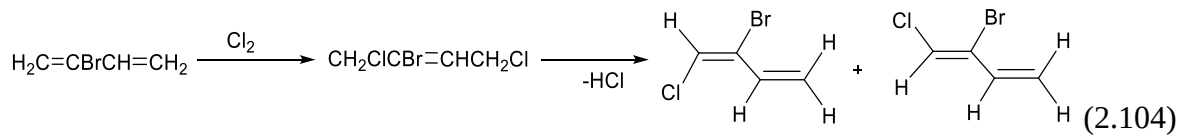
2.5.1.1 Dihalojenobutadienler

İki farklı halojen atomu içeren en basit karma halojenobutadienler, trihalogenobut-1- ve -2-enlerden elde edilebilir. 1,4-dibromo-2-kloro-but-2-en'in (kloroprenin brominasyonu'nun ana ürünü) dehidrobromasyonu sonucunda 1-bromo-2-klorobuta-1,3-dien oluşur. [66, 67] Bu reaksiyonda oluşan dien, Z-izomerinin baskınlığına sahip geometrik izomerlerin bir karışımıdır [68].



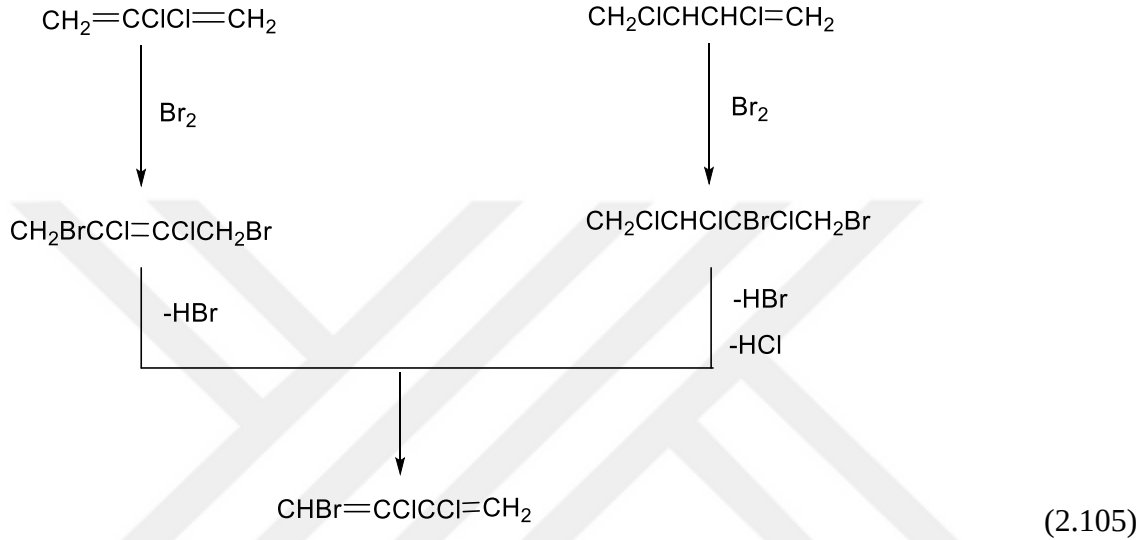
Buten 1'in dehidrobrominasyon işlemini büyük ölçüde basitleştiren ve daha ekonomik kılan faz transfer katalizörleri (PTC) literatürlerde mevcuttur. [69]

Bromoprenin klorlanması ve ardından 2-bromo-1, 4-diklorobut-2-en'in dehidroklorlanması, 2- ve 3-bromo-1-kloro-buta-1, 3-dien E ve Z-izomerlerinin bir karışımına yol açar. [70, 71]

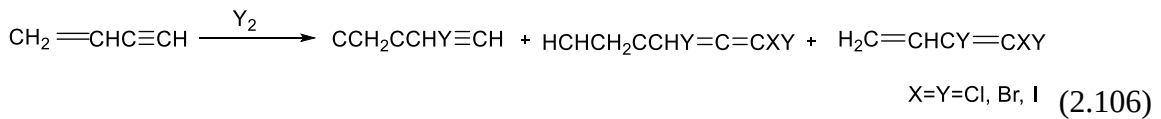


2.5.1.2 Trihalojenobutadienler

1-bromo-2,3-diklorobuta-1,3-dienin sentezi için iki yöntem bilinmektedir. 1,4-dibromo-2,3-diklorobut-2-en'nin (2,3-diklorobuta-1,3-dien brominasyonunun ürünü) veya 1,2-dibromo-2,3,4-triklorobutan'ın (2,3,4-triklorobut-1-ene brom ilavesinin erişilebilir ürünü) dehidrobrominasyonu ile elde edilir. [69]



Halojenlerin eninlerin üçlü bağına eklenmesiyle karma trihalogenobutadienler elde etmesi fazla verimli olmaz. Klor ve bromun bu eninlerle reaksiyonu, esasen çift bağa halojenlerin eklenmesi ve sırasıyla butinlerin ve allenlerin oluşumu ile birlikte eninlerin 1,4 ilavesi olarak görünmekte. [72, 73]

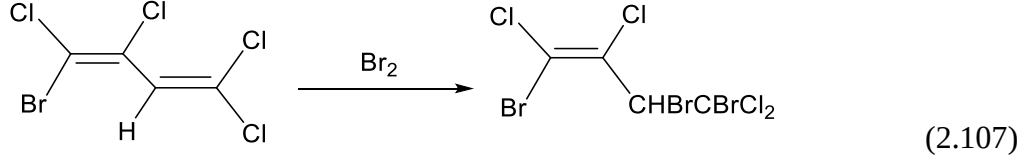


2.5.2 Halojenobutadienlerin Reaksiyonları

2.5.2.1 Katılma Reaksiyonları

Halojenobutadienlerin halojenasyonu: Karma halojenobutadien elektrofilik özelliklere sahip olmasına rağmen, konjuge çift bağlı diğer dien bileşikleri gibi, hem dien sisteminin terminal pozisyonlarına 1,4 katılma hem de çift bağlardan birine 1,2- veya 3,4 katılma reaksiyonlar verir. Bu reaksiyonun yönü, Karma halojenobutadien'nin ve halojenasyon ajanının doğası ile önemli ölçüde belirlenir; deneysel koşullar da oldukça önemlidir [74, 75].

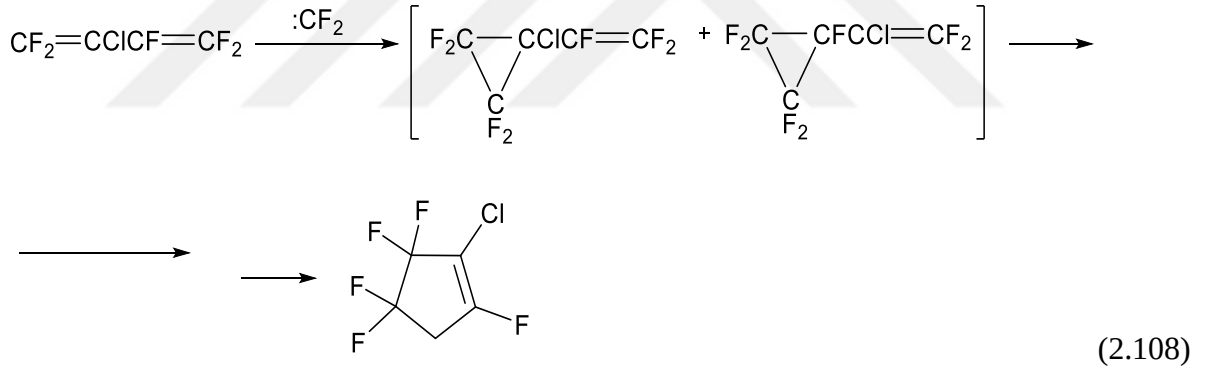
Dienin E-izomeri bromasyonu (45-50 °C, akkor 60 W lamba, 8 saat) sadece diklorovinil grubunda meydana gelir ve iyi bir verimle (E) 1,3,4- tribromo-1,2,4,4-tetraklorobut-1-en verir.



2.5.2.2 Siklokatılma Reaksiyonları

2.5.2.2.1 Halojenobutadienlerin diflorokarbon ile tepkimesi

Karma halojenobutadiene karbonların eklenmesi, sadece diflorokarbonun dien ile reaksiyonu için incelenmiştir. Petrov ve diğ. diflorokarbonun kaynağı olarak heksafloropropilen oksit kullanılır. Bir otoklavda fazla miktarda epoksitin dien ile ısıtılması, yüksek verimde halojenli siklopenteni verir. [76]



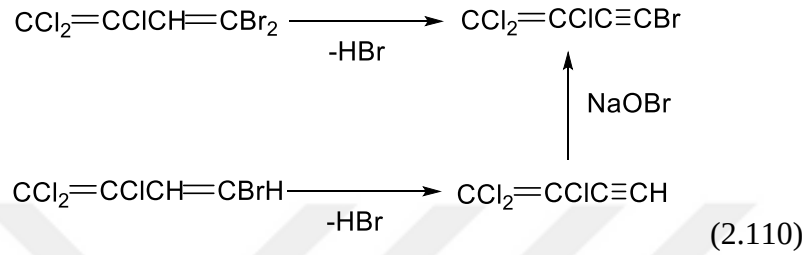
2.5.2.2.2 Karma halojenobutadienlerin Diels-Alder reaksiyonları

Klor-sübstütüe buta-1,3-dienler (mono- ve di-kloro türevleri), Diels-Alder reaksiyonunu incelemek ve değerli bileşiklerin hazırlanması için uygun bileşiklerdir. Bazı Karma halojenobutadienlerin [4+2] halkalaşma reaksiyonları ayrıca çalışılmıştır. Na₂CO₃ varlığında dienlerin metil-vinil-keton ile uzun süre kaynaması üzere 1-asetil-3,4-dihalojenosikloheksa-1,3-dienler (X = Br) ve (X = I) elde edilmiştir. [76, 77]



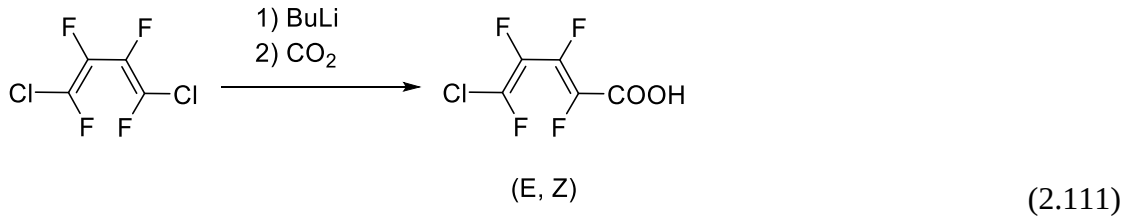
2.5.2.3 Eliminasyon Reaksiyonları

Buteninlerin karma halojenobutadien sentezinde yaygın olarak kullanıldığı gösterilmiştir. Buna karşılık, erişilebilir karma halojenobutadien, bazı yüksek oranda reaktif halojen içeren butenlerin sentezinde kullanılabilir. Böylece, 4-bromo-1,1,2-triklorobut-1-en-3-in'in hazırlanması dienlerin dehidrobrominasyonuna dayanarak geliştirilmiştir [76-79].

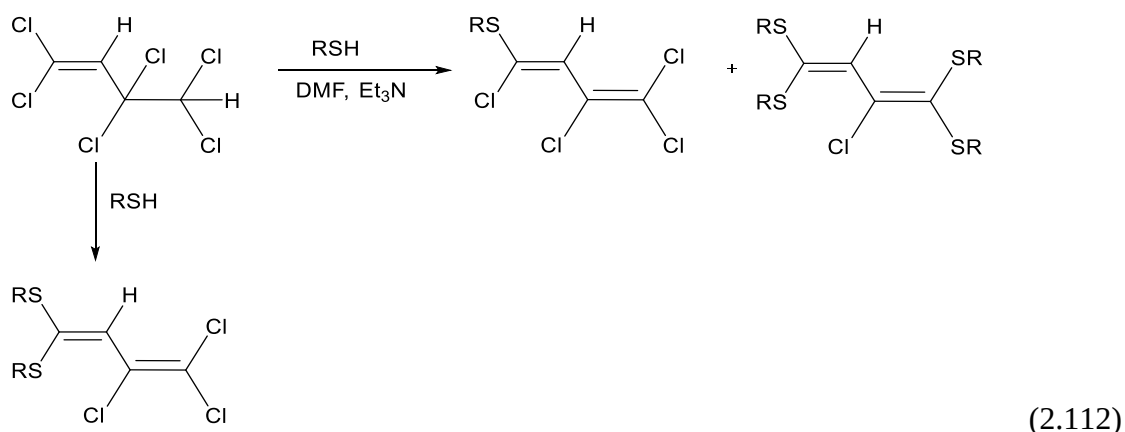


2.5.2.4 Süstitüsyon Reaksiyonları

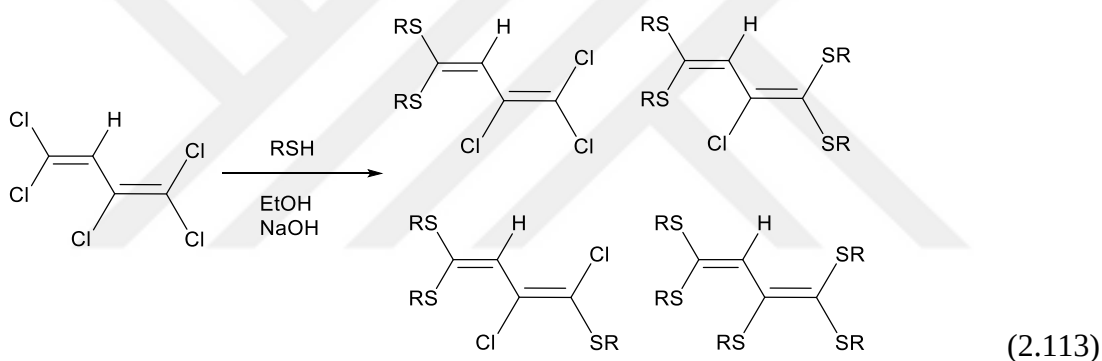
Halobutadienlerin organometalik bileşiklerle etkileşimi: Organolityum ve magnezyum reaktifleri karma halojenobutadien kimyasında oldukça sınırlı kullanımlar bulmuşlardır. Bu bileşiklerin halojenlere belirgin 'afinitesi', bir yandan karma halojenobutadien moleküllerinde çok sayıda halojen atomu, diğer taraftan, bu substratlarda seçici nükleofilik süstitüsyonu büyük ölçüde önler. Karma halojenobutadien içeren sentezler, 1,4-dikloro-1,2,3,4-tetrafloro-1,3-butadien örneğinde incelenmiştir. Dien izomerik bir karışımının (E, E: E, Z: Z, Z = 1: 2.5: 1.5) butillityum ile ve daha sonra CO₂ ile (E, Z)-5-kloro-2,3,4, 5-tetrafloropenta-2,4-dienoik asit, %25 verimle verir. [80]



Yapılan bir çalışmada mono (tiyo)-süstitüe butadien, tetrakis (tiyo)-süstitüe butadien ve bis (tiyo) süstitüe butadien bileşikleri oda sıcaklığında dimetilformamid ve trietilamin varlığında 1,1,3,3,4,4-heksaklorobuten ve aromatik tiyollerden elde edilmiştir. [81-87]

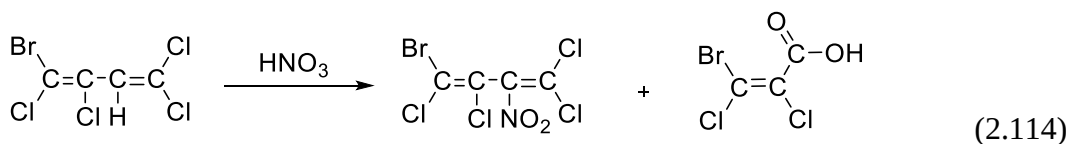


Pentaklorobutadienin etanol içerisinde tiyolatlarla reaksiyonu oda sıcaklığında bile çok hızlı ve kapsamlı bir klor değişimine yol açar. Pentaklorobutadien'in üç mol tiyolat ile reaksiyonu, iki, üç, dört ve beş organiltiyo grubu içeren butadienleri verir. [88, 89]



2.5.2.5 Nitroloma Reaksiyonları

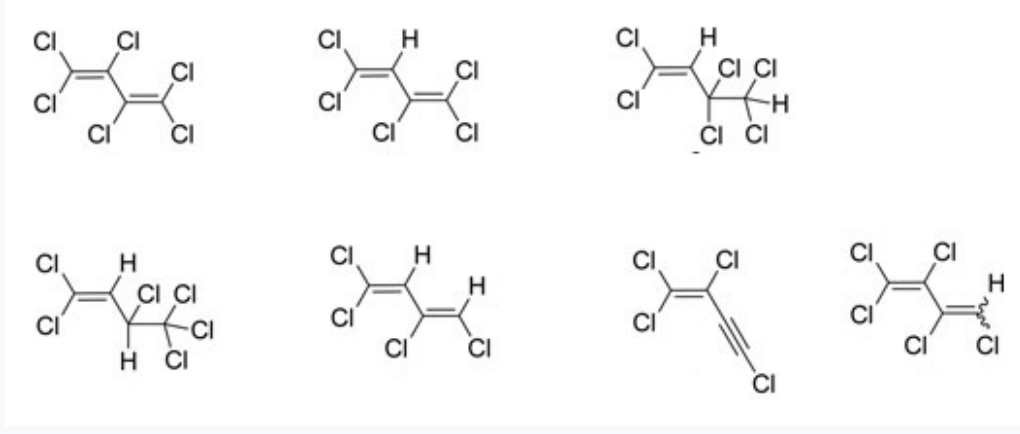
Nitrobutadienlerin hazırlanmasında önemli olan kısım, dienlerin nitrik asit veya nitrasyon karışımları ile nitrolanmasıdır. Nitro ve özellikle polikloronitrobutadienler organik sentezlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, pentakloro-2H-buta-1,3-dienin nitrik asit ile reaksiyonu ile elde edilen pentakloro-2-nitrobuta-1,3-dien, farklı sınıflara ait bileşiklerin çeşitli sentezleri için çok yönlü bir başlangıç materyali olduğu kanıtlanmıştır. Karma halojenobutadien [4-bromo-1,1,3,4-tetrakloro-2-nitrobuta-1,3-dien] 'in nitro türevlerinin ilk temsilcisi, %60 nitrik asidin, 1: 1'lik 1-bromo-1,2,4,4-tetraklorobuta-1,3-dienin Z- ve E-izomerleri bir karışımı ile reaksiyona sokulmasıyla 80-85 °C'de elde edilmiştir. [90-99]



2.6 BUTADİEN, BUTENİN VE BUTATRIEN

Polihalojenli bileşikler, özellikle birden fazla sübstitüe klor atomuna sahip bileşikler, birçok uygulama alanı için önemli başlangıç malzemeleridir. Ayrıca birçok organik sentezde çok önemli rol oynamaktalar. Bir ABD patentinden, bazı tetrakis (tiyo)-sübstitüe butadienlerin biyolojik aktivite gösterdiği bilinmektedir. [100]

literatürde heksakloro-1,3-butadien (perklorobutadien), 2H-pentaklorobutadien, 1,1,3,3,4,4-heksa-klorobuten, 2,3-di-H-Tetraklorobuten, 1,3-di-H-tetraklorobutadien, perklorobutenin, 1-H-pentaklorobutadien, gibi poliklorlu bileşiklerden mono-, bis-, tris-, tetrakis- (tiyo)-sübstitüe butenin ve butatrien bileşikleri sentezlenmiştir. [101, 102]



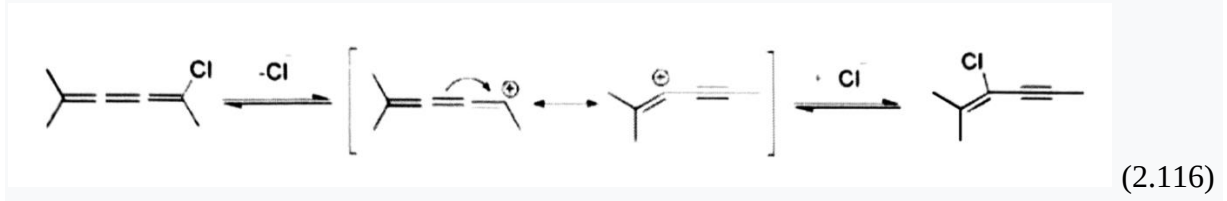
Bu çalışmada etilenik yapıdaki klor atomlarının yer değiştirmesi, doymuş bileşiklere göre daha hızlı gerçekleşir.

Polihalobuten bileşikleri, trikloroetilenin dimerizasyonu (bir radikal başlatıcı varlığında) ile elde edilir. Bu amaçla trikloroetilen, benzoil peroksit ile refluks edilir.

1,1,3,3,4,4-Heksakloro-1-buten'in devamındaki HCl eliminasyonu, 2H-halodienlerin oluşumuna yol açar. Reaksiyon mekanizması, klor atomlarının oda sıcaklığında çok hızlı ve kapsamlı bir şekilde değiştirilmesini içerir. Ayrıca, trikloroetilene susuz $AlCl_3$ uygulanması, 2-Pentakloro -butadienleri ve 1H -cis- ve -trans-pentaklorbutadienleri verir. Polihalo bileşiklerin bazı tiyoller (RSH) veya tiyolatlar (RSNa) ile tepkimesinden mono-, bis-, tris- ve tetrakis (tiyo)-sübstitüe butenin ve butatrien türevleri ortaya çıkar. [103-105]

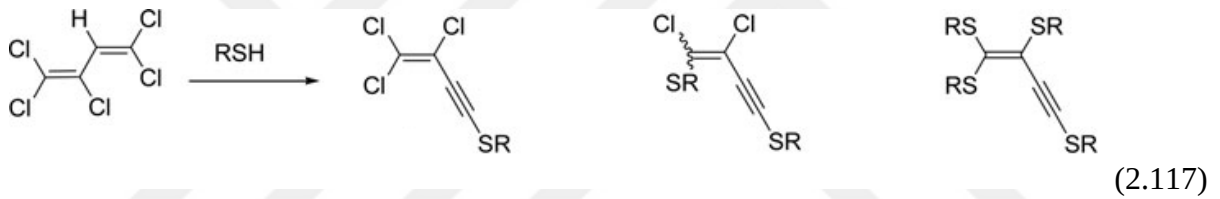
Tiyollerin üçlü bağlara serbest radikal ilaveleri de literatürde bildirilmiştir. Çalışmalar, tiyol ilavesinin alkenler için daha hızlı olduğunu göstermiştir. Bu yüksek seçicilik, radikalın rezonans yoluyla stabilizasyonu ile ilişkilendirilmiştir.

Butatrienler veya kümülenler ise alışılmadık yapıları ve geniş kapsamlı uygulamaları ile dikkat çekmiştir. Butatrienlerin cis ve trans izomerleri olarak sentezi literatürde ve son yıllarda incelemelerde bildirilmiştir. Butatrienil halojenürlerin solvolizi, vinilik katyona yol açar.[106]

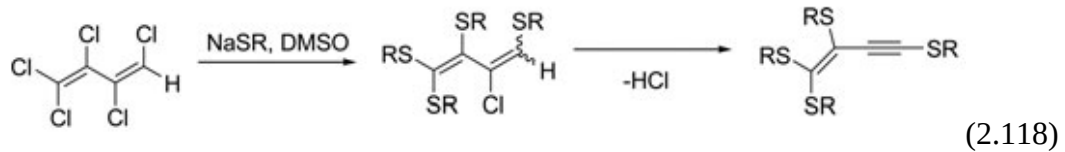


Sübstitüe butenin bileşikleri farklı başlangıç maddelerinden de sentezlenebilir:

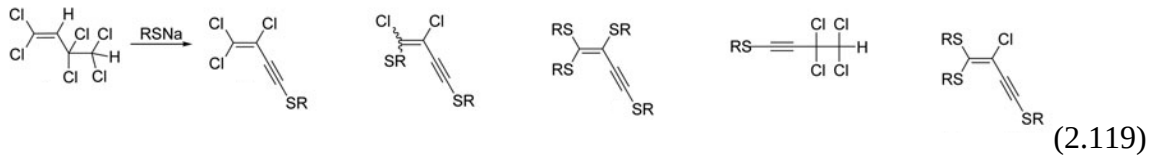
- **2H-pentaklorobutadien:** Mono- ve bis (tio) sübstitüe butenin türevleri, tiyolatların oda sıcaklığında ve sulu etanol çözeltileri varlığında 2H-pentaklorobutadien ile reaksiyonlarından elde edildi. [81, 100, 104, 107, 108]



- **1H- pentaklorobutadien:** 3-kloro-1,1,2,4-tetrakis(4-klorofeniltiyo)-1,3-butadien, dimetil sülfoksit (DMSO) varlığında 1H-pentaklorobutadien ve sodyumklorotiyofenolatın reaksiyonundan sentezlendi. [77, 109]

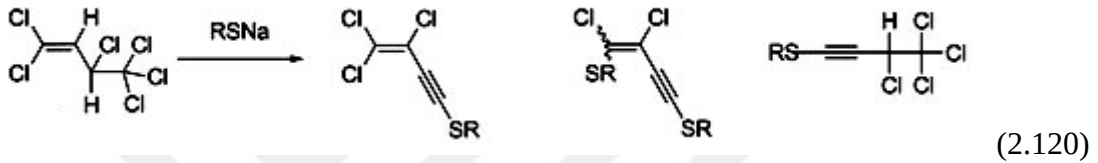


- **1,1,3,3,4,4-heksa-kloro-buten:** 1,1,3,3,4,4-heksa-klorobuten'den butadien sentezinde reaksiyonlar, sulu etanol çözeltisinde HCl eliminasyonu yoluyla 2H-pentaklorobutadien oluşturulur ve ardından buten bileşiğinin tiyolatlı sübstitüe reaksiyonu mono-, bis- tris- ve tetrakis (tio) sübstitüe bileşikler oluşturulur.

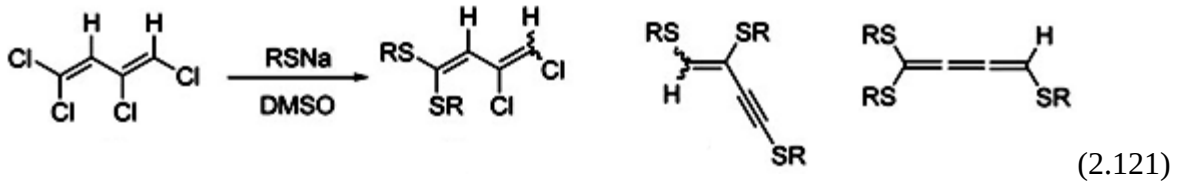


1,4-ditiyo-1,3-butadien dikalkojenidlerle (RSSR, RSeSeR) reaksiyona girmiş ve tetrakis (tiyo)- ve (seleno)- süstitüe buteninler elde edilmiştir. [110]

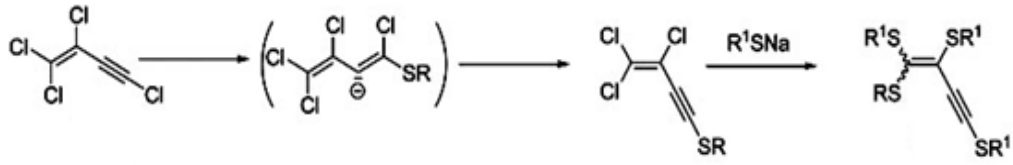
- **2,3-di-H-tetraklorobuten:** Reaksiyonlar, sulu etanol çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Butadien yapıları, bu reaksiyonlardan yan ürünler olarak elde edilmiştir. [104]



- **1,3-di-H-tetraklorobutadien:** 1,3-di-H-tetraklorobutadien başlangıç bileşiği olarak kullanıldığında 1,1,4-tris(heksiltio)-1-buten-3-in elde edilmiştir. Ek olarak butadien ve butatrien ürünleri bu reaksiyonla elde edilmiştir. Olası reaksiyon mekanizmasında, tris (tio) süstitüe butatrien bileşiğinin, HCl eliminasyonu ve ardından buten ürününün izomerizasyonu ile oluştuğu tahmin edilmiştir. [111]

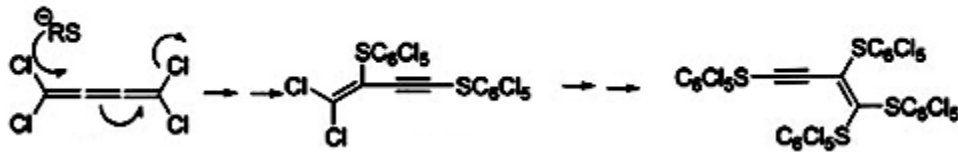
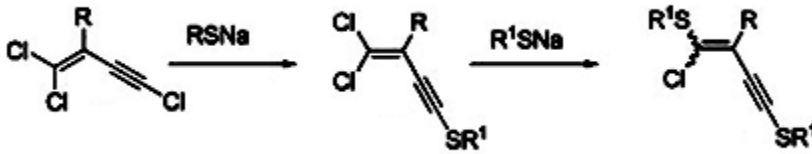


- **Perklorobutenin:** Perklorobutenin oda sıcaklığında eter veya dioksan varlığında tiyolatlar (alifatik veya aromatik) ile enin sülfidler verir. [112] Butenin yapısının adisyon-eliminasyon reaksiyon mekanizmasıyla oluştuğu düşünülmektedir. Karışık (tiyo)-süstitüe butenin bileşikler, tiyol gruplarının süstitüsyonu ile elde edilir. Tetrakis (tiyo)-süstitüe butenin yapıları, butatrienlerin dimetil sülfoksit varlığında tiyolatlarla elde edilebilir. [109]



(2.122)

Butenin iki klor atomunun sübstütasyonu ile yeni ürünler verir ve o ürünün daha fazla sübstütasyon reaksiyonuna giremediği bilinmektedir. Sübstütasyon reaksiyonunun yerine adisyon reaksiyonu yapılırsa, butenin ürünleri elde edidir. Tetrakis (tio) sübstütü butin de perklorik butatrienden elde edilir. [89]



(2.123)

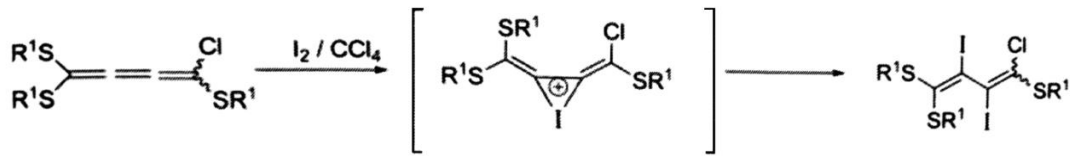
Alfa-etinil stabilize vinil ve butatrienil katyonlarının mezomerik formları: Perkalkojenohidrokarbonlar ((RS)₄C, (RS)₄C₂, (RS)₆C₂..veb), elektron-kabul ve reaktivite özelliklerinden dolayı alışılmadık bileşiklerdir. Tetrakis (tiyo)-Sübstütü butatrienler ve buteninlerin de bu tür özelliklere sahip olması beklenir. Bazı kupling reaksiyonları için substrat olarak kullanılabilirler. [89]

Simetrik butatrienler, FT-IR'de yaklaşık 2000 cm⁻¹'de absorpsiyon göstermiyorlar ve bu butatrien bandı'nın (C=C=C=C) varlığını gösterir. Aksine, çözücüler kullanıldığında 2022 cm⁻¹'de (alifatik Sübstütü butatrienler için) ve 2032 cm (aromatik Sübstütü butatrienler için) absorpsiyon gösterirler. Bu durum, bileşiklerin çözücülerdeki stabilitesi ile ilgili olabilir. Asimetrik butatrienler, 2030-2070 cm⁻¹'de butatrien bantları gösterir. Her ikisi de 850 cm⁻¹ civarında bir absorpsiyon gösterir. [113-116]

Butenin bileşiklerinin FTIR spektrumu, yaklaşık 2130-2150 cm⁻¹'de karakteristik üçlü bağ gösterir. Güçlü bant, butenin yapısına bağlı grup tarafından değiştirilebilir.

Allenil bantları ($C=C=C$) 1950 cm^{-1} 'de görünebilir. Sübstitüentler IR spektrumunda kaymalara yol açar. Tetrakis (tiyo)-Sübstiüe allenler, yüksek reaktiviteleri nedeniyle oda sıcaklığında 1,2-dimetilenesiklobutan'a dimerize olur. [117, 118]

Brom veya iyotun butatrienlere elektrofilik eklenmesi Karbon tetraklorürda (CCl_4) kolayca gerçekleşir. Ancak üçlü bağların iyotlanması, normal koşullarda bromlamaya göre daha zordur.[83, 106, 108, 113]

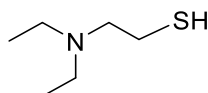


(2.124)

2.7 SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER

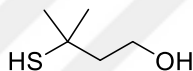
2.7.1 (2-(Dietilamino)-etantiyol)

Moleküler Formülü: $C_6H_{15}NS$, Moleküler ağırlık: 133.258 g/mol, Yoğunluk: 0,907 g/cm³
Kaynama Noktası: 7,60 mmHg'de 121.9°C, Buhar Basıncı 25 ° C'de 14.3 mmHg, CAS No: 100-38-9



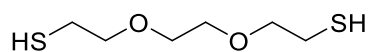
2.7.2 (3-Merkapto-3-metilbutan-1-ol)

MMB olarak da bilinen 3-Merkapto-3-metilbutan-1-ol, tiyo alkoldür. Moleküler Formülü: $C_5H_{12}OS$, Molar kütle: 120.21 g/mol, Yoğunluk: 0,985 g/m² (20°C'de), Kaynama noktası: 190 °C, Cas No: 34300-94-2



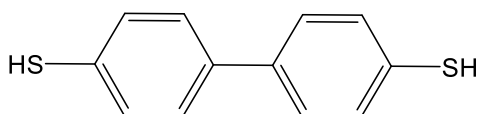
2.7.3 (2,2'-(Etilendioksi) dietantiyol)

Moleküler Formülü: $C_6H_{14}O_2S_2$, Formül Ağırlığı: 182.3 g/mol, Kaynama noktası: 225°C(lit.)
Yoğunluk: 25°C'de 1.12 g/mL, kırılma indeksi: n₂₀/D_{1.509} (lit.), Parlama noktası: 132 °C, açık sarı renkte kötü kokulu bir sıvıdır. Cas No: 14970-87-7



2.7.4 Bifenil-4,4'-ditiyol

Moleküler Formülü: $C_{12}H_{10}S_2$, Formül Ağırlığı: 218.3 g/mol, Erime noktası: 165-174°C (lit.)
Yoğunluk: 25°C'de 1.12 g/mL, Saklama derecesi. -20 °C, açık sarı renkte kristal yapılıdır. Cas No: 6954-27-4



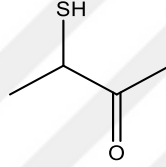
2.7.5 (11-Merkapto-1-undekanol)

Moleküler Formülü: $C_{11}H_{24}OS$, Formül Ağırlığı: 204.37 g/mol, Erime noktası: 33-37 °C (lit), Yoğunluk: 25°C'de 0.790 g/mL, kırılma indeksi: $n_{20/D}$ 1.359, Parlama noktası: 54°F, saklama derecesi: 2-8 °C. Cas No: 73768-94-2



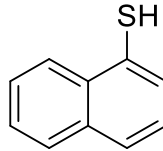
2.7.6 (3-Merkapto-2-butanon)

Moleküler Formülü: C_4H_8OS , Formül Ağırlığı: 104.17, Kaynama noktası: 48-49°C 15 mm Hg (lit.), Yoğunluk: 25°C'de 1,035 g/mL, kırılma indeksi: $n_{20/D}$ 1.4352. Cas No: 40789-98-8



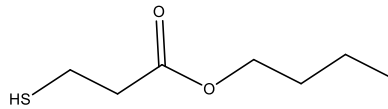
2.7.7 (1-Naftalentiylol)

Moleküler Formülü $C_{10}H_8S$, Formül Ağırlığı: 160.23, Erime noktası: 15°C, Kaynama noktası: 285°C, Yoğunluk: 25°C'de 1,158 g/mL, renksiz bir yağdır. Cas No : 529-36-2



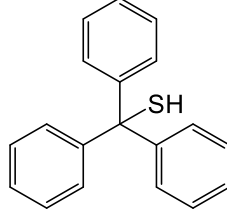
2.7.8 Butil-3-merkaptopropiyonat

Moleküler Formülü: $C_7H_{14}O_2S$, Formül Ağırlığı: 162.2, Kaynama noktası: 101°C/12 mmHg (lit), Yoğunluk: 25°C'de 0.999 g/mL, kırılma indeksi: $n_{20/D}$ 1.457, Parlama noktası: 199.4 °F, saklama derecesi: 26-36°C. Cas No : 16215-21-7



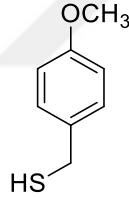
2.7.9 Trifenilmetantiyol

Moleküler Formülü: $C_{19}H_{16}S$, Formül Ağırlığı: 276.4, Erime noktası: 104-106°C (lit.), Yoğunluk: 25°C'de 1.1g/mL, Parlama noktası: 166,5°C. Sarı renkte kötü kokulu katı maddedir. Cas No: 3695-77-0



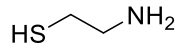
2.7.10 (4-Metoksibenzil merkaptan)

Moleküler Formülü: $C_8H_{10}OS$, Formül Ağırlığı: 154.23, Kaynama noktası: 90-95 °C 0.5 mm Hg (lit.) Yoğunluk: 25°C'de 0.999 g/mL, kırılma indeksi: $n_{20/D}$ 1.573 (lit.). Cas No : 6258-60-2



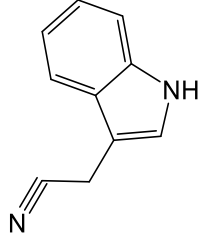
2.7.11 (2-Amino etantiyol (Sistamin))

Sistonoz tedavisinde kullanılan bir amino tiyol ilaçtır. Moleküler Formülü: C_2H_7NS , Formül Ağırlığı: 77.15, Erime noktası: 95 °C, Yoğunluk: 25°C'de 0,934 g/mL, kırılma indeksi: $n_{20/D}$ 1.5300 (lit.), saklama derecesi. 2-8 °C. Cas No : 60-23-1



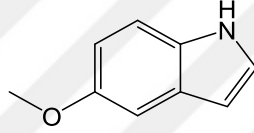
2.7.12 (3-İndol asetonitril)

Moleküler Formülü: $C_{10}H_8N_2$, Formül Ağırlığı: 156.1, Erime noktası: 37°C (lit.), Yoğunluk: 25°C'de 1.2 g/mL, Parlama noktası: 127.6°C, Saklama derecesi: 2-8°C, kırılma indeksi: $n_{20/D}$ 1.6085, koyu sarı renkte katı maddedir. Cas No : 771-51-7



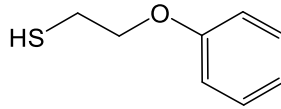
2.7.13 (5-Metoksi-1H-İndol)

Moleküler Formülü: C_9H_9NO , Formül Ağırlığı: 147.2, Erime noktası: 52-55 °C (lit.), Yoğunluk: 25 °C'de 1.2 g/mL, Parlama noktası: 109,2 °C, kırılma indeksi: $n_{20/D}$ 1.637, sarı rekli kötü kokulu katıdır. Cas No : 1006-94-6



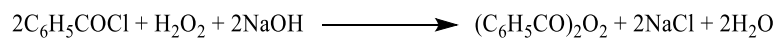
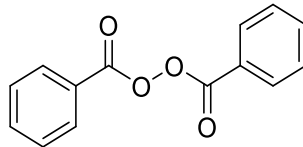
2.7.14 (2-Fenoksietantiyol)

Moleküler Formülü: $C_8H_{10}OS$, Formül Ağırlığı: 154.2, Kaynama noktası: 201-202°C (lit.), Yoğunluk: 25 °C'de 1.105 g/mL, Kırılma indeksi: $n_{20/D}$ 1.5600, Parlama noktası: 99.4°C. sarı renkli kötü kokulu toz kimyasaldır. CAS No : 6338-63-2



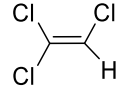
2.7.15 Benzoilperoksit

Moleküler Formül: $C_{14}H_{10}O_4$, Formül Ağırlığı: 242.23 $gmol^{-1}$ dir, Erime noktası: 103°C, Yoğunluk: 1.33 g/cm^3 . Bir peroksit köprüsü ile köprülenmiş iki benzoil grubundan oluşur. Uygulamalar ve üretim ölçeği bakımından en önemli organik peroksitlerden biridir. Benzoil peroksit ilk olarak 1905 yılında üretildi ve 1930'larda tıbbi kullanıma girmiştir.



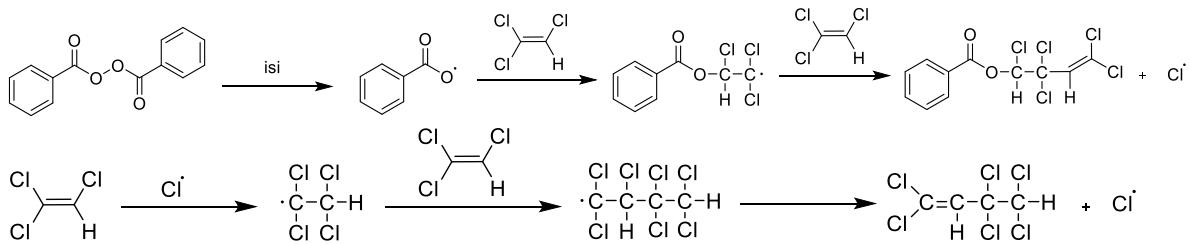
2.7.16 Trikloroetilen

Moleküler formül: C_2HCl_3 , Molar kütle: 131.4 g/mol, Görünüş: Renksiz sıvı, Koku kloroform gibi Yoğunluk: 1.46 g/cm³ (20°C), Erime noktası: -84.8 °C (-120.6°F; 188.3K), Kaynama noktası: 87.2°C (189.0°F; 360.3K), sudaki çözünürlük: 1.280 g/L, Buhar basıncı: 58 mm-Hg /0.076 atm (20°C), Refraktif indeks: (nD) 19.4°C'de 1.4777.



2.7.17 (1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten)

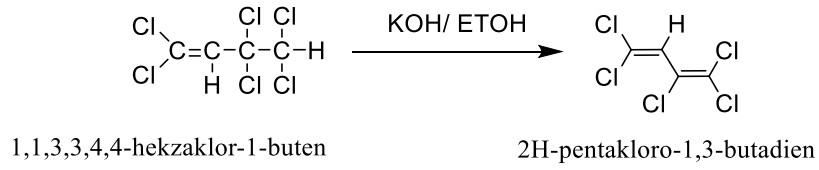
Trikloroetilen 4 mol (358 ml), 20 porsiyon halinde 1.2 mol % (12g) benzoil peroksit eklenerek doksan altı saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır ve trikloroetilen dimeri (Hekzaklor-1-buten) elde edilir. Bu süre zarfında, geri soğutucu çözeltisinin sıcaklığı 87⁰C den 115 87⁰C'e yükseldi, bu artışın yarısı reaksiyonun son otuz saatte meydana gelir. Reaksiyonun bittikten sonra uçucu kısmı, indirgenmiş basınç altında balondan buz ile soğutulmuş bir kuru alıcıya distilasyon yapıldı. böylece monomeri ve dimeri daha yüksek polimerik ve peroksit kalıntılarından fraksiyonasyondan önce ayırdı. Dimer distilasyonu 76⁰C da yapılır. [119]



1,1,3,3,4,4-hekzaklor-1-buten

2.7.18 (2H-Pentakloro-1,3-butadien)

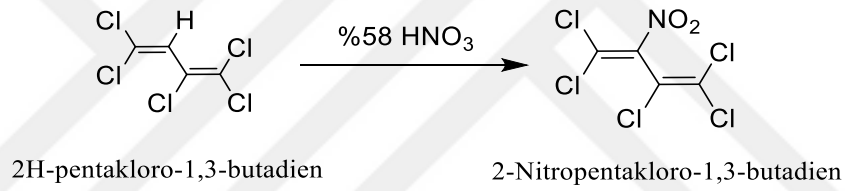
26.3g 1,1,3,3,4,4-hekzakloro-1-buten'e; 50 ml etanol içindeki 5-6g KOH çözeltisi damla damla yavaş yavaş ilave edilir ve reaksiyon 5-6 saat boyunca karıştırılır. Çöken tuzu süzülerek ayırdıktan sonra, süzülen madde su ve kloroform ile ekstrakte edilir ve CaCl₂ organik fazın kurutulması için ilave edilir. Ardından kloroform, rotavaporda buharlaştırılır geri kalan sıvıya vakum destilasyonu uygulanır ve 2H-pentakloro-1,3-butadien,% 65'lik bir verimle elde edilir. [120]



2.7.19 (2-Nitropentaklor-1,3-butadien)

22.7 g 2H-Pentaklor-1,3-Butadien tartılıp iki boyunlu bir balona alınır. Üzerine 50 ml %58'lik HNO₃ (90°C'lik bir banyoda) yarım saat damla damla ilave edilir. Reaksiyon 12 saat geri soğutucu altında ısıtılır. Saf su ve eter ilavesi ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz %3'lük KOH ile yıkanır. Organik faz tekrar su ile yıkanarak NaSO₄ ile kurutulur. Çözücü rotavaporda uzaklaştırılır ve vakum destilasyonu ile 2-Nitro- Pentaklor-1,3-Butadien saf olarak elde edilir.

[121]

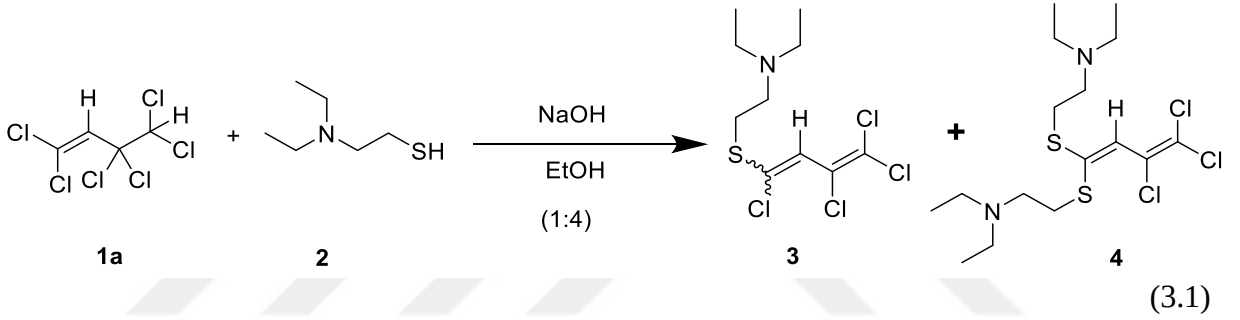


3. MALZEME VE YÖNTEM

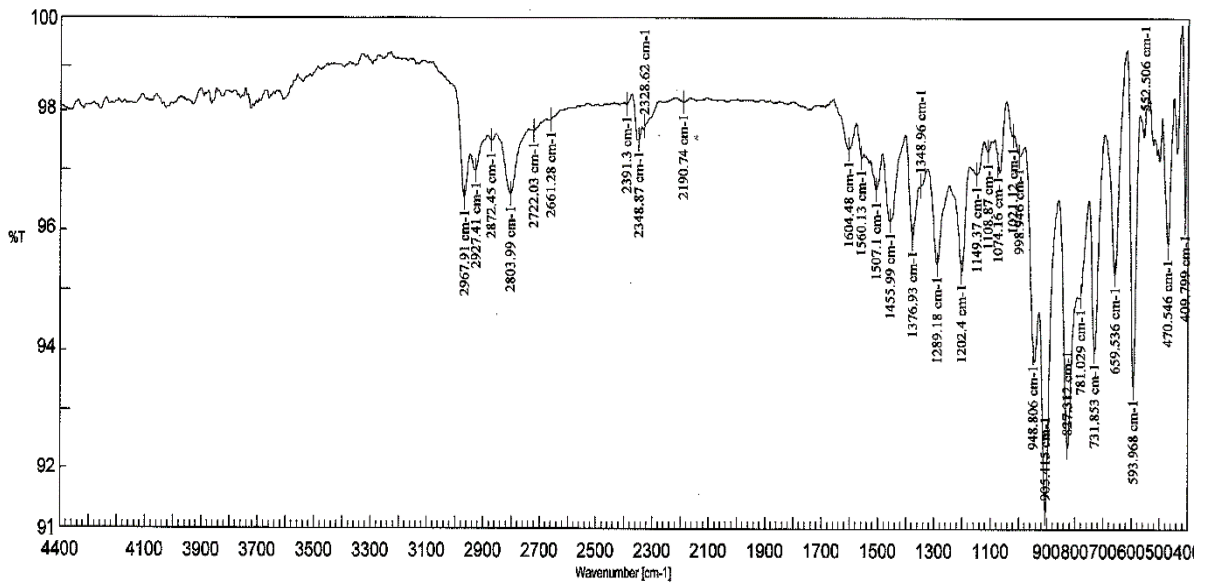
3.1 1,1,3,3,4,4-HEKSAKLOR-1-BUTEN'İN TİYOLLER VE AMİNLER İLE REAKSİYONLARI

3.1.1 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten(1a) ile 2-dietilaminoetantiyol'ün (2) reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (1a) etil alkol ve sodyum hidroksit varlığında 2-Dietilaminoetantiyol (2) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (3) ve (4) bileşikler elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

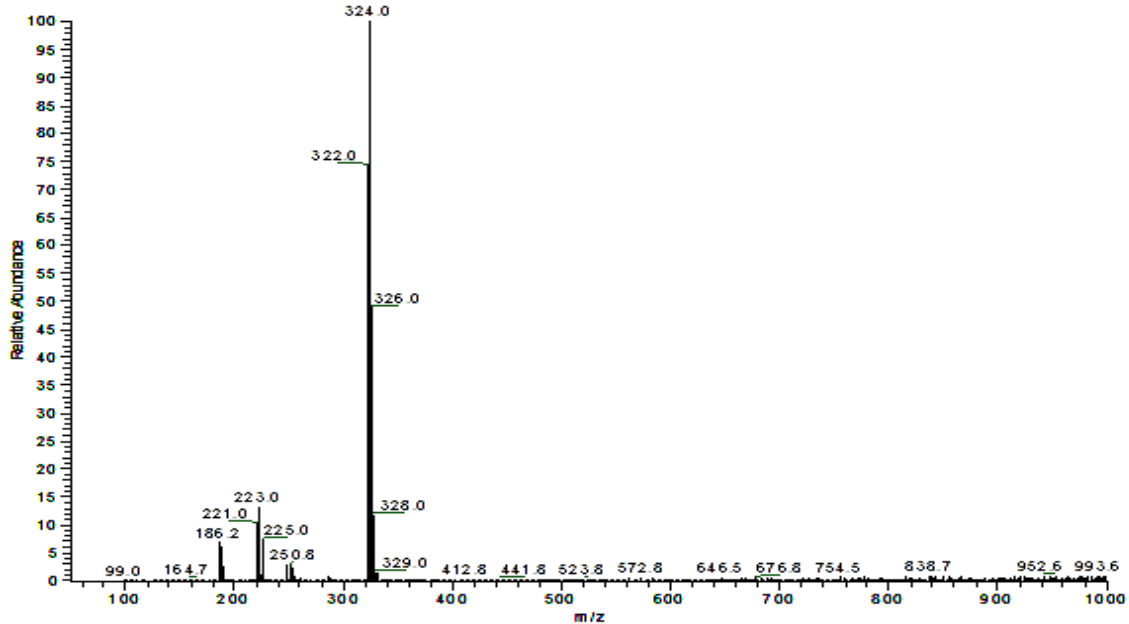


3 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2872, 2927, 2967 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıda bulunan (C=C) bağlarına ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



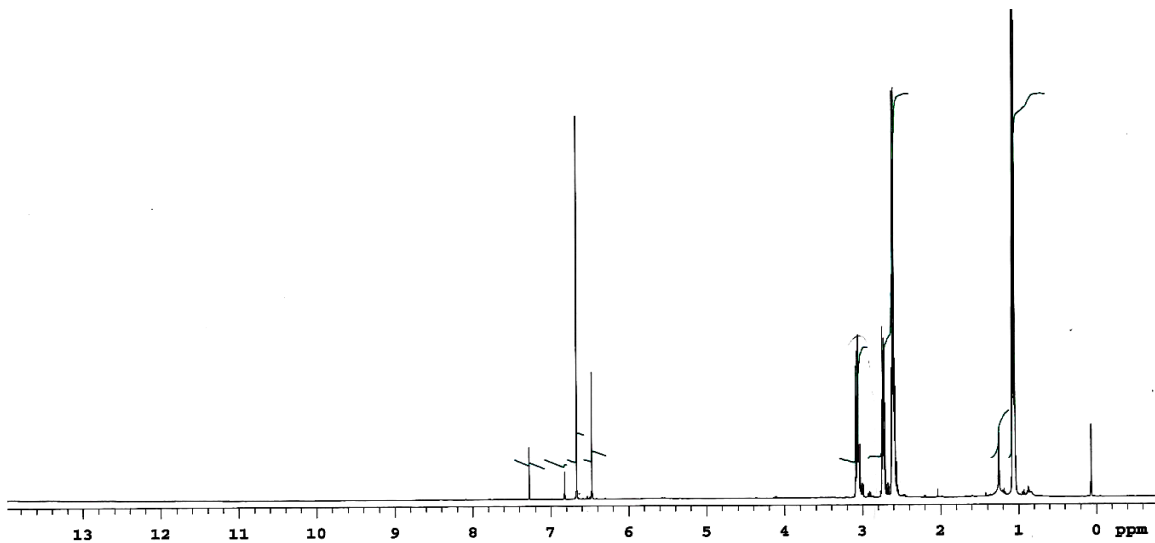
Şekil 3.1: 3 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü $C_{10}H_{15}Cl_4NS$ ($M_A = 323.10$ g/mol) olan **3** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **3** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 324 [M+H]^+$ olarak belirlendi.



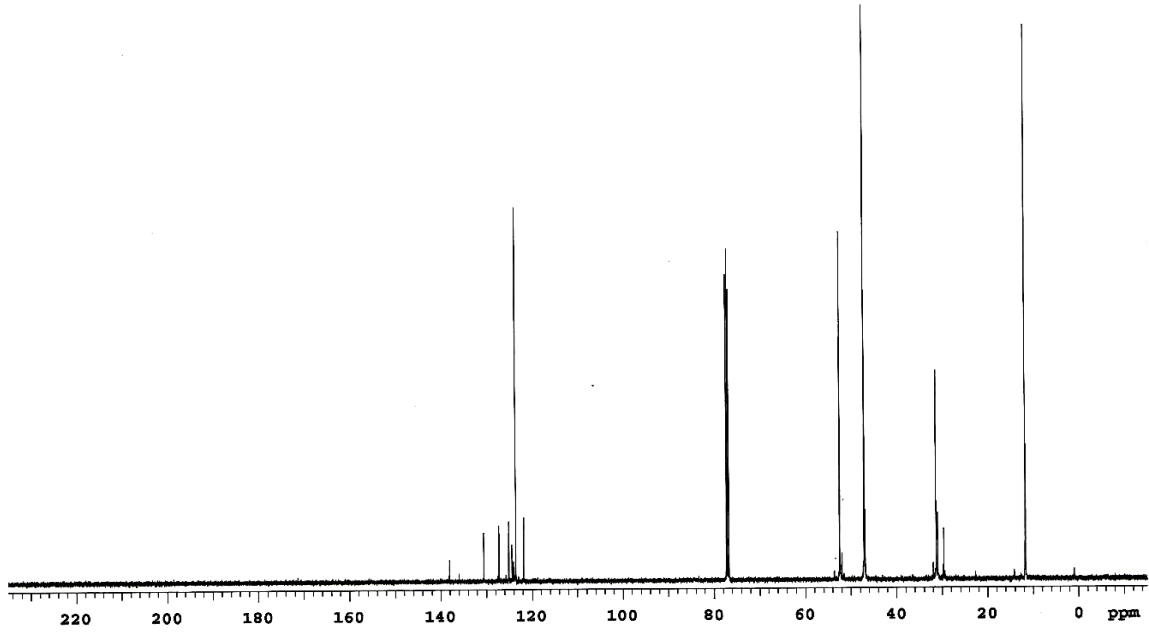
Şekil 3.2: **3** Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu

3 bileşiğinin ^1H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; $(-CH_3)$ protonları $\delta = 1.10$ - 1.30 ppm'de multiplet, $(-CH_3)$ 'e yakın 4 adet (CH_2) protonları $\delta = 2.54$ - 2.66 ppm'de multiplet, 2 adet $(-S-CH_2)$ protonları $\delta = 2.70$ - 2.76 ppm'de multiplet, 2 adet $(-N-CH_2)$ protonları $\delta = 2.80$ - 3.09 ppm'de multiplet, vinil protonu ise $\delta = 6.63$ ppm'de singlet olarak gözlemlendi.



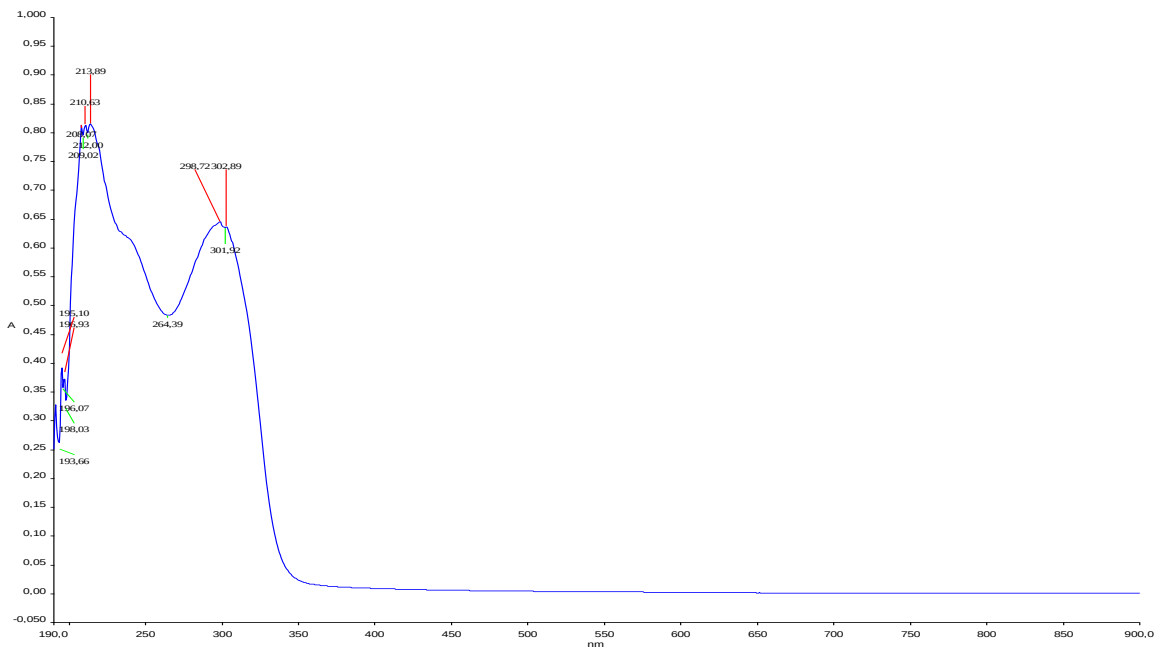
Şekil 3.3: **3** Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$)

3 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{CH}_3$) grubuna ait karbonlar $\delta = 11.73, 11.30$ ppm'de, ($-\text{S}-\text{CH}_2-$) grubuna ait karbon $\delta = 31.94$ ppm'de, ($-\text{N}-\text{CH}_2$) grubuna ait karbonlar $\delta = 46.88, 52.46$ ppm'de, butadien karbonları ise $\delta = 120.58, 121.80, 124.06, 138.12$ ppm'de görüldü.



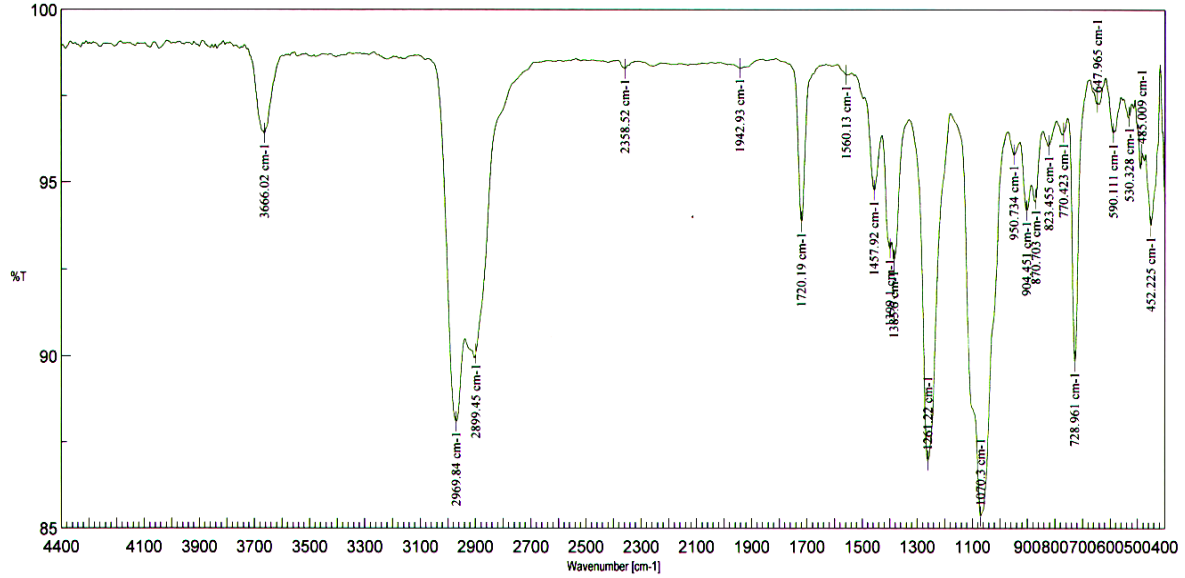
Şekil 3.4: **3** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

3 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite $\lambda(\log \epsilon) = 302.89$ (3.46), 298.72 (3.46), 213.89 (3.56) nm olarak hesaplandı.



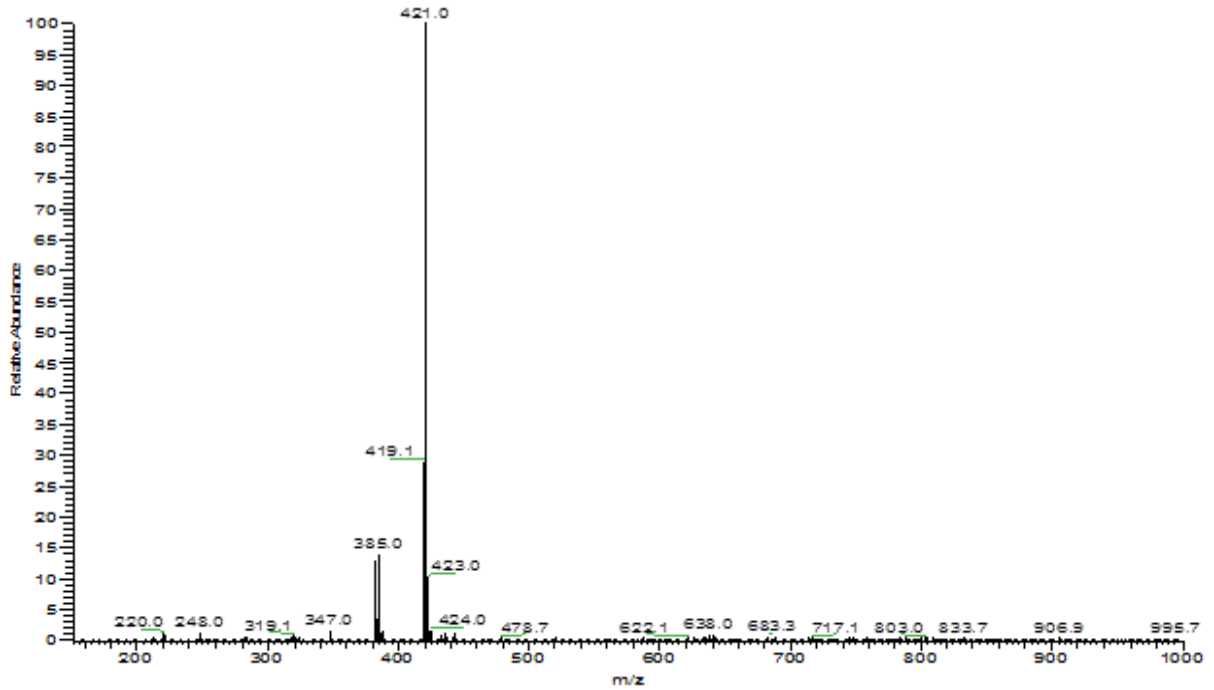
Şekil 3.5: **3** Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

4 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2899, 2969 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) bağına ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



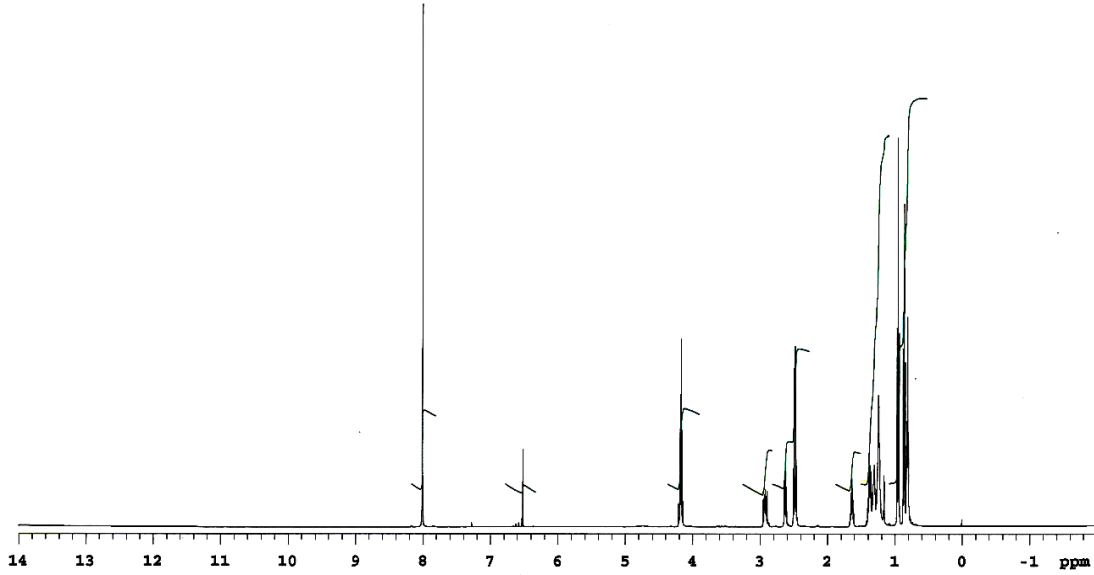
Şekil 3.6: **4** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}_2$ ($M_A = 419.89 \text{ g/mol}$) olan **4** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **4** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; $\text{MS}^+[\text{ESI}]$: $m/z = 421 [\text{M}+\text{H}]^+$ olarak belirlendi.



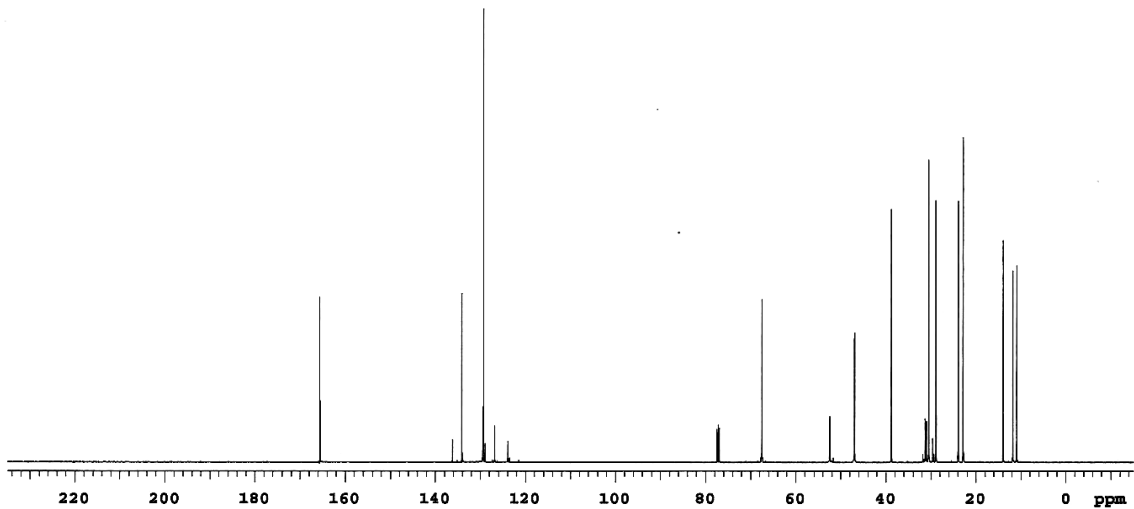
Şekil 3.7: **4** Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu

4 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $(-\text{CH}_3)$ protonları $\delta = 0.85\text{-}1.72$ ppm'de multiplet, $(-\text{CH}_3)$ 'e yakın 8 adet (CH_2) protonları $\delta = 2.49\text{-}2.66$ ppm'de multiplet, 4 adet $(-\text{S}-\text{CH}_2)$ protonları $\delta = 2.93\text{-}3.01$ ppm'de multiplet, 4 adet $(-\text{N}-\text{CH}_2-)$ protonları $\delta = 4.19\text{-}4.27$ ppm'de multiplet, vinil protonu ise $\delta = 6.56$ ppm'de singlet olarak gözlemlendi.



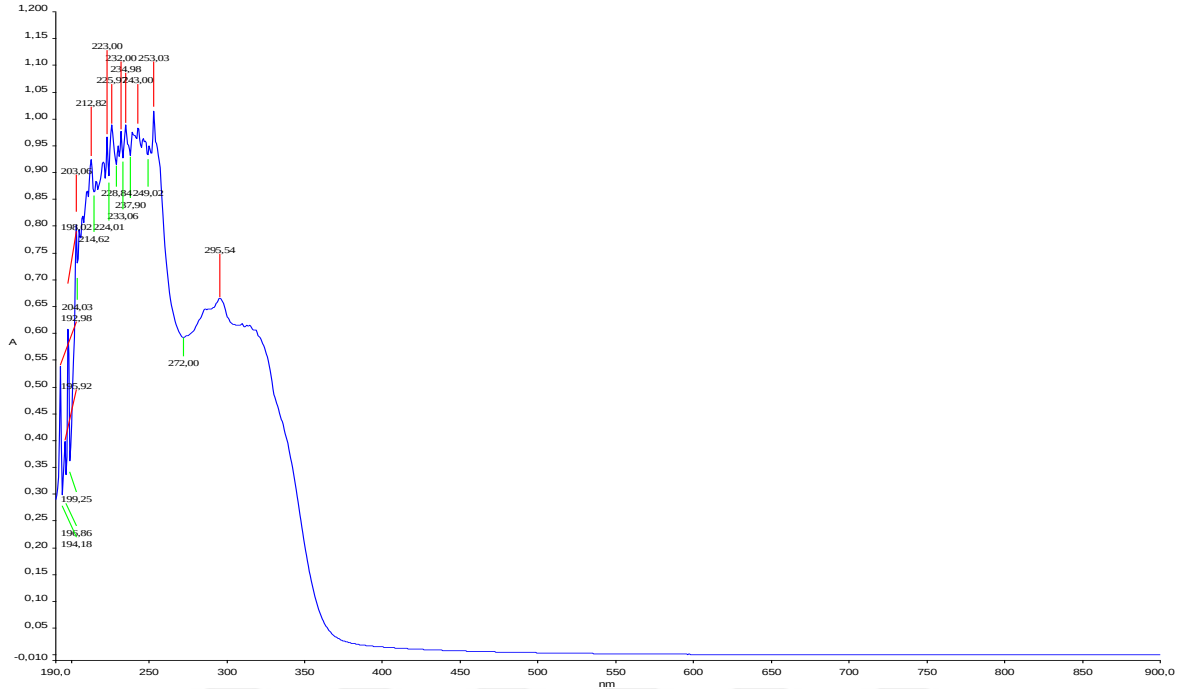
Şekil 3.8: 4 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

4 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $(-\text{CH}_3)$ grubuna ait karbonlar $\delta = 11.77, 11.82, 13.94, 14.02$ ppm'de, $(-\text{S}-\text{CH}_2-)$ grubuna ait karbonlar $\delta = 38.91, 38.96$ ppm'de, $(-\text{N}-\text{CH}_2-)$ grubuna ait karbonlar $\delta = 46.84, 47.02, 52.21, 52.53$ ppm'de, butadien karbonları ise $\delta = 128.93, 129.46, 134.12, 165.12$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.9: 4 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

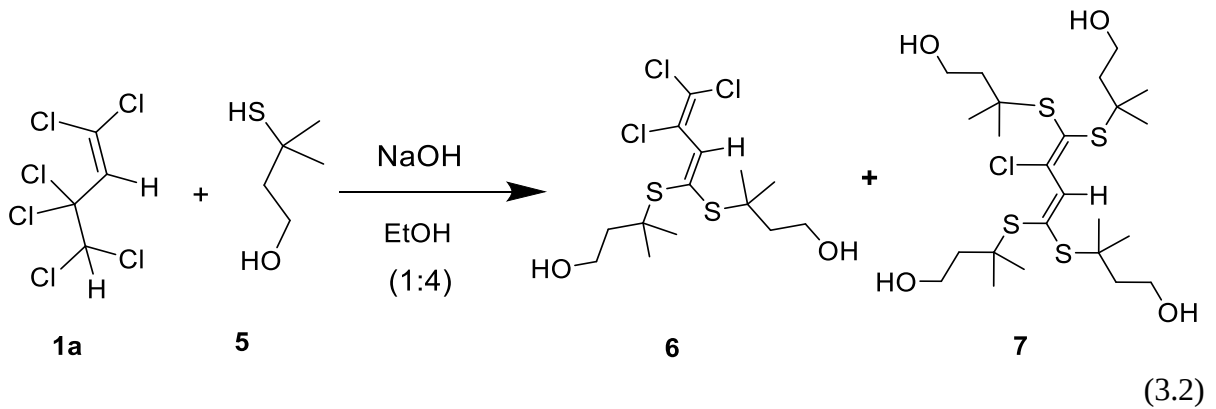
4 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite $\lambda(\log \epsilon) = 295.54$ (3.03), 253.03 (3.21), 314.9 (2.99) nm olarak hesaplandı.



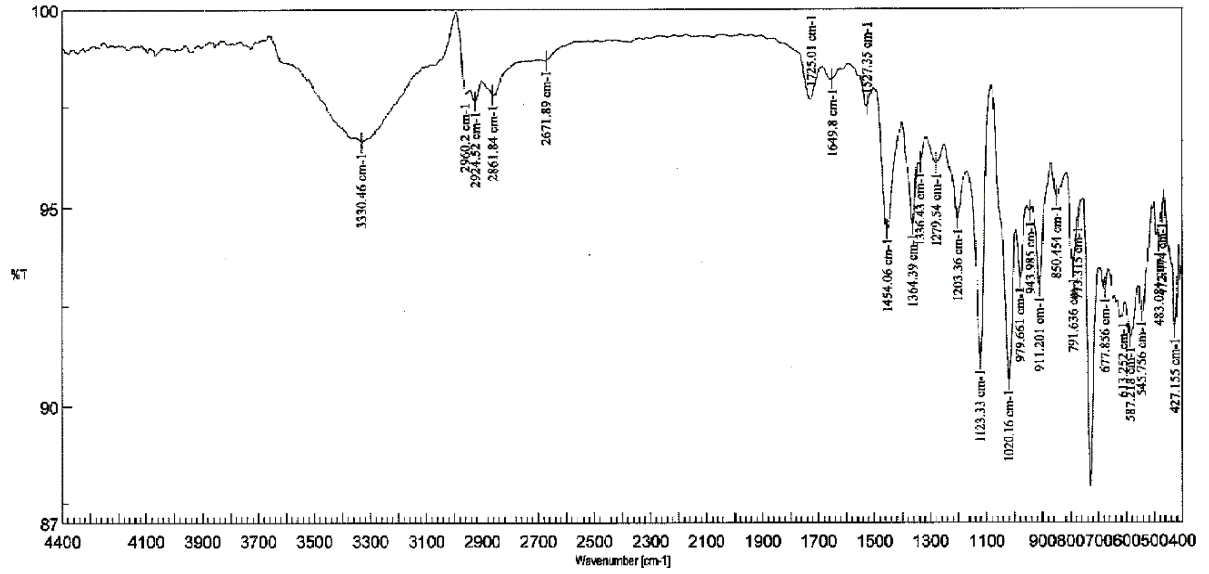
Şekil 3.10: 4 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

3.1.2 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten(1a) ile 3-merkapt-3-metilbutan-1-ol'ün (5) reaksiyonu (1:4):

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**), etil alkol ve sodyum hidroksit varlığında 3-merkapt-3-metilbutan-1-ol (5) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (**6**) ve (**7**) bileşikler elde edildi. Sentezlenen bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

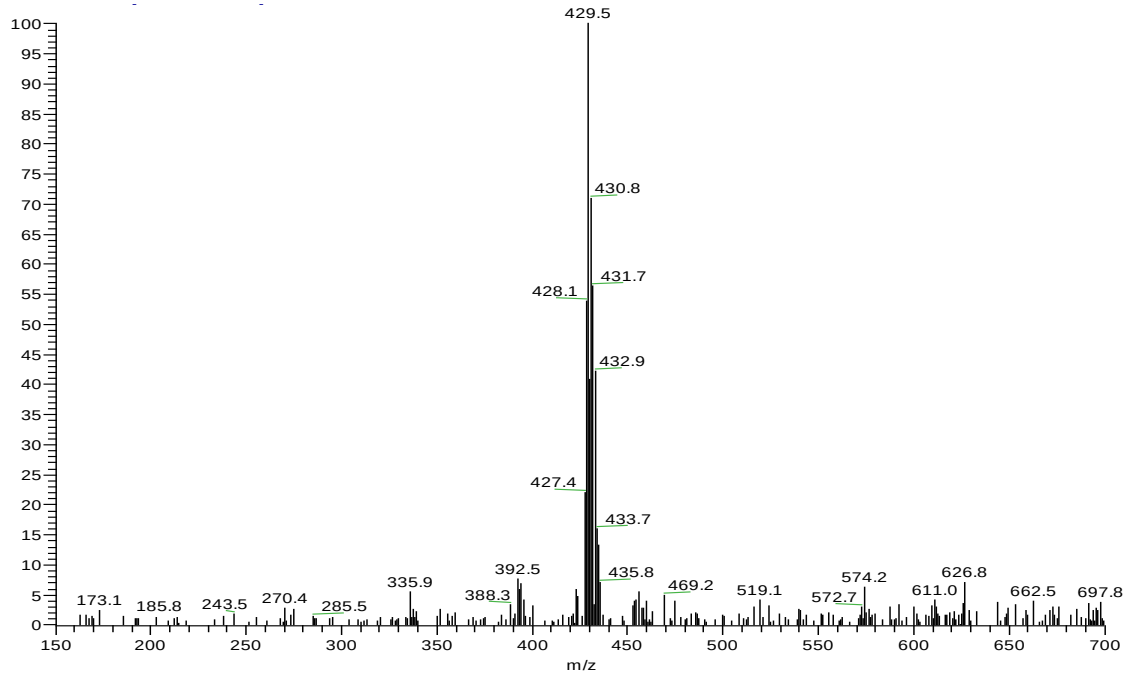


6 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2924, 2960, 2861 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1527 \text{ cm}^{-1}$ 'de, yapıdaki (OH) grubuna ait gerilme bandı $\nu = 3330 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



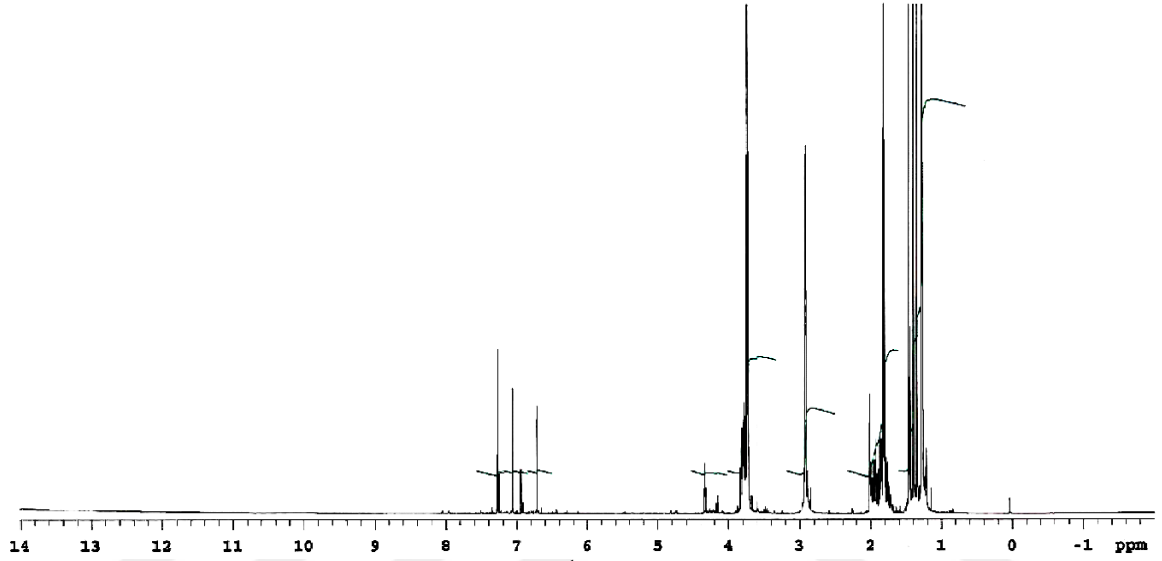
Şekil 3.11: **6** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{S}_2$ ($M_A = 393.81 \text{ g/mol}$) olan **6** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **6** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[ESI]: $m/z = 429 [\text{M}+\text{Cl}]^-$ olarak belirlendi.



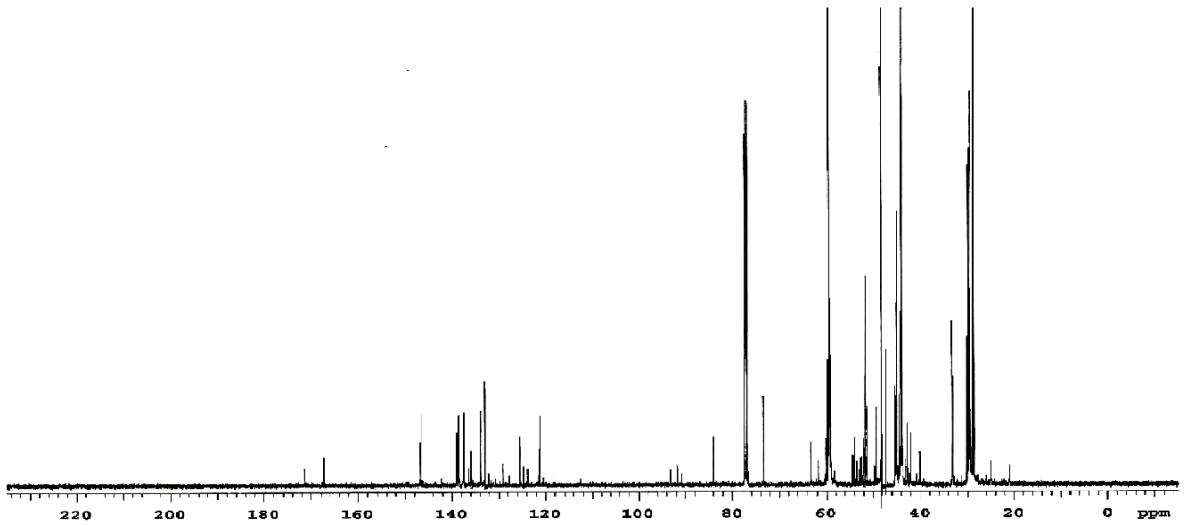
Şekil 3.12: **6** Bileşiğin MS (-ESI) spektrumu

6 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; 12 adet ($-\text{CH}_3$) grubuna ait hidrojenler $\delta = 1.15$ - 1.50 ppm'de multiplet, 4 adet (CH_2) grubuna ait hidrojenler $\delta = 1.65$ - 2.10 ppm'de multiplet, 4 adet (O-CH_2) grubuna ait protonlar $\delta = 3.60$ - 3.90 ppm'de multiplet, vinil grubunda bulunan proton $\delta = 6.75$ ppm'de singlet ve OH grubuna ait proton 2.95 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



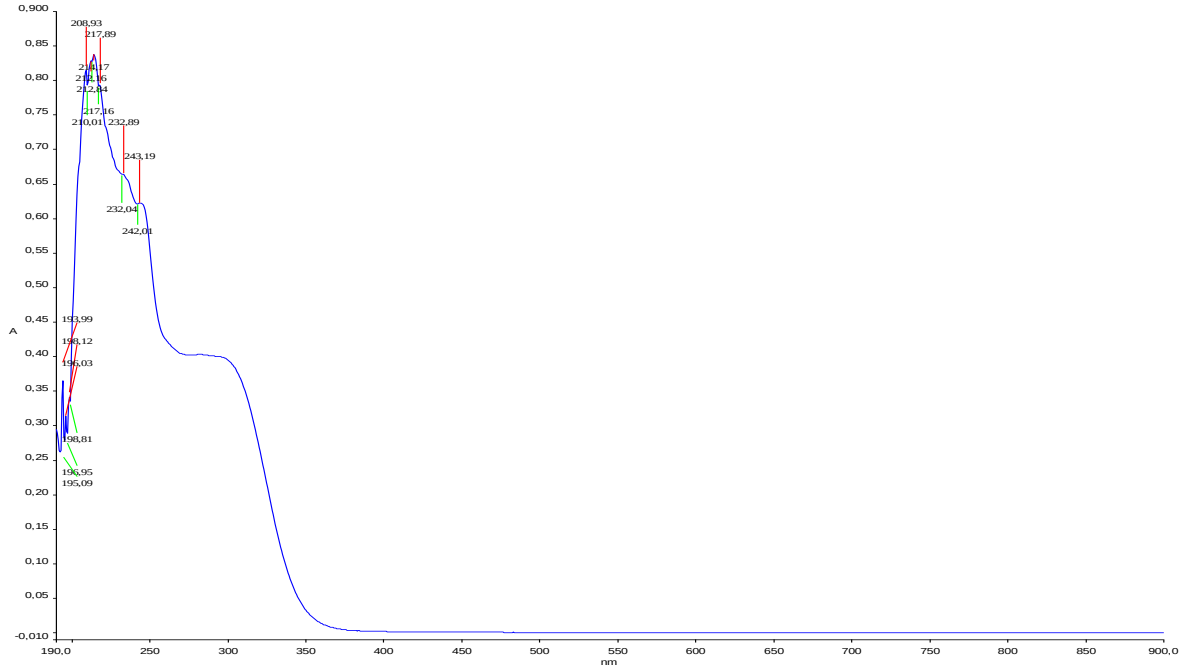
Şekil 3.13: **6** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

6 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{CH}_3$) grubuna ait karbonlar $\delta = 29.70$, 29.55 , 29.37 , 28.67 ppm'de, ($-\text{CH}_2-$) karbonları $\delta = 49.85$, 48.38 ppm'de, ($-\text{O-CH}_2-$) karbonları $\delta = 59.49$, 59.11 ppm'de, butadien karbonlar $\delta = 128.23$, 136.06 , 138.80 , 157.67 ppm'de gözlemlendi.



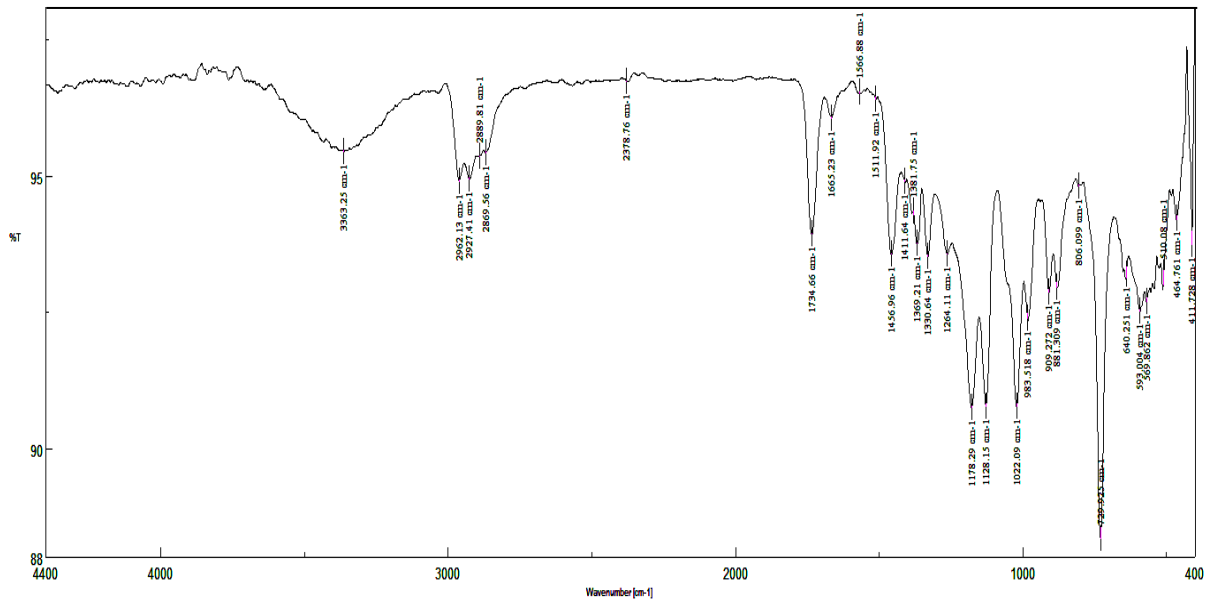
Şekil 3.14: **6** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

6 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 298.45 (2.83), 243.19 (3.02), 232.89 (3.05), 217.89 (3.13), 214.17 (3.15) nm olarak hesaplandı.



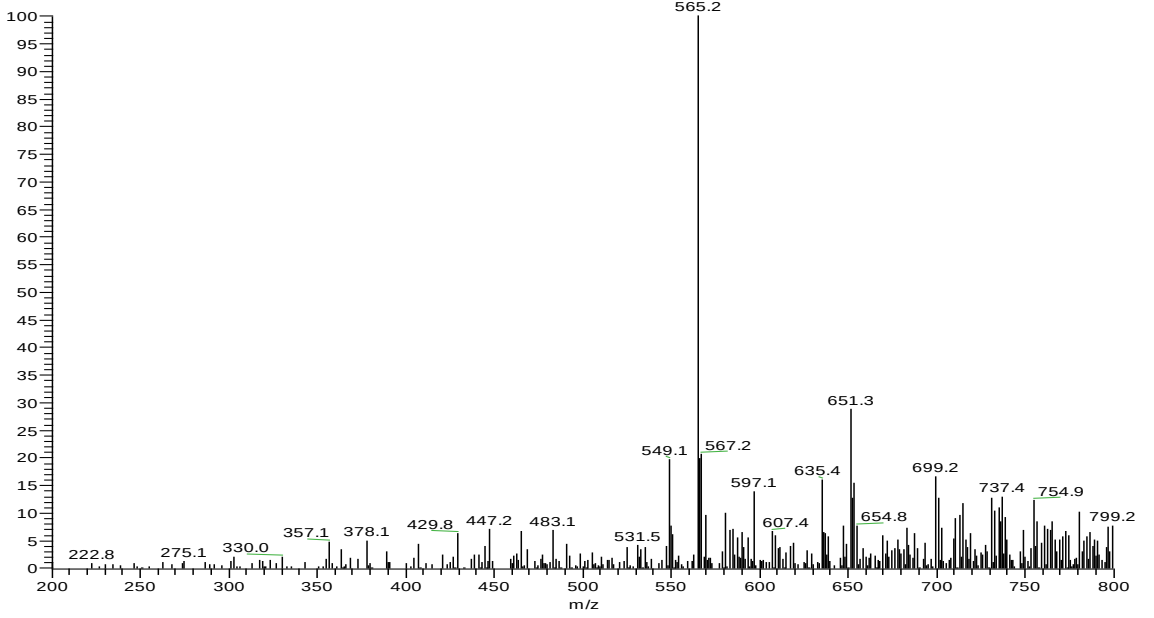
Şekil 3.15: 6 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

7 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan (C-H) gerilme bandı $\nu=2869$, 2889, 2927, 2962 cm^{-1} de, Yapıdaki (C=C) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1566 \text{ cm}^{-1}$ 'de, yapıdaki (OH) grubuna ait gerilme bandı $\nu= 3363 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



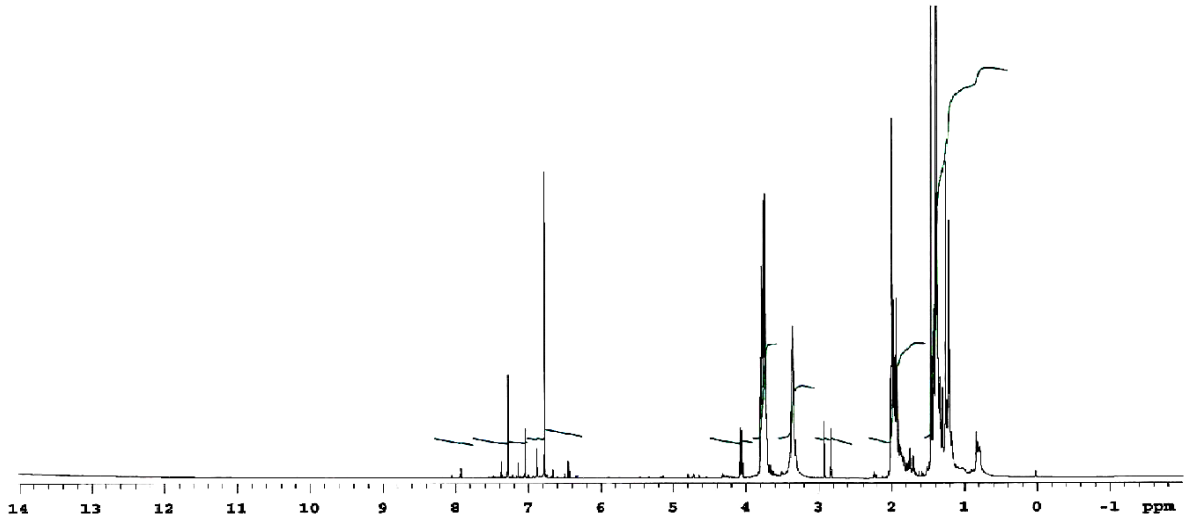
Şekil 3.16: 7 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $C_{23}H_{43}ClO_4S_4$ ($M_A = 561.19$ g/mol) olan 7 bileşiğinin ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre 7 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[ESI]: $m/z = 565 [M+4H]^+$ olarak belirlendi.



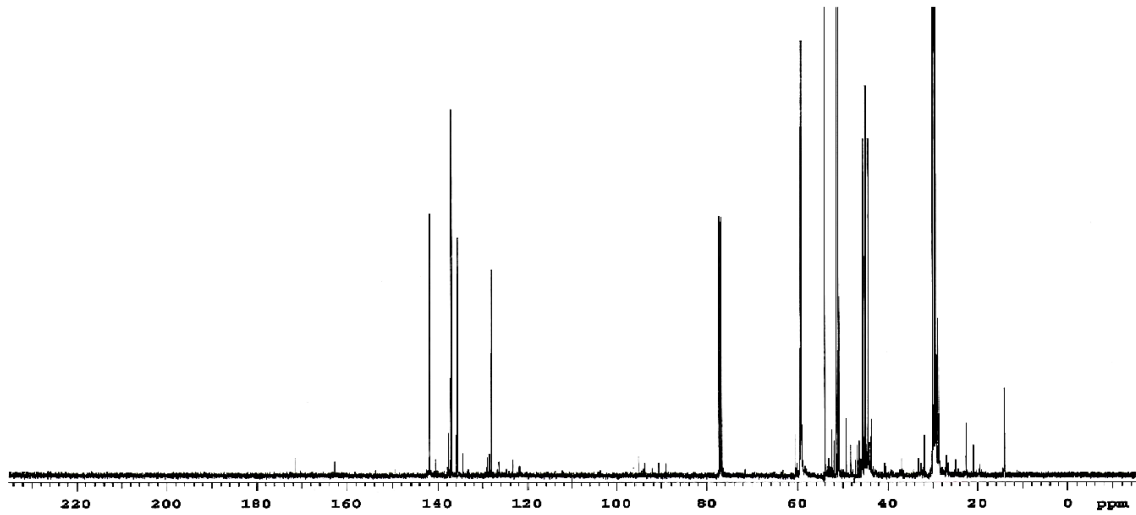
Şekil 3.17: 7 Bileşiğin MS (ESI) spektrumu

7 bileşiğinin ^1H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; 48 adet ($-CH_3$) grubuna ait hidrojenler $\delta = 0.84-1.45$ ppm'de multiplet, 16 adet ($-O-CH_2$) grubuna ait hidrojenler $\delta = 3.60-4.40$ ppm'de multiplet, 16 adet ($-CH_2$) grubuna ait hidrojenler $\delta = 1.93-2.01$ ppm'de multiplet, OH protonları 2.96 ppm'de singlet, vinil grubunda bulunan proton $\delta = 6.45$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



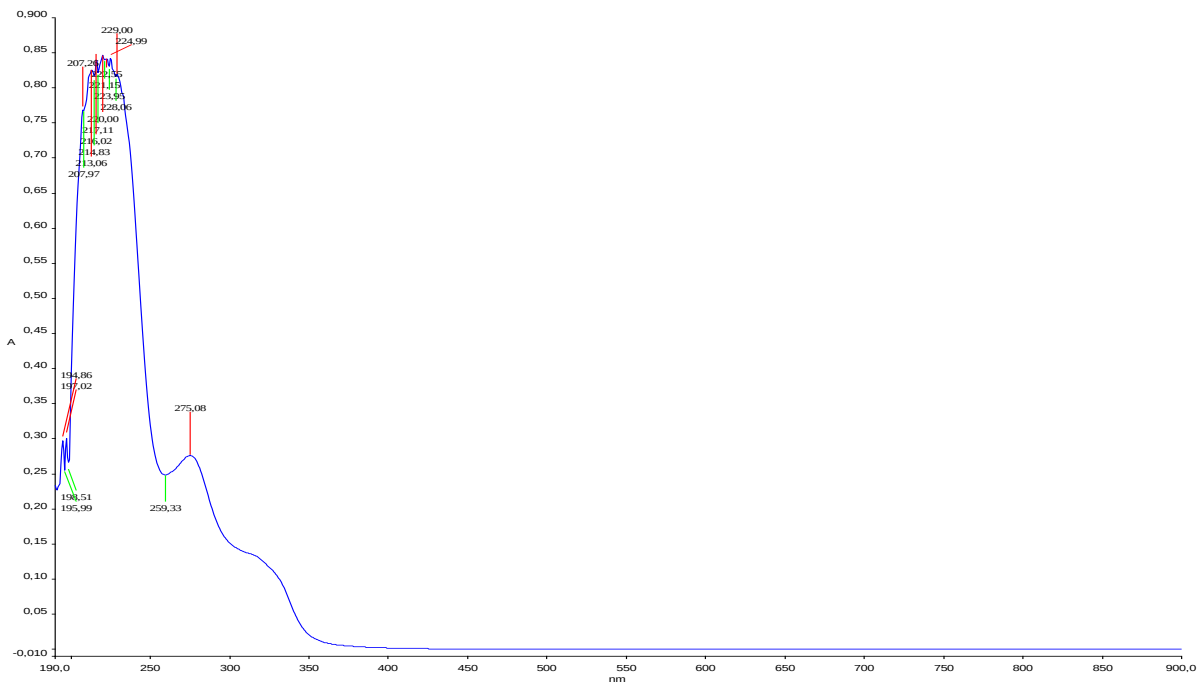
Şekil 3.18: 7 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$)

7 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{CH}_3$) grubuna ait karbonlar $\delta = 28.45, 29.63, 30.08, 31.86$, ppm'de, ($-\text{CH}_2-$)'lere ait karbonlar $\delta = 49.25, 50.97, 51.43, 54.01$ ppm'de, ($\text{O}-\text{CH}_2$) karbonları $\delta = 60.48, 60.16, 59.22, 58.40$ ppm'de, butadien karbonları $\delta = 128.23, 136.06, 138.80, 142.38$ ppm'de görüldü.



Şekil 3.19: 7 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

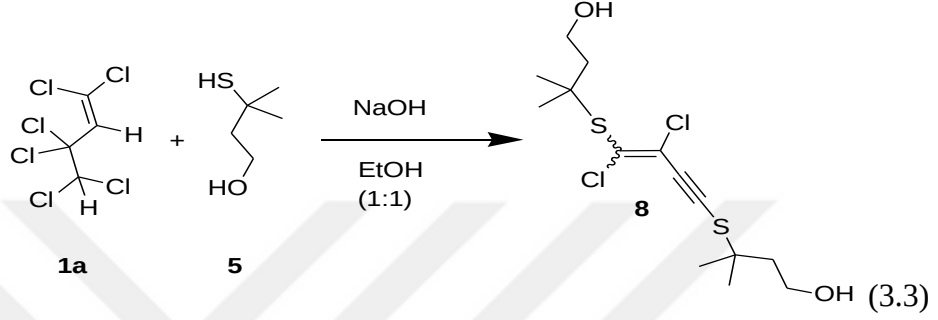
7 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteleri $\lambda(\log \epsilon) = 319.42$ (2.62), 275.08 (2.96), 229 (3.43), 224.99 (3.44) nm olarak hesaplandı.



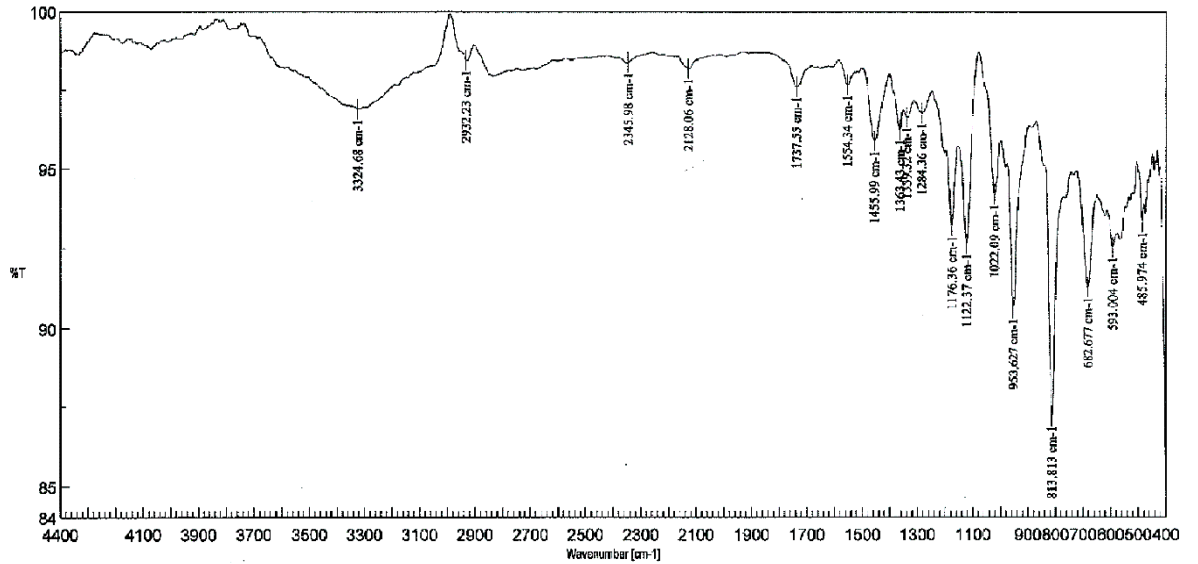
Şekil 3.20: 7 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

3.1.3 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile 3-merkpto-3-metilbutan-1-ol'un (5) reaksiyonu (1:1):

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (1a), etil alkol ve sodyum hidroksit varlığında 3-merkpto-3-metilbutan-1-ol (5) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (5) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

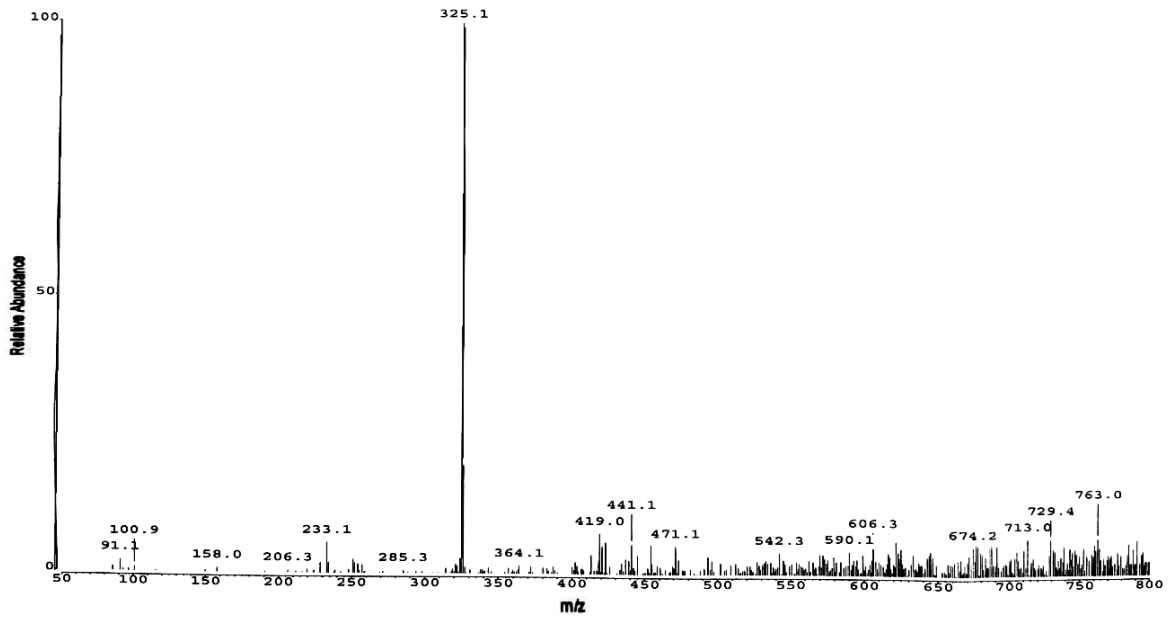


8 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2932 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki ($\text{C}\equiv\text{C}$)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 2128 \text{ cm}^{-1}$ 'de, yapıdaki (OH) grubuna ait gerilme bandı $\nu = 3324 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



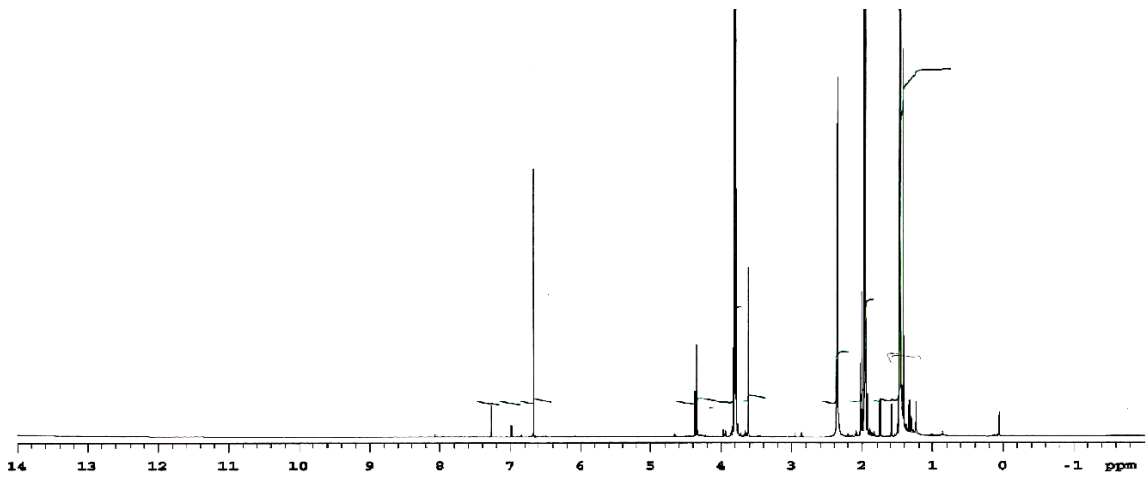
Şekil 3.21: **8** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}_2$ ($M_A = 357.35 \text{ g/mol}$) olan **8** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **8** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; $\text{MS}^+[\text{ESI}]$: $m/z = 325.1$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ olarak belirlendi.



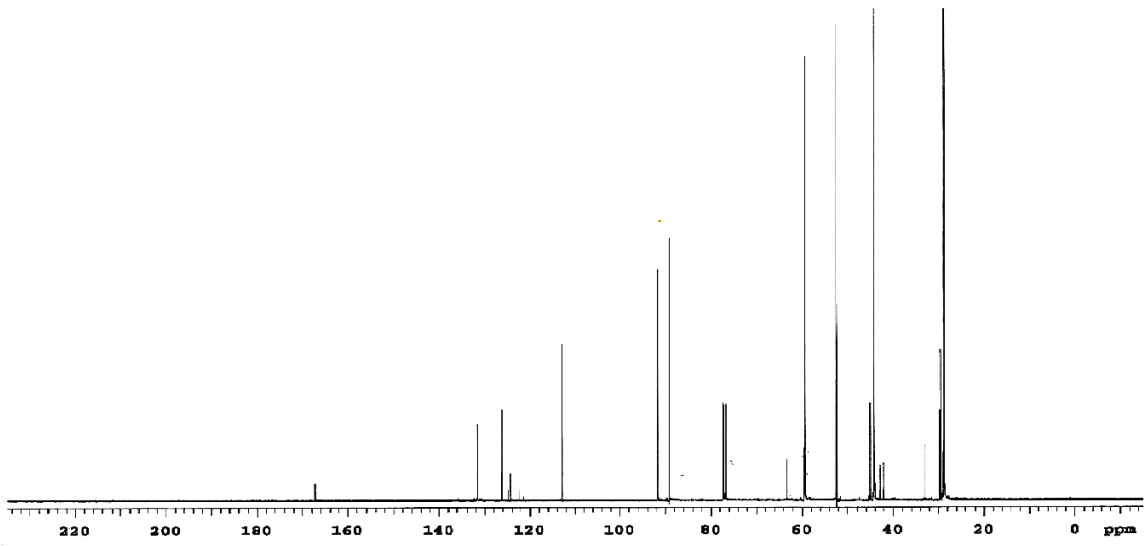
Şekil 3.22: 8 Bileşiğın MS (+ESI) spektrumu

8 bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; 12 adet (CH_3) grubuna ait protonlar $\delta = 1.40$ ppm’de singlet, 4 adet ($-\text{CH}_2$) grubuna ait protonlar $\delta = 1.9\text{-}2.10$ ppm’de multiplet, 4 adet ($-\text{O}-\text{CH}_2$) grubuna ait protonlar $\delta = 3.60\text{-}3.85$ ppm’de multiplet, ($-\text{OH}$) ait hidrojenler $\delta = 2.35$ ppm’de singlet olarak gözlenmiştir.



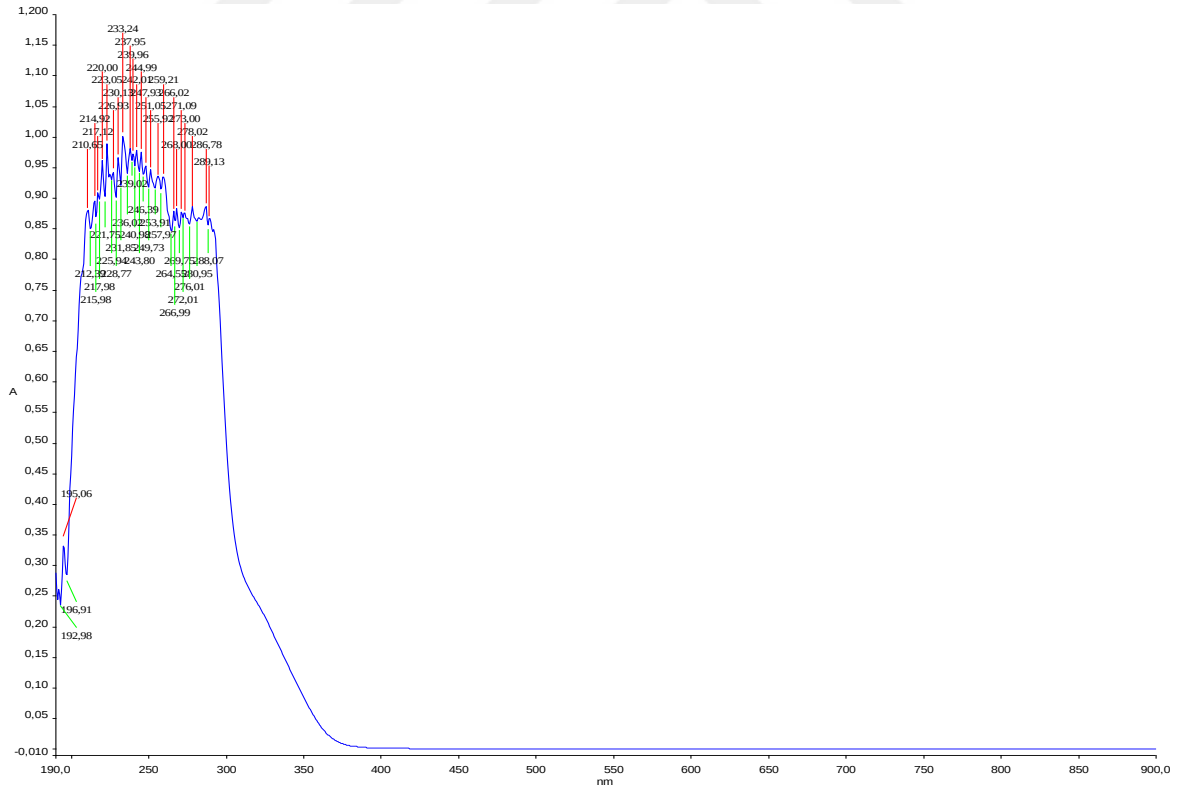
Şekil 3.23: 8 Bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

8 bileşiğının $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{CH}_3$) grubuna ait karbonlar $\delta = 28.85$, 29.23, 29.75, 29.89 ppm’de, ($-\text{CH}_2$ -)’leri ait karbonlar $\delta = 44.23$, 44.43 ppm’de, $\text{C}\equiv\text{C}$ grubuna ait karbonlar $\delta = 89.12$, 91.32 ppm’de, ($-\text{C}=\text{C}$) grubuna ait karbonlar $\delta = 124.06$, 132.14 ppm’de gözlendi.



Şekil 3.24: 8 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

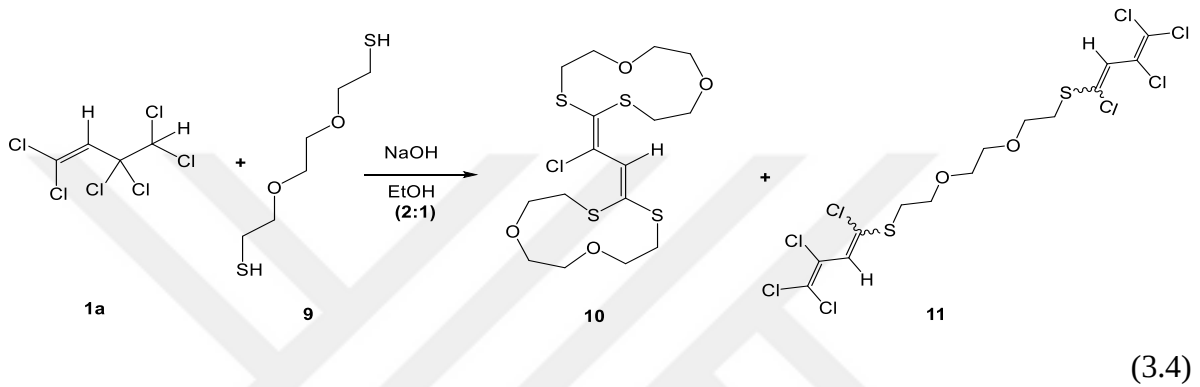
8 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 286.78 (3.32), 259.21 (3.34), 233.24 (3.38) nm olarak hesaplandı.



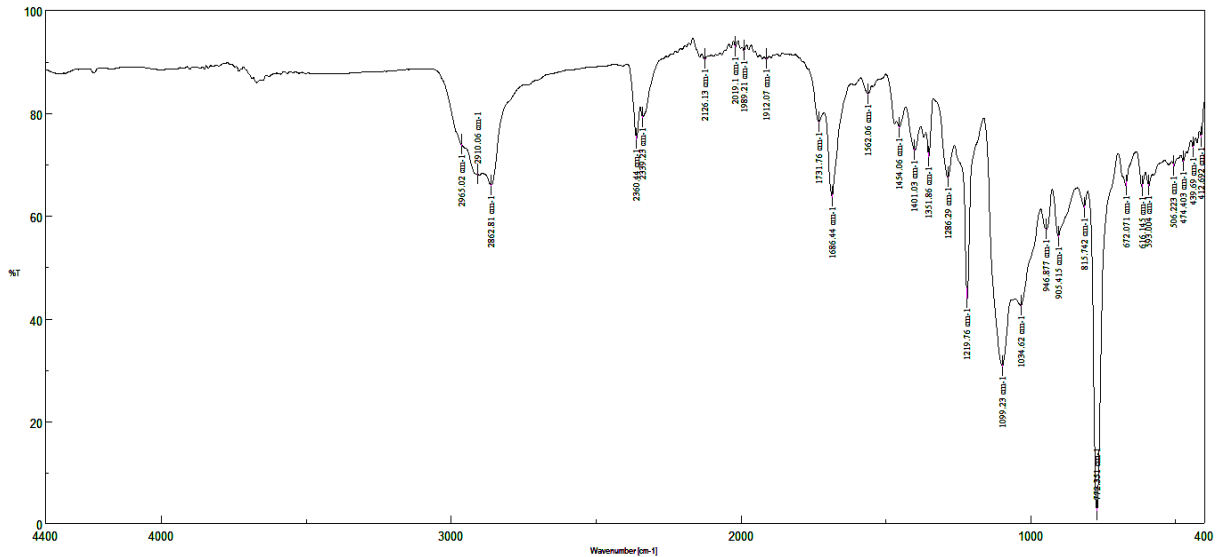
Şekil 3.25: 8 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

3.1.4 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-Buten (1a) ile 2,2'-(Etilenedioski) Dietantiyol'un (9) Reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (1a) etil alkol ve sodyum hidroksit varlığında 2,2'-(etilenedioksi) dietantiyol (9) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (10) ve (11) bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.



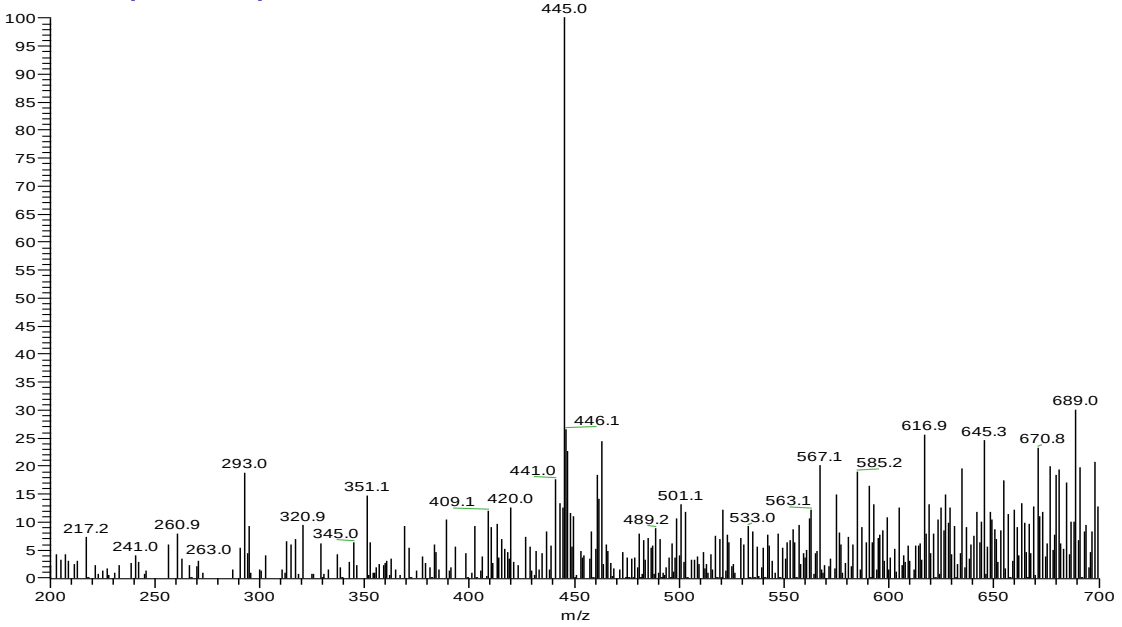
10 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2862, 2910, 2965, \text{cm}^{-1}$ de, (C=C)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1562 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



Şekil 3.26: **10** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

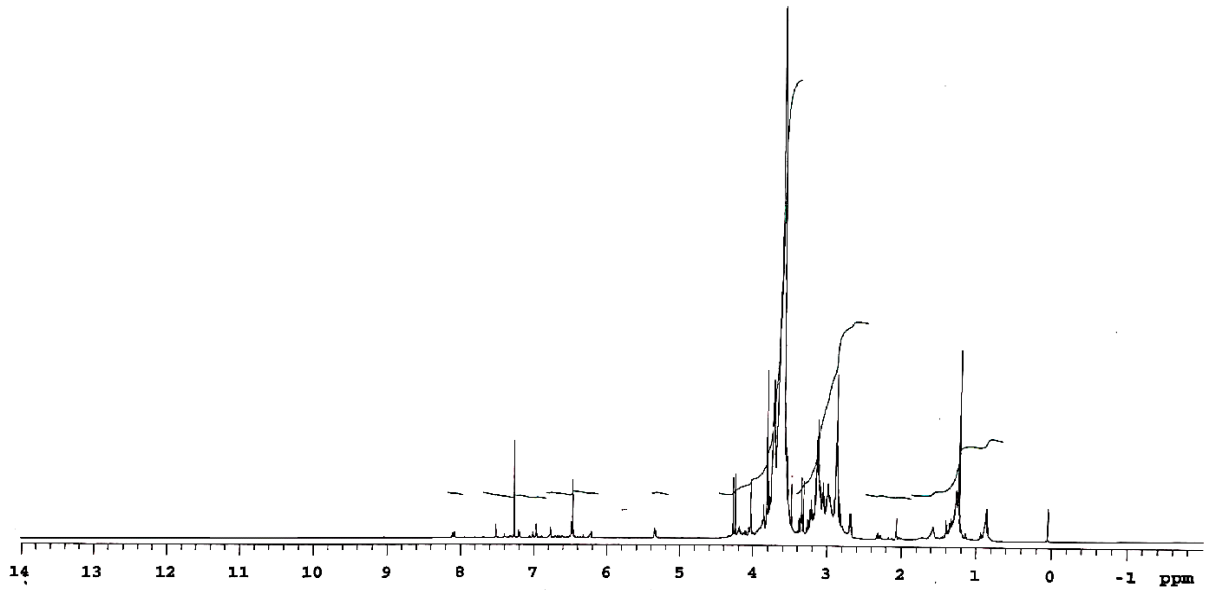
Molekül formülü: $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ClO}_4\text{S}_4$ ($M_A = 445.06 \text{ g/mol}$) olan **10** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **10**

bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 445.0$ $[M+H]^+$ olarak belirlendi.



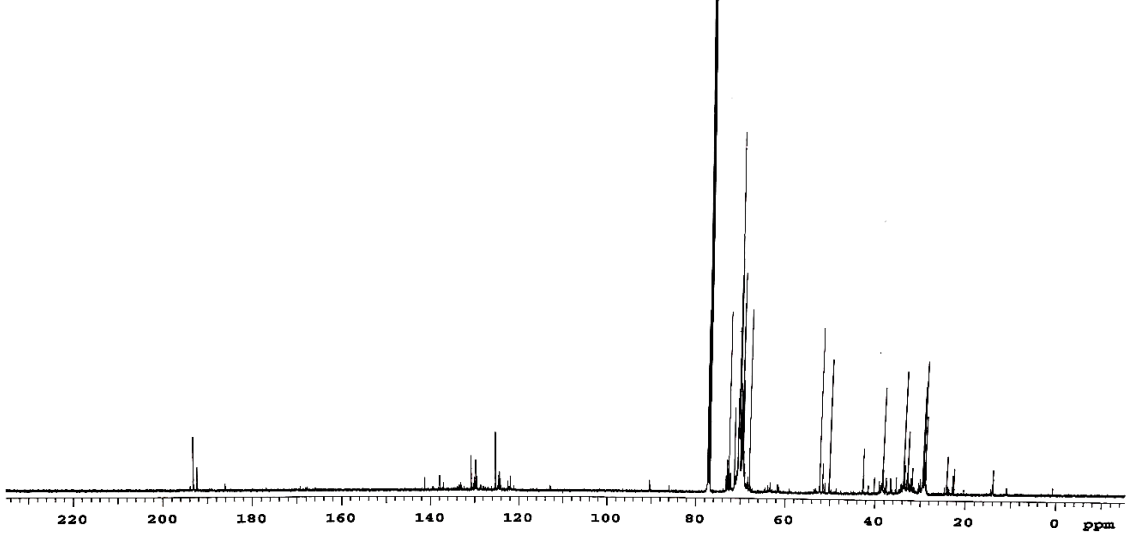
Şekil 3.27: 10 Bileşiğın MS (+ESI) spektrumu

10 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; 8 adet (S-CH_2) grubuna ait hidrojenler $\delta = 2.70\text{-}3.37$ ppm'de multiplet, 16 adet (O-CH_2) grubuna ait hidrojenler $\delta = 3.50\text{-}4.30$ ppm'de multiplet, vinil grubunda bulunan proton $\delta = 6.43$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



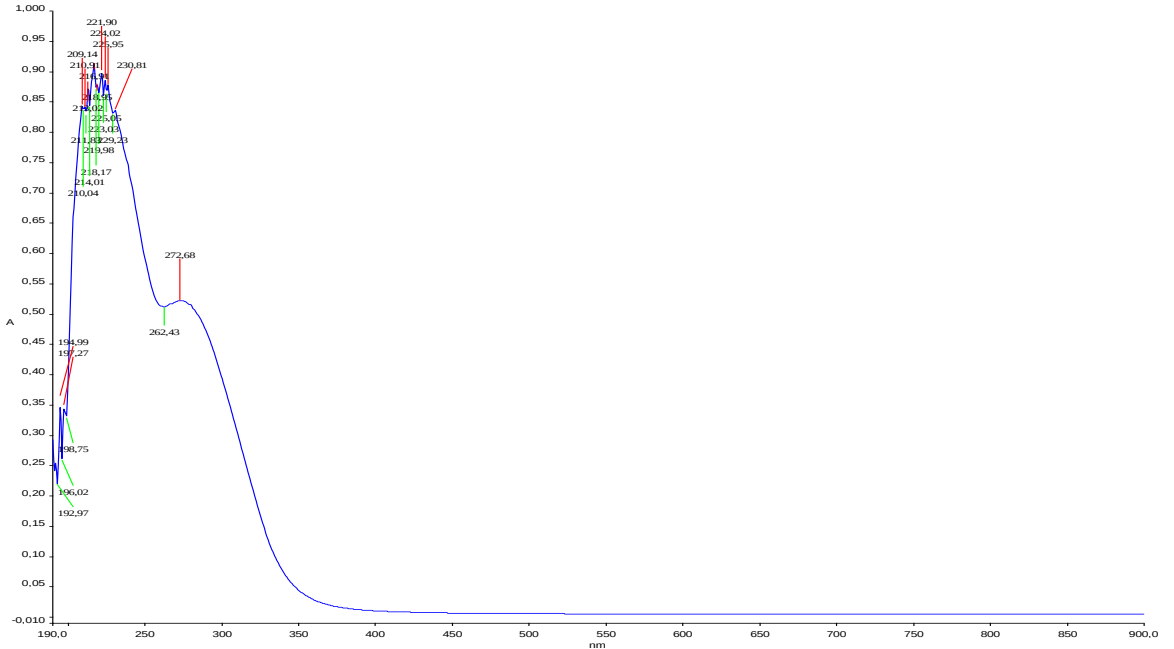
Şekil 3.28: 10 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

10 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $(-\text{S}-\text{CH}_2)$ 'leri ait karbonlar $\delta = 29.50, 34.31$ ppm'de, $(\text{O}-\text{CH}_2)$ 'leri ait karbonlar $\delta = 50.17, 52.20, 68.31, 69.43, 70.35, 71.14, 72.07, 73.55$ ppm'de, butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 124.09, 125.11, 129.83, 142.16$ ppm'de görüldü.



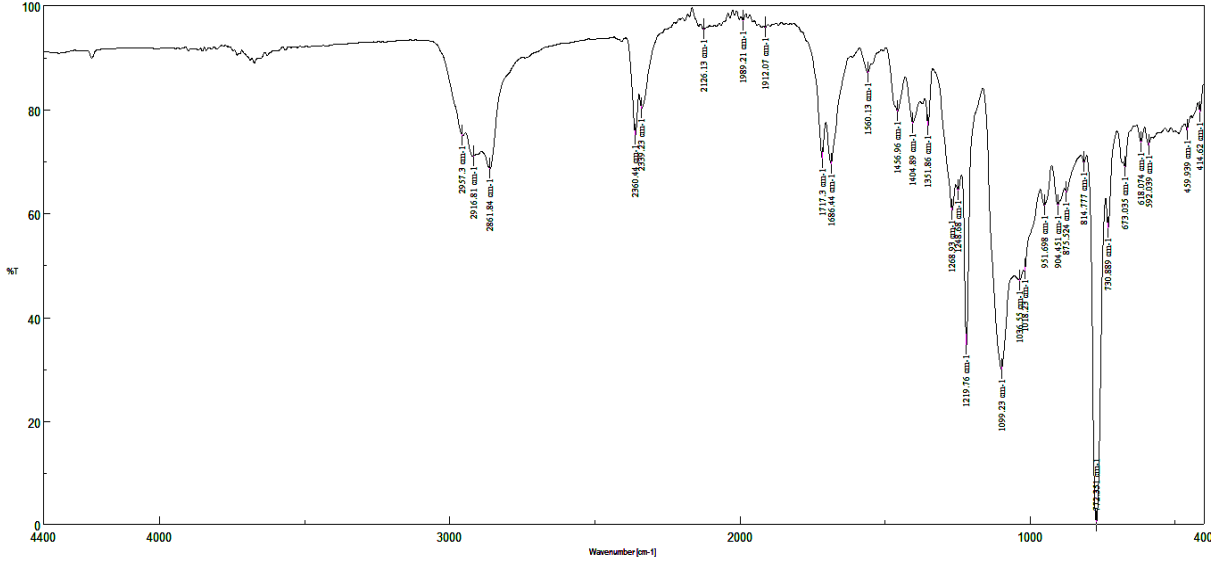
Şekil 3.29: **10** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

10 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite $\lambda (\log \epsilon) = 272.68$ (3.21), 230.81 (3.41), 221.9 (3.45), 216.91 (3.45) nm olarak hesaplandı.



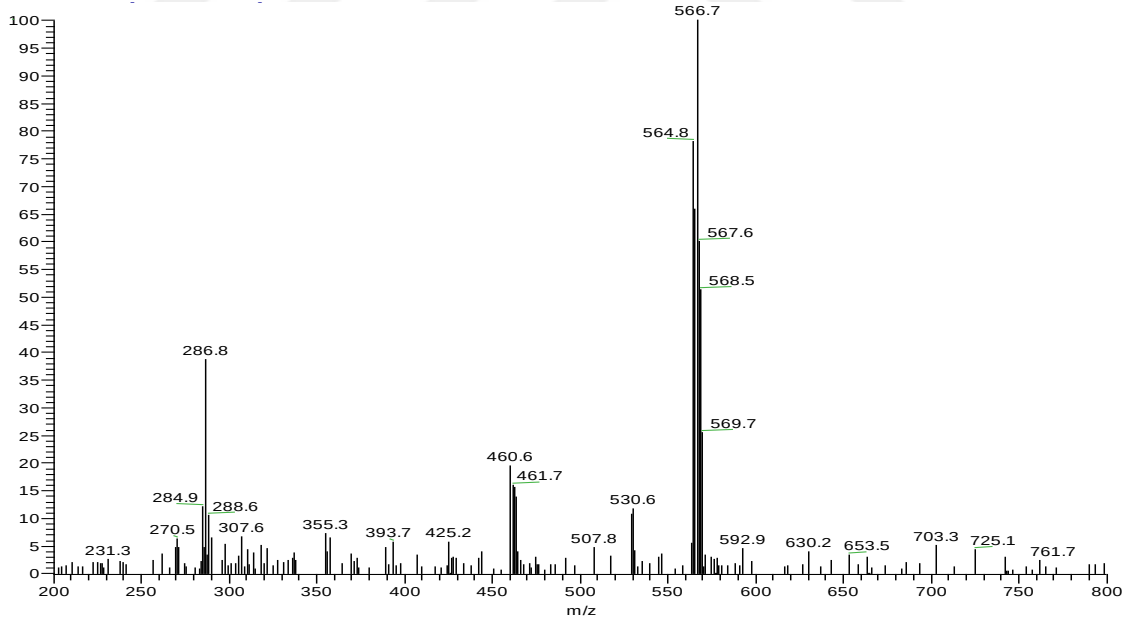
Şekil 3.30: **10** Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

11 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $(\text{C}-\text{H})$ bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2861, 2916, 2957 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki $(\text{C}=\text{C})$ ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



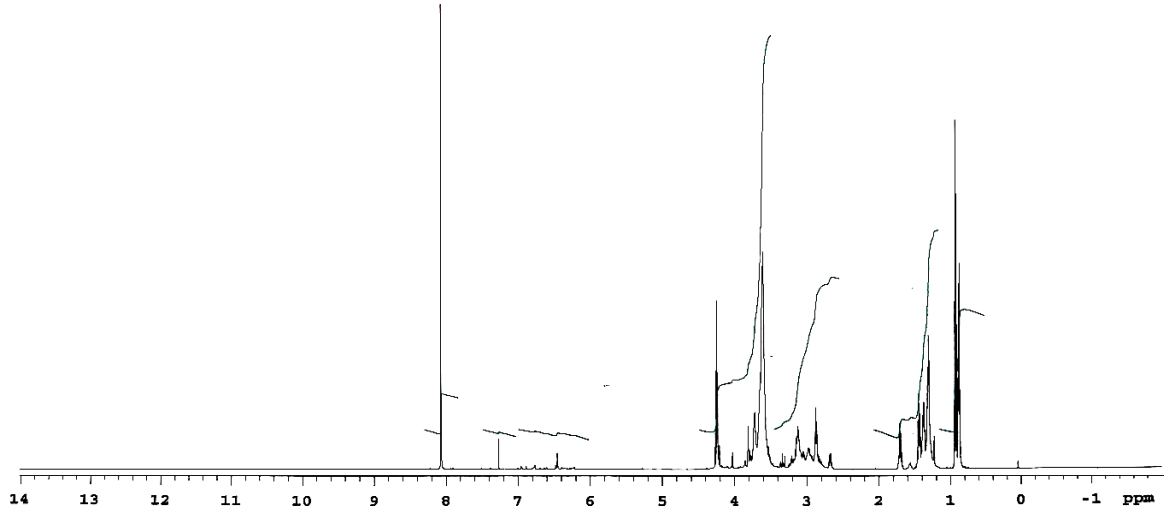
Şekil 3.31: 11 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $C_{14}H_{14}Cl_8O_2S_2$ ($M_A = 561.98$ g/mol) olan **11** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **11** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 564.8$ $[M+3H]^+$ olarak belirlendi.



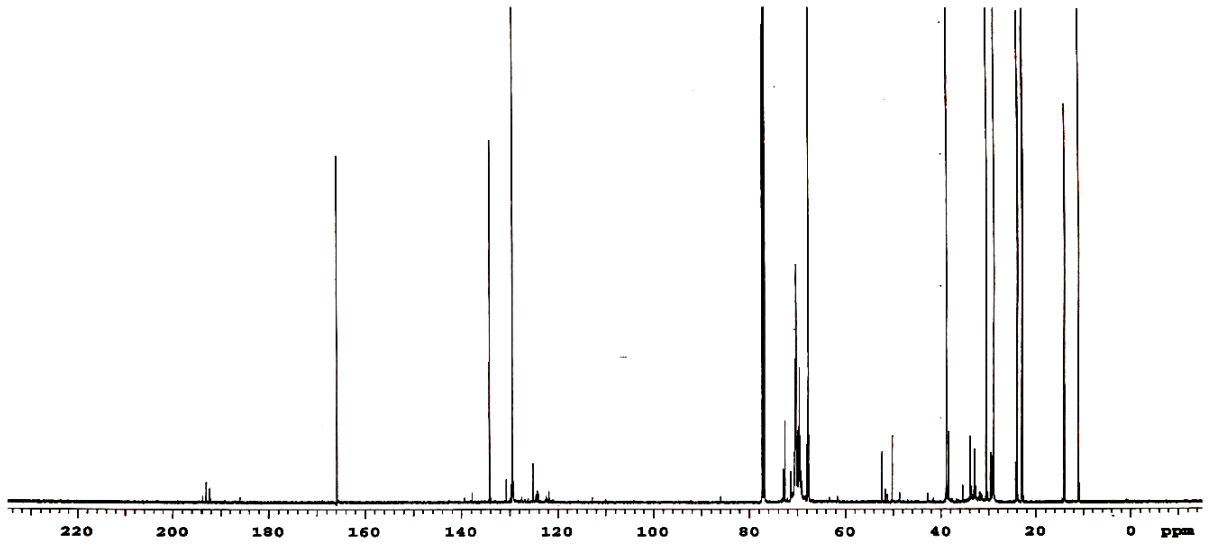
Şekil 3.32: 11 Bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu

11 bileşiğinin ^1H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; 4 adet (S- CH_2) grubuna ait hidrojenler $\delta = 2.60$ - 3.36 ppm'de multiplet, 8 adet (O- CH_2) grubuna ait hidrojenler $\delta = 3.50$ - 4.27 ppm'de multiplet, vinil grubunda bulunan proton $\delta = 6.42$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



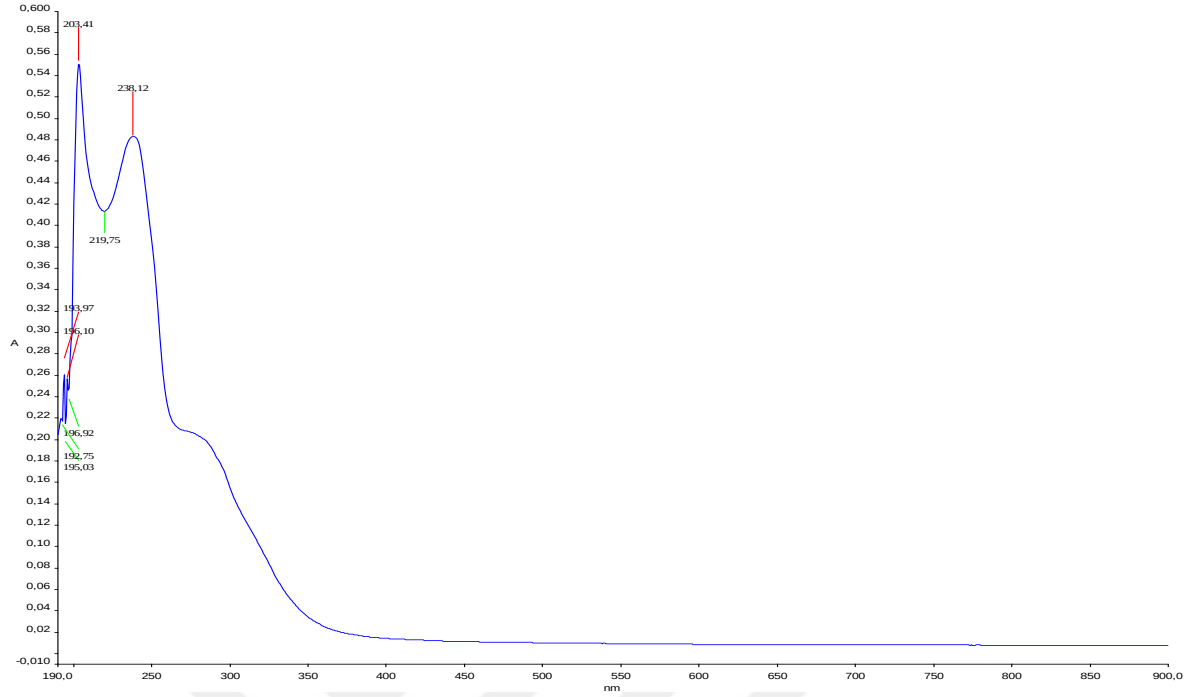
Şekil 3.33: 11 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

11 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; (-S-CH₂)'leri ait karbonlar $\delta = 38.87, 30.54$ ppm'de, (-O-CH₂)'leri ait karbonlar $\delta = 67.86, 69.40, 71.13, 72.94$ ppm'de, butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 125.10, 129.32, 134.07, 166.27$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.34: 11 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

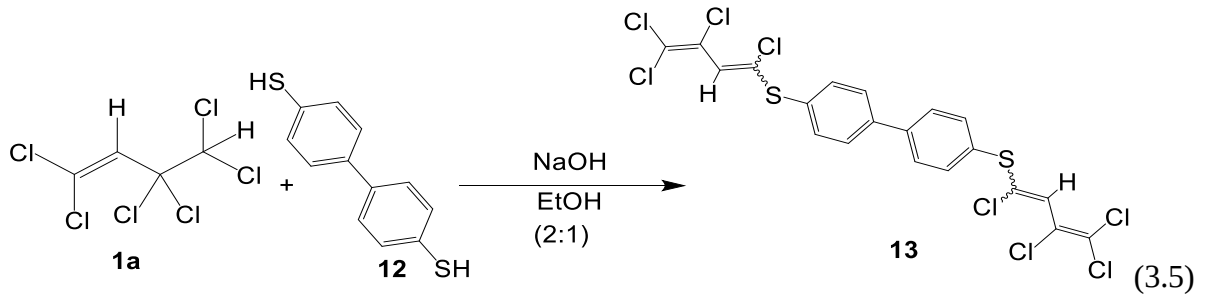
11 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 291.06 (2,98), 238.12 (3.291), 203.41 (3.35) nm olarak hesaplandı.



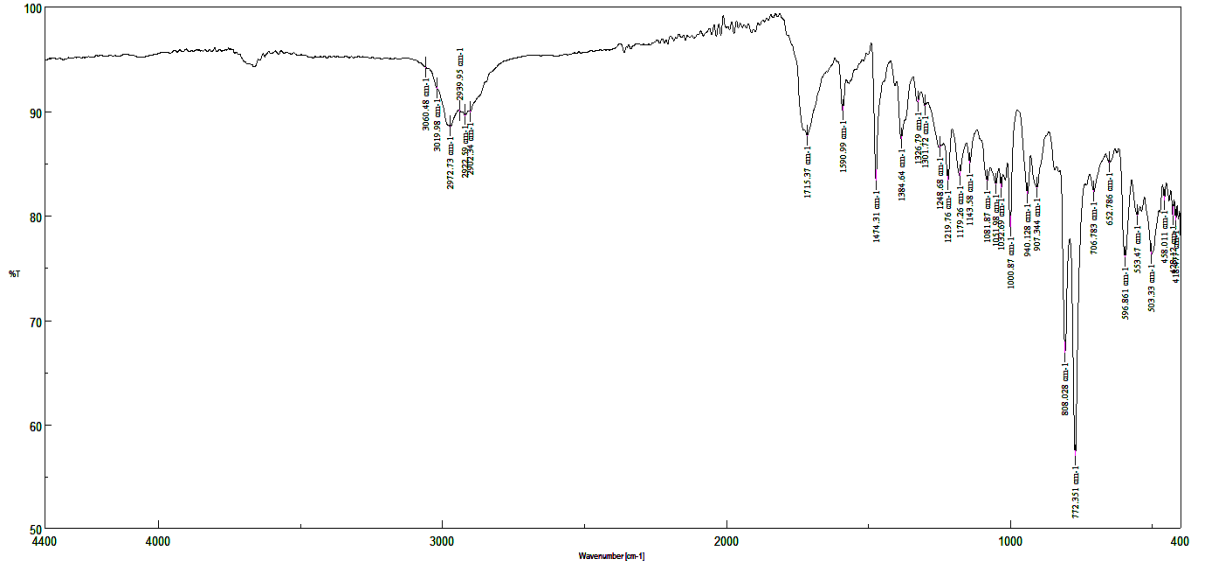
Şekil 3.35: 11 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

3.1.5 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-Buten (1a) ile Bifenil-4,4'-Ditiyol'un (12) Reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**) etil alkol ve sodyum hidroksit varlığında Bifenil-4,4'-ditiyol (**12**) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (**13**) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

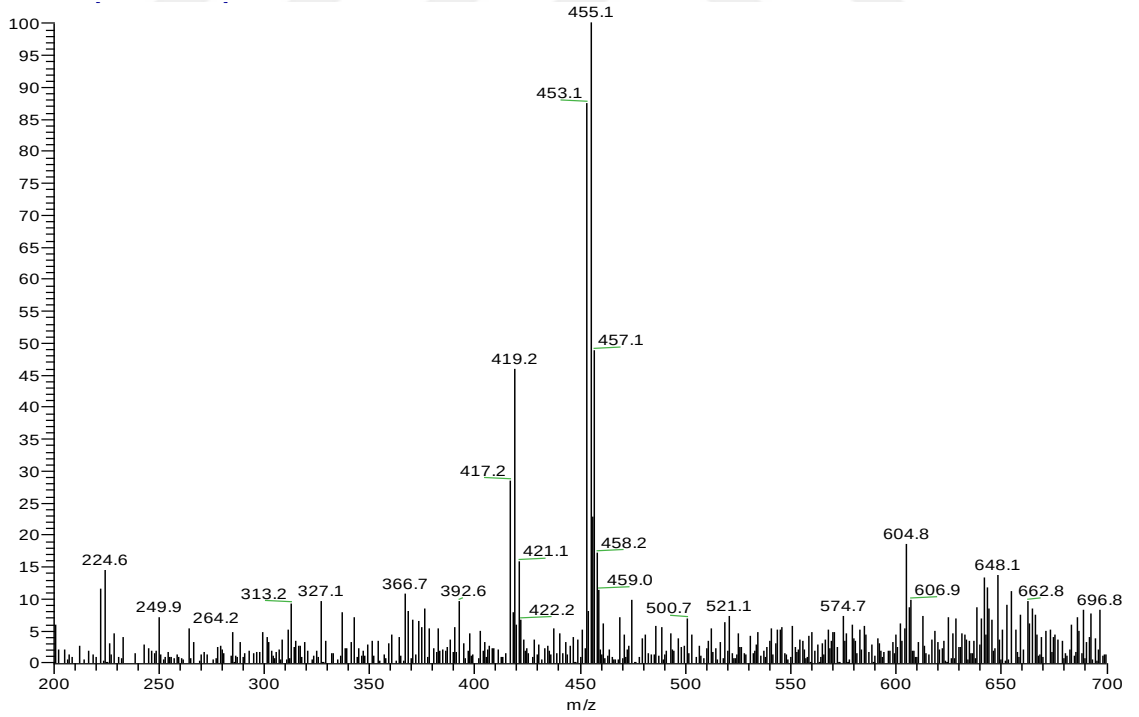


13 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H'lara ait gerilme bantları $\nu = 3019$ ve 3060 cm^{-1} de, alifatik CH'ye ait gerilme bantları ise $\nu = 2904.21, 2922.59, 2972.73 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

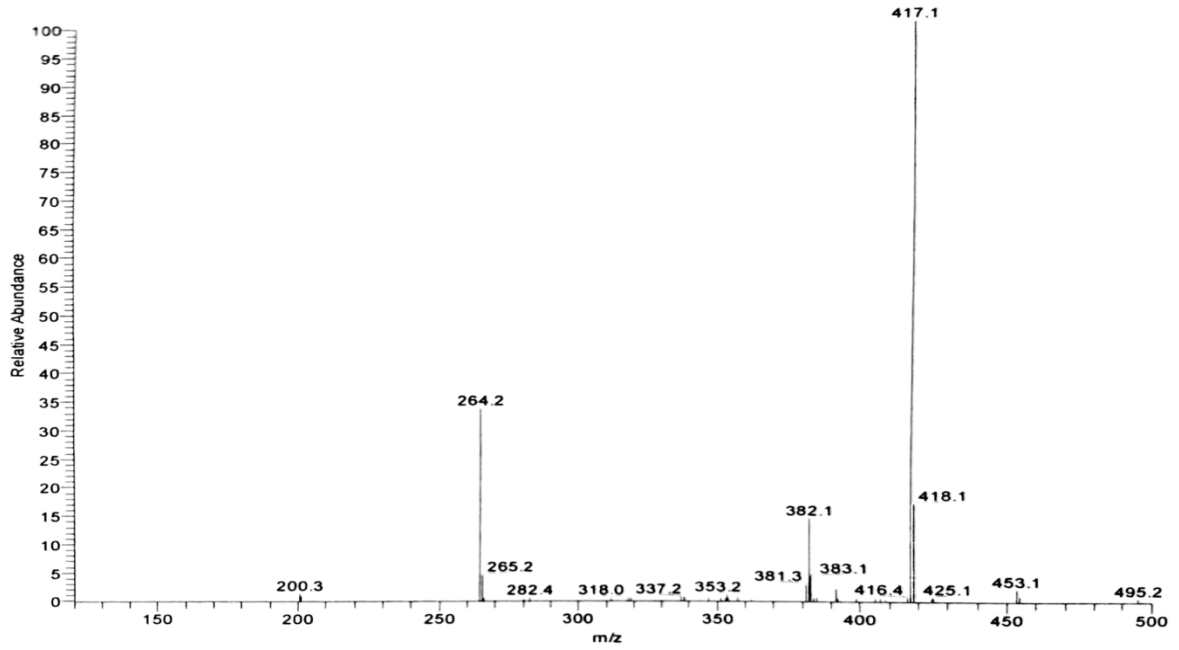


Şekil 3.36: 13 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $C_{20}H_{10}Cl_8S_2$ ($M_A = 598,02$ g/mol) olan **13** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **13** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[ESI]: $m/z = 455.1[M-4Cl]^+$ olarak belirlendi.

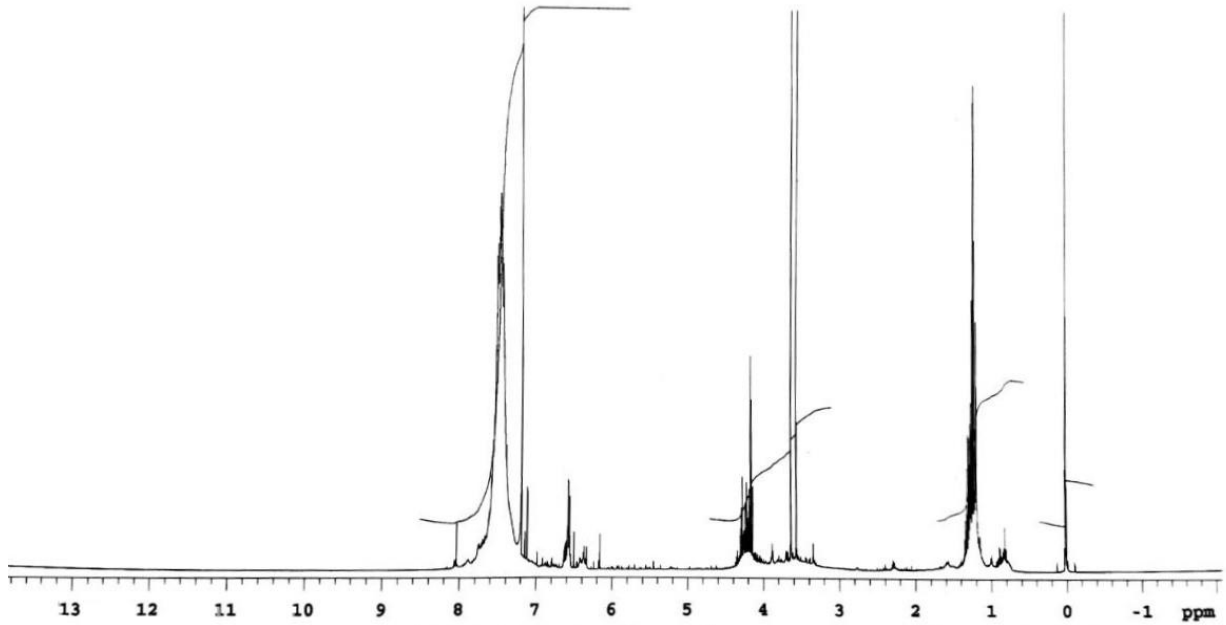


Şekil 3.37: 13 Bileşiğin MS (-ESI) spektrumu



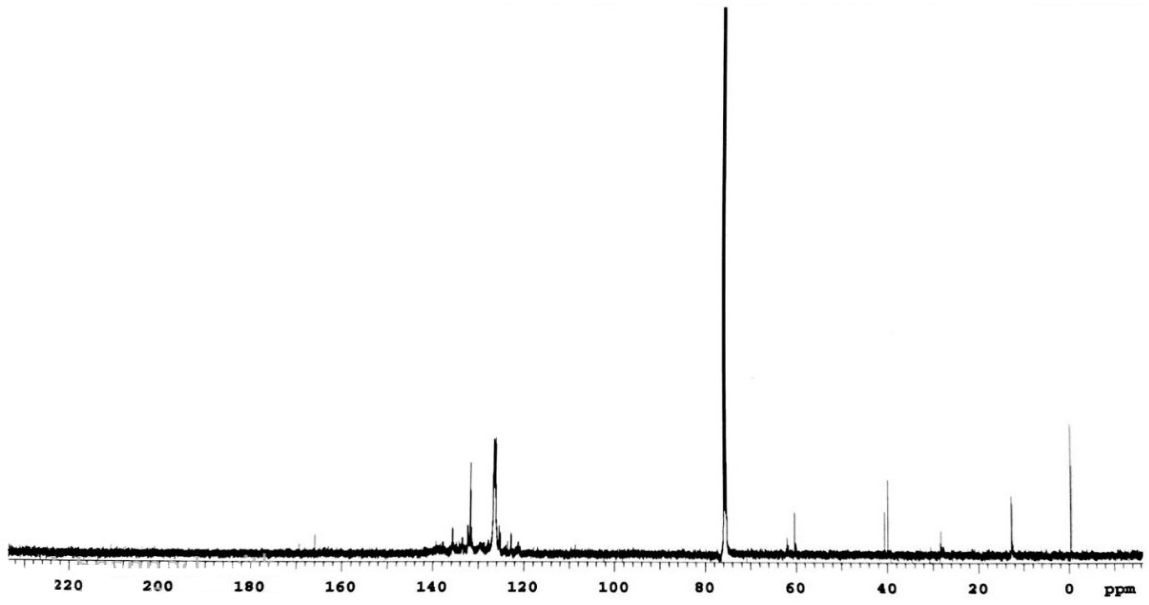
Şekil 3.38: 13 Bileşiğın MS/MS (ESI) spektrumu

13 bileşiğının ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkalardaki protonlar $\delta = 7.20$ - 7.64 ppm'de multipler, vinil grubunda bulunan proton $\delta = 6.58$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



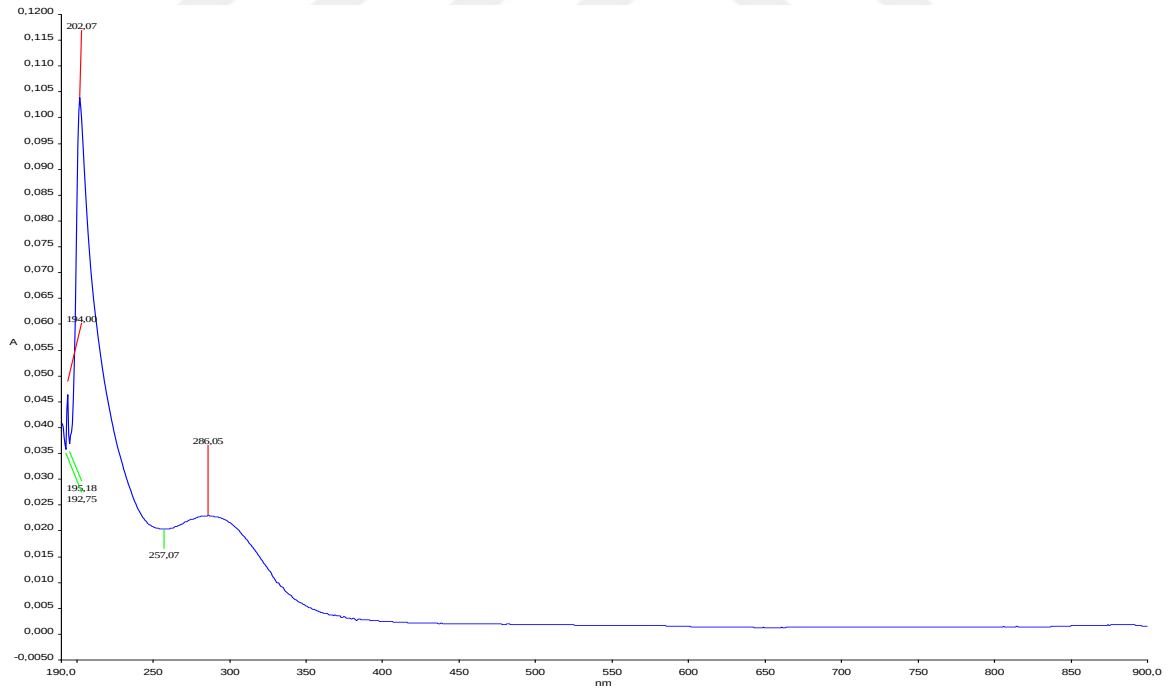
Şekil 3.39: 13 Bileşiğının ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

13 bileşiğının ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkadaki ve butadien zincirindeki karbonlar 125.48, 126.26, 126.32, 126.41, 126.60, 126.70, 126.75, 131.62, 131.84, 131.88, 132.39, 135.74 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.40: 13 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

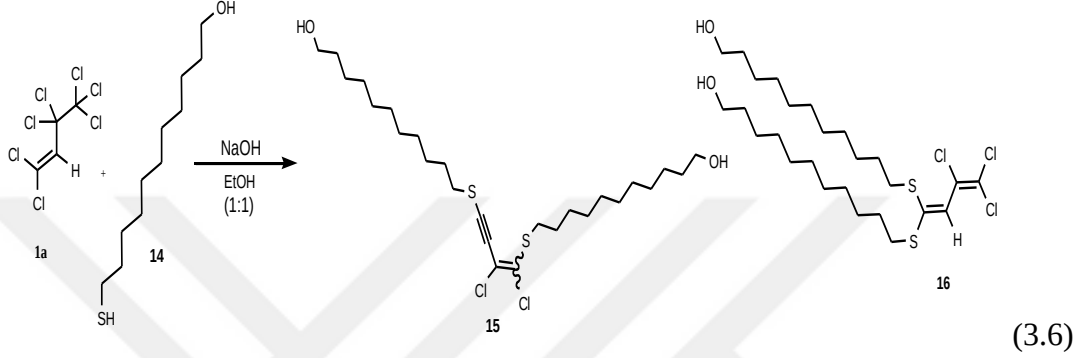
13 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 286.05 (2.059), 202.07 (2.71), 194 (2.38) nm olarak hesaplandı.



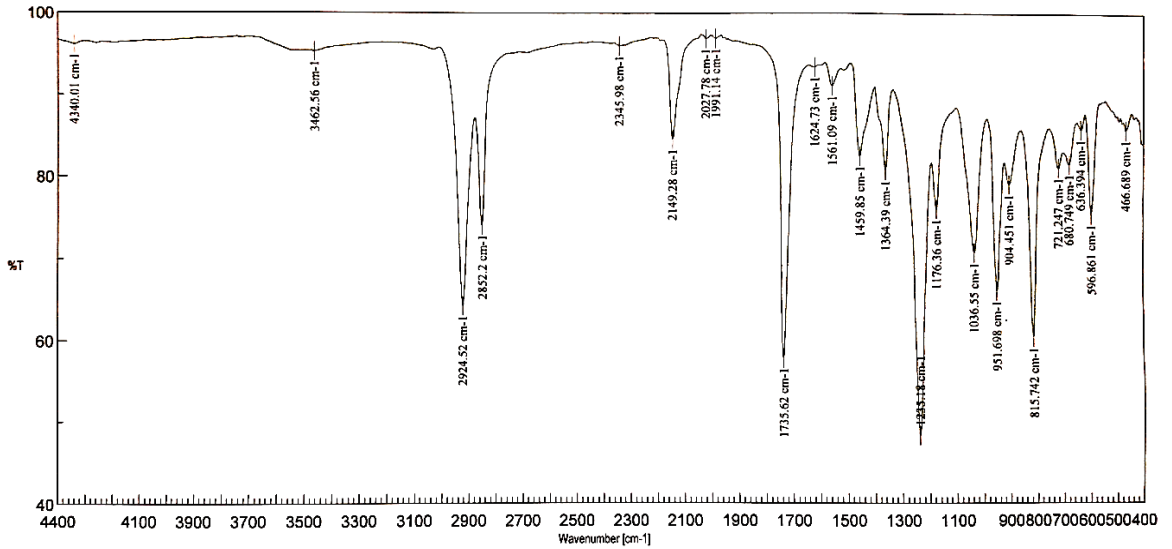
Şekil 3.41: 13 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

3.1.6 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile 11-merkpto-1-undekanol'un (14) reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (1a), etil alkol ve sodyum hidroksit varlığında 11-merkpto-1-undekanol (14) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan (15) ve (16) yeni bileşikler elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

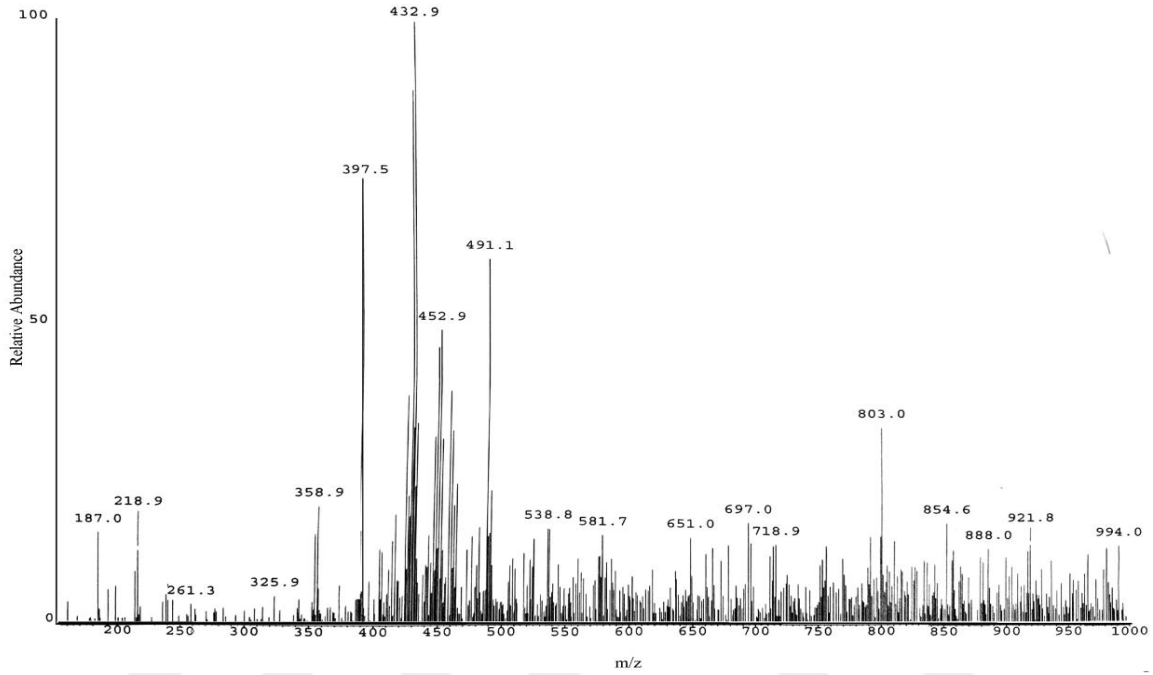


15 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2852, 2924 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1561 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C $\equiv$ C)'ye ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 2149 \text{ cm}^{-1}$ 'de, yapıdaki (OH) grubuna ait gerilme bandı $\nu = 3462 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



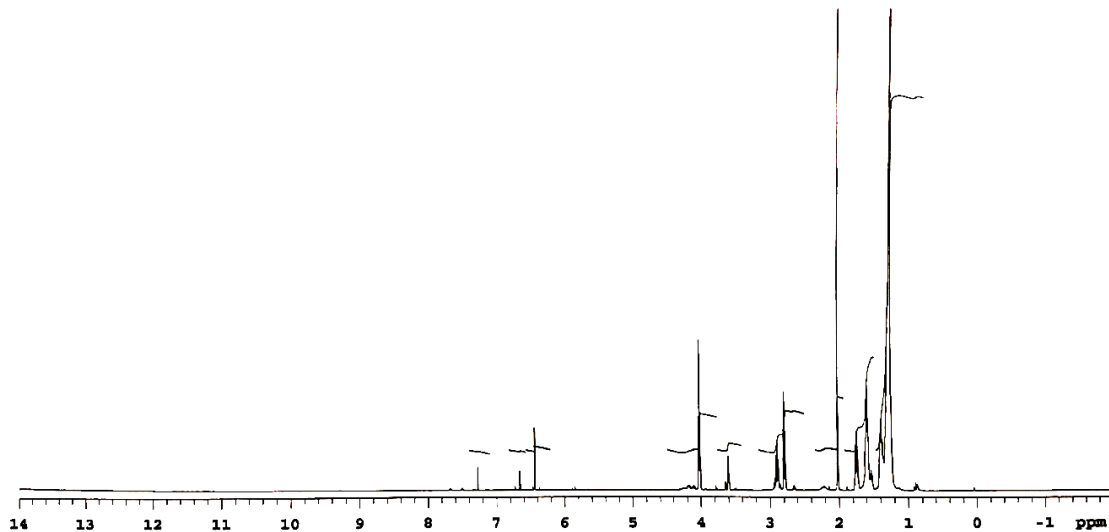
Şekil 3.42: 15 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $C_{26}H_{46}Cl_2O_2S_2$ ($M_A = 525.67$ g/mol) olan **15** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **15** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[ESI]: $m/z = 491.1$ $[M-Cl]^+$ olarak belirlendi.



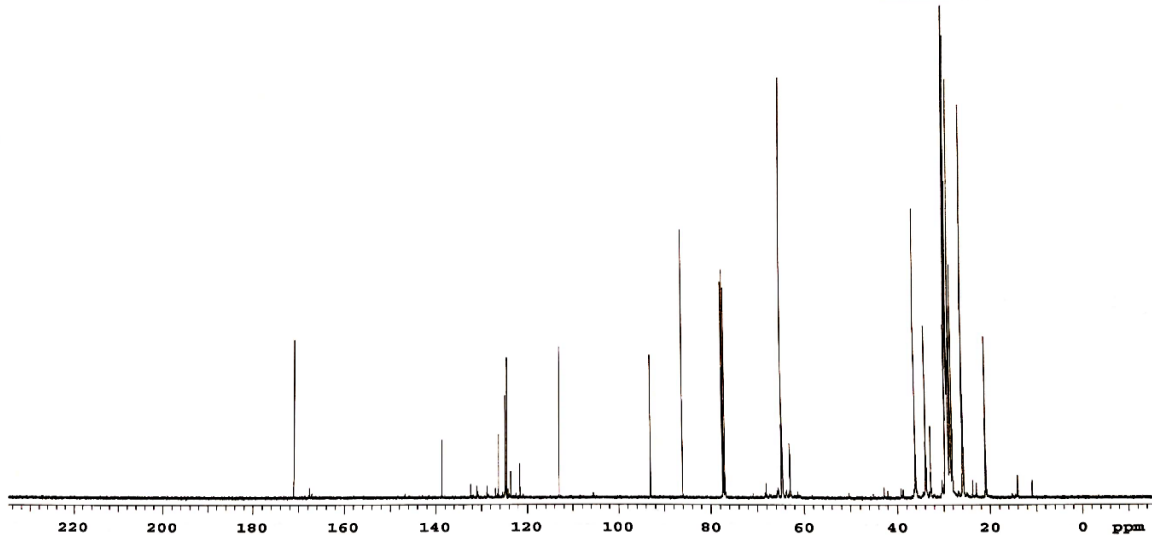
Şekil 3.43: **15** Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu

15 bileşiğinin ^1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; 18 adet ($-CH_2$)'lere ait protonlar $\delta = 1.26$ - 1.76 ppm'de multipler, 2 adet ($S-CH_2$) grubuna ait hidrojenler $\delta = 2.78$ - 2.95 ppm'de triplet, 2 adet ($-O-CH_2$)'lere ait protonlar $\delta = 3.57$ - 4.03 ppm'de triplet, ($-OH$) grubuna ait hidrojenler $\delta = 2.05$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



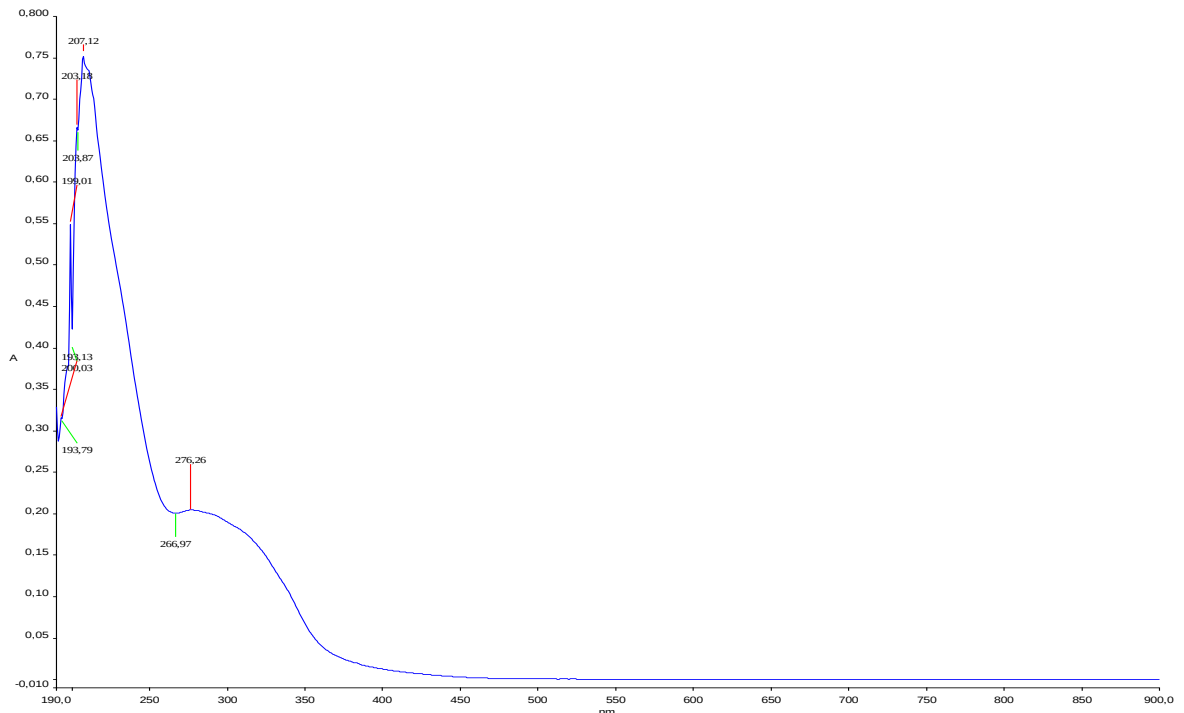
Şekil 3.44: **15** Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$)

15 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; (O- CH_2 -) grubuna ait karbon $\delta = 65.85$ ppm'de, (S- CH_2 -) grubuna ait karbon $\delta = 33.91$ ppm'de, ($-\text{CH}_2$ -)'lere ait karbonlar $\delta = 24.10, 25.21, 28.91, 29.84, 31.35$ ppm'de, ($\text{C}\equiv\text{C}$) grubuna ait karbonlar $\delta = 86.31, 93.44$ ppm'de, butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 124.76, 138.38$ ppm'de gözlemlendi.



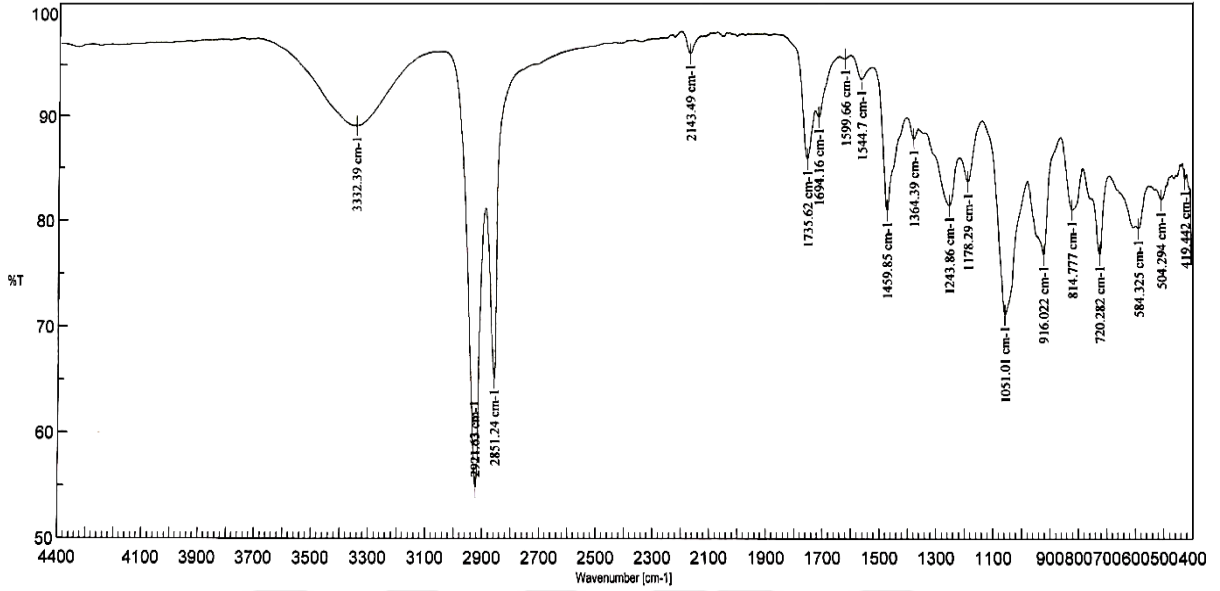
Şekil 3.45: **15** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

15 bileşiğinin etanoldeki UV absorptans değerleri ve molar absorptivite $\lambda(\log \epsilon) = 276.26$ (2.70), 207.12 (3.27) nm olarak hesaplandı.



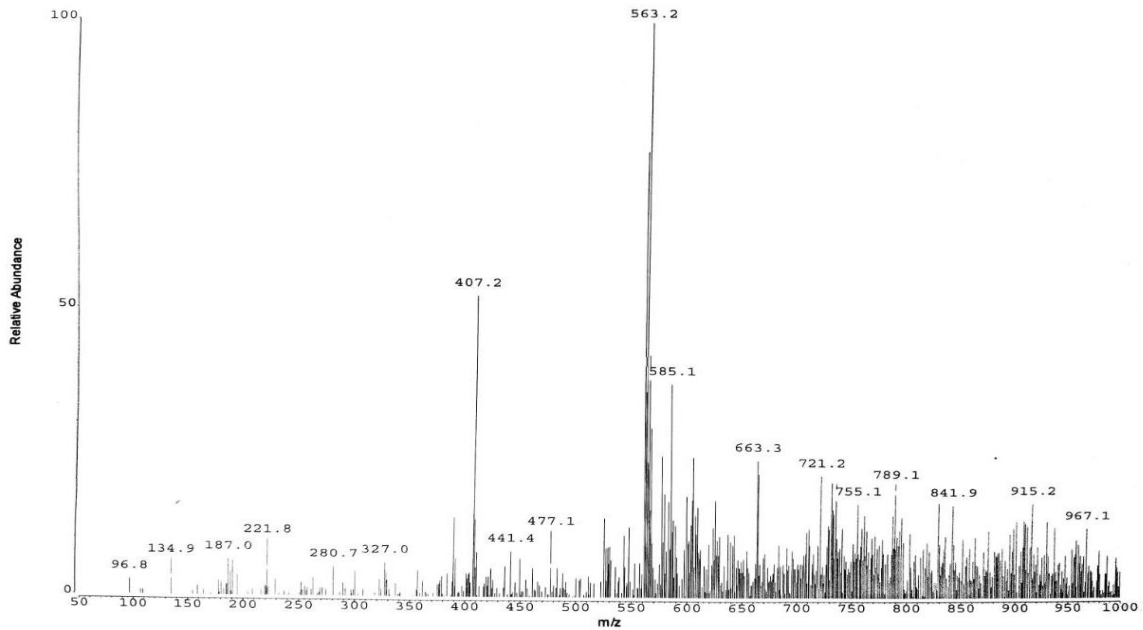
Şekil 3.46: **15** Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

16 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2851, 2921 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C)'ye ait karakteristik bandı ise $\nu = 1544 \text{ cm}^{-1}$ 'de, yapıdaki (OH) grubuna ait gerilme bandı $\nu = 3332 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



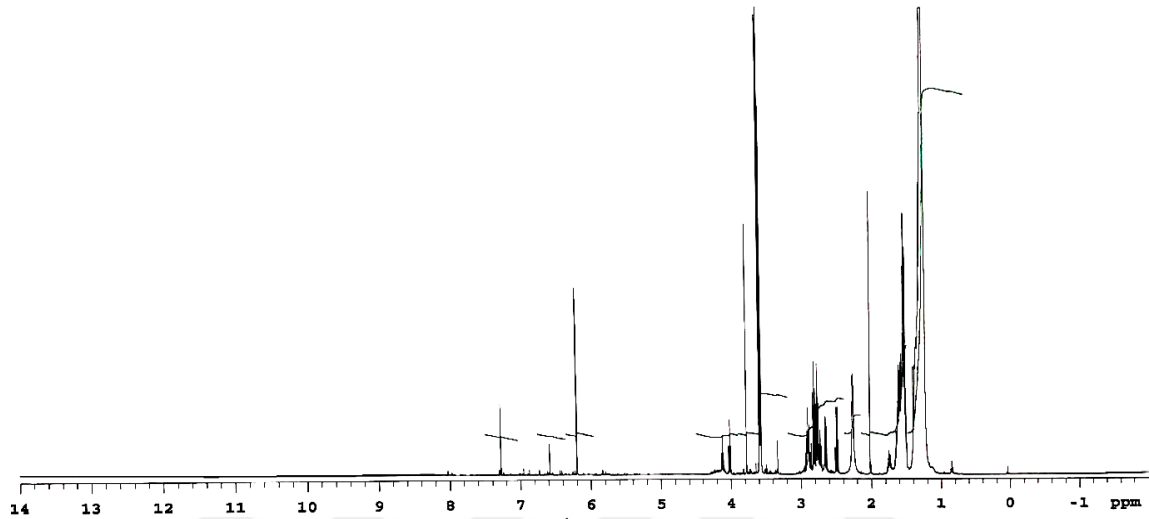
Şekil 3.47: **16** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{S}_2$ ($M_A = 560.21 \text{ g/mol}$) olan **16** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **16** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 563 [\text{M}+3\text{H}]^+$ olarak belirlendi.



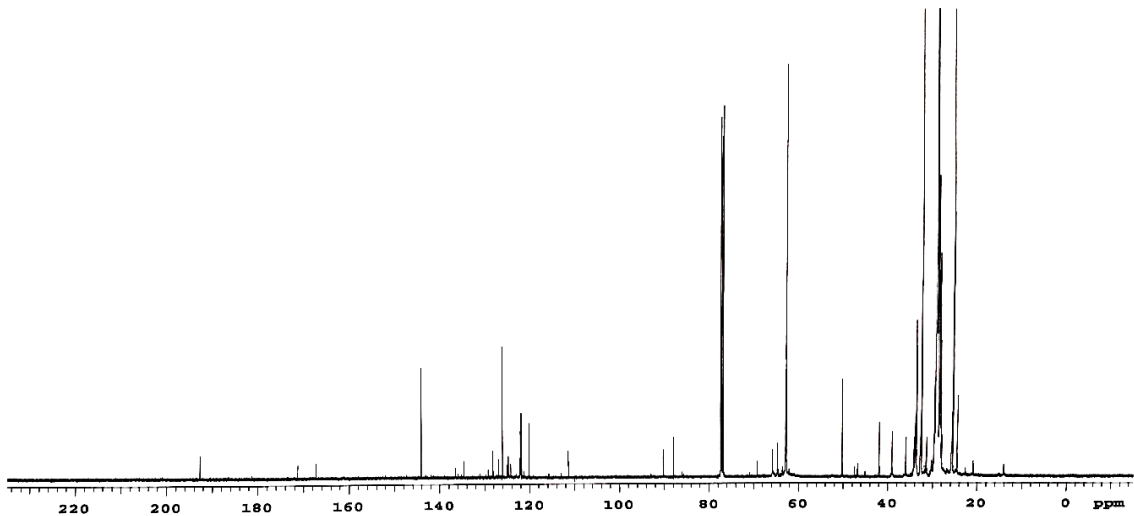
Şekil 3.48: **16** Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu

16 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alifatik 36 adet ($-\text{CH}_2$) grubuna ait hidrojenler $\delta = 1.35\text{-}2.00$ ppm'de multiplet, 4 adet ($-\text{S-CH}_2$) grubuna ait hidrojenler $\delta = 2.20\text{-}2.95$ ppm'de multiplet, 4 adet ($-\text{O-CH}_2$) grubuna ait hidrojen 3.30-4.20 ppm'de triplet, ($-\text{OH}$) grubuna ait hidrojen $\delta = 2.26$ ppm'de singlet vinil protonu $\delta = 6.20$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



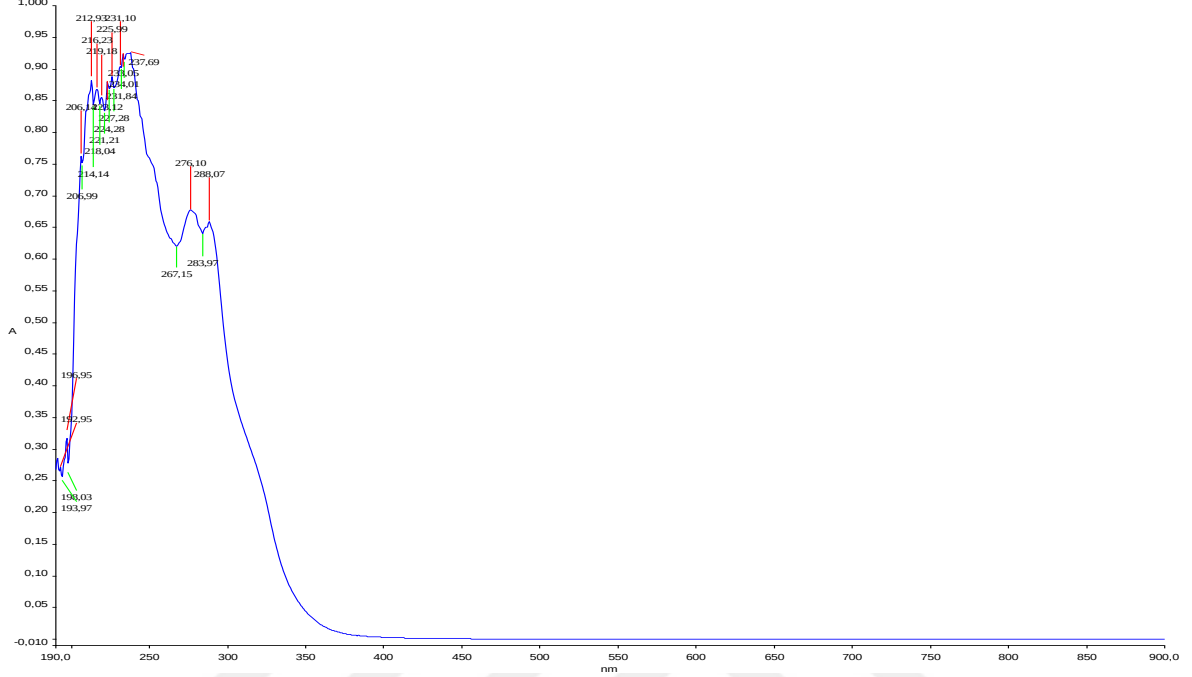
Şekil 3.49: **16** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

16 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{CH}_2-$)'lere ait karbonlar $\delta = 28.48, 28.70, 29.04, 29.11, 29.13, 29.21, 29.28, 29.43, 33.46, 34.56, 36.17$ ppm'de, (O-CH_2-) grubuna ait karbon $\delta = 62.83$ ppm'de, butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 119.01, 122.66, 126.38, 144.73$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.50: **16** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

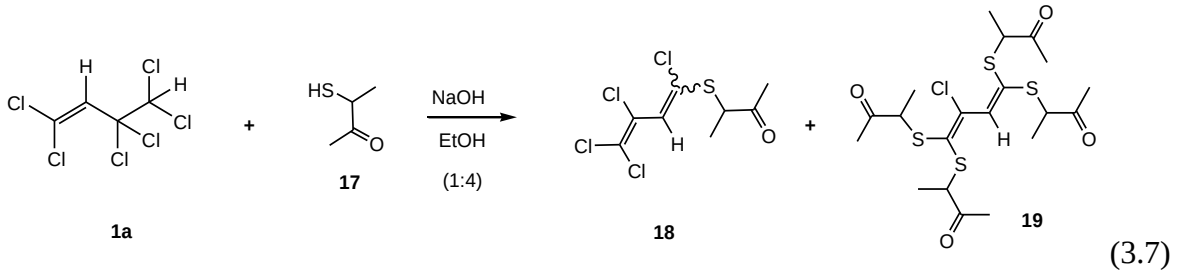
16 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 288.07 (3.24), 276.1 (3.25), 237.69 (3.39), 212.93 (3.37) nm olarak hesaplandı.



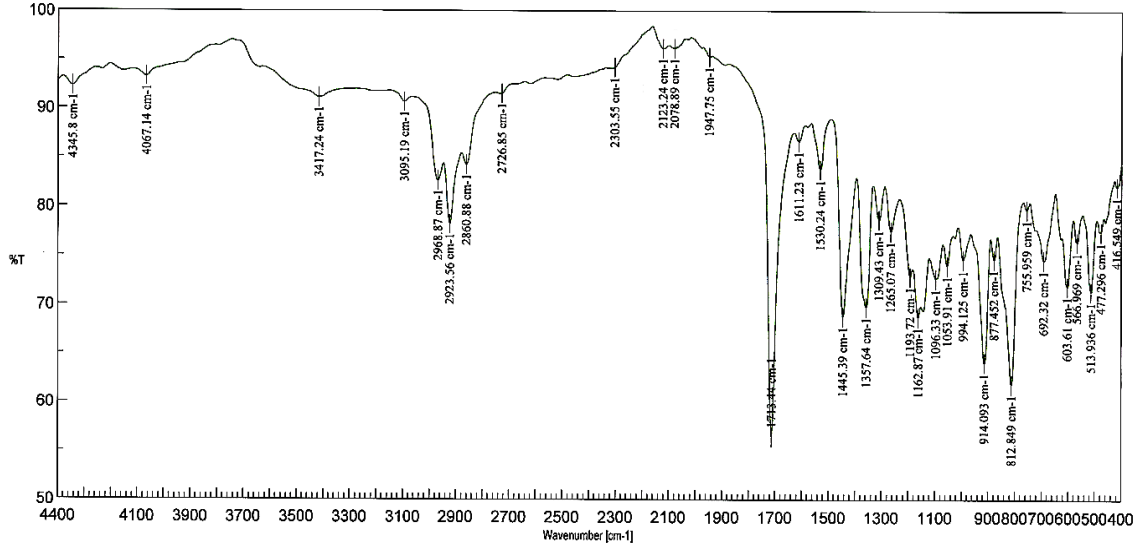
Şekil 3.51: 16 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

3.1.7 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-Buten (1a) ile 3-Merkapto-2-Butanon'unun (17) Reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**) etil alkol ve sodyum hidroksit varlığında 3-merkapto-2-Butanon (**17**) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (**18**) ve (**19**) bileşikler elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

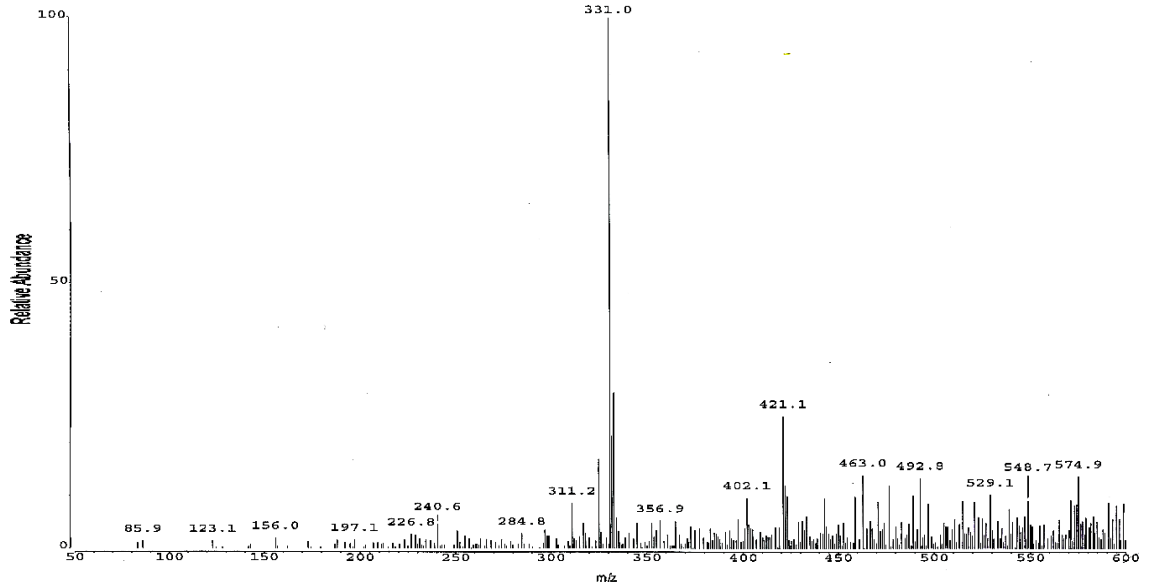


18 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; karbonil (C=O) grubuna ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 1713 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2860, 2923, 2968 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ de, görüldü.



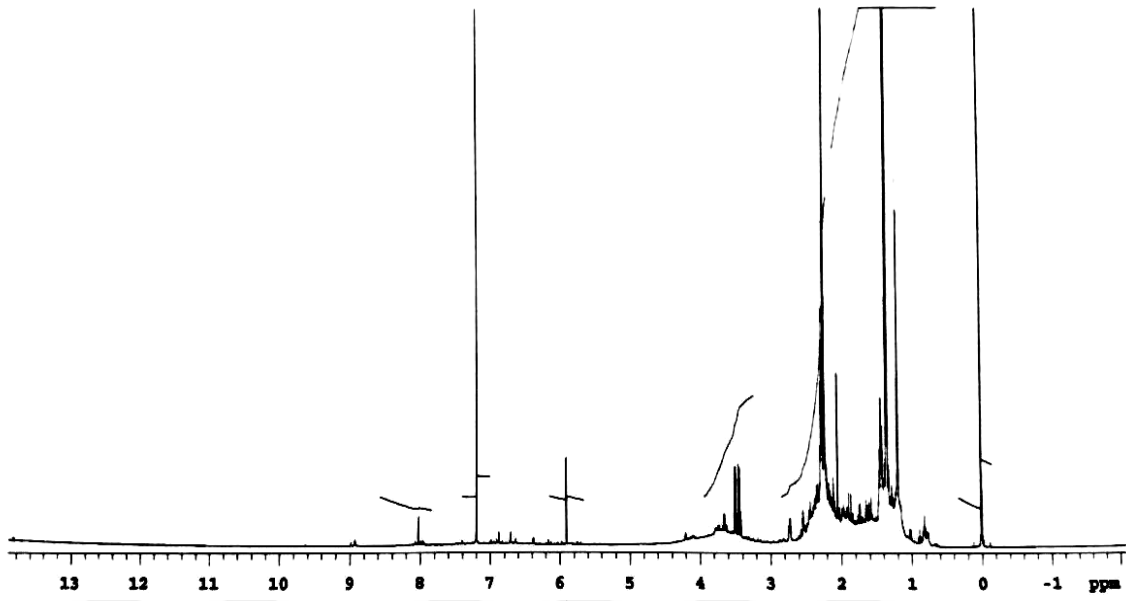
Şekil 3.52: **18** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $C_8H_8Cl_4OS$ ($M_A = 294.01$ g/mol) olan **18** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **18** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[-ESI]: $m/z = 331.0$ $[M+Cl]^-$ olarak belirlendi.



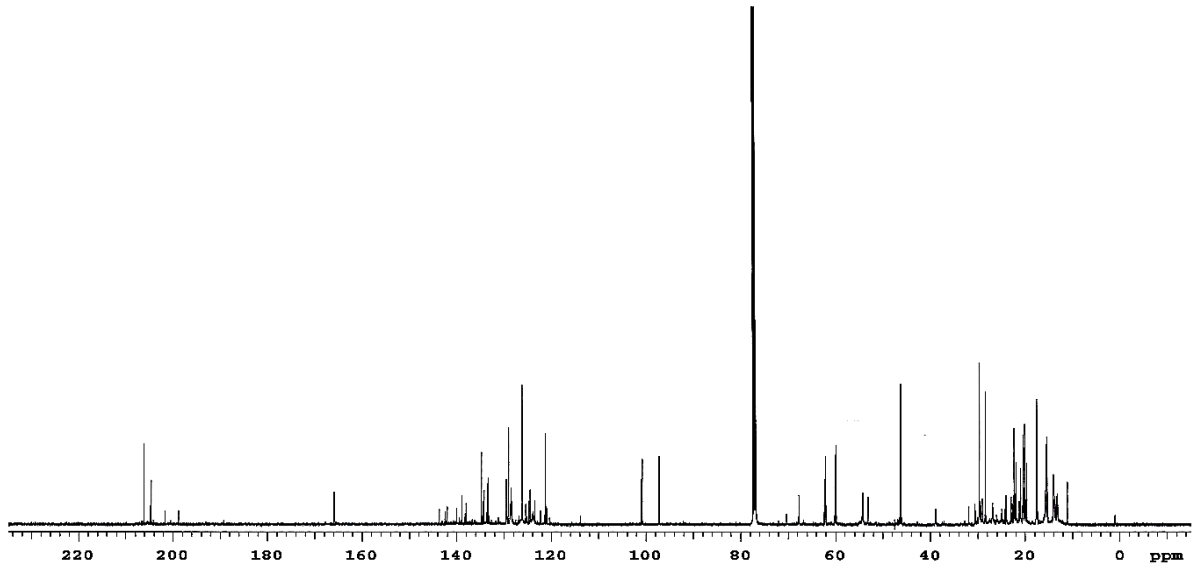
Şekil 3.53: **18** Bileşiğinin MS (-ESI) spektrumu

18 bileşiğinin ^1H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; (-CH-CH₃)'leri ait hidrojenler $\delta = 1.10$ -1.60 ppm'de multipler, (-CO-CH₃)'leri ait hidrojenler $\delta = 2.23$ ppm'de singlet, (-S-CH) grubuna ait hidrojenler $\delta = 3.40$ -4.80 ppm'de multipler, vinil grubunda bulunan proton $\delta = 5.90$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



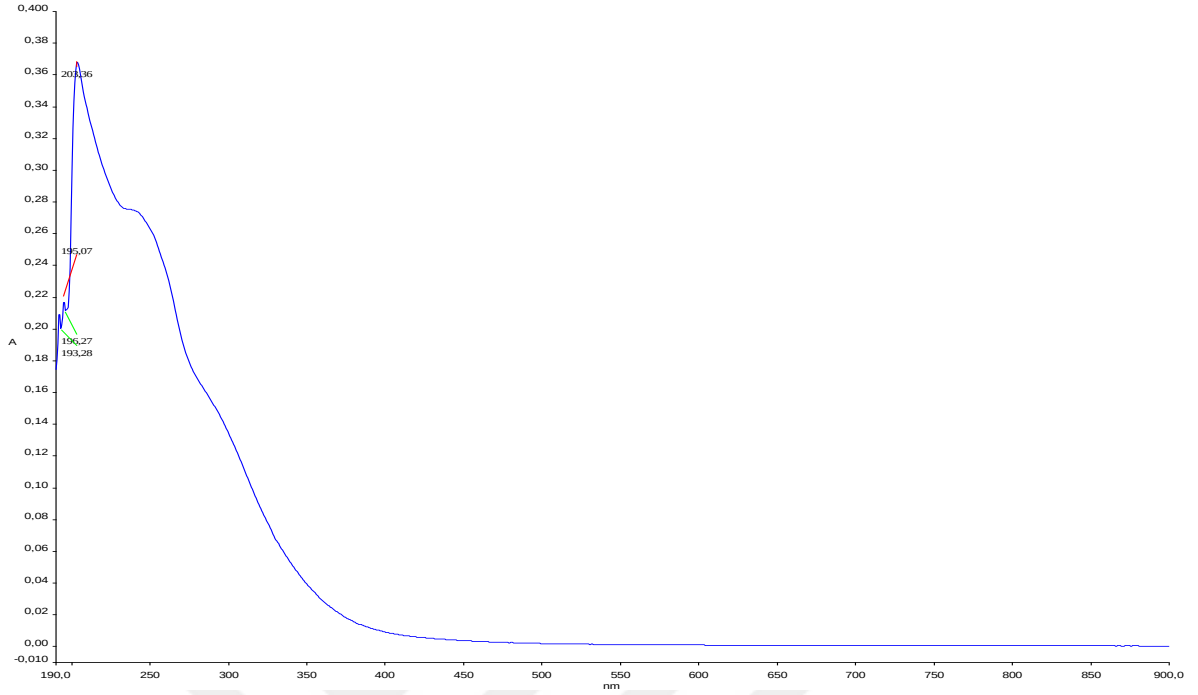
Şekil 3.54: 18 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

18 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; (CH_3)'lere ait karbonlar $\delta = 18.16, 28.31$ ppm'de, butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 121.09, 123.05, 129.15, 141.45$ ppm'de, karbonil grubu ($\text{C}=\text{O}$) $\delta = 206.13$ ppm'de gözlemlendi.



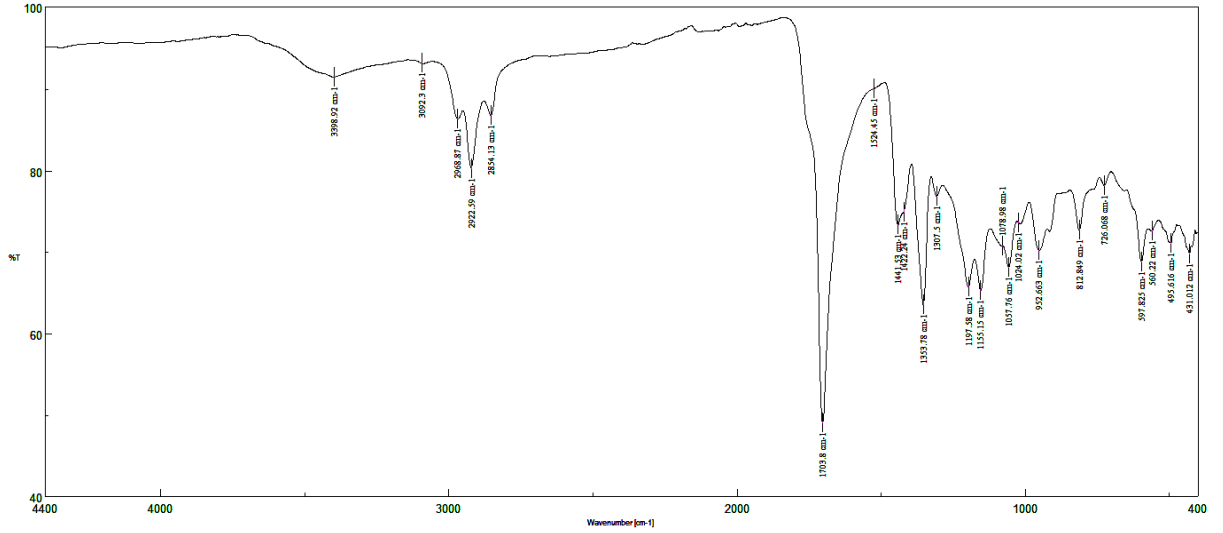
Şekil 3.55: 18 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

18 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 293.65 (2.937), 257.11 (3.159), 203.36 (3.56) nm olarak hesaplandı.



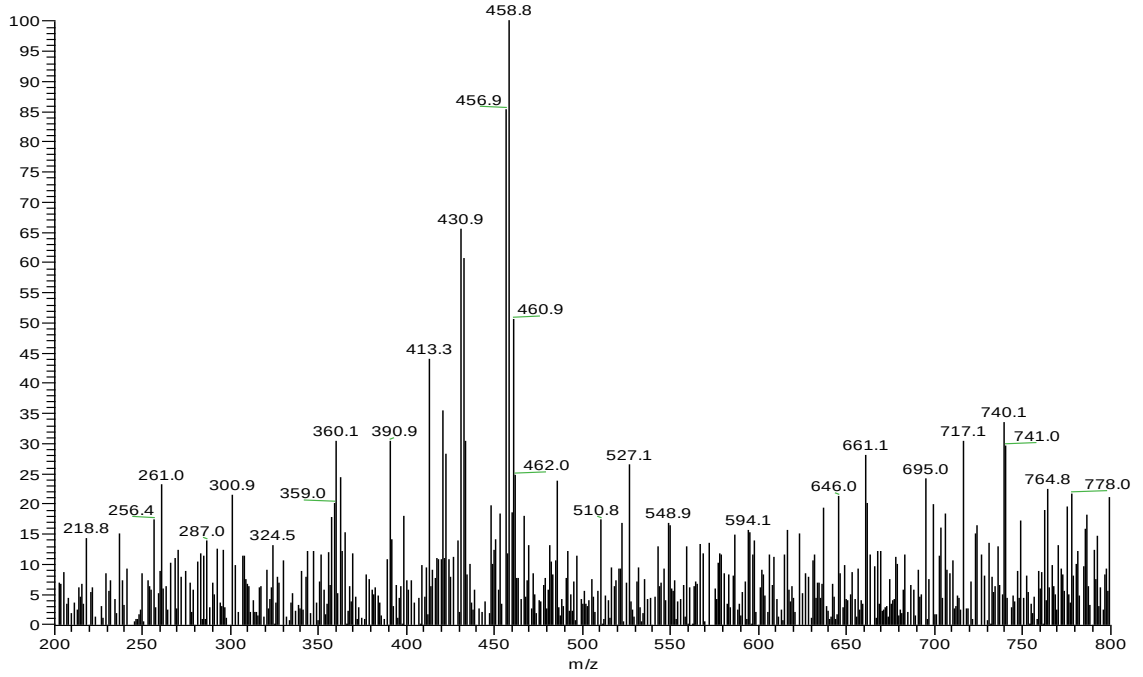
Şekil 3.56: 18 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

19 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; karbonil (C=O) gruplarına ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 1703 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2968, 2922, 2854 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1524 \text{ cm}^{-1}$ 'de, görüldü.



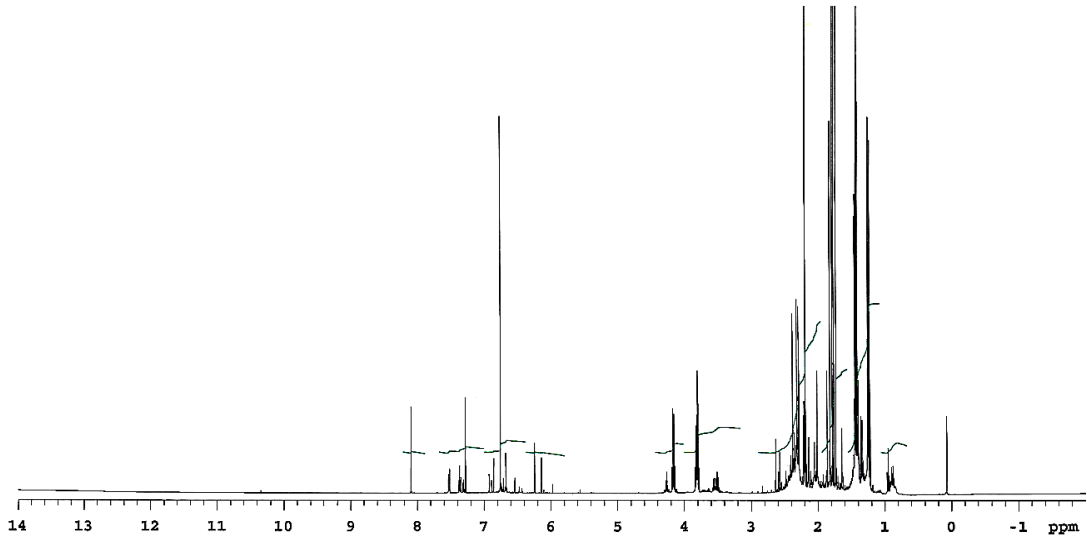
Şekil 3.57: 19 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{ClO}_4\text{S}_4$ ($M_A = 496.14 \text{ g/mol}$) olan **19** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **19** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 458.8 [\text{M}-\text{Cl}]^+$ olarak belirlendi.



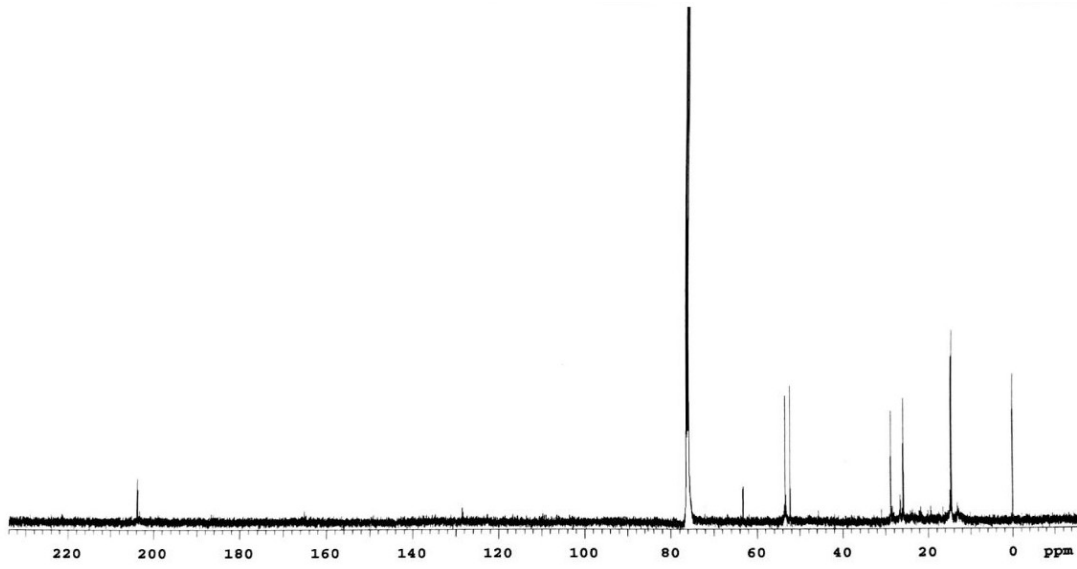
Şekil 3.58: 19 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu

19 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $(-\text{CO}-\text{CH}_3)$ 'ye ait hidrojenler $\delta = 1.20-1.90$ ppm'de multiplet, $(-\text{CH}-\text{CH}_3)$ 'ye ait hidrojenler $\delta = 2.03-2.60$ ppm'de multiplet, $(-\text{S}-\text{CH})$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 3.45-4.28$ ppm'de multiplet, vinil grubunda bulunan proton $\delta = 6.24$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



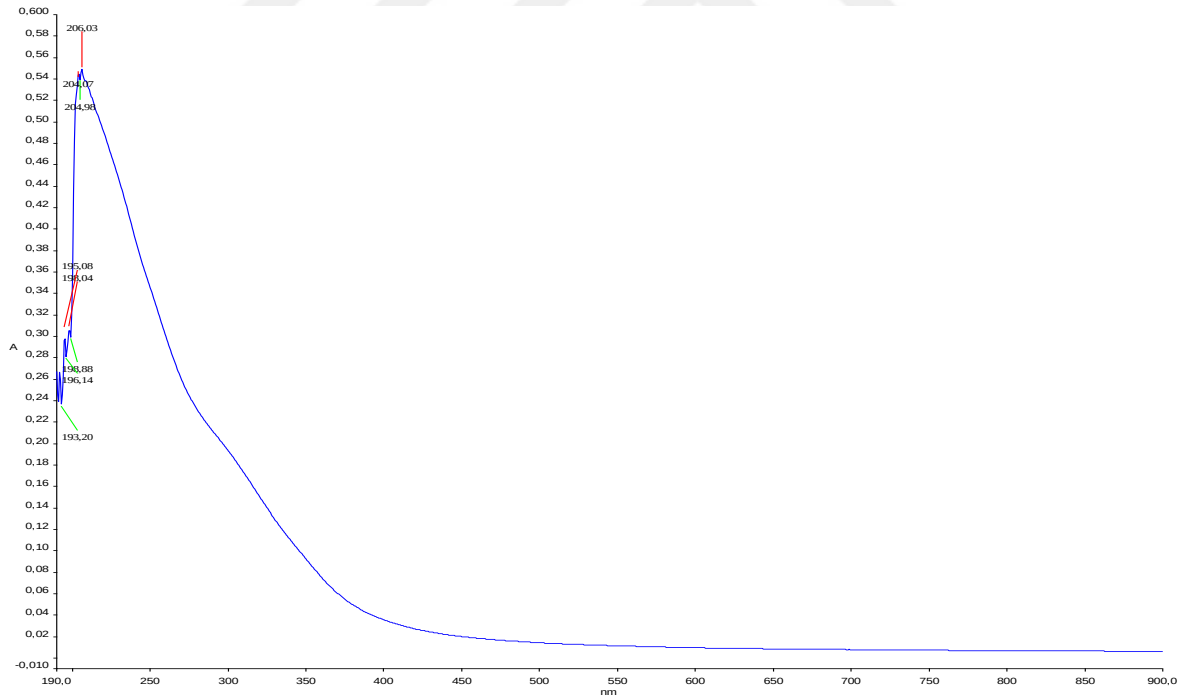
Şekil 3.59: 18 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

19 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $(\text{CH}-\text{CH}_3)$ 'leri ait karbonl $\delta = 15.45, 15.64$ ppm'de, $(\text{CO}-\text{CH}_3)$ 'leri ait karbonl $\delta = 26.20, 29.16$ ppm'de, butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 121.09, 123.05, 129.15, 167.45$ ppm'de, karbonil ($\text{C}=\text{O}$) grubu $\delta = 204.01$ ppm'de gözlendi.



Şekil 3.60: 19 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

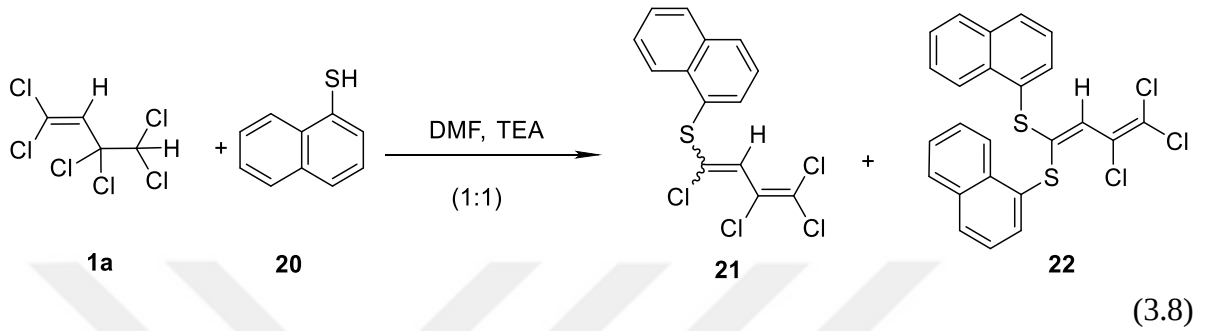
19 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtiveleri $\lambda(\log \epsilon) = 317.62$ (2.98), 206.03 (3.30), 204.07 (3.30) nm olarak hesaplandı.



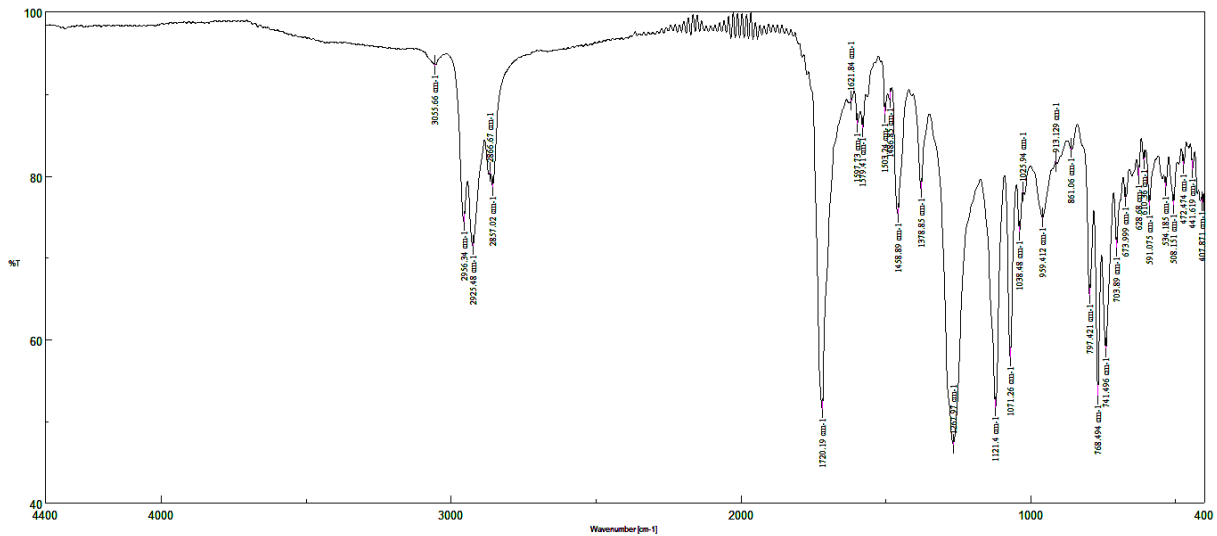
Şekil 3.61: 19 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

3.1.8 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile 1-naftalentiylol'un (20) reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (1), dimetilformamid (DMF) ve trietilamin (TEA) varlığında 1-naftalentiylol (20) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (21) ve (22) bileşikler elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

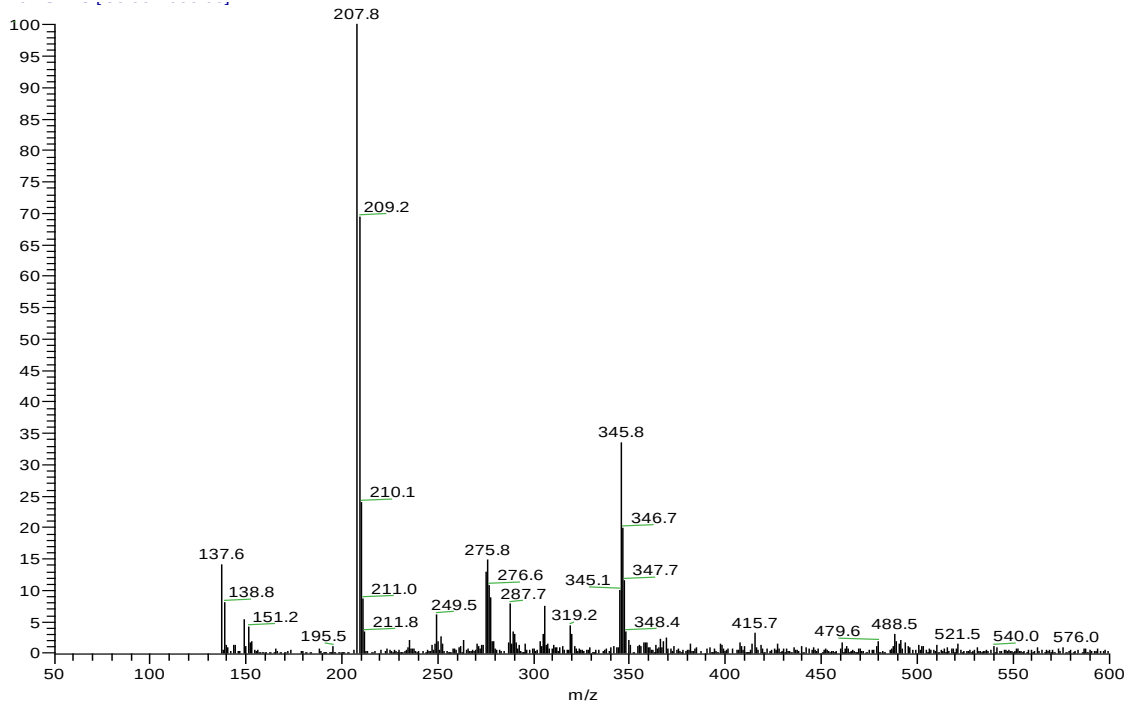


21 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2925, 2856 \text{ cm}^{-1}$ de, aromatik (C-H)'ye ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 3055 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik (C=C)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1579 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

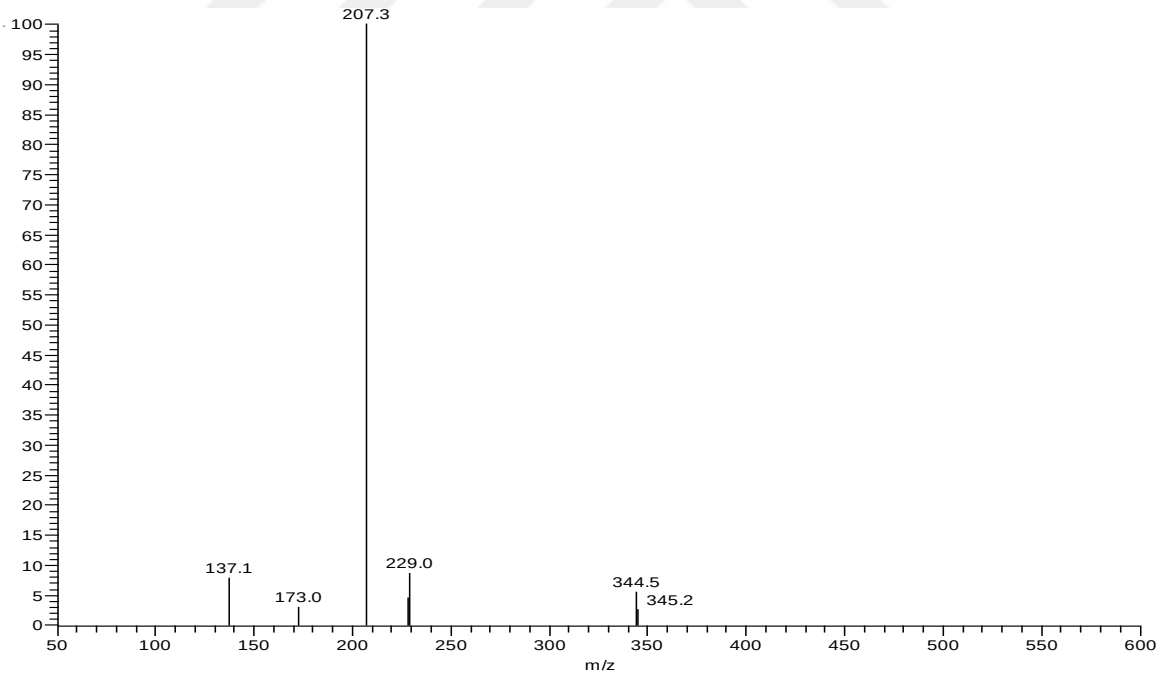


Şekil 3.62: **21** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{S}$ ($M_A = 350.08 \text{ g/mol}$) olan **21** bileşiğinin ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **21** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[ESI]: $m/z = 345.8 [\text{M}-4\text{H}]^-$ olarak belirlendi.

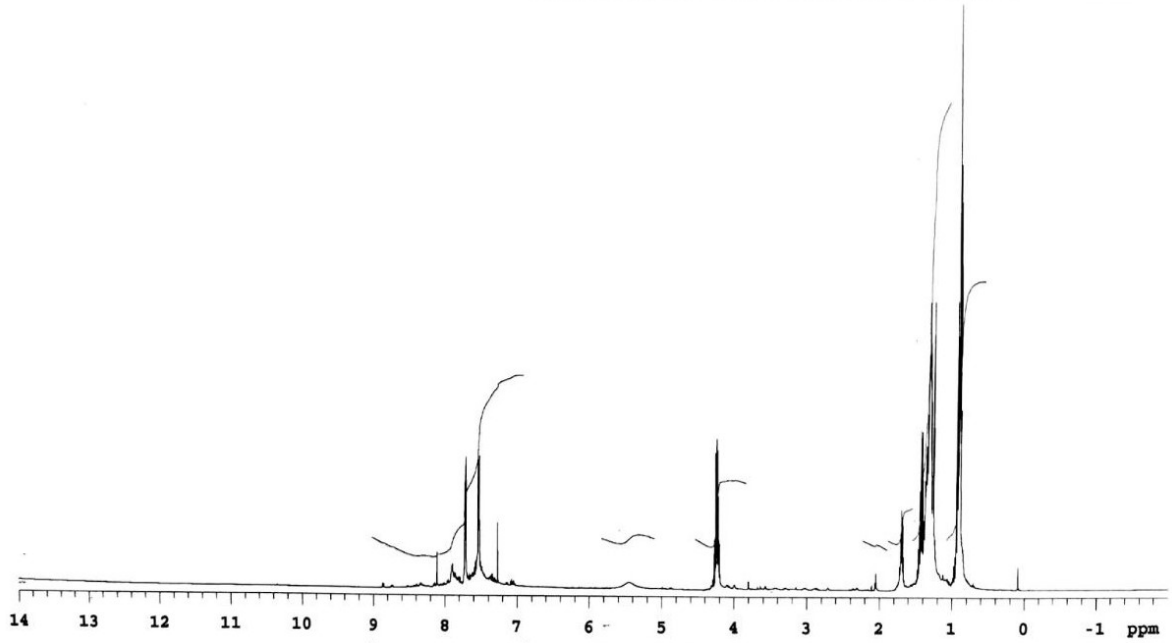


Şekil 3.63: 21 Bileşiğın MS (ESI) spektrumu



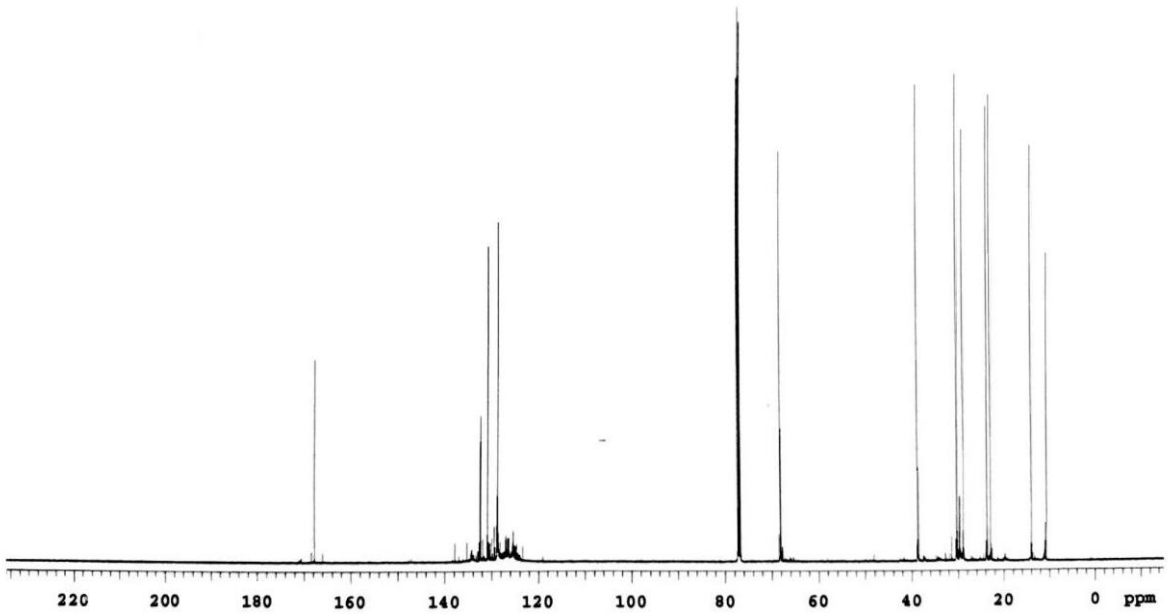
Şekil 3.64: 21 Bileşiğın MS/MS (ESI) spektrumu

21 bileşiğının ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; naftalin halkasına ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 7.10\text{-}8.25$ ppm'de multipler şeklinde, vinil grubunda bulunan proton $\delta = 7.45$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



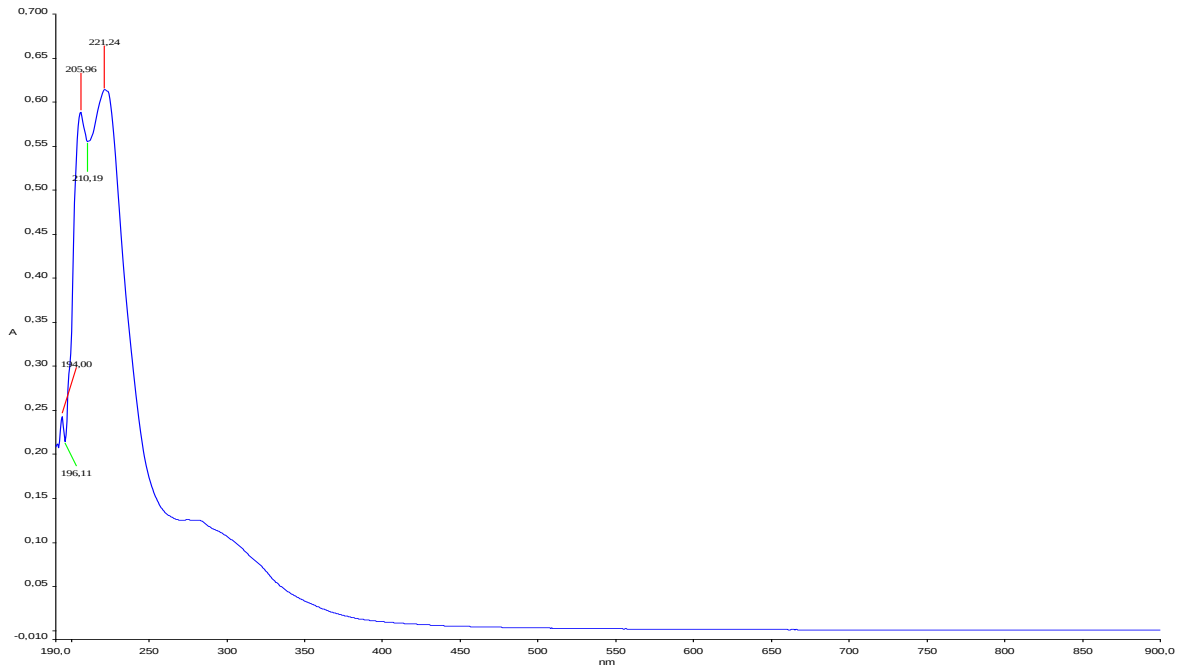
Şekil 3.65: 21 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

21 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halka ve butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 125.41, 125.43, 125.50, 125.60, 126.36, 126.41, 126.44, 128.81, 128.91, 128.58, 129.49, 130.89, 132.99, 167.79$ ppm'de gözlemlendi.



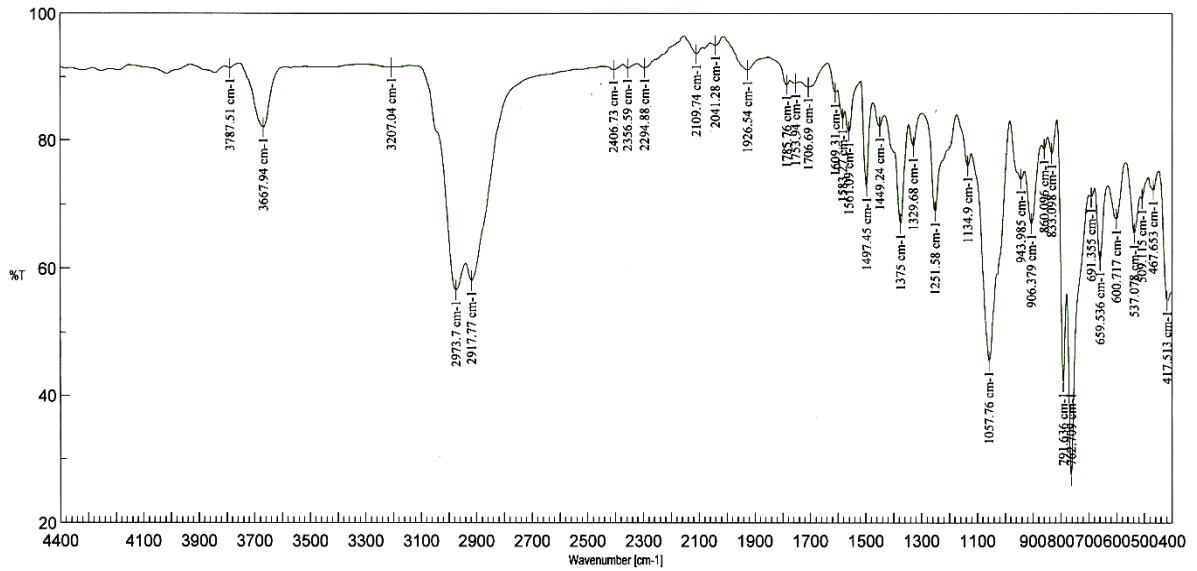
Şekil 3.66: 21 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

21 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtiviteyi $\lambda(\log \epsilon) = 287.46$ (2.65), 221.24 (3.49), 205.96 (3.47) nm olarak hesaplandı.



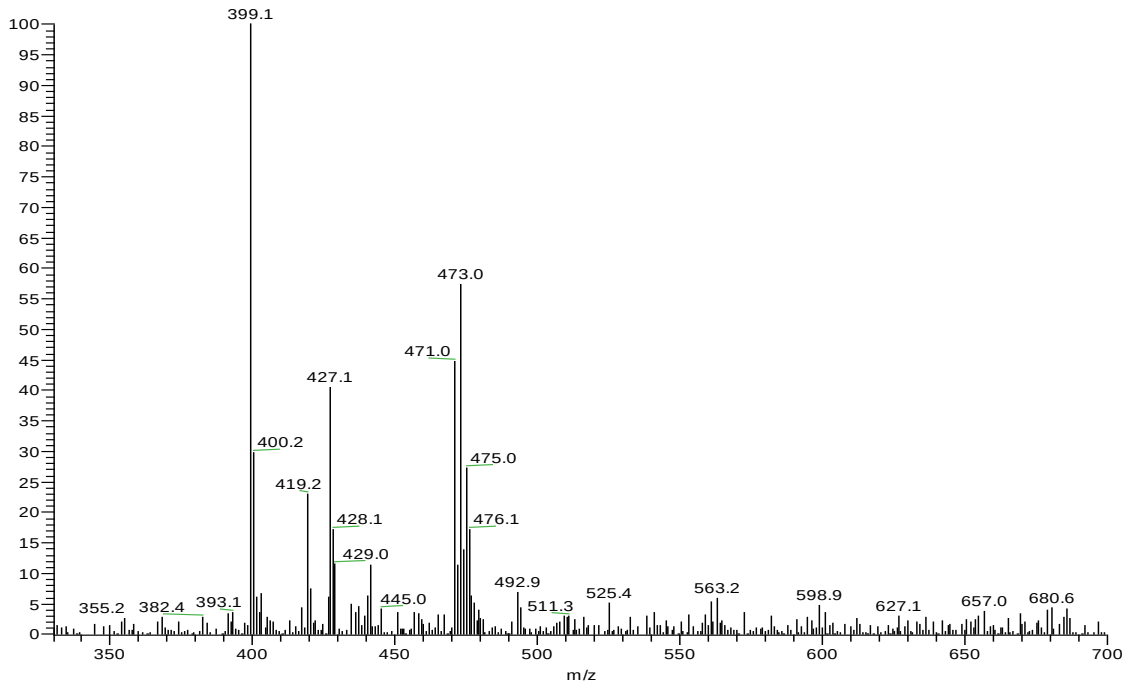
Şekil 3.67: 21 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

22 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2973, 2917, 3207 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1561 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



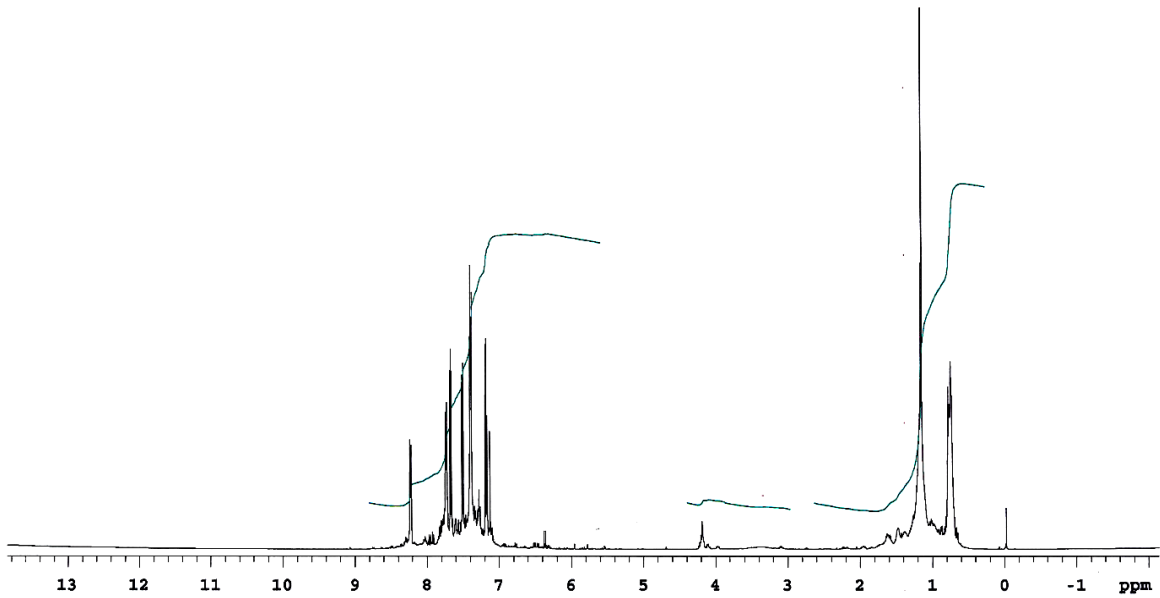
Şekil 3.68: 22 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{S}_2$ ($M_A = 473.85 \text{ g/mol}$) olan 22 bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre 22 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 473.0 [\text{M}+\text{H}]^+$ olarak belirlendi.



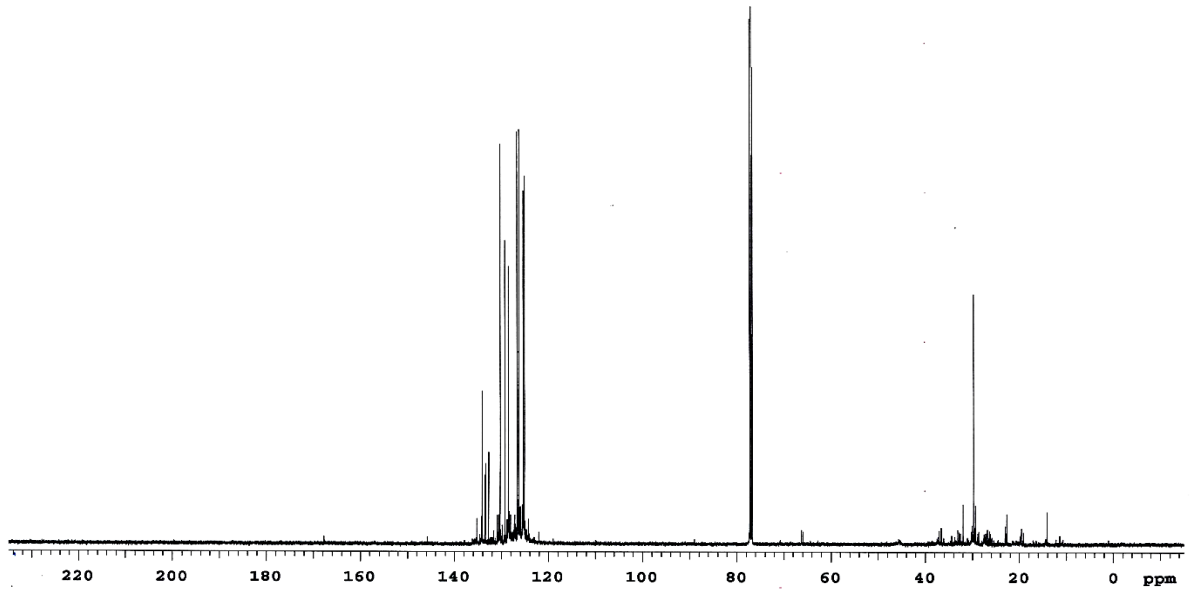
Şekil 3.69: 22 Bileşiğın MS (+ESI) spektrumu

22 bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftalin halkasına ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 7.00\text{-}8.25$ ppm'de multipler şeklinde, multipler, vinil grubunda bulunan proton $\delta = 6.39$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



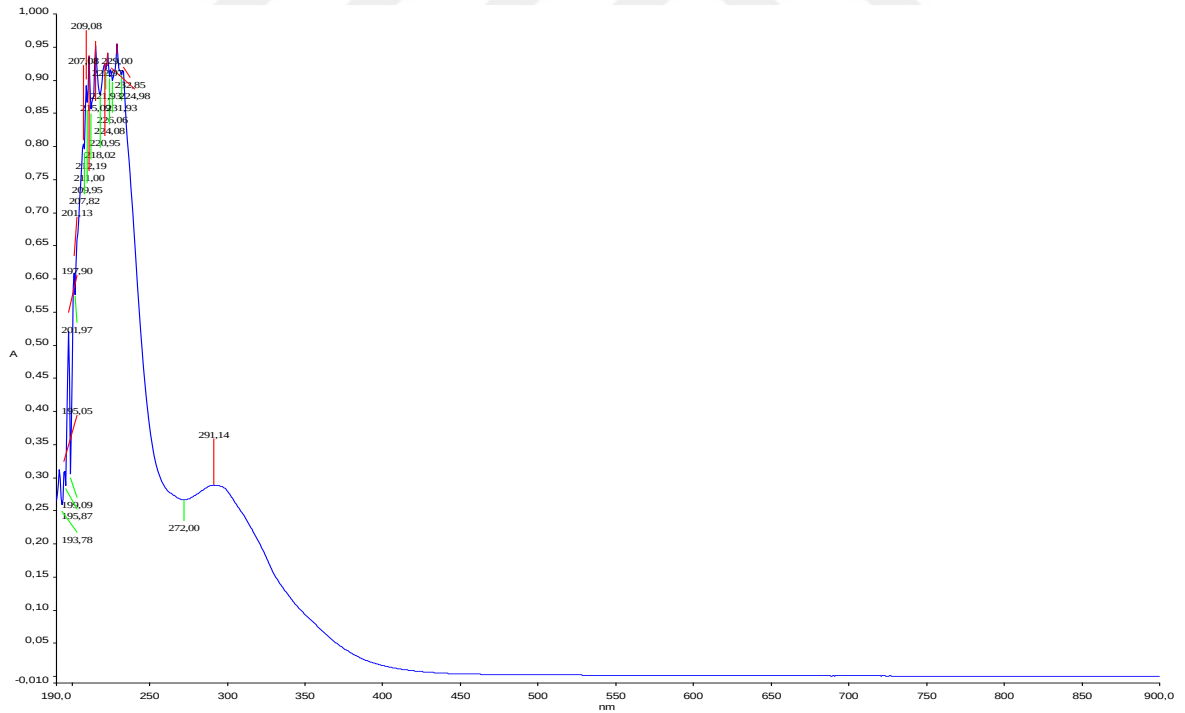
Şekil 3.70: 22 Bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

22 bileşiğının $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkadaki ve butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 124.34, 125.15, 125.45, 125.97, 126.05, 126.43, 126.69, 127.15, 127.24, 128.12, 128.39, 128.58, 129.32, 130.34, 132.46, 132.78, 134.12$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.71: 22 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

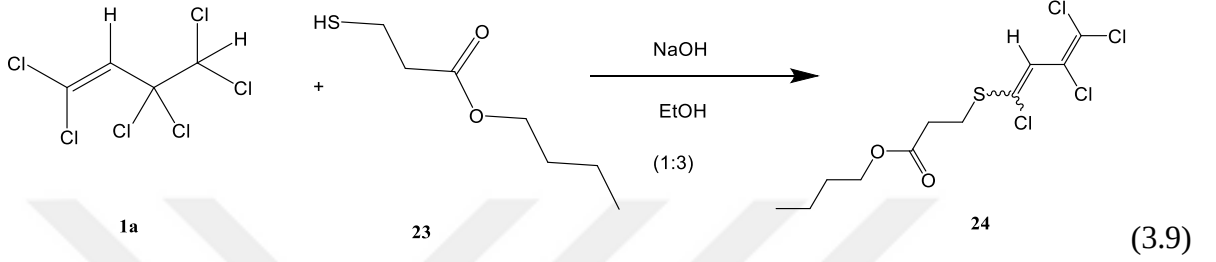
22 bileşiğinin etanoldeki UV absorbands değerleri ve molar absorbtiviteleri λ ($\log \epsilon$) = 291.14 (3.16), 232.85 (3.66), 215.09 (3.68) nm olarak hesaplandı.



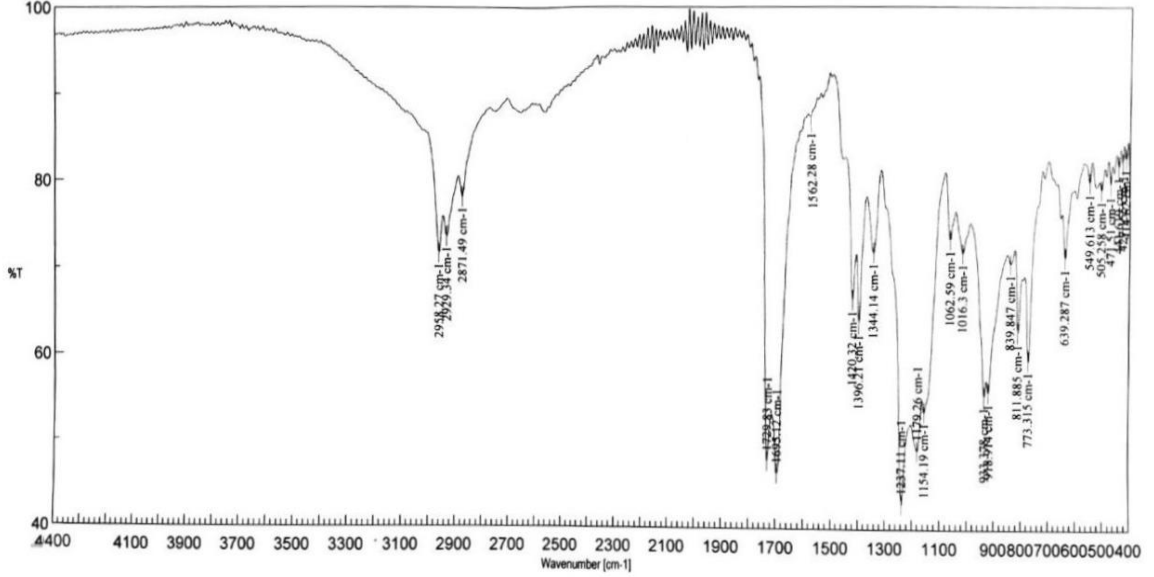
Şekil 3.72: 22 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

3.1.9 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile butil-3-merkpto propiyonat'ın (23) reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (1a) etil alkol ve sodyum hidroksit varlığında Butil-3-merkpto propiyonat (23) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (24) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

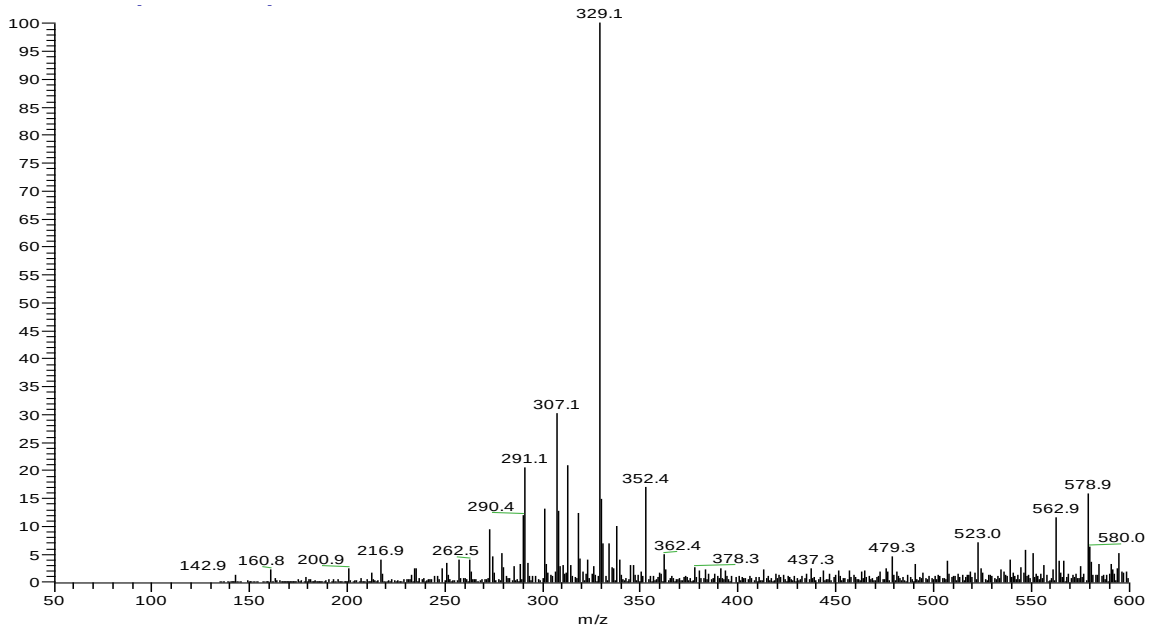


24 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; karbonil grubuna ait (-C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1729 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıda alifatik CH'lere ait gerilme bandı $\nu = 2958, 2929$ ve 2871 cm^{-1} de, çifte bağlara (C=C) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1562 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



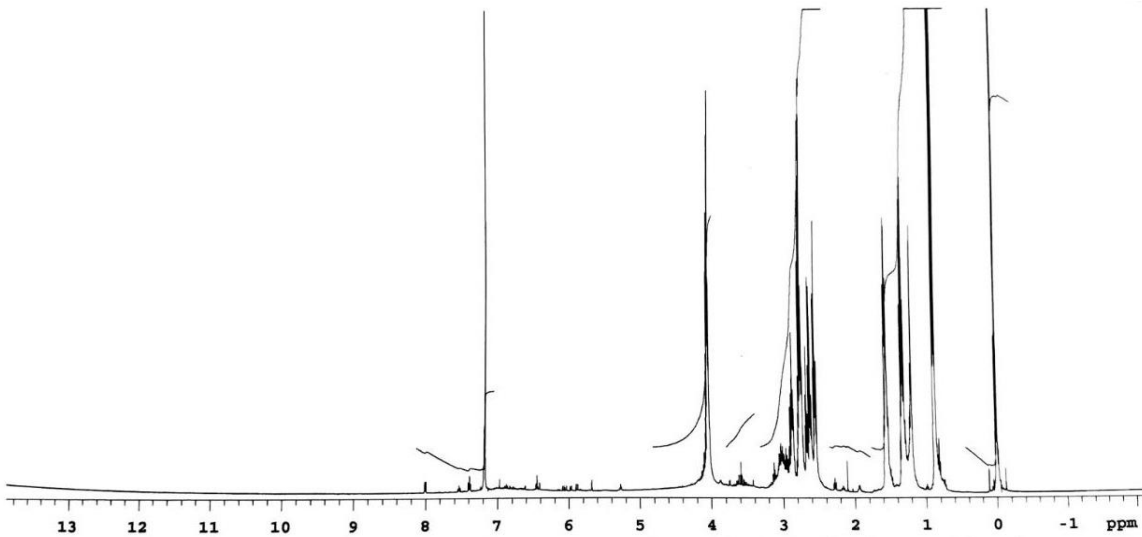
Şekil 3.73: 24 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 352.09 \text{ g/mol}$) olan 24 bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre 24 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; $\text{MS}^+[\text{ESI}]$: $m/z = 329.1$ $[\text{M-Et}]^+$ olarak belirlendi.



Şekil 3.74: 24 Bileşiğın MS (+ESI) spektrumu

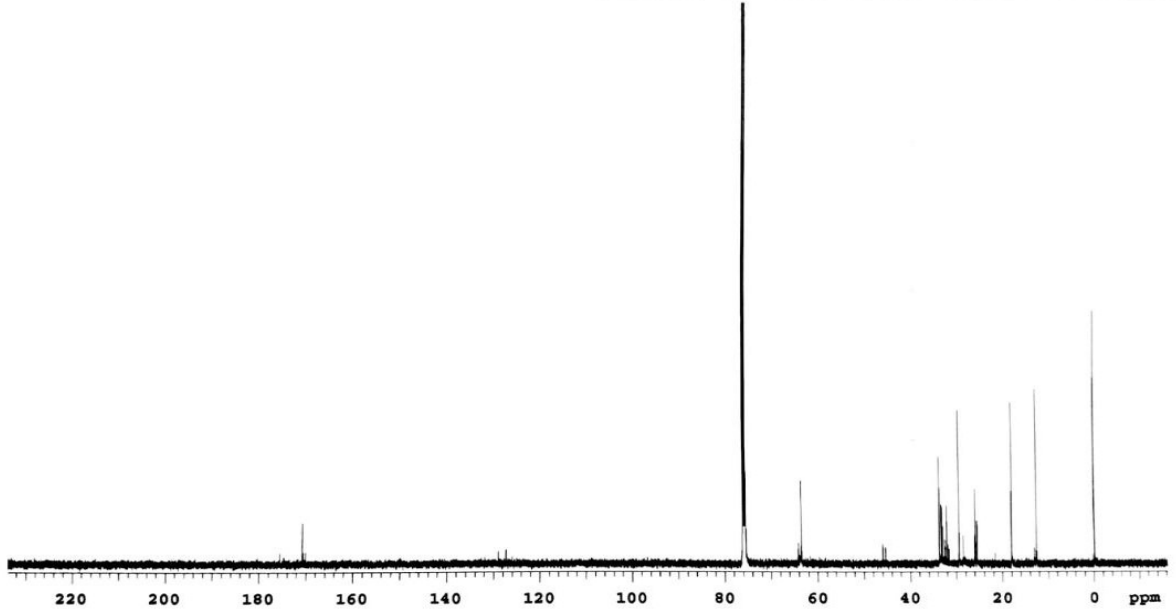
24 bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $(-\text{CH}_3)$ 'e ait hidrojenler $\delta = 0.88$ ppm'de triplet, $(-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ grubunda bulunan protonlar $\delta = 1.20-1.60$ ppm'de multiplet, $(-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O})$ ve $(-\text{S}-\text{CH}_2)$ gruplarına ait hidrojenler $\delta = 2.50-3.10$ ppm'de multiplet, $(-\text{O}-\text{CH}_2)$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.10$ ppm'de triplet, vinil grubunda bulunan proton $\delta = 6.45$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.75: 24 Bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

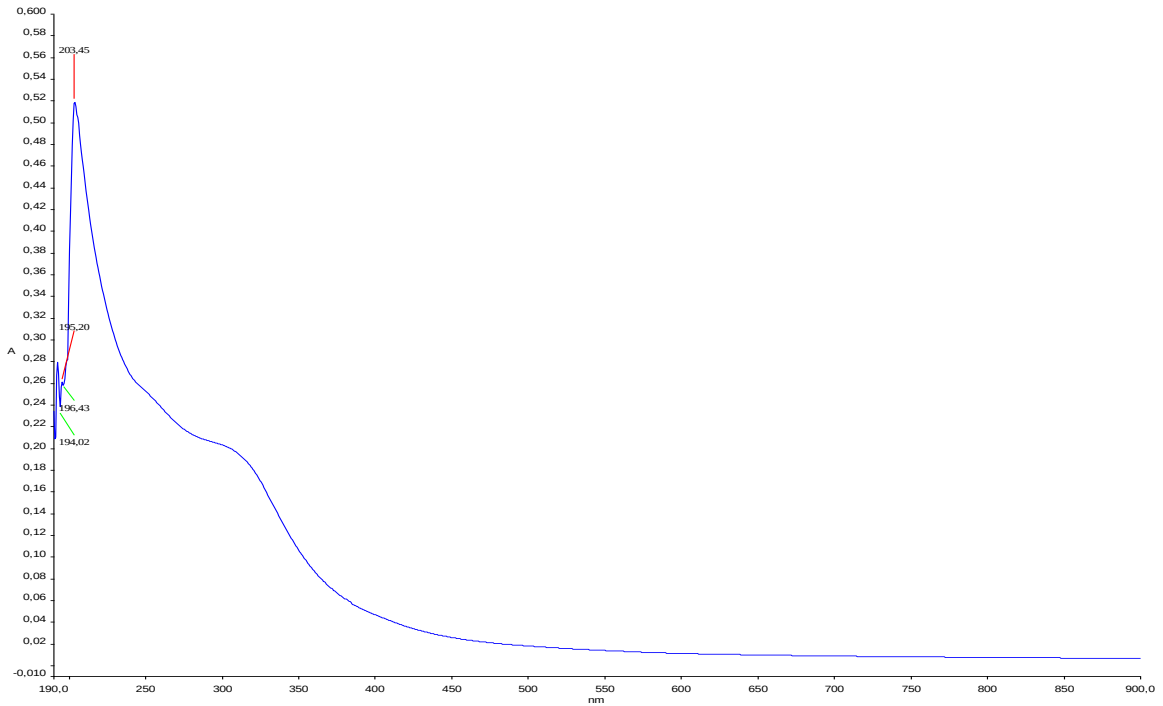
24 bileşiğının $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grubuna ait karbon $(-\text{C}=\text{O}-)$ $\delta = 170.81$ ppm'de, butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 126.13, 127.07, 128.45, 129.80$ ppm'de, $(\text{O}-\text{CH}_2-)$ grubuna ait karbon $\delta = 63.51$ ppm'de, $(-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O})$ grubuna ait karbon $\delta = 32.11$

ppm'de, (S-CH₂-) grubuna ait karbon $\delta = 29.48$ ppm'de, (CH₃)'a ait karbonlar $\delta = 13.05$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.76: 24 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

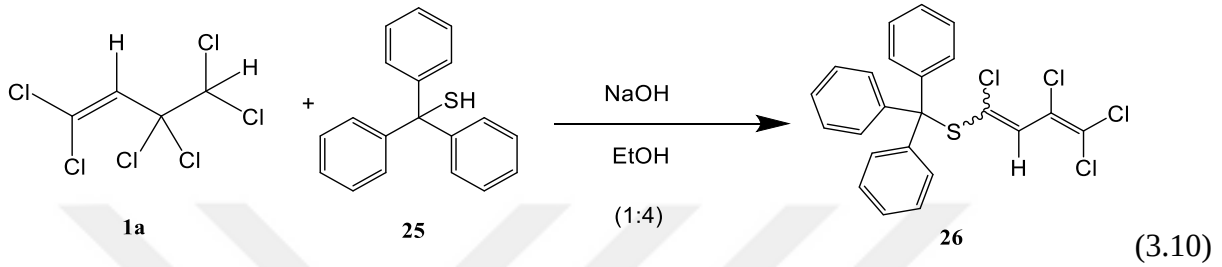
24 bileşiğinin etanoldeki UV absorptans değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 317.62 (2,86), 203.45 (3.31) nm olarak hesaplandı.



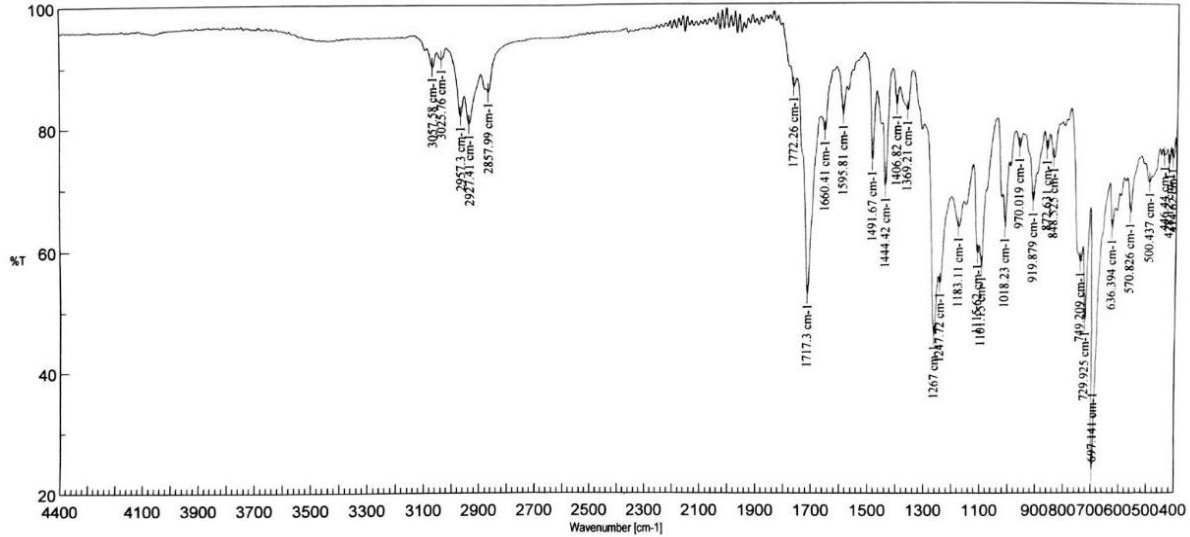
Şekil 3.77: 24 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

3.1.10 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile trifenil metil merkaptan'ının (25) reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (1a) etil alkol ve sodyum hidroksit varlığında trifenil metil merkaptan (25) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (26) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

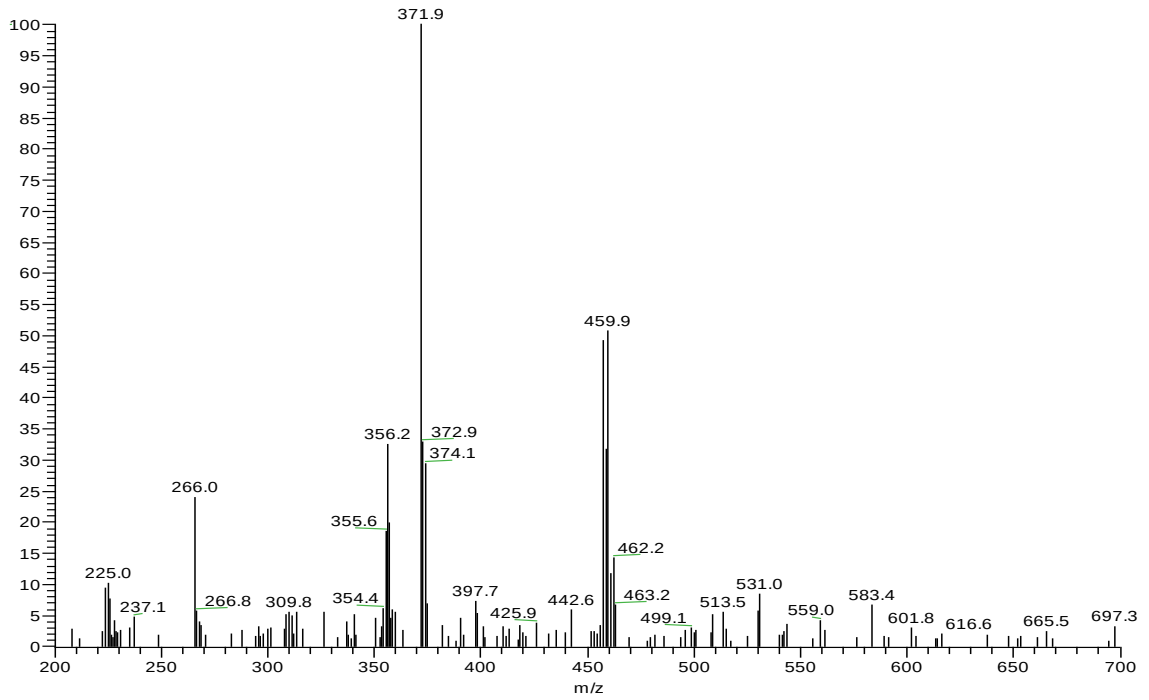


26 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H'lara ait gerilme bantları $\nu = 3025$ ve 3057 cm^{-1} de, alifatik CH'ye ait gerilme bantları ise 2957 , 2927 cm^{-1} de, (C=C)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



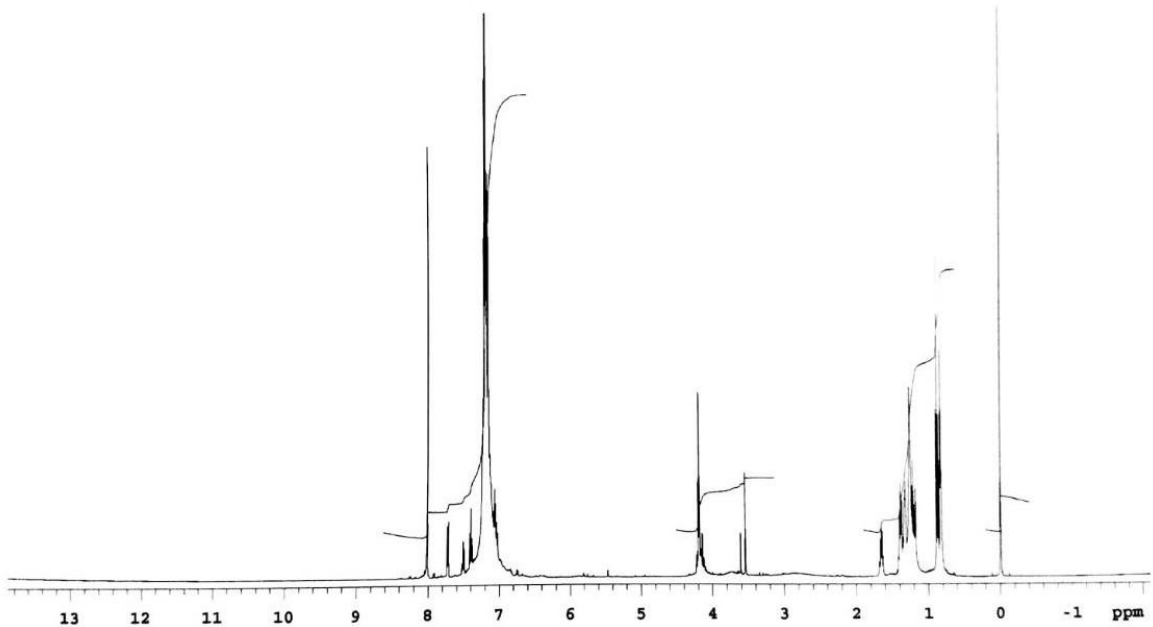
Şekil 3.78: 26 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{S}$ ($M_A = 466.25 \text{ g/mol}$) olan 26 bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre 26 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[ESI]: $m/z = 459.7[\text{M}-6\text{H}]^-$ olarak belirlendi.



Şekil 3.79: 26 Bileşiğin MS (-ESI) spektrumu

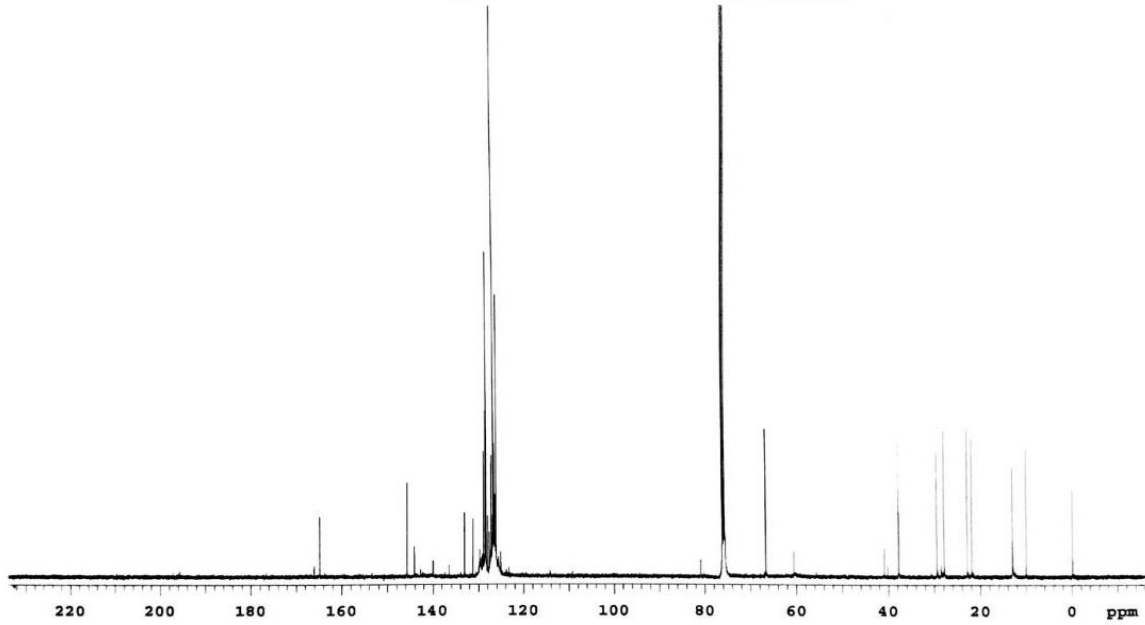
26 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; vinil grubunda bulunan proton $\delta = 6.73$ ppm'de singlet, aromatik halkalara ait protonlar $\delta = 7.20$ -8.01 ppm arasında multiplet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.80: 26 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

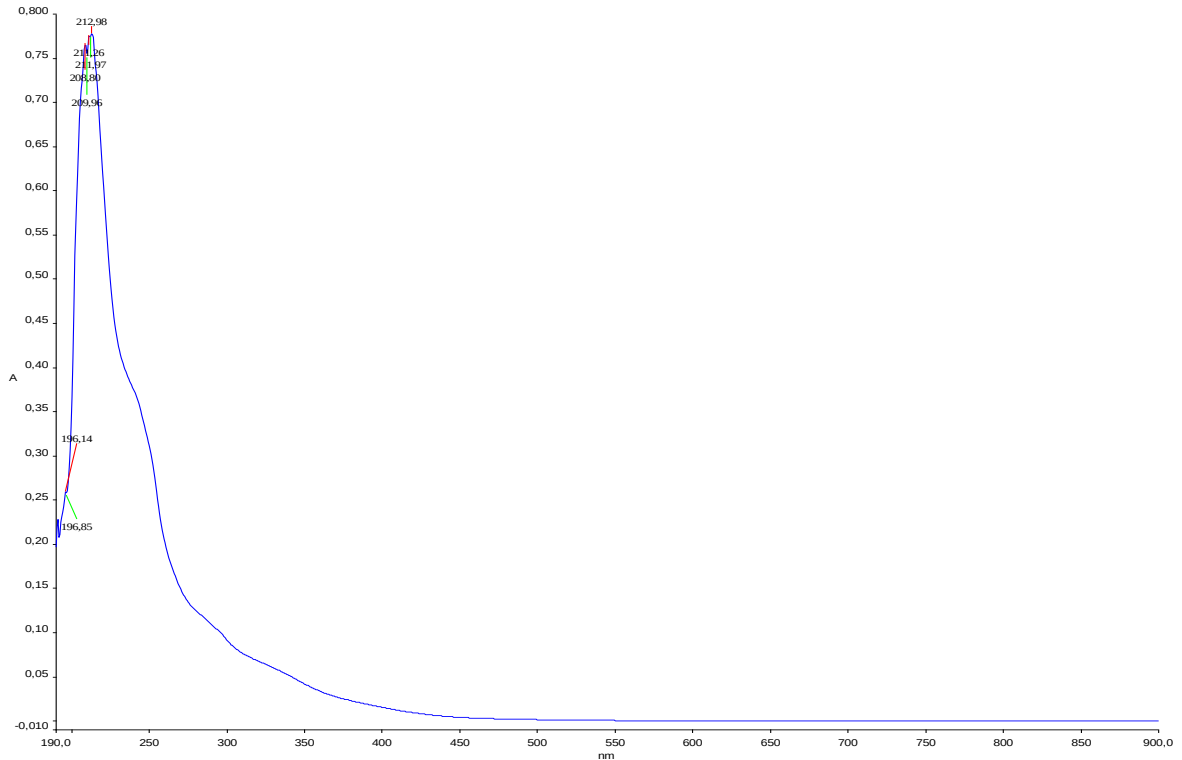
26 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; butadien karbonları (C_{butad}) ve aromatik halkalara ait karbonlar (C_{arom}) $\delta = 126.13, 127.152, 127.266, 126.58, 128.36, 126.95, 126.30,$

126.40, 126.58, 126.63, 126.70, 126.80, 127.63, 128.37, 128.31, 128.31, 128.48, 128.54, 128.94, 13.29, 133.10, 145.71, 164.85 ppm’de gözlemlendi.



Şekil 3.81: 26 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

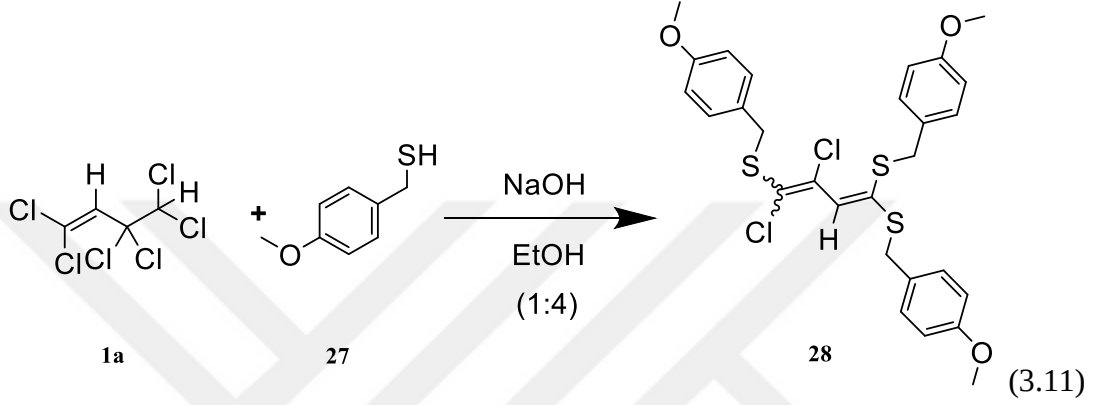
26 bileşiğinin etanoldeki UV absorpsiyon değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 325.59 (2.19), 243.92 (2.99), 212.98 (3.33), 208.8 (3.33) nm olarak hesaplandı.



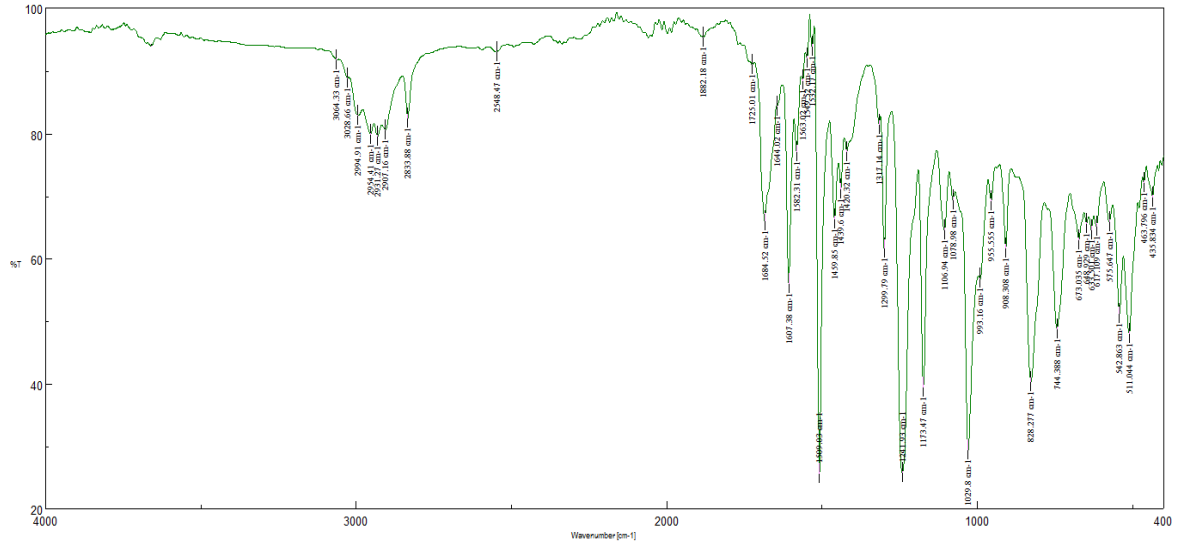
Şekil 3.82: 26 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

3.1.11 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile 4-metoksibenzil merkaptan'ının (27) reaksiyonu :

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (1a) etil alkol ve sodyum hidroksit varlığında 4-metoksibenzil merkaptan (27) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan (28) yeni bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

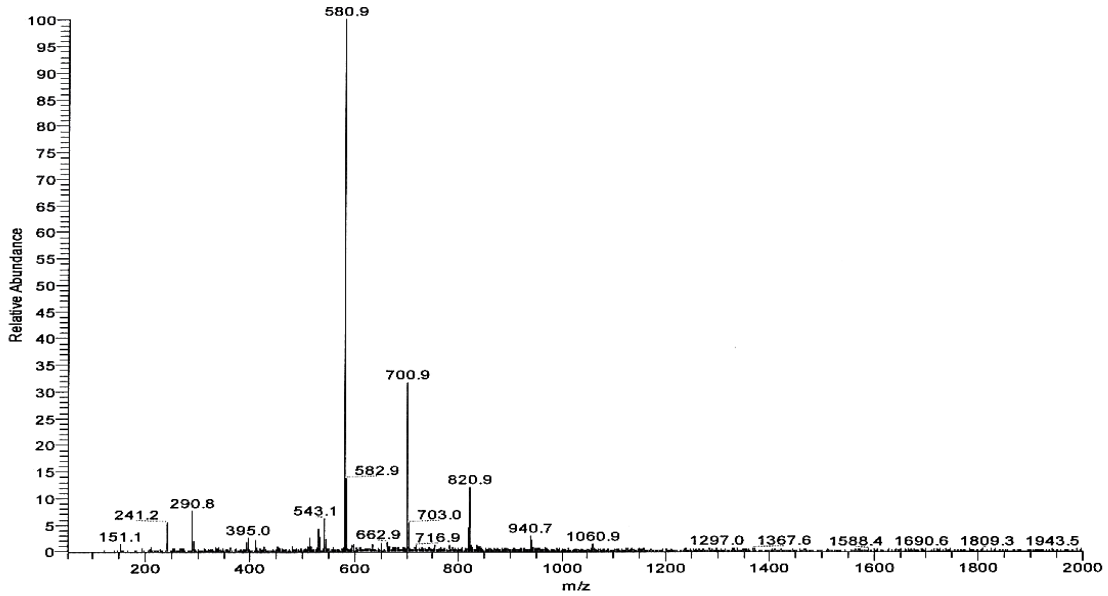


28 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H)'ye ait gerilme bandı $\nu = 3064, 3024, 2994, 2954, 2931, 2907, 2833 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1509 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



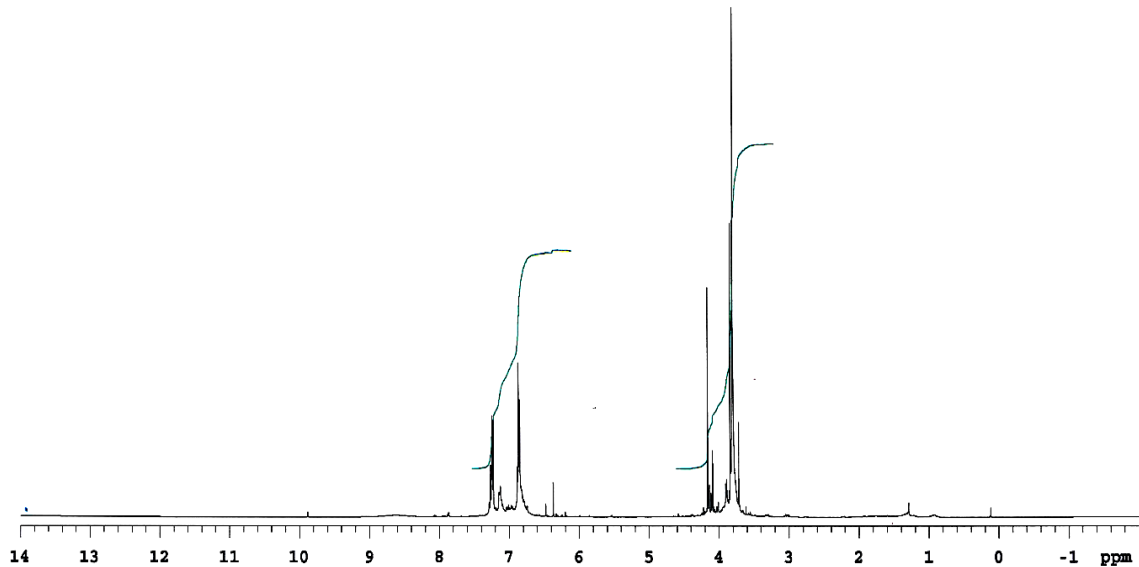
Şekil 3.83: 28 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $C_{28}H_{28}Cl_2O_3S_3$ ($M_A = 579.61$ g/mol) olan **28** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **28** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[ESI]: $m/z = 580.9$ $[M+H]^+$ olarak belirlendi.



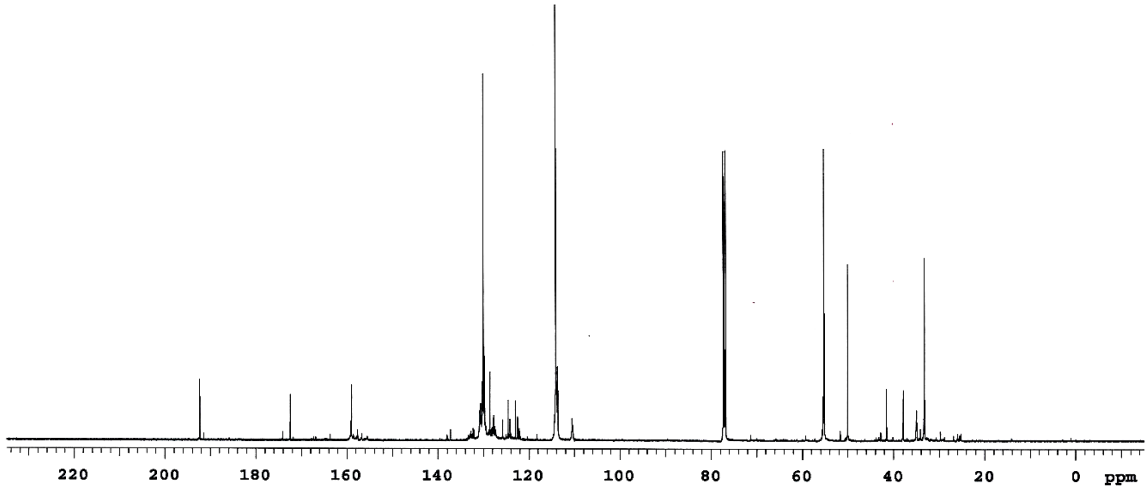
Şekil 3.84: **28** Bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu

28 bileşiğinin ^1H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; aromatik halkalara ait hidrojenler $\delta = 6.88$ - 7.35 ppm'de multipler, vinil grubunda bulunan proton $\delta = 6.40$ ppm'de singlet, $(-OCH_3)$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 3.80$ ppm'de singlet, $(-S-CH_2)$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.01$ - 4.20 ppm'de multipler olarak gözlenmiştir.



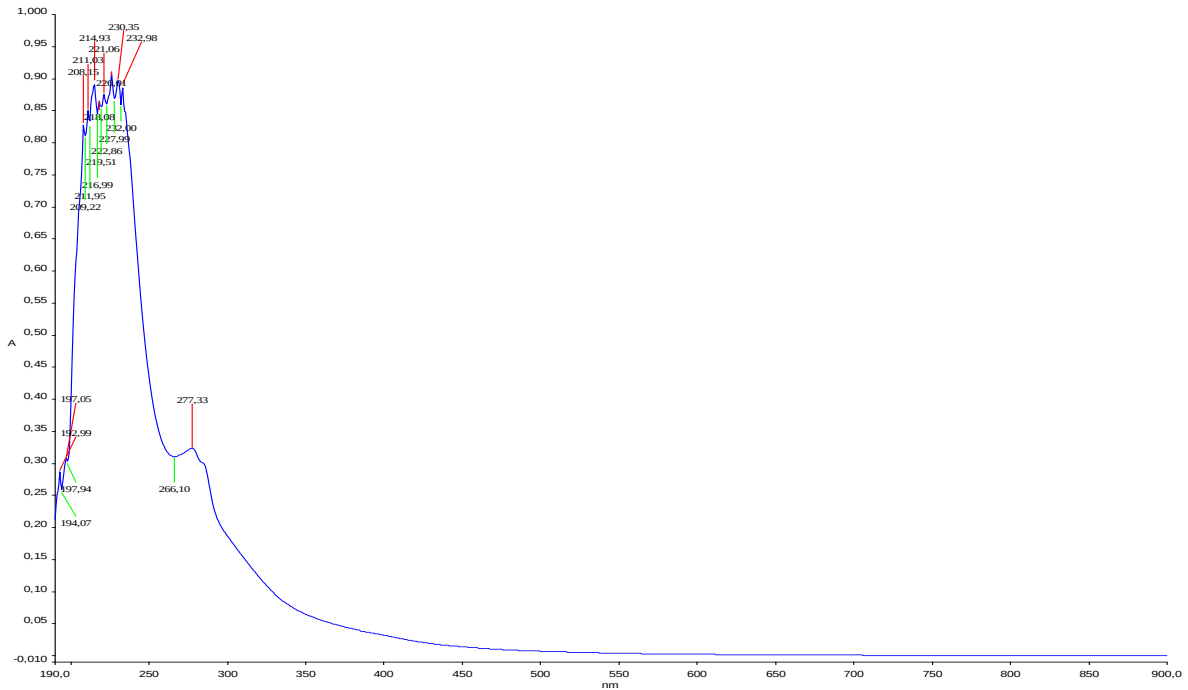
Şekil 3.85: **28** Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$)

28 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkala ve butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 110.01, 114.23, 122.54, 123.16, 125.65, 129.32, 130.41, 133.43, 159.52, 173.56$ ppm'de, (S- CH_2) grubuna ait karbon $\delta = 33.74, 38.45, 41.22$ ppm'de, (O- CH_3) ait karbonl $\delta = 49.21, 52.66, 56.18$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.86: **28** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

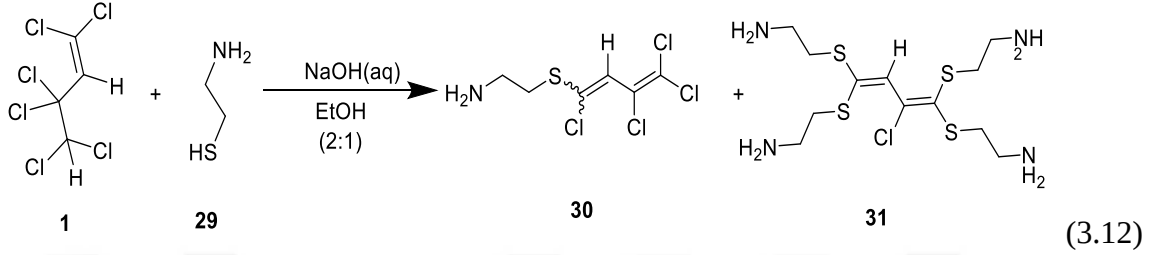
28 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 277.33 (2.72), 232.98 (3.16), 230.35 (3.16), 226.01 (3.17) nm olarak hesaplandı.



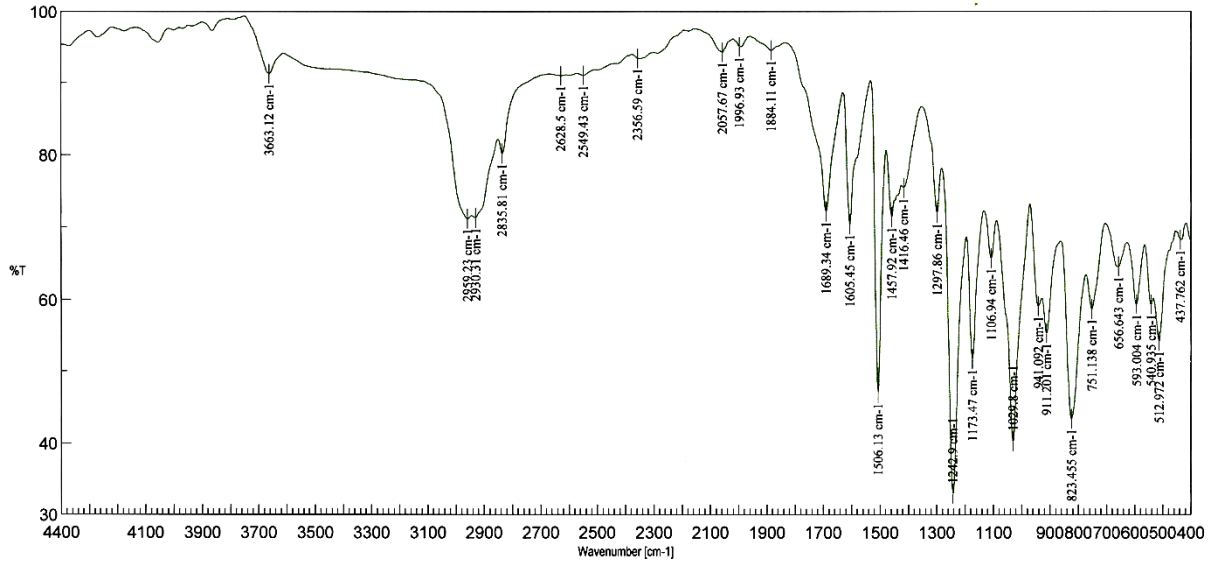
Şekil 3.87: **28** Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

3.1.12 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile sisteamin (29) reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**) etil alkol ve sodyum hidroksit varlığında Sisteamin (**29**) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (**30**), (**31**) bileşikler elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

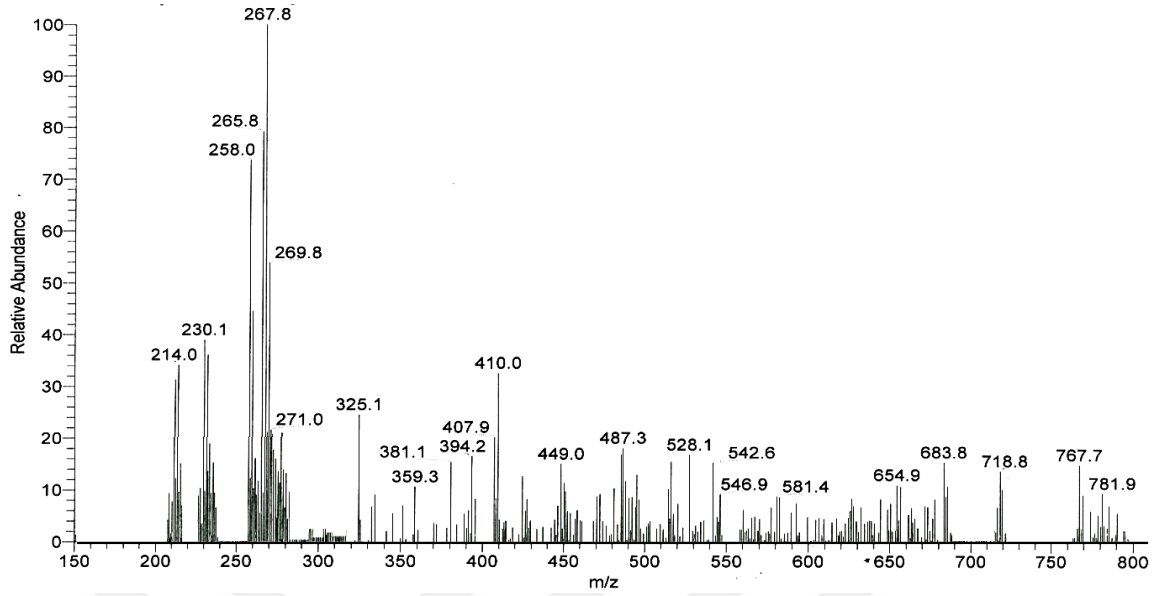


30 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2835, 2930, 2959 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (C=C)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1506 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (-NH₂) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3663 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



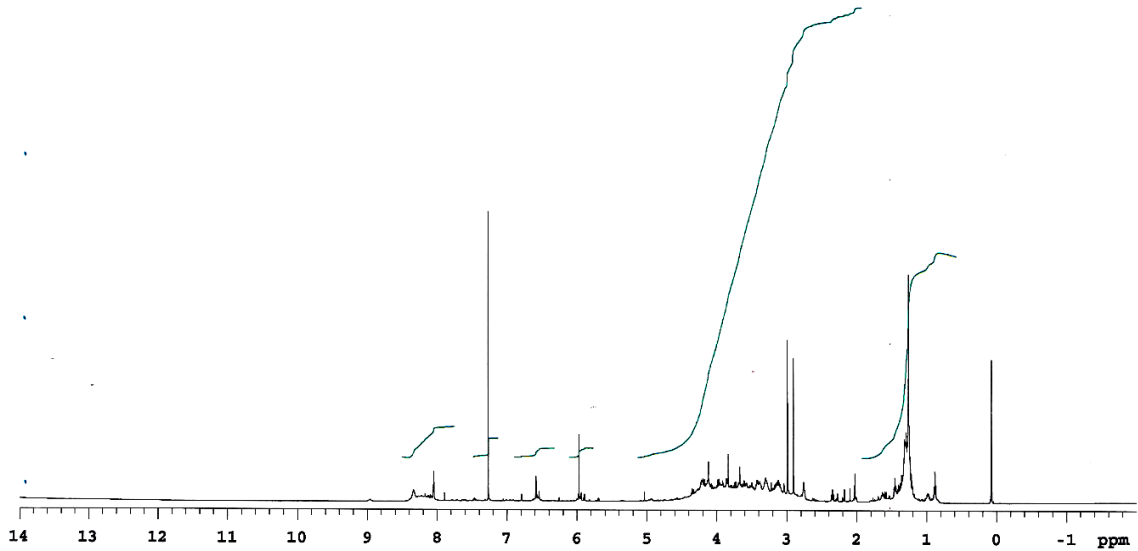
Şekil 3.88: **30** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: C₆H₇Cl₄NS (M_A= 266.9 g/mol) olan **30** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **30** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 267.8 [M+H]^+$ olarak belirlendi.



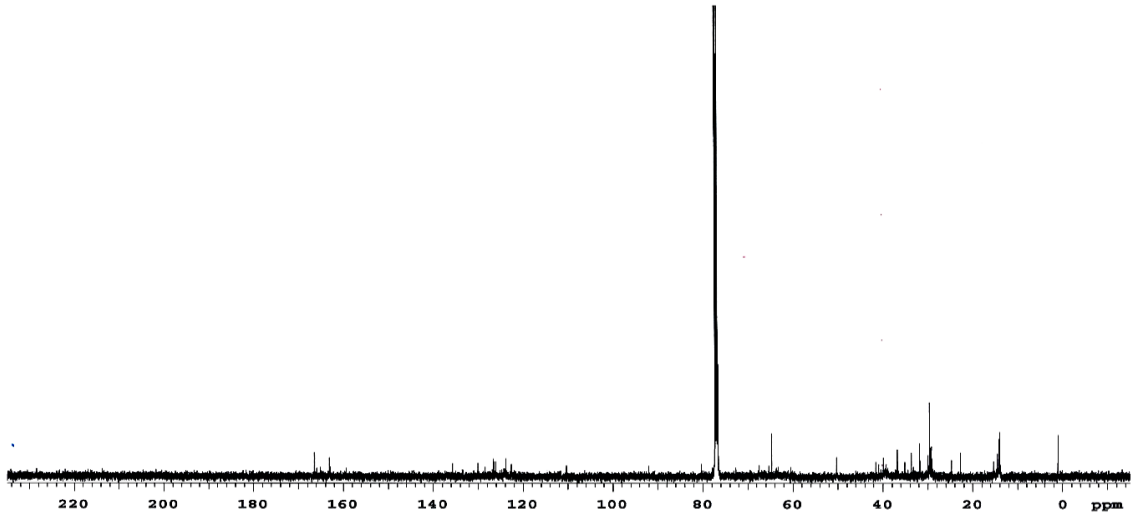
Şekil 3.89: 30 Bileşiğın MS (+ESI) spektrumu

30 bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (-S- CH_2)'lere ait hidrojenler $\delta = 2.95$ triplet, (-N- CH_2)'lere ait hidrojenler 3.05-4.20 ppm'de multipler, vinil grubunda bulunan proton $\delta = 6.59$ ppm'de singlet, (- NH_2) grubuna ait hidrojenler $\delta = 1.30$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



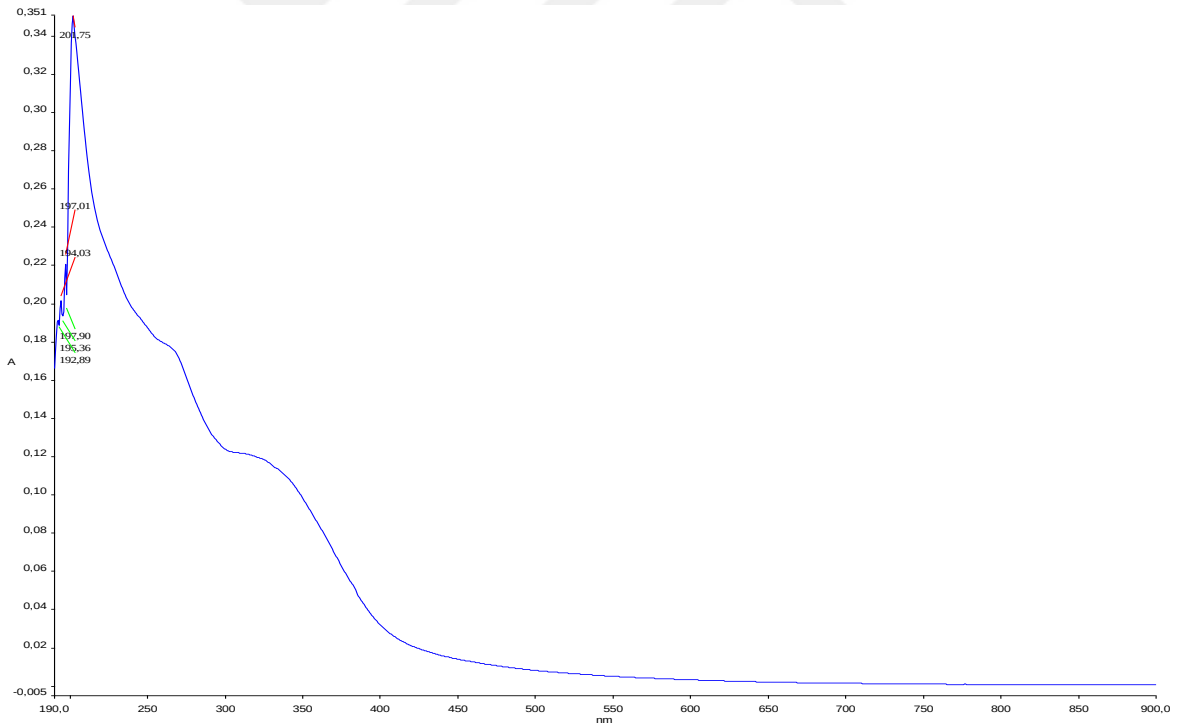
Şekil 3.90: 30 Bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

30 bileşiğının $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 111.61$, 124.36, 130.03, 136.86 ppm'de, (S- CH_2)'ye ait karbon $\delta = 30.01$ ppm'de, (N- CH_2)'ye ait karbon 37.06 ppm'de gözlemlendi.



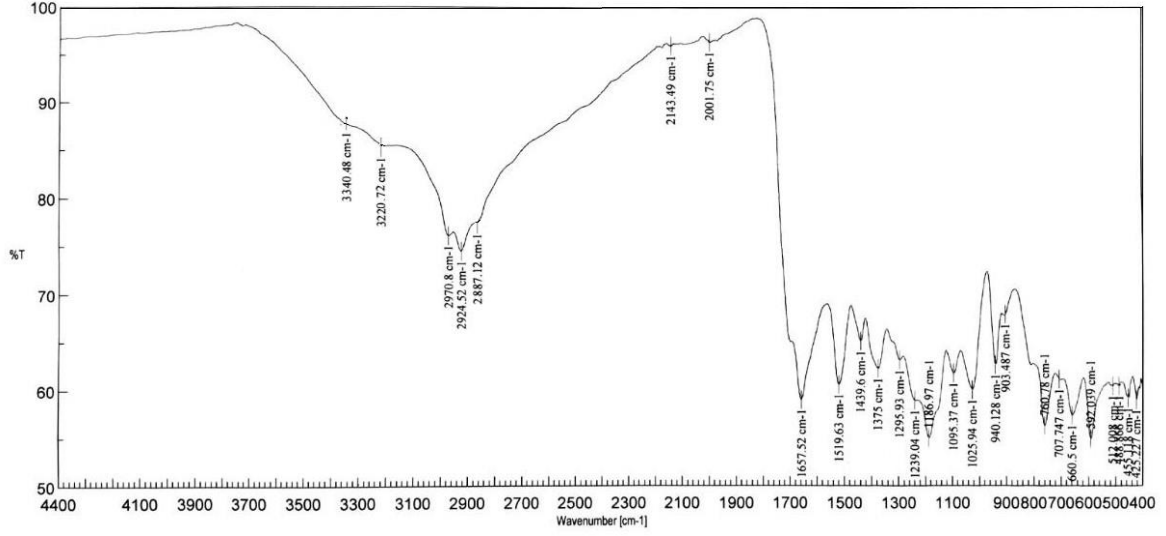
Şekil 3.91: 30 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

30 bileşiğinin etanoldeki UV absorptivite değerleri ve molar absorptivite λ ($\log \epsilon$) = 288.07 (3.24), 276.1 (3.25), 237.69 (3.39), 212.93 (3.37) 201.75 (2.97) nm olarak hesaplandı.



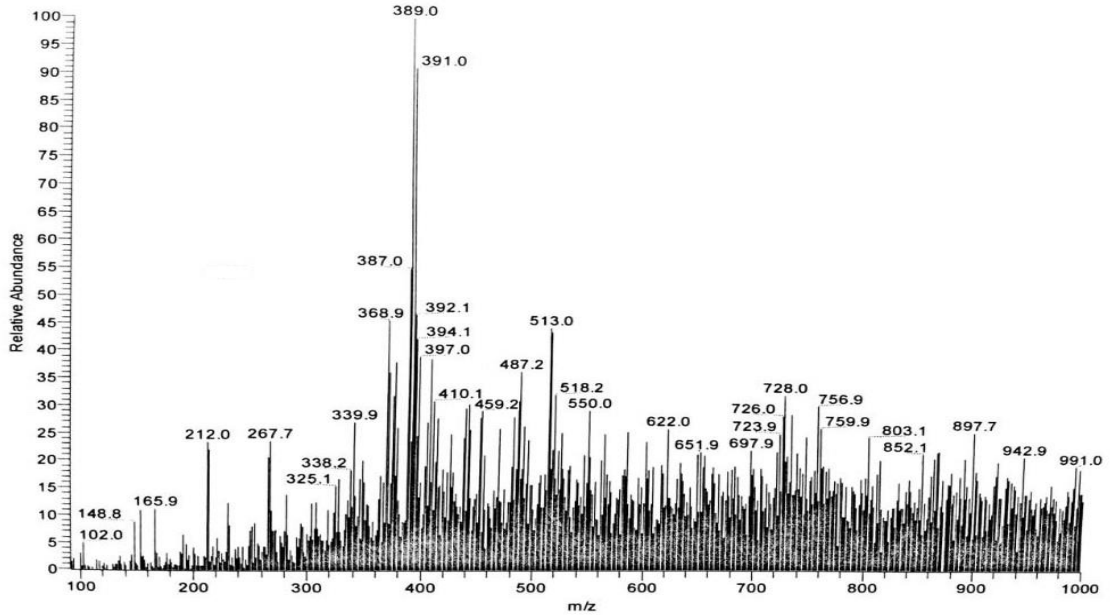
Şekil 3.92: 30 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

31 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları ν = 2887, 2924, 2970 cm^{-1} de, yapıdaki (C=C)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise ν = 1519 cm^{-1} 'de, yapıdaki (-NH₂) bağlarına ait gerilme bantları ν = 3220, 3340 cm^{-1} görüldü.



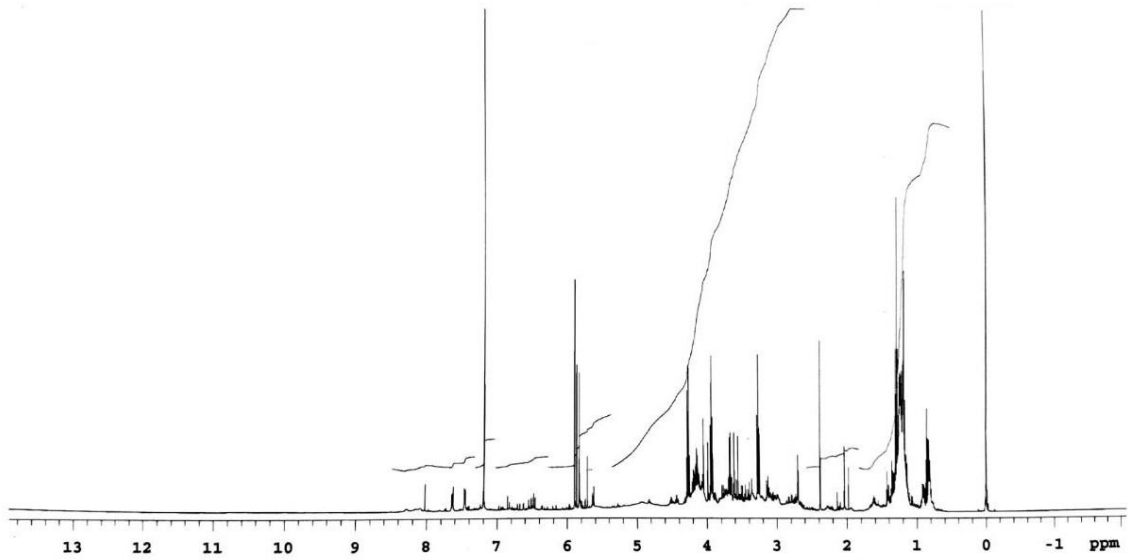
Şekil 3.93: **31** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $C_{12}H_{25}ClN_4S_4$ ($M_A = 389.07$ g/mol) olan **31** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **31** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 391.0$ $[M+H]^+$ olarak belirlendi.



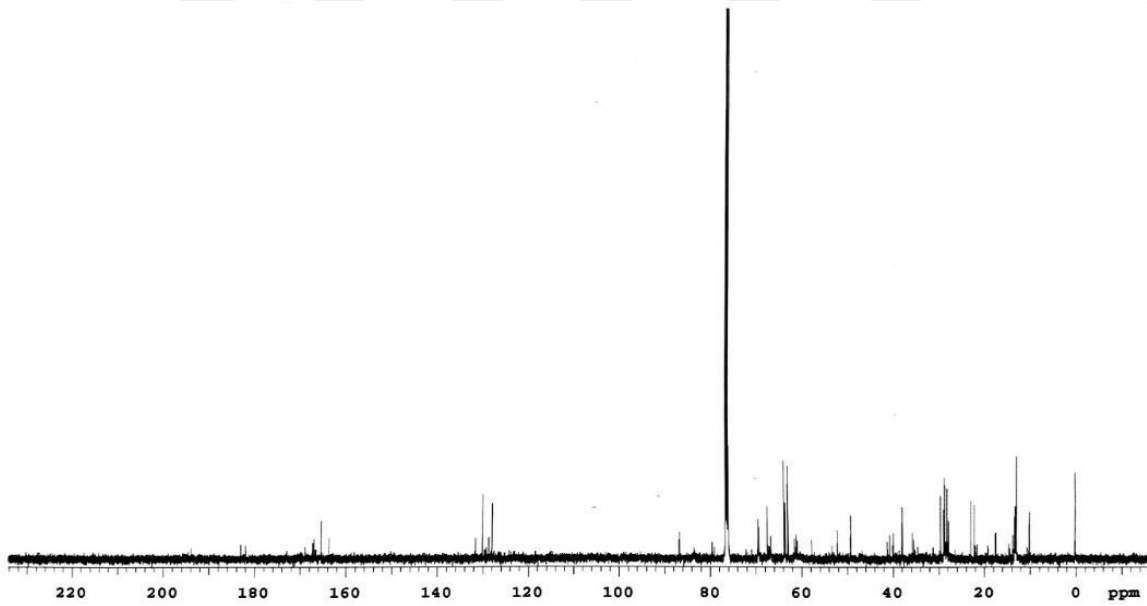
Şekil 3.94: **31** Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu

31 bileşiğinin ^1H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; $(-S-CH_2)$ 'lere ait hidrojenler $\delta = 2.40$ - 3.50 multiplet, $(-N-CH_2)$ 'lere ait hidrojenler 3.96 - 4.25 ppm'de multiplet, vinil grubunda bulunan proton $\delta = 6.48$ ppm'de singlet, $(-NH_2)$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 0.90$ - 1.29 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir.



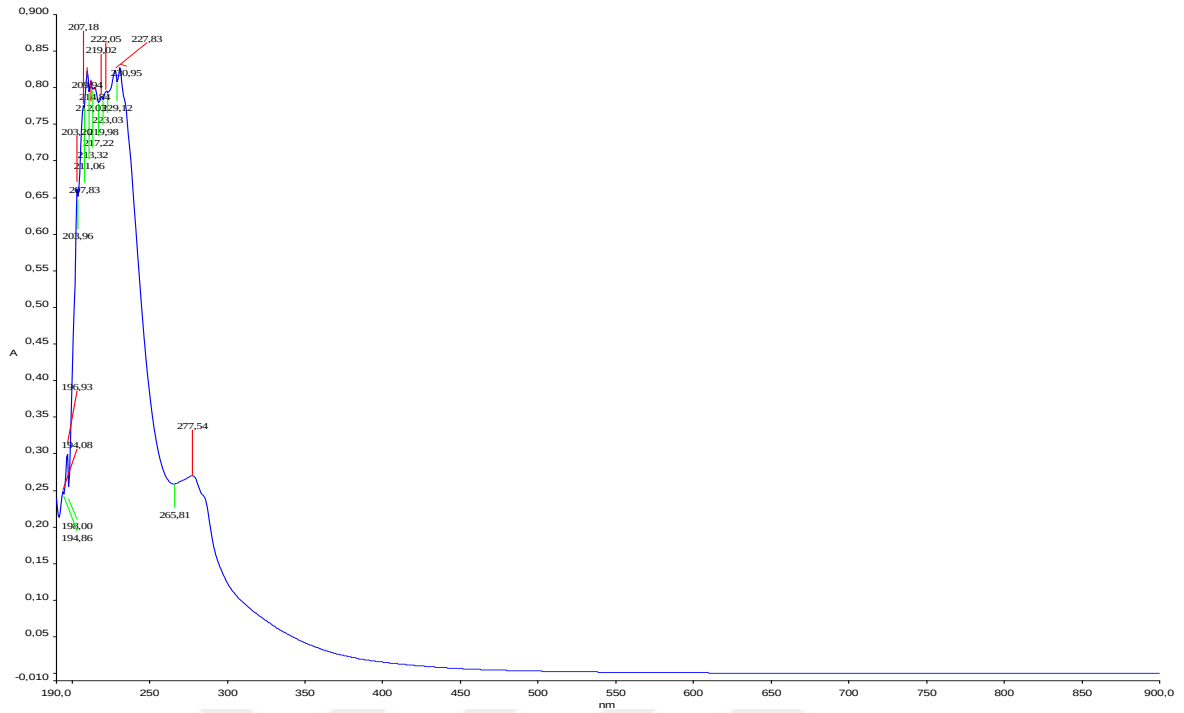
Şekil 3.95: 31 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

31 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 128.30$, 130.95 , 132.06 , 166.42 ppm'de, ppm'de, (S- CH_2)'lere ait karbonlar $\delta = 22.49$, 23.11 , 28.09 , 29.35 ppm'de, (N- CH_2)'lere ait karbonlar 38.16 , 41.28 , 46.43 , 49.76 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.96: 31 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

31 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 277.54 (2.63), 230.95 (3.12), 227.83 (3.12), 209.94 (3.12) nm olarak hesaplandı.

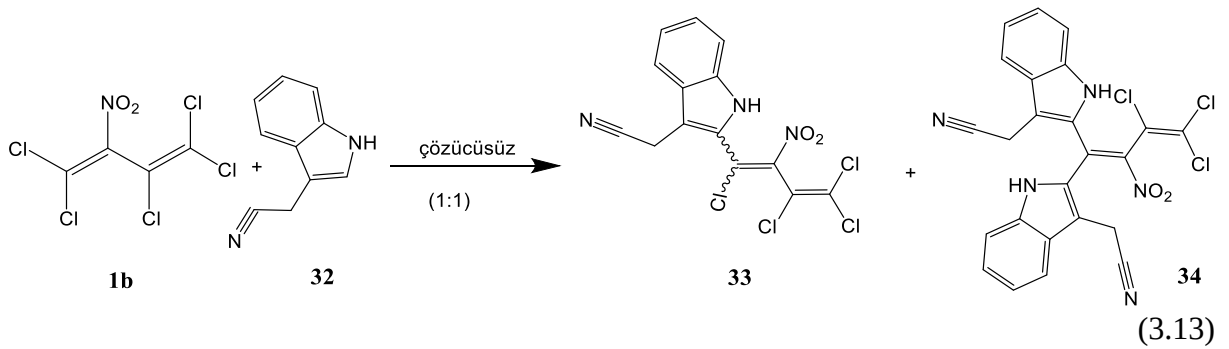


Şekil 3.97: 31 Bileşiğinin etanoldeki UV Spektrumu

3.2 2-NİTRO-PENTAKLOR-1,3-BUTADİEN'İN TİYOLLER VE AMİNLER İLE REAKSİYONLARI

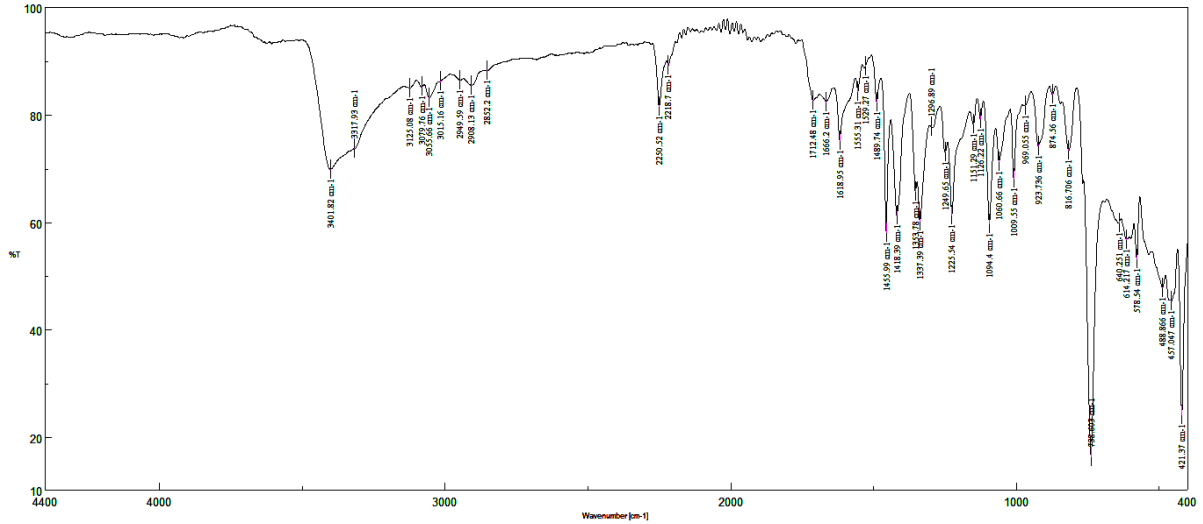
3.2.1 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'nin (1b) ile indol-3-asetonitril'in (32) reaksiyonu

2-Nitro-Pentaklor-1,3-Butadien'nin (1b) çözücüsüz ortamda İndol-3-asetonitril (32) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (33) ve (34) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.



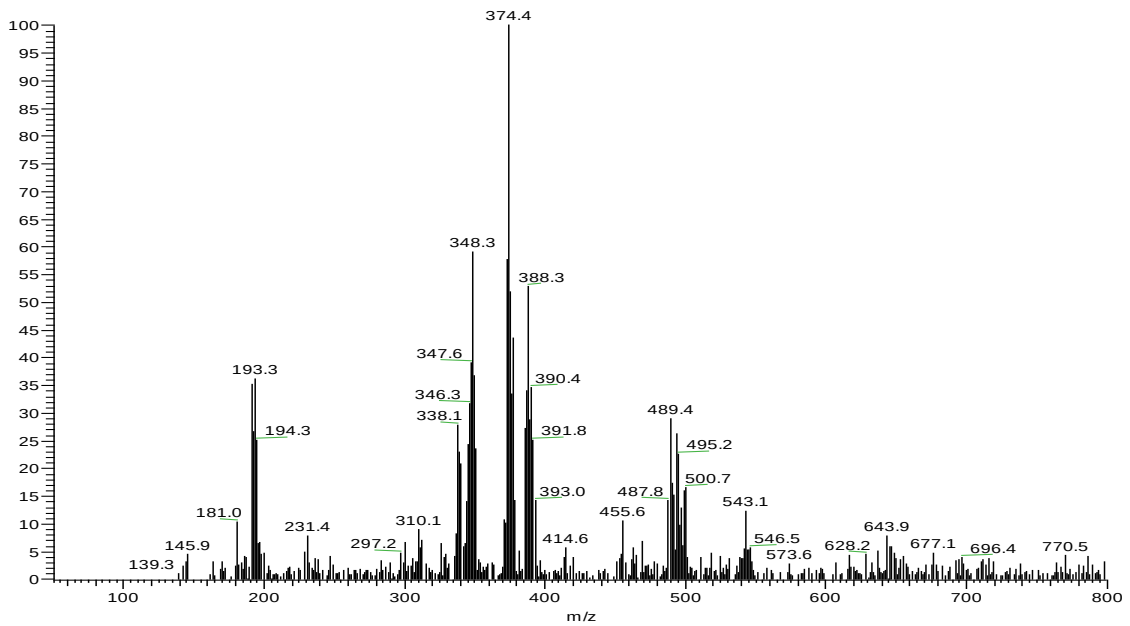
33 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan (NH)'ye ait gerilme $\nu = 3402, 3317 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H)' ait gerilme bandı $\nu = 2852, 2908, 2949, 3015, 3055, 3079, 3125 \text{ cm}^{-1}$ de, ($\text{C}\equiv$

N)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 2218, 2250 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1555 \text{ cm}^{-1}$ de, asimetrik (NO_2) gerilme bandı $\nu = 1489 \text{ cm}^{-1}$ de, simetrik (NO_2) gerilme bandı $\nu = 1455 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



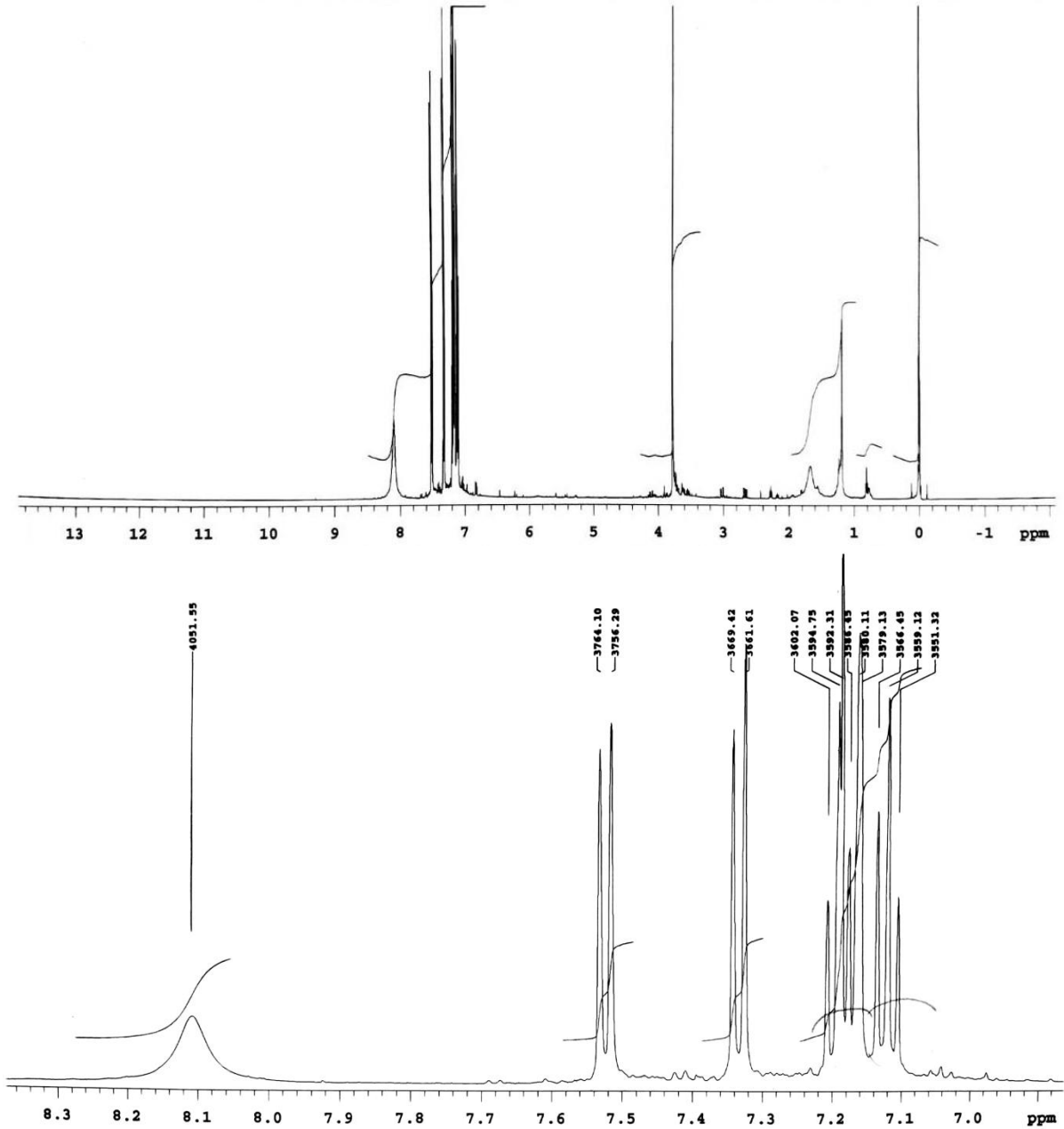
Şekil 3.98: 33 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2$ ($M_A = 391.03 \text{ g/mol}$) olan 33 bileşiğinin ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre 33 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; $\text{MS}[\text{ESI}]: m/z = 388 [\text{M}-\text{H}]^-$ olarak belirlendi.



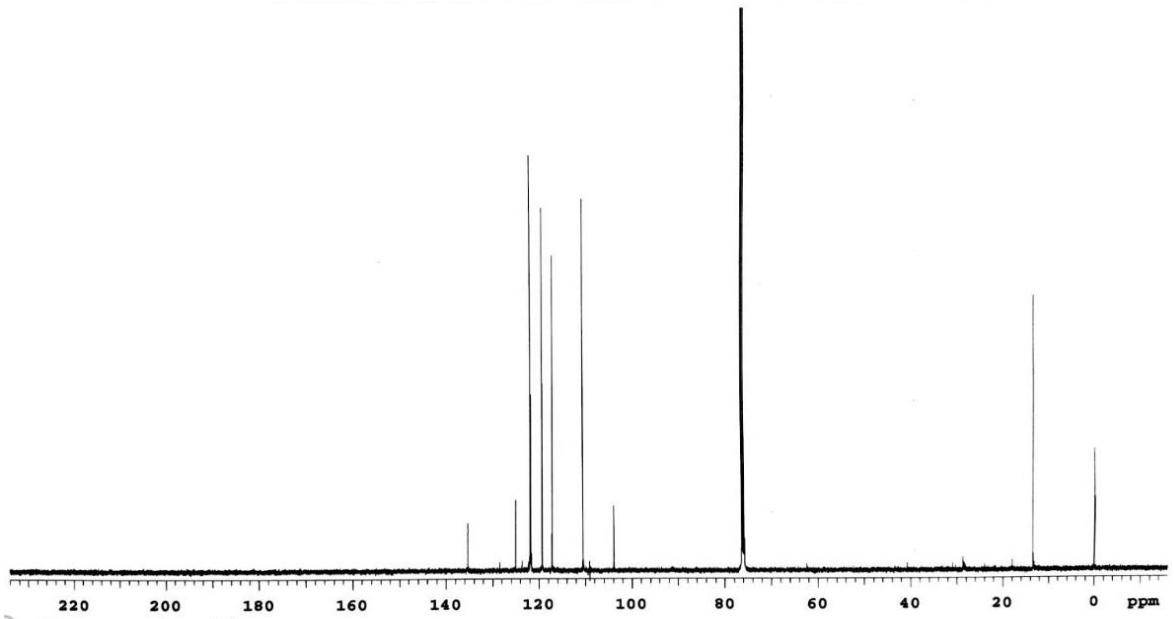
Şekil 3.99: 33 Bileşiğin MS (ESI) spektrumu

33 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; ($\text{CH}_2\text{-CN}$) grubuna ait protonlar $\delta = 3.77$ ppm'de singlet, aromatik halkalara ait protonlar $\delta = 7.32$ ve 7.52 ppm'de dublet ve $\delta = 7.12$ ve 7.17 ppm'de triplet, NH protonu ise $\delta = 8.10$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



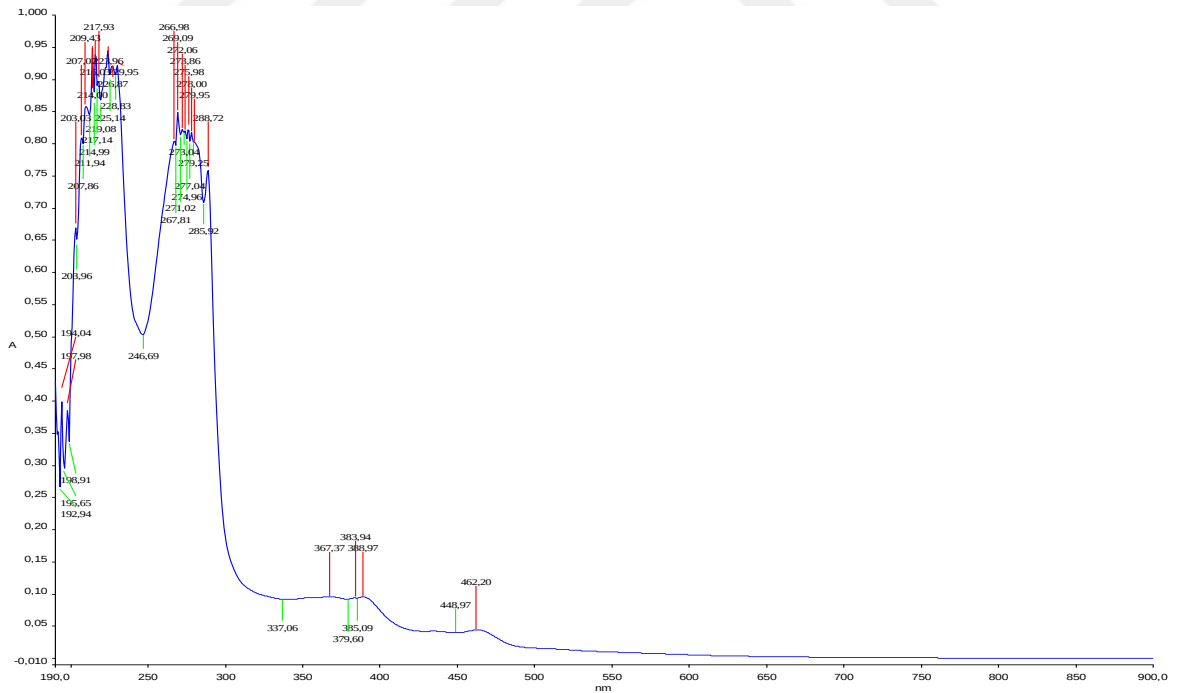
Şekil 3.100: 33 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

33 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{CH}_2$) karbonu $\delta = 13.50$ ppm'de, butadien zincirindeki (C_{butad}), aromatik halkadaki karbonlar (C_{arom} ve CH_{arom}) ve $-\text{CN}$ 'ye ait karbon $\delta = 104.23, 109.50, 117.16, 119.34, 121.64, 121.79, 122.01, 125.07, 128.90, 135.34$ ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 3.101: 33 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

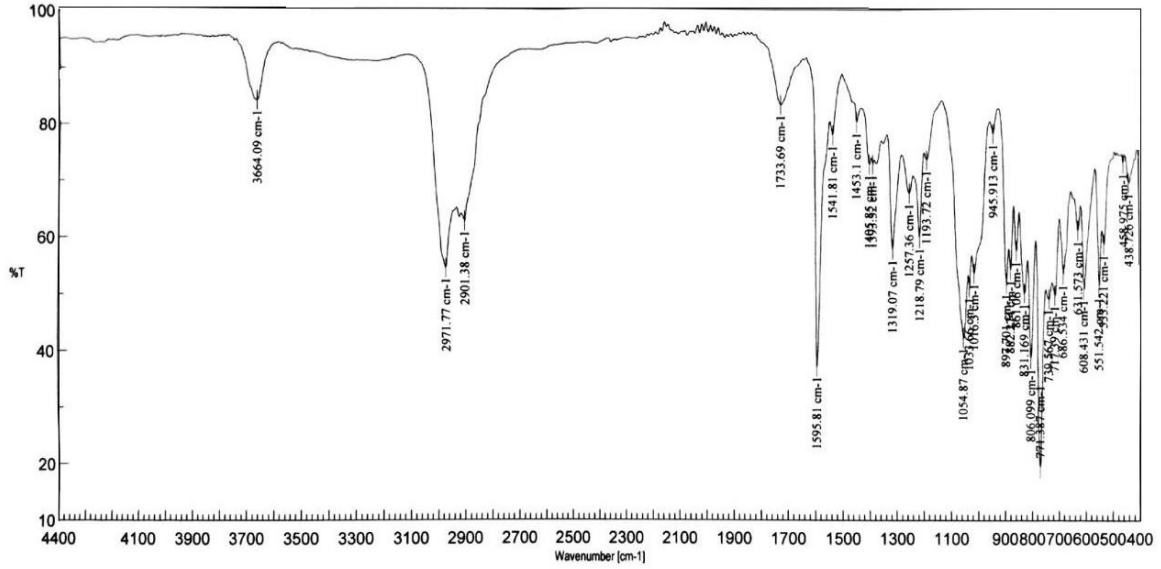
33 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 462.2 (2.63), 388.97 (2.97), 269.09 (3.92), 223.96 (3.96) nm olarak hesaplandı.



Şekil 3.102: 33 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

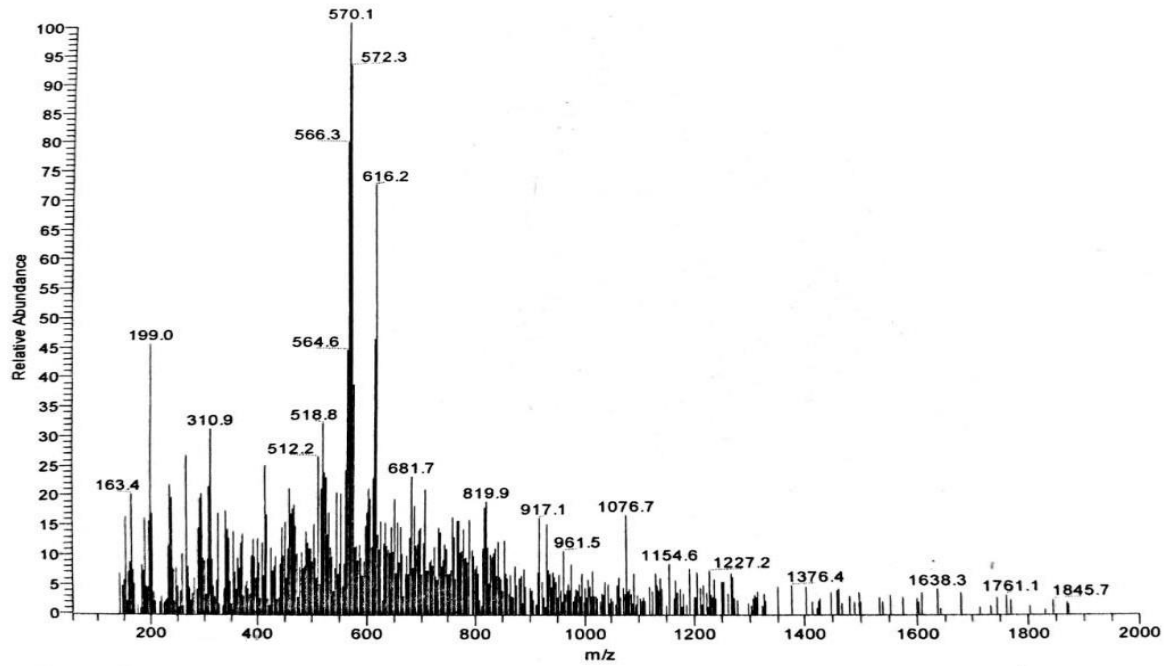
34 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan (NH)'ye ait gerilme $\nu = 3664 \text{ cm}^{-1}$ de , (C-H)'ye ait gerilme bandı $\nu = 2901, 2971 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (C=C)'ye ait karakteristik gerilme

bandı ise $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (NO_2) asimetrik gerilme bandı $\nu=1541 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (NO_2) simetrik gerilme bandı $\nu=1453 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



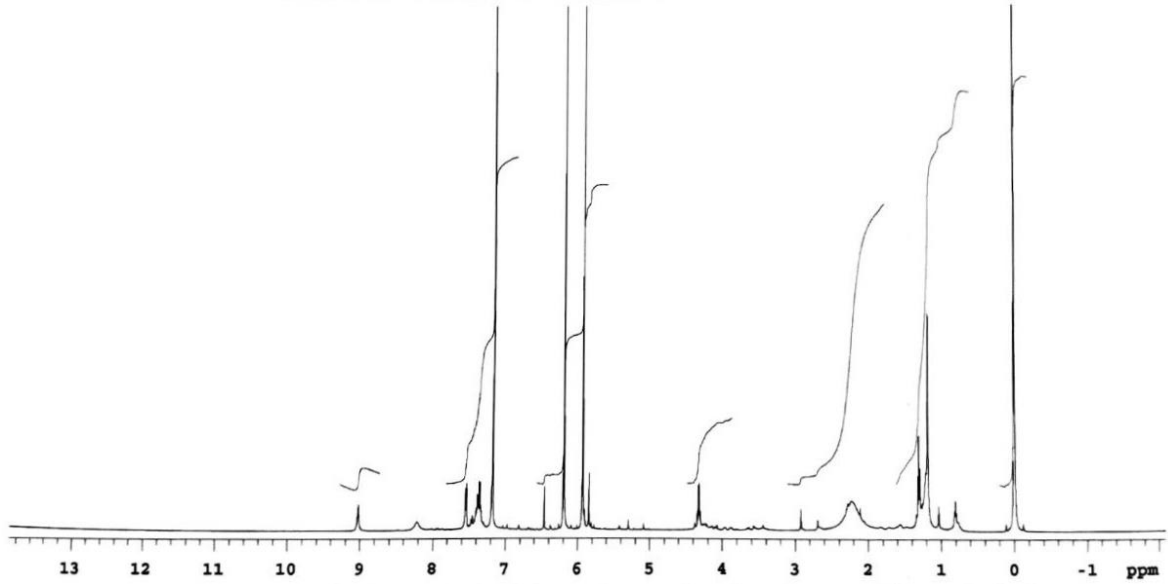
Şekil 3.103: 34 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{O}_2$ ($M_A = 510,76 \text{ g/mol}$) olan 34 bileşiğinin ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre 34 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[ESI]: $m/z = 616.2$ $[\text{M}+3\text{Cl}]^+$ olarak belirlendi.



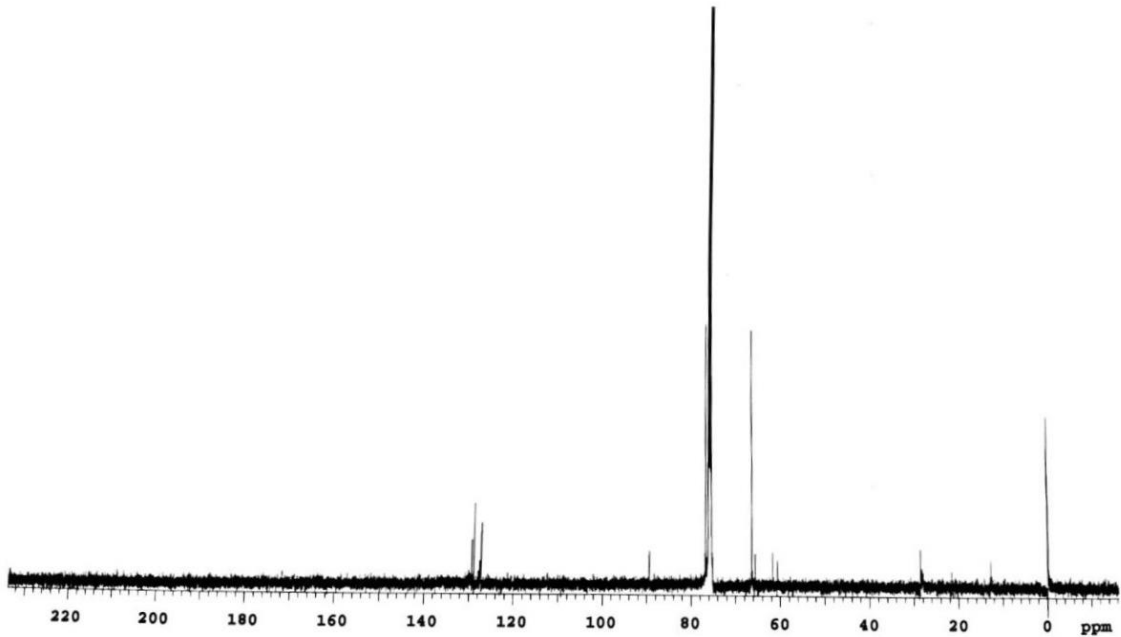
Şekil 3 104: 34 Bileşiğin MS (ESI) spektrumu

34 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; ($\text{CH}_2\text{-CN}$) grubuna ait protonlar $\delta = 2.10$ ppm'de singlet, aromatik halkalara ait protonlar $\delta = 5.93$ ve 6.19 ppm'de dublet ve $\delta = 7.18$ ve 7.54 ppm'de triplet, NH protonu ise $\delta = 8.20$ ve 9.03 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



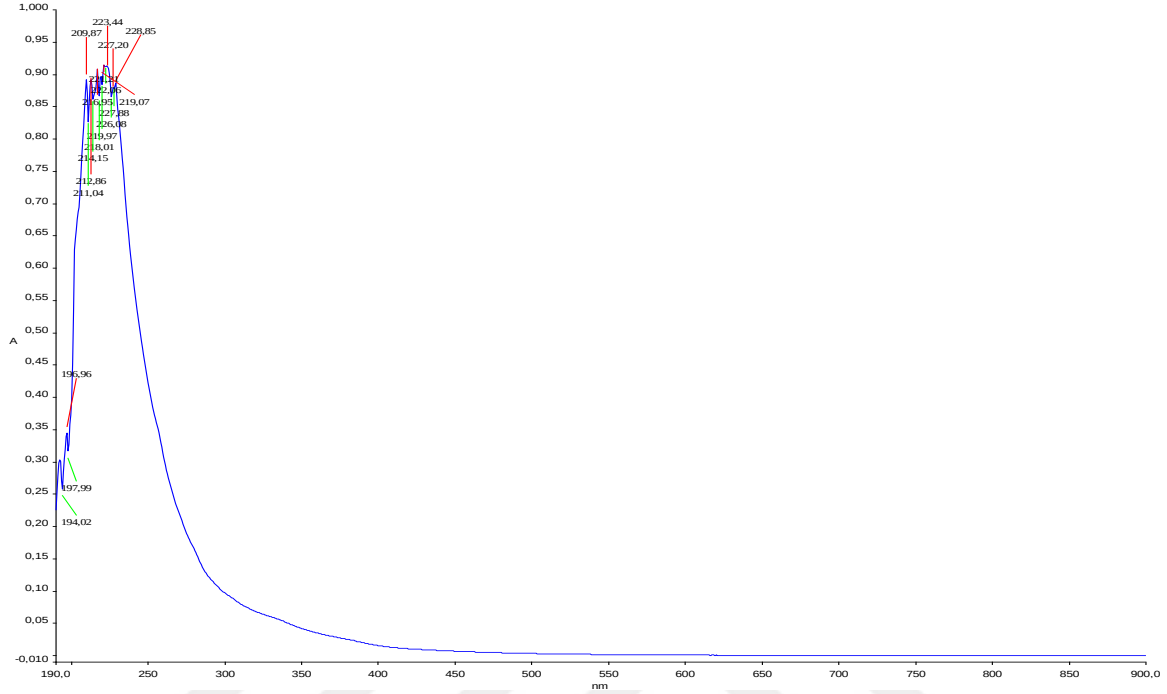
Şekil 3.105: **34** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

34 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{CH}_2$) karbonu $\delta = 13.50$ ppm'de, butadien zincirindeki (C_{butad}), aromatik karbonlar (C_{arom} ve CH_{arom}) ve ($-\text{CN}$)'ye ait karbonlar $\delta = 89.50, 126.64, 127.30, 127.66, 128.93, 129.34, 130.01$ ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 3.106: **34** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

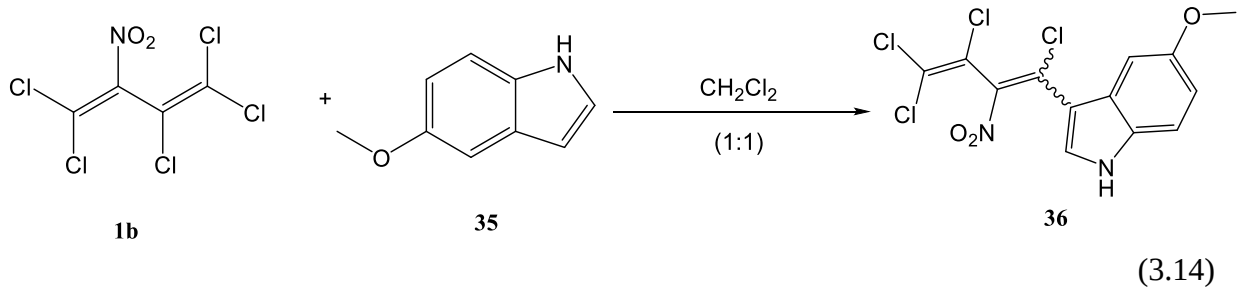
34 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 228.85 (3.49), 223.44 (3.50), 209.87 (3.49) nm olarak hesaplandı.



Şekil 3.107: **34** Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

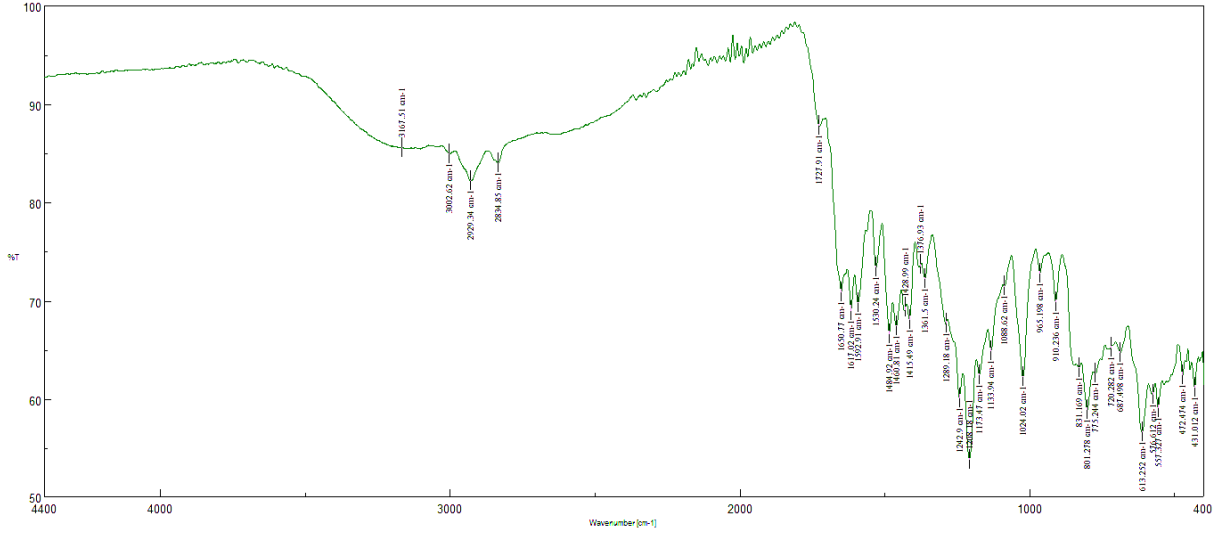
3.2.2 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'nin (**1b**) ile 5-metoksi-1h-indol'ün (**35**) reaksiyonu

2-Nitro-Pentaklor-1,3-Butadien'nin (**1b**) Metilen Klorür varlığında 5-Metoksi-1H-İndol (**35**) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (**36**) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.



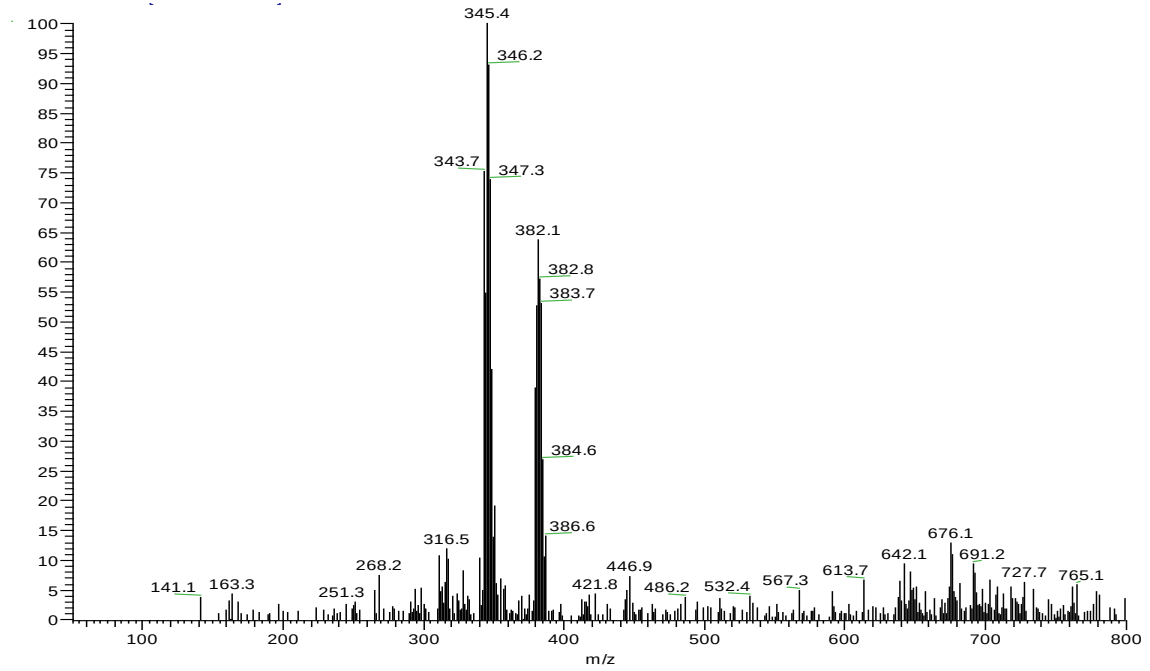
36 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan (NH) gerilme bandı $\nu = 3167 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2834, 2929, 3002 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C)'ye ait karakteristik

gerilme bandı ise $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (NO_2) asimetrik gerilme bandı $\nu=1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (NO_2) simetrik gerilme bandı $\nu=1484 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.

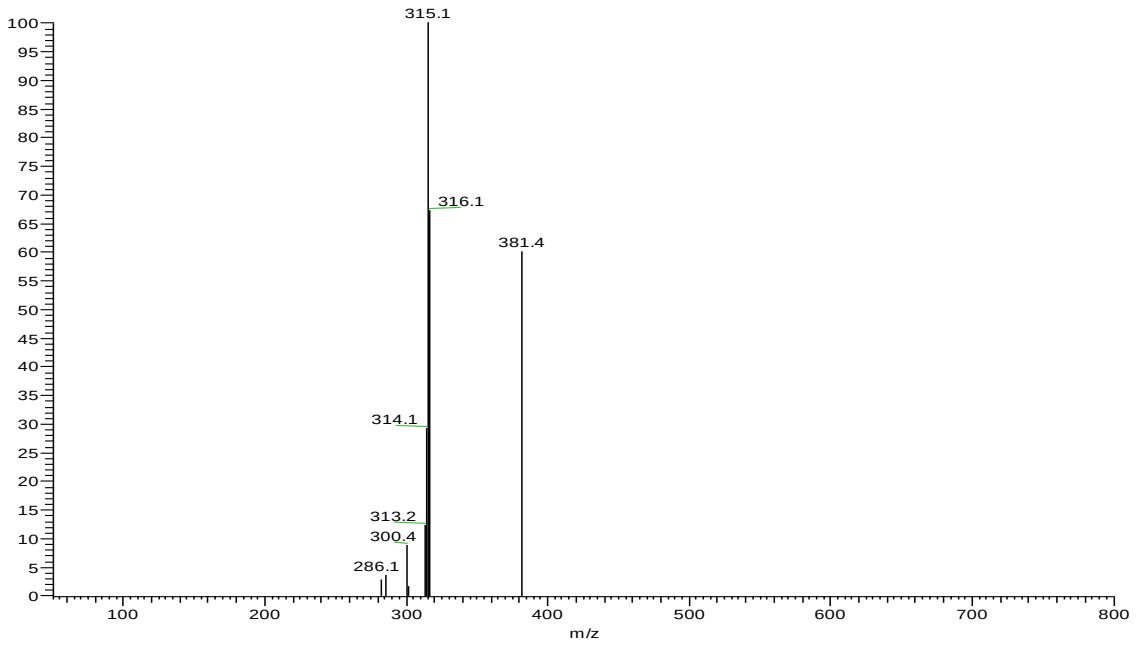


Şekil 3.108: 36 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_3$ ($M_A = 382.02 \text{ g/mol}$) olan 36 bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre 36 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 382 [\text{M}+\text{H}]^+$ olarak belirlendi.

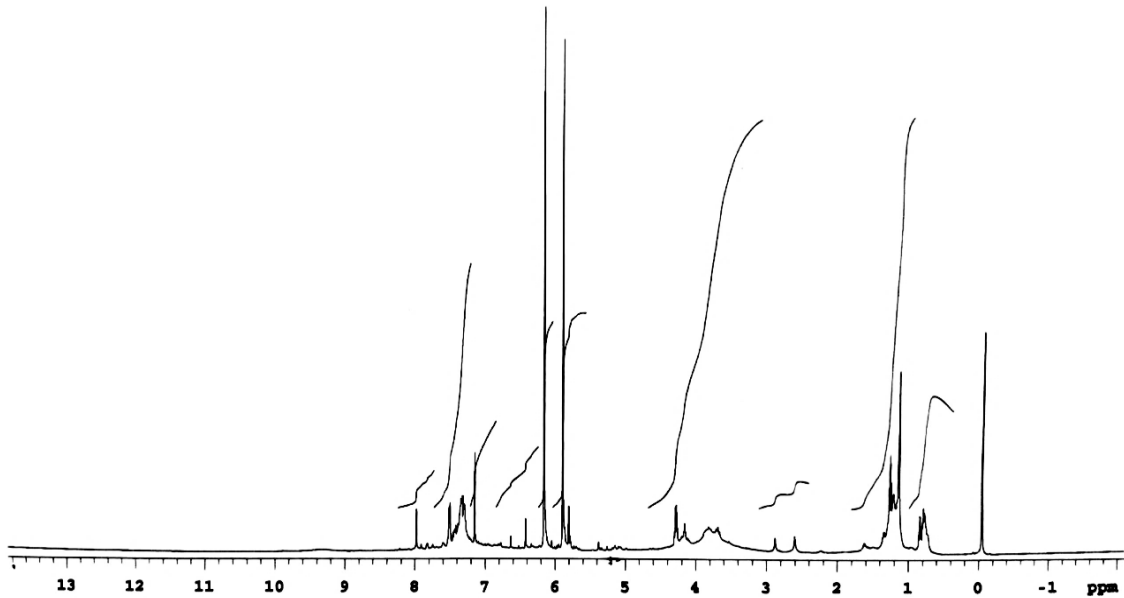


Şekil 3.109: 36 Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu



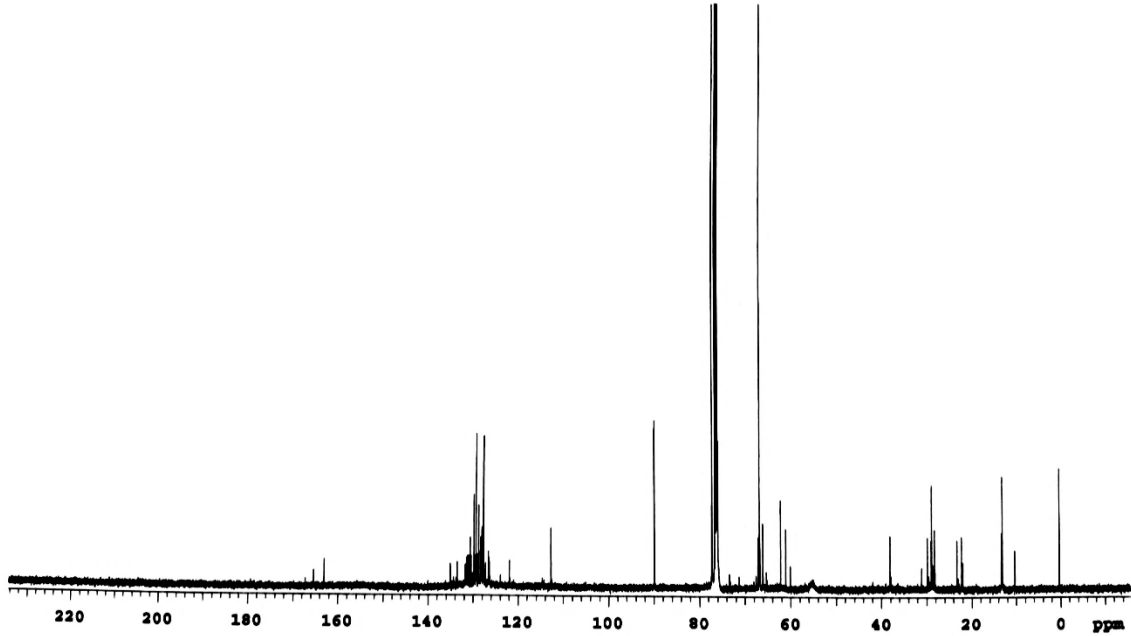
Şekil 3.110: 36 Bileşiğın MS/MS (+ESI) spektrumu

36 bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; halkalara ait hidrojenler $\delta = 7.10\text{-}7.95$ ppm'de multiplet, $(-\text{O}-\text{CH}_3)$ 'lere ait hidrojenler $\delta = 4.25$ ppm'de singlet, (NH) protonu ise 2.60 ppm'de olarak gözlenmiştir.



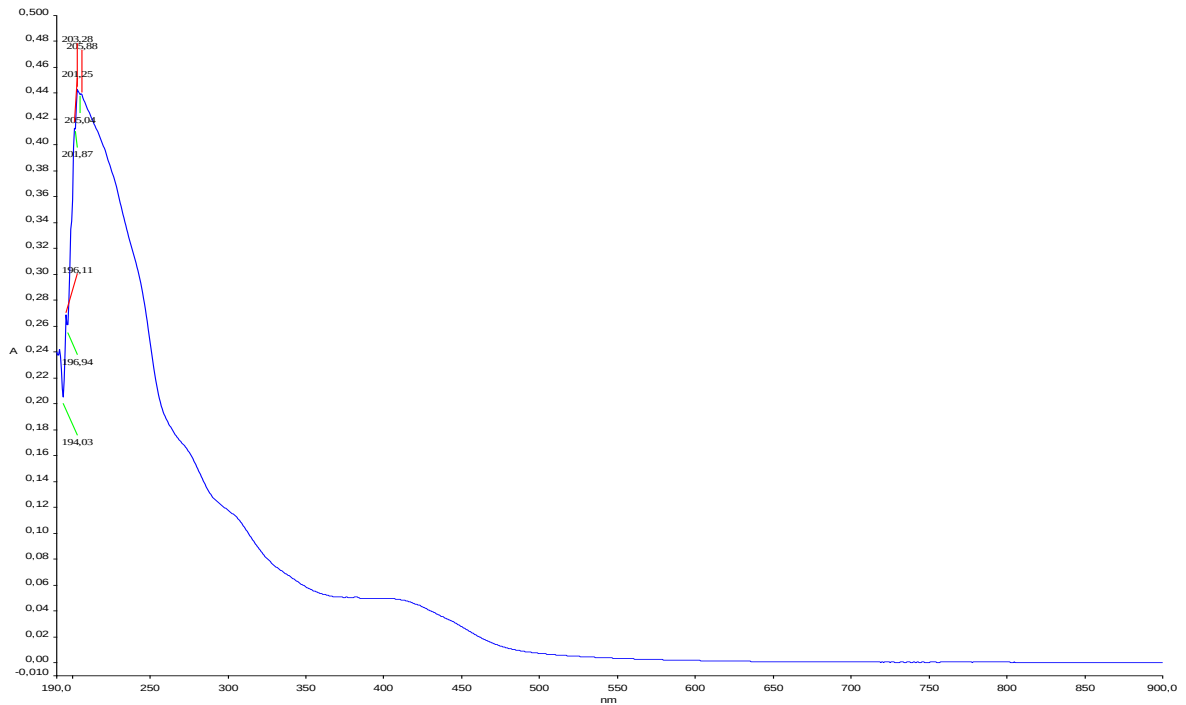
Şekil 3.111: 36 Bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

36 bileşiğinin ^{13}C -NMR(CDCl_3) spektrumunda; metoksi grubundaki karbon $\delta = 67.43$ ppm'de, butadien zincirindeki ve aromatik halkadaki karbonlar $\delta = 89.32, 112.19, 121.31, 126.06, 127.11, 128.18, 128.74, 130.56, 133.19, 134.45, 162.45, 164.77$ ppm'de görüldü.



Şekil 3.112: **36** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

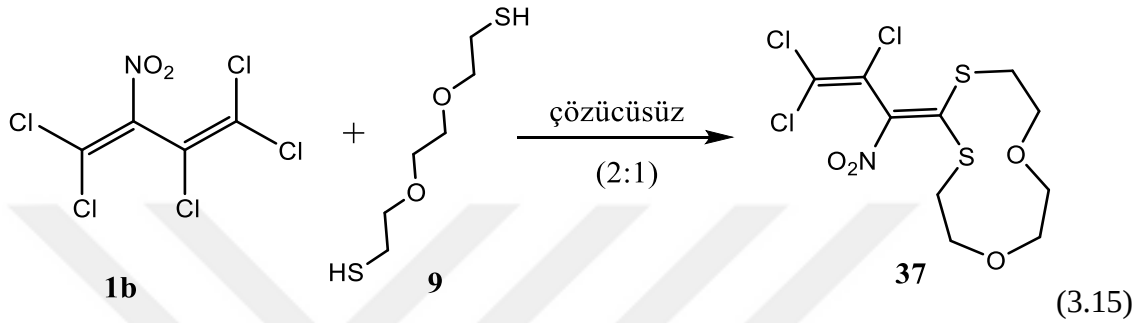
36 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite $\lambda(\log \epsilon) = 415.28$ (2.83), 302.64 (3.21), 273.28 (3.37), 205.88 (3.80), 203.28 (3.80) nm olarak hesaplandı.



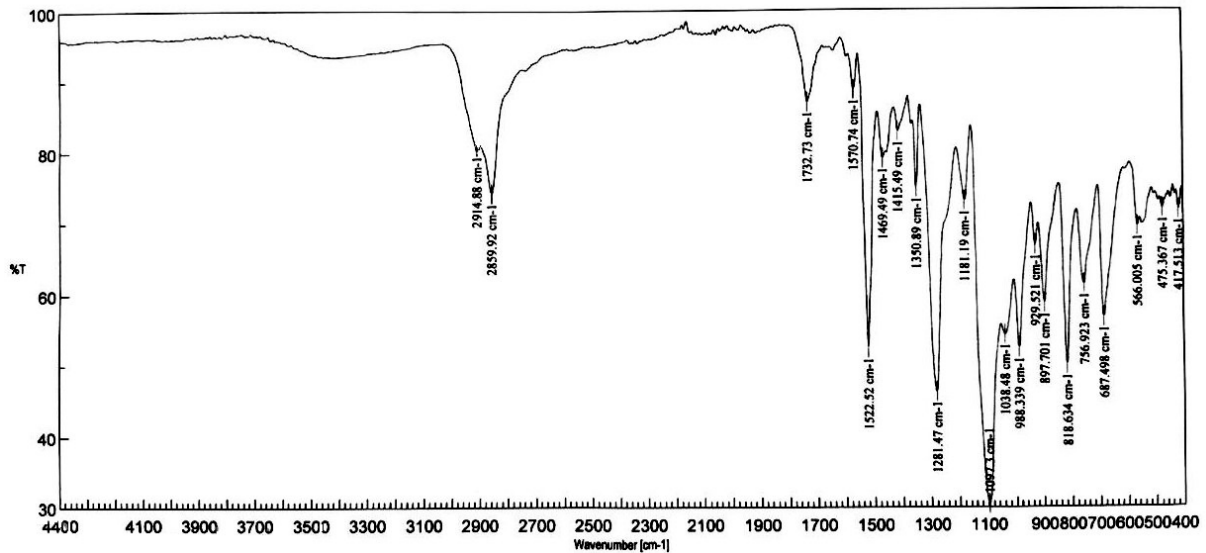
Şekil 3.113: **36** Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

3.2.3 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'nin (1b) ile 2,2'-(etilenedioksi) dietantiyol'ün (9) reaksiyonu:

2-Nitro-Pentaklor-1,3-Butadien'nin (1b) çözücüsüz ortamda 2,2'-(etilenedioksi) dietantiyol (9) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (37) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

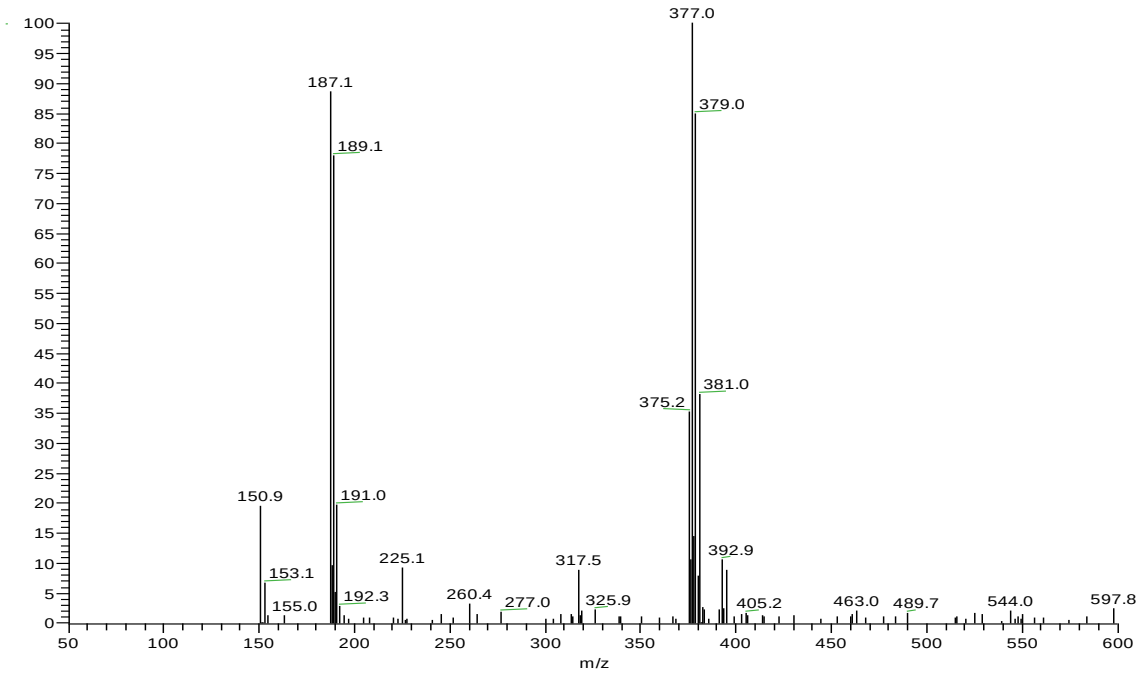


37 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2859, 2914 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C)'ye ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1570 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (NO₂) asimetrik gerilme bandı $\nu = 1522 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (NO₂) simetrik gerilme bandı $\nu = 1469 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



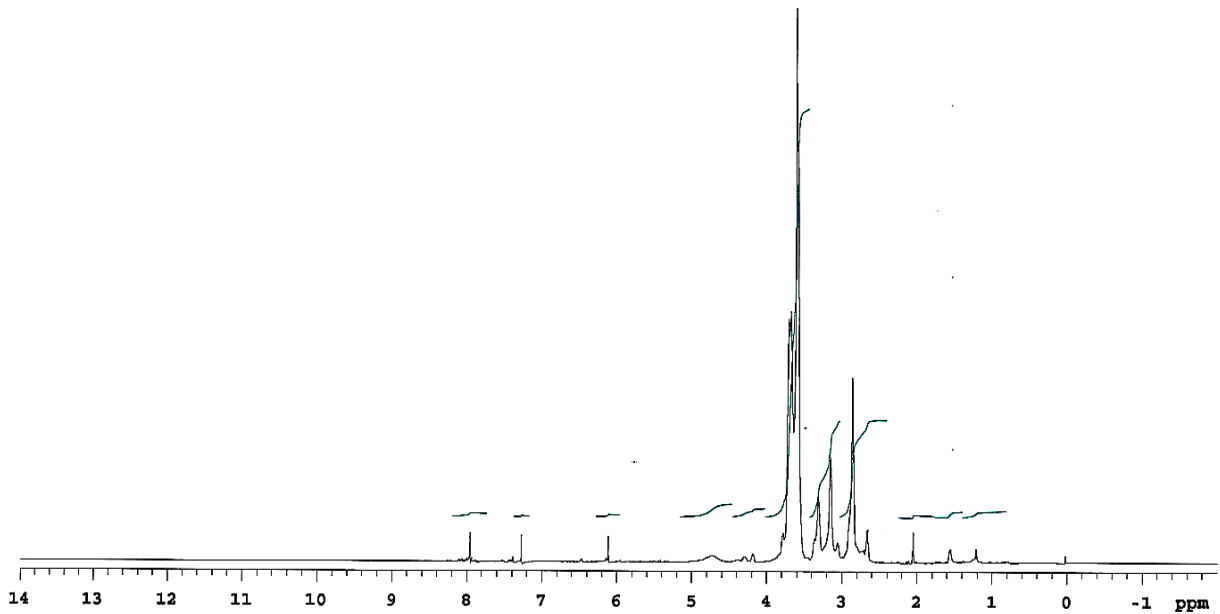
Şekil 3.114: 37 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: C₁₀H₁₂Cl₃NO₄S₂ (M_A= 380.68 g/mol) olan 37 bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre 37 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[ESI]: $m/z = 381 [M-H]^-$ olarak belirlendi.



Şekil 3.115: 37 Bileşiğın MS (-ESI) spektrumu

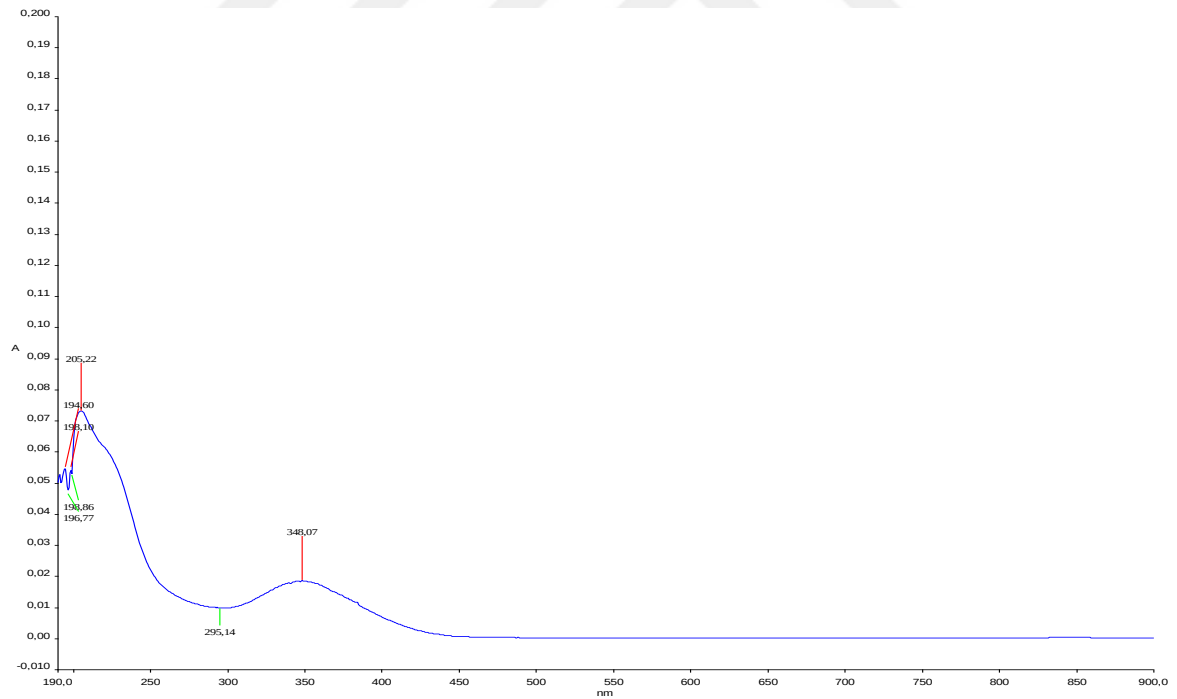
37 bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (S- CH_2)'lere ait hidrojenler $\delta = 2.95\text{-}3.35$ ppm'de triplet, (-O- CH_2)'lere ait hidrojenler $\delta = 3.60\text{-}3.80$ ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.116: 37 Bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

37 bileşiğının $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (S- CH_2) grubuna ait karbonlar $\delta = 36.9, 39.5$ ppm'de, (O- CH_2) grubuna ait karbonlar $\delta = 69.57, 70.25, 70.40, 70.52$ ppm'de, butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 120.29, 122.71, 127.89, 164.22$ ppm'de gözlenmiştir.

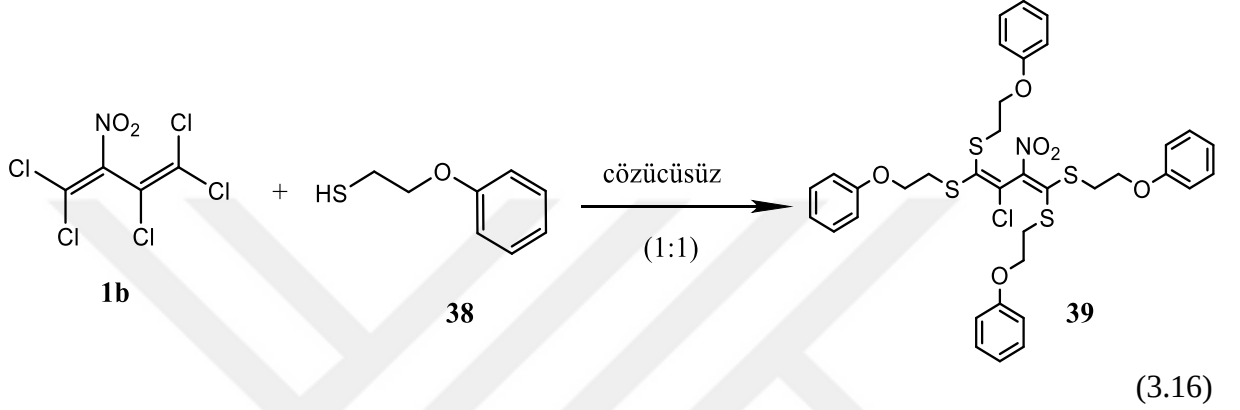
37 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 348.07 (2.15), 205.22 (2.74) nm olarak hesaplandı.



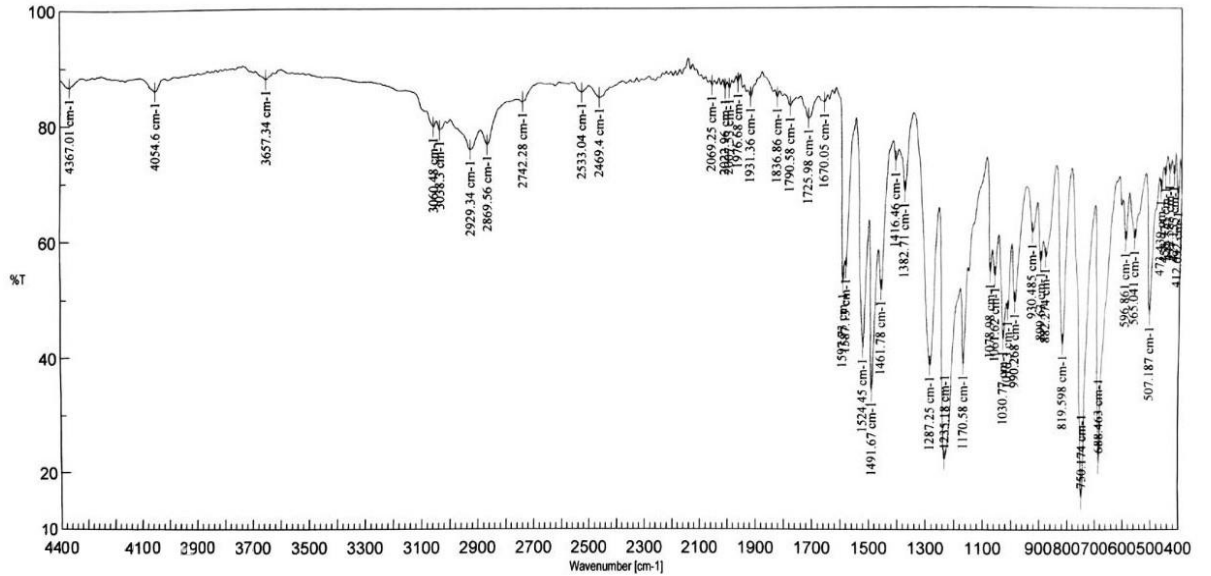
Şekil 3.118: 37 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

3.2.5 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'nin (1b) ile 2-fenoksietantiyol'ün (38) reaksiyonu:

2-Nitro-Pentaklor-1,3-Butadien'nin (1b) çözücüsüz ortamda 2-fenoksietantiyol (38) ile 1:1 oranında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (39) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

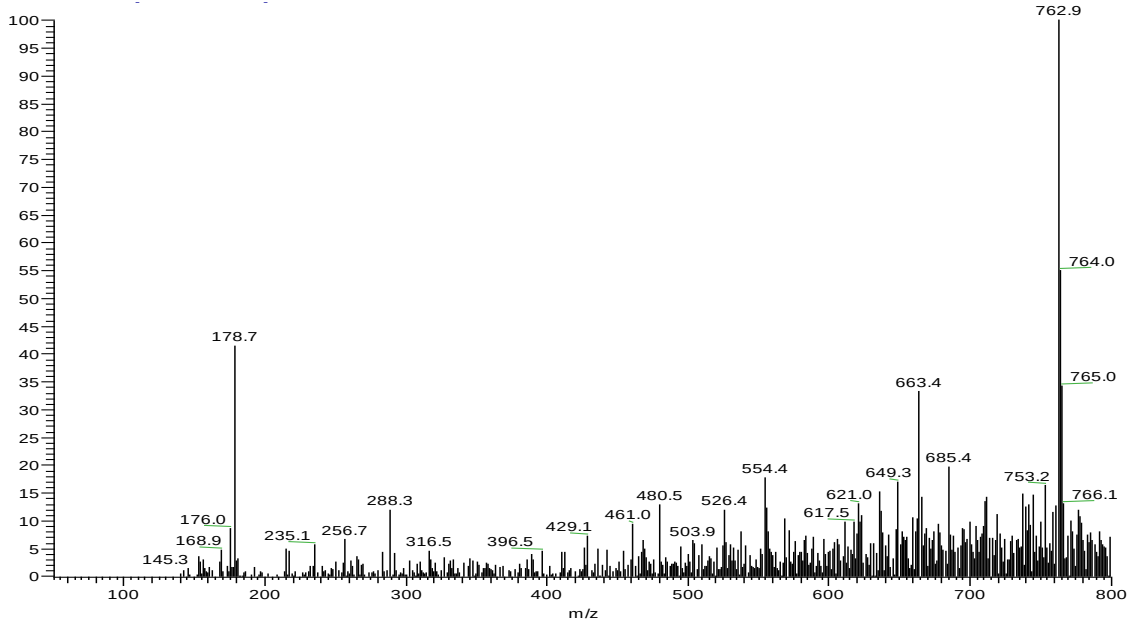


39 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik (C-H)'ye ait gerilme bantları $\nu = 3058, 3060 \text{ cm}^{-1}$ de ve alifatik (C-H)'ye ait gerilme bantları $\nu = 2869, 2929 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (C=C) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1587 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (NO₂) gerilme bantları $\nu = 1524 \text{ cm}^{-1}$ ve 1491 cm^{-1} de görüldü.



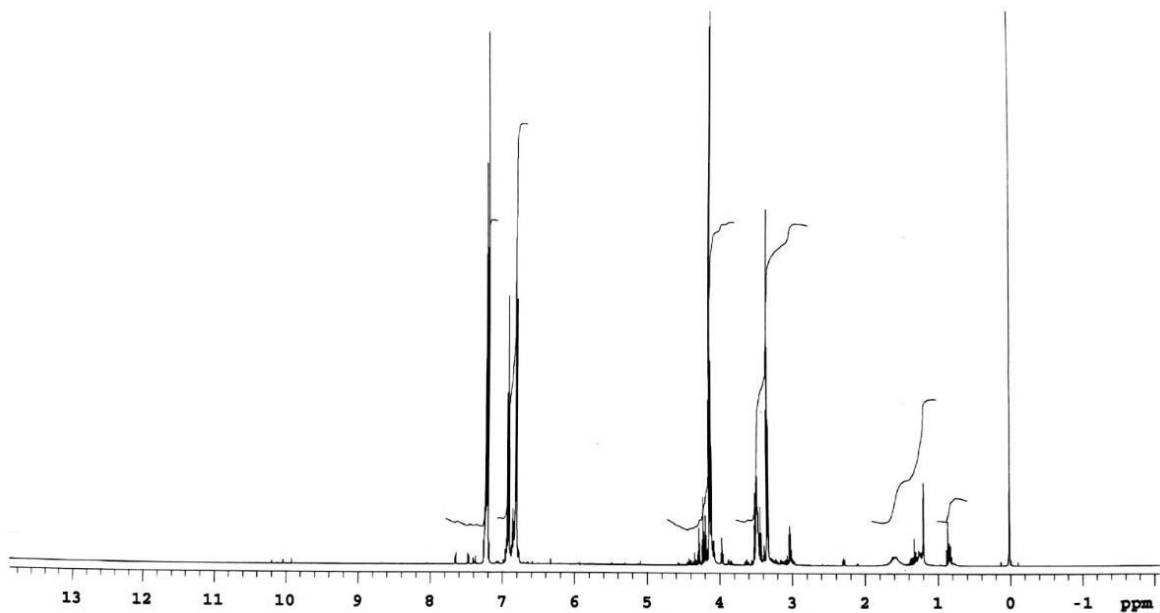
Şekil 3.119: 39 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $C_{36}H_{36}ClNO_6S_4$ ($M_A = 742$ g/mol) olan **39** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **39** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 764$ $[M+Na]^+$ olarak belirlendi.



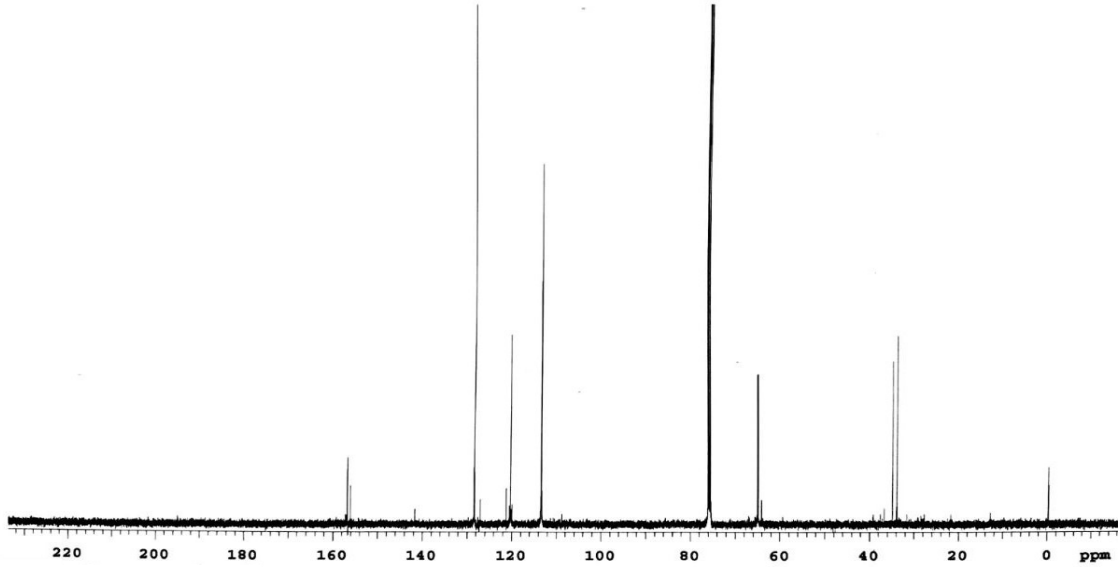
Şekil 3.120: **39** Bileşiğin MS (+ESI) spektrumu

39 bileşiğinin ^1H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; (S- CH_2)'lere ait hidrojenler $\delta = 3.01$ - 3.56 ppm'de multiplet, (-O- CH_2)'lere ait hidrojenler $\delta = 3.99$ - 4.40 ppm'de multiplet, (CH_{arom}) protonlar $\delta = 6.91$ - 7.45 ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir.



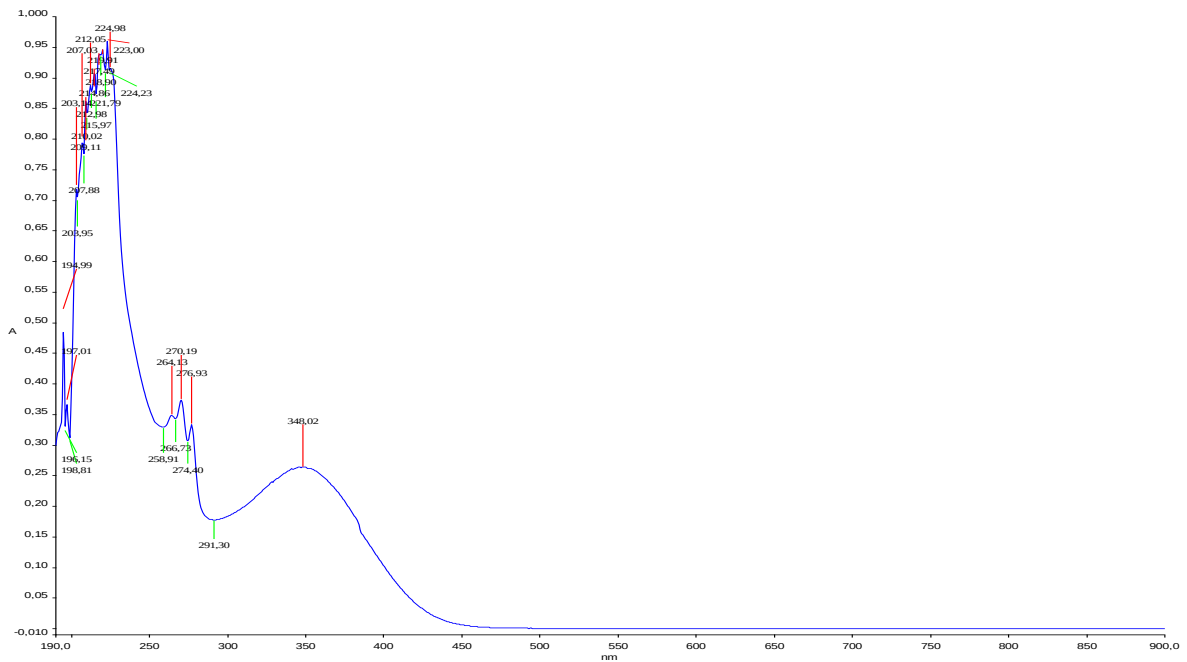
Şekil 3.121: **39** Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu ($CDCl_3$)

39 bileşiğinin ^{13}C -NMR(CDCl_3) spektrumunda; butadien zincirindeki karbonlar ve aromatik halkanın karbonları $\delta = 113.30, 113.39, 113.43, 113.47, 120.30, 121.21, 127.26, 128.30, 128.38, 128.43, 141.64, 156.73, 156.65, 156.64, 156.06, 157.12, 159.23$ ppm'de, $(-\text{S}-\text{CH}_2)$ grubuna ait karbonlar $\delta = 33.83, 33.96, 34.85, 36.71$, $(-\text{O}-\text{CH}_2)$ grubuna ait karbonlar $64.13, 64.82, 64.89, 65.05$ ppm'de görüldü.



Şekil 3.122: **39** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

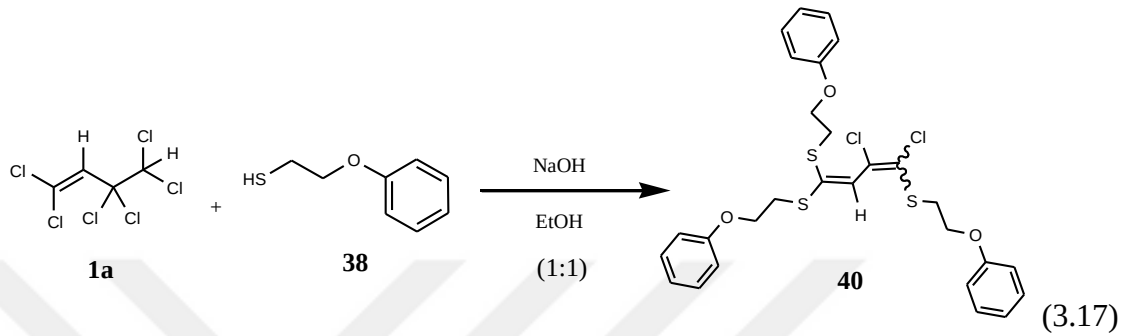
39 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 348.02 (3.29), 270.19 (3.44), 223 (3.85) nm olarak hesaplandı.



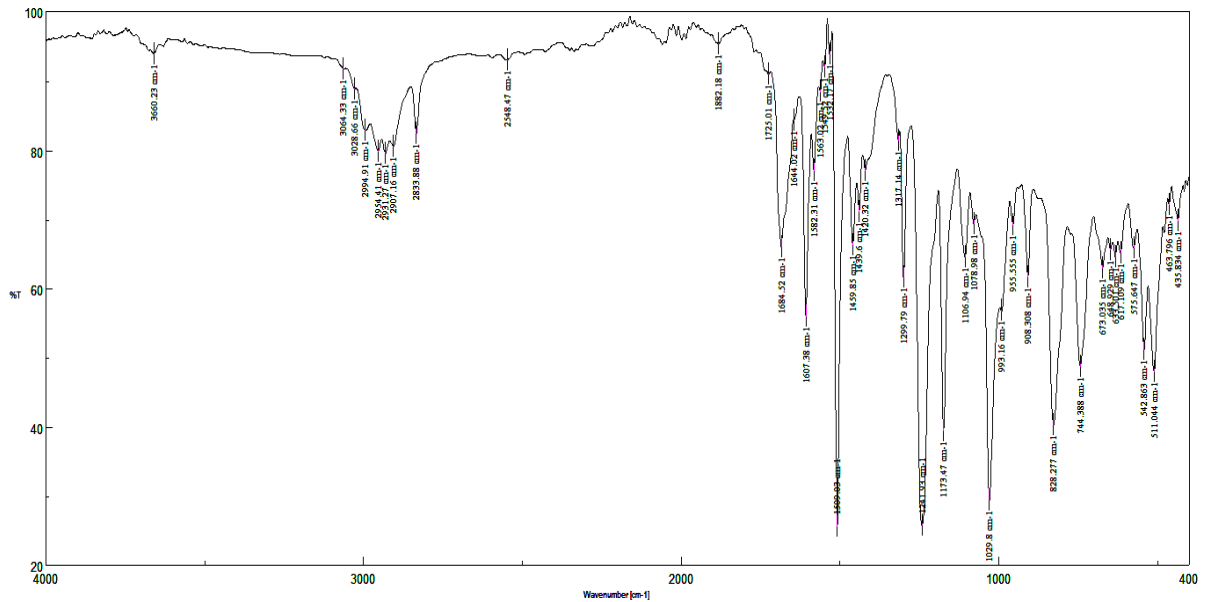
Şekil 3.123: **39** Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

3.2.6 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (1a) ile 2-fenoksietantiyol'ün (38) reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (1a) etil alkol ve sodyum hidroksit varlığında 2-fenoksietantiyol (38) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni (40) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

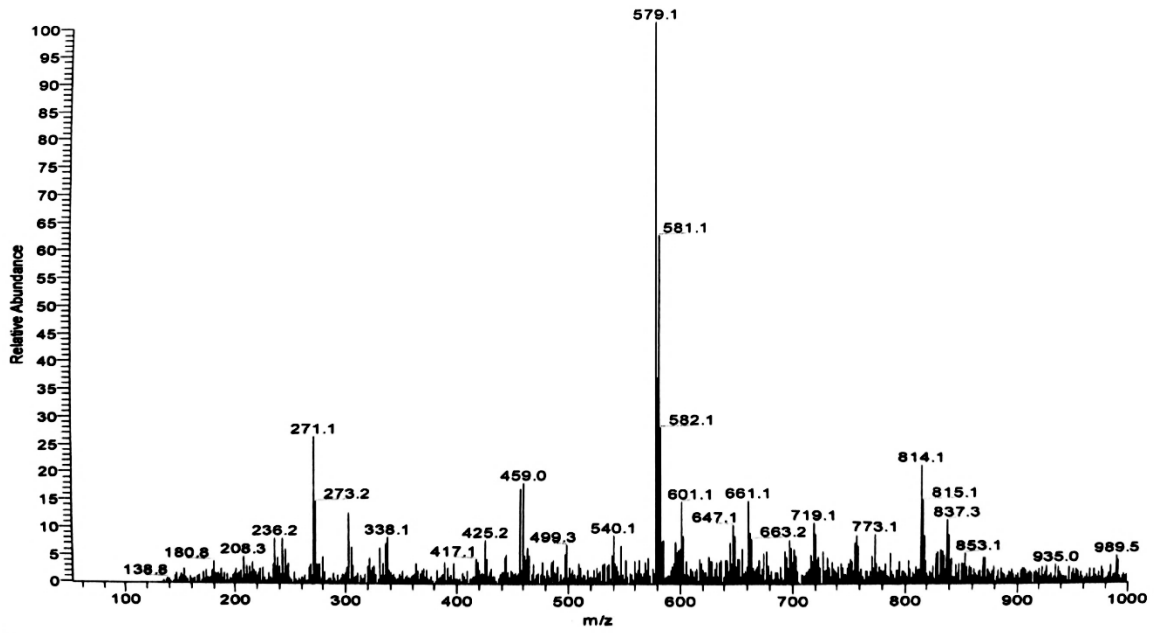


40 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik (C-H)'ye ait gerilme bantları $\nu = 3064, 3028, 2994 \text{ cm}^{-1}$ de ve alifatik (C-H)'ye ait gerilme bantları $\nu = 2954, 2931, 2907, 2833 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (C=C) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1582 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



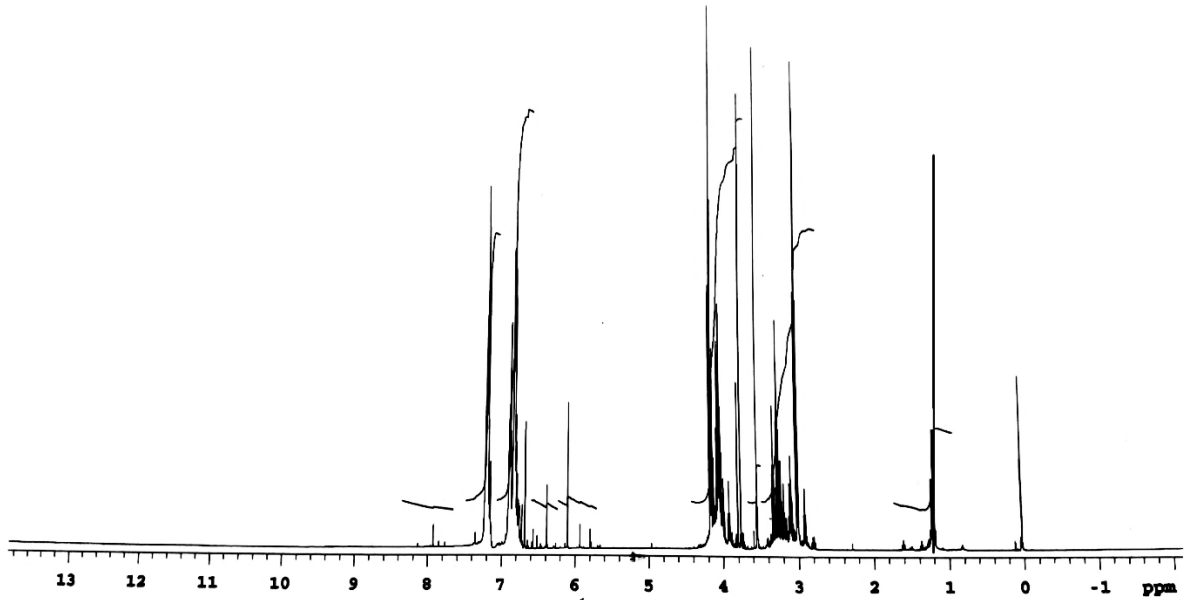
Şekil 3.124: 40 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

Molekül formülü: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{S}_3$ ($M_A = 579,61 \text{ g/mol}$) olan 40 bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre 40 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; $\text{MS}^+[\text{ESI}]: m/z = 579.1 [\text{M}]$ olarak belirlendi.



Şekil 3.125: 40 Bileşiğın MS (+ESI) spektrumu

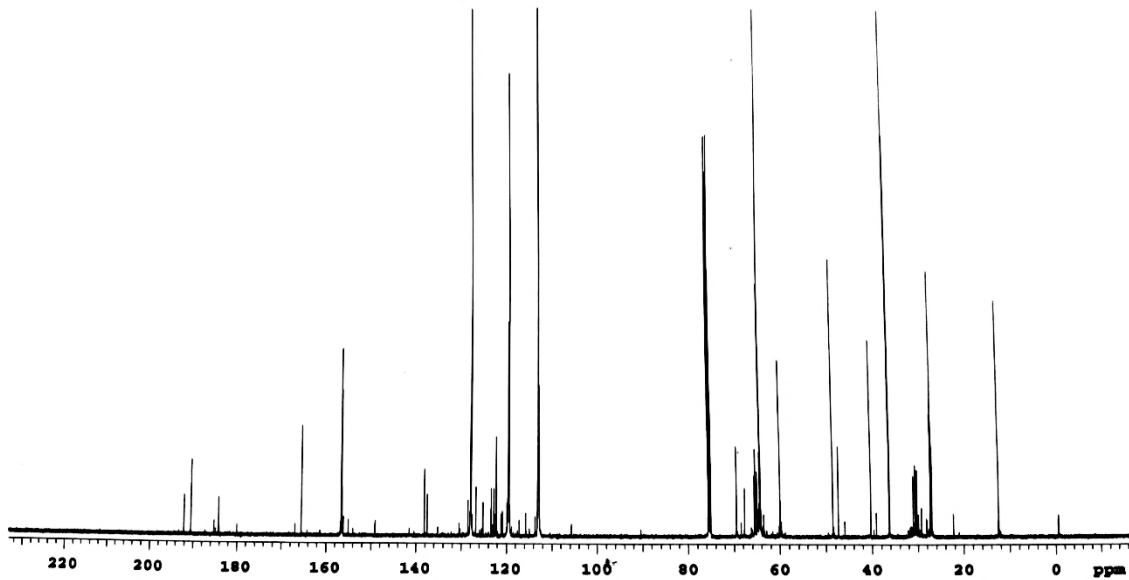
40 bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (S- CH_2)'lere ait hidrojenler $\delta = 2.80\text{-}3.38$ ppm'de multiplet, (-O- CH_2)'lere ait hidrojenler $\delta = 3.80\text{-}4.18$ ppm'de multiplet, (CH_{arom}) protonlar $\delta = 6.65\text{-}7.39$ ppm'de multiplet, vinil protonu da 6.16 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.126: 40 Bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

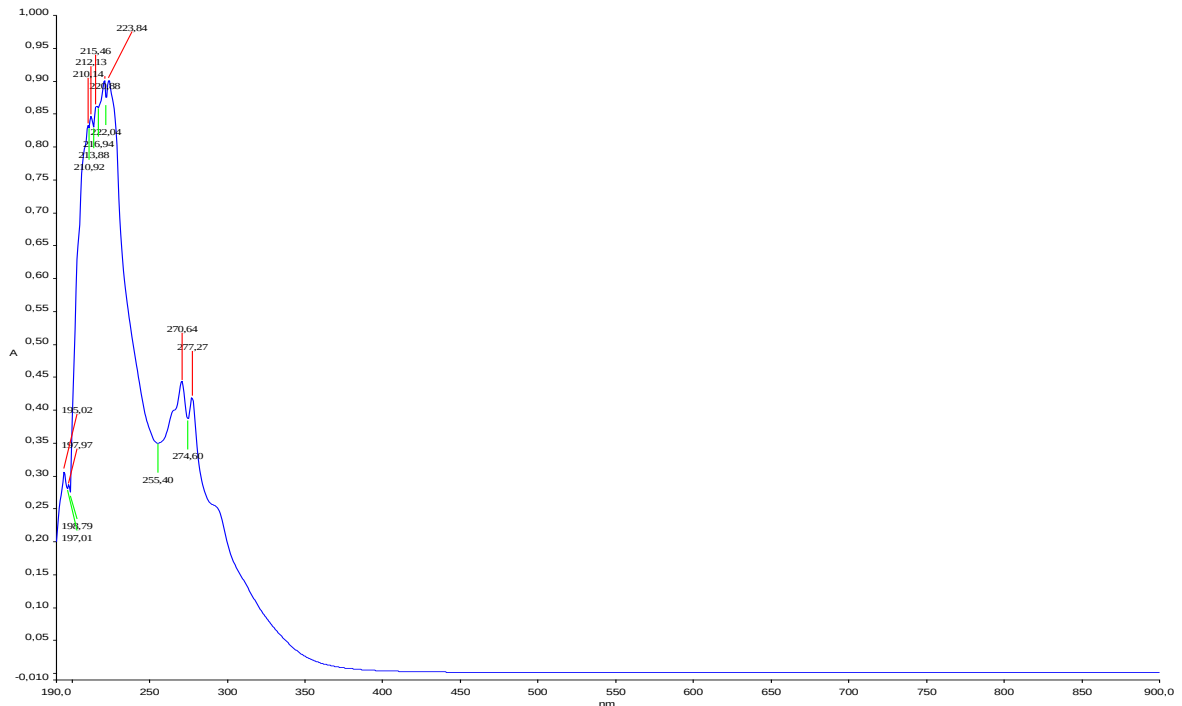
40 bileşiğının $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; butadien zincirindeki karbonlar ve aromatik halkanın karbonları $\delta = 112.96, 119.43, 122.23, 122.71, 123.45, 137.54, 138.13, 156.15,$

165.55 ppm'de, (S-CH₂) grubuna ait karbonlar δ =27.08, 36.24, 40.27, 48.51, (O-CH₂) grubuna ait karbonlar 64.03, 60.02 ppm'de pik görüldü.



Şekil 3.127: 40 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

40 bileşiğinin etanoldeki UV absorbans değerleri ve molar absorbtivite λ ($\log \epsilon$) = 277.27 (3.21), 270.64 (3.23), 220.88 (3.54) nm olarak hesaplandı.



Şekil 3.128: 40 Bileşiğinin etanoldeki UV spektrumu

4. BULGULAR

[Bu bölümde, bilinen ve bilinmeyen maddelerin sentez yöntemleri, kimyasal maddeler, başlangıç maddeleri, deneysel çalışmalarda kullanılan aletler ve sentezlenmiş bileşikler hakkında bilgi verilip spektroskopik veriler açıklanmıştır.

4.1 DENEYLERDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ALETLER

CHCl₃ (Teknik), Etil Asetat (Teknik), Etil alkol (Teknik), Trietil amin (Merck), Na₂CO₃ (Merck), Na₂SO₄ (Merck), Benzoilperoksit (Teknik), Trikloroetilen (Teknik), fosfor pentaoksit (Merck), NaOH (Teknik), Benzoil peroksit (Merck), petrol eteri (Teknik), Diklorometan (Teknik), Benzoilperoksit (Teknik), Trikloroetilen (Teknik), 2-dietilamino-etantiyol (Sigma-aldrich), 3-merkapt-3-metilbutan-1-ol (Sigma-aldrich), 2,2'-(etilendioksi)dietantiyol (Sigma-aldrich), Bifenil-4,4'-ditiyol (Sigma-aldrich), 11-merkapt-1-undecanol (Sigma-aldrich), 3-merkapt-2-butanon (Sigma-aldrich), 1-Naftalintiol (Sigma-aldrich), trifenil-metilmerkaptan (Sigma-aldrich), Butil-3-merkapt-propiyonat (Sigma-aldrich), 4-metoksibenzilmerkaptan (Sigma-aldrich), sisteamin (Sigma-aldrich), İndol-3-asetonitril (Sigma), 5-Metoksi-1H-İndol (Sigma), 4-Merkapt-1-butanol (Sigma-aldrich), 2-fenoksietantiyol (Sigma-aldrich).

Elde edilen ürünler Silika Jel (Fluka silica gel 60, partikül boyutu 63-200 µm) yardımıyla kolon koromatografisi ile saflaştırıldı. Infrared spektrumları (IR) Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR Spektrometresi, UV spektrumları Perkin Elmer Precisely Lambda 35 UV-VIS Spektrometresi cihazıyla belirlendi. ¹H NMR, ¹³C NMR spektrumları 500 MHz'de CDCl₃ kullanılarak VarianUNITY INOVA cihazında alındı. Kütle spektrumlarının belirlenmesinde ise ESI (Electrospray Ionization) modunda Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS cihazı kullanıldı.

4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

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

Trikloroetilen 4 mol (358 ml), 20 porsiyon halinde 1.2 mol % (12g) benzoil peroksit eklenerek doksan altı saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır ve trikloroetilen dimeri (Hekzaklor-1-buten) elde edilir. Bu süre zarfında, geri soğutucu çözeltisinin sıcaklığı 87°C den 115 87°C'e yükseldi, bu artışın yarısı reaksiyonun son otuz saatte meydana gelir. Reaksiyonun bittikten sonra uçucu kısmı, indirgenmiş basınç altında balondan buz ile soğutulmuş bir kuru alıcıya destilasyon yapıldı. böylece monomeri ve dimeri daha yüksek polimerik ve peroksit kalıntılarından fraksiyonasyondan önce ayrıldı. Dimer destilasyonu 76°C da yapılır.k.n.:102-108°C (8 mm-Hg), Verm: 315 g, %60. [99-102]

4.2.2 2H-Pentakloro-1,3-butadien

26.3g 1,1,3,3,4,4-hekzakloro-1-buten'e; 50 ml etanol içindeki 5-6g KOH çözeltisi damla damla yavaş yavaş ilave edilir ve reaksiyon 5-6 saat boyunca karıştırılır. Çöken tuzu süzülerek ayırdıktan sonra, süzülen madde su ve kloroform ile ekstrakte edilir ve CaCl₂ organik fazın kurutulması için ilave edilir. Ardından kloroform, rotavaporda buharlaştırılır geri kalan sıvıya vakum destilasyonu uygulanır ve 2H-pentaklor-1,3-butadien,% 65'lik bir verimle elde edilir [99-102].

4.2.3 2-Nitropentaklor-1,3-butadien

22.7 g 2H-Pentaklor-1,3-Butadien tartılıp iki boyunlu bir balona alınır. Üzerine 50 ml %58'lik HNO₃ (90°C'lik bir banyoda) yarım saat damla damla ilave edilir. Reaksiyon 12 saat geri soğutucu altında ısıtılır. Saf su ve eter ilavesi ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz %3'lük KOH ile yıkanır. Organik faz tekrar su ile yıkanarak NaSO₄ ile kurutulur. Çözücü rotavaporda uzaklaştırılır ve vakum destilasyonu ile 2-Nitro- Pentaklor-1,3-Butadien saf olarak elde edilir. k.n. 68-70°C (1 mm-Hg), Verm: 12 g, %54 [102]

4.3. GENEL SENTEZ METODLARI

4.3.1 Sentez Yöntemi 1

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten (**1a**) ile tiyolün farklı mol oranlarında, etanol ve NaOH ortamında, oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Elde edilen reaksiyon ürünü kloroform ve su ile ekstrakte edildikten sonra Na₂SO₄ ile kurutularak süzüldü, vakum altında çözücüsü uzaklaştırıldı ve kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

4.3.2 Sentez Yöntemi 2

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten (**1a**) ile tiyolün farklı mol oranlarında, N,N-dimetilformamid (DMF) ve trietilamin (TEA) ortamında, oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Elde edilen reaksiyon ürünü kloroform ve su ile ekstrakte edildikten sonra Na₂SO₄ ile kurutularak süzüldü, vakum altında çözücüsü uzaklaştırıldı ve kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

4.3.3 Sentez Yöntemi 3

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (**1b**) ve tiyol bileşiği (1:1) mol oranlarında alındı ve oda sıcaklığında metilen klorür (CH₂Cl₂) ortamında 2-3 saat karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Elde edilen reaksiyon ürünü kloroform ve su ile ekstrakte edildikten sonra Na₂SO₄ ile kurutularak süzüldü, vakum altında çözücüsü uzaklaştırıldı ve kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

4.3.4 Sentez Yöntemi 4

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (**1b**) ve tiyol bileşiği (1:1) ya da (1:2) mol oranlarında alındı ve oda sıcaklığında çözücüsüz direkt olarak 2-3 saat karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Elde edilen reaksiyon ürünü kloroform ve su ile ekstrakte edildikten sonra Na₂SO₄ ile kurutularak süzüldü, vakum altında çözücüsü uzaklaştırıldı ve kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

4.4. SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER

4.4.1 Deneme 1: N,N-dietil-2-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)etan-1-amin (3), 2,2'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfandil))bis(N,N-dietiletan-1-amin) (4).

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (1a) (1 g, 3.8 mmol) bileşiği ile 2-Dietilaminoetantiyol (2) (2 g, 15.0 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan 1 numaralı sentez yöntemine göre, yeni N,N-dietil-2-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)etan-1-amine (3) ve 2,2'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfandil))bis(N,N-dietiletan-1-amin) (4) bileşikleri sentezlendi.

Bileşik 3: Koyu sarı yağ. Verim: % 29 (0.70 g). R_f (CHCl₃: CH₂Cl₂ 1:1): 0.35. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2872, 2927, 2967 (C-H), 1560 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.63 (s, 1H, =CH), 2.54-2.66 (m, 4H, -CH₃-CH₂), 2.70-2.76 (t, J=7.32 Hz, 2H, -S-CH₂), 2.80-3.09 (m, 2H, -N-CH₂), 1.10-1.30 (m, 6H, CH₃). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 31.94 (-S-CH₂-), 46.88, 52.46 (-N-CH₂), 11.73 (-CH₃), 120.58, 121.80, 124.06, 138.12 (C_{butadien}). UV (nm): λ (log ϵ)= 302.89 (3.459945), 298.72 (3.46), 213.89 (3.56). MS (+ESI): m/z= 324 [M+H]⁺, C₁₀H₁₅Cl₄NS, (M_A = 323.10 g/mol). Hesaplanan: C, % 37.17; H, % 4.68; N, % 4.34; S, % 9.92.

Bileşik 4: Koyu sarı viskoz yağ. Verim: % 31 (0.73 g). R_f (CHCl₃: CH₂Cl₂ 1:1): 0.60. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2899, 2969 (C-H), 1560 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.56 (s, 1H, =CH), 0.85-1.72 (m, 12H, CH₃), 2.49-2.66 (m, 8H, -CH₃-CH₂), 2.93-3.01 (m, 4H, -S-CH₂), 4.19-4.27 (m, 4H, -N-CH₂). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 11.77, 11.82, 13.94, 14.02 (CH₃), 46.84, 47.02, 52.21, 52.53 (-N-CH₂), 38.91, 38.96 (-S-CH₂), 127.51, 129.13, 134.06, 169.12 (C_{butadien}). UV (nm): λ (log ϵ)= 295.54 (3.03), 253.03 (3.21), 314.9 (2.99). MS (+ESI): m/z= 421 [M+H]⁺, C₁₆H₂₉Cl₃N₂S₂ (M_A= 419.89 g/mol). Hesaplanan: C, % 45.77; H, %6.96; N, % 6.67; S, % 15.27.

4.4.2 Deneme 2: 3,3'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfanedil))bis(3-metilbutan-1-ol) (6), 3,3',3'',3'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrasil) tetrakis(sülfanedil))tetrakis(3-metilbutan-1-ol) (7).

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (1a) (2 g, 7.61 mmol) bileşiği ile 3-merkapt-3-metilbutan-1-ol (5) (3.65 g, 30.36 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan 1 numaralı sentez yöntemine göre, yeni 3,3'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfanedil))bis(3-metilbutan-1-ol) (6) ve

3,3',3'',3'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetraol)tetrakis(sülfanedil))tetrakis(3-metilbutan-1-ol) (**7**) bileşikleri sentezlendi.

Bileşik 6: açık sarı yağ. Verim: % 33 (0.60 g). R_f (CHCl₃: EA 2:1): 0.45. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3330 (-OH), 1527 (C=C), 2861, 2924, 2960 (-CH₃). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.15-1.50 (m, 12H, -CH₃), 1.65-2.10 (m, 4H, -CH₂), 2.95 (s, 2H, OH), 3.60-3.90 (m, 4H, -OCH₂), 6.75 (s, 1H, =CH). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 29.70, 29.55, 29.37, 28.67 (CH₃), 59.49, 59.11 (-O-CH₂), 49.85, 48.38 (-CH₂), 128.23, 136.06, 138.80, 157.67 (-C_{butadien}). UV(nm): λ (log ϵ)= 298.45 (2.83), 243.19 (3.02), 232.89 (3.05), 217.89 (3.13), 214.17 (3.15). MS (+ESI): m/z = 429.5 [M+Cl]⁻, C₁₄H₂₃Cl₃O₂S₂ (M_A= 393.81 g/mol). Hesaplanan: C, % 42.70; H, % 5.89; O, % 8.13; S, % 16.28.

Bileşik 7: açık sarı yağ. Verim: % 30 (0.58 g). R_f (CHCl₃: EA 2:1): 0.50. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2869, 2889, 2927, 2962 (C-H), 1566 (C=C), 3363 (OH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.84-1.45 (m, 24H, -CH₃), 3.60-4.40 (m, 8H, -OCH₂), 6.45 (s, 1H, =CH), 1.93-2.01 (m, 8H, -CH₂), 2.96 (s, 4H, OH). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 28.85, 29.63, 30.08, 31.86 (CH₃), 60.48, 60.16, 59.22, 58.40 (-O-CH₂), 49.25, 50.97, 51.43, 54.01 (-CH₂), 128.23, 136.06, 138.80, 142.38 (-C_{butadien}). UV(nm): λ (log ϵ)= 319.42 (2.62), 275.08 (2.96), 229 (3.43), 224.99 (3.44). MS (+ESI): m/z = 565.2 [M+4H]⁺, C₂₄H₄₅ClO₄S₄ (M_A= 561.19 g/mol). Hesaplanan: C, % 51.36; H, % 8.08; O, % 11.40; S, % 22.85.

4.4.3 Deneme 3: 3-metil-3-((3,4,4-triklorobut-3-en-1-in-1-il)tiyo)butan-1-ol (**8**).

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**) (2 g, 7.61 mmol) bileşiği ile 3-merkapt-3-metilbutan-1-ol (**5**) (0.914 g, 7.60 mmol) (**5**) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, yeni 3-metil-3-((3,4,4-triklorobut-3-en-1-in-1-il)tiyo)butan-1-ol (**8**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 8: Koyu kahve yağ. Verim: % 45 (0.51 g). R_f (CHCl₃: EA 2:1): 0.55. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2932 (C-H), 2128 (C $\equiv$ C), 3324 (OH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.25-1.50 (m, 12H, -CH₃), 1.90-2.10 (m, 4H, -CH₂), 3.60-3.85 (t, 4H, -O-CH₂), 2.35 (s, 2H, -OH). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 28.85, 29.23, 29.75, 29.89 (-CH₃), 44.23, 44.43 (-CH₂), 89.12, 91.32 (C $\equiv$ C), 124.06, 132.14 (-C=C). UV(nm): λ (log ϵ)= 286.78 (3.32), 259.21 (3.34), 233.24 (3.38). MS (+ESI): m/z = 357.35 [M-Cl]⁺, Mikro analiz: C₁₄H₂₂Cl₂O₂S₂ (M_A= 325.1 g/mol). Hesaplanan: C, % 47.06; H, % 6.21; O, % 8.95; S, % 17.94.

4.4.4 Deneme 4: 8,8'-(1-kloroetan-1,2-diliden)bis(1,4-diokza-7,9-ditiasikloundekan) (10), 1,1,2,3,15,17,18,18-octakloro-8,11-diokza-5,14-ditiaoktadeka-1,3,15,17-tetraen (11).

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**) (2g, 7.61 mmol) bileşiği ile 2,2'-(etilenedioksi)dietantiyol (**9**) (0.35 g, 1.91 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, yeni 8,8'-(1-kloroetan-1,2-diliden)bis(1,4-diokza-7,9-ditiasikloundekan) (**10**), 1,1,2,3,15,17,18,18-octakloro-8,11-diokza-5,14-ditiaoktadeka-1,3,15,17-tetraen (**11**) bileşikleri sentezlendi.

Bileşik 10: Koyu kahve yağ. Verim: % 31 (0.12 g). R_f (CHCl_3 : EA 4:2): 0.57. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2862, 2910, 2965 (C-H), 1562 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.70-3.37 (m, 2H, S- CH_2), 3.50- 4.30 (m ,2H, O- CH_2), 6.43 (s ,1H, = CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 29.50, 34.31 (S- CH_2), 50.17, 52.20, 68.31, 69.43, 70.35, 71.14, 72.07, 73.55 (O- CH_2), 124.09, 125.11, 129.83, 142.16 (- $\text{C}_{\text{butadien}}$). UV(nm): $\lambda(\log \epsilon)$ = 272.68 (3.21), 230.81 (3.41), 221.9 (3.45), 216.91 (3.45). MS (+ESI): m/z = 445.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Mikro analiz: $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ClO}_4\text{S}_4$ (M_A = 445.06 g/mol). Hesaplanan: C, % 43.18; H, % 5.66; O, % 14.38; S, % 28.81.

Bileşik 11: Koyu kahve yağ. Verim: % 43 (0.16 g). R_f (CHCl_3 : EA 4:2): 0.45. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2861, 2916, 2957 (C-H), 1560 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.60- 3.36 (m, 2H, S- CH_2), 3.50-4.27 (m ,4H, O- CH_2), 6.42 (s ,1H, = CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 67.86, 69.40, 71.13, 72.94 (O- CH_2), 125.10, 129.32, 134.07, 166.27 (- $\text{C}_{\text{butadien}}$). UV(nm): $\lambda(\log \epsilon)$ = 291.06 (2.98), 238.12 (3.29), 203.41 (3.35). MS (+ESI): m/z = 564.8 $[\text{M}+3\text{H}]^+$, Mikro analiz $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_8\text{O}_2\text{S}_2$ (M_A = 561.98 g/mol). Hesaplanan: C, % 29.92; H, % 2.51; O, % 5.69; S, % 11.41.

4.4.5 Deneme 5: 4,4'-bis((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)-1,1'-bifenil (13).

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**) (2 g, 7.61 mmol) bileşiği ile Bifenil-4,4'-ditiyol (**12**) (0.83 g, 3.80 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan 1 numaralı sentez yöntemine göre, 4,4'-bis((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)-1,1'-bifenil (**13**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 13: Koyu sarı yağ. Verim: % 46 (0.42 g). R_f (CHCl_3): 0.78. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2849.31, 2917.77, 2961.37, 3019, 3060 (C-H), 1590 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.20-7.64 (m, 22H, CH_2), 6.58 (s , 1H, = CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 125.48,

126.26, 126.32, 126.41, 126.60, 126.70, 126.75, 131.62, 131.84, 131.88, 132.39, 135.74 ($C_{\text{(butadien zinciri)}}$, $C_{\text{(arom)}}$ ve $CH_{\text{(arom)}}$). UV(nm): $\lambda(\log \epsilon) = 286.05$ (2.05), 202.07 (2.71), 194 (2.38). MS (ESI): $m/z = 445.1$ $[M-4Cl]^+$, Mikro analiz: $C_{20}H_{10}Cl_8S_2$ ($M_A = 598.02$ g/mol). Hesaplanan: C, % 40.17; H, % 1.69; S, % 10.72.

4.4.6 Deneme 6: 11-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)undekan-1-ol (15), 11,11'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfanedil))bis(undekan-1-ol) (16)

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**) (2 g, 7.61 mmol) bileşiği ile 11-merkaptol -1-undekanol (**14**) (1.55 g, 7.58 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, bilinmeyen yeni 11,11'-((4,4-diklorobut-3-en-1-ine-1,3-dil)bis(sülfandil))bis(undekan-1-ol) (**15**), 11,11'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfanedil))bis(undekan-1-ol) (**16**) bileşikler sentezlendi.

Bileşik 15: Koyu kahve yağ. Verim: % 13 (0.22 g). R_f ($CHCl_3$): 0.78. IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3462 (OH), 2852, 2924 (C-H), 2149 ($C \equiv C$), 1561 ($C=C$), ^1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.26$ -1.76 (m, 36H, $-CH_2$), 2.78-2.95 (t, 4H, $-O-CH_2$), 3.57-4.03 (t, 4H, S- CH_2), 2.05 (s, 2H, OH). ^{13}C -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 24.10$, 25.21, 28.91, 29.84, 31.35 ($-CH_2-$), 65.85 ($O-CH_2-$), 113.01, 124.76, 138.38, 170.90 ($-C_{\text{butadien}}$). UV(nm): $\lambda(\log \epsilon) = 276.26$ (2.70), 207.12 (3.27). MS (-ESI): $m/z = 491.1$ $[M-Cl]^+$, Mikro analiz: $C_{26}H_{46}Cl_2O_2S_2$ ($M_A = 525.67$ g/mol). Hesaplanan: C, % 59.41; H, % 8.82; O, % 6.09; S, % 12.20.

Bileşik 16: Koyu kahve yağ. Verim: % 18 (0.30 g). R_f ($CHCl_3$): 0.82. IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2851, 2921 (C-H), 1544 ($C=C$), 3332 (OH). ^1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.35$ -1.90 (m, 36H, $-CH_2$), 2.20-2.95 (m, 4H, S- CH_2), 3.30-4.20 (t, 2H, $-O-CH_2$), 6.20 (s, 1H, $=CH$), 2.26 (s, 2H, $-OH$). ^{13}C -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 28.48$, 28.70, 29.04, 29.11, 29.13, 29.21, 29.28, 29.43, 33.46, 34.56, 36.17 ($-CH_2$), 62.83 ($O-CH_2$), 119.01, 122.66, 126.38, 144.73 ($-C_{\text{butadien}}$). UV(nm): $\lambda(\log \epsilon) = 288.07$ (3.24), 276.1 (3.25), 237.69 (3.39), 212.93 (3.37). MS (+ESI): $m/z = 563.2$ $[M+3H]^+$, Mikro analiz: $C_{26}H_{47}Cl_3O_2S_2$ ($M_A = 560.21$ g/mol). Hesaplanan: C, % 55.55; H, % 8.43; O, % 5.69; S, % 11.41.

4.4.7 Deneme 7: 3-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)butan-2-on (18), 3,3',3'',3'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrasil)tetrakis(sülfandil))tetrakis(butan-2-on) (19).

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**) (1 g, 3.80 mmol) bileşiği ile 3-merkapto-2-Butanon (**17**) (1.59 g, 15.26 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, bilinmeyen yeni 3-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)butan-2-one (**18**), 3,3',3'',3'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrasil)tetrakis(sülfandil))tetrakis(butan-2-on) (**19**) bileşikleri sentezlendi.

Bileşik 18: Koyu kahve yağ. Verim: % 29 (0.31 g). R_f (CHCl₃: PET 1:3): 0.72. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2860, 2923, 2968 (C-H), 1713 (C=O), 1530 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.10-1.60 (d, 3H, -CH-CH₃), 2.23 (s, 3H, -CO-CH₃), 3.40-4.80 (m, 2H, S-CH), 5.90 (s, 1H, =CH). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 18.16, 28.31 (-CH₃), 121.09, 123.05, 129.15, 141.45 (-C_{butadien}), 206.13 (C=O). UV(nm): λ (log ϵ)= 293.65 (2.93), 203.36 (3.56). MS (-ESI): m/z= 331.0 [M+Cl]⁻, Mikro analiz: C₈H₈Cl₄OS (M_A= 294.01 g/mol). Hesaplanan: C, % 32.68; H, % 2.74; O, % 5.44; S, % 10.90.

Bileşik 19: Koyu kahve yağ. Verim: % 28 (0.42 g). R_f (CHCl₃: PET 1:3): 0.72. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2968, 2922, 2854 (C-H), 1524 (C=C), 1703 (C=O). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.20-1.90 (m, 12H, -CH-CH₃), 2.03-2.60 (m, 12H, -CO-CH₃), 3.45-4.28 (m, 2H, S-CH), 6.24 (s, 1H, =CH). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 15.45, 15.64 (-CH-CH₃), 26.20, 29.16 (-CO-CH₃), 121.09, 123.05, 129.15, 167.45 (-C_{butadien}), 204.01 (C=O). UV(nm): λ (log ϵ)= 317.62 (2.98), 206.03 (3.30), 204.07 (3.30). MS (+ESI): m/z= 458.8 [M-Cl]⁺, Mikro analiz: C₂₀H₂₉ClO₄S₄ (M_A= 496.14 g/mol). Hesaplanan: C, %48.32; H, %5.88; O, %12.87; S, %25.80.

4.4.8 Deneme 8: (3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(naftalen-1-ilsülfan) (21), (3,4,4-trichlorobuta-1,3-diene-1,1-dil)bis(naphthalen-1-ilsülfan) (22).

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**) (1 g, 3.80 mmol) bileşiği ile 1-naftalenetiyol (**20**) (0.611 g, 3.81 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi **2**'e göre, yeni (3,4,4-triklorobuta-1,3-diene-1,1-dil)bis(naftalen-1-ilsülfan) (**21**), (3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(naftalen-1-ilsülfan) (**22**) bileşikleri sentezlendi.

Bileşik 21: Koyu kahve yağ. Verim: % 28 (0.21 g). R_f (PET): 0.78. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2973, 2925, 2858, 3055 (C-H), 1579 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.10-8.25 (m, 7H, CH_{arom}), 7.45 (s, 1H, =CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 125.41, 125.43, 125.50, 125.60, 126.36, 126.41, 126.44, 128.81, 128.91, 128.58, 129.49, 130.89, 132.99, 167.79 ($-\text{C}_{\text{butadien}}$), ($-\text{CH}_{\text{arom}}$), (C_{arom}). UV(nm): $\lambda(\log \epsilon)$ = 287.46 (2.65), 221.24 (3.49), 205.96 (3.47). MS (-ESI): m/z = 345.8 $[\text{M}-4\text{H}]^-$, Mikro analiz: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{S}$ (M_A = 350.08 g/mol). Hesaplanan: C, % 48.03; H, % 2.30; S, % 9.16.

Bileşik 22: Koyu kahve yağ. Verim: % 54 (0.35 g). R_f (PET): 0.75. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2973, 2917, 3207 (C-H), 1561 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.00-8.25 (m, 14H, CH_{arom}), 6.39 (s, 1H, =CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 124.34, 125.15, 125.45, 125.97, 126.05, 126.43, 126.69, 127.15, 127.24, 128.12, 128.39, 128.58, 129.32, 130.34, 132.46, 132.78, 134.12 ($-\text{C}_{\text{butadien}}$), ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}). UV(nm): $\lambda(\log \epsilon)$ = 291.14 (3.16), 232.85 (3.66), 215.09 (3.68). MS (+ESI): m/z = 473.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Mikro analiz: $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{S}_2$ (M_A = 473.85 g/mol). Hesaplanan: C, % 60.83; H, % 3.19; S, % 13.53.

4.4.9 Deneme 9: butil-3-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tio)propanat (24).

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**) (1 g, 3.80 mmol) bileşiği ile Butil-3-merkaptopropiyonat (**23**) (1.86 g, 11.4 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, yeni butil-3-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tio)propanat (**24**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 24: Koyu kahve yağ. Verim: % 25 (0.53 g). R_f (CHCl_3): 0.38. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2958, 2929, 2871 (C-H), 1729 ($-\text{C}=\text{O}$), 1562 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.20-1.60 (m, 4H, $-\text{CH}_2$), 2.80 (m, 2H, ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 3.10 (t, 2H, $-\text{S}-\text{CH}_2$), 4.10 (t, 2H, ($-\text{O}-\text{CH}_2$), 6.45 (s, 1H, =CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 13.0 ($-\text{CH}_3$), 32 ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), 64 ($\text{O}-\text{CH}_2$), 126.13, 127.07, 128.45, 129.80 ($-\text{C}_{\text{butadien}}$), 170.81 ($-\text{C}=\text{O}$). UV(nm): $\lambda(\log \epsilon)$ = 317.62 (2.86), 203.45 (3.31). MS (+ESI): m/z = 329.1 $[\text{M}-\text{Et}]^+$, Mikro analiz: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{S}$ (M_A = 352.09 g/mol). Hesaplanan: C, %37.52; H, %4.01; O, %9.09; S, %9.11.

4.4.10 Deneme 10: 1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il (tritol)sülfan (26).

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**) (1 g, 3.80 mmol) bileşiği ile trifenil metil merkaptan (**25**) (4.20 g, 15.19 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, yeni 1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il (tritol)sülfan (**26**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 26: Koyu kahve yağ. Verim: % 20 (0.92 g). R_f (CHCl_3): 0.78. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2957, 2927, 2857 (C-H)_{alifatik}, 3025, 3057 (C-H)_{arom}, 1595 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.20-8.01 (m, 15H, CH_{arom}), 6.73 (s, 1H, =CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 126.13, 127.15, 127.26, 126.58, 128.36, 126.95, 126.30, 126.40, 126.58, 126.63, 126.70, 126.80, 127.63, 128.37, 128.31, 128.31, 128.48, 128.54, 128.94, 131.29, 133.10, 145.71, 164.85 ($-\text{C}_{\text{butadien}}$), ($-\text{CH}_{\text{arom}}$), (C_{arom}). UV(nm): $\lambda(\log \epsilon)$ = 325.59 (2.19), 243.92 (2.99), 212.98 (3.33), 208.8 (3.33). MS (-ESI): m/z = 466.25 [$\text{M}-6\text{H}$]⁻, Mikro analiz: $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{S}$ (M_A = 459.9 g/mol). Hesaplanan: C, %59.25; H, %3.46; S, %6.88.

4.4.11 Deneme 11: 3,4-diklorobuta-1,3-dien-1,1,4-tril tris (4-metoksibenzil)sülfan (28).

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**) (2 g, 7.61 mmol) bileşiği ile metoksibenzil merkaptan (**27**) (1.17 g, 7.58 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, yeni 3,4-diklorobuta-1,3-dien-1,1,4-tril tris(4-metoksibenzil)sülfan (**28**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 28: Koyu mor yağ. Verim: % 27 (0.38 g). R_f (CHCl_3 : PET 1:2): 0.45. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3064, 3024, 2994, 2954, 2931, 2907, 2833 (C-H), 1509 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 6.59- 8.40 (m, 12H, CH_{arom}), 4.75 (s, 9H, $-\text{OCH}_3$), 4.01-4.20 (m, 6H, S- CH_2), 6.45 (s, 1H, =CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 33.74, 38.45, 41.22 ($-\text{S}-\text{CH}_2$), 49.21, 52.66, 56.18 ($-\text{O}-\text{CH}_2$), 121.54, 123.16, 125.65, 129.32, 130.41, 133.43, 157.52, 174.56 ($-\text{C}_{\text{butadien}}$), ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}). UV(nm): $\lambda(\log \epsilon)$ = 277.33 (2.72), 232.98 (3.16), 230.35 (3.16), 226.01 (3.17). MS (+ESI): m/z = 580.9 [$\text{M}+2\text{H}$]⁺, Mikro analiz: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{S}_3$ (M_A = 579.61 g/mol). Hesaplanan: C, % 58.02; H, % 4.87; O, % 8.28; S, % 16.59.

4.4.12 Deneme 12: 2-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)etan-1-amin (**30**), 2,2',2'',2'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrail)tetrakis(sülfandil))tetrakis (etan-1-amin) (**31**).

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**) (2 g, 7.61 mmol) bileşiği ile sistamin (**29**) (0.59 g, 7.64 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, yeni 2-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)etan-1-amine (**30**), 2,2',2'',2'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrail) tetrakis (sülfandil))tetrakis(etan-1-amin) (**31**) bileşikleri sentezlendi.

Bileşik 30: Koyu kahve yağ. Verim: % 17 (0.13 g). R_f (CHCl_3): 0.49. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2835, 2930, 2959 (C-H), 1506 (C=C), 3663 ($-\text{NH}_2$). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.95 (t,

2H, -S-CH₂), 3.05-4.20 (m, 2H, -N-CH₂), 6.59 (s, 1H, =CH), 1.30 (s, 2H, -NH₂). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 30.01 (S-CH₂-), 37.06 (N-CH₂-), 111.61, 124.36, 130.03, 136.86 (-C_{butadien}). UV(nm): λ(log ε)= 288.07 (3.24), 276.1 (3.25), 237.69 (3.39), 212.93 (3.37), 201.75 (2.97). MS (+ESI): m/z= 267.8 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₆H₇Cl₄NS (M_A= 266.9 g/mol). Hesaplanan: C, % 26.99; H, % 2.64; N, % 5.25; S, % 12.01.

Bileşik 31: Koyu kahve yağ. Verim: % 23 (0.15 g). R_f (CHCl₃): 0.41. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2887, 2924, 2970 (C-H), 1519 (C=C), 3220, 3340 (-NH₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ= 2.40-3.50 (m, 2H, -S-CH₂), 3.96-4.25 (m, 2H, -N-CH₂), 6.48 (s, 1H, =CH), 0.90-1.29 (8, 8H, -NH₂). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 22.49, 23.11, 28.09, 29.35 (S-CH₂), 38.16, 41.28, 46.43, 49.76 (N-CH₂), 128.30, 130.95, 132.06, 166.42 (-C_{butadien}). UV(nm): λ(log ε)= 277.54 (2.63), 230.95 (3.12), 227.83 (3.12), 209.94 (3.12). MS (+ESI): m/z= 391.1 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₁₂H₂₅ClN₄S₄ (M_A= 389.07 g/mol). Hesaplanan: C, % 37.05; H, % 6.48; N, % 14.40; S, % 32.96.

4.4.13 Deneme 13: 2-(2-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)-1H-indol-3-il)asetonitril (33), 2,2'-((3,4,4-trikloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(1H-indol-2,3-dil))diasetonitril (34).

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'nin (1a) (1 g, 3.68 mmol) bileşiği ile 3-indol asetonitril (32) (0.57 g, 3.68 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, yeni 2-(2-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)-1H-indol-3-il)asetonitril (33), 2,2'-((3,4,4-trikloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(1H-indol-2,3-dil))diasetonitril (34) bileşikler sentezlendi.

Bileşik 33: Koyu sarı yağ. Verim: % 20 (0.12 g). R_f (CHCl₃): 0.32. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3317, 3402 (NH), 2852, 2908, 2949, 3015, 3055, 3079, 3125 (C-H), 2218, 2250 (-C≡N), 1555 (C=C), 1489, 1455 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ= 1.75 (s, 2H, CH₂-CN), 7.32, 7.52 (d, 2H, CH_{arom}), 7.12, 7.17 (t, 2H, CH_{arom}), 8.10 (s, 1H, NH). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 13.50 (-CH₂), 117.16 (-CN), 119.34, 121.64, 121.79, 122.01, 125.07, 135.34 (C_{arom}), (C_{butadien}). UV(nm): λ(log ε)= 462.2 (2.63), 388.97 (2.97), 269.09 (3.92), 223.96 (3.96). MS (ESI): m/z= 388 [M-H]⁻, Mikro analiz: C₁₄H₇Cl₄N₃O₂ (M_A= 391.03 g/mol). Hesaplanan: C, %43.00; H, %1.80; N, %10.75; O, %8.18.

Bileşik 34: Koyu sarı yağ. Verim: % 21 (0.14 g). R_f (CHCl₃): 0.30. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3664 (NH), 2901.77, 2971 (C-H), 1595 (C=C), 1541, 1453 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=

2.10 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{-CN}$), 5.93, 6.19 (d, 4H, CH_{arom}), 7.18, 7.54 (t, 4H, CH_{arom}), 9.03 (s, 1H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 13.50 ($-\text{CH}_2$), 89.50 ($-\text{CN}$), 126.64, 127.30, 127.66, 128.93, 129.34 130.01 (C_{arom}), ($\text{C}_{\text{butadien}}$). UV(nm): $\lambda(\log \epsilon)$ = 228.85 (3.49), 223.44 (3.50), 209.87 (3.49). MS (ESI): m/z = 616.2 [$\text{M}+3\text{Cl}$], Mikro analiz: $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{O}_2$ (M_A = 510,76 g/mol). Hesaplanan: C, %56.44; H, %2.76; N, %13.71; O, %6.26.

4.4.14 Deneme 14: 5-metoksi-3-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)-1H-indol (36).

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'nin (1a) (1 g, 3.68 mmol) bileşiği ile 5-Metoksi-1H-indol (35) (0.54 g, 2.96 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, yeni 5-metoksi-3-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)-1H-indol (36) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 36: Koyu sarı yağ. Verim: % 22 (0.13 g). R_f (CHCl_3): 0.28. IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3167 (NH), 2834, 2929, 3002 (C-H), 1592 (C=C), 1530, 1484 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.60 (d, 1H, NH), 4.25 (s, 3H, $-\text{O-CH}_3$), 5.80 ve 7.35 (m, 4H, CH_{arom}). $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 67 ($-\text{O-CH}_3$), 89.32, 112.19, 121.31, 126.06, 127.11, 128.18, 128.74, 130.56, 133.19, 134.45, 162.45, 164.77 (C_{arom} ve CH_{arom}) ve ($-\text{C}_{\text{butadien}}$). UV(nm): $\lambda(\log \epsilon)$ = 415.28 (2.83), 302.64 (3.21), 273.28 (3.37), 205.88 (3.79), 203.28 (3.80). MS (ESI): m/z = 382 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, Mikro analiz: $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_3$ (M_A = 382.02 g/mol). Hesaplanan: C, %40.87; H, %2.11; N, %7.33; O, %12.56.

4.4.15 Deneme 15: 8-(2,3,3-Trikloro-1-Nitroaliliden)-1,4-Diokza-7,9-Ditiasikloundekan (37).

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'nin (1a) (2 g, 7.37 mmol) bileşiği ile 2,2'-(etilenedioksi) dietantiyol (9) (1.34 g, 7.35 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, yeni 8-(2,3,3-trikloro-1-nitroaliliden)-1,4-diokza-7,9-ditiasikloundekan (37) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 37: Koyu sarı yağ. Verim: % 36 (0.51 g). R_f (CHCl_3): 0.29. IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2859, 2914 (C-H), 1570 (C=C), 1713, 1522 (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.95-3.35 (t, 4H, S- CH_2), 3.60-3.80 (m, 8H, $-\text{O-CH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 36.91, 39.54 (S- CH_2), 69.57, 70.25, 70.40, 70.52 ($-\text{O-CH}_2$), 120.29, 122.71, 127.89, 164.22 ($\text{C}_{\text{butadien}}$). UV(nm): $\lambda(\log \epsilon)$ = 348.07 (2.15), 205.22 (2.74). MS (ESI): m/z = 381 [M-H], Mikro analiz:

$C_{10}H_{12}Cl_3NO_4S_2$ ($M_A = 380.68$ g/mol). Hesaplanan: C, % 31.55; H, % 3.18; N, % 3.68; O, % 16.81; S, % 16.84.

4.4.16 Deneme 16: (2-Kloro-3-Nitrobuta-1,3-Dien-1,1,4,4-Tetralil) Tetrakis((2-Fenoksietil) Sülfan) (39).

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'nin (**1a**) (0.60 g, 2.21 mmol) bileşiği ile 2-fenoksietantiyol (**38**) (0.34 g, 2.20 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, yeni (2-kloro-3-nitrobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetralil)tetrakis((2-fenoksietil)sülfan) (**39**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 39: Koyu sarı yağ. Verim: % 28 (0.10 g). R_f ($CHCl_3$): 0.22. IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3058, 3060 (C-H)_{arom}, 2869, 2929 (C-H)_{alifatik}, 1524 (C=C), 1524, 1491 (NO₂). ^1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.01-3.56 (m, 8H, S-CH₂), 3.99-4.40 (m, 8H, -O-CH₂), 6.91-7.10 (m, 20H, CH_{arom}). ^{13}C -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 33.83, 33.96, 34.85, 36.71(-S-CH₂), 64.13, 64.82, 64.89, 65.05 (-O-CH₂), 113.30, 113.39, 113.43, 113.47, 120.30, 121.21, 127.26, 128.30, 128.38, 128.43, 141.64, 156.73, 156.65, 156.64, 156.06, 157.12, 159.23 (C_{arom}), (-C_{butadien}). UV(nm): λ (log ϵ) = 348.02 (3.29), 270.19 (3.44), 223 (3.85). MS (+ESI): m/z = 764 [M+Na]⁺, Mikro analiz: $C_{36}H_{36}ClNO_6S_4$ ($M_A = 742.38$ g/mol). Hesaplanan: C, %58.24; H, %4.89; N, %1.89; O, %12.93; S, %17.27.

4.4.17 Deneme 17: (3,4-Diklorobuta-1,3-Dien-1,1,4-Tril) Tris((2-Fenoksietil) Sülfan) (40).

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten'in (**1a**) (1 g, 3.80 mmol) bileşiği ile 2-fenoksietantiyol (**38**) (0.58 g, 3.76 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, yeni (3,4-diklorobuta-1,3-dien-1,1,4-tril)tris((2-fenoksietil)sülfan) (**40**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 40: Koyu sarı yağ. Verim: % 37 (0.23 g). R_f ($CHCl_3$): 0.37. IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3064, 3028, 2994, 2954, 2931, 2907, 2833 (C-H), 1582 (C=C). ^1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.80-3.38 (m, 6H, S-CH₂), 3.80-4.18 (m, 6H, -O-CH₂), 6.65-7.39 (m, 15H, CH_{arom}), 6.16 (s, 1H, =CH). ^{13}C -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 27.08, 36.24, 40.27, 48.51(-S-CH₂), 64.03, 60.02 (-O-CH₂), 112.96, 119.43, 122.23, 122.71, 123.45, 137.54, 138.13, 156.15, 165.55 (C_{arom}), (C_{butadien}). UV(nm): λ (log ϵ) = 277.27 (3.21), 270.64 (3.23), 220.88 (3.54). MS (+ESI): m/z = 579.1 [M], Mikro analiz: $C_{28}H_{28}Cl_2O_3S_3$ ($M_A = 579.61$ g/mol). Hesaplanan: C, %58.02; H, %4.87; O, %8.28; S, %16.59. |

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

[Yapmış olduğumuz tez çalışmalarımızın amacı, polihalobutadien ve halonitrobutadienlerin S- ve N- nükleofiller ile uygun koşullar altında reaksiyonlarından bilinmeyen yeni S- ve N- sübstitüe butadien, butin ve nitrobutadien türevlerinin sentezlenmesi ve sentezlediğimiz bileşiklerin spektroskopi yöntemlerle karakterizasyonudur. Polihalobutadien yapısında konjüge bağ, klor ve halonitrobutadienlerin yapısında onlara ilaveten nitro grubu olduğu için amin ve tiyol nükleofilleri ile kolaylıkla sübstitüsyon reaksiyonları verirler.

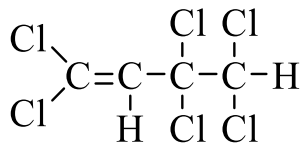
İlk başlangıç bileşiği olan 1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten (**1a**) sentezi için geri soğutucu ile trikloretilen ve benzoil peroksit reflüks edilde ve serbest radikal dimerizasyonu ile trikloretilenin dimeri olan 1,1,3,3,4,4-heksakloro-1-buten (**1a**) elde edildi.

Sentezlenen başlangıç 1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten (**1a**) ile çeşitli tiyol nükleofillerinin farklı oranlarda EtOH/NaOH varlığında Sentez yöntemi 1 veya 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve reaksiyon sonucunda bilinmeyen yeni S- sübstitüe politiyoeterler N,N-dietil-2-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)etan-1-amin (**3**), 2,2'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfandil))bis(N,N-dietiletan-1-amin) (**4**), 3,3'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfanedil))bis(3-metilbutan-1-ol) (**6**), 3,3',3'',3'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrail)tetrakis(sülfanedil))tetrakis(3-metilbutan-1-ol) (**7**), metil-3-((3,4,4-triklorobut-3-en-1-in-1-il)tiyo)butan-1-ol (**8**), 8,8'-(1-kloroetan-1,2-diliden)bis(1,4-diokza-7,9-ditiasikloundekan) (**10**), 1,1,2,3,15,17,18,18-octakloro-8,11-diokza-5,14-ditiaoktadeka-1,3,15,17-tetraen (**11**), 4,4'-bis((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tio)-1,1'-bifenil (**13**), 11-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)undekan-1-ol (**15**), 11,11'-((3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(sülfanedil))bis(undekan-1-ol) (**16**), 3-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)butan-2-one (**18**), 3,3',3'',3'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrail)tetrakis(sülfandil))tetrakis(butan-2-on) (**19**), (3,4,4-triklorobuta-1,3-diene-1,1-dil)bis(naftalen-1-ilsülfan) (**21**), (3,4,4-triklorobuta-1,3-dien-1,1-dil) bis (naftalen-1-ilsülfan) (**22**), butil-3-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tio)propanat (**24**), (1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)(tritol)sülfan (**26**), (3,4-diklorobuta-1,3-dien-1,1,4-tril)tris((4-metoksibenzil)sülfan (**28**), 2-((1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien-1-il)tiyo)etan-1-amine (**30**), 2,2',2'',2'''-((2-klorobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrail) tetrakis(sülfandil))tetrakis(etan-1-amin) (**31**) ve (3,4-diklorobuta-1,3-dien-1,1,4-tril)tris((2-fenoksietil)sülfan) (**40**) sentezlendi.

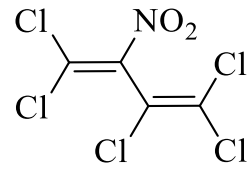
Sentezlenen başlangıç 1,1,3,4,4-pentakloro-2-nitro-1,3-butadien (**1b**) ile çeşitli amin ve tiyol nükleofillerinin farklı oranlarda çözücüsüz ortamda veya CH₂Cl₂ çözücüsü varlığında Sentez yöntemi 3 veya 4'e göre reaksiyona sokuldu ve reaksiyon sonucunda bilinmeyen yeni N- ve S- sübstütie bileşikler 2-(2-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)-1H-indol-3-il)asetonitril (**33**), 2,2'-((3,4,4-trikloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1,1-dil)bis(1H-indol-2,3-dil))diasetonitril (**34**), 5-metoksi-3-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)-1H-indol (**36**), 8-(2,3,3-trikloro-1-nitroalliliden)-1,4-dioksa-7,9-ditiasikloundekan (**37**), (2-kloro-3-nitrobuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetrasil)tetrakis((2-fenoksietil)sülfan) (**39**) sentezlendi.

Sentezlemiş olduğumuz bilinmeyen yeni bileşiklerin saflaştırma işlemleri kromatografik yöntemler ile yapıldı ve yapıları spektroskopik yöntemler (IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS) kullanılarak aydınlatıldı.

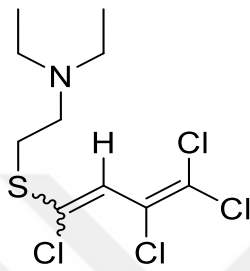
5.1.SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ



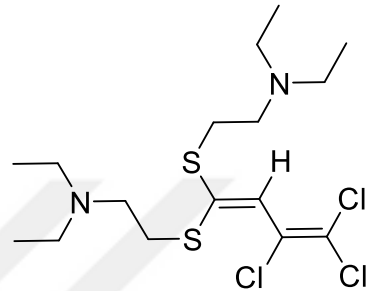
1a



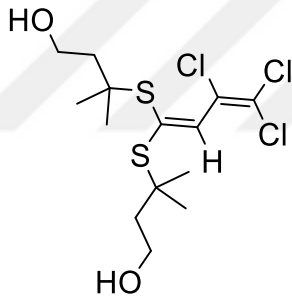
1b



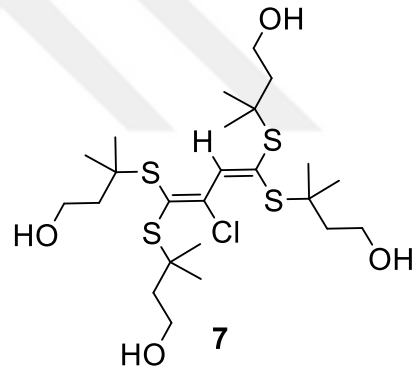
3



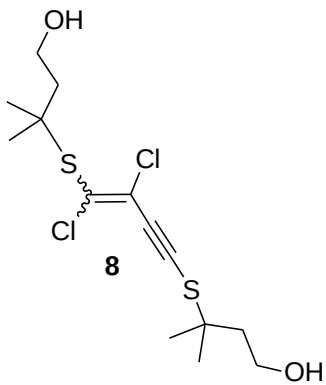
4



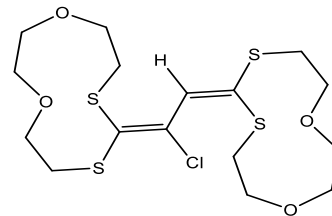
6



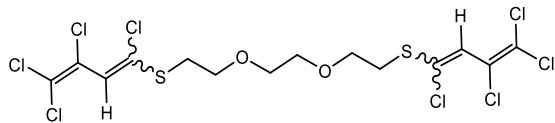
7



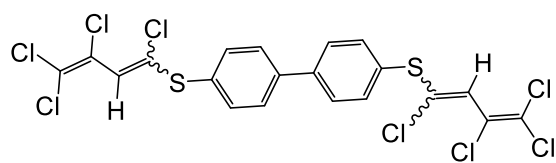
8



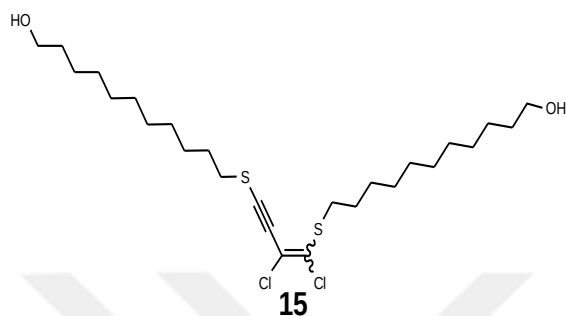
10



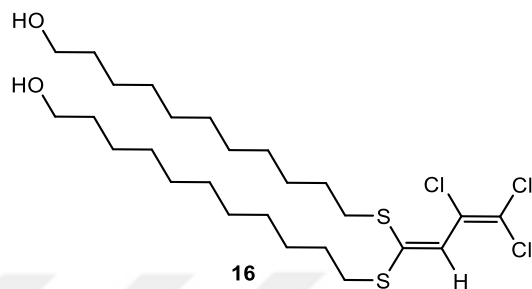
11



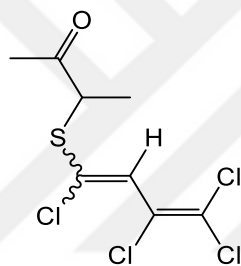
13



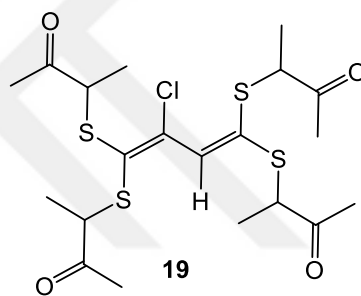
15



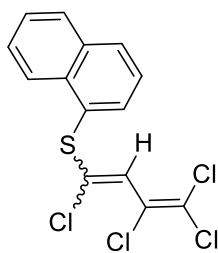
16



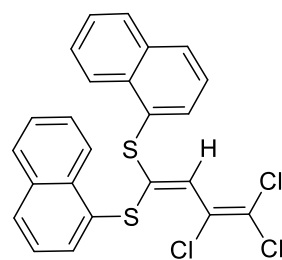
18



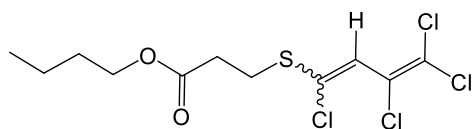
19



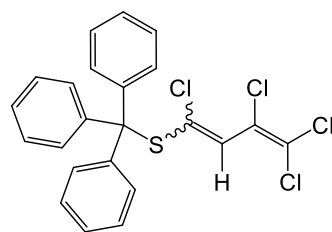
21



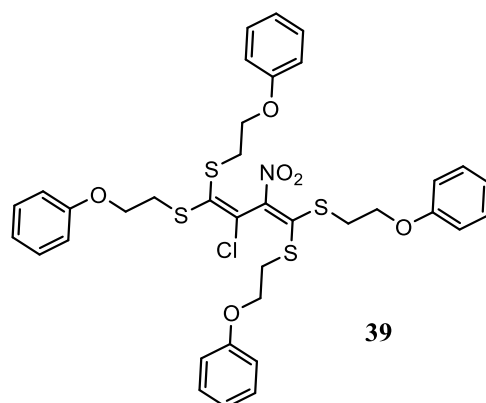
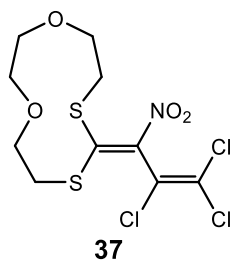
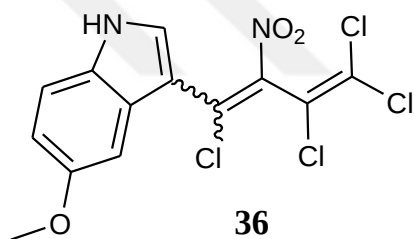
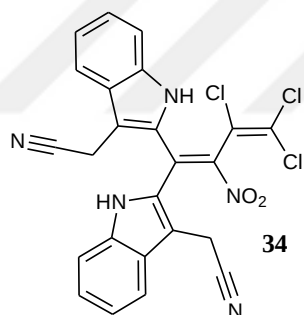
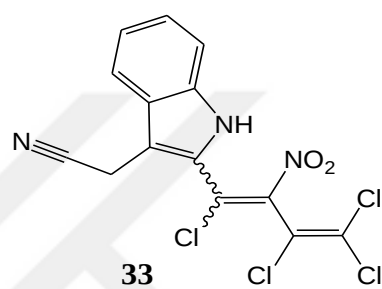
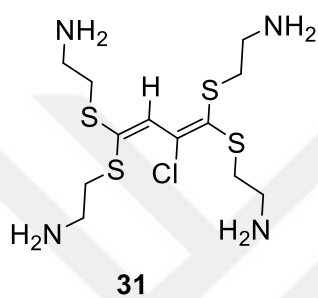
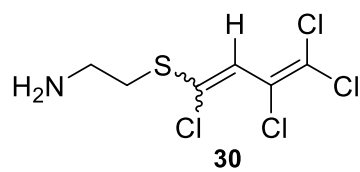
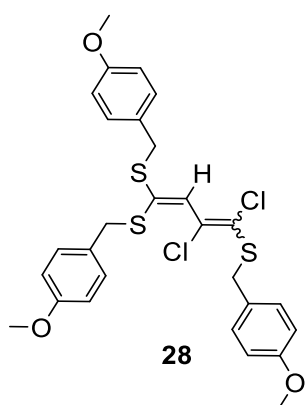
22

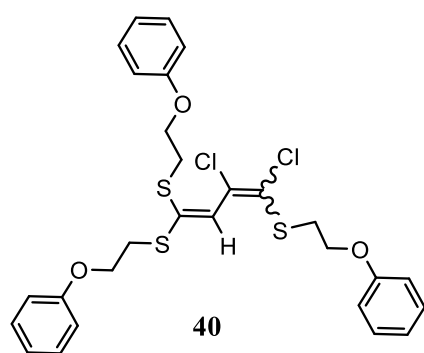


24



26





|



KAYNAKLAR

- [1]. Kumarnisky, L.A., Christopherson, R.J., Basu, T.K., 2003, Sulfur: Its Clinical and Toxicologic Aspects, *Nutrition*, 19, 54-61.
- [2]. Kutney, G., 2007, *Sulfur: History, Technology, Applications & Industry*, ChemTec Publishing, Toronto.
- [3]. Cremlyn, R.J.V., 1996, *An Introduction to Organosulfur Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd. Chichester, England, ISBN: 978-0-471-95512-4.
- [4]. Steudel, R., 2004, *Elemental Sulfur and Sulfur-rich Compounds I*, Topics In Current Chemistry, Springer, ISBN: 3-540-40191-1.
- [5]. Ün, R., 1984, *Organik Kimya*, İ.Ü. Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, ISBN: 975-404-190-3
- [6]. Coffey, S., 2008, *A Modern Comprehensive Treatise*, Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2nd Ed., ISBN: 978-0-444-53345-6.
- [7]. Patai, S., 2010, *The Chemistry of the Thiol Group*, Part 2, Wiley, ISBN: 978-0-470-77132-7.
- [8]. Oswald, A. A., Griesbaum, K., 1966, *Radical Additions of Thiols to Diolefins and Acetylenes*, Organic Sulfur Compounds, Pergamon, ISBN: 978-0-08-011062-2, 9. 233-256.
- [9]. Kirk-Othmer, 2004, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th Edition, Interscience Publishers, a Division of John Wiley&Sons, Inc., Newyork, ISBN: 978-0-471-48494-3.
- [10]. Hansen, J.M. ve Jones, D.P., 2006, *Thiols in Cancer*, In: Nutritional Oncology, Eds: Heber, D., Blackburn, G., Go, V., Milner, J. Elsevier Inc. ISBN: 978-0-12-088393-6.
- [11]. Demirkol O., Adams, C., Ercal N., 2004, Biologically Important Thiols in Various Vegetables and Fruits, *J. Agric. Food Chem*, 52, 8151–8154.

- [12]. Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., 2002, *Organik Kimya*, 7. Baskıdan Çeviri, John Wiley & Sons., Inc.U.S.A., ISBN: 975-8431-87-0
- [13]. Yen, J. H., Sirinivas, V. R., Smith, G.S, 2005, *Thiochemicals: Mercaptans, Sulfides and Polysulfides*, Encyclopedia of Chemical Processing, Boca Raton, Taylor & Francis Online, ISBN: 9781351237697
- [14]. Wardell, J.L., 1974, *The Chemistry of the Thiol Group*, J. Wiley & Sons, 1st, 211-215.
- [15]. Maw-Ling W., Biing-Lang L., 1995, Reaction of Carbon Disulfide and o-Phenylenediamine Catalyzed by Tertiary Amines in a Homogeneous Solution *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 11, 3688-3695.
- [16]. Koval, I.V., 2007, Reactions of Thiols, *Russ. J. Org. Chem.*, 43, 3, 319-346.
- [17]. Block E., 1992, The Organosulfur Chemistry of The Genus Allium-implications for The Organic Chemistry of Sulfur., *Angew. Chem. Int. Edu. Engl.*, 31, 1135-1178.
- [18]. Javadli R., de Klerk A., 2012, Desulfurization of Heavy Oil, *Applied Petrochemical Research*, 1, 3–19
- [19]. Sevier, C. S., Kaiser, C., A. 2002, Formation and transfer of Disulphide Bonds In Living Cells. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 3 , 11, 836-847.
- [20]. Beckker, J.Y., Bernstein, J., Bitter, S., Harlev, F., Sarma, J.A.R.D., Shaik, S.S., 1988, 2-5-Bis-(phenylthio)-benzoquinone and 2,6-Bis-(phenylthio)-benzoquinone, *New J.Chem*, 12, 875-880.
- [21]. Leonard, J. Lygo, B. Procter, G., 1996, *Advanced Practical Organic Chemistry*, 7nd E., VCH, Weinheim, Stanley Thornes Ltd., ISBN: 0-7487-4071-6.
- [22]. English, J., Cassidy, H.G., Baird, R.L., 1971, *Principles of Organic Chemistry*, 4nd ed., McGraw-Hill, New York, ISBN: 76-137125.
- [23]. Claydan, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P., 2000, *Organic Chemistry*, Oxford Universty Press, USA, ISBN: 0198503466.

- [24]. Ullman, F., Forrest, W., 1995, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Verlag Chemie Gmbh, Germany, ISBN: 3-527-20126-2.
- [25]. Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., 2012, *Organic Chemistry*, 2nd ed., Oxford University Press. ISBN: 9780199270293.
- [26]. Sun, Y., Martell, A. E., J., Welch, M., 2000, Synthesis of A New Diaminodithiol Bifunctional Chelator for Radiolabeling Biomolecules with Indium(III), *Tetrahedron*, 56, 29, 5093-5103.
- [27]. Rodd E. H., and Ansell, M., F., *General introduction, Aliphatic compounds*, Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 1964, 2nd Ed., Elsevier Publishing Company, New york.
- [28]. Cunneen, J. I., 1947, Addn. of Thiol to Olefin S-reaction of Thiols and Thiol Acids with Rubber and Allied Compounds, *J.Chem.Soc.*, 36, 1127.
- [29]. Thyagarajan, B. S., Wood, Jr, B. F., Swynnerton, N. F., 1984, Stereoselective Addition of Arene Thiols to 1,4-Disubstituted-2-butyne, *Phosphorus, and Sulfur and the Related Elements*, 357-366.
- [30]. Kazem-Rostami, M., Khazaei, A., Moosavi-Zare, A., Bayat, M., Saednia, S., 2012, Novel One-pot synthesis of thiophenols from Related Triazenes under Mild Conditions, *Synlett.*, 23, 13, 1893-1896.
- [31]. Kurts, A.L., Brusova, G.P., Demyanovich, V.M., 1999, One- and Diatomic Alcohols, Ethers and Their Sulfurous Analogs, *Methodical development for students of the Department of Organic Chemistry*, M.V. Lomonosov Moscow State University Faculty of Chemistry, Moscow, 469-475.
- [32]. Meislich, H., Neechamkin, H., Sharefkin, J., Hademnos, G., 1999, *Theory and Problems of Organic Chemistry*, 3rd ed., The Mc.Grow Hill Co., USA, ISBN: 0-07-134165.
- [33]. Mcmurry, J., 1996, *Organic Chemistry*, USA: Brooks Cole Publishing Company, 938.
- [34]. Sadain, S.K., Koropchak, J.A., 1999, Condensation nucleation light scattering detection for biogenic amines separated by ion-exchange chromatography, *Journal of Chromatography*, 844, 1-2, 111-118.

- [35]. Fessenden, Joan S., Fessenden, R. J., Logue, M., 1998, *Solutions Manual for Fessenden/Fessenden's Organic Chemistry*, Cengage Learning, ISBN 13: 9780534352004.
- [36]. Allen, C. F. H.; VanAllan, J., 1955, 2-Amino-p-cymene. *Organic Syntheses, Inc. Collective Volume*, 3, 63.
- [37]. Booth, G., 2007, *Nitro Compounds, Aromatic*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim: Wiley-VCH.
- [38]. Gibson, M.S., Bradshaw, R.W., 1968, The Gabriel Synthesis of Primary Amines, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 12, 919.
- [39]. Vollhardt, P., Schore, N., 2014, *Organic Chemistry: Structure and Function*, 7nd ed., New York, NY: W.H. Freeman and Company, 714-715.
- [40]. Tüzün. C., 1999, *Organik Kimya*, Palme Yayın Dağıtım, Ankara, 240-258.
- [41]. Fessenden, R. J., Fessenden, J. S., 1993, *Organik Kimya*, Çev. Ed. Tahsin Uyar, Günes Kitabevi, Ankara, 230.
- [42]. Nuller, C.R., 1966, *Chemistry of compounds*, 3nd Ed., W.B.Saunders Company, USA. 397-428.
- [43]. Palmer, R., J., 2001, *Polyamides, Plastics*, Plastics. Encyclopedia Of Polymer Science and Technology, 4nd ed., John Wiley & Sons, Inc.
- [44]. Yang, Z.B., Ruan, C.H., Ahmed, H., Rodgers, M.T., 2007, Probing the potential energylandscape for dissociation of protonated indole via threshold collision-induceddissociation and theoretical studies, *International Journal of Mass Spectrometry*, 265, 388-400.
- [45]. Robert, J., Ouellette, J., Rawn, D., 2015, *Alkanes and Cycloalkanes*, Principles of Organic Chemistry, Elsevier Publishing Company, New york, 65-94.
- [46]. Coffey. S., 1964, *Halogenated aliphatic hydrocarbons*, Rodd's Chemistry of Carbon Compounds I, Parts A, 2nd Ed, 3-5, Elsevier Publishing Company, New york, 478-522.

- [47]. Groll, H.P., Heoerne, G., 1939, Halogention of hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 1530.
- [48]. March, J., 1985, *Reactions, Mechanisms, and Structure*, Advanced Organic Chemistry 3rd ed., Wiley, New York, ISBN 0-471-85472-7.
- [49]. Garst, J. F., Ungvary, F., 2000, *Mechanism of Grignard reagent formation In Grignard Reagents*, In: Richey, R. S., (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 185-275. ISBN: 0-471-99908-3.
- [50]. Ergenç, N., Ateş, Ö., Gürsoy, A., 1990, *Eczacılar için Organik Kimya*, II. Baskı, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 162-164.
- [51]. Azimi P., Zhao D., Pouzet C., Crain E. N. & Stephens B., 2016, Emissions of Ultrafine Particles and Volatile Organic Compounds from Commercially Available Desktop Three-Dimensional Printers with Multiple Filaments, *Environmental Science & Technology*, 50 (3), 1260-1268,
- [52]. Malama, A.A., Kalatskaya, L.M., Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., Buslovskaya, E.E., Ol'dekop, Yu A., 1984, Antifungal Activity of Some C4-polychloro Organic Chemicals, *Mikolog. Fitopatolog.*, 18, 125-129.
- [53]. US P. 3-046-304, 1963, *Chem. Abstr.* 58, 11, 217.
- [54]. US P. 3-907-911, 1976, *Chem. Abstr.* 84, 18, 472.
- [55]. US P. 2-745-885, 1957, *Chem. Abstr.* 51, 1242.
- [56]. US P. 3-218-303, 1966, *Chem. Abstr.* 64, 3718.
- [57]. Oehme, A., Gebauer, U., Gehrke, K., Lechner, M.D., 1995, Copolymerization of 1,3-Butadiene and Styrene with A Neodymium Catalys., *Macromol. Rapid. Commun.*, 16, 563–569.
- [58]. Kalatskaya, L. M., Malama, A. A., 1986, Action des Hydrocarbures Halogénés Insaturés sur la Perméabilité des Membranes Cellulaires Fongiques, *Mikrobiologiya*, 55, 618-621.

- [59]. Potkin, V. I., 1994, Bromination of 1-Bromo-1, 4, 4-trichloro-1, 3-butadiene and Some Transformations of the Products, *Russian Journal of Organic Chemistry*, 30(10), 1526-1532.
- [60]. US P. 3-053-815, 1962, *Chem. Abstr.* 57, 16, 830.
- [61]. US P. 3-148-175, 1964, *Chem. Abstr.* 61,13, 508.
- [62]. Yagupol'skii, L. M., Kremlev, M. M., 1989, *Ukr. Khim. Zh.* 55, 943.
- [63]. Mulliken, P. S., 1941, *Rev. Mod. Phys.* 14, 265.
- [64]. Rutner, E., Bauer, S. H., 1964, A Free Electron Study of Substituted 1,3-butadienes, *J. Phys. Chem.* 68, 1768-1775.
- [65]. Rutner, E., Bauer, S. H., 1960, Dipole Moments and Optical Dispersion of Perchloro-fluorobutanes, Butadienes, Butenes and Propylenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 82(2), 298-304.
- [66]. Petrov, K.A., Smirnov, V.V., Emel'yanov, V. I., 1961, *Zh. Obshch. Khim.*, 31, 2823-3027.
- [67]. Khristov, Kh., Angelov, Kh. M., Petrov, A. A., 1991, 1,3-Alkadienes and Their Derivatives In Reactions With Electrophilic Reagents, *Russian Chemical Reviews* 60 (1)
- [68]. Klarner, F-G., Krawczyk, B., Ruster, V., Deiters U. K., 1994, Evidence for Pericyclic and Stepwise Processes in the Cyclodimerization of Chloroprene and 1,3-Butadiene from Pressure Dependence and Stereochemistry. Experimental and Theoretical Volumes of Activation and Reaction, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 7646-7657.
- [69]. Papazyan, N. A., Avagyan, S. P, Mkryan, G. M., 1985, *Arm. Khim. Zh.* 38, 433.
- [70]. Kaplanyan, E. E., Airapetyan, R. Kh., Voskanyan, E. S., 1989, *Arm. Khim. Zh.* 42, 385.
- [71]. Kaberdin, R. V., Potkin, V. I., Zapol'skii, V. A., Synthesis and reactions of mixed halogenobuta-1,3-dienes, 1999, *Russian Chemical Reviews*, 68 (9) 765-779.
- [72]. Petrov, A. A., Porfir'eva, Yu. I., 1959, Hydrogenation of 2-Methyl-1-buten-3-yne Over Raney Nickel, *Zh. Obshch. Khim.* 29, 2830.

- [73]. Zapol'skii, V. A., Potkin, V. I., Kaberdin, R. V., 1994, Synthesis of Polyhalogenobutadienes and Their Functional Derivatives from the 1,2-Dichloroethylene Dimer, *Zh. Org. Khim.* 30(9), 1435-1445.
- [74]. Nechai, N. I., Potkin, V. I., Kurman, P. V., Kaberdin, R. V., 1998, Interaction of 1-Bromo-1,2,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene with Chlorosulfonic Acid, *Zh. Org. Khim.*, 34(9), 1313-1316.
- [75]. Petrov, V. A., Chepik, S. D., Belen'kii, G. G., German, L. S., 1990, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1430.
- [76]. Bridges, A. J., Fischer, J. W., 1984, Preparation and Diels-Alder Reactivity of Several New Chalcogen-Halogen Substituted Butadienes, *J. Org. Chem.* 49, 2954-2961.
- [77]. Roedig, A., Ibis, C., Zaby, G., 1981, Reaktionen von Polychlor-1,3-butadienen und Polychlorbutenen mit Thiolaten, *Chem. Ber.*, 114, 684-698.
- [78]. Gorgues, A., Hebd., C. R., 1974, *Seances Acad. Sci., C*, 278-287.
- [79]. Gorgues, A., Coq Bull., A. Le., 1976, *Soc. Chim. Fr.*, 2, 125.
- [80]. Kremlev, M. M., Moklyachuk, L. I., Fialkov, Y. A., Yagupol'skii, L. M., 1984, Synthesis and Properties of 1-Chloroperfluoro-1,3-Butadiene, *Zh. Org. Khim.*, 15, 1162-1178.
- [81]. İbis, C., Sahinler, A. S., 2008, The Synthesis and Spectral Investigation of New Thiosubstituted Butadienes and Butenynes. *Arkivoc*, 16, 29-37.
- [82]. İbiş C., Bal T., 2003, Neue Thiosubstituierte Butadien- und Butenin Verbindungen aus Hexachlorbutenen und Thiolen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and The Related Elements*, 178, 3, 431-438,
- [83]. İbis, C., Beyazit, N., 2010, The synthesis of new thiosubstituted butadienes, butenynes and butatrienes, *Arkivoc*, 9, 244-256
- [84]. Gokmen, Z., Kutlu, B., 2015, Synthesis of S-, S,S- and -S-(CH₂)(N)-S-Substituted Polychloro-1,3-Butadiene Derivatives, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and The Related Elements*, 190, 315-324.

- [85]. Gokmen, Z., Ibis, C., 2009, New Perchlorobutadienyl Sulfanes, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and The Related Elements*, 184, 1-9.
- [86]. Ibis, C., Sayil, M, Ç., 1995, Reaktionen Von 2-Nitro-polyhalodienen Mit S, S-, O, S- und N,S-nucleophilen zu 1,3-Oxathiol an-1,3-Thiazolidin, 1,3-Dithian- und Thioetherverbindungen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 106, 29-36
- [87]. Ibis, C., Yilmaz, N., 2004, The Novel Macrocyclic and Linear-chain Thioethers from Perchlorobutadiene and Dithioles, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and The Related Elements*, 179, 2543-2548.
- [88]. Roedig, A., Zaby, G., 1979, Pentakis(organylthio)-1,3-butadiene aus Perchlorbutenin und Tetrakis(organylthio)butatrienen oder-buteninen mit Thiolen und Thiolaten, *Liebigs Ann. Chem.*, 1614-1625.
- [89]. Roedig, A., Zaby, G., 1979, Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung von Tetrakis-(organylthio)buteninen und -Butatrienen aus Perchlorbutenin bzw. -Butatrien mit Thiolaten, *Liebigs Ann. Chem.*, 1626-1634.
- [90]. Sayil, M. Ç., Ibis, C., 2013, Synthesis and Crystal Structures of 4,4-Dichloro-2-nitro-1,1,3-tris(phenylsulfanyl)-buta-1,3-diene & 4,4-Dichloro-2-nitro-1,1-bis(phenylsulfanyl) -3-(phenylsulfinyl)-buta-1,3-diene, *Asian Journal of Chemistry*, 25, 8093-8096.
- [91]. Aydinli, S. G., Ibis, C., 2010, New Piperazine Derivatives Synthesized from Thio-Substituted Polyhalogeno-2-Nitro-1,3-Butadienes. *E-Journal of Chemistry*, 7, 1498-1506.
- [92]. Ibis, Cemil Et Al., 2003, New N,S-Substituted Dienes from The Reactions of Some Aliphatic Mono(thio)substituted Nitrodienes with Aromatic Primary Amines and Cyclic Amines. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and The Related Elements*, 178, 777-783.
- [93]. Ibis, Cemil, Deniz, Nahide G. , 2008, The Reactions of Polyhalogenated-2-Nitro-1,3-Butadiene with Alkylthio, Thiomorpholine and Piperazine Derivatives. *Indian Journal of Chemistry Section B-Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry*, 47, 1407-1413.

- [94]. Ibis, C., Gökmen, Z., 2007, N,S-substituted Nitrodienes from Naphthylthiosubstitue Nitrodienes and S-, S,S- Substituted Dienes from hexachloro-1,3-butadienes, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and The Related Elements*, 182, 1053-1059.
- [95]. Deniz, N, G., Ibis, C., 2015, The Vinylic S-N Reactions of Nitrodienes with Heteroatom-Substituted Nucleophiles and Their Structural Studies, *Heteroatom Chemistry*, 26, 51-62.
- [96]. Ibis, C., Ozkok, F., 2012, The Synthesis of Novel S-, S,S-, S,S,S-, S,O-, N,S-Substituted Halogenobuta-1,3-dienes, *Acta Chimica Slovenica*, 59, 294-301.
- [97]. Ibis, C., Onul, N., 2005, The Novel N,S-Substituted Halonitrodienes from The Reactions of Thiosubstituted Nitrodiene with Piperazine and Morpholine, *Phosphorus, Sulfur And Silicon and The Related Elements*, 180, 2787-2792.
- [98]. Ibis, C., Onul, N., 2006, New N,S-derivatives of Nitrodienes from Thioallyl- and Thiodibromopropyl Nitrodienes, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and The Related Elements*, 181, 2411-2417.
- [99]. Ibis, C., Gokmen, Z., 2007, The Reactions of Naphthyl and Ethyl Thio Substituted 2-Nitrodiene with Amines, *Revue Roumaine De Chimie*, 52, 957-961.
- [100]. U.S. P. 3-021-370, 1962, *Diamond Alkali Company (Erf. H. Bluestone)*, 776, 563.
- [101]. Ibis, C., Sahinler Ayla, S., 2017, Mono-, Bis-, Tris-, and Tetrakis(thio)substituted Butenyne from Halogenated Butenes and Butadienes, *Phosphorus Sulfur and Silicon and The Related Elements*, 192(6), 597-601.
- [102]. Ibis, C., Sahinler Ayla, S., The synthesis of New Thiosubstituted Compounds with Butadienyl and Butenylyl Groups, 2011, *Phosphorus Sulfur and Silicon and The Related Elements*, 186, 58-66.
- [103]. Roedig, A., Ibis, C., Zaby, G., 1981, Reaktionen von Polychlor-1,3-butadienen und Polychlorbutenen mit Thiolaten, *Chem. Ber.*, 114, 684-698.

- [104]. Ibis, C., 1987, Mono- und Bis (aryl/ alkylthio) Butenine Sowie Bis- und Tris (aryl/ alkylthio) Butadiene aus Pentachlorbutadien und Hexachlorbuten, *Liebigs Ann. Chem.*, 11, 1009-1011.
- [105]. Sahinler Ayla, S., 2009, *Polihalobuten ve Halobutadienlerin tiyollerle reaksiyonundan yeni tiyoeterlerin sentezi*, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi.
- [106]. Ibis, C., Ayla, S., Beyazit, N., & Bahar, H., 2013, Synthesis of Novel Thioethers and Sulfoxide Compounds. *Phosphorus Sulfur and Silicon and The Related Elements*, 188, 11, 1643-1651.
- [107]. Ibis, C., Sahin, A., 2016, Synthesis of New Sulfanyl-, Sulfinyl-, and Sulfonyl-substituted Polychlorobuta-1,3-dienes, *Russ J of Org. Chem.*, 52, 897-903.
- [108]. Ibis, C., Sahin, A., 2010, The Synthesis and Characterization of Some Novel Thioethers: Thio-Substituted [3]Cumulenes, -1-Buten-3-ynes and Buta-1,3-dienes. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 31, 8, 2255-2260.
- [109]. Roedig, A., Zaby, G., 1979, Tetrakis(organylthio)butenine aus Perchlorbutenin und Tetrakis(organylthio)butatrienen mit Thiolaten, *Liebigs Ann. Chem.*, 10, 1606-1613.
- [110]. Block, E., Tries, F., He, C., Guo, C., Thiruvazhi, M., Toscano, P. J., 2003, Perthio- and perseleno-1,3-butadienes,-but-1-ene-3-ynes and -[3]-cumulenes: one-step syntheses from 1,4-dilithio-1,3-butadiyne, *Org Lett.*, 5, 1325-1327.
- [111]. Ibis, C., Sayıl, C., 1994, Von 1,3-Di-H-Tetrachlorbutadien und 2H-Pentachlorbutadien Dargestellte Neue Thiosubstitutierte Butadiene, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 86, 55-59.
- [112]. Roedig, A., Zaby, G., Scharf, W., 1977, Tetrakisthiobutatriene aus Perchlorbutenin und Thiolate, *Chem. Ber.*, 110, 1484-1491.
- [113]. Roedig, A., Zaby, G., 1980, Reaktionen von Poly(organylthio)buteninen und -Butatrienen mit Elektrophilen, *Chem. Ber.*, 113, 3342-3351.
- [114]. Montijn, P. P., Brandsma, L., Arens, J. F., 1967, Syntheses and Some Reactions of Aliphatic 1,2,3-Trienes, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas.*, 86, 129-146.

- [115]. Wotiz, J. H., Mancuso, E. J., 1957, Infrared Spectra of Allenic Compounds, *Org. Chem.*, 22, 207-211.
- [116]. Ried, W., Dankert, G., 1959, Äthinierungsreaktionen, XI. Umsetzung von Alkinolen mit Chinonen und Synthesen neuer ChinoKumulene, *Chem. Ber.*, 92, 1223-1236.
- [117]. Kobayashi, S., Sonoda, T., Taniguchi, H., 1977, Solvolysis of Butatrienyl Halides: Evidence of An Ambident Vinyl Cation, *Chem. Lett.*, 45,163-166.
- [118]. Kobayashi, S., Nishi, T.; Koyama, I., Taniguchi, H. J., 1980, *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 103-105.
- [119]. Frank, E., Balckham, A.U., 1950, Free-Radical Initiated Dimerizations, *J.Am. Chem. Soc.*, 72, 3283-3285.
- [120]. Roeding, A., Klass, R., 1958, Lüber Tetra Chlor- und Pentachlor Butadiene (1,3), *Liebigs Ann. Chem.*, 612, 1, 1-288.
- [121]. Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., Zapolski, V.A., 1997, Nitrobutadienes and Their Halogen Derivatives: Synthesis and Reactions, *Russian Chemical Reviews*, 66(10), 827-842. |