



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**2H-PENTAKLORBUTADİEN VE PERKLORBUTADİEN'İN
TİYOLLER İLE REAKSİYONUNDAN YENİ
TİYOETERLERİN SENTEZİ**

Kimya.Yük.Müh. Ayşecik ŞAHİN

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Prof.Dr. Cemil İBİŞ

Haziran, 2010

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**2H-PENTAKLORBUTADİEN VE PERKLORBUTADİEN'İN
TİYOLLER İLE REAKSİYONUNDAN YENİ
TİYOETERLERİN SENTEZİ**

Kimya.Yük.Müh. Ayşecik ŞAHİN

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Prof.Dr. Cemil İBİŞ

Haziran, 2010

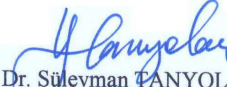
İSTANBUL

Bu çalışma 14/07/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



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



Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



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



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



Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 837 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımdan dolayı tez danışman hocam Prof.Dr. Cemil İBİŞ'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmasında destek olan Prof.Dr. Serpil Göksel'e teşekkür ederim.

Tez çalışması boyunca her türlü desteği ve yardımı gösteren eşim Hüseyin ŞAHİN'e en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Her zaman destek olan annem Şahsuvar KAÇMAZ, babam Ömer KAÇMAZ, Mehmet KAÇMAZ, Murat KAÇMAZ ve Ela KAÇMAZ'a en içten dileklerimle teşekkür ederim. Her zaman yardımcı olan Elmas ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında yardımlarını esirgemeyen Yrd.Doç.Dr.Nihal Onul, Yrd.Doç.Dr.Zeliha Gökmen, Yrd.Doç.Dr.Serdar Gökşin Aydınli, Doç.Dr.Çiğdem Sayıl'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında emeği geçen Tıbbi Biyolog Selda TAŞDEMİR, Araş.Gör.Dr.Sibel Şahinler Ayla, Araş.Gör.Dr.Neslihan Beyazıt, Araş.Gör.Funda Özkök, Araş.Gör.Hatice Yıldırım, Dr.Özlem Ataseven, Araş.Gör.Zeliha Özsoy Güneş, Araş.Gör.Dr.Gülşah Deniz, Kim. Yük. Müh. Hakan Bahar, Dr.Nilüfer Bayrak, Biyolog Şermin Garip, Yük. Kim. Semih Sezer ve tüm çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Tez çalışmasını maddi bakımdan destekleyen İ.Ü Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne teşekkür ederim.

Haziran, 2010

Ayşecik ŞAHİN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ	VIII
TABLO LİSTESİ	XIII
ÖZET.....	XIV
SUMMARY	XVI
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLER	3
2.1.1. Kükürt Elementi	3
2.1.1.1. Kükürtün Nükleofilitesi	5
2.1.2. Kükürtlü Bileşiklerin Kullanım Alanı	8
2.1.3. Tiyoller	13
2.1.3.1. Genel Bilgi	13
2.1.3.2. Tiyollerin Eldesi	14
2.1.3.3. Tiyollerin Reaksiyonları.....	16
2.1.4. Tiyoeterler.....	18
2.1.4.1. Genel Bilgi	18
2.1.4.2. Tiyoeterlerin Eldesi.....	18
2.1.4.3. Tiyoeter Eldesinde Yapılan Bazı Çalışmalardan Örnekler.....	24
2.1.4.4. Tiyoeterlerin Reaksiyonları.....	29
2.1.4.5. Tiyoeterlerin Sülfoksit (RSOR) ve Sülfonlara (RSO ₂ R) Oksidasyonu....	30
2.2. ORGANİK HALOJENLİ BİLEŞİKLER.....	33

2.2.1 Genel Bilgi.....	33
2.2.2. Organik Halojenli Bileşiklerin Eldesi	34
2.2.3. Organik Halojenli Bileşiklerin Reaksiyonları	35
2.2.4. Organik Halojenli Bileşiklerin Kullanım Alanları	35
2.3. DİENLER.....	35
2.3.1. Genel Bilgi.....	35
2.3.2. Konjuge Dienler	37
2.3.2.1. 1,3-Butadien'in Yapısı.....	38
2.3.2.2. Konjuge Dienlerin Eldesi.....	41
2.3.2.3. Konjuge Dienlerin Reaksiyonları.....	45
2.4. KÜMÜLE BİLEŞİKLER	48
2.4.1. Genel Bilgi.....	48
2.4.2. Allenlerin Eldesi ve Reaksiyonları.....	50
2.4.3. 3-Kümüle-trien ($>C=C=C=C<$) Eldesinde Yapılan Bazı Çalışmalardan Örnekler	50
2.5. ÇALIŞMADA KULLANILAN BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİ	54
2.5.1. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1)	55
2.5.2. 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2).....	55
2.5.3. Trikloroetilen.....	56
2.5.4. Benzoilperoksit	56
2.5.5. 2,5-dimetilbenzentiyl.....	57
2.5.6. 3,5-dimetilbenzentiyl.....	57
2.5.7. 3,4-dimetilbenzentiyl.....	57
2.5.8. 2,6-dimetilbenzentiyl.....	57
2.5.9. 2,4-dimetilbenzentiyl.....	57
2.5.10. p-Flortiyofenol	58
2.5.11. 7-merkapt-4-metil-kumarin	58
2.5.12. Tiyolaktik asit (2-merkapt-propiyonik asit)	58
2.5.13. 1-Heptantiyl	58
2.5.14. 3-Klorperbenzoik asit	59
2.5.15. Potasyum-tersiyerButoksit.....	59
2.5.16. Brom (Br_2).....	59

2.5.17. İyot (I ₂)	60
3. MALZEME VE YÖNTEM	61
3.1. 2H-1,1,3,4,4-PENTAKLORO-1,3-BUTADİEN’İN TİYOLLER İLE REAKSİYONU.....	61
3.1.1 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) ile 2,5-Dimetilbenzentiylol’ün Reaksiyonu.....	61
3.1.2. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) ile p-Flortiyofenol’ün Reaksiyonu.....	71
3.1.3. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) ile 3,5-Dimetilbenzentiylol’ün Reaksiyonu (1/1 mol)	75
3.1.4. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) ile 3,5-Dimetilbenzentiylol’ün Reaksiyonu (1/3 mol)	82
3.1.5. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) ile 2,6-Dimetilbenzentiylol’ün Reaksiyonu.....	90
3.1.6. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) ile 3,4-Dimetilbenzentiylol’ün Reaksiyonu (1/1 mol)	98
3.1.7. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) ile 2,4-Dimetilbenzentiylol’ün Reaksiyonu (1:3 mol)	106
3.1.8. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) ile Tiylolaktik Asit (2-merkaptopropiyonik asit)’in Reaksiyonu.....	112
3.2. 1,1,2,3,4,4-HEKSAKLORO-1,3-BUTADİEN’İN (2) TİYOLLER İLE REAKSİYONU.....	117
3.2.1. 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2) ile 2,5-Dimetilbenzentiylol’ün Reaksiyonu.....	117
3.2.2. 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2) ile 2,4-Dimetilbenzentiylol’ün Reaksiyonu.....	121
3.2.3. 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2) ile n-Heptantiylol’ün Reaksiyonu	125
3.2.4. 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2) ile 7-Merkapto-4-metil-kumarin’in Reaksiyonu (1:1 mol).....	128
3.2.5. 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2) ile 7-Merkapto-4-metil-kumarin’in Reaksiyonu (1:2 mol).....	132

3.3 MONOTİYOSÜBSTİTE 1-BUTEN-3-İN BİLEŞİKLERİNE BROM KATILMASI	136
3.3.1. 1,1,2-Trikloro-4-(2,6-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (11) ile Br ₂ 'nin Reaksiyonu.....	136
3.3.2. 1,1,2-Trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (7) ile Br ₂ 'nin Reaksiyonu.....	139
3.4. MONO-TİYOSÜBSTİTÜE 1,3-BUTADIEN BİLEŞİKLERİNİN SÜLFOKSİT VE SÜLFON YAPILARINA YÜKSELTGENMESİ	144
3.4.1. 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (8) ile 3-klorperbenzoikasıit'in Reaksiyonu.....	144
3.4.2. 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(heptiltiyo)-1,3-butadien bileşiği (21) ile 3-klorperbenzoikasıit'in Reaksiyonu.....	147
3.4.3. 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien bileşiği (19) ile 3-klorperbenzoikasıit'in Reaksiyonu	153
3.5. MONO-, BİS-, TRİS- VE TETRAKİS- TİYOSÜBSTİTÜE 1,3-BUTADIEN BİLEŞİKLERDEN 1,2,3-BUTATRİEN TÜREVLERİNİN ELDESİ	159
3.5.1. 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (4) ile Potasyum-ter-Butoksit'in Reaksiyonu	159
3.5.2. 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (8) ile Potasyum-ter-Butoksit'in Reaksiyonu	163
3.5.3. 1,1,2-Trikloro-4,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (5) ile Potasyum-ter-Butoksit'in Reaksiyonu	167
3.5.4. 1,2-Dikloro-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (9) ile Potasyum-ter-butoksit'in reaksiyonu.....	171
3.5.5. 1,1,4,4-Tetrakis(4-florfeniltiyo)-2-klor-1,3-butadien (6) ile Potasyum-ter-Butoksit'in Reaksiyonu.....	178
3.6. TRİS- VE TETRAKİS- TİYOSÜBSTİTÜE 1,2,3-BUTATRİEN BİLEŞİKLERİNE İYOT VEYA BROM KATILMASI	182
3.6.1. 1-Klor-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (32) bileşiğine İyot Katılması.....	182
3.6.2. 1,1,4,4-Tetrakis(4-florfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (34) bileşiğine Brom Katılması.....	185
4. BULGULAR.....	188

4.1. KULLANILAN CİHAZLAR VE KİMYASAL MADDELER	188
4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ	190
4.2.1. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) Eldesi.....	190
4.3. ÇALIŞMA METODLARI	190
4.3.1. Çalışma Metodu 1	190
4.3.2. Çalışma Metodu 2	190
4.3.3. Çalışma Metodu 3	191
4.3.4. Çalışma Metodu 4	191
4.3.5. Çalışma Metodu 5	191
4.3.6. Çalışma Metodu 6	191
4.3.7. Çalışma Metodu 7	191
4.4. DENEMELER	192
4.4.1. Deneme 1: 1,1,2-Trikloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (3), 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (4) ve 1,1,2-Triklor- 4,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (5)	192
4.4.2. Deneme 2: 1,1,4,4-tetrakis(p-florfeniltiyo)-2-klor-1,3-butadien (6)	193
4.4.3. Deneme 3: 1,1,2-Trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (7), 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,5- dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (8).....	194
4.4.4. Deneme 4: 1,2-Dikloro-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (9) ve 1,1,2,4-tetrakis(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (10)	194
4.4.5. Deneme 5: 1,1,2-Trikloro-4-(2,6-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (11) ve 1,1,2-Trikloro-4,4-bis(2,6-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (12).....	195
4.4.6. Deneme 6: 1,1,2-Trikloro-4-(3,4-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (13) ve 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,4-dimethylphenylthio)-1,3-butadiene (14).....	196
4.4.7. Deney 7: 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (15) ve 1,2-Dikloro-1,4,4-tris(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (16)	197
4.4.8. Deneme 8: 2-(3,4,4-triklorobut-3-en-1-iniltiyo)-propiyonik asit (17) ve 2- (1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dieniltiyo)-propiyonik asit (18)	198
4.4.9. Deneme 9: 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (19)	199
4.4.10. Deneme 10: 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (20)	199
4.4.11. Deneme 11: 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(heptiltiyo)-1,3-butadien (21)	200

4.4.12. Deneme 12: 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(7-merkapt-4-metil-kumarin)-1,3-butadien (22).....	200
4.4.13. Deneme 13: 1,2,3,4-Pentakloro-1,4-bis(7-merkapt-4-metil-kumarin)-1,3-butadien (23).....	201
4.4.14. Deneme 14: 1,2-Dibromo-3,4,4-trikloro-1-(2,6-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (24).....	201
4.4.15. Deney 15: 1,2-Dibromo-3,4,4-trikloro-1-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (25) (izomer karışımı)	202
4.4.16. Deneme 16: 1,1,2,4-tetrakloro-4-(3,5-dimetilfenilsülfinil)-1,3-butadiene (26)	202
4.4.17. Deneme 17: 1,1,2,3,4-pentakloro-4-(n-heptiltiyo-sülfinil)-1,3-butadien (27) ve 1,1,2,3,4-pentakloro-4-(n-heptiltiyo-sülfonil)-1,3-butadien (28)	203
4.4.18. Deneme 18: 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo-sülfinil)-1,3-butadien (29) ve 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo-sülfonil)-1,3-butadien (30).....	203
4.4.19. Deneme 19: 1,1,4-trikloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (3 ^T) ve 1,1,2-Trikloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (3) (izomer karışımı)	204
4.4.20. Deneme 20: 1,1,4-trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (7 ^T) ve 1,1,2-trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (7) (izomer karışımı)	205
4.4.21. Deneme 21: 1,1-dikloro-4,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (31a) ve 1,1-dikloro-2,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (31b) (izomer karışımı)	205
4.4.22. Deneme 22: 1-Klor-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (32)	206
4.4.23. Deneme 23: 2-Klor-1,1,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (33).....	206
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	209
5.1. ELDE EDİLEN BİLEŞİKLERİN ANALİZLERİ.....	212
5.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN VE SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FORMÜLLERİ	221
6. KAYNAKLAR.....	228
ÖZGEÇMİŞ.....	242

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Volkanik yanardağ ağzında sülfür oluşumu.....	3
Şekil 2.2: Kükürtün elektronegativite ve bağ kuvveti karşılaştırması.....	4
Şekil 2.3: Kristalin sülfür yapısı.....	4
Şekil 2.4: Kükürtün oksidasyon basamakları ve sülfid, sülfoksit, sülfon yapıları.....	5
Şekil 2.5: Polar protik çözücülerde iyonların davranışı.....	6
Şekil 2.6: Polar aprotik çözücülerde iyonların davranışı.....	6
Şekil 2.7: S(II)'nin reaksiyonu (R-S-Cl oluşumu ve çift bağ ile reaksiyonu).....	8
Şekil 2.8: Glutatyon bileşiğinin kanserojen maddenin aktifliğini önlemesi.....	9
Şekil 2.9: Saçın yapısı.....	10
Şekil 2.10: Hardal gazı reaksiyonu.....	11
Şekil 2.11: Bazı tiyollerin ve alkollerin kaynama noktaları.....	14
Şekil 2.12: NaOH varlığında tiyol ve alkil halojenürden tiyoeter eldesi.....	19
Şekil 2.13: 1,3-butadien'in p-orbitalleri.....	38
Şekil 2.14: 1,3-butadien'in moleküler orbitalleri.....	40
Şekil 3.1: 3 bileşiğinin FTIR spektrumu.....	62
Şekil 3.2: 3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	62
Şekil 3.3: 3 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	63
Şekil 3.4: 3 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu.....	64
Şekil 3.5: 3 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu.....	64
Şekil 3.6: 3 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	65
Şekil 3.7: 4 bileşiğinin FTIR spektrumu.....	65
Şekil 3.8: 4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	66
Şekil 3.9: 4 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	66
Şekil 3.10: 4 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu.....	67
Şekil 3.11: 4 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	67
Şekil 3.12: 5 bileşiğinin FTIR spektrumu.....	68
Şekil 3.13: 5 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	68
Şekil 3.14: 5 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	69
Şekil 3.15: 5 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu.....	70
Şekil 3.16: 5 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu.....	70
Şekil 3.17: 5 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	71
Şekil 3.18: 6 bileşiğinin FTIR spektrumu.....	72
Şekil 3.19: 6 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	72
Şekil 3.20: 6 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	73
Şekil 3.21: 6 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu.....	73
Şekil 3.22: 6 bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 593 iyonuna ait).....	74
Şekil 3.23: 6 bileşiğinin ESI(+)-MS3 parçalanma spektrumu (m/z 465 iyonuna ait).....	74
Şekil 3.24: 6 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	75
Şekil 3.25: 7 bileşiğinin FTIR spektrumu.....	76
Şekil 3.26: 7 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	76

Şekil 3.27: 7 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	77
Şekil 3.28: 7 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu	78
Şekil 3.29: 7 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	78
Şekil 3.30: 7 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	79
Şekil 3.31: 8 bileşiğinin FTIR spektrumu	79
Şekil 3.32: 8 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	80
Şekil 3.33: 8 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	81
Şekil 3.34: 8 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu	81
Şekil 3.35: 8 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	82
Şekil 3.36: 9 bileşiğinin FTIR spektrumu	83
Şekil 3.37: 9 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	83
Şekil 3.38: 9 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	84
Şekil 3.39: 9 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	85
Şekil 3.40: 9 bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 531 iyonuna ait)	85
Şekil 3.41: 9 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	86
Şekil 3.42: 10 bileşiğinin FTIR spektrumu	86
Şekil 3.43: 10 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	87
Şekil 3.44: 10 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	88
Şekil 3.45: 10 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	88
Şekil 3.46: 10 bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 597 iyonuna ait)	89
Şekil 3.47: 10 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	89
Şekil 3.48: 11 bileşiğinin FTIR spektrumu	90
Şekil 3.49: 11 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	91
Şekil 3.50: 11 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	92
Şekil 3.51: 11 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu	92
Şekil 3.52: 11 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	93
Şekil 3.53: 12 bileşiğinin FTIR spektrumu	93
Şekil 3.54: 12 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	94
Şekil 3.55: 12 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	95
Şekil 3.56: 12 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	95
Şekil 3.57: 12 bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 431 iyonuna ait)	96
Şekil 3.58: 12 bileşiğinin ESI(+)-MS3 parçalanma spektrumu (m/z = 294 iyonuna ait)	96
Şekil 3.59: 12 bileşiğinin ESI(+)-MS4 parçalanma spektrumu (m/z = 259 iyonuna ait)	97
Şekil 3.60: 12 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	97
Şekil 3.61: 13 bileşiğinin FTIR spektrumu	98
Şekil 3.62: 13 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	99
Şekil 3.63: 13 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (7.3-6.9 ppm aralığı)	99
Şekil 3.64: 13 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	100
Şekil 3.65: 13 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu	100
Şekil 3.66: 13 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	101
Şekil 3.67: 14 bileşiğinin FTIR spektrumu	101
Şekil 3.68: 14 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	102
Şekil 3.69: 14 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	103
Şekil 3.70: 14 bileşiğinin GC-MS (EI) kromatogramı	103

Şekil 3.71: 14 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu (RT: 9.05)	104
Şekil 3.72: 14 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu (RT: 9.24)	104
Şekil 3.73: 14 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	105
Şekil 3.74: 3, 7, 11, 13 bileşiklerinin UV spektrumu (CHCl ₃).....	105
Şekil 3.75: 4, 5, 9, 12, 15 bileşiklerinin UV spektrumu (CHCl ₃).....	106
Şekil 3.76: 15 bileşiğinin FTIR spektrumu	107
Şekil 3.77: 15 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	107
Şekil 3.78: 15 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	108
Şekil 3.79: 15 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu	109
Şekil 3.80: 15 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	109
Şekil 3.81: 16 bileşiğinin FTIR spektrumu	110
Şekil 3.82: 16 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	110
Şekil 3.83: 16 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	111
Şekil 3.84: 16 bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 531 iyonuna ait)	111
Şekil 3.85: 16 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	112
Şekil 3.86: 17 bileşiğinin FTIR spektrumu	113
Şekil 3.87: 17 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	113
Şekil 3.88: 17 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu	114
Şekil 3.89: 17 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	114
Şekil 3.90: 18 bileşiğinin FTIR spektrumu	115
Şekil 3.91: 18 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	115
Şekil 3.92: 18 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	116
Şekil 3.93: 18 bileşiğinin ESI(-)-MS spektrumu	116
Şekil 3.94: 18 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	117
Şekil 3.95: 19 bileşiğinin FTIR spektrumu	118
Şekil 3.96: 19 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	118
Şekil 3.97: 19 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	119
Şekil 3.98: 19 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	120
Şekil 3.99: 19 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	120
Şekil 3.100: 20 bileşiğinin FTIR spektrumu	121
Şekil 3.101: 20 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	122
Şekil 3.102: 20 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	123
Şekil 3.103: 20 bileşiğinin APCI(+)-MS spektrumu	123
Şekil 3.104: 20 bileşiğinin APCI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 362 iyonuna ait)	124
Şekil 3.105: 20 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	124
Şekil 3.106: 21 bileşiğinin FTIR spektrumu	125
Şekil 3.107: 21 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	126
Şekil 3.108: 21 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	126
Şekil 3.109: 21 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu	127
Şekil 3.110: 21 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	127
Şekil 3.111: 22 bileşiğinin FTIR spektrumu	128
Şekil 3.112: 22 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	129
Şekil 3.113: 22 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃ , δ= 6.2-7.7 ppm aralığı)	129
Şekil 3.114: 22 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	130
Şekil 3.115: 22 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	130
Şekil 3.116: 22 bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 416.5 iyonuna ait)	131

Şekil 3.117: 22 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	131
Şekil 3.118: 22 bileşiğinin Floresans spektrumu (CHCl ₃ içinde, 1.10 ⁻⁴ M).....	132
Şekil 3.119: 23 bileşiğinin FTIR spektrumu	133
Şekil 3.120: 23 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	133
Şekil 3.121: 23 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	134
Şekil 3.122: 23 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	134
Şekil 3.123: 23 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	135
Şekil 3.124: 24 bileşiğinin FTIR spektrumu	136
Şekil 3.125: 24 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	137
Şekil 3.126: 24 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	138
Şekil 3.127: 24 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu	138
Şekil 3.128: 24 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	139
Şekil 3.129: 25 bileşiğinin FTIR spektrumu	140
Şekil 3.130: 25 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	141
Şekil 3.131: 25 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	141
Şekil 3.132: 25 bileşiğinin GC-MS (EI) kromatogramı	142
Şekil 3.133: 25 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu (RT: 10.33)	142
Şekil 3.134: 25 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu (RT: 10.49)	143
Şekil 3.135: 25 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	143
Şekil 3.136: 26 bileşiğinin FTIR spektrumu	144
Şekil 3.137: 26 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	145
Şekil 3.138: 26 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	145
Şekil 3.139: 26 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	146
Şekil 3.140: 26 bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 345 iyonuna ait)	146
Şekil 3.141: 26 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	147
Şekil 3.142: 27 bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR).....	148
Şekil 3.143: 27 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	148
Şekil 3.144: 27 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	149
Şekil 3.145: 27 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	149
Şekil 3.146: 27 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	150
Şekil 3.147: 28 bileşiğinin FTIR spektrumu	150
Şekil 3.148: 28 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	151
Şekil 3.149: 28 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	151
Şekil 3.150: 28 bileşiğinin MS spektrumu	152
Şekil 3.151: 28 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	152
Şekil 3.152: 29 bileşiğinin FTIR spektrumu	153
Şekil 3.153: 29 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	154
Şekil 3.154: 29 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	154
Şekil 3.155: 29 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	155
Şekil 3.156: 29 bileşiğinin ESI(+)-MS/MS spektrumu (m/z= 379 iyonuna ait)	155
Şekil 3.157: 29 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	156
Şekil 3.158: 30 bileşiğinin FTIR spektrumu	156
Şekil 3.159: 30 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	157
Şekil 3.160: 30 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	157
Şekil 3.161: 30 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu	158
Şekil 3.162: 30 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	158
Şekil 3.163: (3T ve 3) izomer karışımının FTIR spektrumu	160

Şekil 3.164: (3T ve 3) izomer karışımının butenin yapısına dönüşümü (FTIR spektrumu)	160
Şekil 3.165: (3T ve 3) izomer karışımının ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	161
Şekil 3.166: (3T ve 3) izomer karışımının APT-NMR spektrumu (CDCl ₃)	162
Şekil 3.167: (3T ve 3) izomer karışımının GC-MS (EI) spektrumu.....	162
Şekil 3.168: (7T ve 7) izomer karışımının FTIR spektrumu	164
Şekil 3.169: (7T ve 7) izomer karışımının FTIR spektrumunun değişimi (2600-1900 cm ⁻¹): 2063 cm ⁻¹ absorpsiyon bandının gözden kaybolması, 2155 cm ⁻¹ absorpsiyon bandının şiddetinin artması	164
Şekil 3.170: (7T ve 7) izomer karışımının ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	165
Şekil 3.171: (7T ve 7) izomer karışımının APT-NMR spektrumu (CDCl ₃)	166
Şekil 3.172: (7T ve 7) izomer karışımının GC-MS (EI) spektrumu.....	166
Şekil 3.173: (31a ve 31b) izomer karışımının FTIR spektrumu	168
Şekil 3.174: (31a ve 31b) izomer karışımının ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	169
Şekil 3.175: (31a ve 31b) izomer karışımının ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	169
Şekil 3.176: (31a ve 31b) izomer karışımının ESI(+)-MS spektrumu	170
Şekil 3.177: 32 bileşiğinin (a), 32 ve 33 izomer karışımının (b) ve 33 bileşiğinin (c) FTIR spektrumu (32 bileşiğinin 33 bileşiğine dönüşümü)	172
Şekil 3.178: 32 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	173
Şekil 3.179: 32 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	174
Şekil 3.180: 32 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	174
Şekil 3.181: 33 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	175
Şekil 3.182: 33 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	176
Şekil 3.183: 33 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	176
Şekil 3.184: 33 bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 495 iyonuna ait)	177
Şekil 3.185: 33 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	177
Şekil 3.186: 34 bileşiğinin FTIR spektrumu	178
Şekil 3.187: 34 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	179
Şekil 3.188: 34 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	179
Şekil 3.189: 34 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	180
Şekil 3.190: 34 bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 557 iyonuna ait)	180
Şekil 3.191: 34 bileşiğinin ESI(+)-MS3 parçalanma spektrumu (m/z 430 iyonuna ait)	181
Şekil 3.192: 34 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	181
Şekil 3.193: 35 bileşiğinin FTIR spektrumu	182
Şekil 3.194: 35 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	183
Şekil 3.195: 35 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	184
Şekil 3.196: 35 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	184
Şekil 3.197: 35 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	185
Şekil 3.198: 36 bileşiğinin FTIR spektrumu	186
Şekil 3.199: 36 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	186
Şekil 3.200: 36 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu	187
Şekil 3.201: 36 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl ₃).....	187

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Bazı çalışmalarda elde edilen tiyoeterlere örnekler	28
Tablo 2.2: Bazı haloalkanların Kaynama Noktaları (K.N, °C) ve dipol momentleri (Db)	34
Tablo 2.3: 1,3-butadienin yapısal parametreleri (mesafe: °A, açı: derece)	38
Tablo 2.4: Karbon-karbon tek bağ uzunlukları ve hibritleşme	39
Tablo 2.5: Elde edilen bazı kümüle yapılara örnekler (İbis C., Roedig A., ve diğ.)	54
Tablo 5.1: Bazı fksiyonel grupların kimyasal kayma (δ , proton ve karbon için) ve J_{AB} (Hz, genel ve aralık) değerleri	210

ÖZET

2H-PENTAKLORBUTADİEN VE PERKLORBUTADİEN'İN TİYOLLER İLE REAKSİYONUNDAN YENİ TİYOETERLERİN SENTEZİ

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

Bu çalışmamızda, polihalojenli butadienlerin bazı tiyoller ile reaksiyonu incelenmiştir. Başlangıç maddeleri olarak 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) ve 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-butadien (**2**) kullanılmıştır.

Öncelikle NaOH ve EtOH ortamında 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) ve 2,5-dimetilbenzentiylol'ün molce 1:1 oranında reaksiyonundan **3**, **4** ve **5** bileşikleri elde edildi.

N,N-dimetilformamid ve trietil amin ortamında 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) ve 4-flortiyofenol'ün reaksiyonundan **6** bileşiği elde edildi.

Ayrıca, NaOH ve EtOH ortamında, molce 1:1 oranında, 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) ve 3,5-dimetilbenzentiylol, 2,6-dimetilbenzentiylol ve 3,4-dimetilbenzentiylol'ün reaksiyonundan sırasıyla (**7** ve **8**), (**11** ve **12**), (**13** ve **14**) bileşikleri elde edildi.

NaOH ve EtOH ortamında, molce 1:3 oranında, 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) ve 3,5-dimetilbenzentiylol'ün reaksiyonundan **9** ve **10** bileşikleri elde edildi.

NaOH ve EtOH ortamında, molce 1:3 oranında, 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) ve 2,4-dimetilbenzentiylol'ün reaksiyonundan **15** ve **16** bileşikleri elde edildi.

NaOH ve EtOH ortamında, molce 1:1 oranında, 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) ve tiyolaktik asitin reaksiyonundan **17** ve **18** bileşikleri elde edildi.

Bu çalışmanın ikinci adımında 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-butadien (**2**) ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) NaOH ve EtOH ortamında, molce 1:1 oranında, 2,5-dimetilbenzentiylol, 2,4-dimetilbenzentiylol ve 1-heptantiylol ile reaksiyona girerek sırasıyla **19**, **20** ve **21** bileşikleri elde edildi.

NaOH ve EtOH ortamında, molce 1:1 oranında, 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-butadien (**2**) ile 7-merkapt-4-metil-kumarin'nin reaksiyonundan **22** bileşiği elde edildi.

NaOH ve EtOH ortamında, molce 1:2 oranında, 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-butadien (**2**) ile 7-merkapt-4-metil-kumarin'nin reaksiyonundan **23** bileşiği elde edildi.

Apolar çözücüde **11** bileşiğinin bromlanması ile dibromo-mono(tiy)substitüe butadien bileşiği **24** elde edildi, benzer şekilde **7** bileşiğinin bromlanması ile dibromo-mono(tiy)substitüe butadien bileşiği **25** (izomer karışım) elde edildi.

26 bileşiği metaklor-perbenzoik asit (m-CPBA) ile **8** bileşiğinin 0 °C'de reaksiyonu sonucu elde edildi. Benzer şekilde **27** ve **28** bileşikler M-CPBA ile **21** bileşiğinin 0°C'de reaksiyonu ile ve **29** ve **30** bileşikler M-CPBA ile **19** bileşiğinin reaksiyonu sonucu elde edildi.

Apolar çözücüde **4** bileşiğinin potasyum-tertiyer-butoksit ile reaksiyonundan mono-(tiy)substitüe-1,2,3-butatrien (**3^T**) ve mono-(tiy)substitüe butenin (**3**) izomer karışımı halinde elde edildi. Benzer şekilde, **8** bileşiğinden de mono-(tiy)substitüe-1,2,3-butatrien (**7^T**) ve mono-(tiy)substitüe butenin (**7**) izomer karışımı elde edildi. **5** bileşiğinden ise bis-(tiy)substitüe-1,2,3-butatrien (**31a**) ve bis-(tiy)substitüe butenin (**31b**) izomer karışımı elde edildi. Fakat **9** bileşiğinin potasyum-ter-butoksit ile reaksiyonundan tris-(tiy)substitüe-1,2,3-butatrien (**32**) bileşiği elde edildi. **32** bileşiği izole edilebildi fakat oda sıcaklığında solvolizasyon ile butenin yapısına (**33**) dönüştü. **6** bileşiğinin apolar çözücüde potasyum-ter-butoksit ile reaksiyonundan ise tetrakis-(tiy)substitüe-1,2,3-butatrien **34** bileşiği elde edildi.

Son olarak tris-(tiy)substitüe-1,2,3-butatrien bileşiğine (**32**) bileşiğine iyot katılması ile **35** bileşiği elde edildi. Benzer şekilde **34** bileşiğinin bromlanması ile **36** bileşiği elde edildi.

Yeni sentezlenen bileşikler kristalizasyon veya kolon kromatografisi ile saflaştırıldı, (kolon kromatografisi silika jelde n-heksan, petrol eteri gibi uygun çözücü kullanılarak saf bileşikler elde etmek için kullanıldı). Elde edilen bu bileşikler elementel analiz, UV/vis, IR, ¹H NMR, NMR (¹³C veya APT) veya floresans spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edildi.

SUMMARY

SYNTHESIS OF NEW THIOETHERS FROM THE REACTION OF 2H-PENTACHLOROBUTADIENE AND PERCHLOROBUTADIENE WITH THIOLS

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

In our work, we describe here the reactions of polyhalogeno butadienes with some thiols. Polyhalogeno butadienes (2H-1,1,3,4,4-Pentachloro-1,3-butadiene and 1,1,2,3,4,4-hexachloro-1,3-butadiene) are used, as starting compounds.

Firstly, in the presence of NaOH and EtOH, reaction of 2H-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) (**1**) with one molar equivalent of 2,5-dimethylbenzenethiol were carried out to give compounds **3**, **4** and **5**.

In the presence of N,N-dimethylformamide (DMF) and triethylamine, reaction of 2H-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**1**) with four molar equivalent of 4-fluorothiophenol were carried out to give compound **6**.

Also, in the presence of NaOH and EtOH, 2H-pentachloro-1,3-butadiene (**1**) reacted with one molar equivalent of 3,5-dimethylbenzenethiol, 2,6-dimethylbenzenethiol and 3,4-dimethylbenzenethiol to give compounds (**7** and **8**), (**11** and **12**) and (**13** and **14**), respectively.

In the presence of NaOH and EtOH, reaction of 2H-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**1**) with three molar equivalent of 3,5-dimethylbenzenethiol were carried out to give compounds **9** and **10**.

In the presence of NaOH and EtOH, reaction of 2H-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**1**) with three molar equivalent of 2,4-dimethylbenzenethiol were carried out to give compounds **15** and **16**.

In the presence of NaOH and EtOH, 2H-pentachloro-1,3-butadiene (**1**) reacted with one molar equivalent of thiolactic acid to give compounds **17** and **18**.

In this study, the following step, reaction of 1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-butadiene ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) (**2**) with one molar equivalent of 2,5-dimethylbenzenethiol, 2,4-dimethylbenzenethiol and 1-heptanethiol were carried out to give compounds **19**, **20** and **21**, respectively, in the presence of NaOH and EtOH.

In the presence of NaOH and EtOH, reaction of 1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-butadiene (**2**) with one molar equivalent of 7-mercapto-4-methyl-coumarin were carried out to give compound **22**.

In the presence of NaOH and EtOH, reaction of 1,1,2,3,4,4-Hexachloro-1,3-butadiene (**2**) with two molar equivalent of 7-mercapto-4-methyl-coumarin were carried out to give compound **23**.

In the later following step, treatment of **11** with bromine resulted in the formation of dibromo-mono(thio)substituted butadiene compound **24**, and similarly treatment of **7** with bromine resulted in the formation of dibromo-mono(thio)substituted butadiene compound **25** (isomer mixture), in apolar solvent.

Also, compound **26** were obtained by the reaction of m-chloroperbenzoic acid (m-CPBA) with **8** at 0 °C. Similarly, compounds **27** and **28** were obtained by the reaction of m-CPBA with **21** at 0 °C and compounds **29** and **30** obtained by the reaction of m-CPBA with **19**.

In apolar solvent, reaction of **4** with potassium ter-butoxide resulted in the isomer mixtures of mono-(thio)substituted-1,2,3-butatriene (**3^T**) and mono-(thio)-substituted butenyne (**3**). Similarly, **8** resulted in the isomer mixtures of mono-(thio)substituted-1,2,3-butatriene (**7^T**) and mono-(thio)-substituted butenyne (**7**). Also, **5** resulted in the isomer mixtures of bis-(thio)substituted-1,2,3-butatriene (**31a**) and bis-(thio)substituted butenyne (**31b**). But, treatment of **9** with potassium tert-butoxide resulted in the formation of tris-(thio)substituted-1,2,3-butatriene **32**. Compound **32** could be isolated but then converted into butenyne (**33**) at room temperature by solvolysis. Reaction of **6** with potassium tert-butoxide resulted in tetrakis-(thio)substituted-1,2,3-butatriene **34**, in apolar solvent.

Finally, the iodination reaction of tris-(thio)substituted 1,2,3-butatriene compound **32** was carried out to give **35**. Similarly, the bromination reaction of **34** was carried out to give **36**.

The new compounds were purified by crystallization or column chromatography on silicagel using appropriate solvent systems like n-hexane, petroleum ether etc. as eluents, to afford pure compounds. These compounds characterized by elemental analysis, mass spectrometry, UV/vis, IR, ¹H NMR, NMR (¹³C or APT) or fluorescence spectroscopy.

1. GİRİŞ

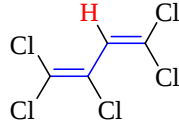
Yapısında kükürt içeren bileşiklerden pekçok alanda faydalanılmaktadır. Örneğin: arilsülfidlerden Diyabet, Alzheimer ve Parkinson hastalıklarının tedavisi için kullanılan ilaçlarda [1], busulfan bileşiğinden kanser tedavisinde [2], haloalkilsülfon [3], karbosülfan [4], ve metiyokarb [4] gibi bileşiklerin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

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

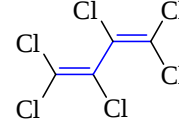
Kümüle bileşiklere ise doğada pek rastlanmamaktadır (Doğada birkaç kümüle yağ asidi ve diğer metabolitler) [11]. Literatürde kümüle [12] ve 3-kümüle (1,2,3-butatrien) [6, 10, 13] yapıya sahip bileşiklerin eldesi mevcuttur. Ayrıca allenik ve kümülenik bazı bileşikler farmakolojik özelliklere sahiptir [11].

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

Bu tez çalışmasında 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien **1** ve 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) **2** bileşikleri başlangıç maddeleri olarak kullanılmıştır.

**1**

2H-1,1,3,4,4-pentakloro-1,3-butadien

**2**

1,1,2,3,4,4-heksakloro-1,3-butadien
(perklorobutadien)

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien **1** başlangıç maddesinin etanol/sodyum hidroksit veya N,N-dimetilformamid/trietilamin ortamında tiyoller ile reaksiyonu sonucu:

- mono-, bis-, tris- ve tetrakis-(tiyo)sübstitüe 1,3-butadien ve
- mono-, tetrakis-(tiyo)sübstitüe 1-buten-3-in yapısına sahip tiyoeterler sentezlendi.
- Elde edilen bazı 1-buten-3-in yapısına sahip bileşiklere brom katılması sonucu yeni dibromo(tiyo)sübstitüe-1,3-butadien bileşikleri sentezlendi.
- Elde edilen bazı 1,3-butadien yapısına sahip bileşikler sülfoksit yapısına yükseltgendi.
- Elde edilen bazı 1,3-butadien yapısına sahip tiyoeterlerden $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ kümüle bağını içeren mono-, bis-, tris-, tetrakis-(tiyo)sübstitüe 1,2,3-butatrien bileşikleri sentezlendi. Kümüle yapıya sahip bu bileşiklerin bazıları kararlılıklarının az olması nedeni ile butenin yapısı ile birlikte (izomer karışımı halinde) elde edilmiştir.
- Bazı 1,2,3-butatrien ($\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$) yapılarına iyot ve brom katılması sonucu diiyodo ve dibromo (tiyo)-sübstitüe-1,3-butadien bileşikleri elde edildi.

1,1,2,3,4,4-Hekzakloro-1,3-butadien **2** başlangıç maddesinin etanol/sodyum hidroksit ortamında tiyoller ile reaksiyonu sonucu mono-, bis- tiyosübstitüe butadien bileşikleri sentezlendi. Elde edilen bazı butadien yapısına sahip bileşikler sülfoksit ve sülfon yapılarına yükseltgendi.

Sentezlenen tüm bileşikler kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemi ile saflaştırıldıktan sonra elementel analiz, FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, APT-NMR, MS, UV, Floresans gibi spektroskopik yöntemler ile karakterize edildi. Sentezlenen bileşiklerin organik kimya literatürüne katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLER

2.1.1. Kükürt Elementi

Kükürt en az 4000 yıldır bilinen [17], kokusuz [17, 18] açık sarı renkli [17] bir katıdır. Kükürdün Latince'si "sulfur" dür; sülfat, sülfid, sülfür gibi isimler buradan ileri gelir. "tio" ön ekinin kaynağı ise Eski Yunanca'dır. Kükürt kokusuz olmasına karşın diğer elementlerle bileşiminde genellikle kötü kokuludur [18]. Yerkabuğunun toplam elementel kütlesinde bulunma oranı onbeşinci sırada [17, 18] olan (0.06%) kükürt insan vücudunda ise en çok bulunan [18] ilk on element arasındadır (0.26%). Ayrıca bitki ve hayvan dokularında da bulunmaktadır [17].

Elementel kükürt doğada sıcak kaynak suyu alanlarında ve volkanik bölgelerde [17] bulunur. Neredeyse saf halde elementel kükürt Amerika'nın körfez kıyısında, Polonya ve Sicilya'da çıkarılmaktadır [18]. Sülfür ticari olarak yeraltından Frasch prosesi¹ [17] ile veya rafine ham petrolün yan ürünü olarak elde edilebilir.

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



Şekil 2.1: Volkanik yanardağ ağzında sülfür oluşumu

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

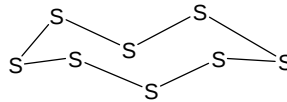
Kükürt doğada serbest halde veya sülfid ve sülfatları halinde bulunabilir [17]: Doğada demir sülfür (demir pirit: iron pyrites, FeS_2), kurşun sülfür (galen: galena, PbS), kalsiyum sülfat (jips/alçıtaşı: gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$), magnezyum sülfat (Epsom tuzları: Epsom salts) gibi sülfid veya sülfatları halinde birçok mineralde bulunur [17, 18].

Kükürt pekçok farklı allotropik modifikasyonda görülebilir: rombik (rhombic), monoklinik (monoclinic), polimerik (polymeric) vb. [17], doğada en yaygın olarak bulunan formu ise sarı renkli ortorombik (orthorhombic) α -sülfürdür.

Kükürt 16.grup (chalcogen¹ grubu), 3.peryotta yer alan p-bloğu elementidir. Oksijen elementinin aşağısında fosfor ve klor elementlerinin arasındadır [20]. Şekil 2.2’de kükürtün diğer elementler ile elektronegativite karşılaştırmasında [17, 21] (Pauling skalasına göre) gösterildiği gibi kükürt oksijenden daha az elektronegatifdir [17, 20]. Kükürt karbon ile güçlü bağ oluşturduğu gibi kendi kendisi ile de güçlü bağ oluşturur. Kristalin kükürt 8 kükürt atomundan oluşan (S-S bağları) halkalı bir yapıya sahiptir [20] (Şekil 2.3). S-S ve S-halojen bağlarını içeren bileşikler kararlı ve izole edilebilen bileşiklerdir oysaki O-halojen ve O-O bileşikler kararsız ve çoğunlukla patlayıcıdır [20].

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

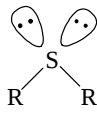
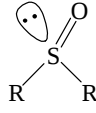
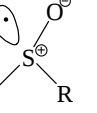
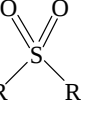
Şekil 2.2: Kükürtün elektronegativite ve bağ kuvveti karşılaştırması



Şekil 2.3: Kristalin sülfür yapısı

¹ Chalcogens (ore formers) terimi Eski Yunanca’da *chalcos* (ore: *cevher*) sözcüğünden gelir. Pekçok cevher bir metal ve oksijen veya bir metal ve sülfürden oluşur.

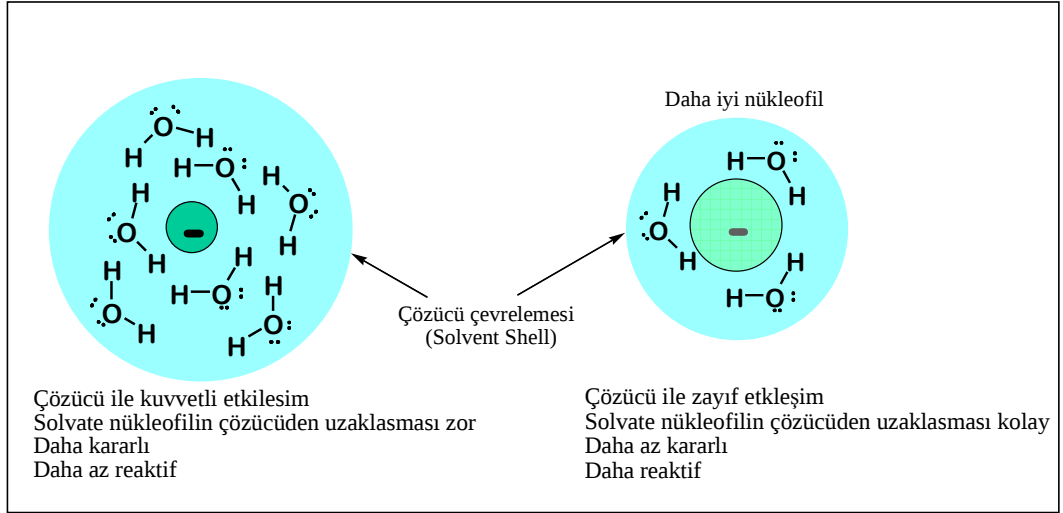
Kükürt dış kabuğunda 6 elektron bulunan ve değişik oksidasyon basamaklarına (2, 4 ve 6) sahip bir atomdur [20]: Kükürt atomu sülfid (tiyoeter) yapısında 2 paylaşılmamış elektron çifti (lone pair) içerir, sülfoksit yapısında bu paylaşılmamış elektron çiftlerinden biri oksijen atomu ile bağ yapmakta kullanılır, sülfon yapısında ise bu elektron çiftlerinin her ikisini de oksijenle bağ yapmak için kullanmaktadır [20] (Şekil 2.4).

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

Şekil 2.4: Kükürtün oksidasyon basamakları ve sülfid, sülfoksit, sülfon yapıları

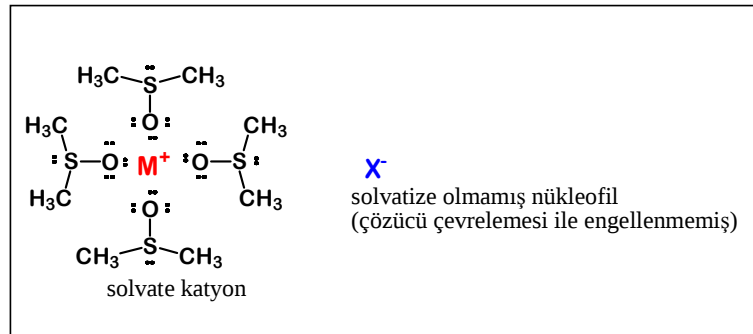
2.1.1.1. Kükürtün Nükleofilitesi

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



Şekil 2.5: Polar protik çözücünde iyonların davranışı

Dimetilsülfoksit, dimetilformamid, aseton, asetonitril gibi polar aprotik¹ çözücülerde ise nükleofilite sırası protik çözücülerdekinin tersidir. Örneğin DMSO içinde nükleofilite sırası $I^- < Br^- < Cl^- < CH_3S^- < CH_3^-$ şeklindedir [24]; çünkü aprotik çözücüler sadece katyonları solvate ettikleri için anyonlar çözücü çevrelemesi ile (solvent shell) engellenmezler [23] yani anyonlar bir bakıma çıplaktır (naked) [24, 25] (Şekil 2.6, [23]) böylece tüm nükleofiller aprotik çözücülerde protik² çözücülere göre daha reaktiftir [25]. Genellikle polar protik çözücüler için zayıf nükleofillik (F^- , RCO_2^- gibi) söz konusu olduğunda bunların yerine polar aprotik çözücüler kullanılır [25].



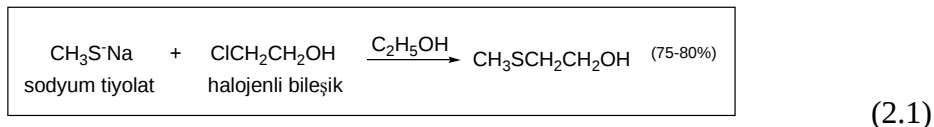
Şekil 2.6: Polar aprotik çözücünde iyonların davranışı

¹ aprotik çözücüler S-H, O-H, N-H gibi bağlar içermezler, hidrojen bağı oluşturmazlar. Sadece katyonları solvate ederler, anyonları solvate etmezler.

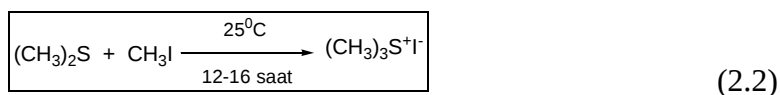
² protik çözücüler hidrojen bağı oluşturabilir, katyonların ve anyonların her ikisinin de solvate edebilirler [23].

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

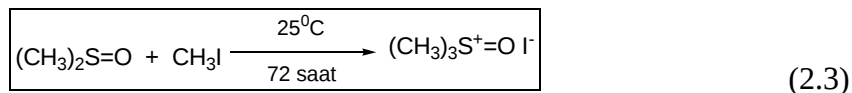
Tiyollerden (R-SH) türeyen anyonlar iyi nükleofillerdir ve halojenürler ile kolaylıkla alkillenebilirler [26].



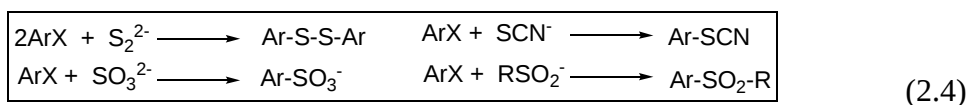
Aynı zamanda nötral sülfür bileşikleri de iyi nükleofillerdir. Sülfidler ve tiyoamitler metiliyodür ile kolaylıkla tuzlarını oluştururlar [26].



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



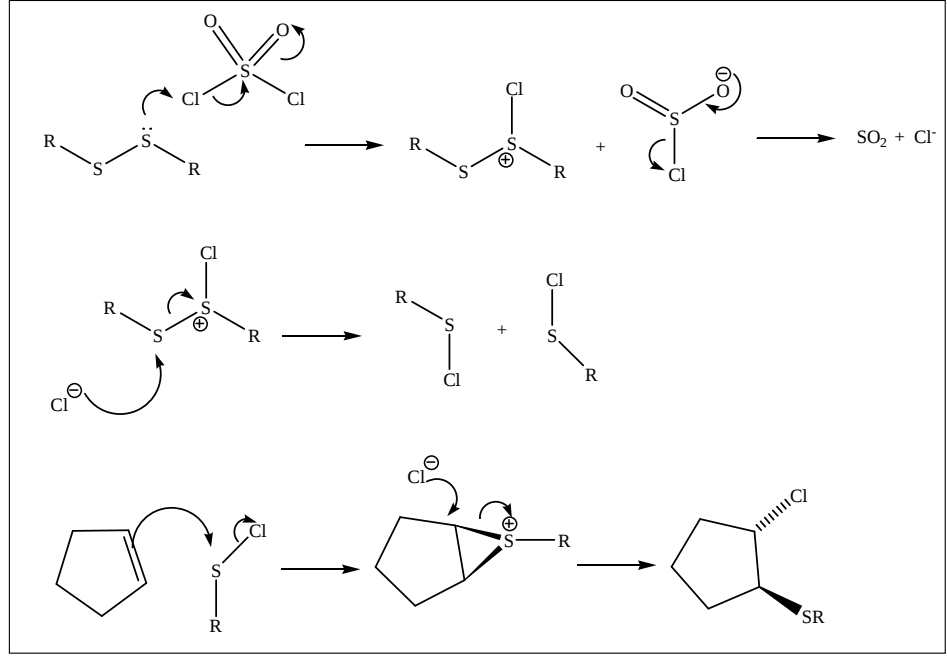
Diğer sülfür nükleofilleri aktive edilmiş aril halojenürler ile reaksiyona girebilirler [22].



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

Şekil 2.7’de gösterildiği gibi RSCl bileşiği, disülfid ve sülfiril klorür (SO₂Cl₂) den kolaylıkla elde edilebilir [20];

- S(VI) klorid elektrofilik Cl atomlarına sahiptir ve nükleofilik disülfid saldırısı ile RSCl ve SO₂ oluşturur.
- Sülfonyum tuzundaki S atomuna klor saldırısı ile iki RSCl oluşur. Böylece orijinal disülfitten iki RSCl oluşmuştur.
- R-S-Cl iyi yumuşak (soft) bir elektrofiledir (özellikle alkenler için), böylece S(II)'nin iyi bir nükleofil olduğu gibi iyi bir elektrofil olduğunda görmekteyiz.



Şekil 2.7: S(II)'nin reaksiyonu (R-S-Cl oluşumu ve çifte bağ ile reaksiyonu)

2.1.2. Kükürtlü Bileşiklerin Kullanım Alanı

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

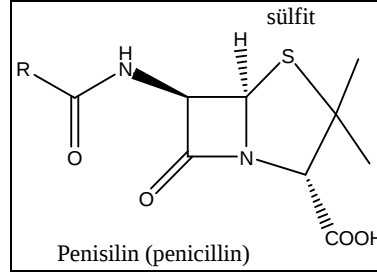
Kükürt içeren bileşiklerin kullanımına örnekler;

- Birçok hastalığın tedavisinde uygulanan ilaçların yapılarında kükürt bulunmaktadır; örneğin lepra¹ hastalığı için dapsona ilacı [20], artrit (arthritis)² tedavisinde Feldene ilacı [20] yapılarında kükürt içermektedir.

¹ Cüzzam hastalığı (leprosy) mikobakterium lepra (Mycobacterium leprae) tarafından oluşturulan bir hastalıktır.

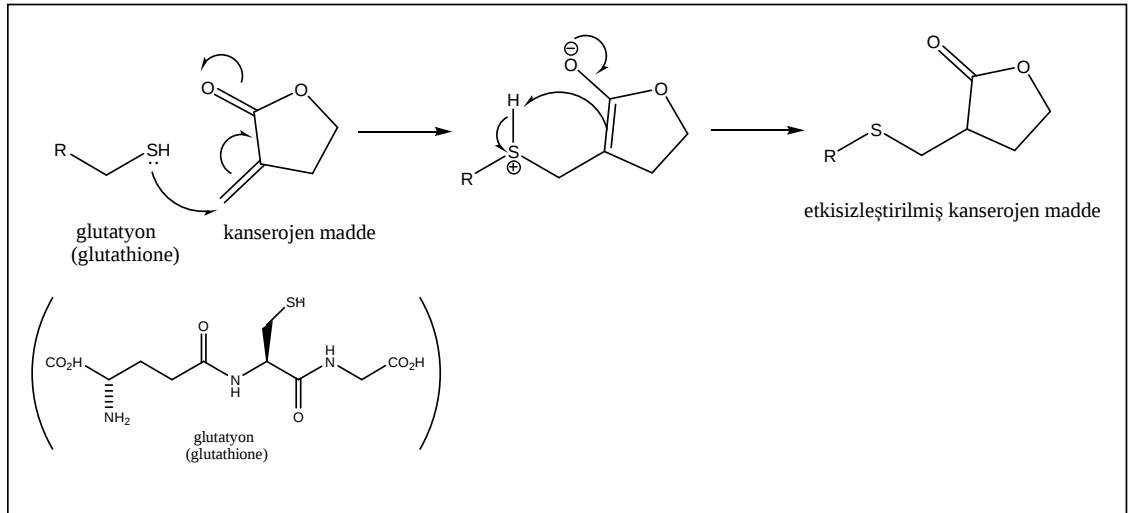
² Artrit: eklemleri ve kemikleri etkileyen bazı ağrılı rahatsızlıkları tanımlamak için kullanılan bir terimdir.

- Penisilin (penicillin) yapısında kükürt içeren kuvvetli bir antibiyotiktir [20].



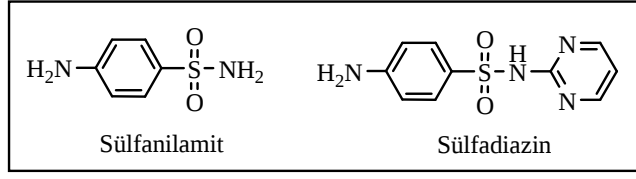
(2.5)

- Tiyol yapısına sahip glutatyon (glutathione) üç aminoasit bileşiminden oluşan güçlü bir antioksidandır [20, 27], yapısındaki SH grubu konjuge katılması ile kanserojen bileşikler temizlemektedir (Şekil 2.8) [20].



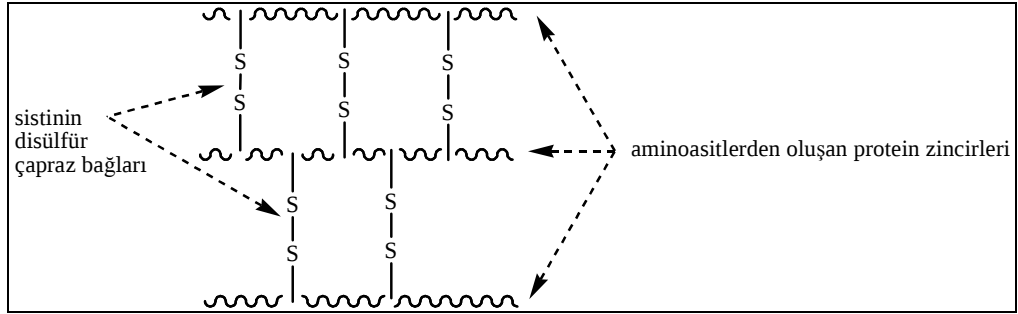
Şekil 2.8: Glutatyon bileşiğinin kanserojen maddenin aktifliğini önlemesi

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



(2.6)

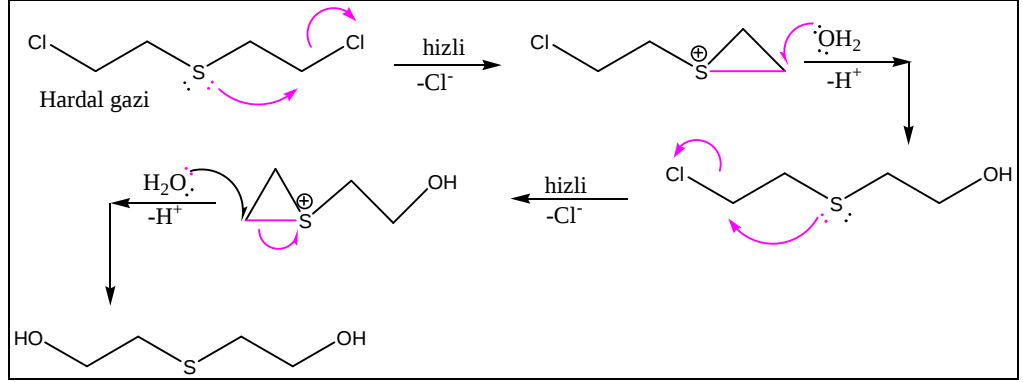
- Busulfan, kanser tedavisinde kullanılan bir alkil sulfonattır [2].
- Sülfoksitler ilaçların sentezinde kullanılan yararlı sentetik ara ürünlerdir [29].
- Saç keratin adı verilen ipliksi yapıda bir protein olup yapısında kükürtlü bir aminoasit olan sistin içerir [28]. Saçın dalgalı veya düz olması disülfür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



Şekil 2.9: Saçın yapısı

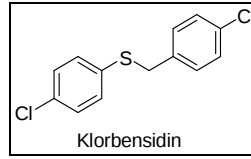
- Polimer zincirlerinin kükürt ile çapraz bağlanması sonucu (vulkanizasyon) elde edilen malzemeler (lastik gibi) geniş kullanım alanı bulmaktadır.
- Hardal gazı (Mustard gas), I. Dünya Savaşı'nda aerosol formunda savaş gazı olarak kullanılmış olan yüksek kaynama noktalı bir sıvıdır [30]. HCl ve diol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

ölümüne yol açmıştır (Şekil 2.10, [30]). Hardal gazının hızlı hidrolizi komşu grup etkisi ile kükürt atomundaki bağa katılmamış serbest elektron çifti sebebiyledir.



Şekil 2.10: Hardal gazı reaksiyonu

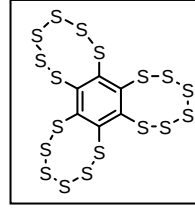
- Klorbensidin keneleri (ticks) ve akarları (mites) öldürmek için kullanılmaktadır [20].



(2.7)

- Böcek öldürücü (insecticide) özelliğe sahip olan karbosulfan ($C_{20}H_{32}N_2O_3S$) pamuk, şeker pancarı, patates, pirinç, mısır, meyve, sebze ve kahve yetiştirmede haşereleri kontrol etmek için kullanılır [4].
- Böcek öldürücü olan metiyokarb ($C_{11}H_{15}NO_2S$) ekinde ki sümüklü böcek, salyangoz ve böceklerin kontrollünde kullanılır. Metiyokarb ayrıca tohum-muamelede kullanılmaktadır [4].
- Sülfatlar tarımsal insektisitler (böcek öldürücü) olarak ve suda alglerin öldürülmesinde kullanılmaktadır [18].
- Tetrazoller ve onların sülfidlerinin yapıları pek çok ilaç için (sartanes, β -lactam antibiyotikleri gibi) önemlidir. Onların yapılarında yapılan çeşitli modifikasyonlar farklı fizikokimyasal özelliklere, farklı farmakodinamik ve farmakokinetik özelliklere sahip bileşikler oluşturmak için kullanılabilir [31].

- Arilsüfitler diyabet, Alzheimer ve Parkinson hastalıklarının tedavisinde yaygın olarak kullanılan pekçok ilaçta işlevsel olarak bulunmaktadır [1].
- Haloalkil sülfonlar bitki öldürücü (herbicidal), bakteri öldürücü (bactericidal), antifungal ve böcek öldürücü gibi biyolojik özelliklere sahiptirler [3].
- Kükürt içeren organik florlu bileşikler çoğunlukla sahip oldukları biyooaktiviteleri sebebi ile farmasotik ve zirai alanda dikkat çekici bileşiklerdir [32].
- Kükürt saf halde iken mantar öldürücü ilaç (fungicide) olarak kullanılabilir [18].
- Yapılan bir çalışmada [33] K3 vitaminine analog yapısında kükürt içeren (tiyoeter yapısında) bazı bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin bazı tümör hücrelerine karşı güçlü bir inhibitör etki gösterdiği belirlenmiştir.
- Gaz kaçağının anlaşılabilmesi için, çok az miktarda tiyoller likit petrol gazı (LPG) [34] ve doğal gaza [18, 34] katılmaktadır.
- 1960'larda endüstriyel araştırmalar heksakis(alkiltiyo)benzen ve heksakis(ariltiyo)benzen'in biyosit özelliklerinin ilk uygulamalarına yol göstermiştir [35]. 1967'de "heksakis tiyoeterler" adıyla herbisit, insektisit, makine yağı için katkılar, boyar maddelerde ara ürünler ve biyolojik aktif maddeler olarak patent alınmıştır.
- Poliarilen eterler yüksek sıcaklık termoplastiklerinin (bunlar termal ve boyutsal kararlılığa sahip iyi mekaniksel özellikleri içerir) önemli bir sınıfını oluştururlar. Poliarilen tiyoeterler ise poliarilen eterlerin özellikleri ile kıyaslanabilir özelliklere sahiptir, ayrıca tiyoeter bağları sebebi ile daha yüksek refraktif indeksine sahiptir [36].
- Yüksek kapasiteli bataryalar elektrod-aktif (yeterli iyonik iletkenlik, yüksek dönüşümlü redoks prosesi ve çok iyi termal ve kimyasal kararlılık gösteren) maddelere gereksinim duyar. Bu bakımdan bazı şirketler katod-aktif malzemeler için organosülfür türlerini geliştirmiştir [35]: Örneğin, persülfürlü benzen türevlerinden katod-aktif malzemeler olarak yararlanılmaktadır, bu bileşik (2.8) sülfür ve heksabrombenzenden amonyak varlığında kolaylıkla hazırlanabilir.



(2.8)

- Yüksek oranda kükürt içeren bileşikler pek çok alanda önemli rol oynamaları sebebiyle günümüzde oldukça dikkat çekicidirler (malzeme bilimi, supramoleküler kimya, polimer kimyası, nanokimya ve biyokimya gibi) [6]. Malzeme kimyasında persülfürlü bileşikler elektronik iletken, organik ferromagnet, tek-molekül magnetleri, multivalent-iletken ve magnetik materyal, elektron-alıcı supramoleküller, optik materyaller olarak kullanılmaktadır [6].
- Sülfür ligandları ile persübsitüe aromatik zincirler (tiyoeter yapısında) kimya alanında merak uyandıran bileşiklerdir [35]: teorik, mekaniğe ait, supramoleküler, fotofiziksel ve sentetik açıdan ilgi çekici fiziksel organik özellikleri (redoks potansiyeli, UV/Vis absorpsiyon, iletkenlik, likit kristallik vb) sebebi ile önemlidirler.

2.1.3. Tiyoller

2.1.3.1. Genel Bilgi

Tiyoller (merkaptanlar), alkollerin -2 değerlikli oksijeni yerine -2 değerlikli kükürt geçmiş türevleridir [34]. Tiyollerin genel formülü $R-SH$ 'dir [34]. $-SH$ (sülfhidril grubu) tiyollerin işlevsel grubudur [28] ve bu grup biyomoleküllerin kimyasında önemli rol oynamaktadır. Merkaptan adı ise civa yakalayıcısı anlamındaki Latince "Mercurium captans" dan gelir [34] ve bu adlandırma tiyollerin çözünmeyen civa tuzlarını oluşturması olayı ile ilgilidir.

Kükürt ve hidrojen arasındaki küçük elektronegativite farkı sebebiyle ($S-H$ nonpolar kovalent bağı) tiyoldeki $S-H$ bağı alkolün dipol moment¹ ile karşılaştırıldığında daha düşük dipol momentine sahiptir. Tiyol molekülleri hem kendi aralarında ve hem de su ile hidrojen bağı² oluşturamazlar [34]. Bu nedenle tiyollerin benzer molekül ağırlığındaki alkollere göre polar çözücülerde çözünürlükleri azdır ve daha düşük

¹ Dipol moment polar kovalent bağı polarite ölçümüdür. Birimi debye veya coulomb metredir.

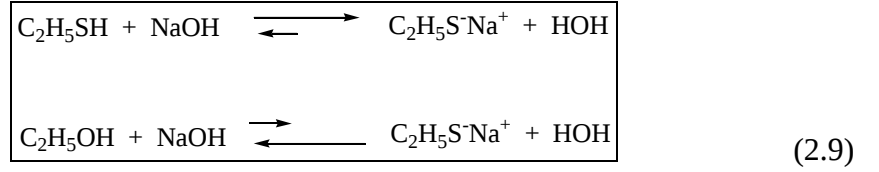
² Hidrojen bağı oluşturabilme hem elektronegativiteye hem de H 'nin tutunduğu atomun çapına bağlıdır. $O-H$ ve $N-H$ önemli hidrojen bağı yaparlar. $C-H$ 'da C 'nin yeterince elektronegatif olmaması, $Cl-H$ 'da ise Cl çapının büyük olması hidrojen bağı oluşumunu olumsuz etkilemektedir. $S-H$ 'da ise her iki durum söz konusu olabilir [37].

kaynama noktasına [37] sahiptirler. Tiyoller genel olarak suda çözünmezler, alkol ve eterde çözünürler. Şekil 2.11’de bazı tiyollerin ve alkollerin kaynama noktaları karşılaştırmalı olarak verilmektedir [37].

Tiyol	K.N ($^{\circ}\text{C}$)	Alkol	K.N ($^{\circ}\text{C}$)
CH_3SH	5.8	CH_3OH	64.7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	36	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78.3
HSH	-61.8	HOH	100

Şekil 2.11: Bazı tiyollerin ve alkollerin kaynama noktaları

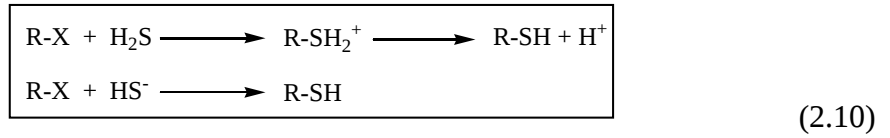
Tiyollerin bazlarla reaksiyonundan oluşan tuzlar sulu çözeltide fazla hidroliz olmazlar, bu kararlılık tiyollerin alkollerin tersine sudan daha asidik olmaları sebebiyledir [37].



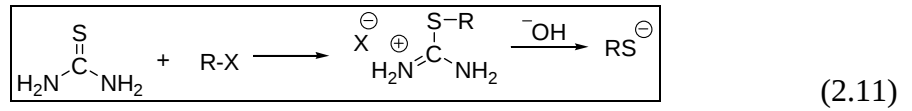
Tiyoller genel olarak kötü kokulu maddelerdir [28]; kokarca adlı hayvanın savunma ve düşmanlarını kaçırmaya amacıyla salgıladığı kötü kokulu maddeler arasında tiyoller vardır [28, 34, 37]. Etil merkaptan kokusu ise havada 50 000 000 000’da 1 oranda dedekte edilebilir [37]. Sızıntı halinde gaz kaçağının hemen anlaşılabilmesi için, çok az miktarda küçük molekülü tiyoller likit petrol gazı (LPG) ve doğal gaza katılmaktadır [34].

2.1.3.2. Tiyollerin Eldesi

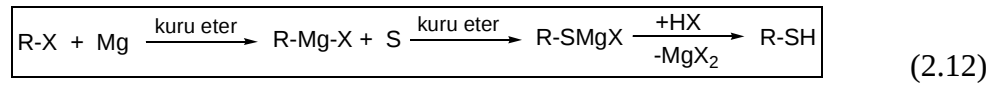
- Alkil halojenürlerin H_2S ile dehalojenasyon reaksiyonu tiyollerin eldesinde kullanılabilir [22]. NaSH alkil halojenürlerden tiyollerin eldesinde H_2S ’den daha iyi bir reaktiftir. Bunun için alkali çözeltisinden H_2S kabarcıkları geçirmek yeterlidir [22]. Bu reaksiyon primer halojenürler için çok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



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



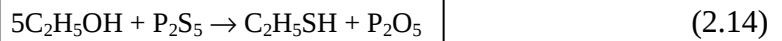
- Grignard reaktiflerinin kükürt ile etkileşmesi sonucu tiyoller elde edilebilir [34, 22].



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



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

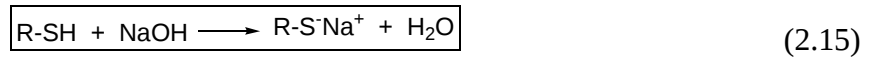


- Diğer indirekt metod ise halojenürlerin “sily”-tiyoller ve KH ile muamelesidir, takibinde florid iyonu ve su ile reaksiyona sokulur [22, 39, 40].
- Tersiyer nitro bileşikler kükürt ve sodyum sülfid ile muamelesinde ve takiben amalgam aliminyum ile tiyolleri oluştururlar [22].
- Bunte tuzlarının (RSSO_3^-) hidrolizi de tiyol eldesinde kullanılabilir [22].
- Çeşitli indirgen vasıtalarla disülfidlerin suda indirgenmesi mümkündür, fosfitler disülfidlerin tiyollere indirgenmesinde geniş çapta çalışılmaktadır. Biyokimyasal

çalışmalarda disülfid bağlarının indirgenmesi için suda-çözünen tris(2-karboksietil)fosfin (TCEP) ve “dithiothreitol” (DTT) kullanımı yaygındır [41].

2.1.3.3. Tiyollerin Reaksiyonları

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



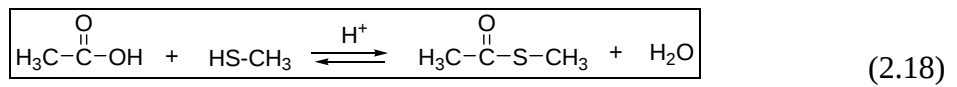
- Tiyolat anyonları ise bazı eterlerin, esterlerin, aminlerin ve kuaterner amonyum tuzlarının demetilasyonun da kullanılabilir [22]. Örneğin aril metil eterler EtS^- ile dipolar aprotik bir çözücü olan DMF ortamında ısıtılarak reaksiyona sokulabilir [22].



- Ayrıca tiyolat anyonunun alkil halojenürler ile nükleofilik reaksiyonu sonucu tiyoeterlerin eldesi mümkündür [20] (Bakınız Bölüm 2.1.4.2).



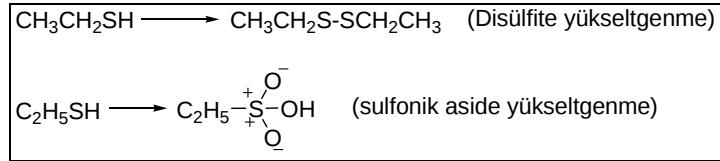
- Tiyoller organik asitler ile alkollerin esterleşmesine benzer şekilde reaksiyona girerler. S-H bağının asitliğinin alkole göre fazla olması nedeni ile reaksiyon alkollere göre daha zor gerçekleşir [37].



- Tiyollerin yükseltgenmesi oksijen analoglarından farklı olarak karbon atomunda değil kükürt atomunda gerçekleşir yani karbon zinciri dokunulmadan kalır [37]. Bunun sebebi O-H bağ enerjisinin (110 kcal) C-H bağ enerjisinden (101 kcal) büyük iken S-H bağ enerjisinin (83 kcal) C-H bağ enerjisinden küçük olması ve böylece yükseltgenlerin C-H bağ elektronlarını değil S-H bağ elektronlarını tercih etmesidir [34]. Tiyoller hidrojen peroksit [28, 34], iyot [28, 34], FeCl_3 [34, 37], oksijen [34, 37] gibi ılımlı

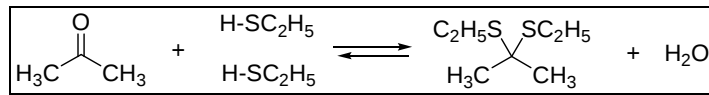
yükseltgenler ile disülfidlere yükseltgenirler. Disülfidler ise indirgeyici vasıta (LiAlH_4 , NaHSO_3 gibi [34]) kullanılarak tekrar tiyollere indirgenebilir [34, 37]. Ayrıca disüfit bağlarının tersinir dönüşümü biyokimyasal sistemelerde sıklıkla görülmektedir.

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



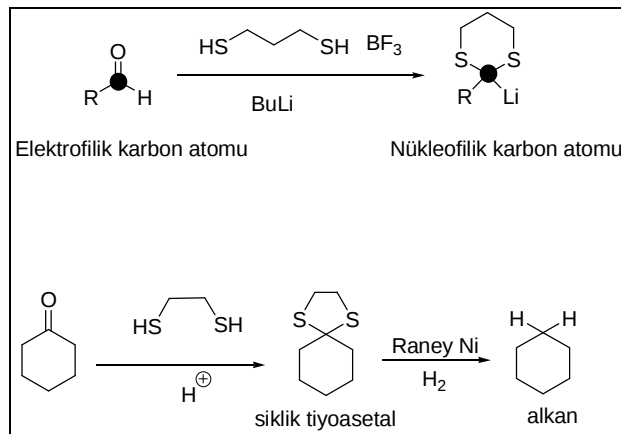
(2.19)

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



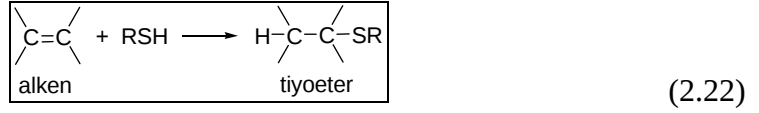
(2.20)

- Sıklık bir tiyoasetal olan ditiyanlar organik sentezde önemli bileşiklerdir çünkü fonksiyonel karbon atomunda polarite dönüşümüne (umpolung/polarity inversion [20, 42]) sebep olurlar [20]. Ayrıca tiyoasetallerin raney nikeli ile desülfürasyonu (Mozingo indirgemesi ile) aldehit ve ketonların alkanlara indirgenmesini sağlaması açısından önemlidir [43].

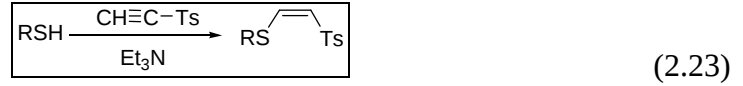


(2.21)

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



- Tiyollerin alkinler ile reaksiyonu sonucu vinil sülfidlerin eldesi mümkündür [22]. Arjona ve diğ. yaptıkları çalışmada tosilaseten ve tiyollerden tosinvinil türevler elde etmişlerdir [44].



- Tiyollerin daha birçok reaksiyonu sonucu farklı bileşiklerin eldesi mümkündür: Örneğin; Tiyoller tersiyer alkoller ile sülfirik asit varlığında tiyoeterleri oluştururlar [22]. Bu reaksiyon sülfirik asit varlığında alkollerden su ayrılması ile eter eldesine analogdur [22]. Tiyofenoller ise “proargylic” alkoller ile rutenyum katalizliğinde “propargylic” tiyoeterleri meydana getirirler [22]. Açıl halojenürlerin çinko varlığında tiyoller ile reaksiyonundan tiyoesterler elde edilebilir [22, 45] iken tiyollerin α -hidrojenine sahip bir aldehit veya keton ile TiCl_4 varlığındaki reaksiyonundan enol tiyoeter eldesi mümkündür [22, 46].

2.1.4. Tiyoeterler

2.1.4.1. Genel Bilgi

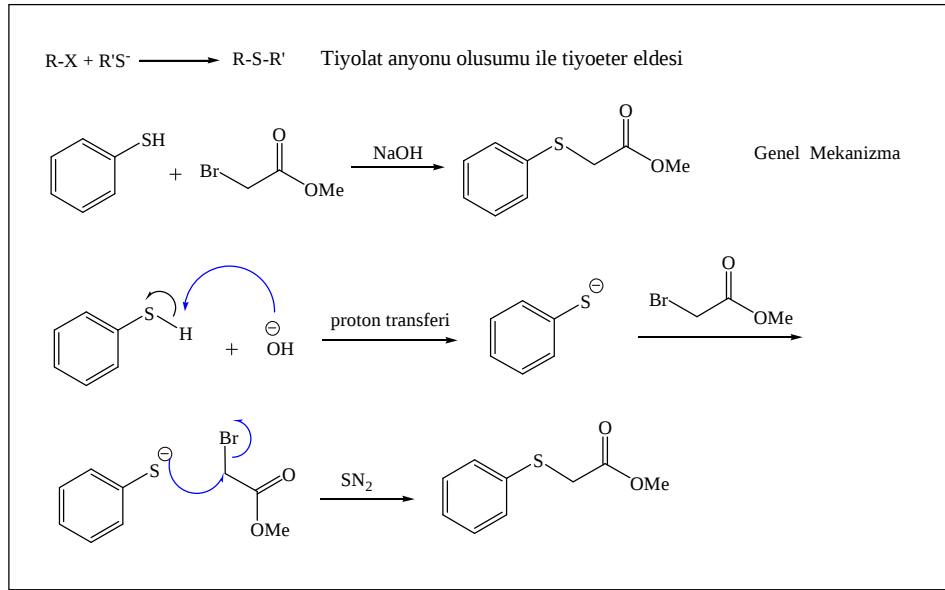
Tiyoeterler sülfidler olarakta adlandırılabilir [37]. Tiyoeterler eterlerin oksijen yerine kükürt geçmiş benzerleridir [34]. Genel formülleri $\text{R}-\text{S}-\text{R}'$ şeklindedir. Tiyoeterler suda ve bazda çözünmez, organik çözücülerde çözünürler [34]. Saf halde iken tiyollerin aksine kötü kokulu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

Tiyoeterler Bölüm 2.1.2’de bahsedildiği gibi geniş kullanım alanına sahip olan bileşiklerdir (bazı hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçların yapılarında, tarım ilaçlarında, malzeme bilminde vb.)

2.1.4.2. Tiyoeterlerin Eldesi

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

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

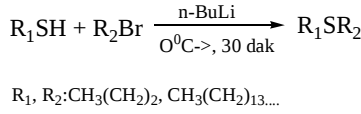


Şekil 2.12: NaOH varlığında tiyol ve alkil halojenürden tiyoeter eldesi

Şekil 2.12’deki reaksiyonda;

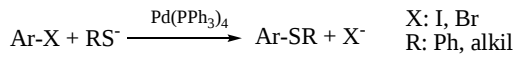
Tiyoller alkollerden daha asidik oldukları için ilk adımda tiyol ve hidroksil iyonu arasındaki proton değişimi hızlı olur (sülfürden oksijene hızlı proton transferi) [20]. Tiyolat anyonu alkil halojenürler üzerinde SN_2 reaksiyonlarında çok iyi bir nükleofildir [20]. Tiyolat anyonunun etkili SN_2 reaksiyonu ile alkil bromürü yerinden çıkartmasıyla sülfid elde edilir [20]. Tiyolat anyonu karbonil grubuna saldırıyı tercih etmez çünkü büyük ve daha az bazik tiyolat anyonları yüksek enerjili dolu orbitallere sahiptir. Bu nedenle doymuş karbon atomlarına saldırıyı tercih ederler. Tiyoller ve tiyolatlar ılımlı (soft) nükleofillerdir. Ufak bazik oksoanyonlar (oxyanion) ise yüksek yük yoğunluğuna ve düşük enerjili dolu orbitallere sahip oldukları için proton ve karbonil gruplarına saldırıyı tercih ederler (sert nükleofil). Özetle Şekil 2.12’deki reaksiyonda örnek verildiği gibi tiyoller alkollerden daha asidik fakat doymuş karbon atomuna karşı oksijen analoglarına göre daha iyi nükleofildirler [20].

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



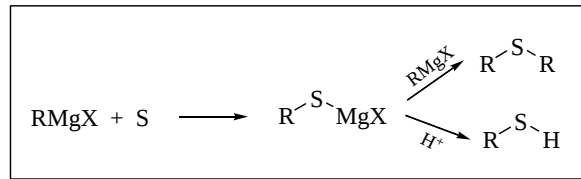
(2.24)

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



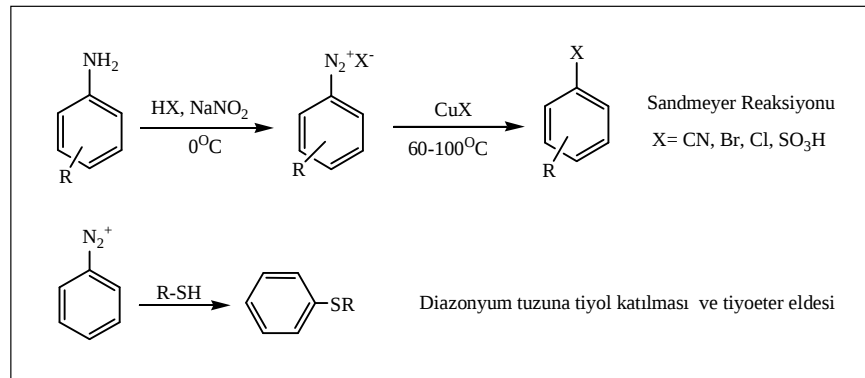
(2.25)

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



(2.26)

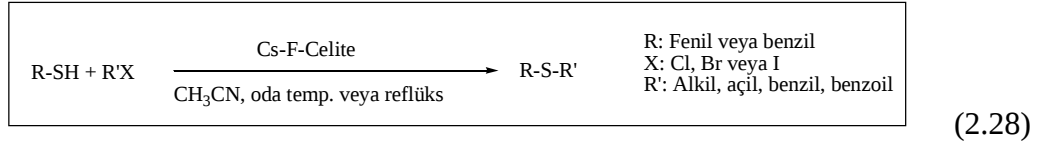
- Sandmeyer Reaksiyonu¹ ile tiyoeter eldesi mümkündür. Pek çok Sandmeyer reaksiyonu bakır(I) katalizliğinde gerçekleşir iken tiyol, su ve potasyum iyodür varlığında katalizörsüz gerçekleşir.



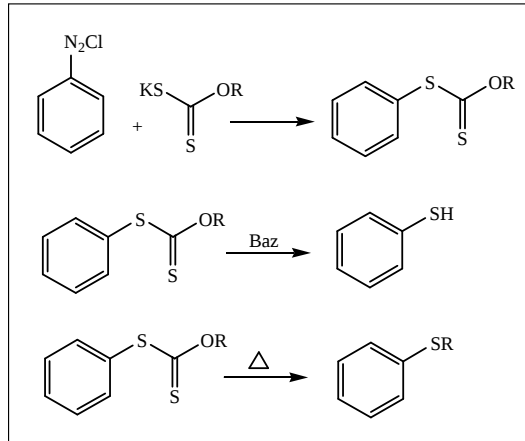
(2.27)

¹ Sandmeyer Reaksiyonunda aromatik amino grubu diazonyum tuzu oluşturur ve Cl⁻, I⁻, CN⁻, RS⁻, HO⁻ gibi bir nükleofil ile yer değiştirir

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

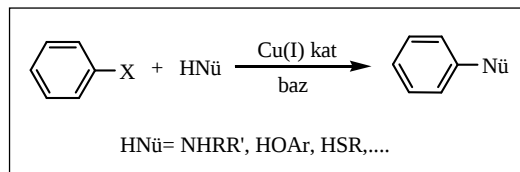


- Leuckart Reaksiyonu anilin veya onların diazonyum tuzlarından tiyofenollerin ve tiyoeterlerin eldesini sağlar. Reaksiyonun ilk adımında aril diazonyum tuzu ve potasyum alkil ksantan, aril ksantanı oluşturur, bunun bazik hidrolizi aril merkaptan veya ısı ile muamelesi aril tiyoeter oluşumunu sağlar.



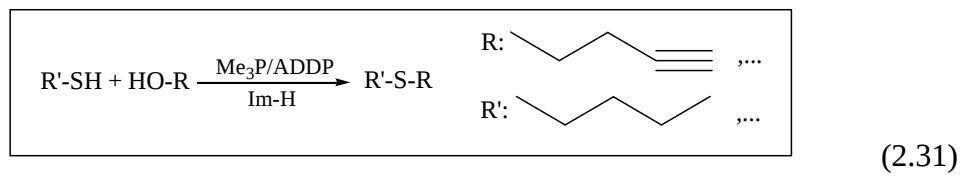
(2.29)

- Ullmann reaksiyonu ile tiyoeter eldesi mümkündür, bu reaksiyonda çeşitli nükleofiller ile aril halojenürler arasında bakır katalizörlüğünde nükleofilik aromatik subsitüsyon reaksiyonu meydana gelmektedir ki bunun en yaygın kullanımlarından biri Ullmann eter sentezi'dir. Ayrıca vinilik halojenürler aktive edilmiş bakır tuzu ile Ullman Reaksiyonu'na analog olarak 1,3-butadienleri oluşturmak üzere kenetlenmektedirler (bakınız 2.5.2.3) [22].

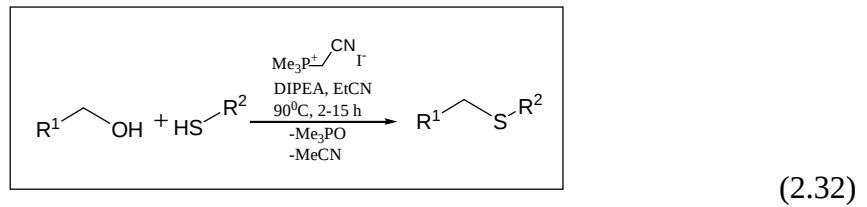


(2.30)

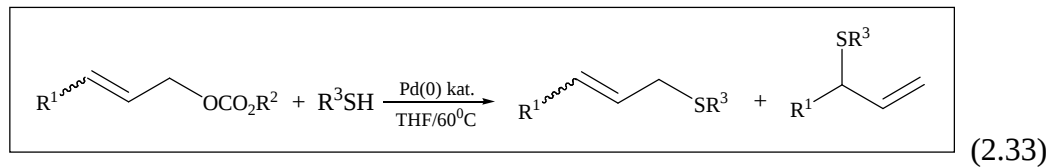
- Tiyollerin alkoller ile Mitsunobu Reaksiyonu¹ şartları altında S alkilasyonu tiyoeterleri oluşturmaları mümkündür [50]. Mitsunobu Kondenzasyonu bir alkol ve bir karboksilli asit veya fenol arasında gerçekleşen reaksiyondur ancak asidik bileşen yerine halojen, amid, silanol gibi alternatif nükleofiller kullanılması ile reaksiyonun kullanım alanı genişlemiştir [51]. Falck ve diğ. [51]. yaptıkları çalışmada alifatik tiyollerin Mitsunobu kondenzasyonuna katılmada zayıf asit olmaları nedeni ile imidazol, trimetilfosfin ve 1,1-(azodikarbonil)dipiperidin (ADDP) varlığında alifatik tiyoller ve alkollerden Mitsunobu kondenzasyonu tiyoeterler elde etmişlerdir.



- Primer alifatik alkol, alifatik/aromatik tiyol, (siyanometil)trimetilfosfonyumiyod ve diizopropiletilamin (DIPEA) karışımı propionitril de ve 90-95⁰C'de tiyoeterleri oluştururlar [50]. Bu yeni tiyoeterlerin izolasyonunun kolaylığı Mitsunobu reaksiyonuna göre üstünlüğüdür.

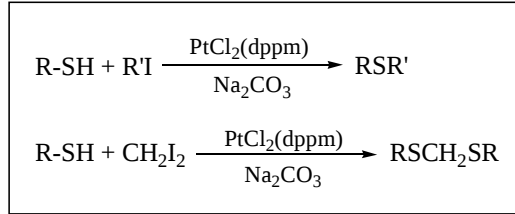


- Palladyum(0)-ortamlı alkilasyon tiyoeter eldesinde kullanılabilir. Goux ve diğ. [52] yaptıkları çalışmada allilik karbonatların çeşitli aromatik tiyoller ile palladium(0)-katalizli S-alkilasyonundan allilik aril sülfidler elde etmişlerdir.



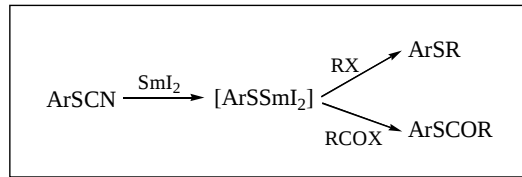
¹ Mitsunobu Reaksiyonu primer ve sekonder alkollerin ester, fenil eter, tiyoeter ve diğer çeşitli bileşiklere dönüşmesini sağlayan bir reaksiyondur, 1967 yılında bulunmuştur.

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



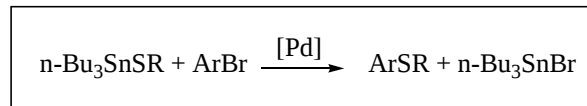
(2.34)

- Kobayashi ve diğ. [41] dodesilbenzensülfonik asit (DBSA) varlığında suda 35-80°C'de alkollerin ve tiyollerin dehidrasyonu ile Brönsted asit-surfaktan-kombine katalizliğinde eter, tiyoeter ve tiyoasetal elde etmişlerdir.
- Aril tiyosiyanatların SmI₂ (Samarium(II) iyodür) ile reaksiyonu aril alkil sülfidlerin ve aril tiyoesterlerin oluşumunu sağlar [54].



(2.35)

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



(2.36)

- Ayrıca daha bir çok reaksiyonla tiyoeter yapısına sahip bileşikler sentezlenebilir: Vinilik tiyoeterler vinilik bromidlerin R₃SnSPh ile palladyum katalizli reaksiyonundan [22, 56], vinilik bromidlerin nikel kompleksi varlığında PhS⁻ ile reaksiyonundan [22, 57], vinilik bromidlerin Pd(PPh₃)₄ varlığında PhSLi ile reaksiyonundan elde edilebilir. Tersiyer alkoller tiyoller ile sülfirik asit varlığında tiyoeterleri oluşturur [22] iken

tiyoeter eldesi için başka bir yöntem ise kuaternal amonyum ve fosfonyum iyonlarının katalitik etkisi ile tiyofenoksit iyonu ($C_6H_5S^-$) ile 1-bromoktan'ın reaksiyonudur [58].

2.1.4.3. Tiyoeter Eldesinde Yapılan Bazı Çalışmalardan Örnekler

You ve diğ. [59]'nin yaptıkları çalışmada aromatik amin grubu içeren tiyoeter (1,6-bis(p-aminofenilsulfanil)-3,4,8,9-tetrahidro-2,5,7,10-tetratiaantrasen) elde edildikten sonra bu bileşikten poliimid yapısında yüksek refraktif indeksine, yüksek camsı geçiş sıcaklığına ve yüksek transparanlığa sahip polimerler elde edilmiştir. İyi termal stabilite ve yüksek optik transparanlık özellikleri ile kombine yüksek refraktif indeksi ve düşük çift kırılım (birefringence) optik polimer kaplama (coating) işlemlerinin (organik ışıkyayan diyotlar (OLED)¹, mikrolens bileşenleri (CCD)² ve yüksek performanslı (CMOS)³ imaj sensörleri (CIS) gibi) dizaynında başlıca konudur. Poliimidlerin yüksek termal stabilite, yüksek kimyasal direnç ve yüksek mekaniksel özellikleri onları optik uygulamalar için uygun kılar [59].

Schopfer ve Schlapbach [15], aromatik veya heteroaromatik iyotlar ile aromatik veya heteroaromatik tiyollerden palladyum katalizli reaksiyonla yüksek verimde tiyoeterler elde etmişlerdir. Medikal kimyada heteroaromatik bileşiklerin öncelikli pozisyonu düşünüldüğünde bu katalizli yöntemin bioaktif moleküllerin sentezinde yararlı olacağı düşünülmektedir [15].

¹ LCD (Likit Kristal Ekran) teknolojisine alternatif olarak sunulmaktadır. Normal operasyonda düşük enerji tüketmesi, ince ve hafif olması sayesinde son zamanlarda cep telefonlarında kullanımı yaygınlaşmıştır. OLED'ler molekül ağırlığı düşük organik malzemeler (SM-OLED) veya polimer bazlı materyalden (PLED, LEP) oluşur.

² CCD-algılayıcı veya CCD-çip olarak da adlandırılır. Yüklenme iliştilirilmiş araç (İngilizce; Charge Coupled Device). Dijital fotoğraf makinelerinin ve video kameralarda ışığa duyarlı yüzey olarak iş görürler.

³ CMOS (İngilizce: Complementary Metal Oxide Semiconductor; Bütünleyici Metal Oksit Yarıiletken), bir tümleşik devre üretim teknolojisidir. Genel olarak günümüzde kullanılan sayısal (dijital) devrelerin neredeyse tamamı (örneğin mikroişlemciler) CMOS teknolojisi ile üretilir.

Yapısında flor bulunan siklik enonlar NaH ve DMF varlığında 4-ClC₆H₄SH, 4-CH₃C₆H₄SH gibi tiyoller ile reaksiyona sokularak yüksek verimde diflorometilen tiyoeterler sentezlenmiştir [60]. Flor atomunun organik bileşiklerin biyolojik ve tedavi edici (therapeutic) özelliklerine olan katkısı sebebi ile flor atomu ve floroalkil grupları organik moleküller içersinde geniş bir ilgi alanı oluşturmaktadır, özellikle heterosiklik yapıda olan bileşikler potansiyel biyolojik aktiviteye sahiptir [60].

Potin ve diğ. [61] yaptıkları çalışmada kükürt içeren 3-(4-piperidintiy)-1H-indol bileşikler elde etmişlerdir. Bu bileşiklerin çoğu morfin ile kıyaslanabilir iyi birer ağrı kesici (analjezik) etkiye sahiptir. Elde edilen bu bileşikler arasında yer alan tiyoeter (UP 237-61) bileşiği (bakınız Tablo 2.1) güçlü bir serotonin¹ bağlama profiline ve antinosiseptif ² aktivitesine sahiptir.

Pollard ve Vederas'ın [62] yaptıkları çalışmada daha ayrıntılı ve karmaşık porfirin (porphyrin) sentezini kolaylaştıran ve orto pozisyonunda iki tiyoeter ihtiva eden trans-tetrafenilporfirinlerin (trans-tetraphenylporphyrins) sentezi için yüksek verimli ve elverişli bir yaklaşım tarif edilmektedir. Bu çalışmada evvela 2,6-ditiyoeter-süstitüe aldehitler elde edilmiştir sonra bu aldehitler Lewis asidi ile dipirometanlara ardından da C2-simetrik trans-porfirinlere dönüştürülmüştür. Porfirinlerden supramoleküler kimya, kataliz, metaryal bilimi, biyomimetik kimya³ gibi geniş bir uygulama alanında faydalanılır.

Vicente ve diğ. [5] yaptıkları çalışmada iyodoarenler ve bromaril tiyollerden palladyum katalizörlüğünde iodo monotiyoterler ve bromo monotiyoterler sentezlenmiştir. Elde edilen bu bileşikler 2,3 veya 4 tane kükürt atomu içeren bromür ve iyodür oligotiyoterlere dönüştürülmüştür. Ayrıca 1,4-diiodobenzenden katalitik ortamda birçok reaksiyon adımı ile fenilen tiyoeterler elde edilmiştir. Bu çalışma poliarilen

¹ serotonin monoamin bir nörotransmitterdir, beyinde serotonin kimyasalı salındığında kan damarları kasılarak daralır; serotonin düzeyi düştükçe genişler.

² Ağrılı uyarı azaltma veya durdurma etkisine sahip olma

³ Gerek biyomimetik, gerekse biyomimikri doğadaki modelleri inceleyen, sonra da bu tasarımları taklit ederek veya bunlardan ilham alarak insanların problemlerine çözüm getirmeyi amaçlayan yeni bilim dallarıdır .

tiyoeterlerin pekçok alanda kullanımının olması sebebi ile dikkat çekicidir. Poliarilen tiyoeterler çok iyi termal ve boyutsal kararlılığa, hidrofobisiteye, iyi yanma geciktirici (fire retardant) ve mekanik özelliklere ve de yüksek refraktif indeksine sahip termoplastiklerdir. Yüksek sıcaklık ve basınçta sodyum sülfid ile 1,4-diklorobenzen'in polikondenzasyonu ile ticari olarak üretilen poli(1,4-fenilen-sülfid) elektrik/elektroniklerde, uçaklarda, havacılık endüstrisinde kullanılmaktadır [5]. Bazı oligomerik analogları ise iyon-seçici elektrotlar olarak kullanılmaktadır.

Fukuzawa ve diğ. [63] metal katalizli çapraz kenetlenme (cross-coupling) reaksiyonu ile benzoksazol ve aril tiyollerden aril tiyoeterler sentezlenmişlerdir. Bu çalışma "bakır/2,2'-bipydine" katalizliğinde aril tiyol ile heteroaromatik bir bileşiğin direkt tiyolasyonunu vermesi bakımından önemlidir çünkü geleneksel organometalik reaktifli çapraz kenetlenme reaksiyonuna alternatif oluşturur ve aril halojenürleri veya halojenler gibi reaktif grupları gerektirmeksizin karbon-sülfür bağının oluşumu söz konusudur. Ayrıca benzoksazol ve benzen tiyolün bakır/2,2'-bipydine katalizliğinde 2-benzoksazol tiyoeter vermesi bazı 2-azol-tiyoeterlerin biyolojik aktivite özelliği göstermesi bakımından önemlidir. Metal katalizli çapraz kenetlenme reaksiyonları karbon-karbon ve karbon-heteroatom bağlarının oluşumunda başlıca metoddur. Özellikle bu reaksiyonda aril halidler ve tiyollerden aromatik tiyoeterlerin oluşumu üzerinde yoğun olarak çalışılmaktadır. Bu reaksiyon simetrik olmayan aril tiyoeterleri oluşturmaktadır ve sadece değerli sentetik ara ürünler (intermediates) olarak değil aynı zamanda çoğunlukla biyolojik ve farmasotik aktif moleküllerdir. Palladyum, nikel, bakır, demir ve kobalt kompleksleri kolaylıkla aril halidler ile tiyollerin çapraz kenetlenme reaksiyonlarını katalizleyerek çeşitli fonksiyonel gruplara sahip aril tiyoeterleri oluşturmaktadır. Aril tiyoeterleri oluşturma için alternatif bir diğer yöntemi ise aril halidler ile diaril disülfidlerin kenetlenme reaksiyonudur ancak bu yöntemle ilgili çalışmalar daha azdır.

Khodaei ve diğ. [64] tarafından yapılan çalışmada 1,2 ve 1,4-dihidroksibenzen bileşikleri elektrokimyasal olarak benzokinonlara okside olduktan sonra benzokinonların 1-fenil-5-merkaptotetrazol ile reaksiyonundan yeni polifonksiyonel tetrazolik tiyoeterler sentezlenmiştir. Tetrazolik tiyoeterler biyolojik olarak aktif bileşiklerin ve çeşitli ilaçların sentezinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Tetrazoller

doğal sistemlerde az bulunmasına rağmen tıp, biyokimya, tarım, fotoğrafçılık, bilgi kayıt sistemi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılan önemli aromatik heterosiklik bileşiklerdir. Örneğin 1-aril-5-alkiltiyotetrazoller antiviral (virüs önleyici) ve antienflamatuar özelliklerine sahiptir. 1-fenil-5-ariltiyotetrazol RNA sentezinde aktive edici reaktif olarak kullanılır [64].

Shin ve diğ. [65] yaptıkları çalışmada Gram-pozitif ve Gram-negatif organizmalara karşı antibakteriyel aktivite gösteren ve iyi DHP-I (dehidropeptidaz I) kararlılığına sahip bazı heteroaromatik tiyoeter karbapenem¹ (carbapenem) türevleri elde etmişlerdir. Özellikle bu bileşikler Gram-pozitif bakteriye karşı meropenem² ile kıyaslanabilir bir antibakteriyel etki göstermektedir. Ayrıca bu çalışmada kükürt içeren heteroaromatik bileşiklerin trizol içerenlere göre daha fazla antibakteriyel etki gösterdiği ve daha yüksek DHP-I kararlılığına sahip oldukları görülmüştür.

C-S bağının oluşumu biyolojik ve farmasötik ana ve ara ürünlerin sentezi için çok önemli reaksiyonlardır [16]. Aril sülfidlerin sentezi için klasik metod tiyollerin aril halojenürler ile genellikle zor şartlarda (kuvvetli baz veya yüksek sıcaklıklar gibi) kondenzasyonunu kapsar fakat bu metodlar hassas fonksiyonel grup içeren moleküller için uygun değildir. Bu zorlukların üstesinden gelmek için Migita ve diğ. [49, 55] iyodo veya bromo arenlerin $Pd(PPh_3)_4$ katalizliğinde ve ılımlı şartlarda C-S kenetlenme (coupling) reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Nikel, bakır, kobalt, demir gibi diğer katalizörler de çalışılan konulardır. She ve diğ. [16] yaptıkları bir çalışmada CuI ve PEG (veya PEG-su) katalizörlüğünde aril iyodürlerin tiyofenoller veya alkantiyoller ile reaksiyonundan seçici, etkin bir yöntemle aril sülfidleri (tiyoeterleri) sentezlemişlerdir. Bu yöntemin avantajları: Uçucu organik çözücü ve ligand reaksiyonları olmadan ekonomik ve çevreye dost bir yöntem olması, hem aril tiyoller hem de alifatik tiyoller için uygulanabilir bir katalitik yöntem olması, katalizörün tekrar kazanılabilir olması,

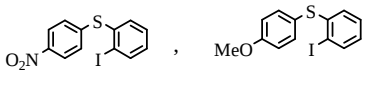
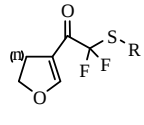
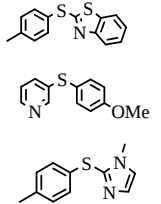
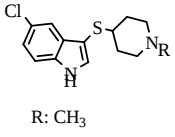
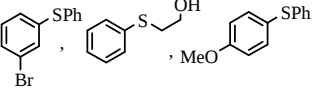
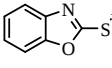
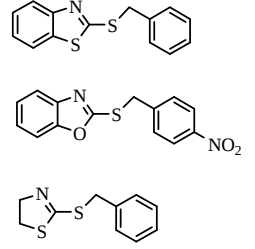
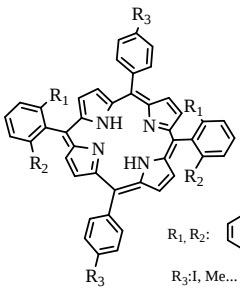
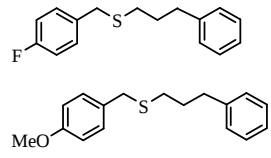
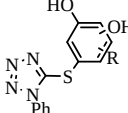
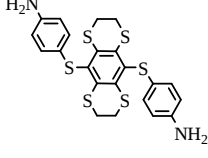
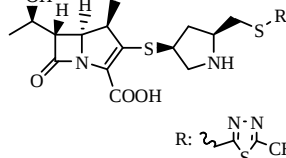
¹ Karbapenemler de diğer beta laktamlar gibi bakteri hücre duvar sentezini bozarak bakteri ölümüne neden olurlar. Karbapenemler şu ana kadar mevcut olan tüm beta laktamlar içinde en geniş etki spektrumuna sahip olan antibiyotik grubudur. Karbapenemler gram pozitif ve gram negatif aerob ve anaerob bakterilere etkilidir.

² Meropenem ultra-geniş spektruma sahip antibiyotiktir. Meropenemlerin etkinliği gram pozitif, gram negatif ve anaerob bakterileri kapsar.

ürünün izolasyonunun kolaylığı olarak sıralanabilir. Bu çalışmada CuI-PEG varlığında 12 saat, 110°C'de bazı tiyollerin iyodobenzenler ile kenetlenme reaksiyonundan elde edilen tiyoeterlerin verimi yüksektir (% 85-97). Ayrıca aril iyodlar yerine arilbromlar kullanılarak C-S kenetlenme prosesi genişletilmiştir ancak elde edilen tiyoeterlerin verimleri aril iyodlar ile yapılanlara kıyasla düşüktür.

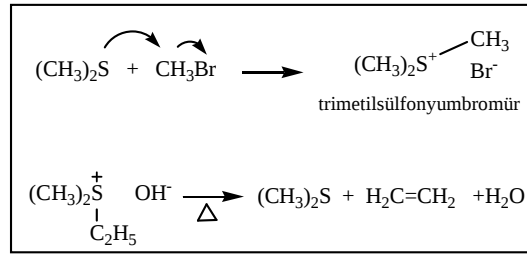
Aşağıdaki tabloda (Tablo 2.1) bazı çalışmalardan elde edilen tiyoeterlere örnekler gösterilmektedir.

Tablo 2.1: Bazı çalışmalarda elde edilen tiyoeterlere örnekler

Ref. No	Elde edilen tiyoeterlerden örnekler	Ref. No	Elde edilen tiyoeterlerden örnekler
5		60	 R: 4-ClC ₆ H ₄ S, 4-CH ₃ C ₆ H ₄ S
15		61	 R: CH ₃
16		63	 Ar: Ph, p-MeOC ₆ H ₄
47		62	 R ₁ , R ₂ :  R ₃ : I, Me...
51		64	 R: H, CH ₃ , OCH ₃
59		65	 R:  ...

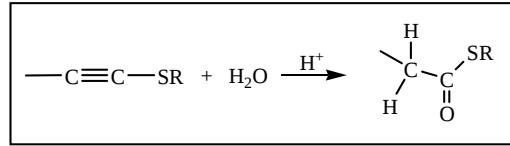
2.1.4.4. Tiyoeterlerin Reaksiyonları

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



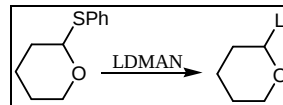
(2.37)

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



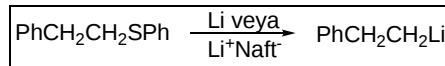
(2.38)

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



(2.39)

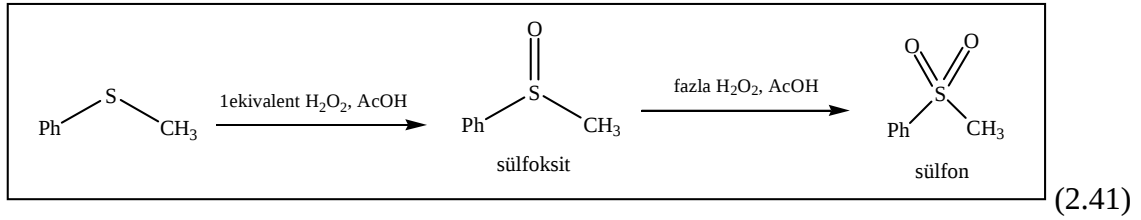
- Alkenillityum ve sübsitüe alkillityum reaktifleri sülfidlerden hazırlanabilir.



(2.40)

- Katritzky ve diğ. [67] yaptıkları çalışmada benzotriazol-1-ilmetil metil tiyoeter bileşiğinin n-BuLi varlığında alkil halojenürler ile reaksiyonundan 1-(benzotriazol-1-il)-1-(metiltiyo) alkanlar elde edilmiştir ve bu S içeren alkanlar su-metanol ve sülfirik asit varlığında ketonları vermektedir.

- Tiyoeterler oksitleyici reaktifin türüne ve miktarına bağlı olarak sülfoksitlere veya sülfonlara oksitlenebilirler [20].



- Tiyoeterlerden yola çıkarak pek çok yeni ve uygulama alanı geniş bileşikler elde edilebilir. Örneğin; Liebeskind ve Srogl [68] bir geçiş metali olan palladyum katalizliğinde tiyoeterlerin boronik asit ile çapraz-kenetlenme (cross-coupling) reaksiyonundan yapısında N, S veya O içeren yeni bileşikler sentezlemişlerdir. Geçiş metali katalizli çapraz-kenetlenme prosedürleri endüstri ve akademide organik sentezler için köklü değişimler yapmıştır [68] ve bu reaksiyonların etkinliği ve kullanım alanı önemli artış göstermektedir. Bu önemli reaksiyonlar arasında genelde bazı kalaylı organik bileşiklerin boronik asit ve silanollerin organik halojenürler veya triflorometilsülfonatlar ile eşleşmesi bilinmektedir [68]. Heteroaromatiklerin çapraz-kenetlenmesi heteroaromatik halojenürlerin sınırlı kullanılabilirliği nedeni ile çok geniş kullanılmaz: bu nedenle palladyum katalizli, bakır (1)tiyofen-2-karboksilat (CuTC) ortamında heteroaromatik tiyoeterlerin boronik asit ile nötral reaksiyon şartlarında kenetlenme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu prosedürün sentezlerde ve ilaç tasarımında geniş bir uygulama bulabileceği belirtilmiştir [68].

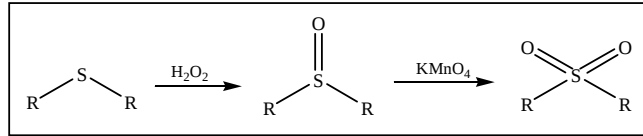
2.1.4.5. Tiyoeterlerin Sülfoksit (RSOR) ve Sülfonlara (RSO₂R) Oksidasyonu

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

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

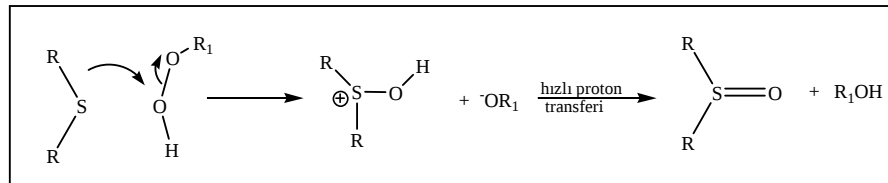
Sülfitlerin sülfoksitlere oksidasyonu için pek çok oksitleyici (moleküler halojenler, sodyum ve kalsiyum hipokloritler, hidrojen peroksit (H_2O_2)¹, NBS, mangan dioksit vb.) uygundur [29]. Ayrıca $\text{KO}_2/\text{Me}_3\text{SiCl}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{FeBr}_3/\text{hava}$, MnO_2 ve $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ kat., hexametilen triamin- Br_2 ile $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}$, sodyum perborat, hipervalent iyot bileşikleri, peroksiasitler gibi daha bir çoğu tiyoeterlerin sülfoksitlere oksidasyonunda kullanılabilir [22]. Ancak bazı reaksiyonlar oldukça şiddetlidir veya daha uzun süre gerektirir, bu durumlar oksidasyonun ilerlemesinden ve istenmeyen yan ürünlerden kaçınmayı zorlaştırır [29].

Sülfoksitler ise H_2O_2 , KMnO_4 , sodyum perborat vb. ile sülfonlara dönüşürler [22]. Oksitleyici vasıtanın yeterince olması durumunda tiyoeterler direkt olarak (sülfoksitlerin ayırımı olmadan) sülfonlara dönüşebilir [22]. Tiyoeterlerin direkt olarak sülfonlara oksidasyonunda $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AcOH}/\text{MgSO}_4$, üre- H_2O_2 , $\text{NaIO}_4/\text{katalitik RuCl}_3$, H_2O_2 ve demir katalizör vb. kullanılabilir [22]. (2.42)'de tiyoeterlerin sülfoksit ve sülfonlara oksidasyonu gösterilmektedir.



(2.42)

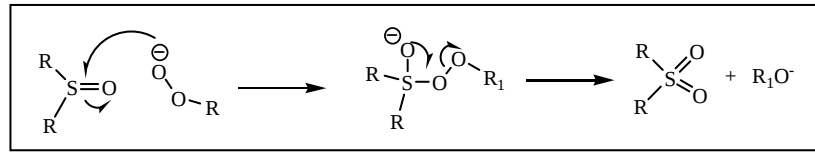
Oksitleyici vasıta bir peroksit olduğunda sülfoksit yapısına olan oksidasyon aşağıdaki gibidir [22]:



(2.43)

İkinci oksidasyon (Sülfoksitten sülfon oluşumu) ilkinde (sülfitten sülfon oluşumu) göre daha yavaş gerçekleşir [22]. Bu oksidasyon (sülfon oluşumu) nötral veya asidik çözeltide benzer mekanizma gözlenirken bazik çözeltide peroksi (ROO^-) bileşiği bir nükleofil olarak SO grubuna saldırır.

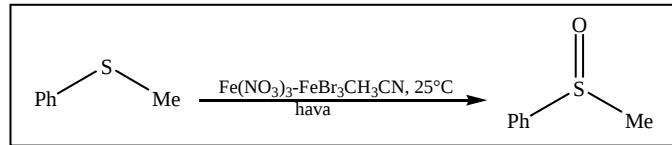
¹ Sülfitlerin H_2O_2 ile sülfoksitlere oksidasyonu uzun bir geçmişe (1908 yılından itibaren) sahiptir [70] ve çeşitli çözücülerde katalizörlü veya katalizörsüz olarak yapılmıştır.



(2.44)

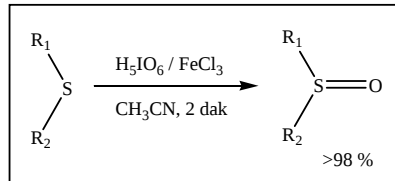
Aşağıda sülfitlerin sülfoksitlere oksidasyonu ile ilgili yapılan çalışmalardan örnekler gösterilmektedir:

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



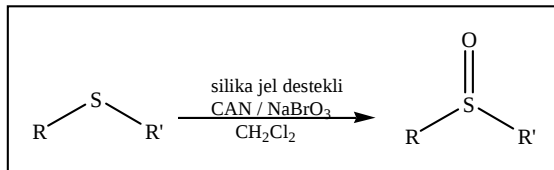
(2.45)

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



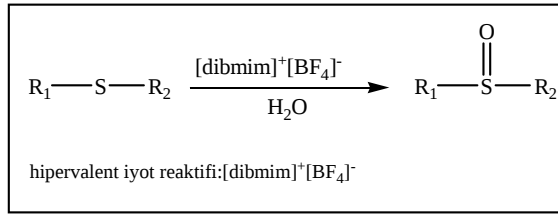
(2.46)

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



(2.47)

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



(2.48)

2.2. ORGANİK HALOJENLİ BİLEŞİKLER

2.2.1 Genel Bilgi

Organik halojenli bileşikler alifatik ve aromatik olarak sınıflandırılabilir [37]: Alifatik (alkil) halojenürlerde halojen doymuş karbon atomuna bağlıdır ve aromatik (aril) halojenürlerde halojen aromatik zincirdeki bir karbon atomuna doğrudan bağlıdır. Alifatik ve aromatik halojenürler pekçok reaktifle olan reaksiyon hızlarında belirgin farklılıklara sahiptir (alkoller ve fenoller ile karşılaştırıldığında). Alkil halojenürler (alkoller gibi) primer ($\text{R-CH}_2\text{-X}$), sekonder ($\text{R}_2\text{CH-X}$) ve tersiyer ($\text{R}_3\text{C-X}$) olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmada her biri reaksiyonlarda hız ve bazen mekanizma açısından birbirlerinden farklı davranışlar bile hepsi aromatik halojenürlere göre daha yakın davranışa sahiptir [37]. Flor, klor, brom ve iyot içeren halojenürlerin reaktiviteleri birbirinden farklıdır. Florlu halojenürlerin reaktivitesi diğer halojenürlere göre çok çok düşüktür. Bu durum ise atom çapı ve karbon-halojen bağının gücü ile ilgilidir.

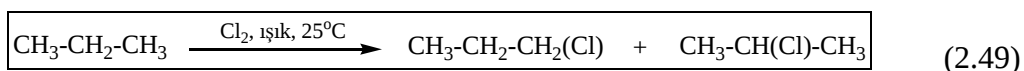
Halogenoalkanlar genellikle uçucu bileşiklerdir (birkaç tanesi gazdır: CH_3Cl , CH_3Br , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ gibi). Suda çözünmezler organik çözücülerde çözünürler. Aynı sayıda karbon atomuna sahip alkanlarla karşılaştırıldığında daha yüksek kaynama noktasına sahiptirler (daha büyük molar kütleye sahip olmaları ve dipol-dipol etkileri sebebi ile). CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I alkil serisinde ise halojenin artan molar kütlesi ile kaynama noktası artar (kaynama noktasındaki bu artış dipol moment sebebi ile değildir, çünkü haloalkanlar yakın polariteye sahiptirler). Halogenoareenler ise daha kararlıdır, daha az uçucudurlar (daha yüksek kaynama noktası).

Tablo 2.2: Bazı haloalkanların Kaynama Noktaları (K.N, °C) ve dipol momentleri (Db)

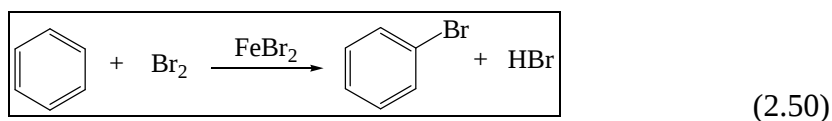
Haloalkan	K.N (°C)	Molar kütle g.mol ⁻¹	Dipol moment (Db)
CH ₃ Cl	-24	50.5	1.87
CH ₃ Br	4	95	1.81
CH ₃ I	42	142	1.91

2.2.2. Organik Halojenli Bileşiklerin Eldesi

- Alkanların UV ışığı veya ısı ile doğrudan sübsitüsyonu (I₂ hariç¹) yoluyla alkanlar halojenlenlenebilirler. Ayrıca bu reaksiyonlarda izomer karışımlarının oluşumu söz konusudur.



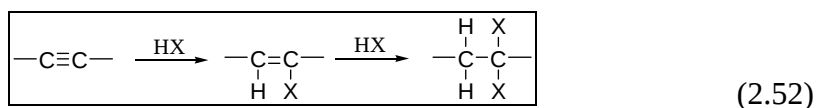
- Benzen türevlerinin halojenasyonu ile aromatik halojenürler elde edilebilir.



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



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



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

¹ iyot ile doğrudan sübsitüsyon reaksiyonunun tersinir olması nedeni ile gerçekleşmeyebilir [38].
C₃H₈ + I₂ ⇌ C₃H₇I + HI

2.2.3. Organik Halojenli Bileşiklerin Reaksiyonları

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

2.2.4. Organik Halojenli Bileşiklerin Kullanım Alanları

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

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

2.3. DİENLER

2.3.1. Genel Bilgi

Polienler birden fazla çift bağ içeren hidrokarbonlardır [7]. Dienler ise iki çift bağ içeren (genellikle karbon atomları arasında) bileşiklerdir [74]. Eğer doymamış karbon

atomlarının biri veya daha fazlası heteroatom ile yerdeğiştirirse heterodien olarak tanımlanır [74].

Dienler ve polienler sikloadisyon ve elektrosiklik reaksiyonlarda çok iyi reaktivite gösterdikleri için büyük dikkat çekmektedir [7]. Bu bileşikler biyoloji, malzeme bilimi ve organik sentezde önemli rol oynamaktadır [7].

Dienlerin ve polienlerin en yaygın kullanımı, farklı -karbo ve heterosiklik yapılar sağlamak için Diels-Alder reaksiyonları ve termal ve fotokimyasal yeniden yapılanma reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar doğal ve doğal olmayan ürünlerin sentezinde uygulama bulmaktadır. Polienler yapıları ve delokalize π -sistemleri sebebiyle enerji ve elektron transferi için mükemmel maddelerdir [7].

Dienler ve polienler lineer, dallanmış, asiklik, konjuge, konjuge olmayan, monosiklik, polisiklik vb. pekçok yapıda olabilirler [7].

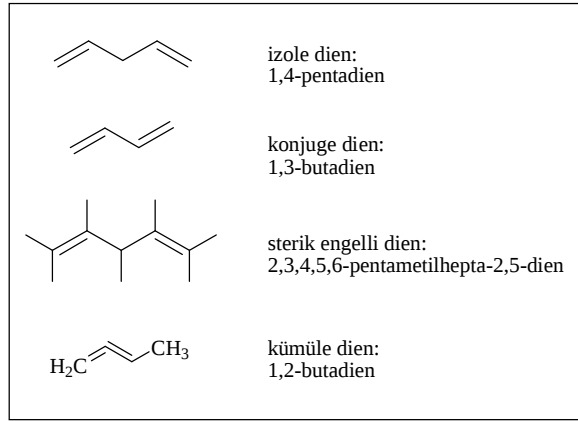
İzole Dienler: İzole dienler çifte bağlarının arasında birden fazla doymuş karbon atomlarına sahiptir (örnek 1,4-pentadien). İzole dienlerin çifte bağı alkenlerin tüm reaksiyonlarına maruz kalabilir [75].

Kümüle Dienler: Çifte bağların komşu olduğu (ardı ardına) dienlerdir [74]. Genel olarak kümüle dienler izole dienlerden daha az karalıdır [75]. Allenlerin çifte bağları kümüle yapıya örnek olarak verilebilir (Allen: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) [75]. Kümüle dienler bazı ticari öneme sahip olan bileşiklerdir. Ayrıca doğal olarak meydana gelen moleküllerde bazı kümüle çifte bağlar bulunur [75].

Konjuge Dienler: Konjuge sistemlerde tek ve çift bağlar ardarda bağlıdır [76, 42] ve bu sistemlerde komşu karbon atomlarındaki $p\pi$ orbitalleri delokalize moleküler orbitaller oluşturmak üzere paralel şekilde örtülüdür [76]. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,3-butadien bileşiğini konjuge dienlere örnek olarak verebiliriz [74].

Sterik Engelli Lineer Konjuge Dienler ve Polienler: Sterik engelli konjuge dienler ve polienler genellikle hacimli gruplar ile süstitüe molekül olduğunda söz konusudur. Di-

tert-butil-substitüe 1,3-butadienler arasında, 1,1-substitüe izomeri sterik olarak güçlü bir şekilde engellenmiştir. Bu tip bir engelleme (strain) 1,1-substitüe 1-alkenlerdeki engellemeye analogdur ve bu nedenle dien sistemlerinin spesifik özellikleri ile bağdaştırılamaz.



(2.53)

2.3.2. Konjuge Dienler

Konjuge dienlerin çift ve tek bağları zincir boyunca ardardadır. Konjuge dien ve polienlerde gözlemlendiği gibi iki veya daha fazla çifte bağın π -sistemleri üst üste geldiğinde π -elektronları delokalize olur. Bu durum ise alkenlere göre daha geniş bir ölçekte kimyasal reaksiyona girme uygunluğu sağlar [7]. Ayrıca konjuge π elektronuna sahip bileşikler (aril-süstitüe polienler gibi) materyal biliminde önemli bileşiklerdir.

Konjugasyon bileşiklere bazı özellikler sağlamaktadır [75].

- Konjuge radikaller, iyonlar veya moleküller konjuge olmayanlardan daha karardır [75]. Örneğin konjuge dienler konjuge olmayan dienlerden daha karardır [42].
- Konjuge moleküller elektromagnetik spektrumda ultraviyole ve görünür bölgede enerji absorblar [75].
- Konjugasyon moleküllere farklı reaksiyonlar oluşturabilme imkanı [75]. Örneğin Konjuge π -sistemleri elektrofillerle izole çifte bağlara göre farklı şekilde reaksiyona gireler [77].

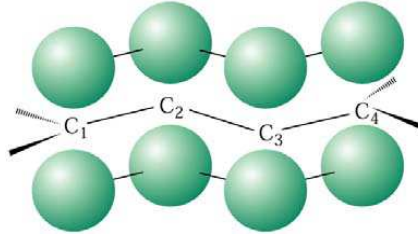
Konjuge alkadienler termodinamik olarak izole alkadienlerden daha karardır [75]. Hidrojenlenme ısıları bize alkadienlerin kararlılıkları hakkında bilgi verir: Örneğin 1,3-

butadien'in hidrojenlenme ısısı 1-buten'den 15 kJmol^{-1} daha azdır [75]. Kısacası konjuge dienlerin kararlılığı: daha güçlü merkezi bağ ($\text{sp}^2\text{-sp}^2$, C-C bağı) ve π elektronlarının delokalizasyonu ile açıklanabilir [75].

1,3-butadien (C_4H_6) bileşiğini konjuge asiklik dienler için örnek verebiliriz. Petrokimya endüstrisi tarafından önemli bir bileşik olan 1,3-Butadien, 1930'lardan günümüze plastik ve sentetik kauçuk üretiminde monomer olarak kullanılmaktadır. Ayrıca çevresel bir atık olan bu bileşik Avrupa Birliği'nde 1991'de yıllık 1.8 milyon ton üretmiştir. Üretiminin çok olmasına karşın 1,3-Butadien bileşiği Uluslararası Kanser Araştırma Kuruluşu (IARC) tarafından olası kanserojen madde olarak sınıflandırılmıştır.

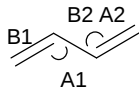
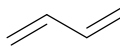
2.3.2.1. 1,3-Butadien'in Yapısı

- 1,3-Butadien'in bağ uzunluğu: 1,3-butadien'in ortadaki bağı ($1.47 \text{ \AA}$) etan'ın tek bağından ($1.54 \text{ \AA}$) daha kısadır ve tüm karbonları sp^2 hibritlidir [75]. Şekil 2.13'de 1,3-butadien'in p-orbitalleri [75], Tablo 2.3'de 1,3-butadien'in bağ uzunlukları ve dereceleri [7] ve Tablo 2.4'de C-C tek bağının uzunluğunun bağlı atomların hibritleşmesinin sp^3 'den sp^2 'ye değişmesi ile azalması gösterilmektedir [75].



Şekil 2.13: 1,3-butadien'in p-orbitalleri

Tablo 2.3: 1,3-butadienin yapısal parametreleri (mesafe: $\text{\AA}$, açı: derece)

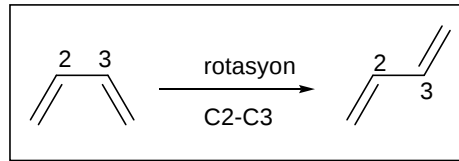
	B1	B2	A1	A2	Metod
	1.349	1.467	124.4	124.4	GED ^a
	1.335	1.456	123.9	123.9	X-Ray

^a: gaz elektron difraksiyonu

Tablo 2.4: Karbon-karbon tek bağ uzunlukları ve hibritleşme

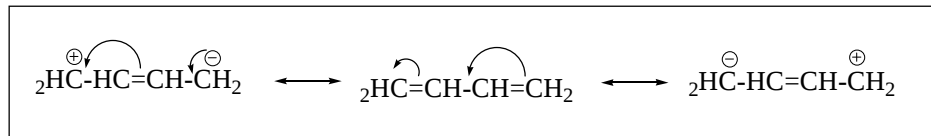
Bileşik	Hibritleşme	Bağ uzunluğu (°A)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	sp^3-sp^3	1.54
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	sp^2-sp^2	1.50
$\text{HC}\equiv\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{sp}-\text{sp}$	1.37

- 1,3-butadien'in konformasyonu: s-cis ve s-trans olmak üzere iki konformasyonu vardır, s-trans konformasyonu oda sıcaklığında daha baskındır [75].



(2.54)

- 1,3-butadien'in üç rezonans¹ yapısı (2.55)'de gösterilmiştir: Ortada gösterilen yapı diğer ikisinden daha az enerjili (daha kararlı) haldedir ve “temel hal” e daha fazla katkıda bulunur [76].

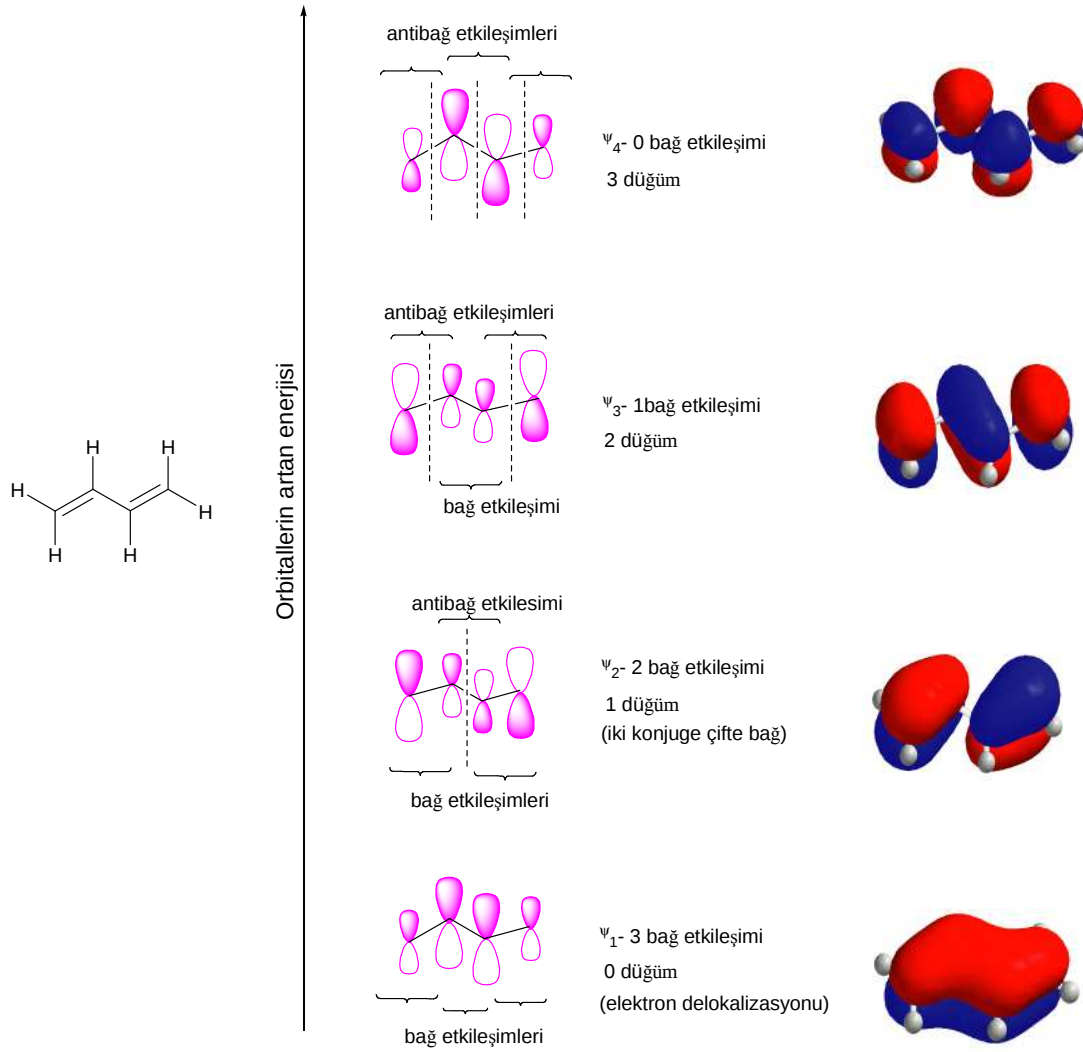


(2.55)

- 1,3-butadien'in moleküler orbitalleri: İki konjuge π bağına sahip en basit bileşik 1,3-butadiendir. 1,3-butadien iki π bağına ve böylece π sisteminde 4 elektrona sahiptir [20]. p orbitallerinin aynı fazda ve zıt fazda bulunma olasılığı dördüttür [34]: Bunlar Ψ ile gösterilmektedir, aynı fazda bulunanlar yandan etkileşerek π bağı yaparlar, zıt fazda olanlar arasında düğüm denilen ve elektron yoğunluğu az olan bir bölge oluşması nedeniyle zıt fazda olanlar π bağı yapamazlar [34] (Şekil 2.14'de düğümler dikey, kesik çizgiler ile gösterilmiştir). En düşük enerjili sadece iki moleküler orbital bulunmaktadır [20]: Ψ_1 en düşük enerjili bağ orbitalidir, elektronlar dört karbon atomunun hepsinin üzerine dağılmıştır. Bağlanma tüm atomlar arasındadır. Ψ_2 orbitali ise 1 ile 2 ve 3 ile 4 karbon atomları arasında bağlanma etkileşimine sahiptir. Fakat 2 ve 3 karbonları arasında antibağ etkileşimi vardır. Her ikisinde de (Ψ_1 ve Ψ_2) işgal edilen π orbitallerinde 1 ile 2 ve 3 ile 4 karbonları arasında elektronlar vardır, fakat Ψ_2 de 2 ve 3

¹ Rezonans, molekülde bulunan çift bağların sadece bir formülle değil çift bağların sayısı aynı kalmak koşulu ile bir çok formül ile gösterilmesidir. Her birine rezonans katkı formülleri denilir [34].

karbonları arasındaki antibağ etkileşimi Ψ_1 de kısmen iptal edilmiştir. Bu durum butadiende ki tüm bağların neden aynı olmadığını ve niçin sondaki bağların çift bağlar iken ortadaki bağın tek bağa benzediğini açıklamaktadır. Şekil 2.14’de 1,3-butadien’in moleküler orbitalleri gösterilmektedir [20, 34, 75].



Şekil 2.14: 1,3-butadien’in moleküler orbitalleri

2.3.2.2. Konjuge Dienlerin Eldesi

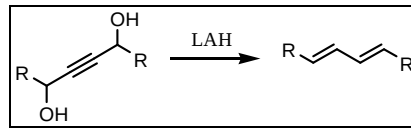
Dien yapısının oluşumunda en basit ve klasik yöntem uygun fonksiyonlu alkan, alken, allen veya alkin'den tekli veya ikili eliminasyondur. Bu eliminasyon reaksiyonları hem siklik hem de siklik olmayan (asiklik) dien ve polienlerin eldesinde uygulanabilir [7].

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

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

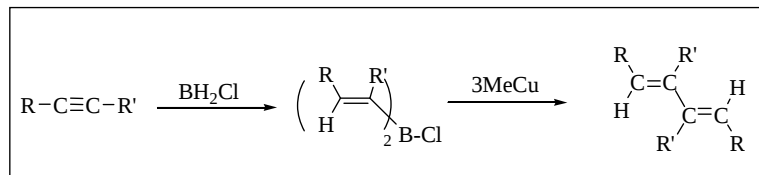
Aşağıda konjuge dien eldesi ile ilgili bazı örnekler gösterilmektedir;

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



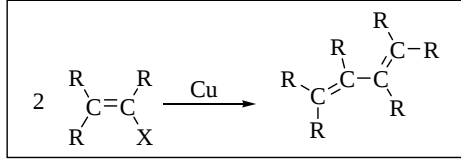
(2.56)

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



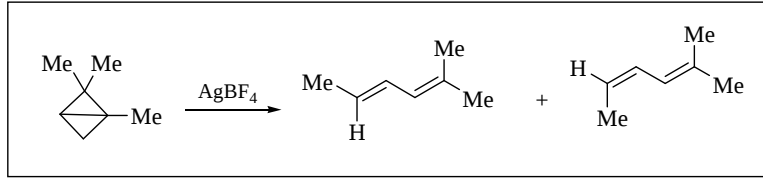
(2.57)

- Vinilik halojenürler bakır (copper) tozu ile aktive edilmiş bir kenetlenme (coupling) reaksiyonu ile 1,3-butadienleri oluşturabilirler. (Ullman reaksiyonuna¹ analog) [22].



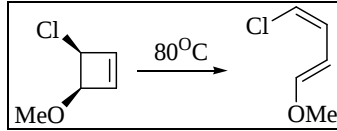
(2.58)

- Bisiklobutanlar dienlere dönüşebilirler [22].



(2.59)

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

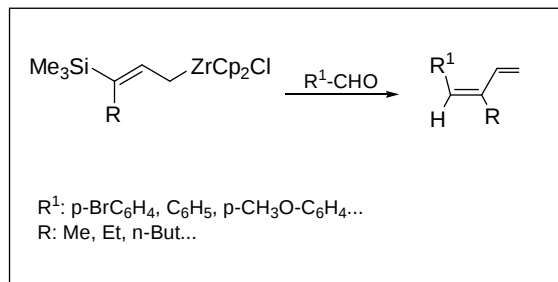


(2.60)

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

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

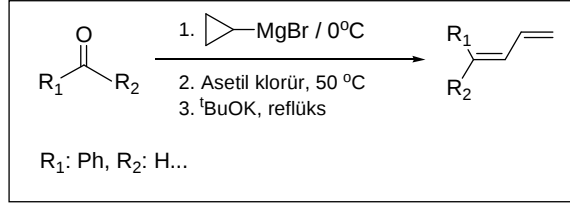
- Trimetilsilil-sübstitüe-terminal allenlerin hidrozirkonasyon ($\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$) reaksiyonundan elde edilen γ -Trimetilsilil-sübstitüte allilzirkonenlerin aldehitler ile reaksiyonundan 1,3-butadien yapısında bileşikler sentezlenmiştir [78].



(2.61)

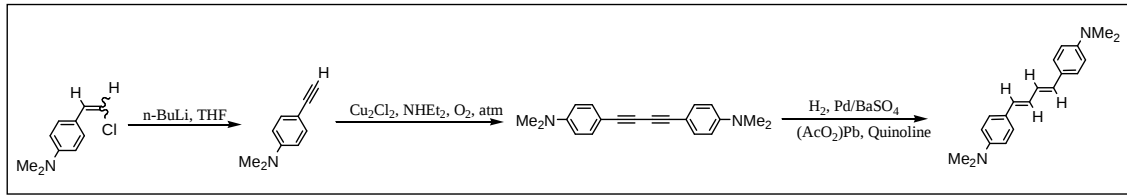
¹ Ullmann reaksiyonu: aril halojenürler ile bakırın kenetlenme (coupling) reaksiyonudur [22].

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



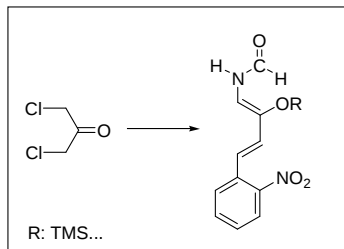
(2.62)

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



(2.63)

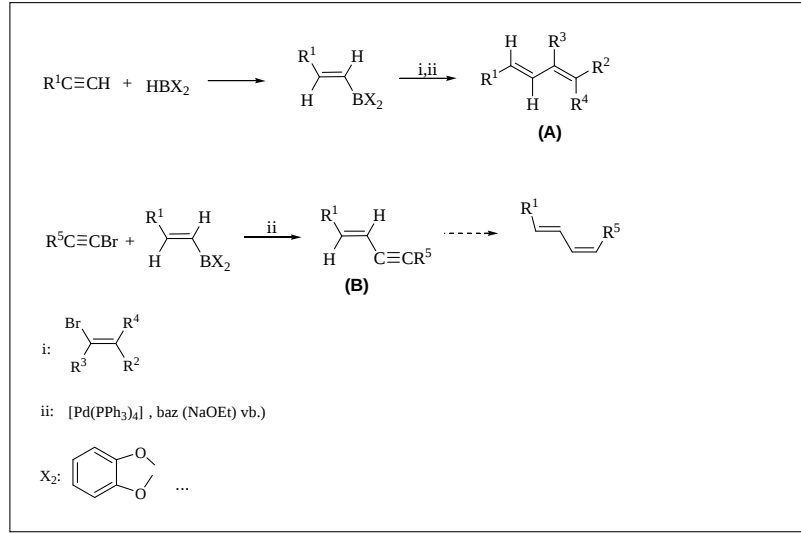
- Formamido-2-siloksi-1,3-butadienler 1,3-dikloroaseton'dan yola çıkarak sentezlenmiştir [81].



(2.64)

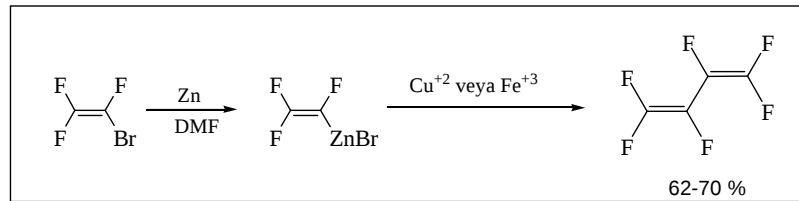
- Palladyum katalizliğinde E-alkenil halojenürler ile E-1-alkenilboranların çapraz-kenetlenme reaksiyonundan E,E-dienlerin (A) oluşumu sodyum metoksil veya etoksil gibi baz ilavesi ile hızlı şekilde oluşmaktadır [82]. Fakat 2-alkenil halojenürlerin reaksiyonunda ise yaklaşık 1:1 oranında E,E ve E,Z-dien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

gerçekleşmektedir. Enin (B) yapısı ise hidroborasyon-protonoliz ile E,Z-diene dönüşebilmektedir.



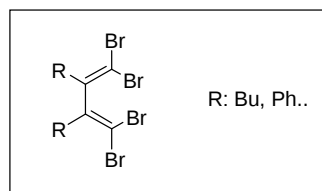
(2.65)

- Veeraraghavan Ramachandran ve Venkat Reddy yaptıkları çalışmada [73] farklı yöntemlerle C₄F₆ bileşiğini sentezlemişlerdir. (2.66)'da Heksafloro-1,3-butadien eldesi için kullandıkları bir yöntem gösterilmektedir.



(2.66)

- 1,1,4,4-tetrahalo-1,3-butadien yapısına sahip bileşikler Cp₂ZrBu₂ varlığında desilasyon-halojenasyon reaksiyonları ile sentezlenmiştir [83].



(2.67)

- Sübstitüe-pentakis-organotiyobuta-1,3-dienler perklorobuteninlerin DMSO'da aromatik tiyolat tuzları ile reaksiyonundan elde edilmiştir [14, 82].

- Perfloro-2,3-dimetil-1,3-butadien bileşiği, pentafloropropenil-2-çinko reaktifi ile CuBr_2 veya FeCl_3 'in reaksiyonundan elde edilmiştir [84].

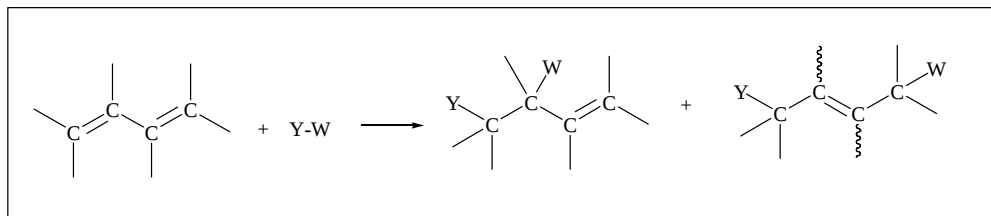
Yukarıda örneklerde gösterildiği gibi konjuge dienlerin eldesi için pek çok yöntem vardır: Eliminasyon reaksiyonu (dehidrohalojenasyon, dehalojenasyon, dehidrasyon, indirgen deoksijenasyon, dekarboksilatif eliminasyon, sülfoksitlerin eliminasyonu, Ramberg Backlund Reaksiyonu, Shapiro Reaksiyonu vb),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

2.3.2.3. Konjuge Dienlerin Reaksiyonları

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

Aşağıda konjuge dienlerin reaksiyonları ile ilgili bazı örnekler verilmektedir:

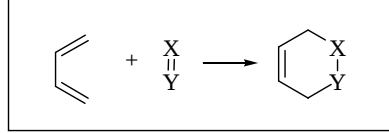
- Konjuge iki çifte bağlı bir bileşik elektrofilik katılma ile genellikle 1,2-katılma ürünü verir ancak bazı durumlarda 1,4-katılma ürünü daha yüksek verimde oluşabilir [22]. Ayrıca vinilik aliminyum bileşikleri (uygun geçiş metali katalizliğinde) alilik halojenürler, asetatlar ve alkol türevleri ile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



(2.68)

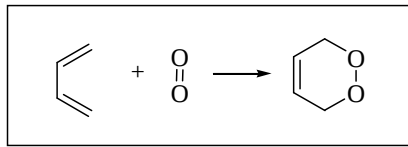
- Doymamış hidrokarbonlar elektronca zengin π -sistemleri sebebi ile nükleofilik katılmaya maruz kalmazlar: nükleofilik saldırı için çifte bağı aktif hale getirmede elektron yoğunluğunun azaltılması gerekmektedir, bu ise paladyum(II) gibi bir koordinasyon metali ile sağlanabilir [77].

- Konjuge dienler sikloadisyon reaksiyonu ile heterosiklik bileşikler oluşturmaktadır: Dienlerin heterodienofiller ile Diels-Alder reaksiyonundan genellikle altı-üyelı halkalı bileşikler oluşmaktadır [77].



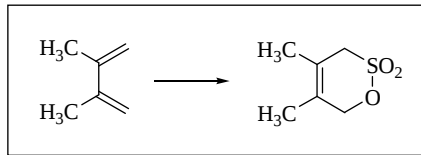
(2.69)

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



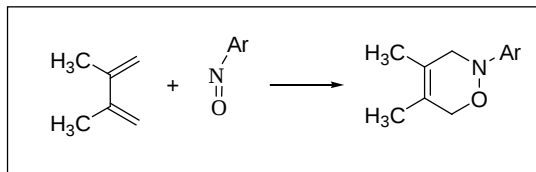
(2.70)

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



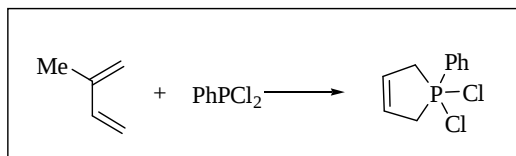
(2.71)

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



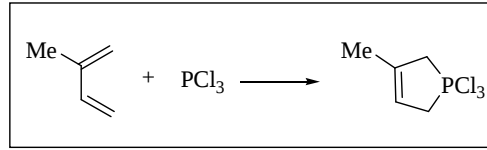
(2.72)

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



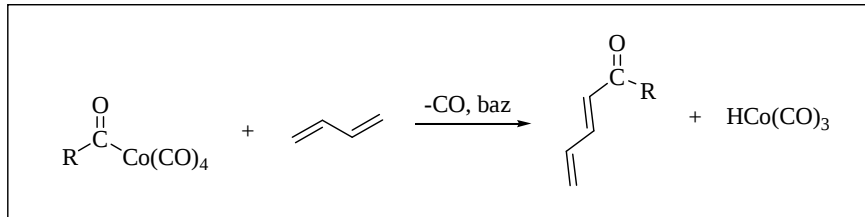
(2.73)

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



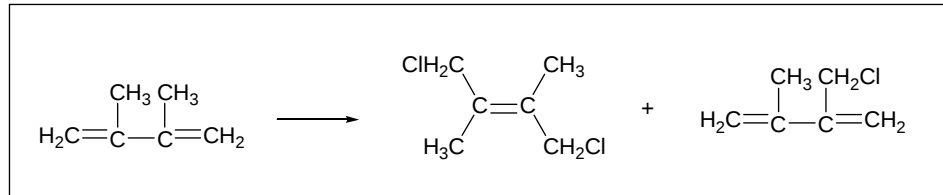
(2.74)

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



(2.75)

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



(2.76)

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

2.4. KÜMÜLE BİLEŞİKLER

2.4.1. Genel Bilgi

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

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

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

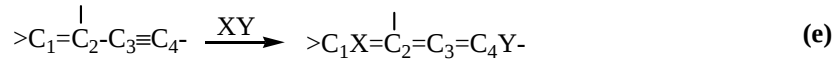
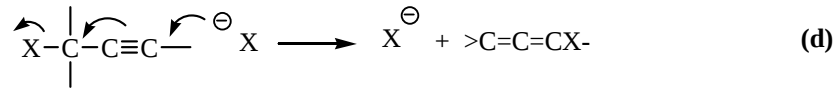
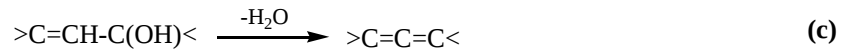
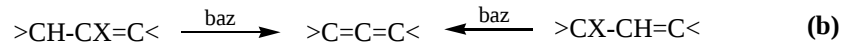
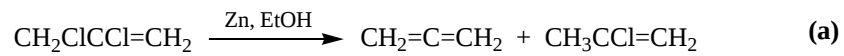
Allenlerin kimyası Jacobus Henricus van't Hoff (ilk Nobel Kimya Ödülü sahibi, 1901) ile başlamıştır [11]: 1875 yılında allenlerin ve kümülenlerin yapılarını tahmin etmiştir. İlk allenik dikarboksilik asit (glutinic acid: 2,3-pentadienedioic acid) 1908 yılında Hans tarafından *Alnus glutinosa* (European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

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

Kümülenler genellikle çok kararsız bileşiklerdir ve kümülenlere doğada pek rastlanmamaktadır [11]. Bazı bitkilerden izole edilmiş kümüle yapıya sahip bileşiklere ise şunları örnek olarak verebiliriz: 2,6,7,8-dekatetraen-4-inoik acid, 9-(metiltiyo)-, metil ester bileşiği "*Anthemius austriaca*" köklerinden izole edilmiştir. Ayrıca aynı

2.4.2. Allenlerin Eldesi ve Reaksiyonları

Allenler organik ve sentetik organik kimyada çok önemli ve dikkat çekici bileşiklerdir [89]. Allenlerin eldesi için birçok yöntem mevcuttur [86] : Dihaloalkenlerin veya dihalosiklopropanların dehalojenasyonu (**a**), haloalkenlerin veya propagaril halojenlerin ($R_2CXC\equiv CH$) dehidrohalojenasyonu (**b**), α,β -doymamış alkollerin dehidrasyonu (**c**), propagarlik düzenleştirim (rearrengement) reaksiyonları (prototropik, aniyonotropik (**d**), yerdeğiştirme ve moleküliçi vb.), vinilasetilenlere katılma (**e**), piroliz ve fotoliz, Witting olefin sentezi gibi.

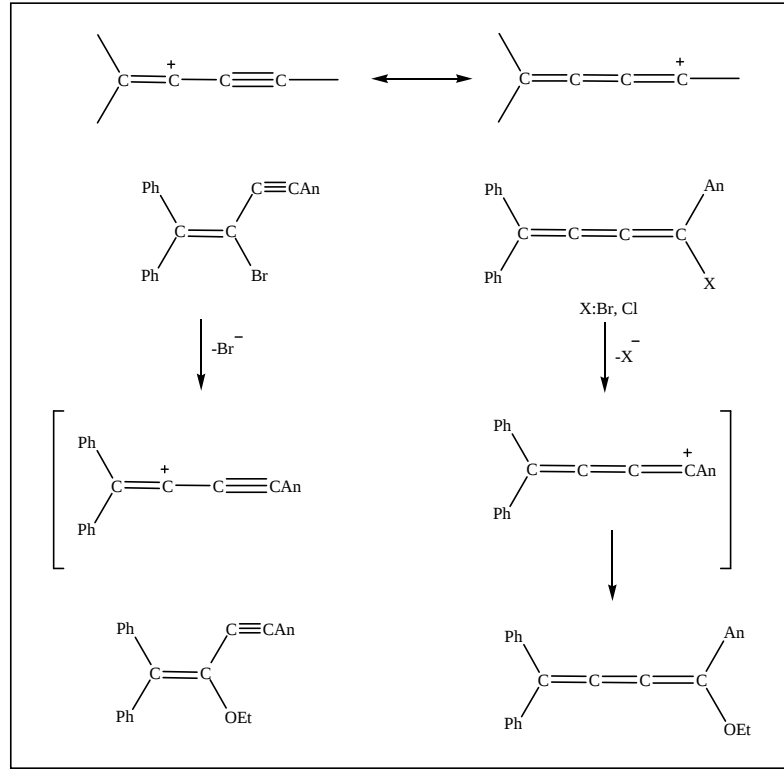


Allenler birçok reaksiyon verirler [86]: Oksidasyon, redüksiyon, iyonik katılma (halojenasyon, elektrofilik katılma, nükleofilik katılma), serbest-radikal katılması, π komplekslerinin oluşumu, dimerizasyon, Diels-Alder reaksiyonu, 1,3-dipolar katılma, molekül içi siklizasyon, polimerizasyon, prototropik ve iyonotropik düzenleştirim (rearrengement) vb.

2.4.3. 3-Kümüle-trien ($>C=C=C=C<$) Eldesinde Yapılan Bazı Çalışmalardan Örnekler

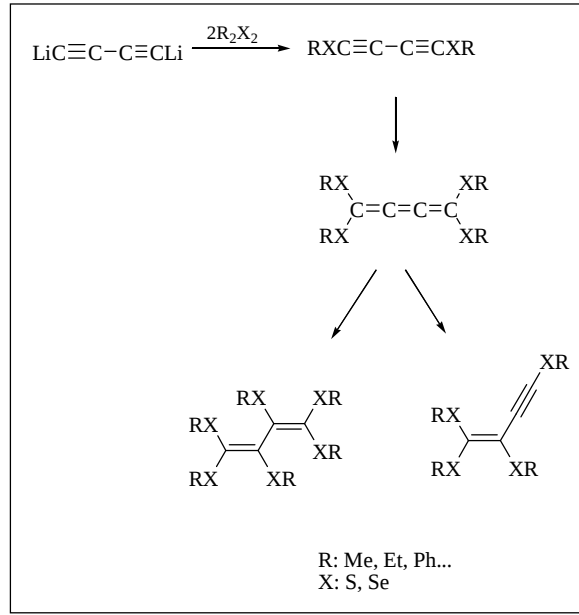
Aşağıda 3-kümüle-trienler ($>C=C=C=C<$) ile ilgili yapılan çalışmalardan örnekler sunulmaktadır. Ayrıca kümüle yapının butenin yapısına dönüşümü ve butadien yapısında elde edilen bileşiklerden de örnekler mevcuttur:

Kobayashi ve diğ. [90] tarafından 1980 yılında yapılan araştırmada üçlü bağın α -(p-metoksifenil) vinil katyonuna dahil edilmesinin etkileri incelenmiştir. Bu çalışmada 2-bromo-1,1-difenil-4(p-metoksifenil)but-1-en-3-in ve 4,4-difenil-1-halojeno-1-(p-metoksifenil)-buta-1,2,3-trien bileşiklerinin sodyum hidroksit tamponlu sulu etanolde çözülmesi sağlanmıştır (2.78).



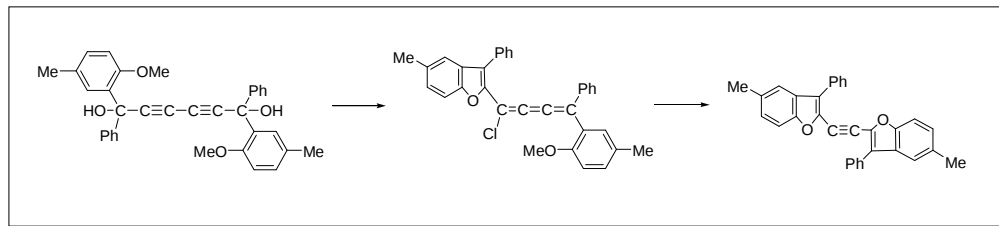
(2.78)

Pertiyo-1,3-butadien, pertiyo-kümülen, pertiyo-but-1-en-3-in yapısına sahip bileşikler 1,4-dilitiyo-1,3-butadiin ($\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Li}$) ve disülfid (RSSR)'nin reaksiyonundan sentezlenmiştir (X: S ve R: Metil, etil ...vb). Elde edilen bu bileşiklerden kümüle yapı FTIR analizinde $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ $2029\text{-}2035\text{ cm}^{-1}$ ve $\text{C}\equiv\text{C}$ bağına sahip bileşik $2032\text{-}2148\text{ cm}^{-1}$ 'de absorbsiyon bantları vermiştir [91].



(2.79)

Yapısında iki $\text{C}\equiv\text{C}$ bağı bulunan 1,1,6,6-tetrafenil-2,4-hekzadiin-1,6-diol bileşiğinin asetik asit-benzen çözeltisinde HCl ile muamelesi sonucu portakal renkli kristal yapıda %75 verimle (E.N= 118-121°C) butatrien yapısında benzofuranbutatrienklorit bileşiği elde edilmiştir [92], bileşiğin FTIR analizinde butatrien gerilme titreşimi 2030 cm^{-1} olarak görülmüştür. Butatrien yapısının UV analizinde (sikloheksan içinde) 270 ve 440 nm absorbsiyon spektrumu verdiği gözlenmektedir.

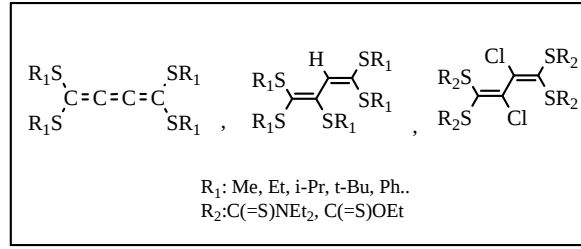


(2.80)

Zweig ve Hoffmann tarafından 1962 yılında [93] 1,1,4,4-tetrafenilbutin-1,4-diol'den çıkarak elde ettikleri 1,1,4,4-tetrafenil-butatrien bileşiğinin alkali metaller ile reaksiyonu incelenmiştir.

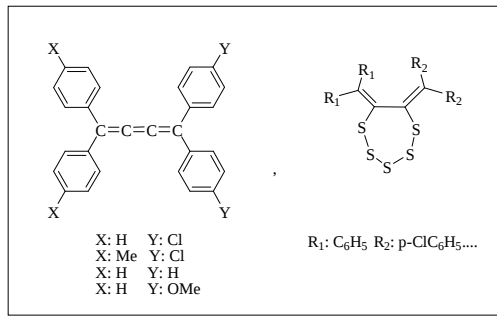
Schmidt ve diğ. [6] yaptıkları çalışmada (2009 yılı) sülfanil-sübsitüe butatrien (3-kümülenler) ve butadienler için etkin bir sentez yöntemi tarif etmektedirler: 4-(N,N-dimetilamino)piridin ile ticari olarak sağlanan heksakloro-1,3-butadien'den tetrakis-[4-(dimetil-amino)piridinyum]-substitüe-2,3-diklorbuta-1,3-dien başlangıç maddesi

kullanılarak persülfürlü 3-kümülenler, sülfanil sübsitüe buta-1,3-dienler kolaylıkla elde edilmiştir.



(2.81)

Kunugi ve diğ. [94] yaptıkları çalışmada elde ettikleri kümülen türevlerinden sülfür/grafit elektrodu kullanarak kükürtlü organik bileşikler elde etmişlerdir. Ayrıca yaptıkları diğer bir çalışmada ise iki trimetil flormetil grubu içeren kümülenlerden organik polisülfidlerin elektrosentezi C-S elektrodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir [95].



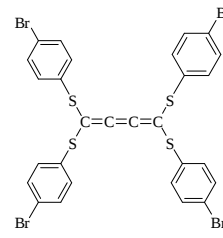
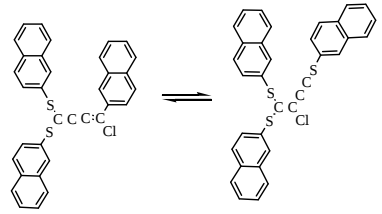
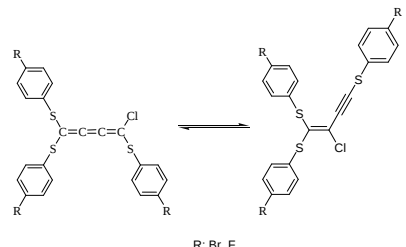
(2.82)

Enin bileşikleri canlı organizmalarda, algler ve süngerlerde ve mikroorganizmalarda bulunmaktadır [96], endiin ve diendiin antitümör antibiyotikleri ise şimdiye kadar izole edilmiş en kompleks doğal ürünler arasındadır. Enin ünitesi malzeme biliminde çeşitli uygulamalar için tasarlanan bileşiklerde de bulunabilir [96].

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

İbiş, Roedig ve diğ. [97-101] yaptıkları bazı çalışmalarda trien yapısına sahip bileşikler elde etmişlerdir. Bu bileşiklerden bazıları Tablo 2.5’de gösterilmektedir.

Tablo 2.5: Elde edilen bazı kümüle yapıları örnekler (İbis C., Roedig A., ve diğ.)

Ref. (Yıl)	Elde edilen kümüle bileşik	Ref. (Yıl)	Elde edilen kümüle bileşik
10 (1994)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_5-\text{S} \\ \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_5-\text{S} \end{array}$	97 (1980) 99 (1979)	$\begin{array}{c} (4)\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S} \\ \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \\ (4)\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S} \end{array}$
97 (1980) 98 (1977)	$\begin{array}{c} (4)\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S} \\ \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \\ (4)\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S} \end{array}$	13 (1981)	$\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{S} \\ \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{S} \end{array}$
13 (1981)	$\begin{array}{c} (4)\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S} \\ \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \\ (4)\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S} \end{array}$	100 (2009)	
97 (1980) 98 (1977)	$\begin{array}{c} (4)\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S} \\ \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \\ (4)\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S} \end{array}$	100 (2009)	
97 (1980) 98 (1977)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{S} \\ \\ \text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{S} \end{array}$	100 (2009)	

2.5. ÇALIŞMADA KULLANILAN BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

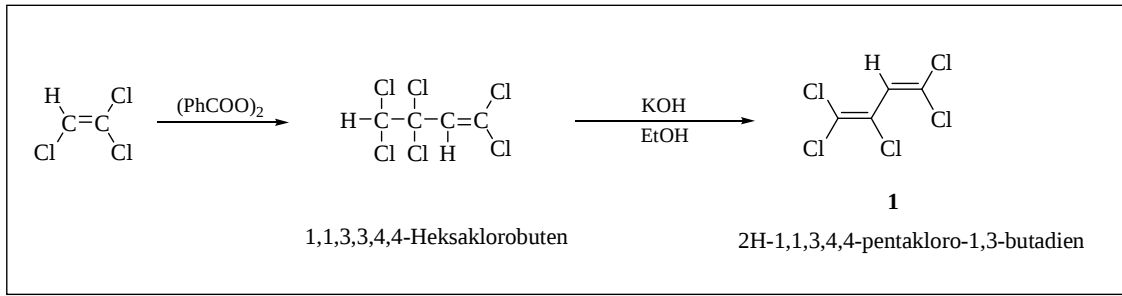
Bu çalışmada kullanılan bileşikler başlıca şunlardır:

- 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) ve 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2) bileşikleri başlangıç maddeleri olarak kullanılmıştır. 1 maddesinin eldesi için ise trikloroetilen ve benzoil peroksit kullanılmıştır.
- Başlangıç maddelerinden butadien ve butenin yapısına sahip tiyoeterler sentezlemek için birçok tiyol kullanılmıştır.
- Elde edilen bazı tiyoeterlerin doymamış yapılarına katılma sağlamak için Br_2 , I_2 kullanılmıştır.

- Bazı tiyoeterlerin sülfoksit veya sülfon yapılarına oksidasyonu için 3-klorperbenzoik asit (m-CPBA) kullanılmıştır.
- Elde edilen bazı tiyoeterlerden 3-kümüle yapı (mono-, bis-, tris- veya tetrakis- (tiyosüstitüe)-1,2,3-butatrien) elde etmek için potasyum-terciyer-butoksit kullanılmıştır.

2.5.1. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1)

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) başlangıç maddesinin eldesi için öncelikle trikloroetilen ve benzoil peroksit varlığında, geri soğutucu atında 1,1,3,3,4,4-heksaklorobuten bileşiği elde edildi [100]. Bu bileşiğin etil alkol ve sulu KOH varlığında dehidroklorlanması sonucunda 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) bileşiği elde edildi [100] (Deneyisel kısım Bölüm 4.2.1’de detaylı olarak anlatılmıştır).



(2.83)

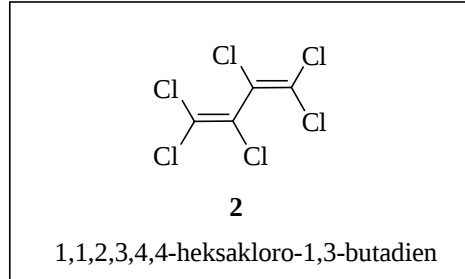
1 bileşiğinin Etanol/NaOH, DMF/Et₃N veya DMSO gibi ortamlarda pek çok tiyol ile (CH₃(CH₂)₆SH, HS-CH₂-CH(OH)-CH₂(OH), (C₄H₉-O)CH₂SH, CH₃-CH₂-CH₂-SH, sikloheksilmerkaptan, etantiyol v.b.) reaksiyonundan mono-, bis-, tris- veya tetrakis-tiyosüstitüe butadien, butenin ve 1,2,3-butatrien eldesi önceden bilinmektedir [9,10,13,100].

2.5.2. 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2)

(CAS No: 87-68-3; Cl₂C=CClCCl=CCl₂; 260.76 g/mol, 1.665 g/mL: 25 °C, sıvı, renksiz, suda çözünmez, etanol ve dietil eter de çözünür). Çözücü olarak kullanılabilen 2 bileşiği kanserojen etkiye sahiptir.

Heksakloro-1,3-Butadien doğal kauçuk, sentetik kauçuk ve diğer polimerler için çözücü olarak kullanılır. Isı transfer sıvısı, transformer likit, hidrolik sıvı olarak ve

hidrokarbonların uzaklaştırılmasında yıkama işleminde kullanılır. Doğal kaynaklarda bulunmayan 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien **2** bileşiği başlıca klorlu çözücülerin ve türevlerinin üretiminde yan ürün olarak elde edilir.



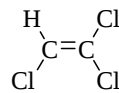
(2.84)

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

Ayrıca Schmidt ve diğ.'nin [6] yaptıkları çalışmadan (2009 yılı) heksakloro-1,3-butadien'den yola çıkarak elde edilen tetrakis-[4-(dimetil-amino)piridinyum]-substitüe-2,3-diklorbuta-1,3-dien bileşiğinin başlangıç maddesi olarak kullanımı ile 3-kümülenlerin, sülfanil sübsitüe buta-1,3-dienlerin eldesi bilinmektedir [6] (bakınız Bölüm 2.4.3).

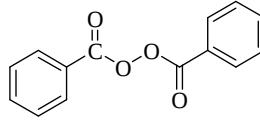
2.5.3. Trikloroetilen

CAS No: 79-01-6; Cl(H)C=CCl_2 ; 131,39 g/mol, 1.46 g/ml (20°C, sıvı) renksiz, endüstriyel bir çözücüdür. Anestezik özelliğe sahiptir.



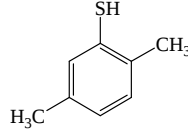
2.5.4. Benzoilperoksit

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



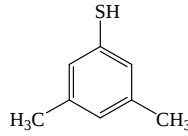
2.5.5. 2,5-dimetilbenzentiylol

CAS No: 4001-61-0, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SH}$, 138.23 g/mol, 1.02g/ml (25°C, sıvı), renksiz



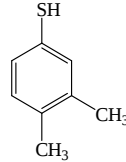
2.5.6. 3,5-dimetilbenzentiylol

CAS No: 38360-81-5, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SH}$, 138.23 g/mol, 1.015 g/ml (25 °C, sıvı), renksiz



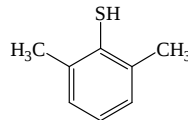
2.5.7. 3,4-dimetilbenzentiylol

CAS No: 18800-53-8, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SH}$, 138.23 g/mol, 1.027 g/ml (25 °C, sıvı)



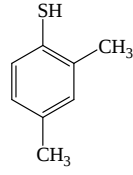
2.5.8. 2,6-dimetilbenzentiylol

CAS No: 118-72-9, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SH}$, 138.23 g/mol, renksiz, keskin kokulu, suda çözünürlüğü az, yağda çözünen



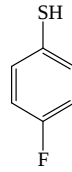
2.5.9. 2,4-dimetilbenzentiylol

CAS No: 13616-82-5, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SH}$, 138.23 g/mol, 1.022 g/ml (25 °C, sıvı)



2.5.10. p-Flortiyofenol

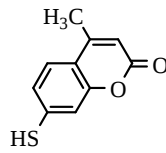
CAS No: 371-42-6, $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SH}$, 128.17 g/mol, 1.203 g/ml (25 °C, sıvı)



2.5.11. 7-merkaptto-4-metil-kumarin

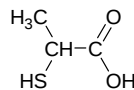
CAS No: 137215-27-1, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$, 192.23 g/mol, açık sarı renkli.

Antivitamin K olarak bilinen kumarin türevleri bazı bitkilerde bulunmaktadır [106]. Yoncanın tipik kokusu kumarinden kaynaklanmaktadır. Kumarin ağız yoluyla insan ve hayvanlara verildiğinde kandaki protrombin miktarını düşürür ve bu da kan sistemindeki pıhtılaşma mekanizması zincirinin kopmasına yol açar. Kumarin; çilek, ahududu, kayısı ve vişnede de az miktarda bulunur. Kumarinin gıdalarda antioksidan olarak kullanılması birçok ülkede yasaklanmıştır [106].



2.5.12. Tiyolaktik asit (2-merkaptto-propiyonik asit)

CAS No: 79-42-5, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{COOH}$, 106.14 g/mol, 1.196 g/ml (25 °C).



2.5.13. 1-Heptantiyol

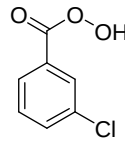
CAS No: 1639-09-4, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{SH}$, 132.27 g/mol, 0.844 g/ml (25 °C), yanıcı (flammable), parlama noktası: 41°C, $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH})$

2.5.14. 3-Klorperbenzoik asit

CAS No: 937-14-4, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$, 172.57 g/mol, erime noktası: 69-71 °C.

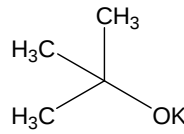
3-klorperbenzoik asit kuvvetli bir yükseltgendir. Organik sentezlerde okside edici (oksidan) olarak yaygın kullanıma sahiptir. Aldehit ve ketonların esterlere dönüşümünde, alkenlerin epoksitletmesinde, sülfidlerin sülfoksit ve sülfonlara oksidasyonunda kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında 3-klorperbenzoik asit bazı tiyoeterlerin (sülfidlerin) sülfoksit ve sülfonlara oksidasyonunda kullanılmıştır.



2.5.15. Potasyum-tertiyerButoksit

CAS No: 865-47-4; $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$, 112.21 g/mol, erime noktası: 256-258 °C (bozunma), katı.



Potasyum-tertiyerButoksit kuvvetli bir bazdır ancak bir amid bazından kuvvetli olmasada potasyum hidroksitten daha kuvvetli bir bazdır. Dehidrohalojenasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında Potasyum-tertiyerButoksit 3-kümüle (1,2,3-butatrien) eldesinde kullanılmıştır.

2.5.16. Brom (Br_2)

CAS No: 7726-95-6, Br_2 , 159.81 g/mol, kaynama noktası: 58.8 °C, erime noktası: -7.2°C, güçlü bir yükseltgendir.

Bu tez çalışmasında brom (Br_2) üçlü bağa ($\text{C}\equiv\text{C}$) ve 1,2,3-butatrien ($\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$) bağına katılma reaksiyonlarında kullanılmıştır.

2.5.17. İyot (I_2)

CAS No: 7553-56-2, I_2 , 253.81 g/mol, kaynama noktası: 184 °C, erime noktası: 113°C. İyot başlıca tıpta, fotoğrafçılıkta ve boya imalatında kullanılır. İyot, kloroform, karbon tetraklorür ve karbon disülfürde kolaylıkla çözünüp mor çözeltiler oluşturur.

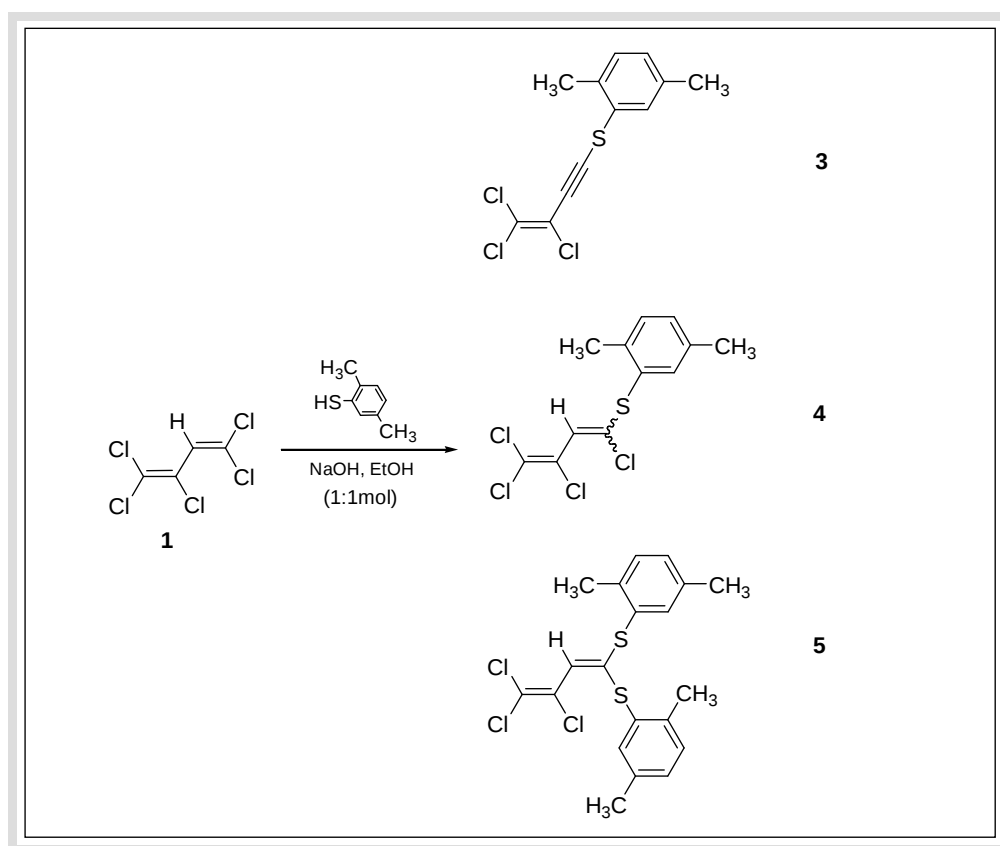
Bu tez çalışmasında iyot (I_2) 1,2,3-butatrien ($\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$) yapısına katılma reaksiyonunda kullanılmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. 2H-1,1,3,4,4-PENTAKLORO-1,3-BUTADİEN’İN TİYOLLER İLE REAKSİYONU

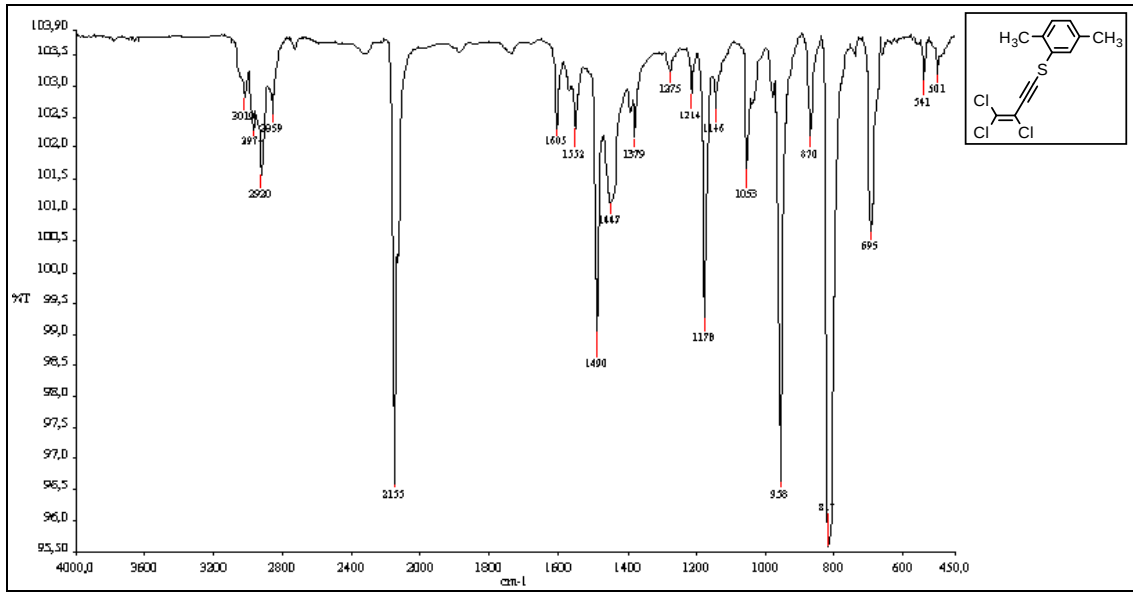
3.1.1 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) ile 2,5-Dimetilbenzentiylol’ün Reaksiyonu

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (1) ile 2,5-Dimetilbenzentiylol’ün molce 1:1 oranında, etanol ve sodyum hidroksit ortamında, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,1,2-Trikloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (3), 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (4) ve 1,1,2-Trikloro-4,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (5) bileşikleri elde edildi.



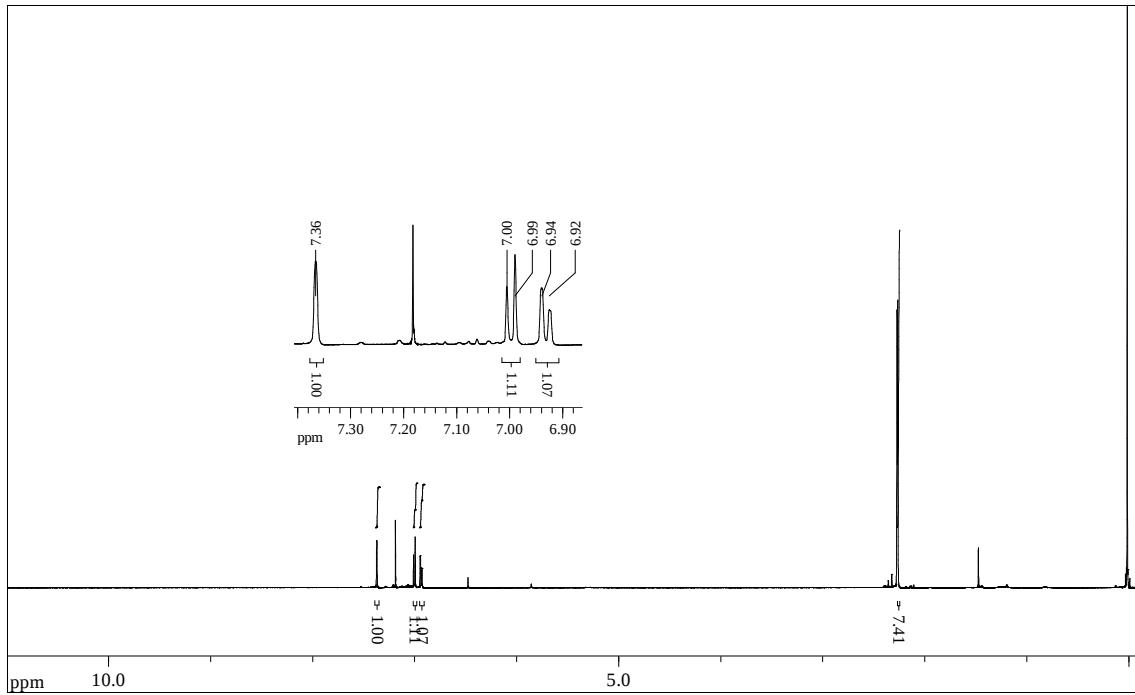
(3.1)

3 bileşiğinin FTIR spektrumunda karakteristik $\text{C}\equiv\text{C}$ absorpsiyon bandı 2155 cm^{-1} de gözlemlendi (Şekil 3.1).



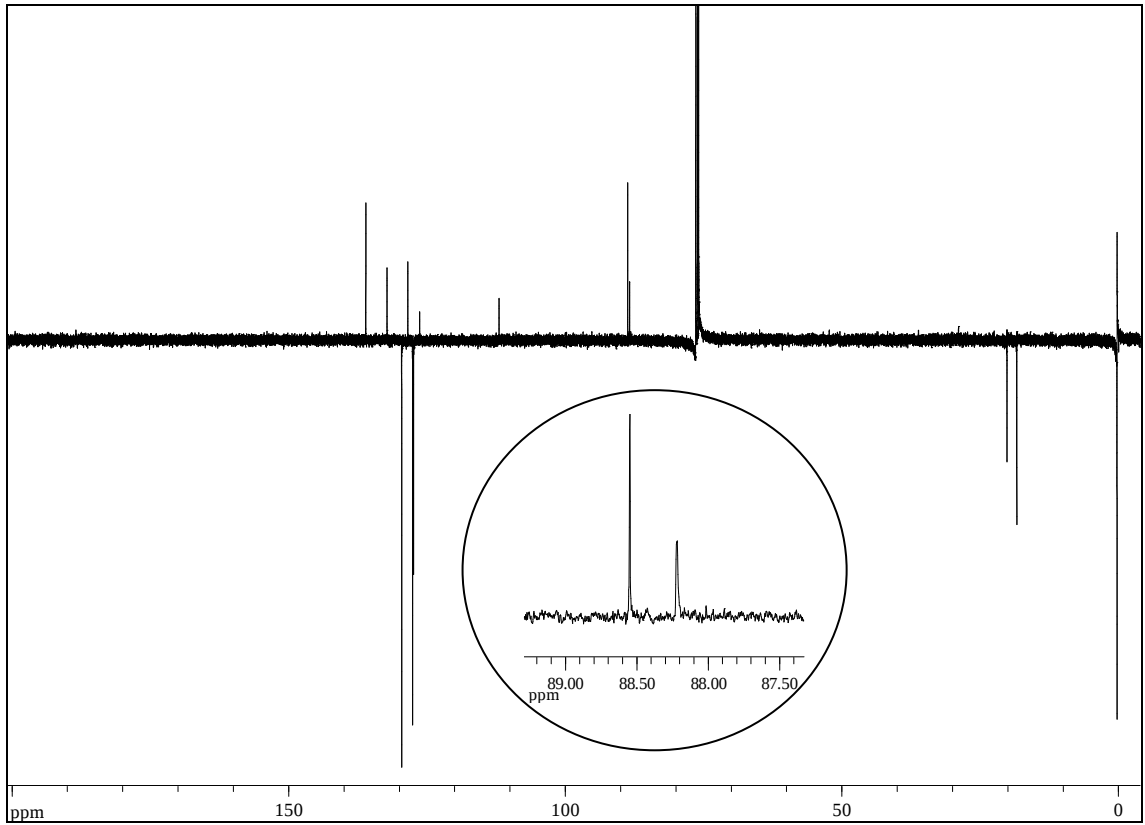
Şekil 3.1: **3** bileşiğinin FTIR spektrumu

3 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.25$ ve 2.26 ppm, aromatik halkaya ait protonlar ise $\delta = 6.93$ (d), 7.00 (d), 7.36 (s) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.2).



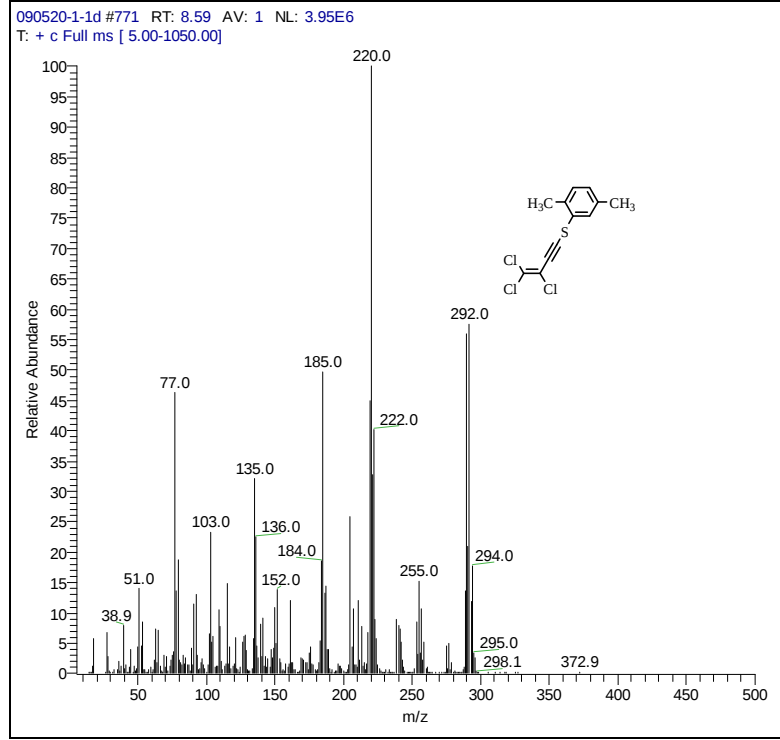
Şekil 3.2: **3** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

3 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 18.15, 19.92$ ppm (negatif bölgede), aromatik halkaya ait CH_{arom} karbonları $\delta = 127.33, 127.51, 129.49$ ppm (negatif bölgede), $\text{C}\equiv\text{C}$ bağına ait karbonlar $\delta = 88.23$ ve 88.55 ppm (pozitif bölgede), butenin yapısına ait ($\text{C}=\text{C}$) ve aromatik halkaya ait C_{arom} karbonları ise $\delta = 111.87, 126.25, 128.37, 132.13, 135.98$ ppm (pozitif bölgede) olarak gözlemlendi (Şekil 3.3).

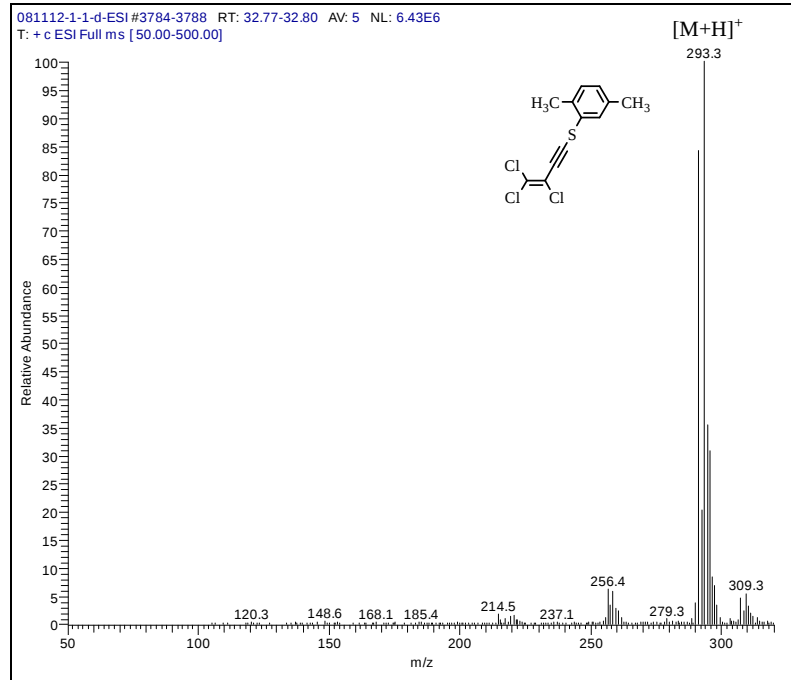


Şekil 3.3: **3** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

3 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{S}$, $291.63 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 292.0$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.4). ESI(+)-MS spektrumunda ise protonlanmış moleküler iyon piki (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+ = 293.3$ olarak görüldü (Şekil 3.5). Her iki spektrum birbirleri ile ve bileşiğin mol ağırlığı ile uyumlu sonuç vermektedir.

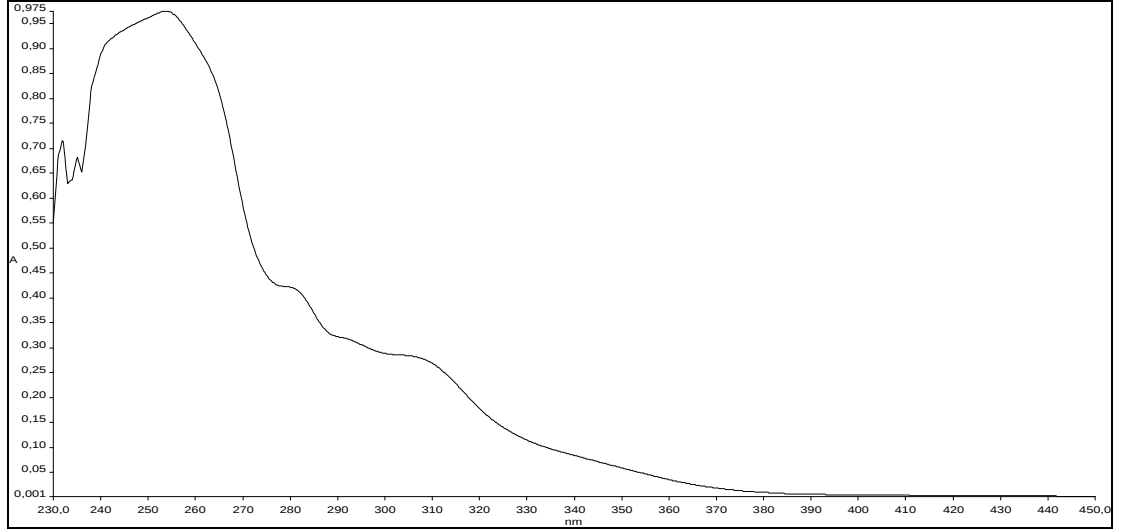


Şekil 3.4: 3 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu



Şekil 3.5: 3 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

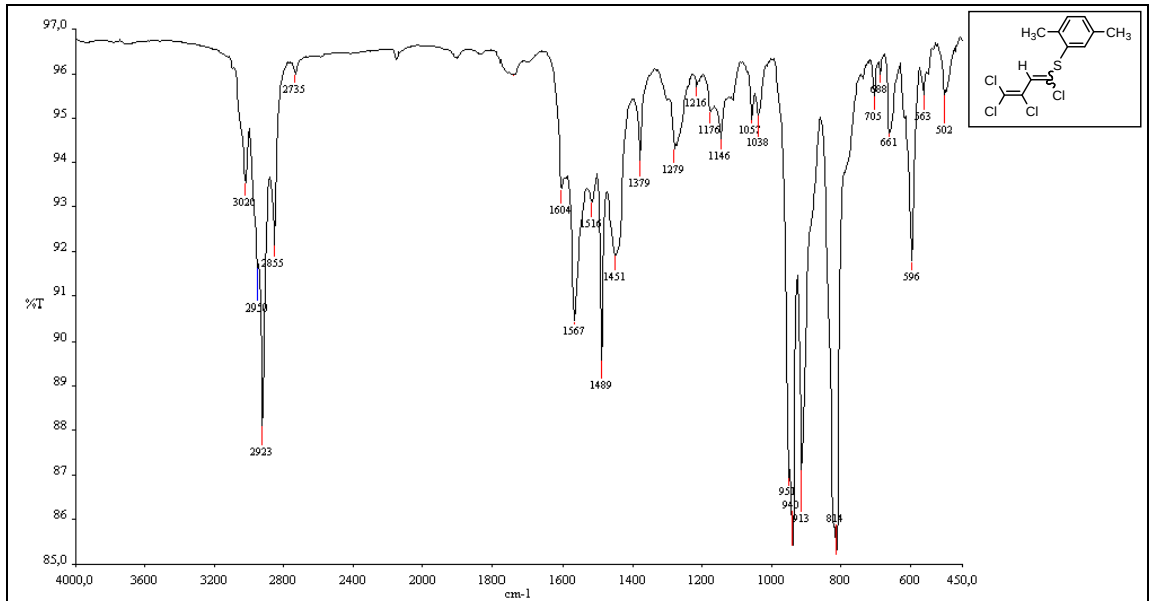
3 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\max} = 254$ nm ve molar soğurma $\epsilon_{\max} = 28436$ olarak görüldü (Şekil 3.6).



Şekil 3.6: **3** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

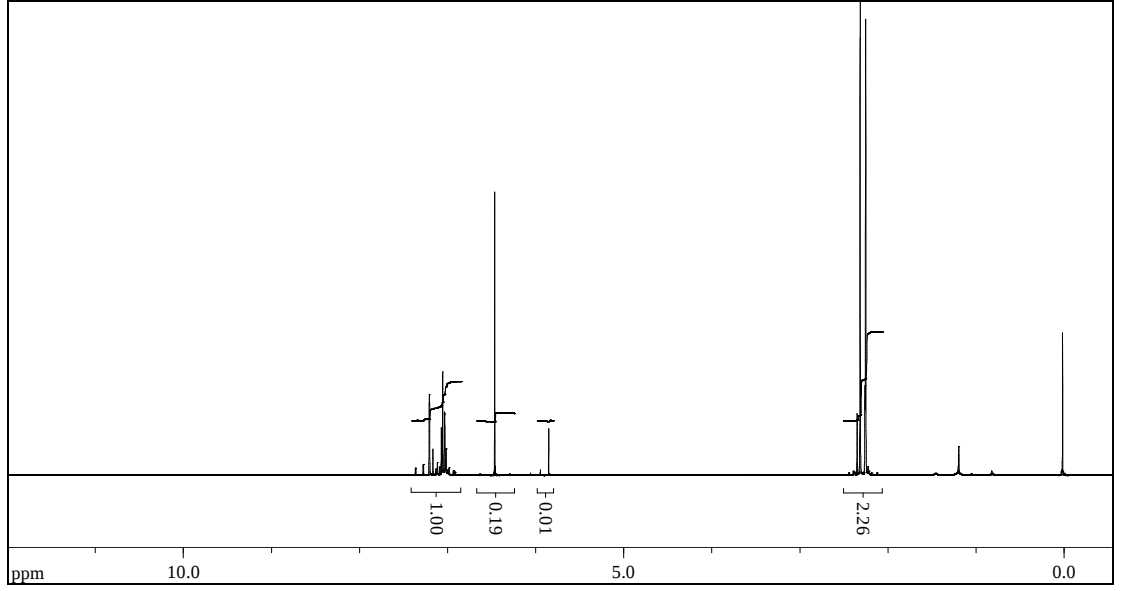
3 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

4 bileşiğinin FTIR spektrumunda $\text{C}=\text{C}$ absorpsiyon bandı 1567 ve 1604 cm^{-1} de gözlemlendi (Şekil 3.7).



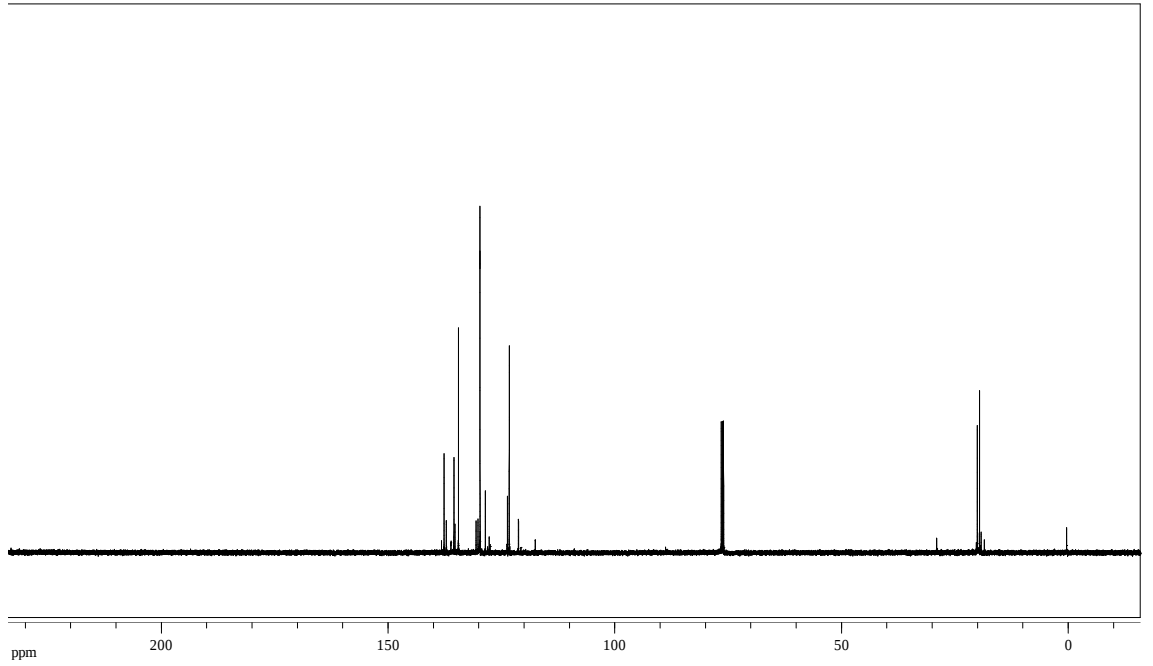
Şekil 3.7: **4** bileşiğinin FTIR spektrumu

4 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.24, 2.30$ ppm, aromatik halka protonları $\delta = 7.02$ (d), 7.06 (d), 7.20 (s) ppm, butadien yapısına ait ($>\text{C}=\text{CH}$) protonu $\delta = 6.46$ (s) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.8).



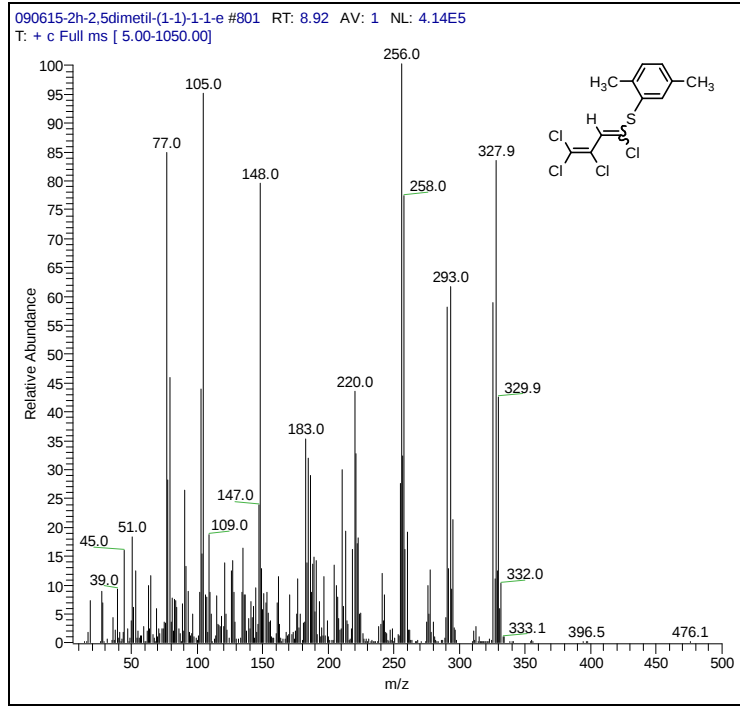
Şekil 3.8: **4** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

4 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda aromatik gruba ve butadien yapısına ait karbonlar $\delta = 120\text{-}140$ ppm ve $-\text{CH}_3$ karbonları $\delta = 19.20$ ve 19.71 ppm olarak görüldü (Şekil 3.9).



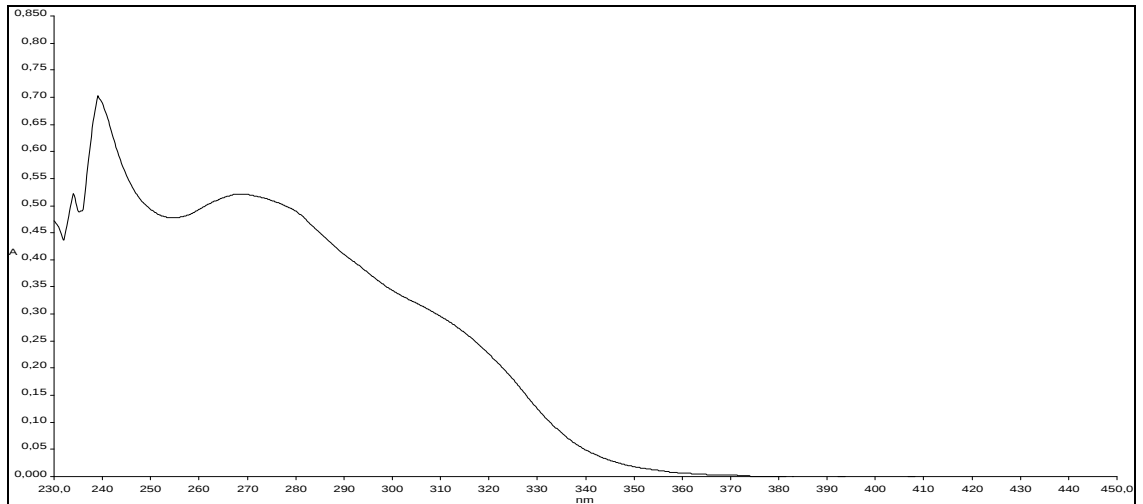
Şekil 3.9: **4** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

4 ($C_{12}H_{10}Cl_4S$, $328.09 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 327.9$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.10).



Şekil 3.10: **4** bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu

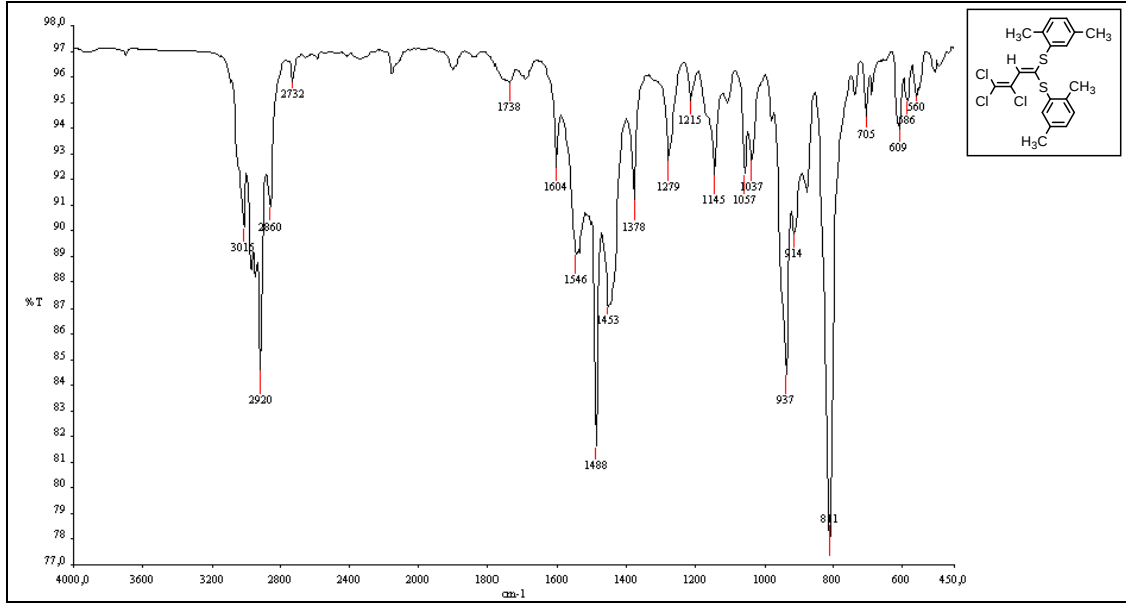
4 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları (λ , nm) ve molar soğurma (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) değerleri λ (ϵ) = 239 (21022) ve 268 (15934) olarak gözlemlendi (Şekil 3.11).



Şekil 3.11: **4** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: $CHCl_3$)

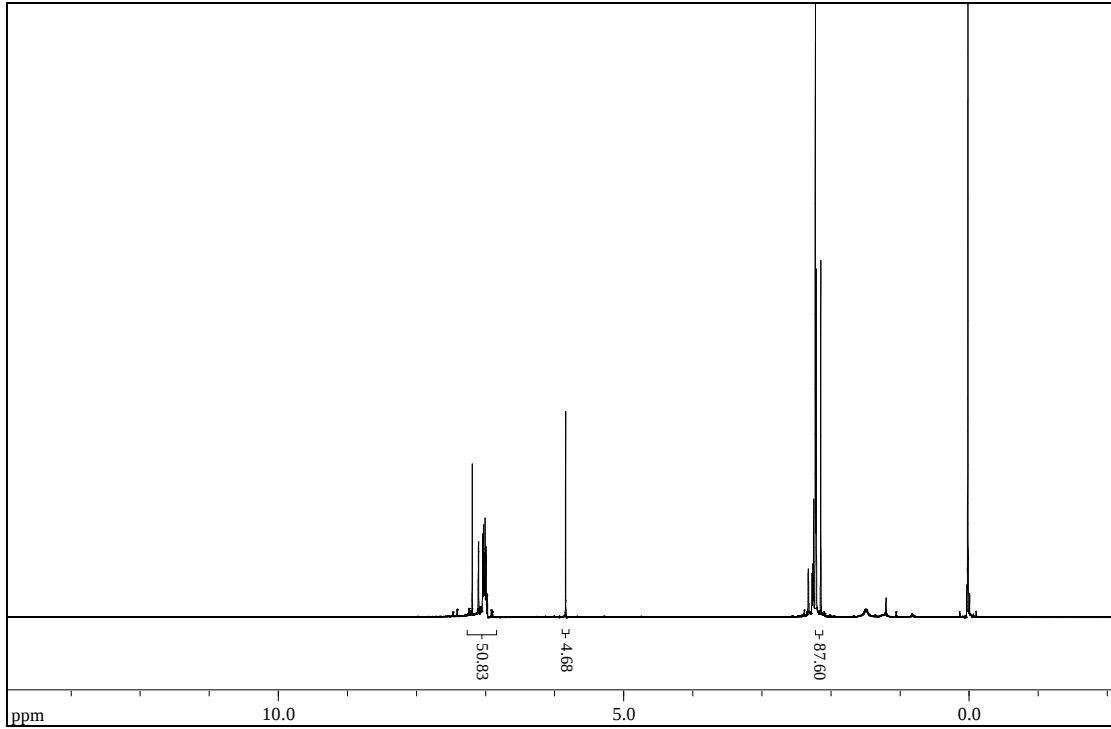
4 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

5 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1604, 1546 cm^{-1} (C=C), 3015 (C-H_{arom}) absorbsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.12).



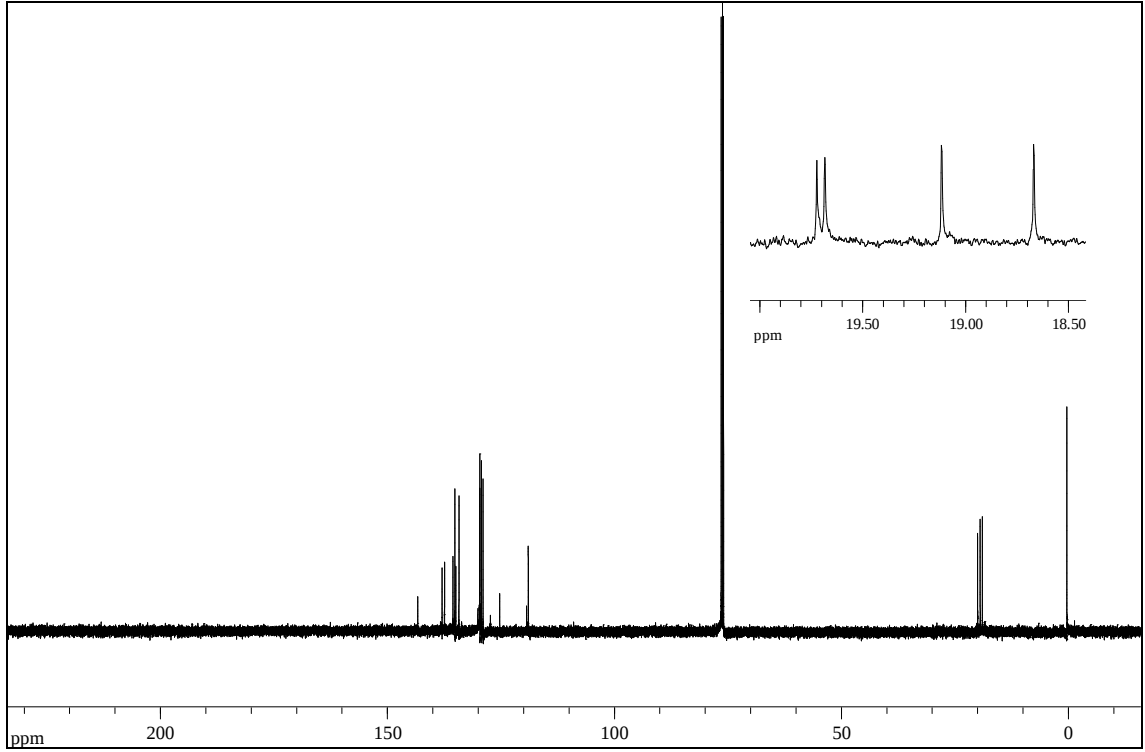
Şekil 3.12: 5 bileşiğinin FTIR spektrumu

5 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda metil grubu protonları $\delta = 2.13$ (CH_3), 2.20 (CH_3), 2.21 (2CH_3) ppm, aromatik halka protonları $\delta = 7.09$ (s), 6.94-7.04 (m) ppm ve butadien yapısına ait ($>\text{C}=\text{CH}$) protonu $\delta = 5.83$ (s) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.13).



Şekil 3.13: 5 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

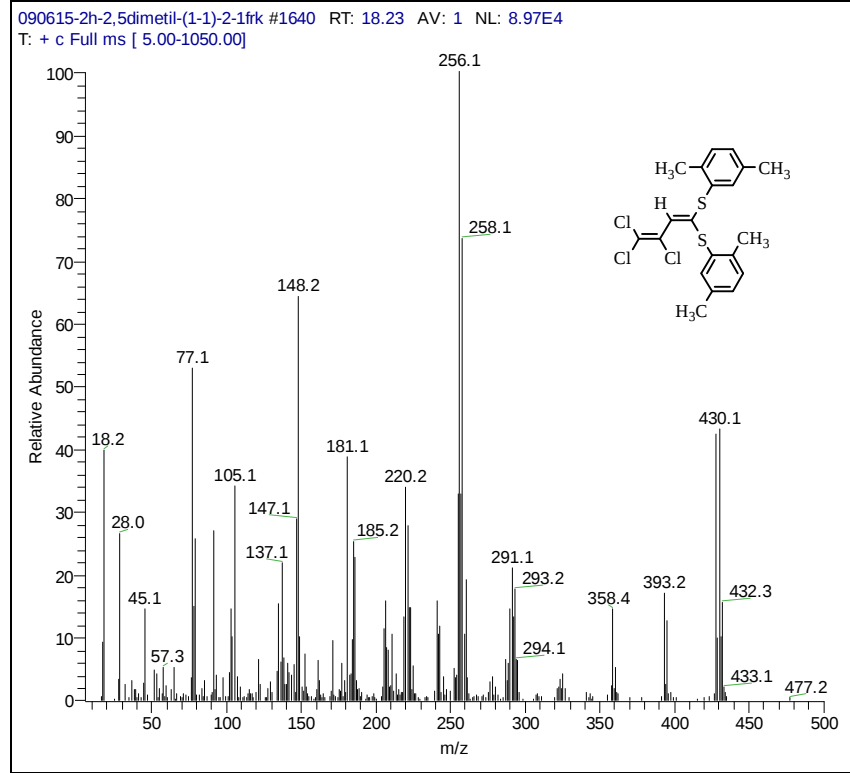
5 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 18.67, 19.12, 19.68, 19.72$ ppm, aromatik halkaya ait CH_{arom} karbonları $\delta = 128.74, 129.09, 129.47, 129.49, 134.08, 134.96$ ppm, butadien yapısına ait CH_{butad} karbonu $\delta = 118.76$ ppm, butadien yapısına ait C_{butad} karbonları ve aromatik halkaya ait C_{arom} karbonları $\delta = 119.17, 125.06, 129.21, 134.75, 135.41, 137.27, 137.81, 143.15$ ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.14).



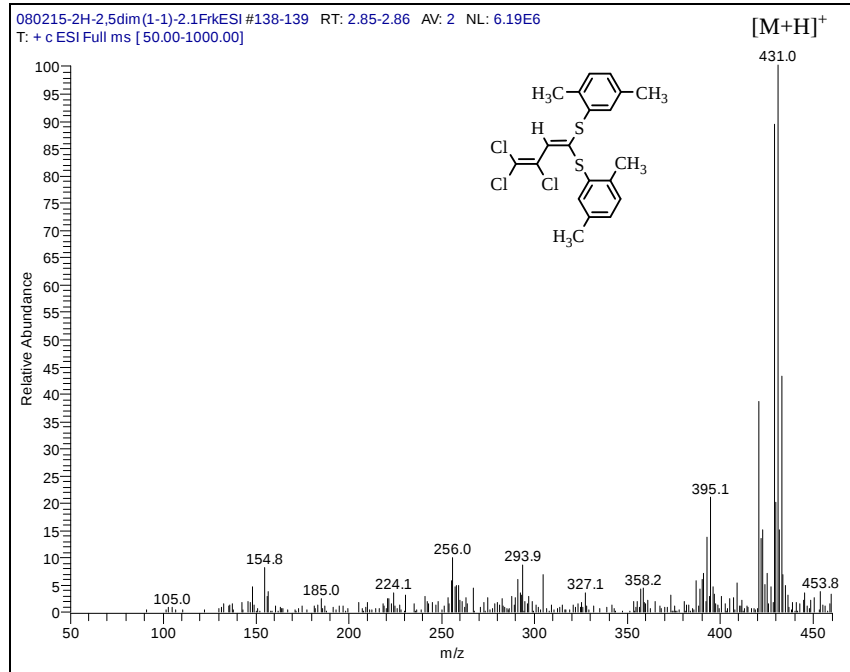
Şekil 3.14: 5 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

5 ($\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{S}_2$, $429.86 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 430.1$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.15).

5 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumunda protonlanmış moleküler iyon piki (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+ = 431.0$ olarak görüldü (Şekil 3.16). Bu değer GC-MS (EI) spektrumu ve bileşiğin mol ağırlığı ile uyumludur.

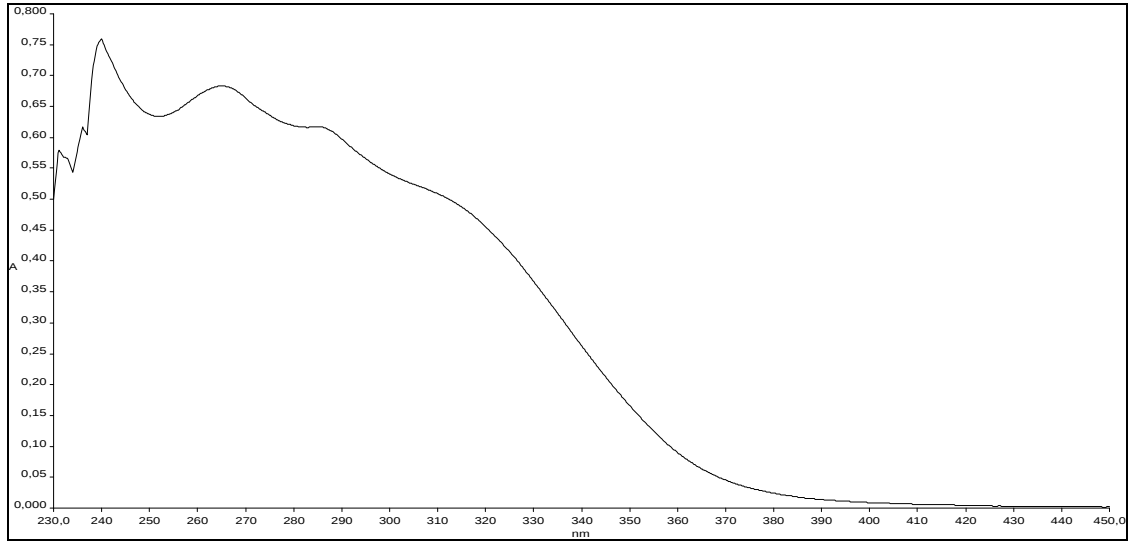


Şekil 3.15: 5 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu



Şekil 3.16: 5 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

5 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları (λ , nm) ve molar soğurma (ϵ , mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) değerleri λ (ϵ) = 240 (32709) ve 266 (29348) olarak gözlemlendi (Şekil 3.17).

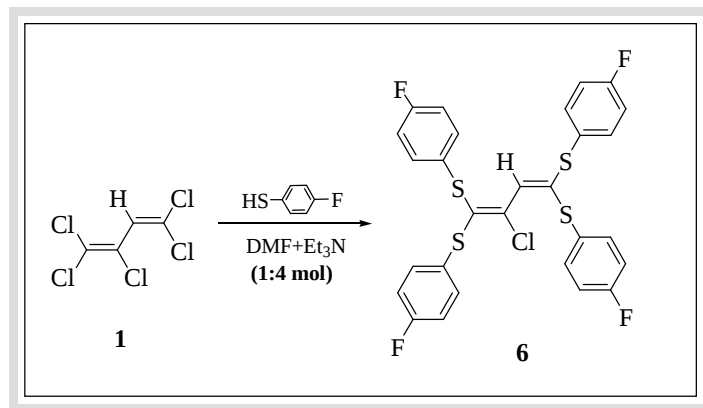


Şekil 3.17: 5 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl₃)

5 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

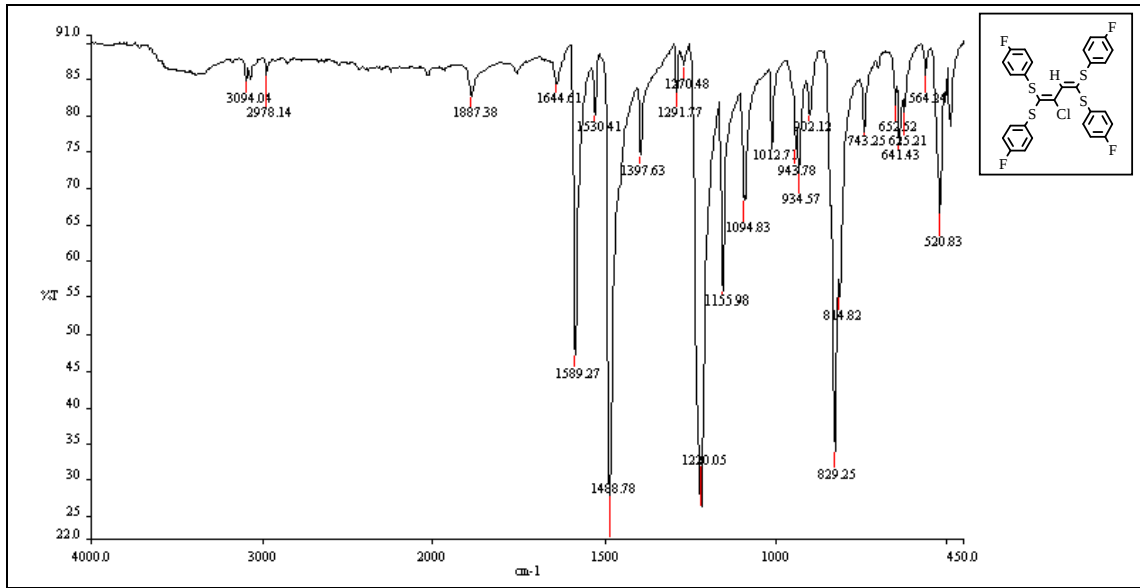
3.1.2. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) ile p-Flortiyofenol'ün Reaksiyonu

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (1) ile p-Flortiyofenol'ün molce 1:4 oranında, dimetilformamid (DMF) ve trietilamin (Et₃N) ortamında, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonundan 1,1,4,4-tetrakis(p-florfeniltiyo)-2-klor-1,3-butadien bileşiği (6) elde edildi.



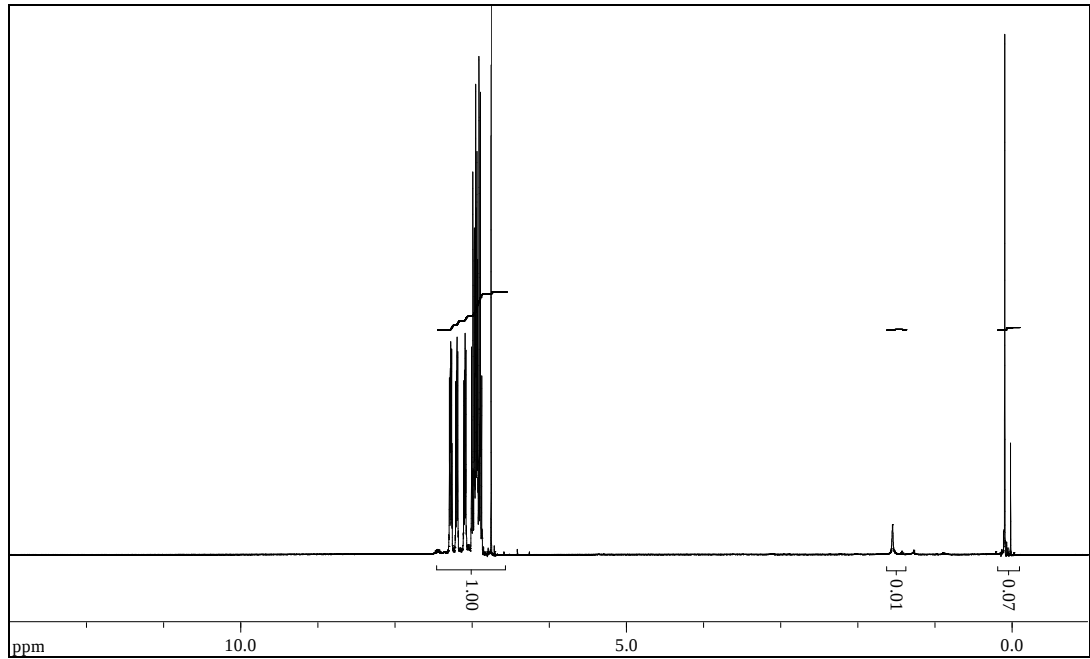
(3.2)

6 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1589.27 ve 1488.78 cm^{-1} de C=C absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.18).



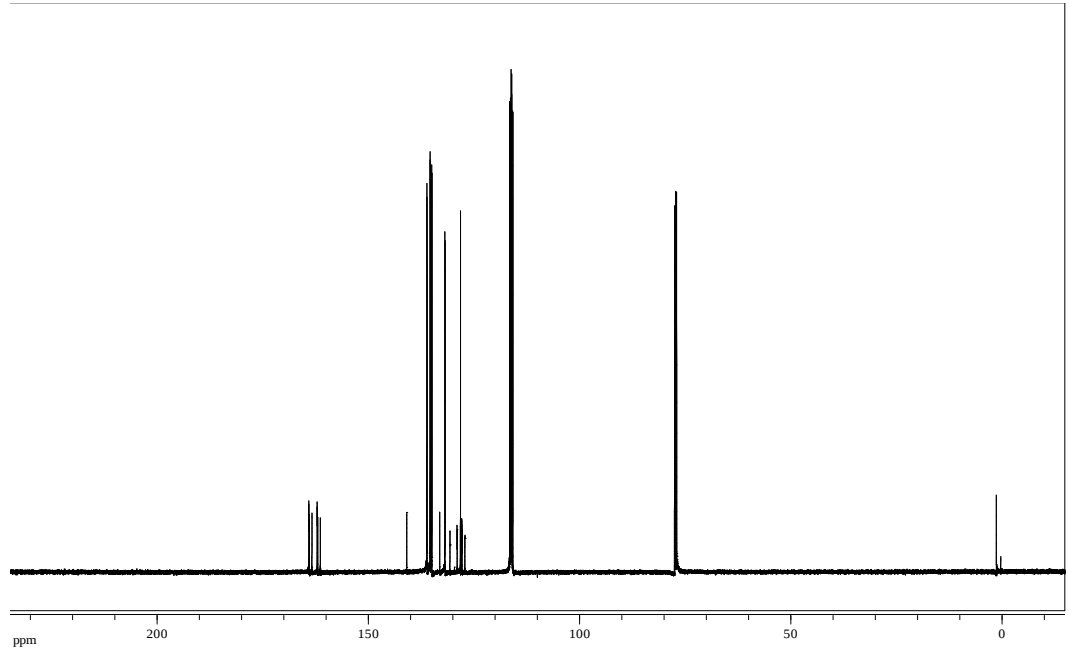
Şekil 3.18: **6** bileşiğinin FTIR spektrumu

6 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda butadien yapısına ait ($>\text{C}=\text{CH}$) protonu $\delta = 6.74$ (s) ppm ve aromatik halkaya ait protonlar $\delta = 6.84$ -7.02 (m), 7.06-7.12 (m), 7.16-7.22 (m), 7.24-7.30 (m) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.19).



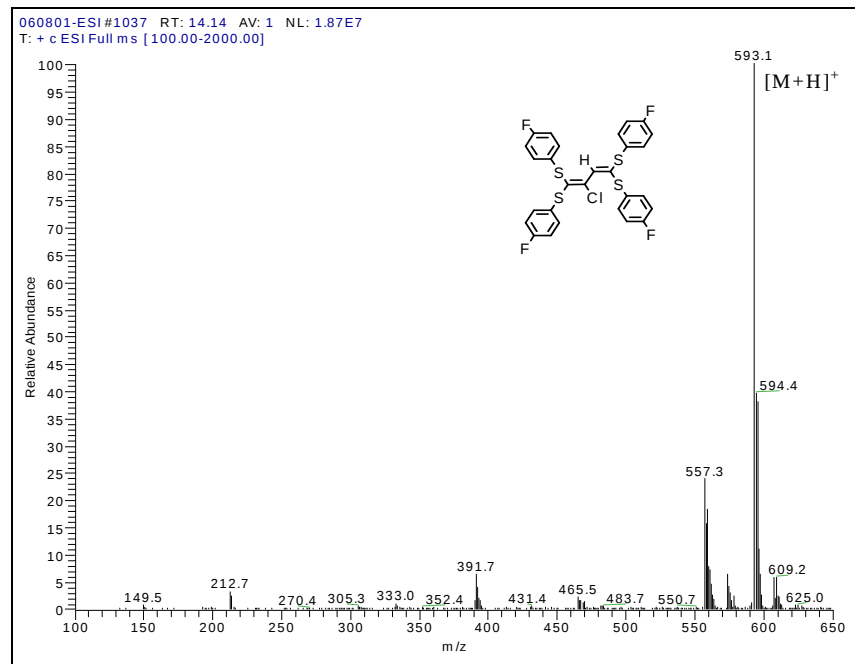
Şekil 3.19: **6** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

6 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda aromatik gruba ve butadien yapısına ait karbonlar $\delta = 115.59\text{-}163.98$ ppm aralığında gözlemlendi (Şekil 3.20).



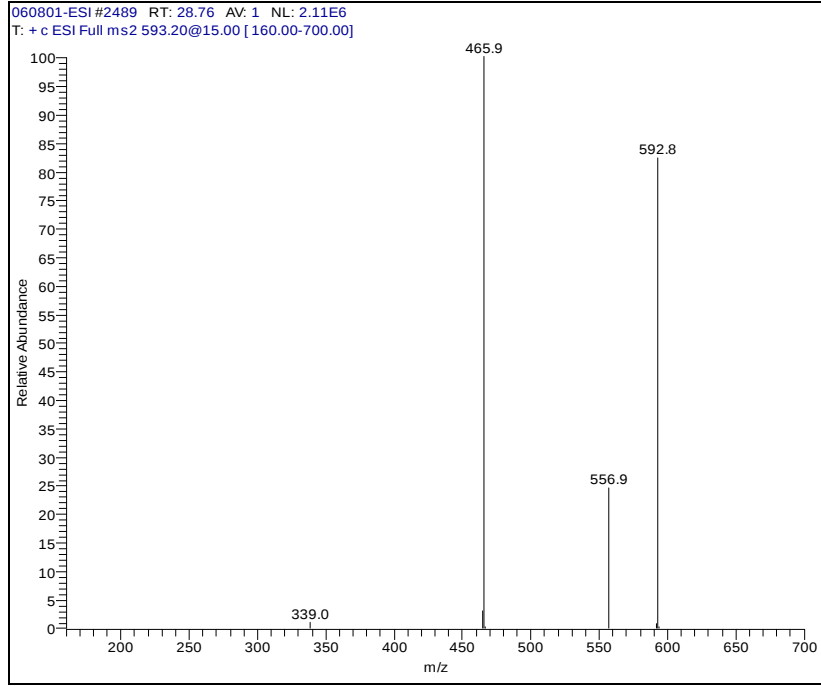
Şekil 3.20: **6** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

6 ($\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{S}_4\text{F}_4\text{Cl}$, $593.15 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumunda protonlanmış moleküler iyon piki (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+ = 593.1$ olarak görüldü (Şekil 3.21).



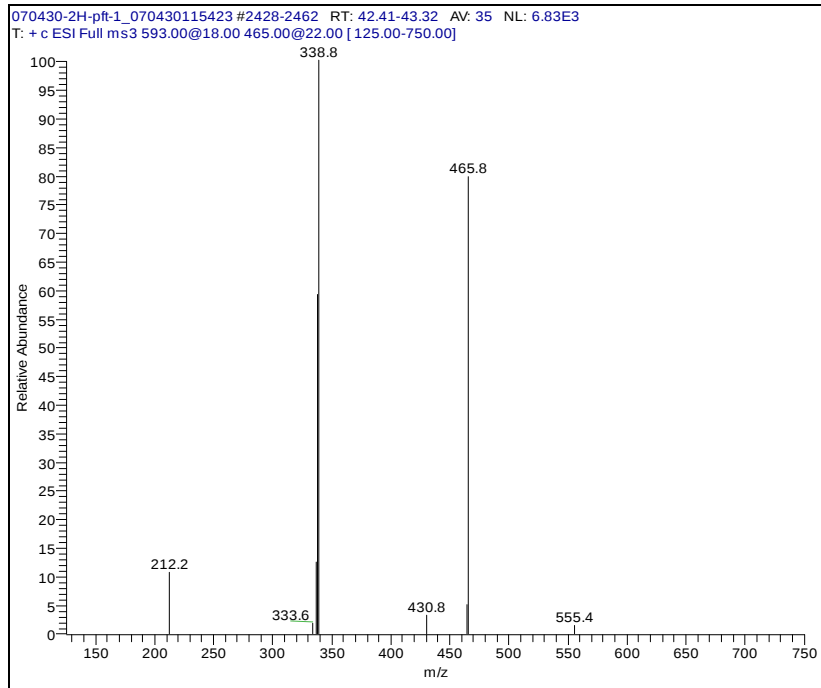
Şekil 3.21: **6** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

6 bileşiğinin $m/z = 593$ iyonuna ait ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu Şekil 3.22’de gösterilmektedir.



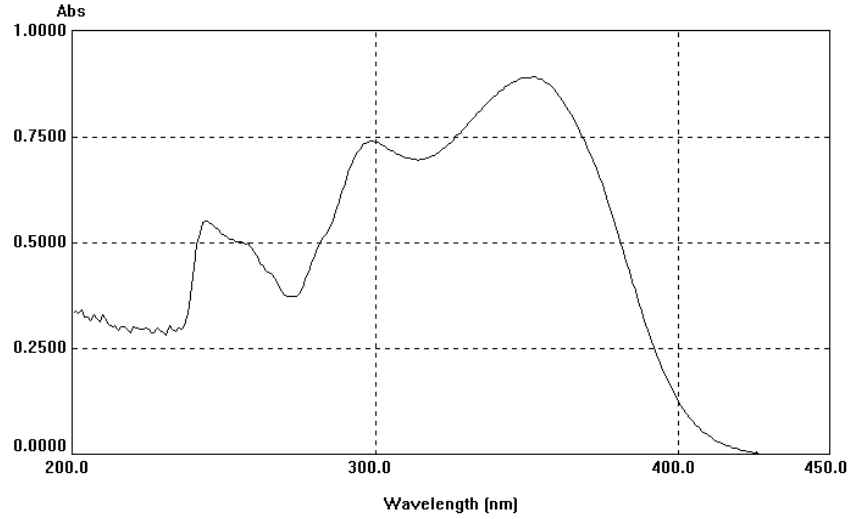
Şekil 3.22: **6** bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 593 iyonuna ait)

6 bileşiğinin $m/z = 465$ iyonuna ($593 \rightarrow 465$) ait ESI(+)-MS3 parçalanma spektrumu Şekil 3.23’de gösterilmektedir.



Şekil 3.23: **6** bileşiğinin ESI(+)-MS3 parçalanma spektrumu (m/z 465 iyonuna ait)

6 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları (λ , nm) ve molar soğurma (ϵ , mol⁻¹dm³cm⁻¹) değerleri λ (ϵ) = 352 (17636), 299 (14631), 244 (10874) olarak gözlemlendi (Şekil 3.24).

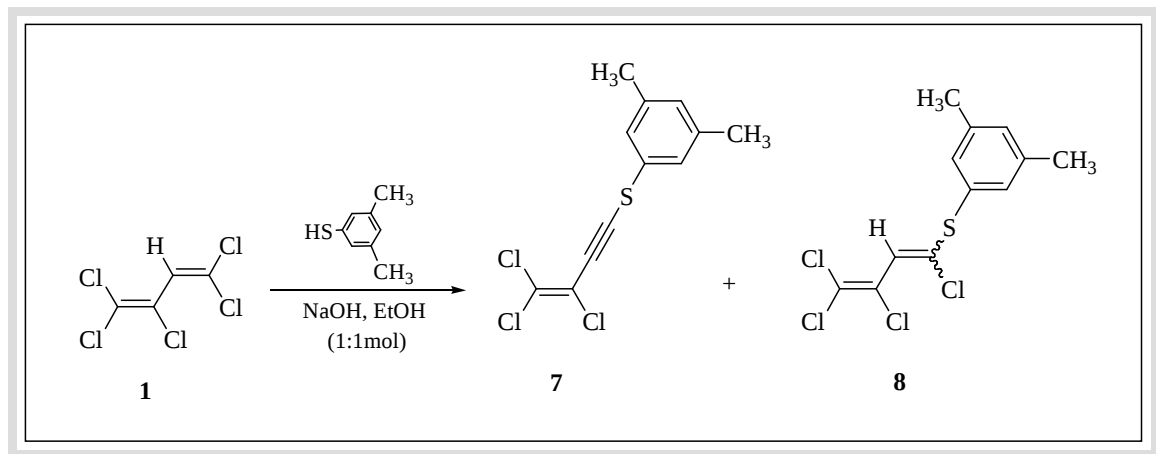


Şekil 3.24: 6 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl₃)

6 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

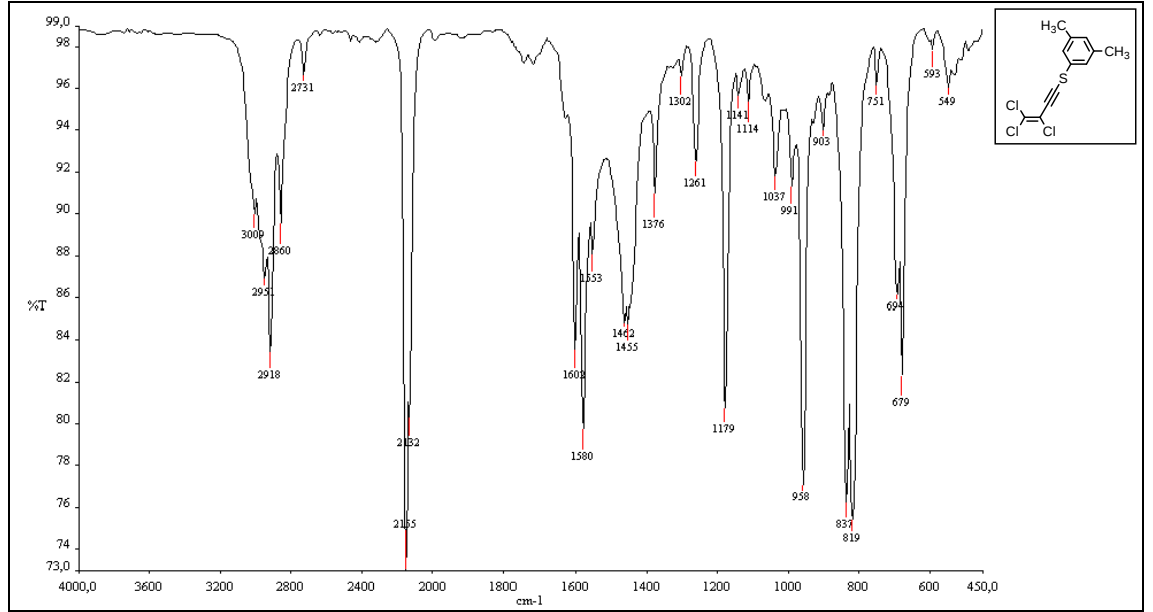
3.1.3. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) ile 3,5-Dimetilbenzentiyoil'ün Reaksiyonu (1/1 mol)

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (1) ile 3,5-Dimetilbenzentiyoil'ün molce 1:1 oranında, etanol ve sodyum hidroksit ortamında, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,1,2-Trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (7), 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (8) bileşikler elde edildi.



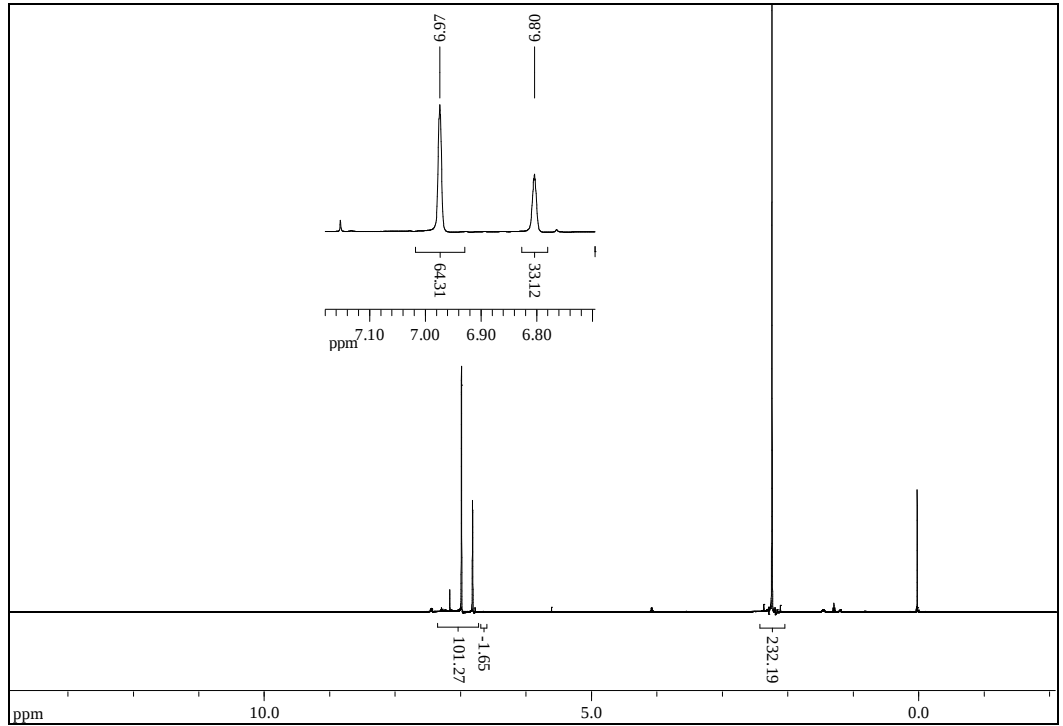
(3.3)

7 bileşiğinin FTIR analizinde karakteristik $C\equiv C$ absorpsiyon bandı 2155 cm^{-1} de gözlemlendi (Şekil 3.25).



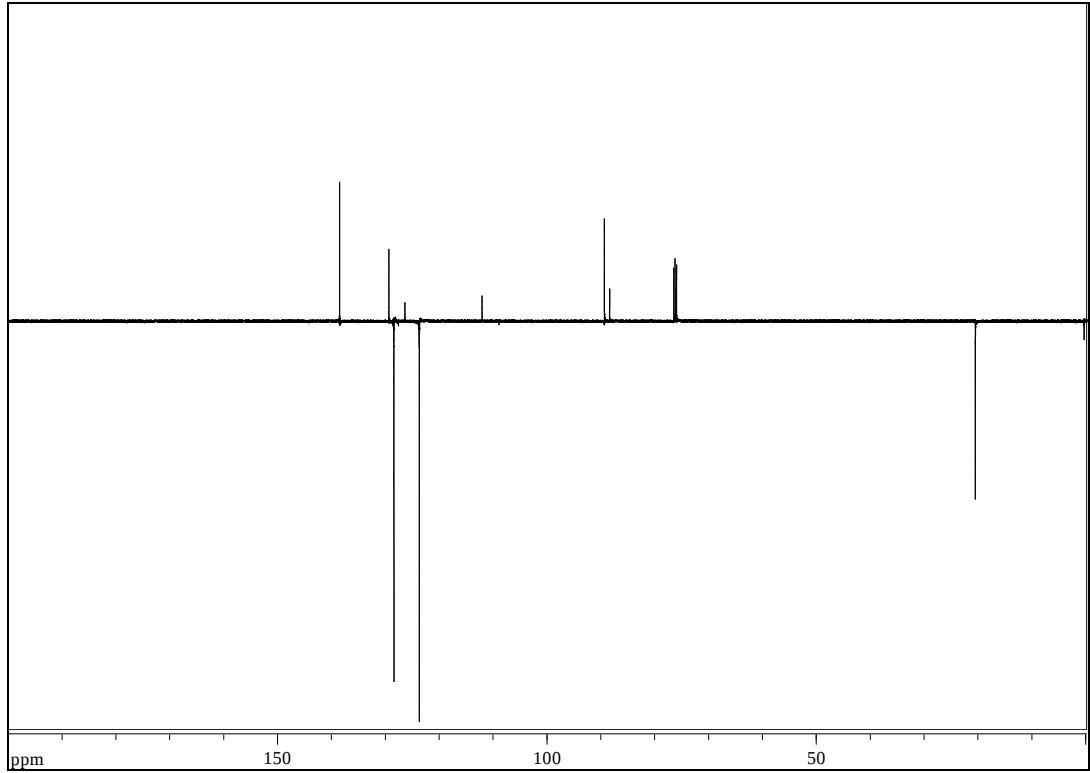
Şekil 3.25: 7 bileşiğinin FTIR spektrumu

7 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda simetrik metil grubu protonları $\delta = 2.22\text{ ppm}$, aromatik halka protonları $\delta = 6.80\text{ (s, H)}$, 6.97 (s, 2H) ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.26).



Şekil 3.26: 7 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

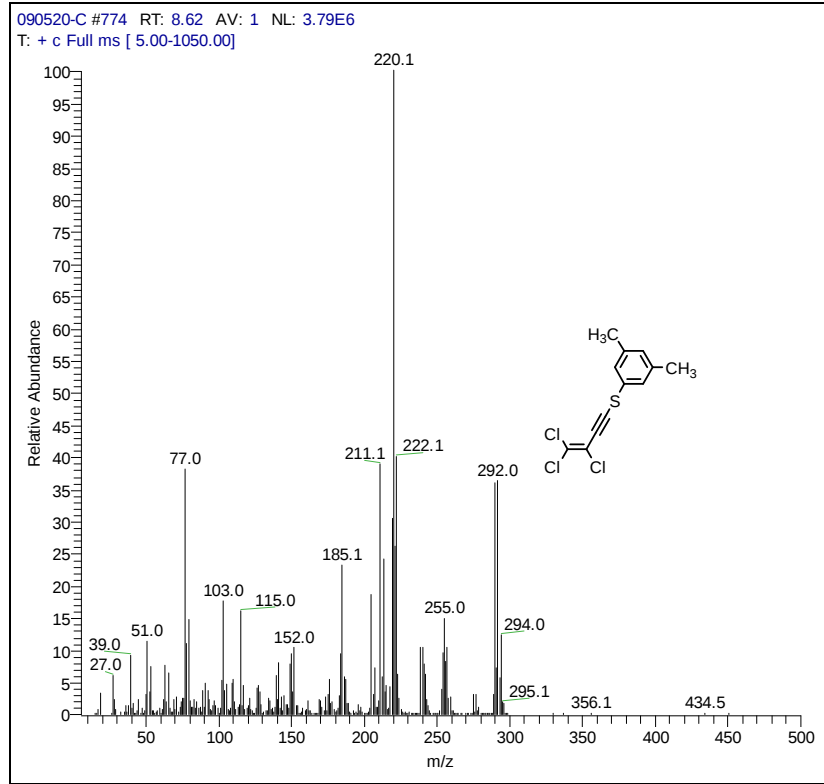
7 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda simetrik metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 20.20$ ppm (negatif bölgede), aromatik halkaya ait CH_{arom} karbonları $\delta = 123.54, 128.27$ ppm (negatif bölgede), $\text{C}\equiv\text{C}$ bağına ait karbonlar $\delta = 88.18, 89.14$ ppm (pozitif bölgede), butenin yapısına ait $\text{C}=\text{C}$ ve aromatik halkaya ait C_{arom} karbonları ise $\delta = 111.86, 126.23, 129.18, 138.35$ ppm (pozitif bölgede) olarak gözlemlendi (Şekil 3.27).



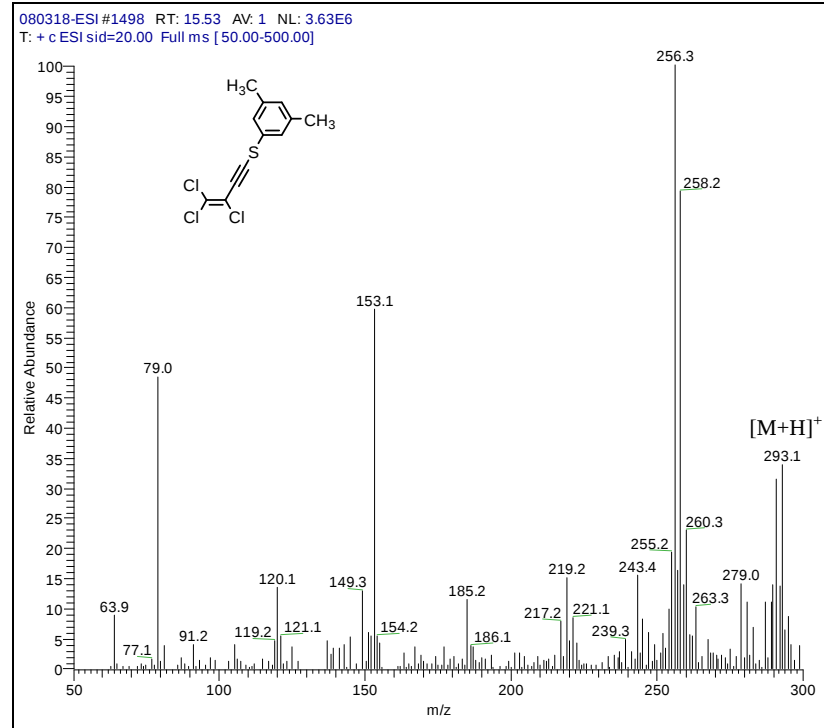
Şekil 3.27: 7 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

7 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{S}$, $291.63 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 292.0$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.28).

7 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumunda protonlanmış moleküler iyon piki $m/z = 293.1$ olarak görüldü (Şekil 3.29). Bu değer GC-MS (EI) spektrumu ve bileşiğin mol ağırlığı ile uyumludur.

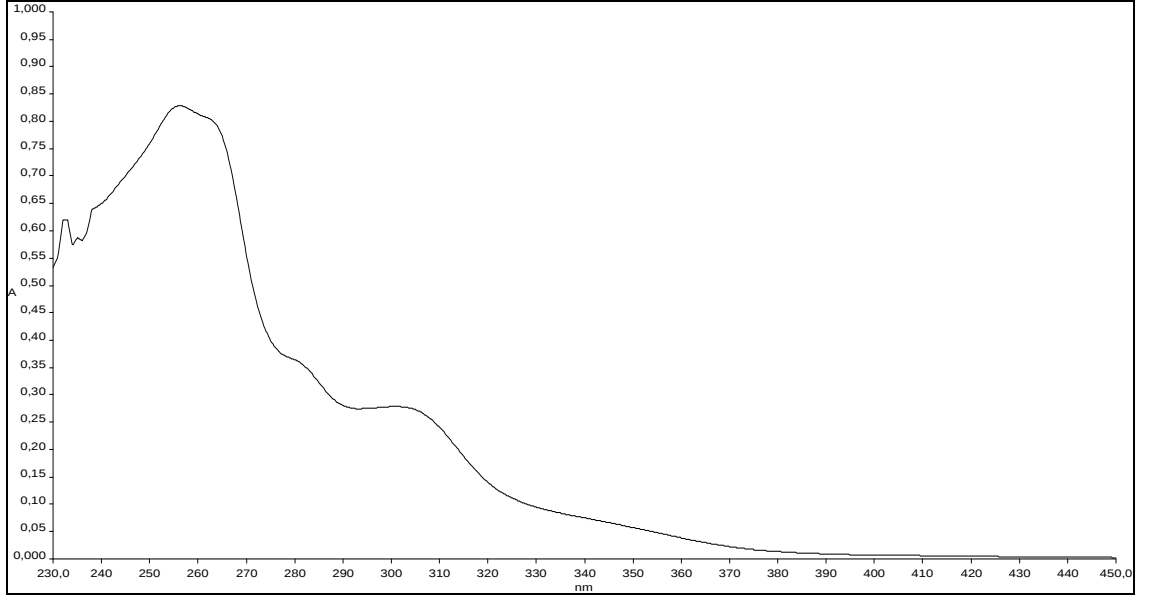


Şekil 3.28: 7 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu



Şekil 3.29: 7 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

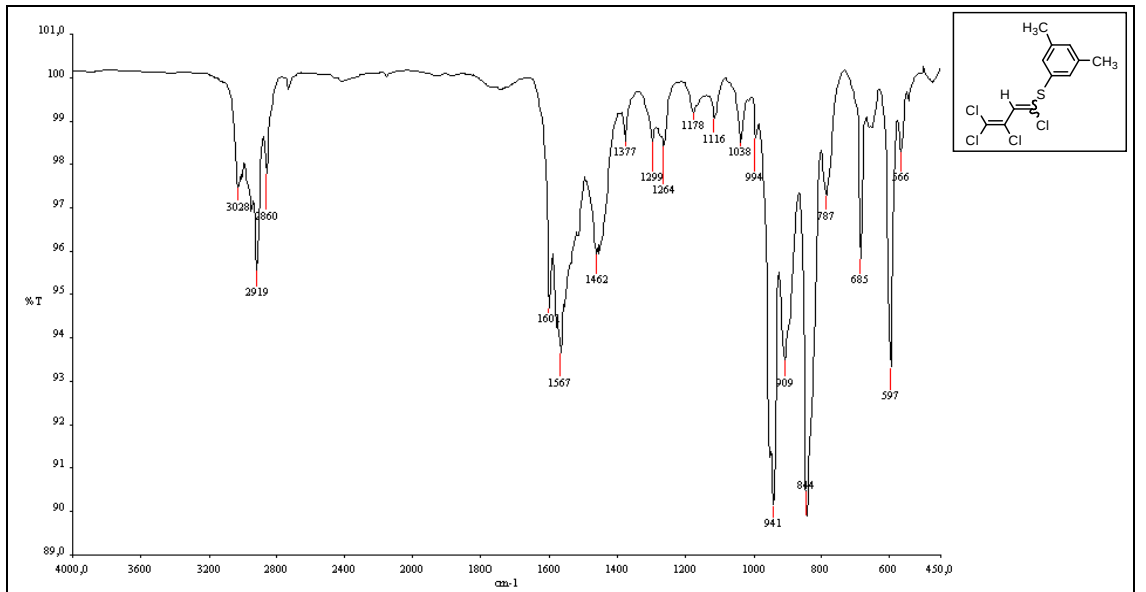
7 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\text{max}} = 256 \text{ nm}$, molar soğurma $\epsilon_{\text{max}} = 25448 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.30).



Şekil 3.30: 7 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

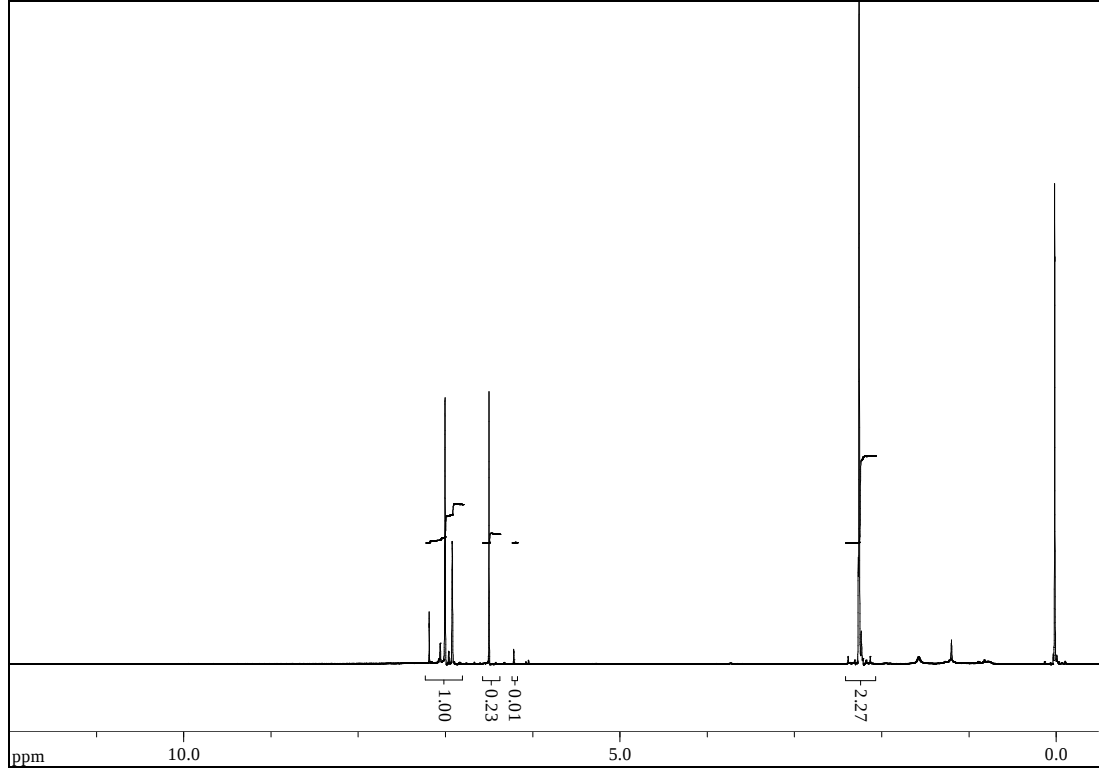
7 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

8 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1601 ve 1567 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 3028 cm^{-1} (C-H_{arom}) absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.31).



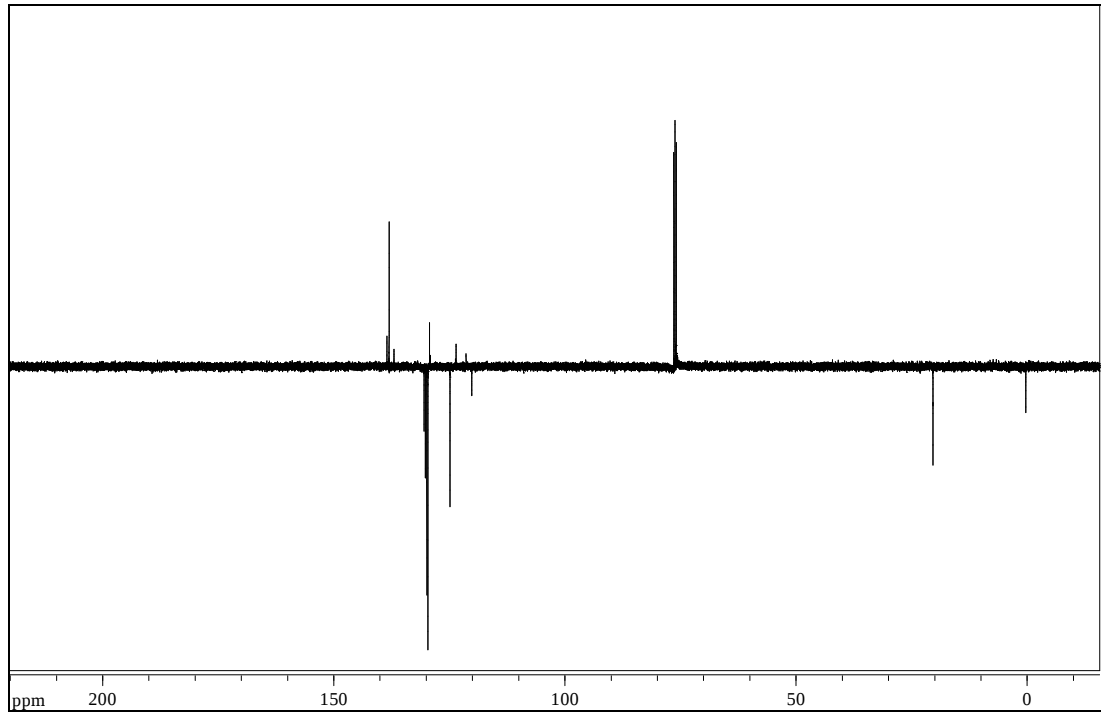
Şekil 3.31: 8 bileşiğinin FTIR spektrumu

8 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda simetrik metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.25$ (s) ppm, aromatik halka protonları $\delta = 6.91$ (s, H), 7.00 (s, 2H) ppm ve butadien yapısına ait ($>\text{C}=\text{CH}$) protonu $\delta = 6.49$ (s) ppm olarak gözlendi (Şekil 3.32).



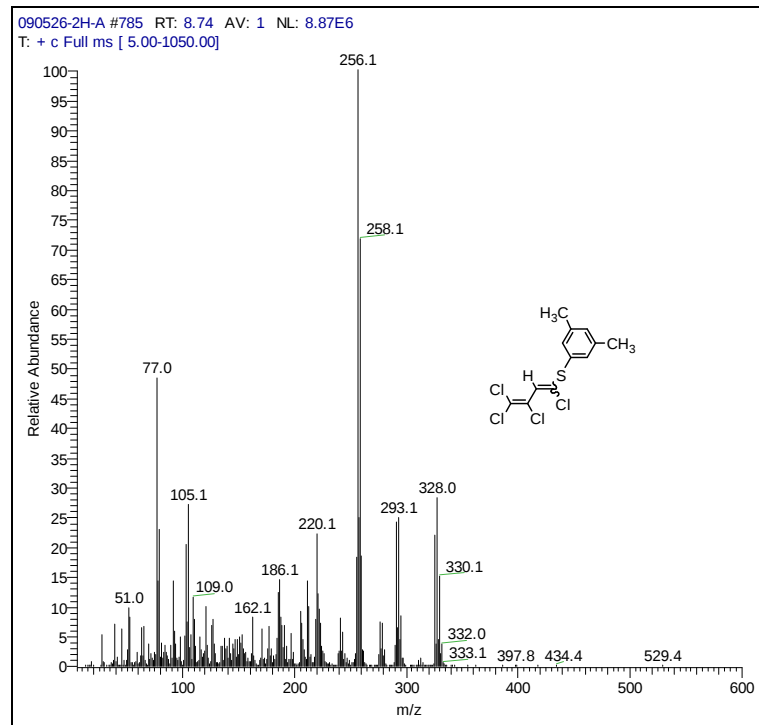
Şekil 3.32: **8** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

8 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda simetrik metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 20.14$ ppm (negatif bölgede), aromatik halkaya ait CH_{arom} karbonları $\delta = 129.50, 129.76$ ppm (negatif bölgede), butadien yapısına ait CH_{butad} karbonu $\delta = 124.73$ ppm (negatif bölgede), butadien yapısına ait C_{butad} ve aromatik halkaya ait C_{arom} karbonları ise $\delta = 123.41, 129.18, 136.89, 137.93, 138.41$ ppm (pozitif bölgede) olarak gözlendi (Şekil 3.33).



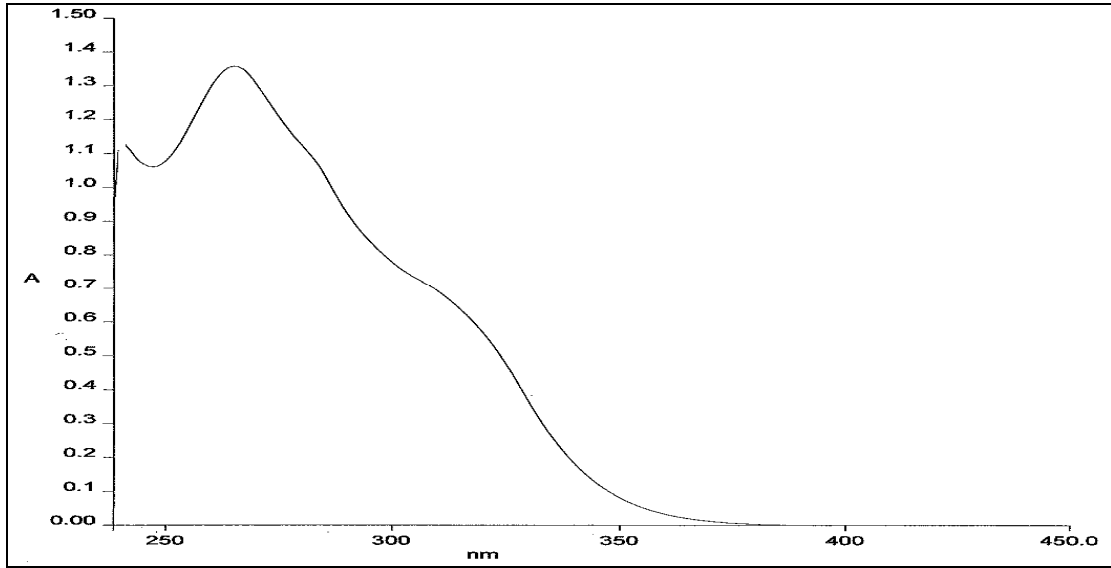
Şekil 3.33: **8** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl₃)

8 ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{S}$, $328.09 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 328.0$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.34).



Şekil 3.34: **8** bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu

8 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\max} = 265 \text{ nm}$, molar soğurma $\epsilon_{\max} = 13562 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.35).

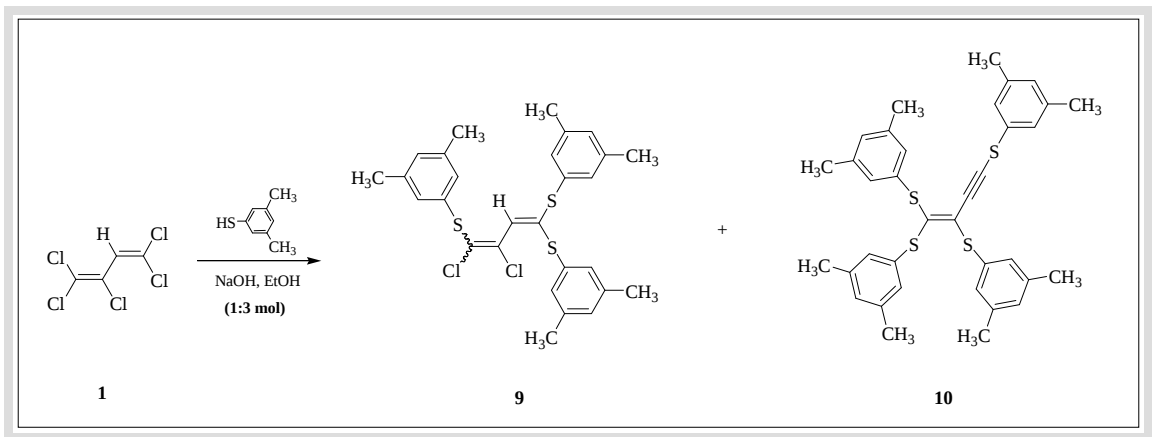


Şekil 3.35: **8** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

8 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

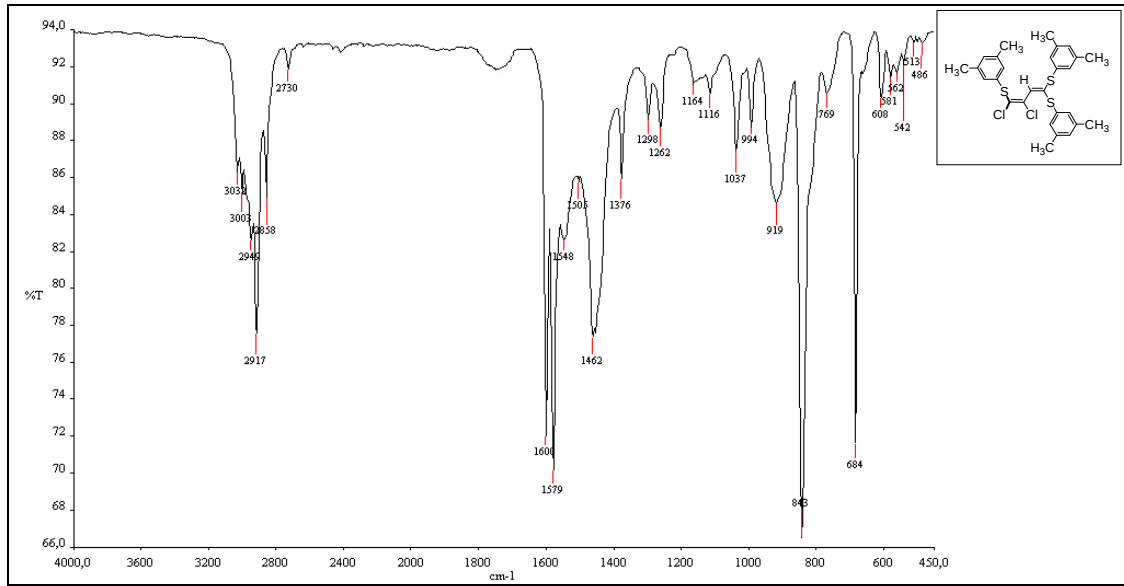
3.1.4. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (**1**) ile 3,5-Dimetilbenzentiyoil'ün Reaksiyonu (1/3 mol)

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) ile 3,5-Dimetilbenzentiyoil'ün molce 1:3 oranında, etanol ve sodyum hidroksit ortamında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2-Dikloro-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**9**) ve 1,1,2,4-tetrakis(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (**10**) bileşikler elde edildi.



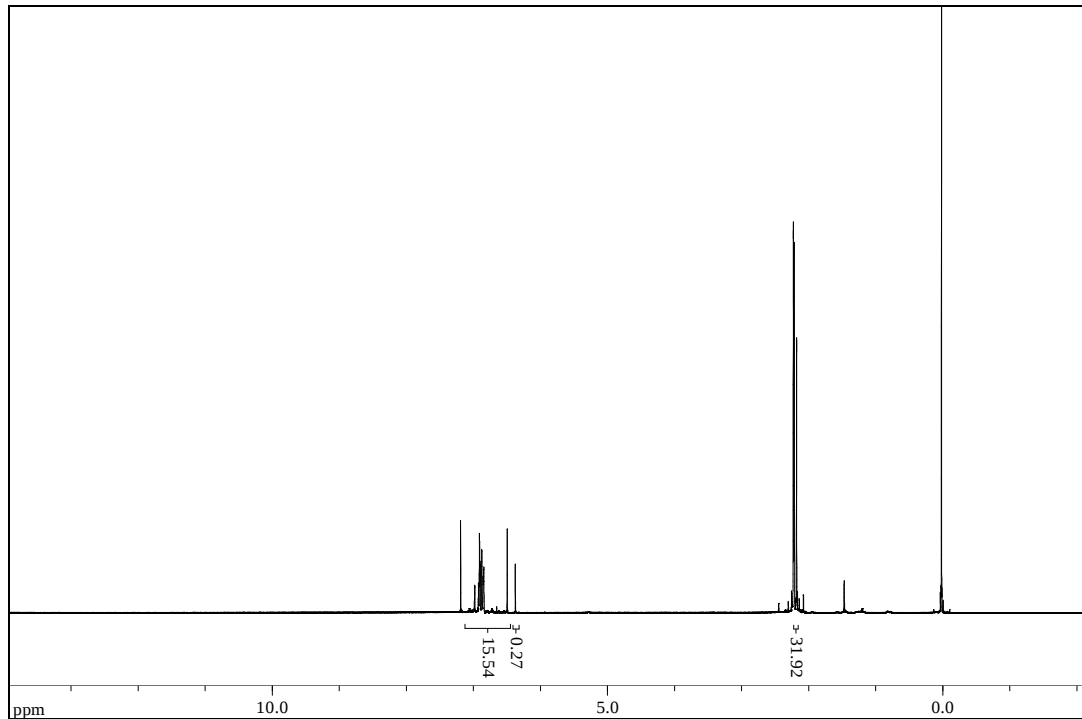
(3.4)

9 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1600 ve 1579 cm^{-1} de C=C absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.36).



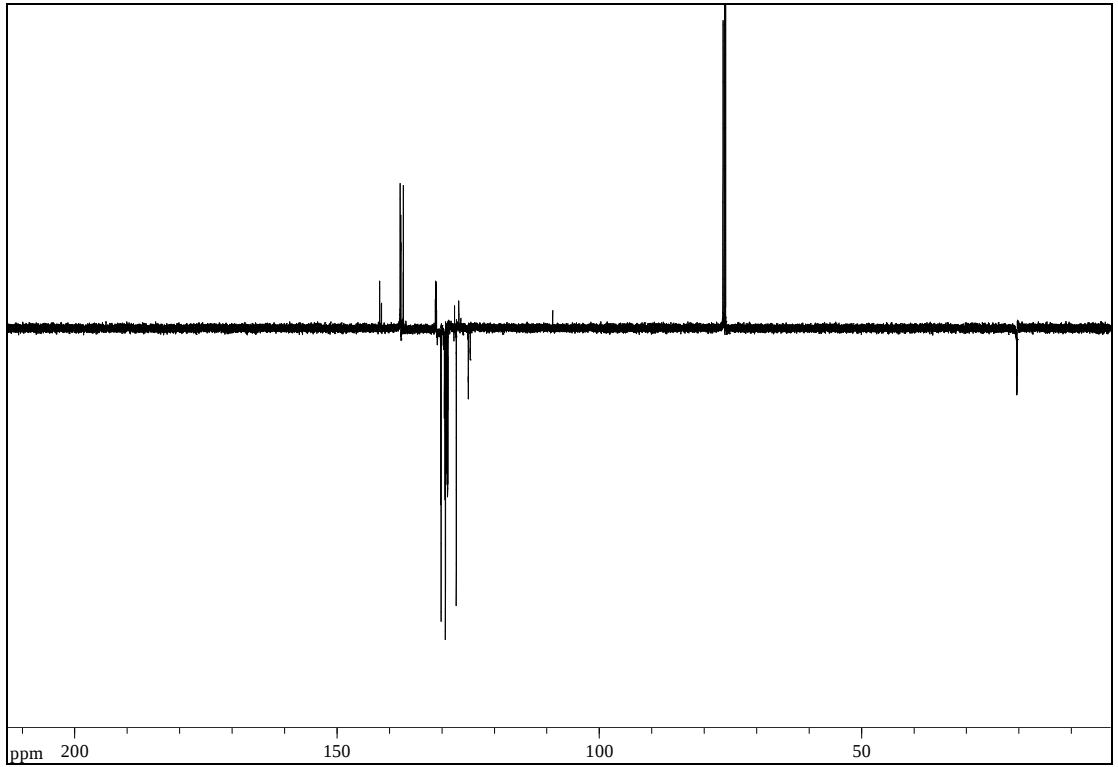
Şekil 3.36: **9** bileşiğinin FTIR spektrumu

9 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.16, 2.20, 2.21$ ppm, aromatik halka protonları $\delta = 6.82\text{--}6.94$ (m) ppm, butadien yapısına ait ($>\text{C}=\text{CH}$) protonu $\delta = 6.48$ (s) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.37).



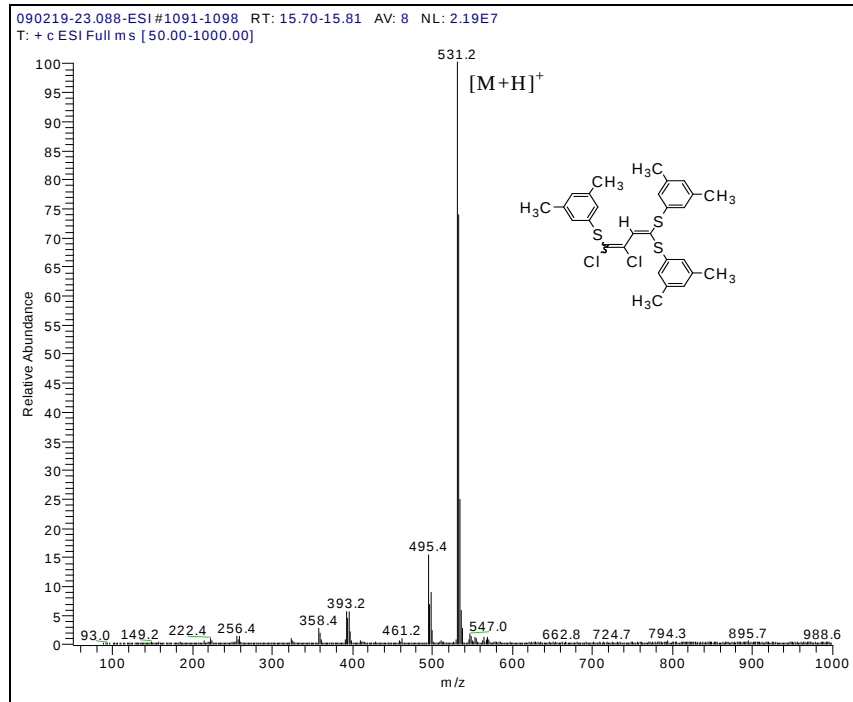
Şekil 3.37: **9** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

9 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 20.13, 20.15, 20.19$ ppm (negatif bölgede), aromatik halkaya ait CH_{arom} karbonları $\delta = 127.16, 128.78, 128.81, 129.01, 129.13, 129.24, 129.34, 130.06, 130.11$ ppm (negatif bölgede), butadien yapısına ait CH_{butad} karbonu $\delta = 124.88$ ppm (negatif bölgede), butadien yapısına ait C_{butad} ve aromatik halkaya ait C_{arom} karbonları ise $\delta = 127.48, 130.97, 131.00, 131.05, 131.10, 131.15, 137.27, 137.75, 137.78, 137.90, 141.46, 141.80$ (pozitif bölgede) olarak gözlendi (Şekil 3.38).



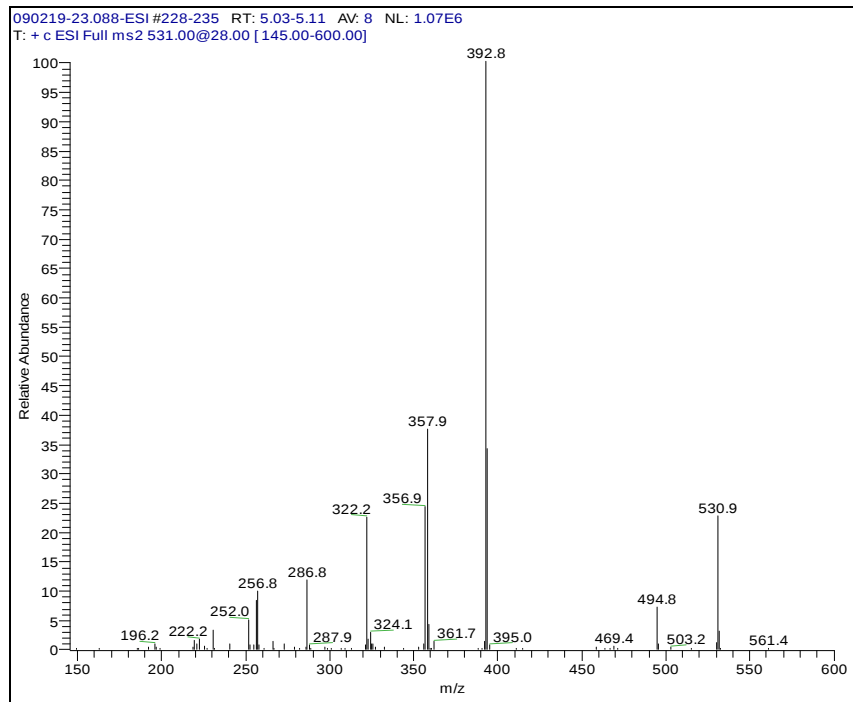
Şekil 3.38: **9** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

9 ($C_{28}H_{28}Cl_2S_3$, 531.63 g.mol⁻¹) bileşiğinin ESI(+)-MS analizinde protonlanmış moleküler iyon piki (m/z) $[M+H]^+ = 531.2$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.39).



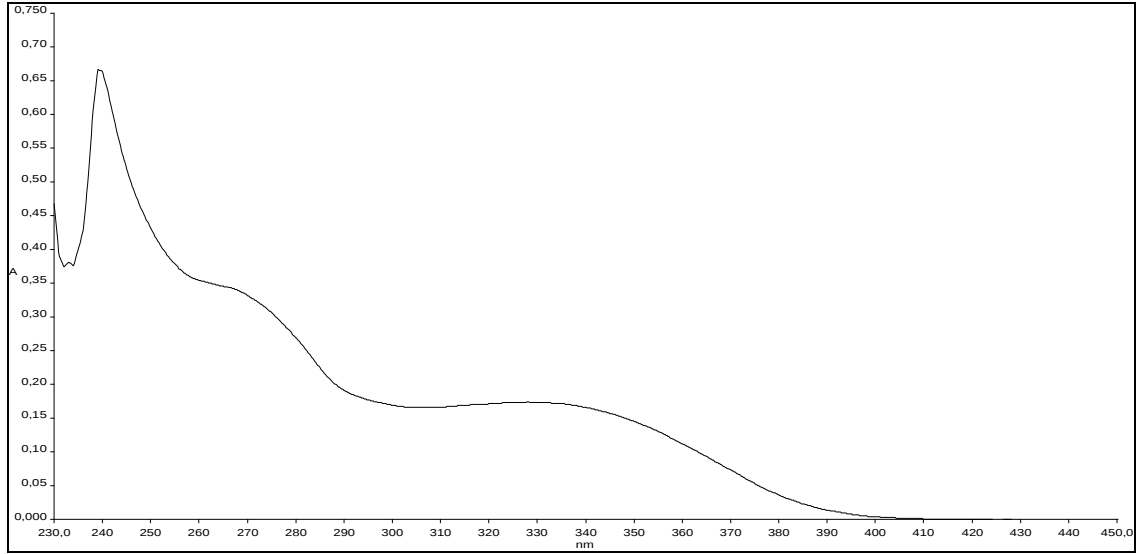
Şekil 3.39: **9** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

9 bileşiğinin m/z = 531 iyonuna ait ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu Şekil 3.40'da gösterilmektedir: m/z = 392.8 (M-SC₆H₃(CH₃)₂) ve m/z = 357.9 (M-SC₆H₃(CH₃)₂-Cl)



Şekil 3.40: **9** bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 531 iyonuna ait)

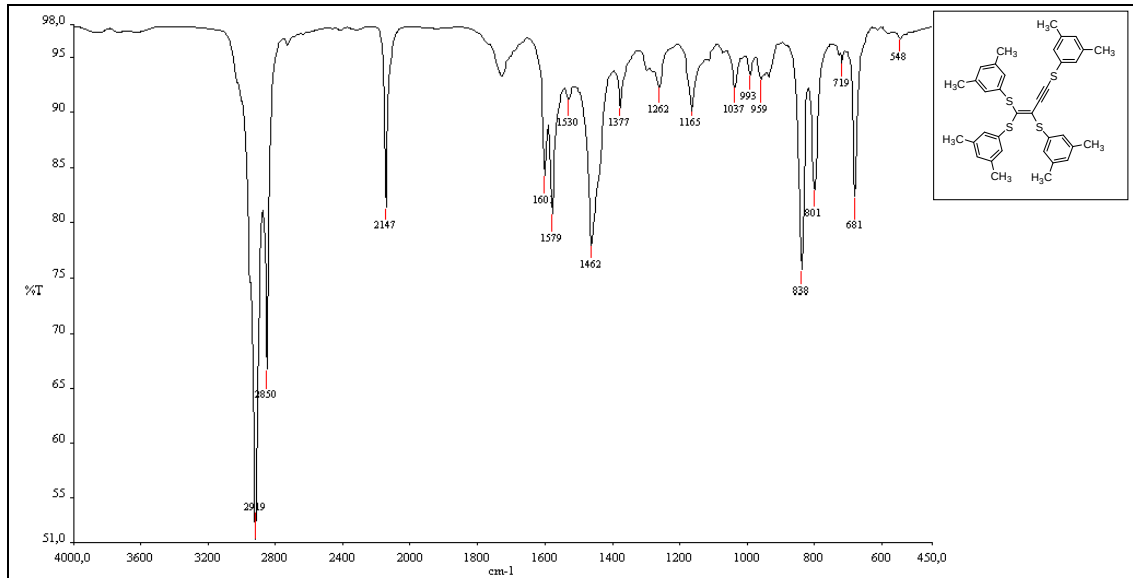
9 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\text{max}} = 239 \text{ nm}$, molar soğurma $\epsilon_{\text{max}} = 32449 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.41).



Şekil 3.41: **9** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

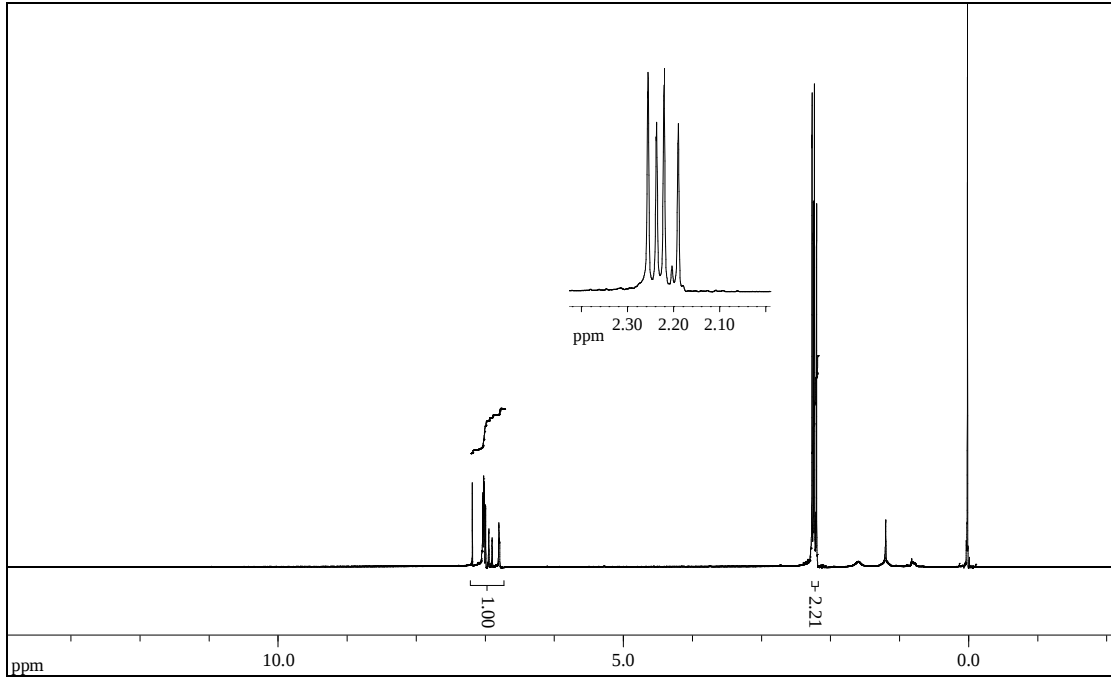
9 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

10 bileşiğinin FTIR spektrumunda karakteristik $\text{C}\equiv\text{C}$ absorpsiyon bandı 2147 cm^{-1} de gözlemlendi (Şekil 3.42).



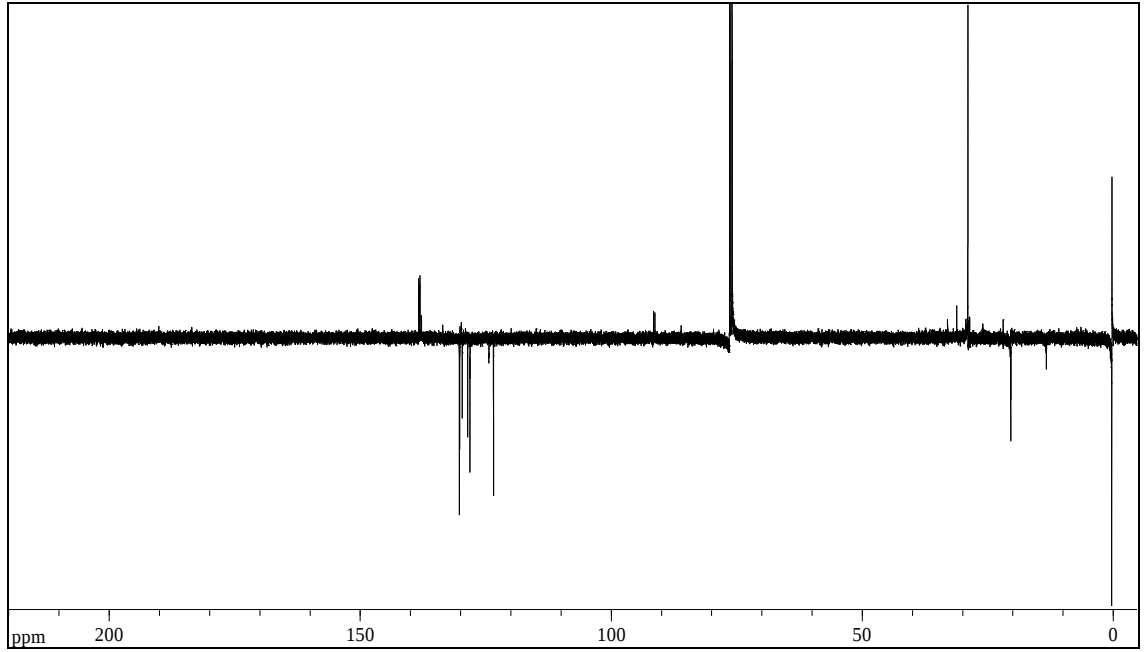
Şekil 3.42: **10** bileşiğinin FTIR spektrumu

10 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.19, 2.22, 2.23, 2.25$ ppm, aromatik halka protonları $\delta = 6.76\text{-}7.06$ ppm aralığında gözlemlendi (Şekil 3.43).



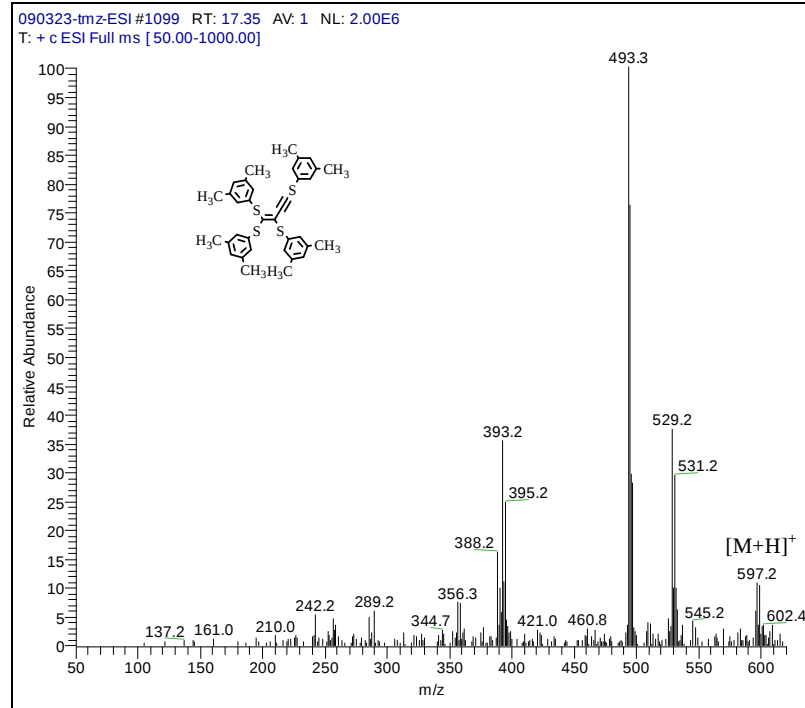
Şekil 3.43: **10** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

10 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 20.15, 20.17, 20.21$ ppm (negatif bölgede), aromatik halkaya ait CH_{arom} karbonları $\delta = 123.34, 124.25, 128.02, 128.04, 128.48, 129.56, 130.06, 130.17$ ppm (negatif bölgede), $\text{C}\equiv\text{C}$ bağına ait karbonlar $\delta = 91.16, 91.41$ ppm (pozitif bölgede), bütenin yapısına ait $\text{C}=\text{C}$ ve aromatik halkaya ait C_{arom} karbonları ise $\delta = 128.96, 129.76, 129.79, 130.00, 133.48, 137.72, 138.03, 138.08, 138.26, 138.28$ ppm (pozitif bölgede) olarak gözlemlendi (Şekil 3.44).



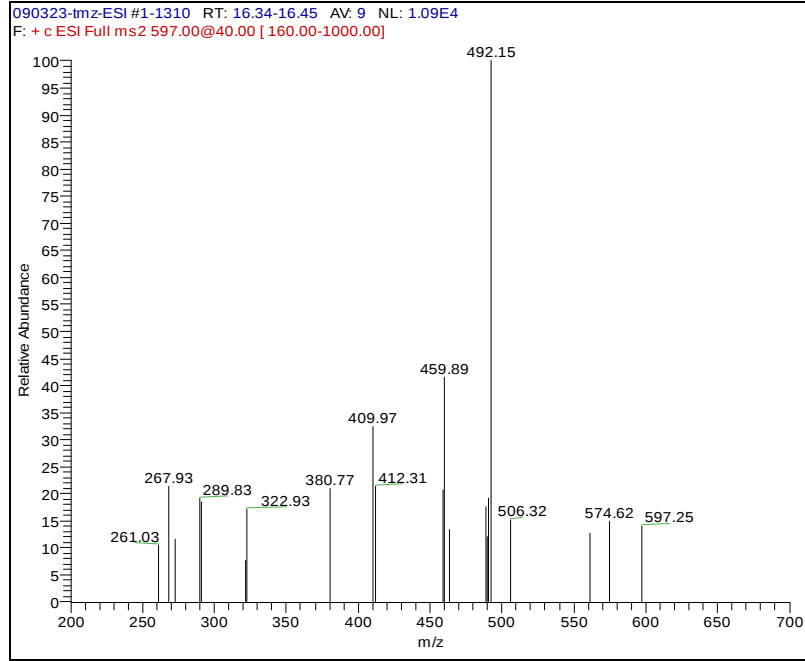
Şekil 3.44: **10** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

10 ($\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{S}_4$, $596.94 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin ESI(+)-MS analizinde protonlanmış moleküler iyon piki (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+ = 597.2$ olarak gözlendi (Şekil 3.45).



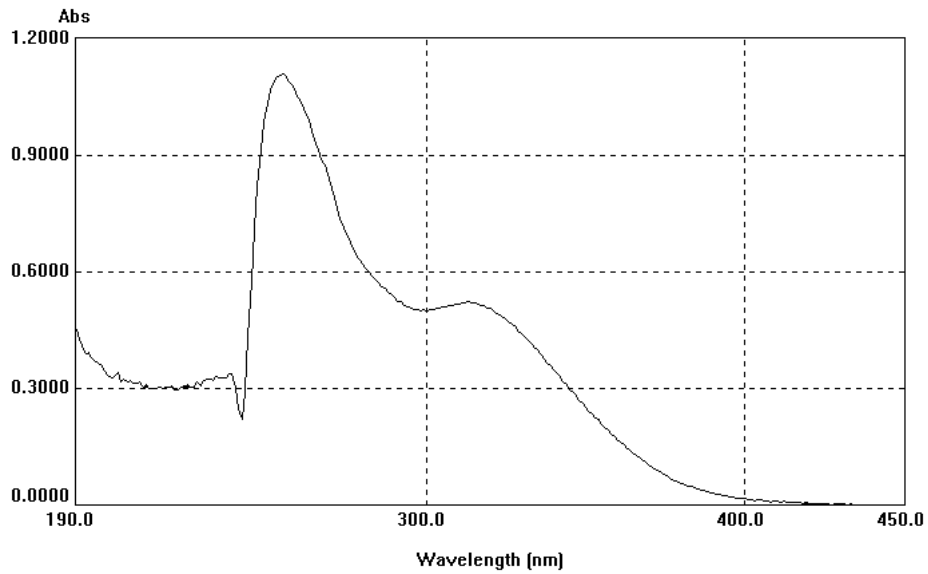
Şekil 3.45: **10** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

10 bileşiğinin $m/z = 597$ iyonuna ait ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu Şekil 3.46'da gösterilmektedir.



Şekil 3.46: **10** bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 597 iyonuna ait)

10 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları $\lambda = 255$ ve 313 nm olarak gözlemlendi (Şekil 3.47).

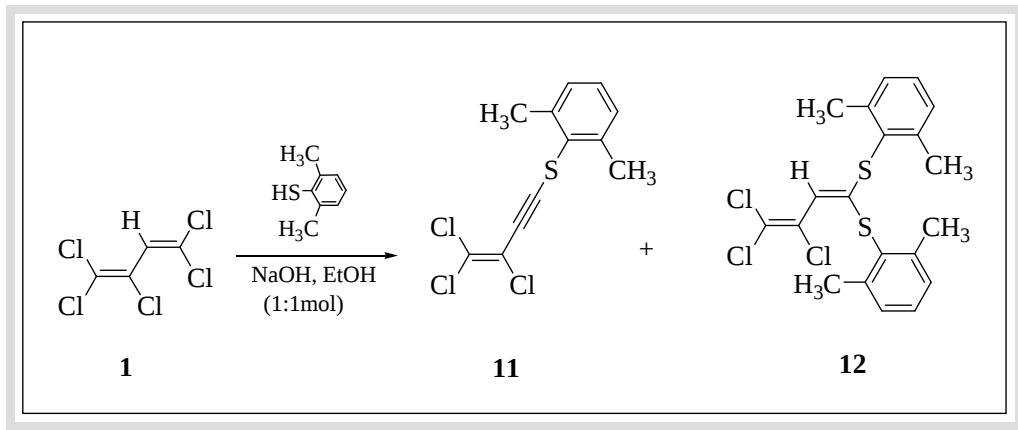


Şekil 3.47: **10** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

10 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

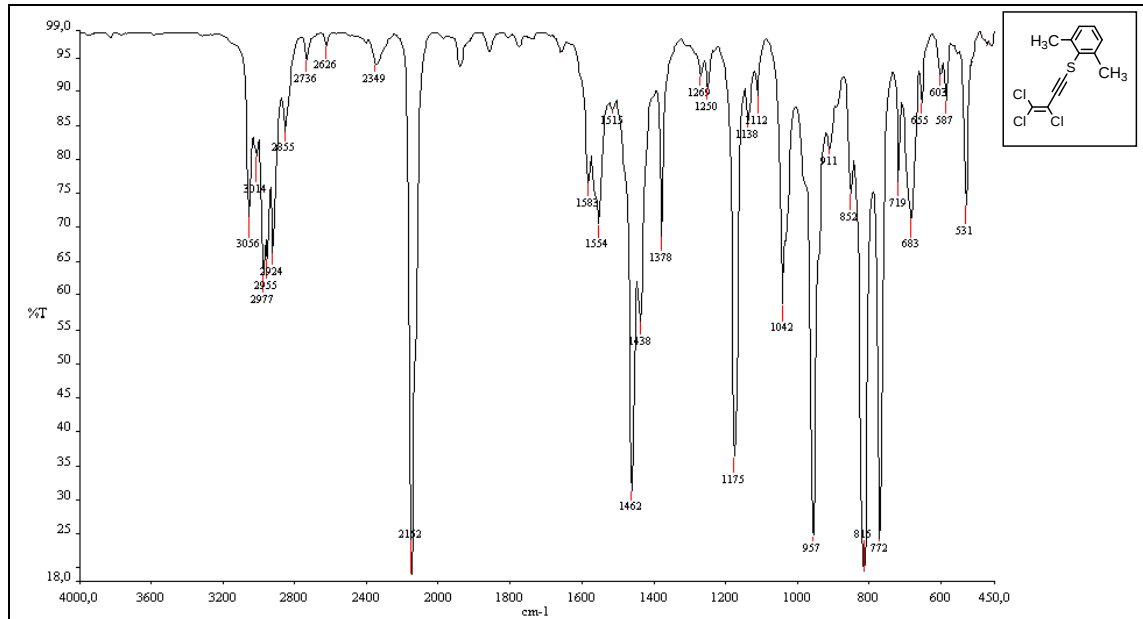
3.1.5. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (**1**) ile 2,6-Dimetilbenzentiyo'l'ün Reaksiyonu

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) ile 2,6-Dimetilbenzentiyo'l'ün molce 1:1 oranında, etanol ve sodyum hidroksit ortamında, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen yeni 1,1,2-Trikloro-4-(2,6-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (**11**) ve 1,1,2-Trikloro-4,4-bis(2,6-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**12**) bileşikleri elde edildi.



(3.5)

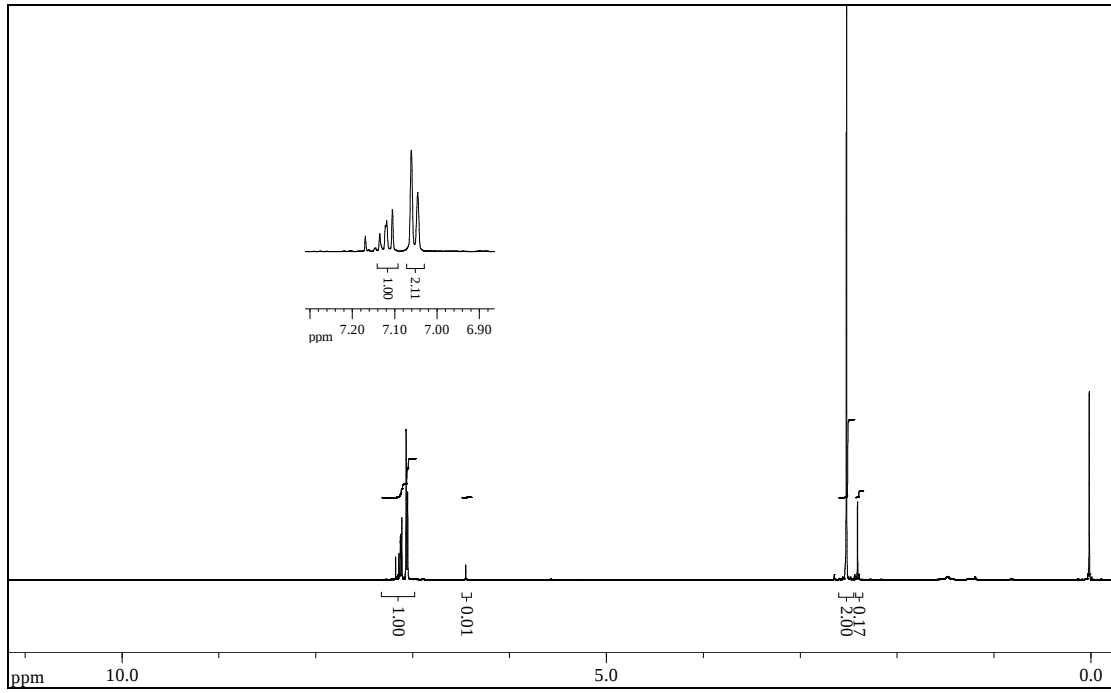
11 bileşiğinin FTIR spektrumunda karakteristik $\text{C}\equiv\text{C}$ absorpsiyon bandı 2152 cm^{-1} de gözlemlendi (Şekil 3.48).



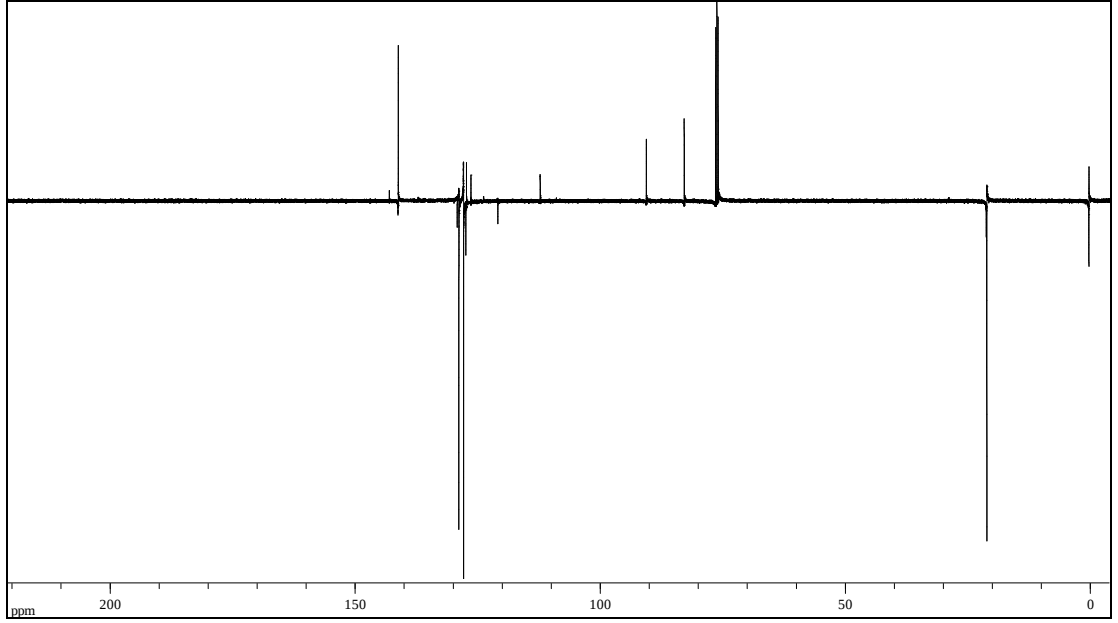
Şekil 3.48: **11** bileşiğinin FTIR spektrumu

11 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda simetrik ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.55$ ppm, aromatik halkaya ait protonlar ise $\delta = 7.05$ (d), $\delta = 7.12$ (t) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.49).

11 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 20.86$ ppm, aromatik halkaya ait CH_{arom} karbonları $\delta = 127.30, 127.76, 128.70$ ppm, $\text{C}\equiv\text{C}$ bağına ait karbonlar $\delta = 82.65, 90.43$ ppm, butenin yapısına ait ($\text{C}=\text{C}$) ve aromatik halkaya ait C_{arom} karbonları ise $\delta = 112.09, 126.25, 127.14, 141.10$ ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.50).

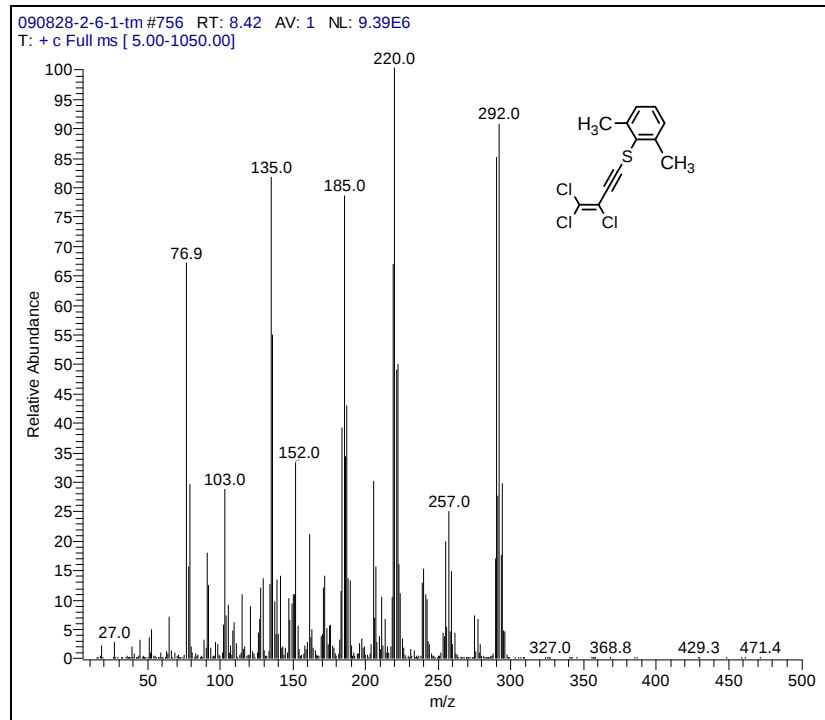


Şekil 3.49: **11** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



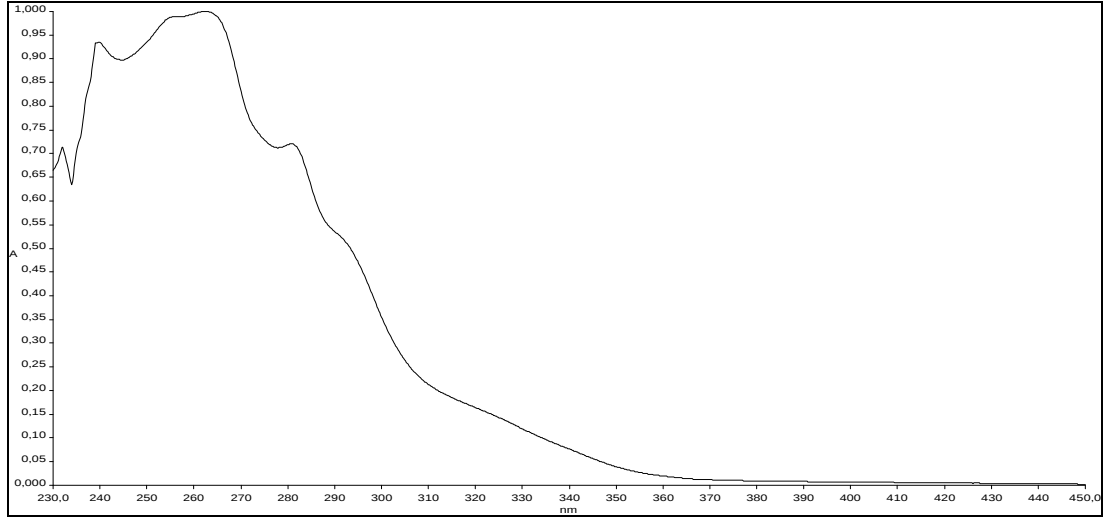
Şekil 3.50: **11** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

11 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{S}$, $291.63 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 292.0$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.51).



Şekil 3.51: **11** bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu

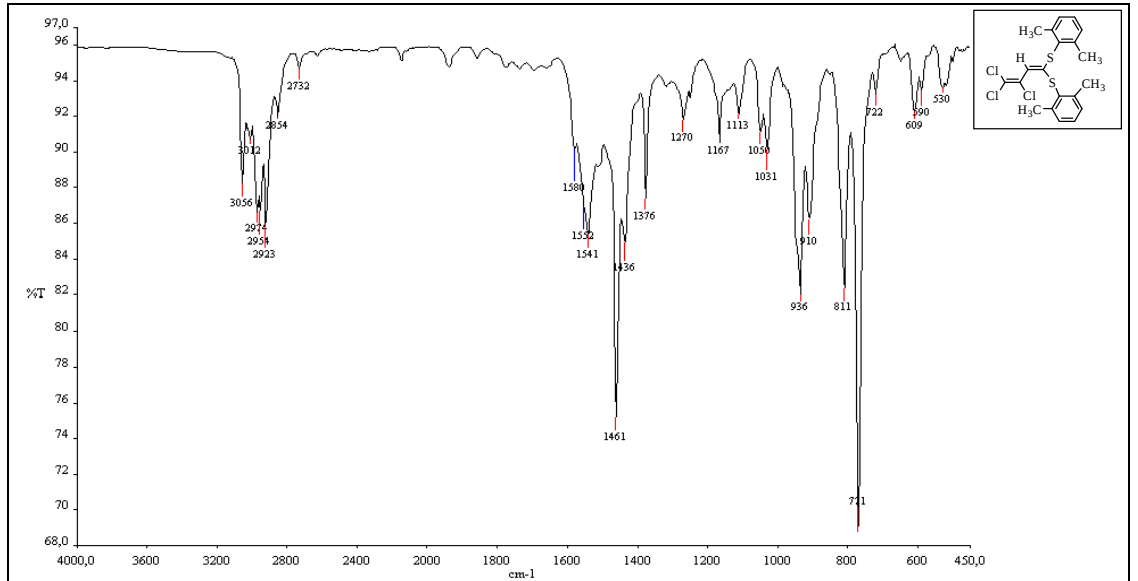
11 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ nm}$, molar soğurma $\epsilon_{\text{max}} = 15908 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.52).



Şekil 3.52: **11** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

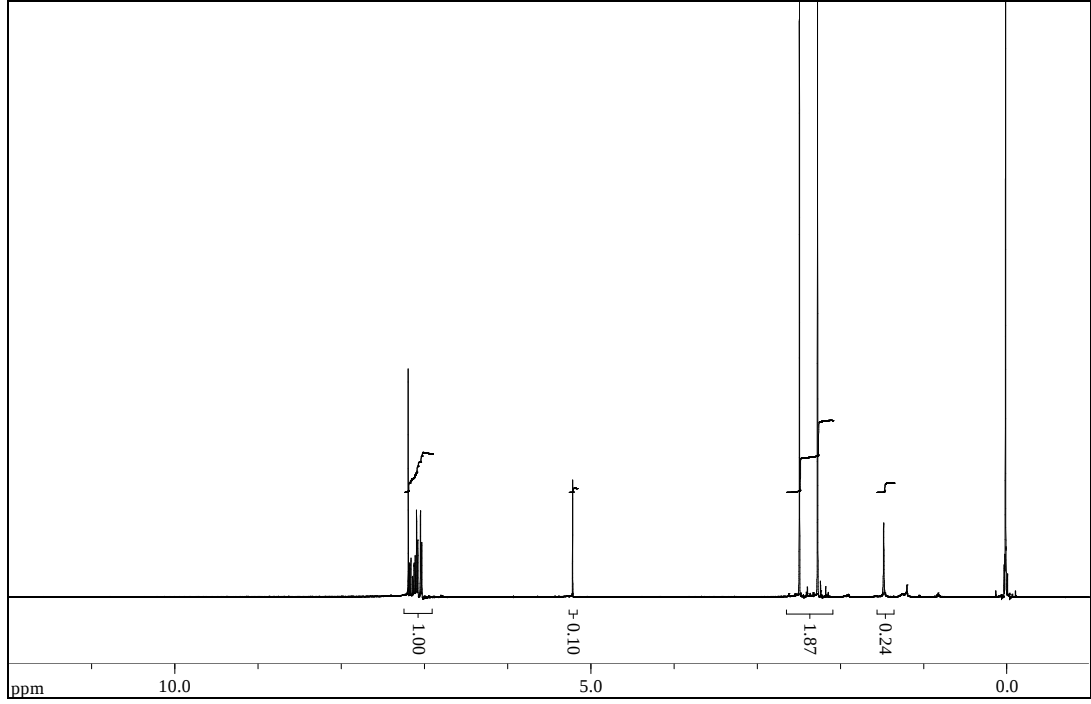
11 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

12 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1541 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 3056 cm^{-1} ($=\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$), 1376 , 2850 - 2990 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$) absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.53)



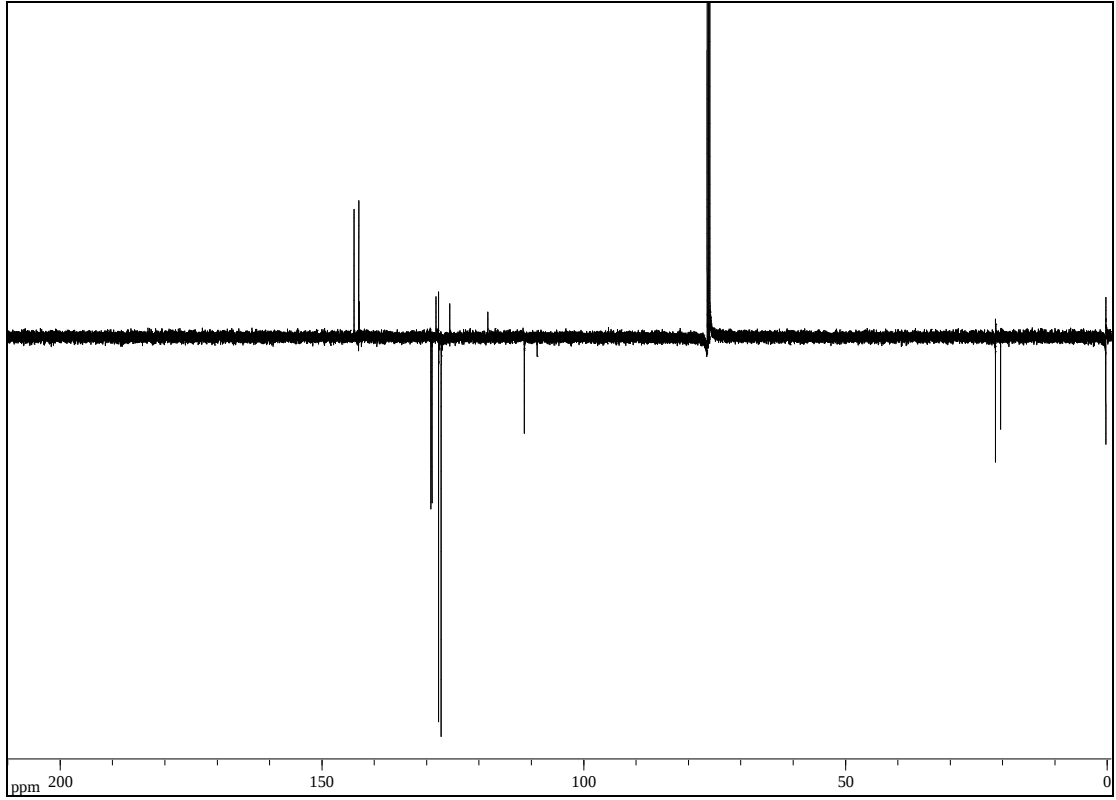
Şekil 3.53: **12** bileşiğinin FTIR spektrumu

12 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda simetrik metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.26$, 2.48 ppm, aromatik halka protonları $\delta = 7.03$ (d), $\delta = 7.08$ (d), 7.12 (t), 7.17 (t) ppm, butadien yapısına ait ($>\text{C}=\text{CH}$) protonu $\delta = 5.21$ ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.54).



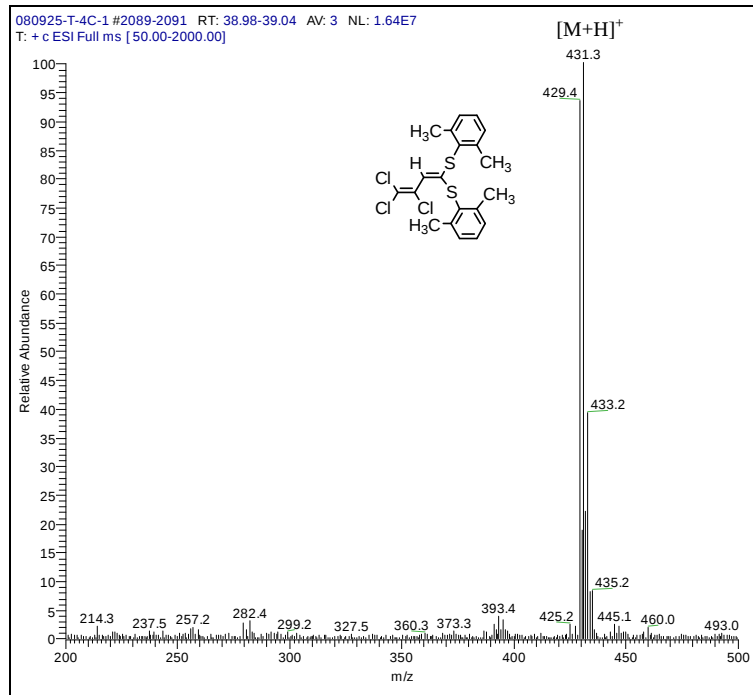
Şekil 3.54: **12** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

12 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 20.12$, 21.09 ppm (negatif bölgede), aromatik halkaya ait CH_{arom} karbonları $\delta = 127.11$, 127.60 , 128.86 , 129.10 ppm (negatif bölgede), butadien yapısına ait CH_{butad} karbonu $\delta = 111.22$ ppm (negatif bölgede), butadien yapısına ait C_{butad} ve aromatik halkaya ait C_{arom} karbonları $\delta = 118.20$, 125.47 , 127.63 , 128.12 , 142.79 , 142.88 , 143.76 ppm (pozitif bölgede) olarak gözlemlendi (Şekil 3.55).



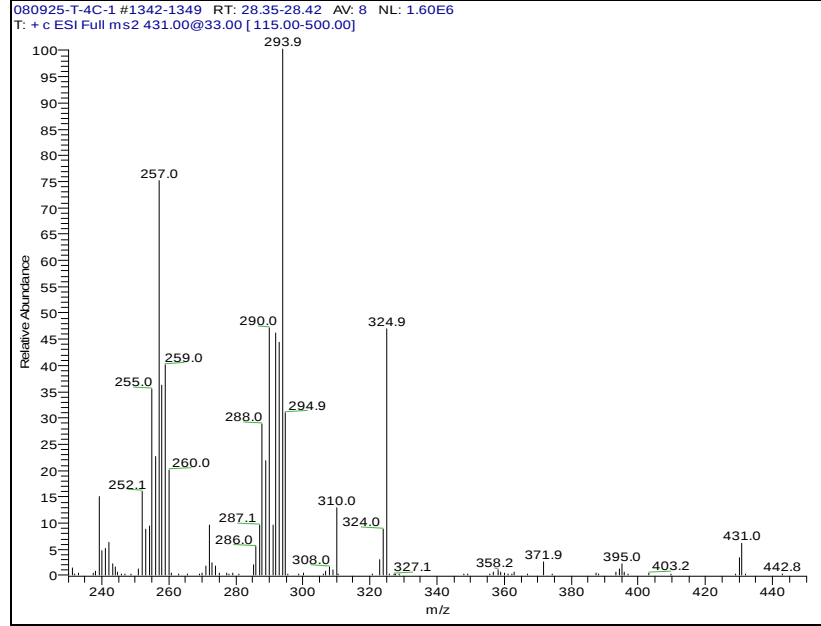
Şekil 3.55: **12** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

12 ($\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{S}_2$, $429.86 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin ESI(+)-MS analizinde protonlanmış moleküler iyon piki (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+ = 431.3$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.56).



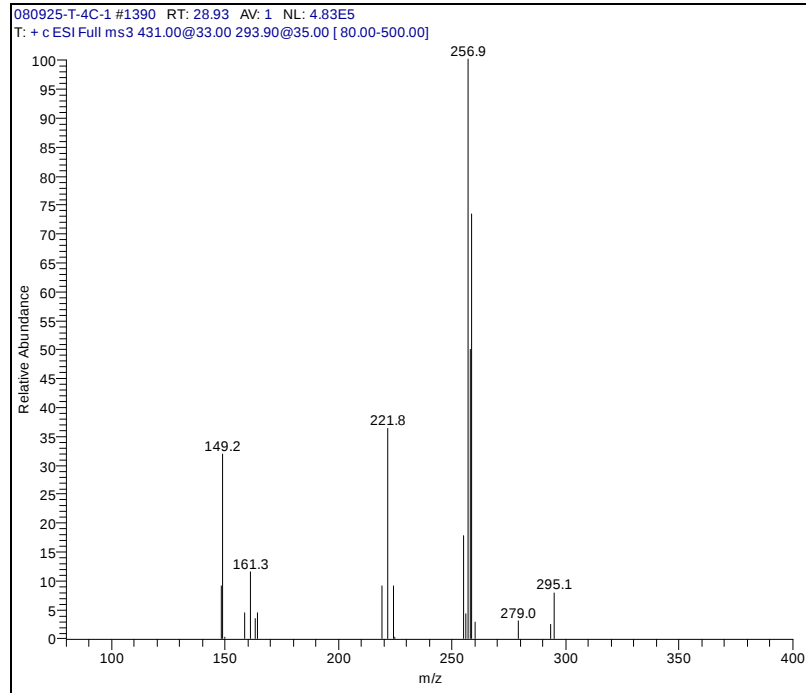
Şekil 3.56: **12** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

12 bileşğinin $m/z = 431$ iyonuna ait ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu Şekil 3.57’de gösterilmektedir: $m/z = 324.9$ ($M-C_6H_3(CH_3)_2$) ve $m/z = 293.9$ ($M+H-SC_6H_3(CH_3)_2$).



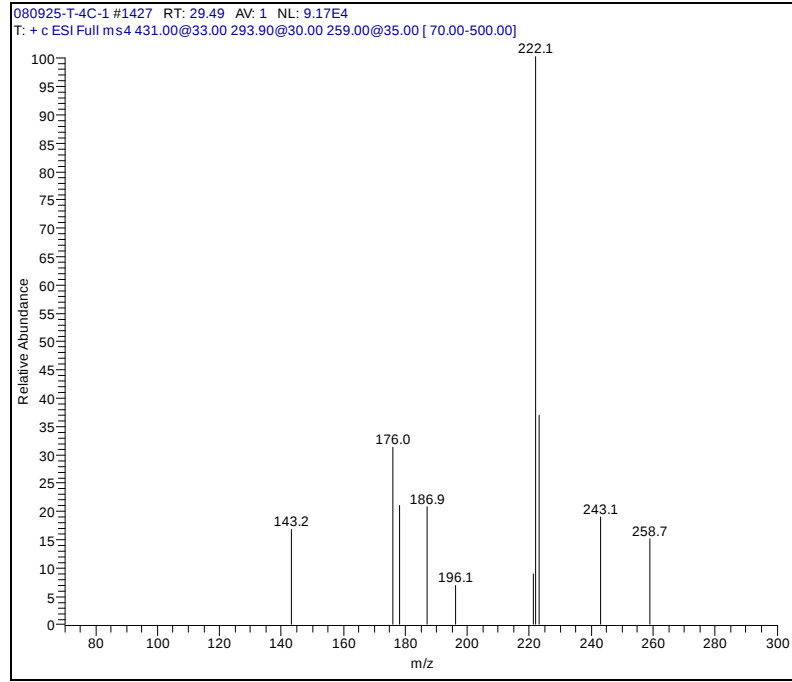
Şekil 3.57: **12** bileşğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 431 iyonuna ait)

12 bileşğinin $m/z = 294$ iyonuna ($431 \rightarrow 294$) ait ESI(+)-MS3 parçalanma spektrumu Şekil 3.58’de gösterilmektedir: $m/z = 256.9$ ($M+H-SC_6H_3(CH_3)_2-Cl$).



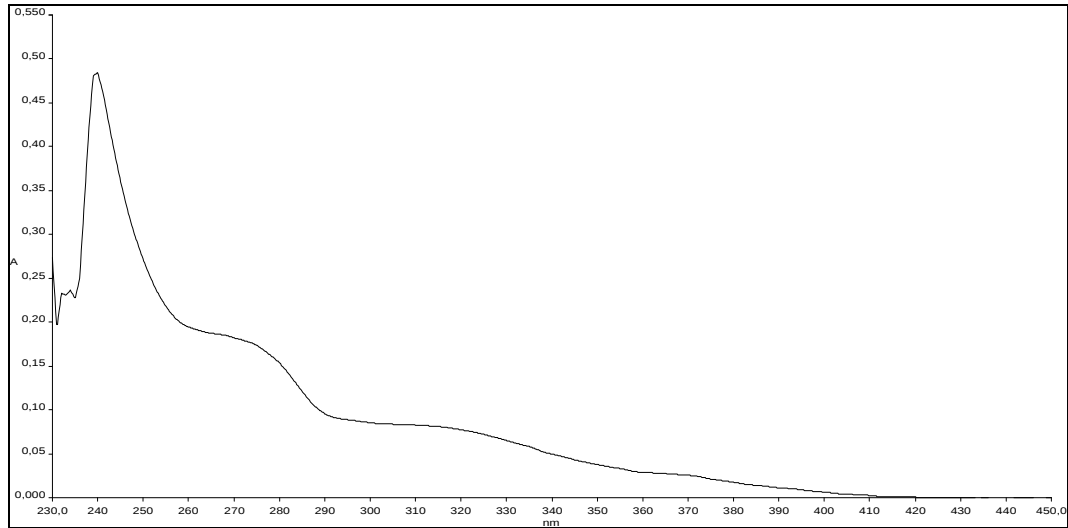
Şekil 3.58: **12** bileşğinin ESI(+)-MS3 parçalanma spektrumu ($m/z = 294$ iyonuna ait)

12 bileşiğinin $m/z = 259$ iyonuna ($431 \rightarrow 294 \rightarrow 259$) ait ESI(+)-MS4 parçalanma spektrumu Şekil 3.59’de gösterilmektedir: $m/z = 222.1$ ($M+H-SC_6H_3(CH_3)_2-2Cl$).



Şekil 3.59: **12** bileşiğinin ESI(+)-MS4 parçalanma spektrumu ($m/z = 259$ iyonuna ait)

12 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\max} = 240$ nm, molar soğurma $\epsilon_{\max} = 14981 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.60).

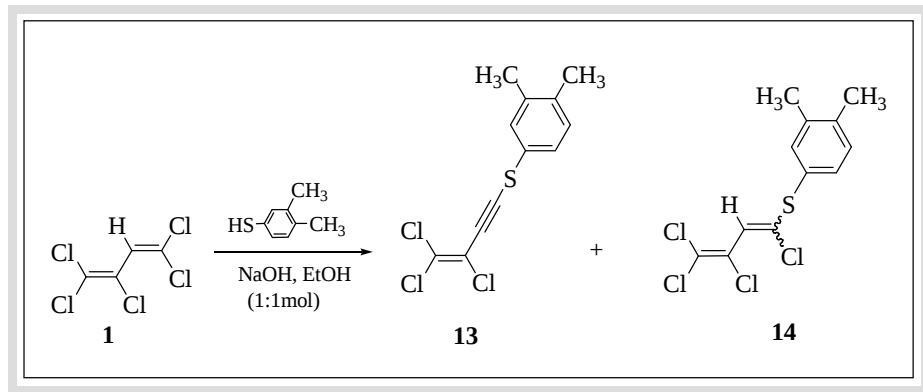


Şekil 3.60: **12** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: $CHCl_3$)

12 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

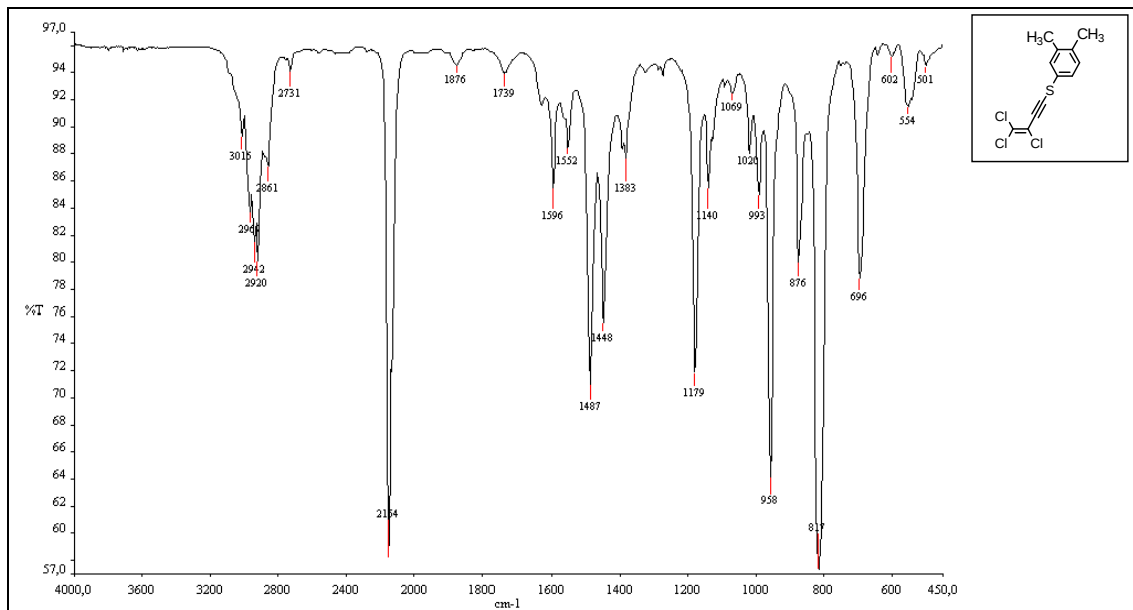
3.1.6. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (1) ile 3,4-Dimetilbenzentiyo'l'ün Reaksiyonu (1/1 mol)

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (1) ile 3,4-Dimetilbenzentiyo'l'ün molce 1:1 oranında, etanol ve sodyum hidroksit ortamında, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,1,2-Trikloro-4-(3,4-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (13) bileşiği ve 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (14) (izomer karışımı halinde) elde edildi.



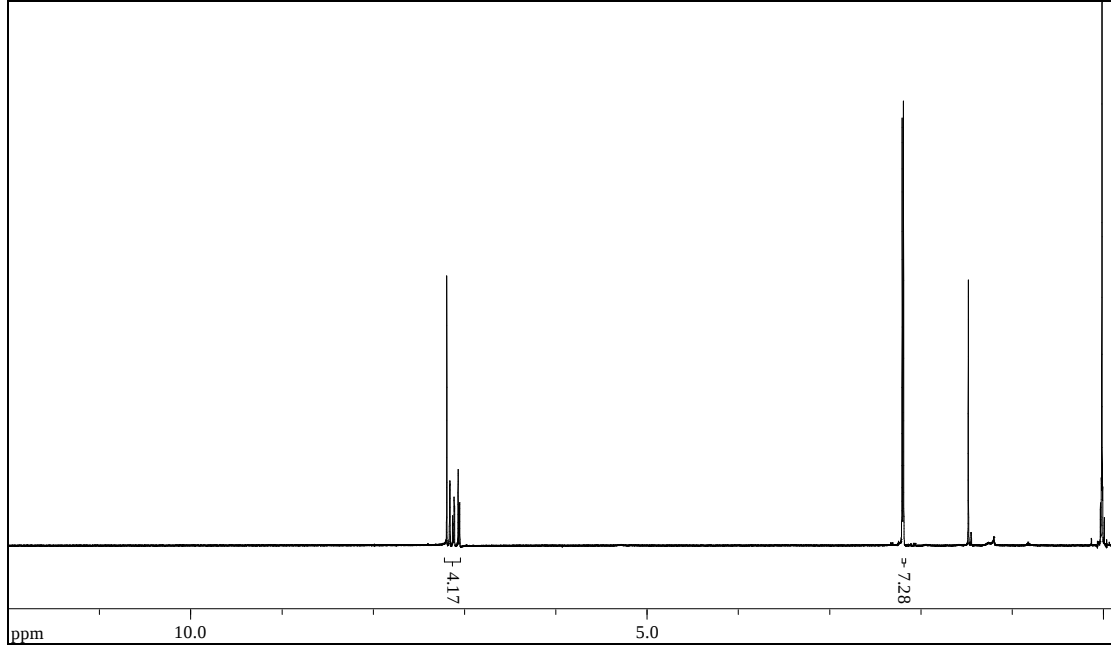
(3.6)

13 bileşiğinin FTIR spektrumunda karakteristik $C\equiv C$ absorpsiyon bandı 2154 cm^{-1} de gözlemlendi (Şekil 3.61).

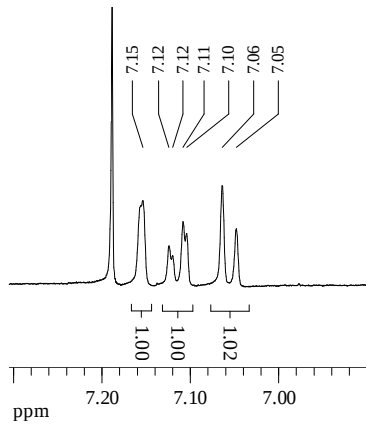


Şekil 3.61: 13 bileşiğinin FTIR spektrumu

13 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.18, 2.19$ ppm, aromatik halka protonları ise $\delta = 7.06$ (d), 7.11 (dd), 7.15 (s) ppm de gözlemlendi (Şekil 3.62-3.63).

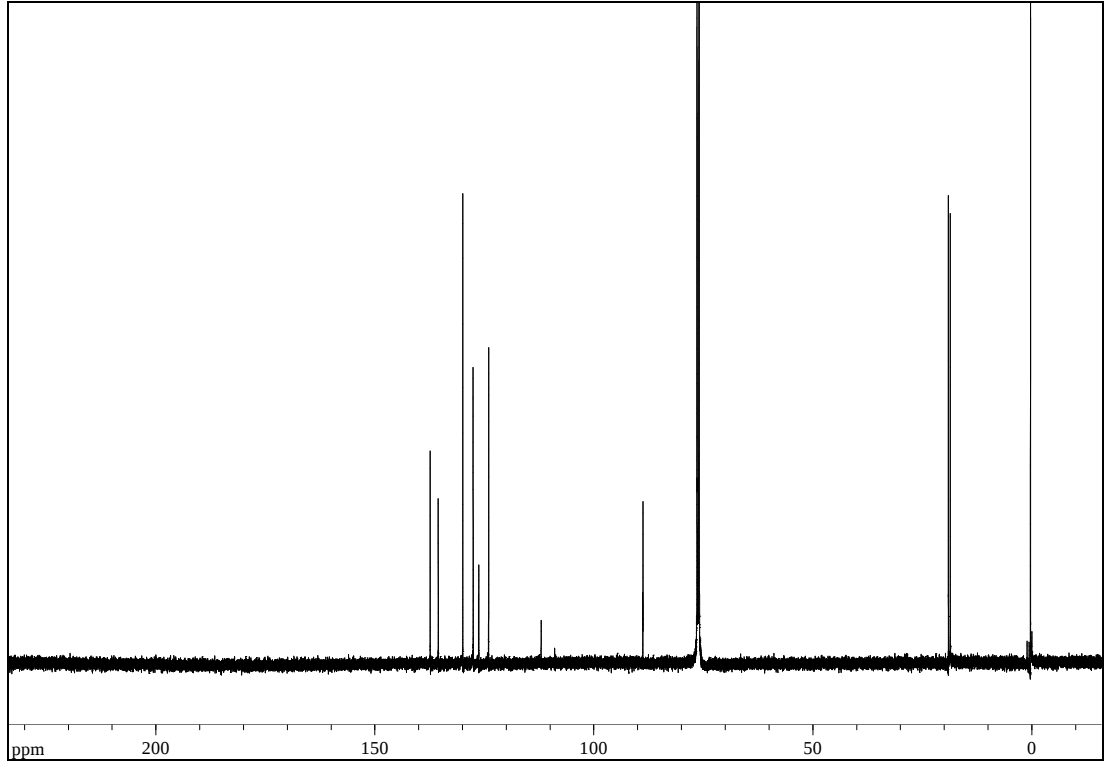


Şekil 3.62: **13** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



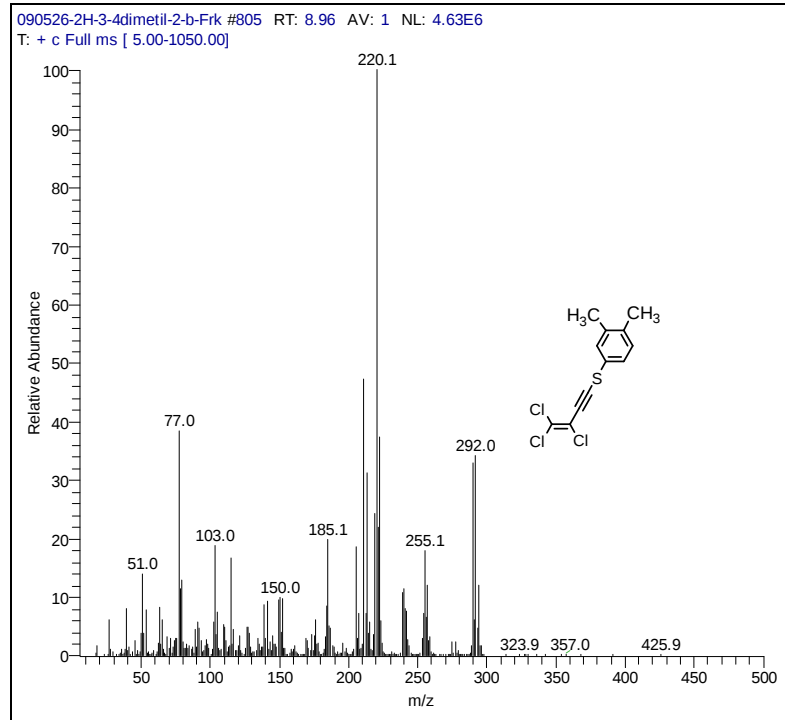
Şekil 3.63: **13** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (7.3-6.9 ppm aralığı)

13 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 18.33, 18.75$ ppm, $\text{C}\equiv\text{C}$ bağına ait karbonlar $\delta = 88.59, 88.62$ ppm, butenin yapısına ait ($\text{C}=\text{C}$) ve aromatik halkaya ait karbonlar ise $111.84, 123.89, 126.14, 126.22, 127.42, 129.77, 135.39, 137.23$ ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.64).



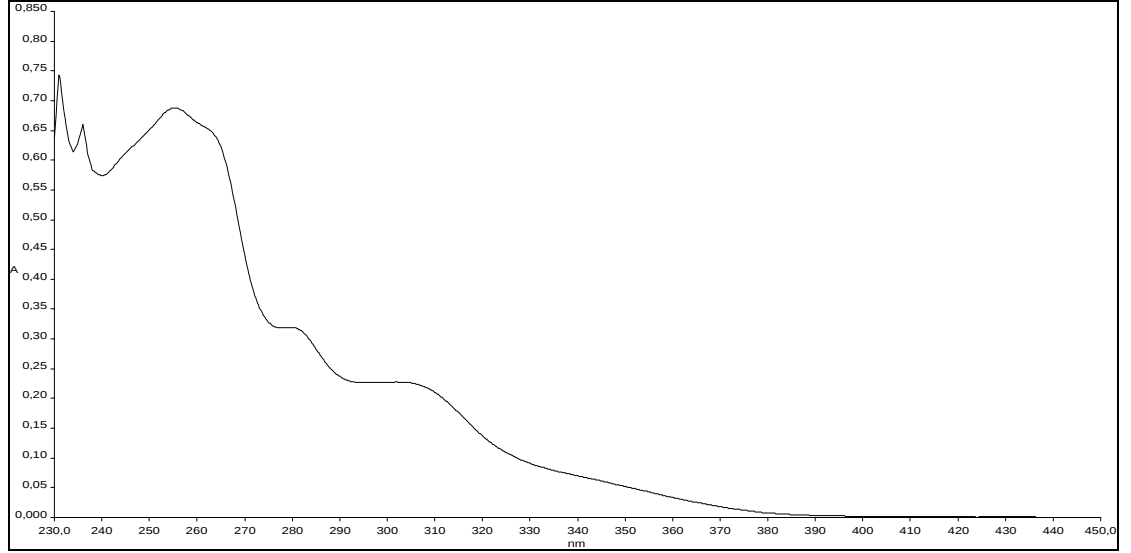
Şekil 3.64: **13** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

13 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{S}$, $291.63 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 292.0$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.65).



Şekil 3.65: **13** bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu

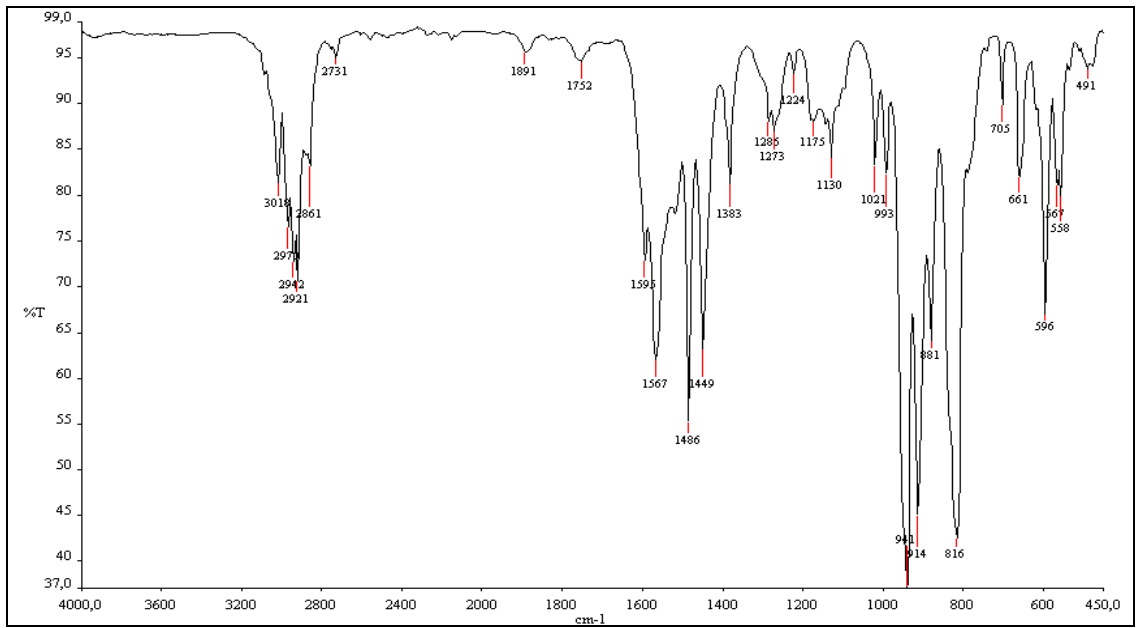
13 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$, molar soğurma $\epsilon_{\text{max}} = 55207 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.66).



Şekil 3.66: **13** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

13 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

14 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1595 ve 1567 cm^{-1} de $\text{C}=\text{C}$ absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.67).

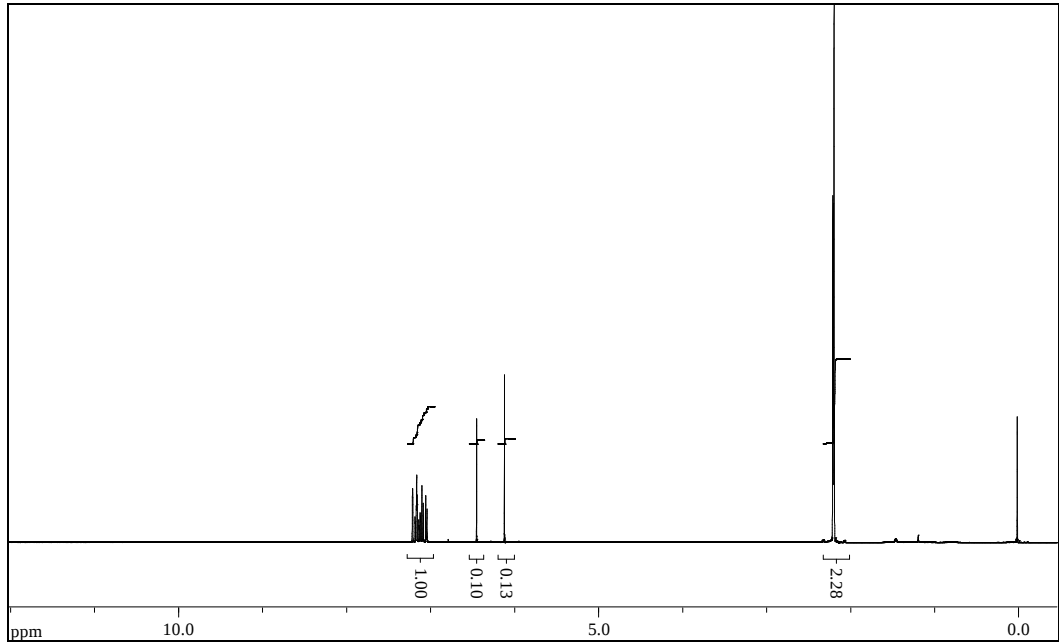


Şekil 3.67: **14** bileşiğinin FTIR spektrumu

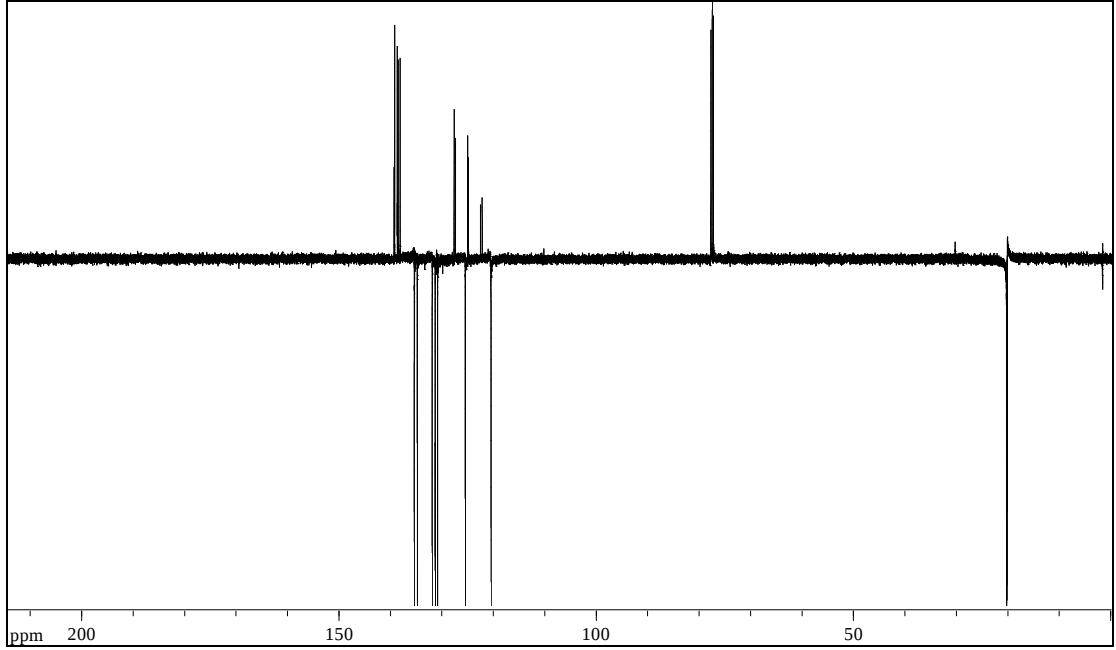
14 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda metil grubu protonları ($-\text{CH}_3$) $\delta = 2.18$ (2CH_3), 2.19 (CH_3), 2.20 (CH_3) ppm, aromatik halkaya ait protonlar ise $\delta = 7.04$ (d), 7.09 (d), 7.12 (dd), 7.14-7.19 (m), 7.21 (s) ppm, butadien yapısına ait $>\text{C}=\text{C}-\text{H}$ protonları $\delta = 6.11$ ve 6.44 ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.68).

14 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda metil grubu karbonları $\delta = 19.79$, 19.85, 19.90, 19.91 ppm (negatif bölgede), aromatik halkaya ait CH_{arom} karbonları $\delta = 130.71$, 131.16, 131.18, 131.75, 134.65, 135.22 ppm (negatif bölgede), butadien yapısına ait CH_{butad} karbonları $\delta = 120.31$, 125.30 ppm (negatif bölgede), butadien yapısına C_{butad} ve aromatik halkaya ait C_{arom} karbonları $\delta = 122.00$, 122.35, 124.70, 124.81, 127.21, 127.47, 137.99, 138.33, 138.51, 138.54, 139.05, 139.15 ppm (pozitif bölgede) olarak gözlemlendi (Şekil 3.69).

14 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.68) metil grubu protonlarının, aromatik halkaya ait protonların çoklu halde bulunması ve benzer şekilde APT-NMR spektrumunda (Şekil 3.69) metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonlarının, aromatik halkaya ait karbonların (CH_{arom} ve C_{arom}) ve butadien yapısına ait karbonların çoklu halde bulunması yapının ikili izomer karışımı olduğunu göstermektedir. Ayrıca yapının ikili izomer karışımı olduğu GC-MS (EI) kromatogramı ve spektrumlarında açık şekilde görülmektedir (Şekil 3.70-3.72).

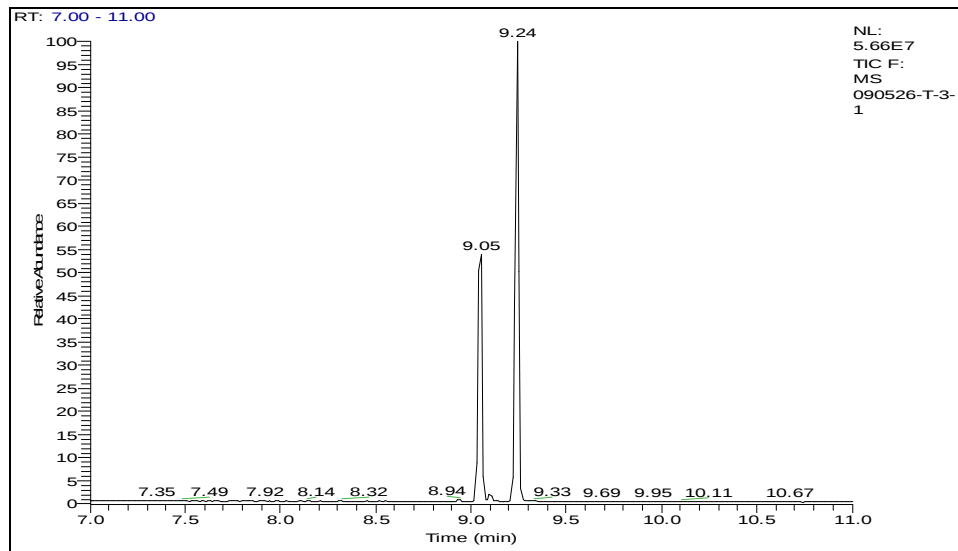


Şekil 3.68: **14** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

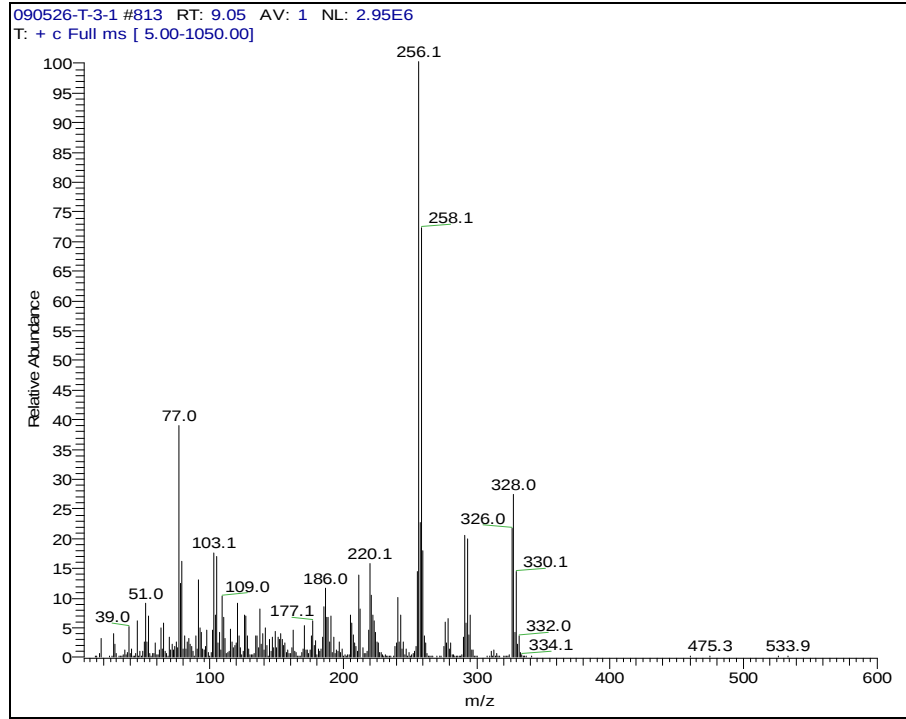


Şekil 3.69: **14** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

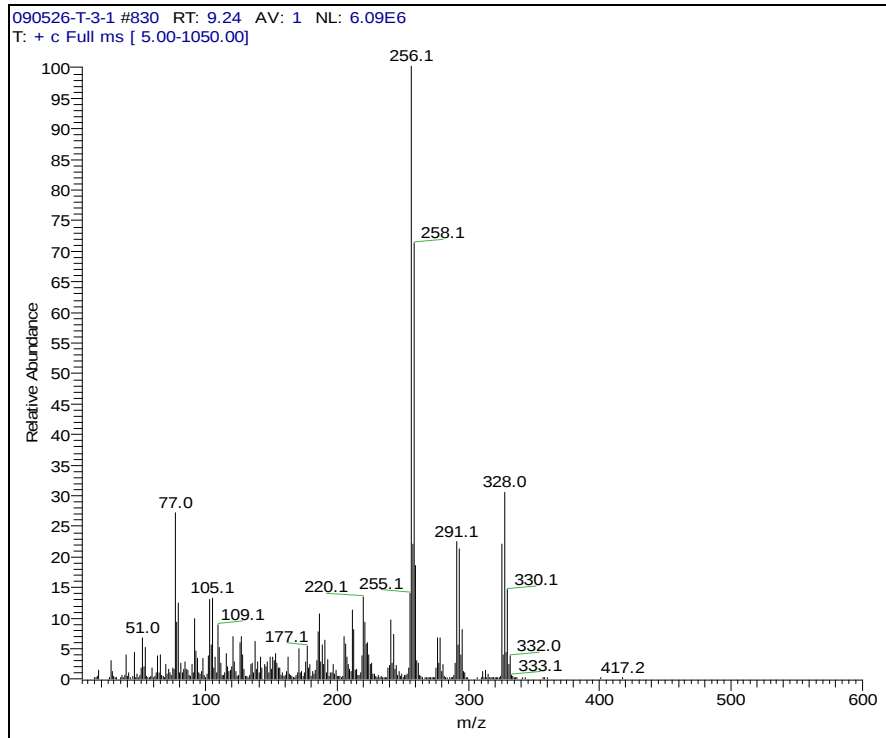
14 bileşiğinin GC-MS (EI) analizinde elde edilen kromatograma göre (Şekil 3.70) farklı alıkonma zamanlarına (RT: 9.05 ve RT: 9.24) sahip iki pik aynı spektruma sahip olmaları nedeni ile birbirinin izomeridir (Şekil 3.71 ve Şekil 3.72). Elde edilen her iki spektruma göre **14** bileşiğinin moleküler iyon piki $m/z = 328.0$ olarak görülmektedir ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{S}$, $328.09 \text{ g.mol}^{-1}$).



Şekil 3.70: **14** bileşiğinin GC-MS (EI) kromatogramı

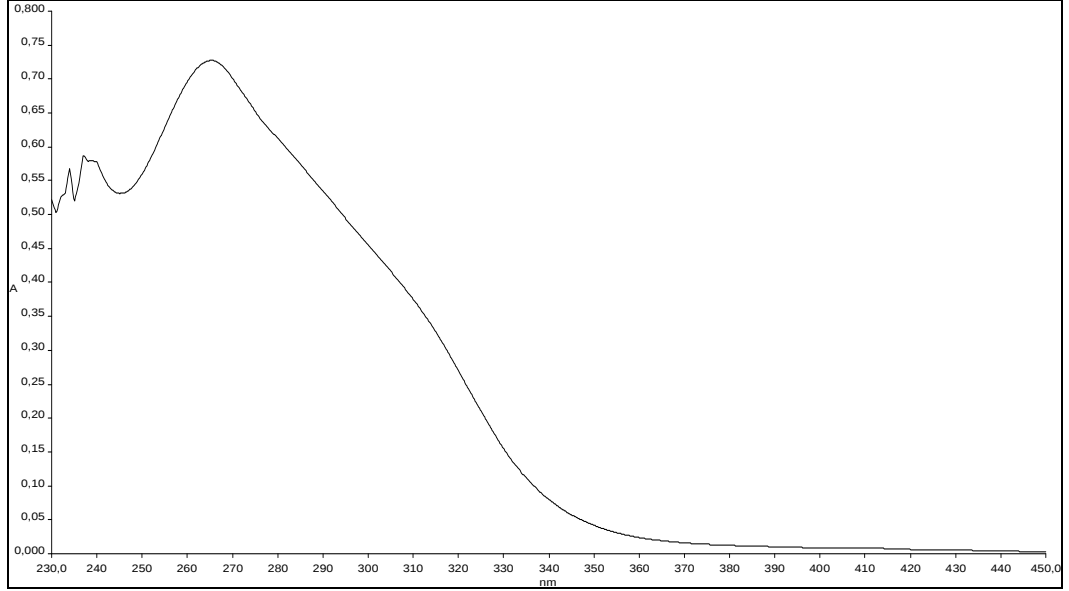


Şekil 3.71: **14** bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu (RT: 9.05)



Şekil 3.72: **14** bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu (RT: 9.24)

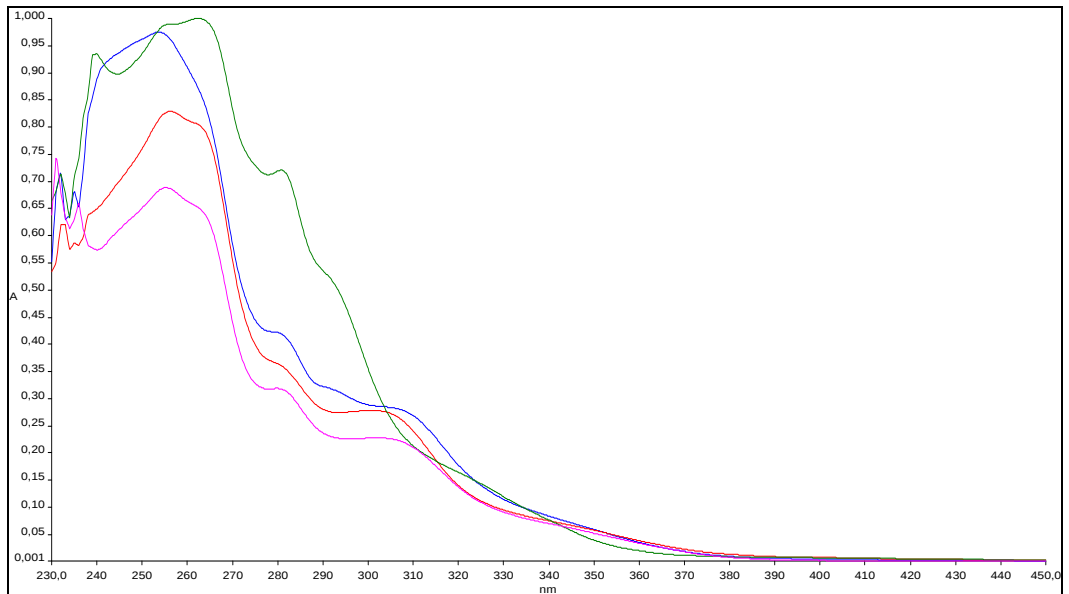
14 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\max} = 265 \text{ nm}$, molar soğurma $\epsilon_{\max} = 15077 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ olarak gözlendi (Şekil 3.73).



Şekil 3.73: **14** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

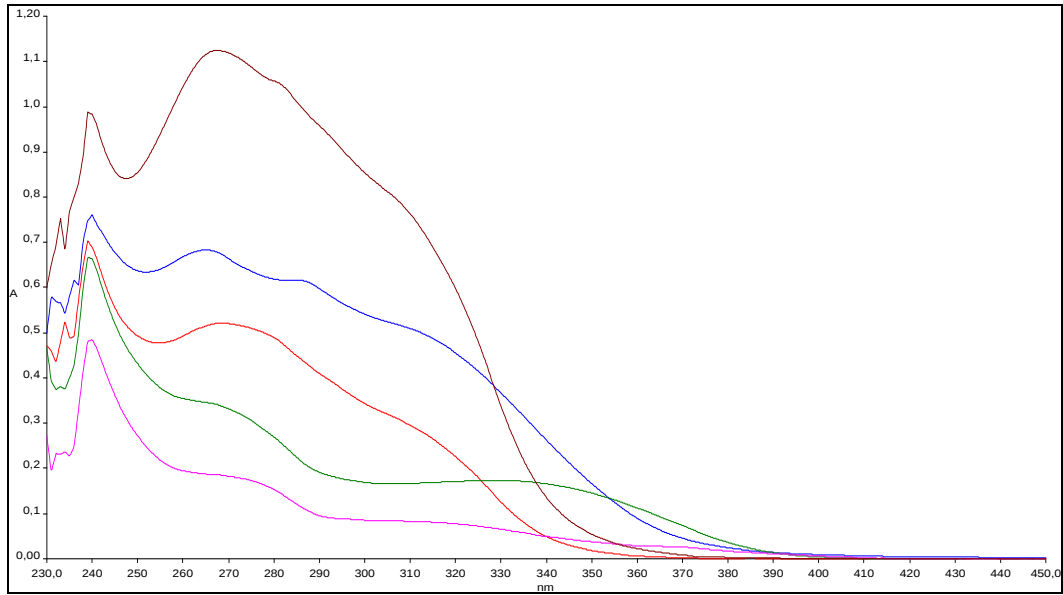
14 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

Aşağıdaki şekilde **3**, **7**, **11** ve **13** bileşiklerinin UV spektrumları karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir (Şekil 3.74).



Şekil 3.74: **3**, **7**, **11**, **13** bileşiklerinin UV spektrumu (CHCl_3)

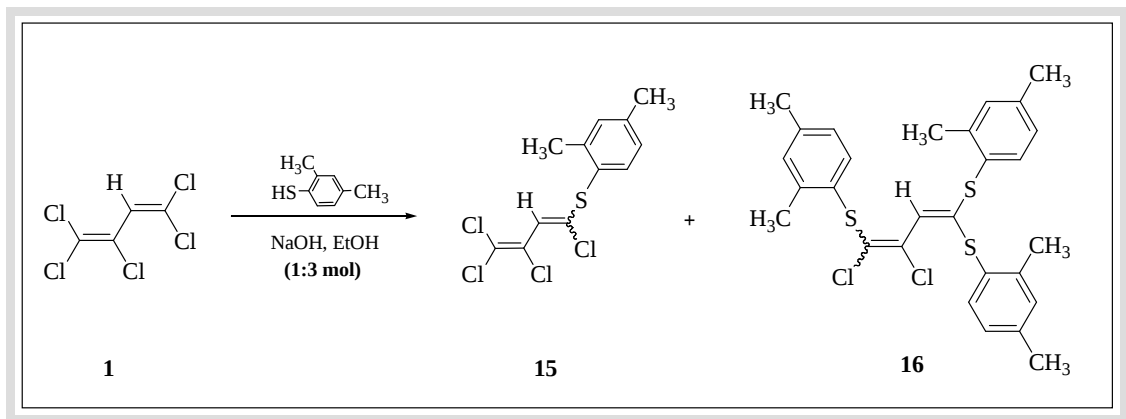
Aşağıdaki şekilde **4**, **5**, **9**, **12** ve **15** bileşiklerinin UV spektrumları karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir (Şekil 3.75).



Şekil 3.75: **4**, **5**, **9**, **12**, **15** bileşiklerinin UV spektrumu (CHCl₃)

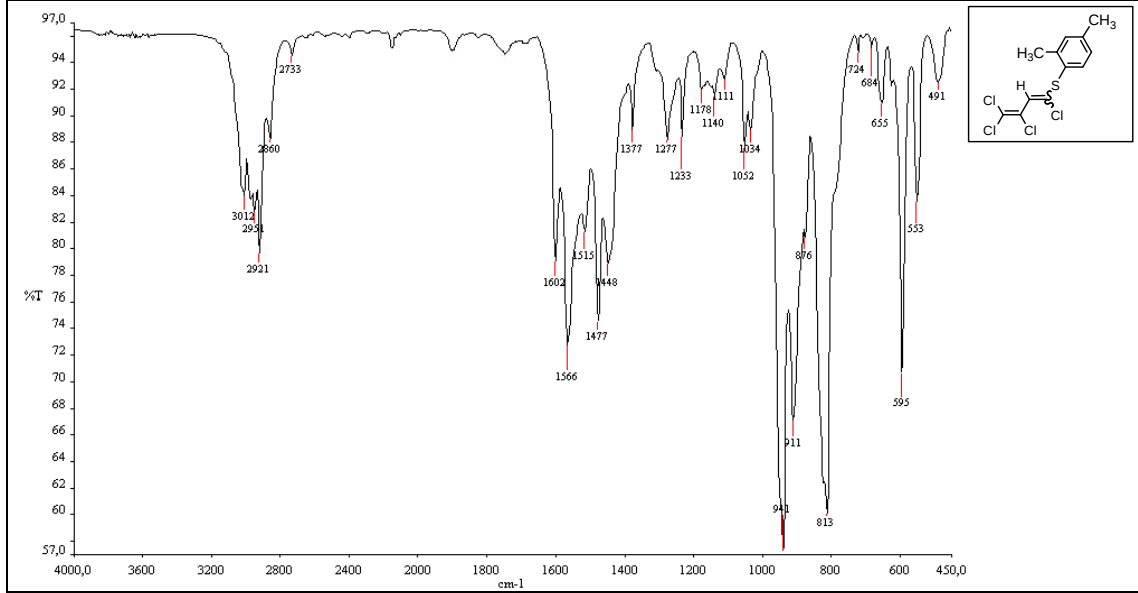
3.1.7. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (**1**) ile 2,4-Dimetilbenzentiyo'lün Reaksiyonu (1:3 mol)

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) ile 2,4-Dimetilbenzentiyo'lün molce 1:3 oranında, etanol ve sodyum hidroksit ortamında, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**15**) ve 1,2-dikloro-1,4,4-tris(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**16**) bileşikleri elde edildi.



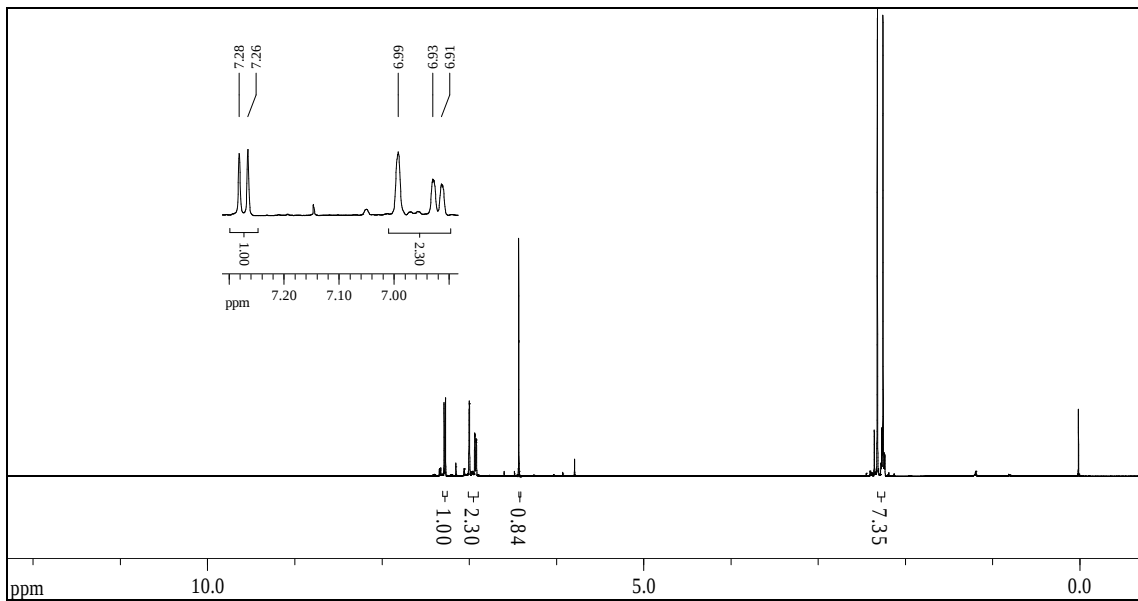
(3.7)

15 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1602 ve 1566 cm^{-1} de C=C absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.76).



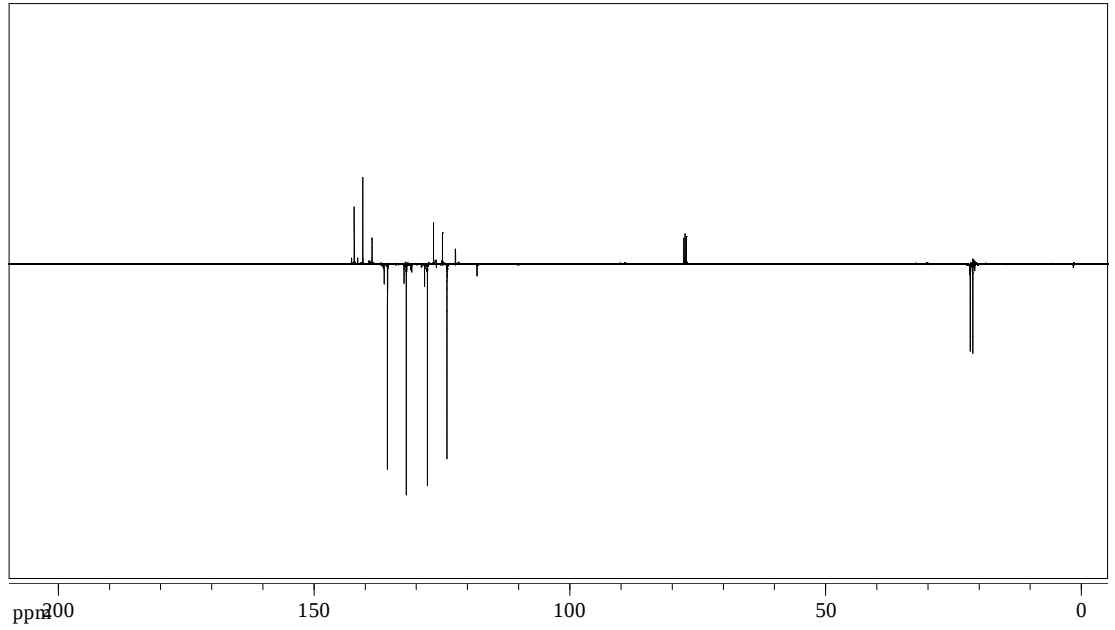
Şekil 3.76: 15 bileşiğinin FTIR spektrumu

15 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.24$ (s), 2.31 (s) ppm, aromatik halka protonları $\delta = 6.92$ (dd), 6.99 (s), 7.27 (d) ppm ve butadien yapısına ait ($>\text{C}=\text{CH}$) protonu $\delta = 6.42$ (s) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.77).



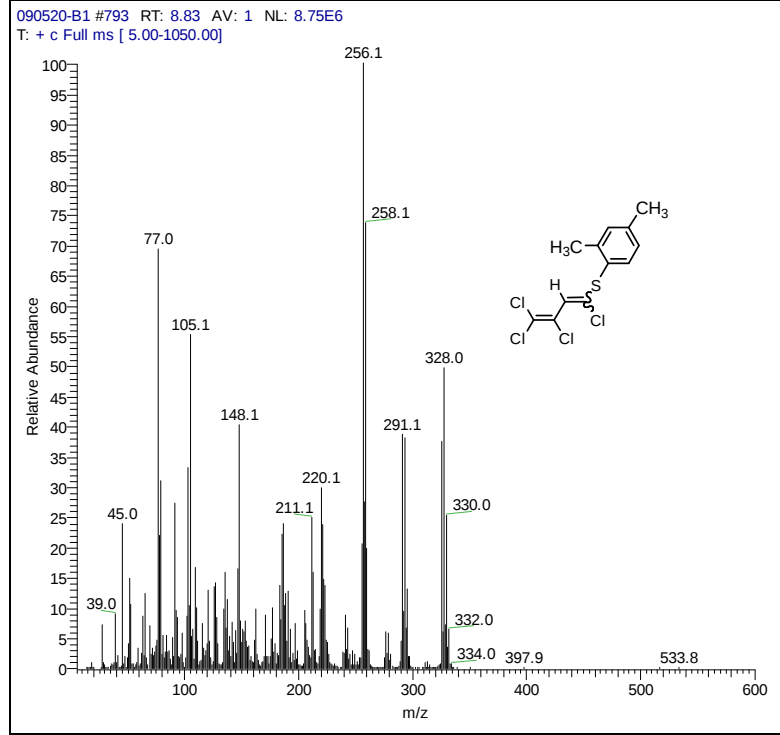
Şekil 3.77: 15 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

15 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 20.96, 21.45$ ppm (negatif bölgede), aromatik halkaya ait CH_{arom} karbonları $\delta = 127.72, 131.84, 135.52$ ppm (negatif bölgede), butadien yapısına ait CH_{butad} karbonu $\delta = 123.88$ ppm (negatif bölgede), butadien yapısına ait C_{butad} ve aromatik halkaya ait C_{arom} karbonları ise $\delta = 122.24, 124.79, 126.52, 138.57, 140.39, 142.04$ ppm (pozitif bölgede) olarak görüldü (Şekil 3.78).



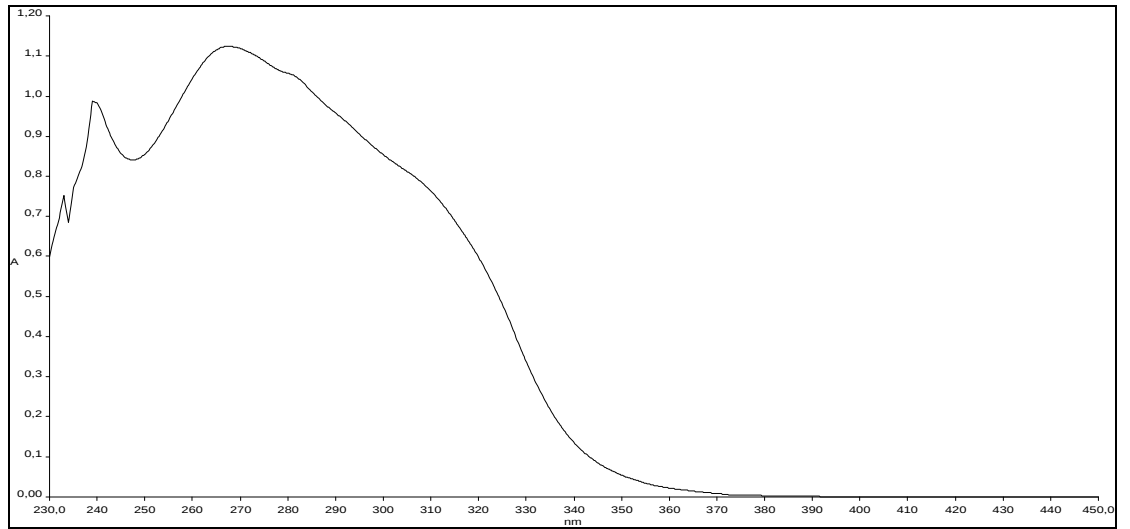
Şekil 3.78: **15** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

15 ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{S}$, $328.09 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 328.0$ olarak görüldü (Şekil 3.79).



Şekil 3.79: **15** bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu

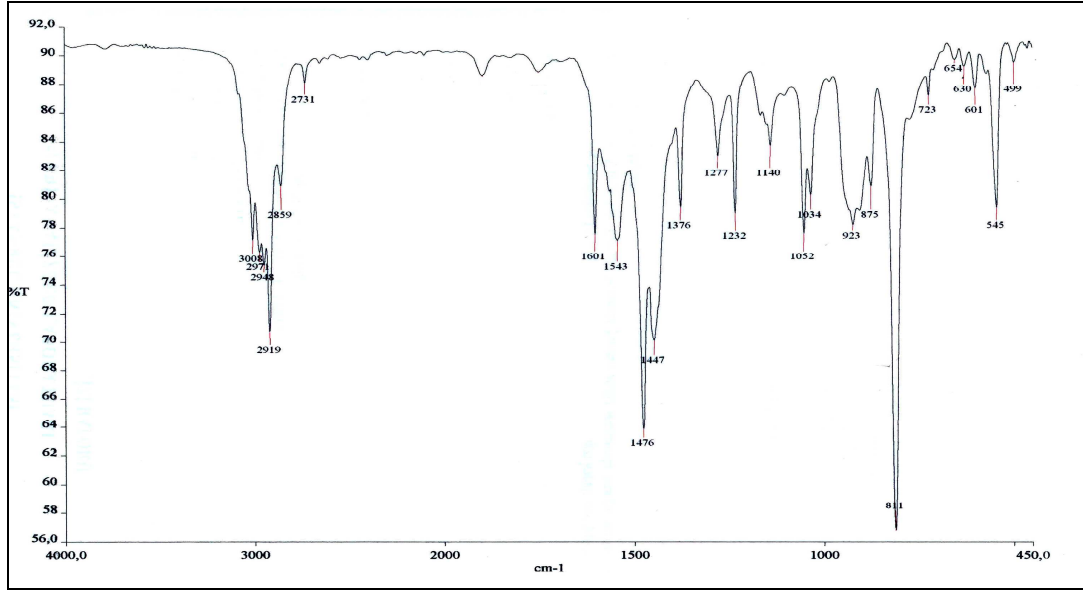
15 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları (λ , nm) ve molar soğurma (ϵ , mol⁻¹dm³cm⁻¹) değerleri λ (ϵ) = 268 (11527), 239 (10188) olarak gözlemlendi (Şekil 3.80).



Şekil 3.80: **15** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl₃)

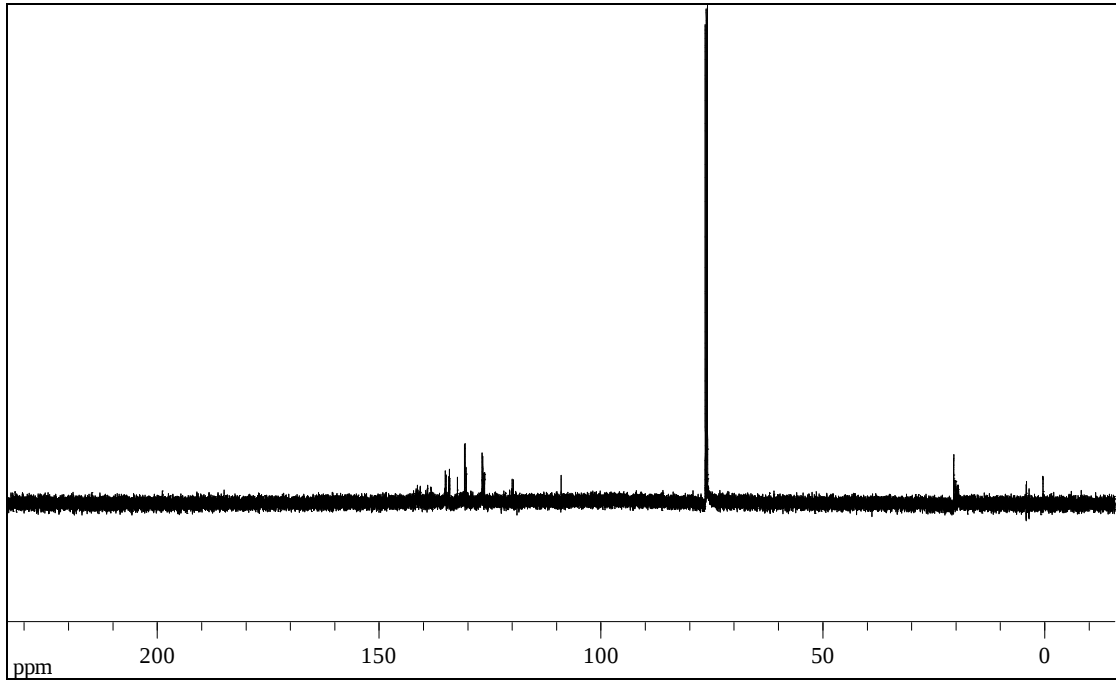
15 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

16 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1601 ve 1543 cm^{-1} de C=C absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.81).



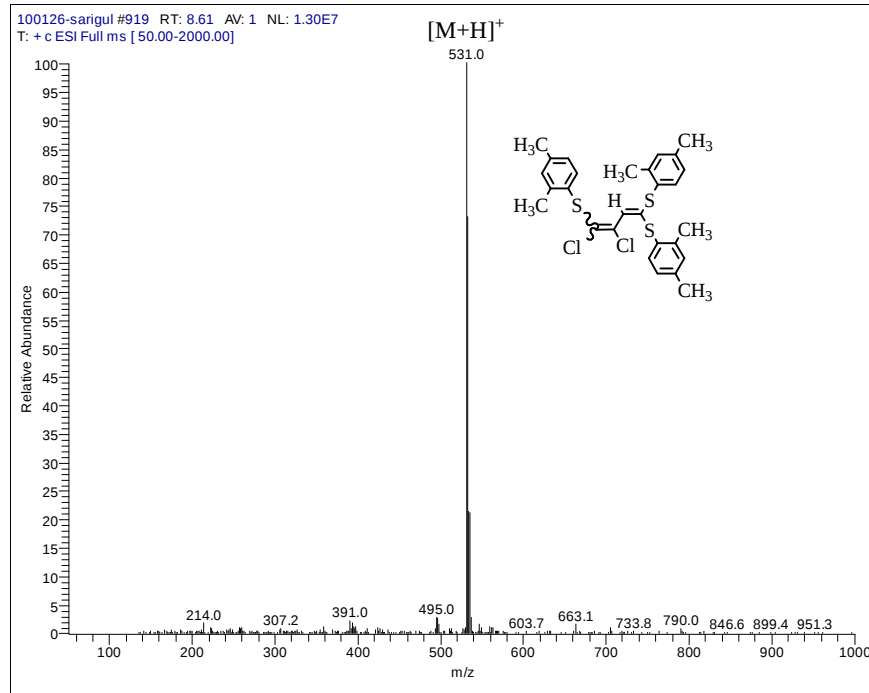
Şekil 3.81: **16** bileşiğinin FTIR spektrumu

16 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta = 108.76, 119.48, 119.81, 126.00, 126.29, 126.39, 126.58, 130.15, 130.42, 130.52, 132.13, 133.86, 133.94, 134.08, 134.69, 134.88, 138.09, 138.83, 138.90, 140.51, 141.16$ ppm aromatik halka ve butadien karbonları ve $\delta = 19.12, 19.35, 19.66, 20.15$ ppm metil karbonları görüldü (Şekil 3.82).



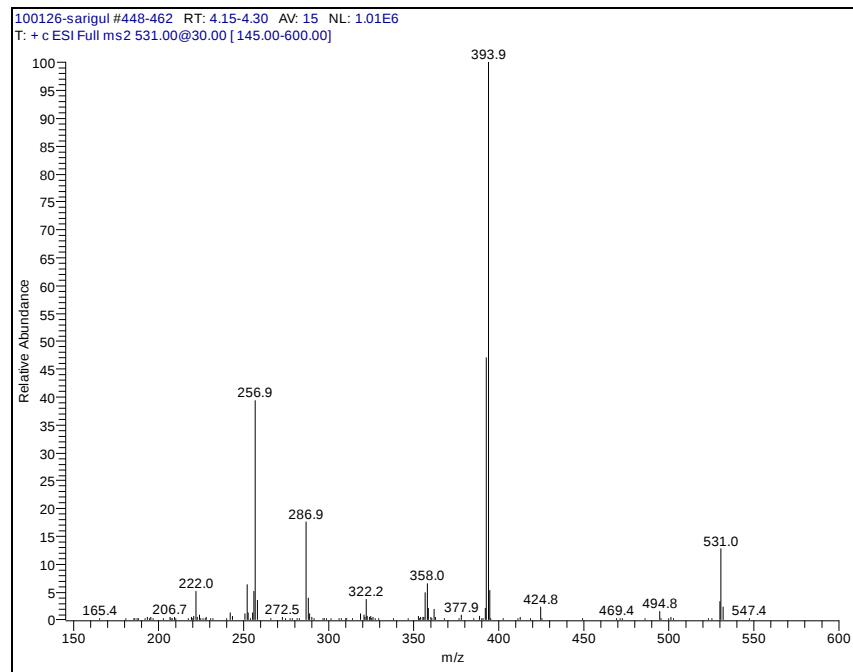
Şekil 3.82: **16** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

16 ($C_{28}H_{28}Cl_2S_3$, $531.63 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin ESI(+)-MS analizinde protonlanmış moleküler iyon piki (m/z) $[M+H]^+ = 531.0$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.83).



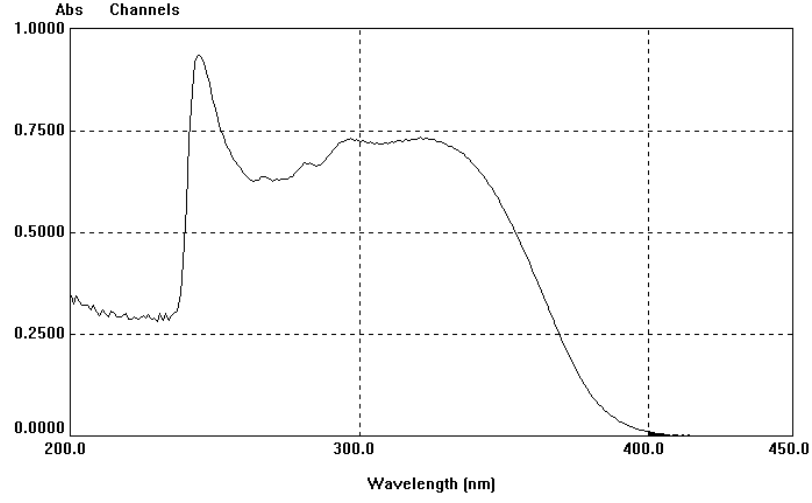
Şekil 3.83: **16** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

16 bileşiğinin $m/z = 531$ iyonuna ait ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu Şekil 3.84'de gösterilmektedir.



Şekil 3.84: **16** bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 531 iyonuna ait)

16 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları (λ , nm) ve molar soğurma (ϵ , mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) değerleri λ (ϵ) = 244 (24880) ve 321 (19484) olarak gözlemlendi (Şekil 3.85).

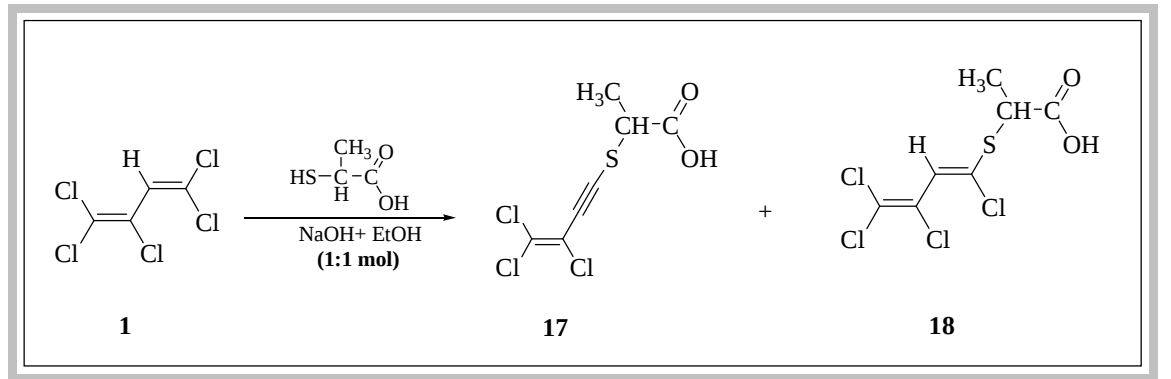


Şekil 3.85: **16** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl₃)

16 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

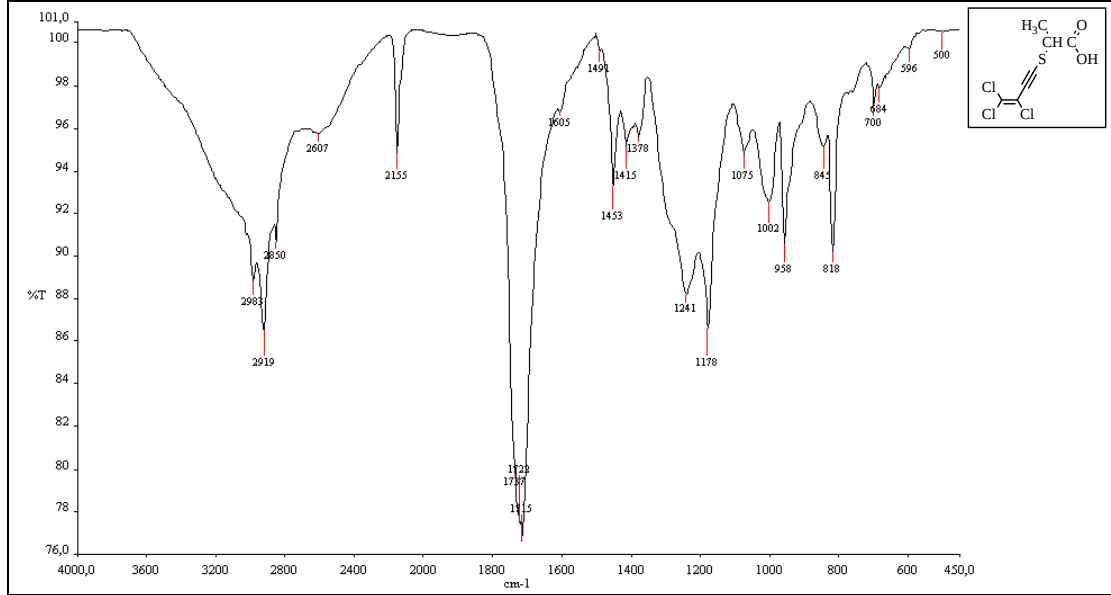
3.1.8. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (**1**) ile Tiyolaktik Asit (2-merkaptopropiyonik asit)'in Reaksiyonu

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) ile 2-merkaptopropiyonik asit (tiyolaktik asit)'in molce 1:1 oranında, etanol ve sodyum hidroksit ortamında, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 2-(3,4,4-triklorobut-3-en-1-iltiyo)-propiyonik asit (**17**) ve 2-(1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dieniltiyo)-propiyonik asit (**18**) bileşikler elde edildi.



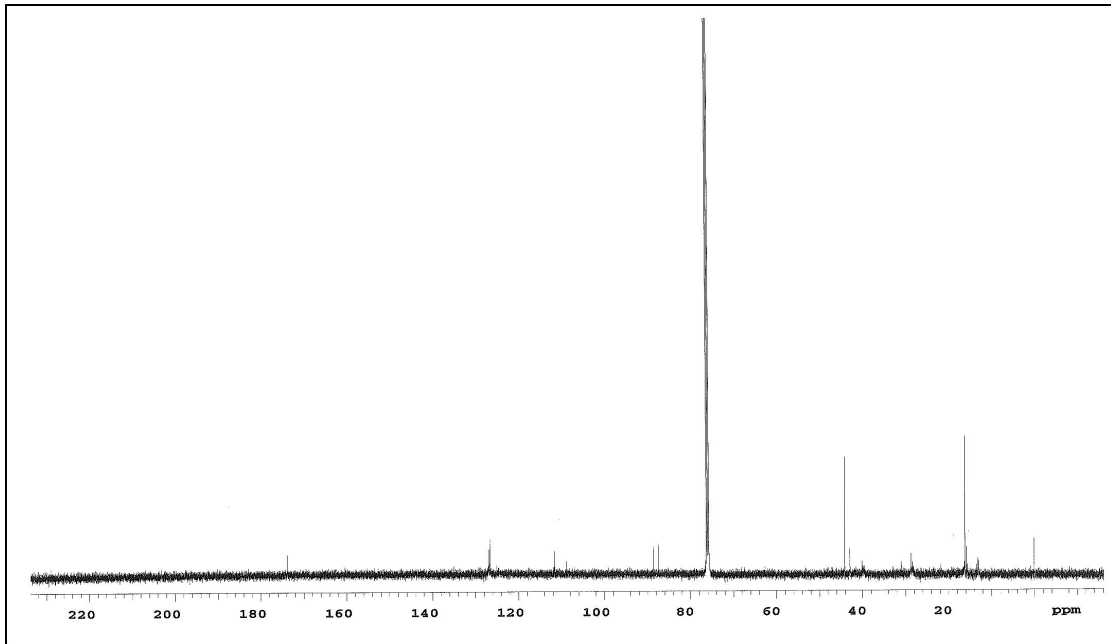
(3.8)

17 bileşiğinin FTIR spektrumunda 2155 (C≡C), 1715 (C=O) ve 2800-3400 (-OH) cm^{-1} absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.86).



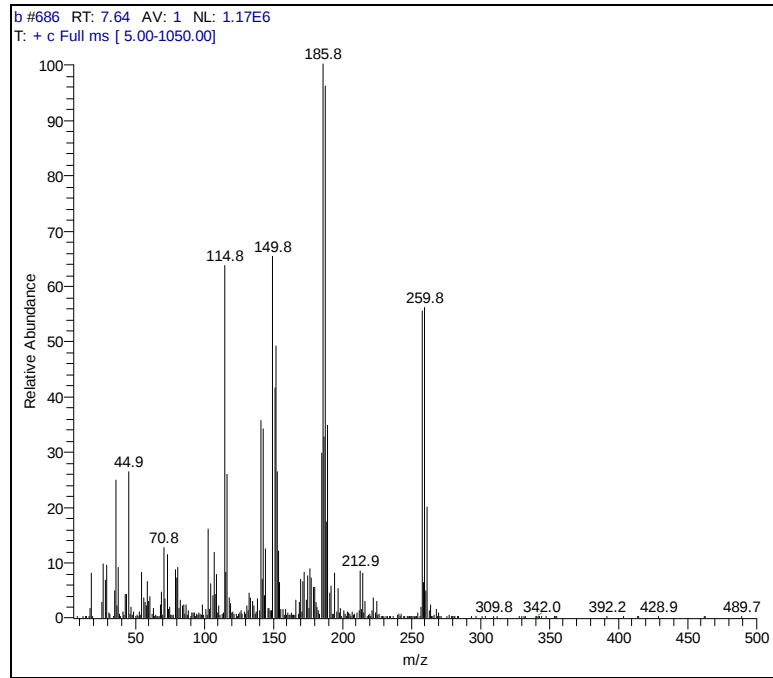
Şekil 3.86: **17** bileşiğinin FTIR spektrumu

17 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta = 173.85$ (C=O), 126.68, 111.68 (C_{butad}), 88.56, 87.46 (C≡C), 16.11 (CH_3), 44.12 (CH) ppm karbonları gözlemlendi (Şekil 3.87.).



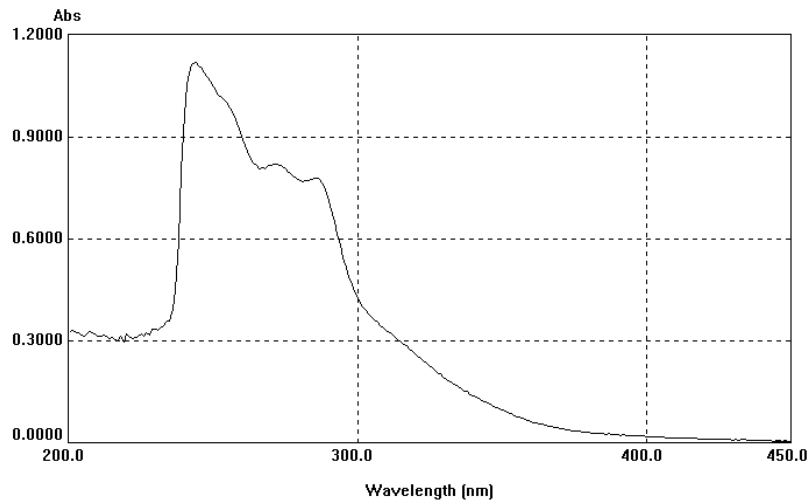
Şekil 3.87: **17** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

17 ($C_7H_5Cl_3O_2S$, $259.54 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 259.8$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.88).



Şekil 3.88: **17** bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu

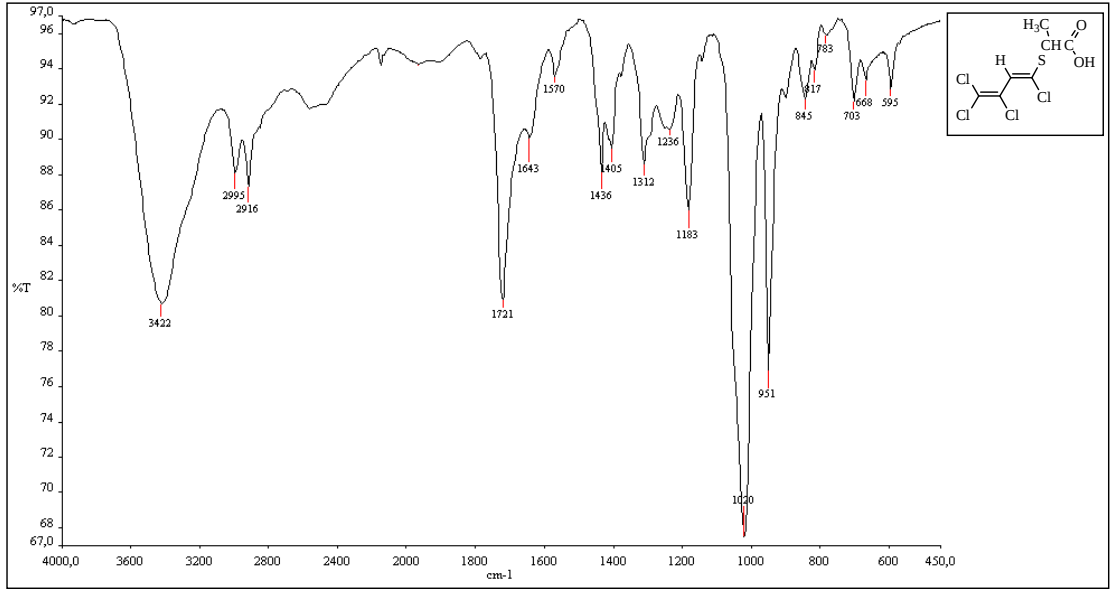
17 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları (λ , nm) ve molar soğurma (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) değerleri λ (ϵ) = 272 (5540) ve 244 (7561) olarak gözlemlendi (Şekil 3.89).



Şekil 3.89: **17** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: $CHCl_3$)

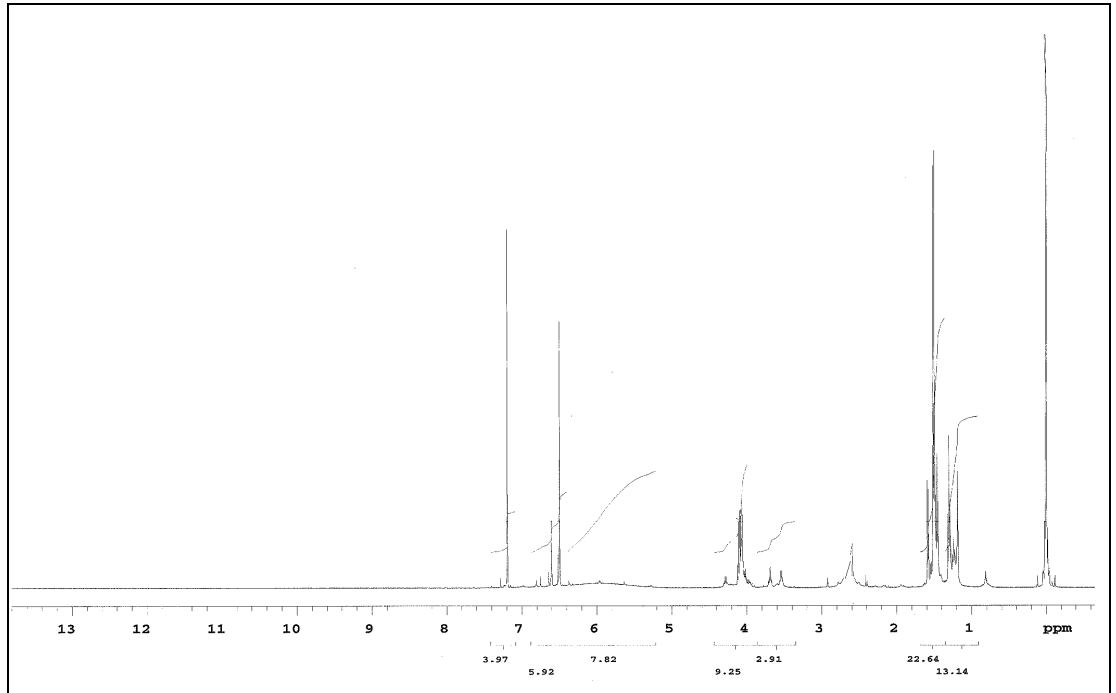
17 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

18 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1721 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) ve $2900\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{OH}$) absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.90).



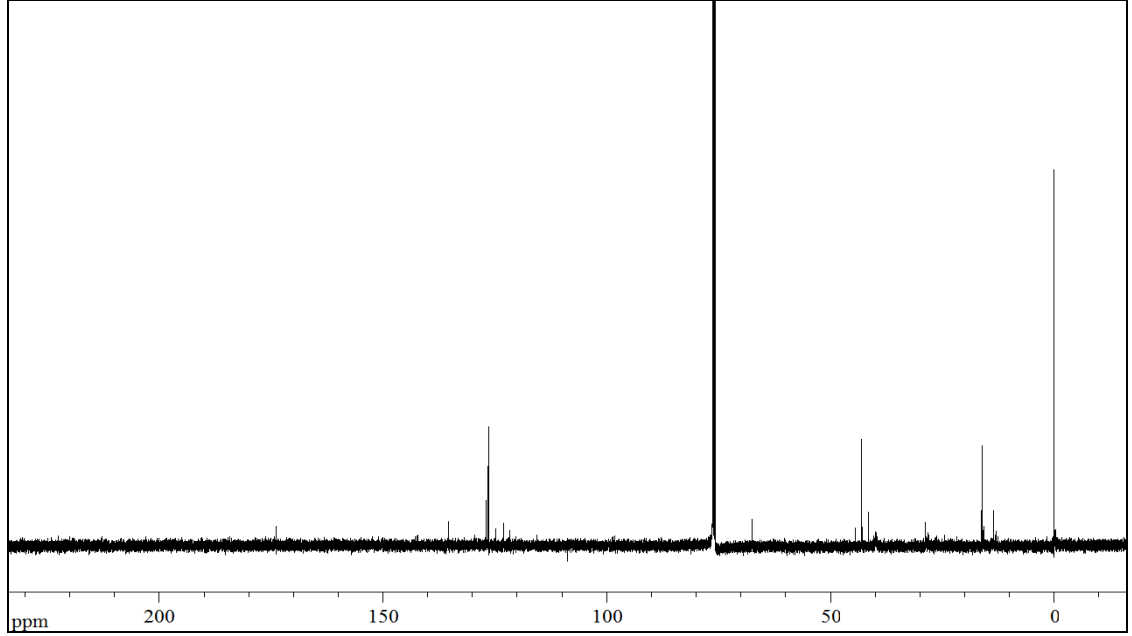
Şekil 3.90: **18** bileşiğinin FTIR spektrumu

18 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda $\delta = 1.50$ (CH_3), 4.07 (CH), 6.5 (CH_{butad}) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.91).



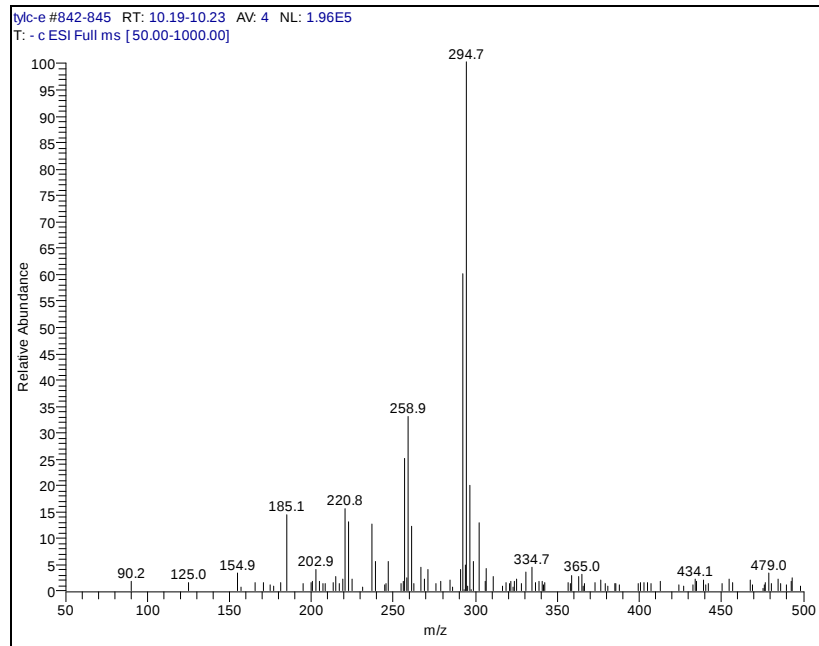
Şekil 3.91: **18** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

18 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta = 173.94$ (C=O), 43.09 (CH), 15.97 (CH₃) ve butadien yapısına ait karbonlar $\delta = 135.26, 126.96, 126.45, 122.97$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.92).



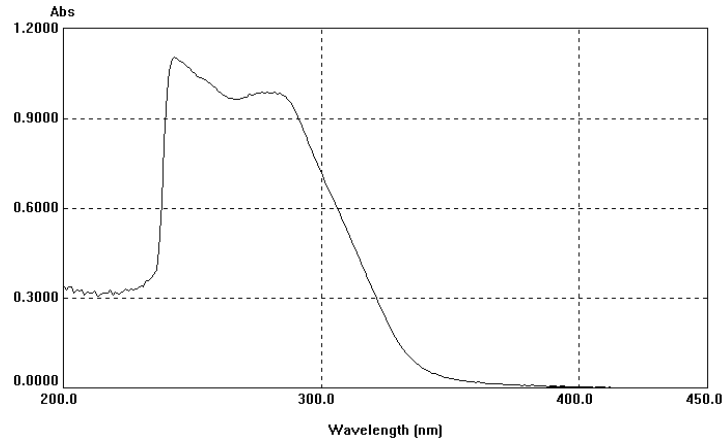
Şekil 3.92: **18** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl₃)

18 (C₇H₆Cl₄O₂S, 296.00 g.mol⁻¹) bileşiğinin ESI(-)-MS analizinde deprotonlanmış moleküler iyon piki (m/z) [M-H]⁻ = 294.7 olarak gözlemlendi (Şekil 3.93).



Şekil 3.93: **18** bileşiğinin ESI(-)-MS spektrumu

18 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları (λ , nm) ve molar soğurma (ϵ , mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) değerleri λ (ϵ) = 277 (7319) ve 243 (8178) nm olarak gözlemlendi (Şekil 3.94).



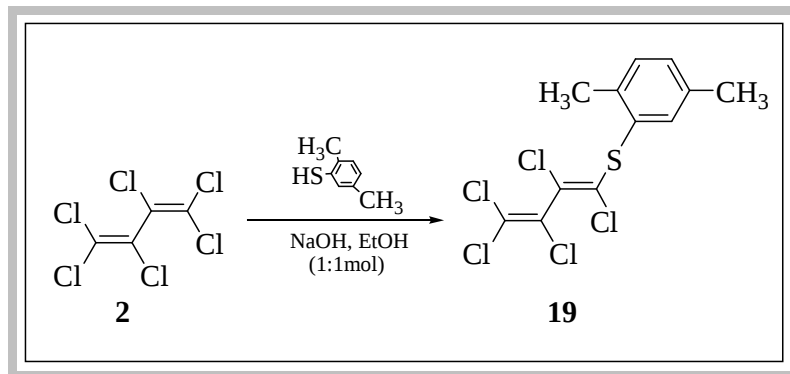
Şekil 3.94: **18** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl₃)

18 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.2. 1,1,2,3,4,4-HEKSAKLORO-1,3-BUTADİEN'İN (2) TİYOLLER İLE REAKSİYONU

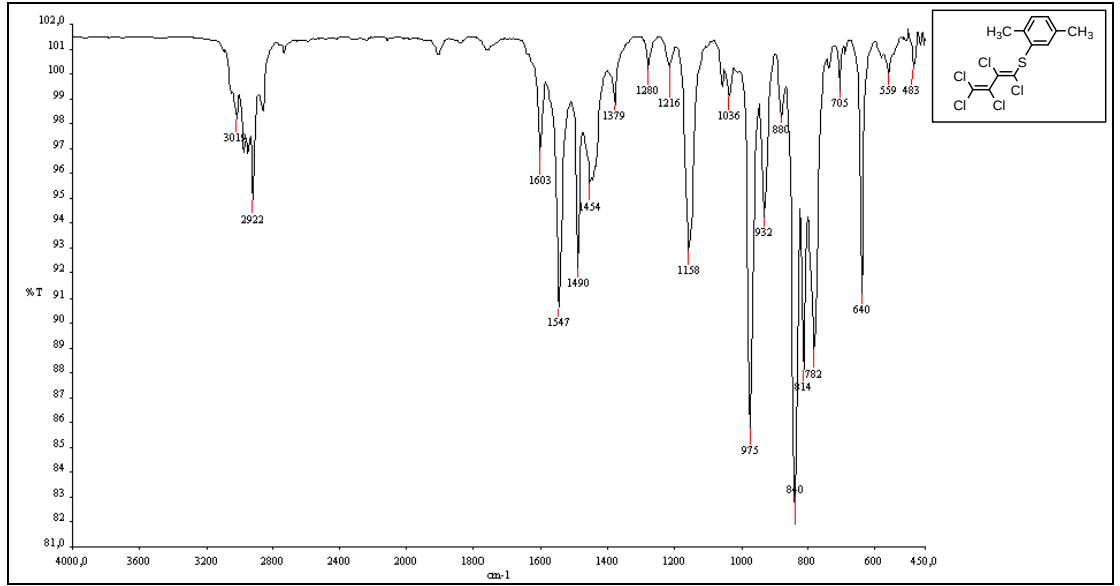
3.2.1. 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2) ile 2,5-Dimetilbenzentiylol'ün Reaksiyonu

1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (**2**) ile 2,5-Dimetilbenzentiylol'ün molce 1:1 oranında, etanol ve sodyum hidroksit ortamında, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**19**) bileşiği elde edildi.



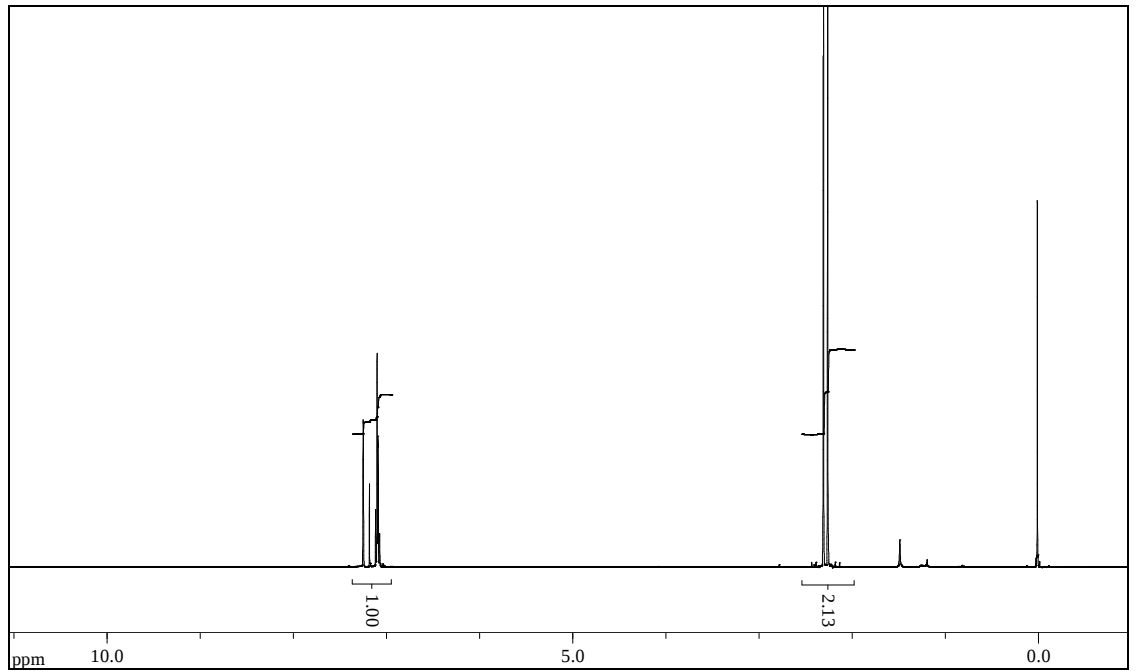
(3.9)

19 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1603 ve 1547 cm^{-1} de C=C absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.95).



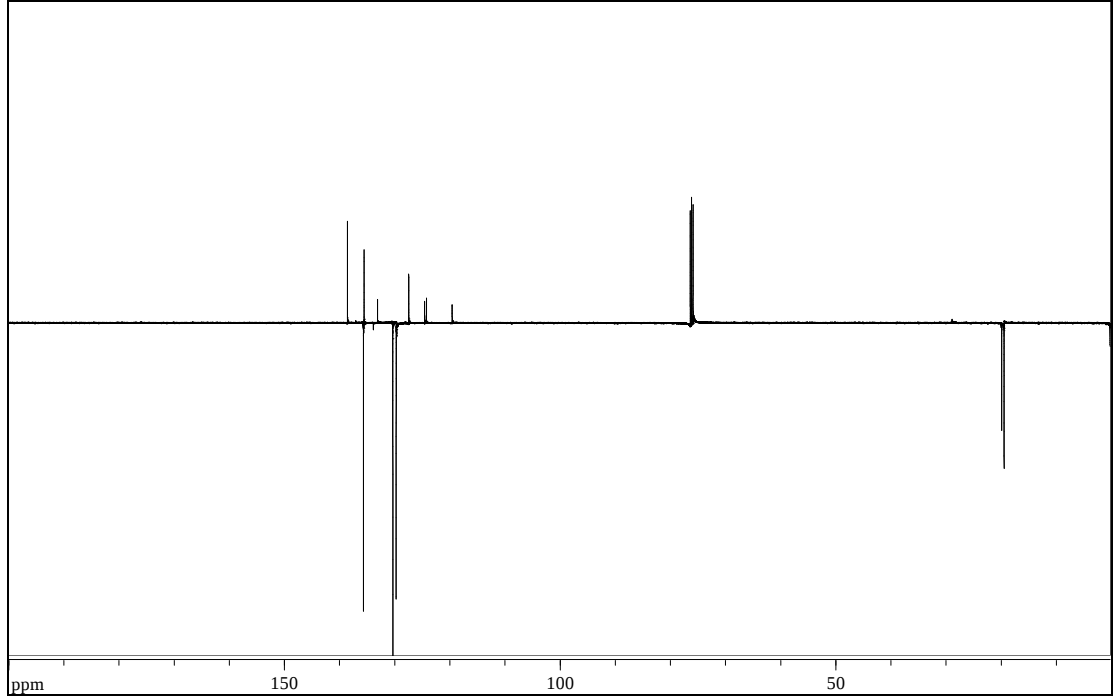
Şekil 3.95: **19** bileşiğinin FTIR spektrumu

19 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.25$ (s), 2.30 (s) ppm, aromatik halkaya ait protonlar ise 7.10 (d), 7.08 (dd), 7.25 (s) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.96).



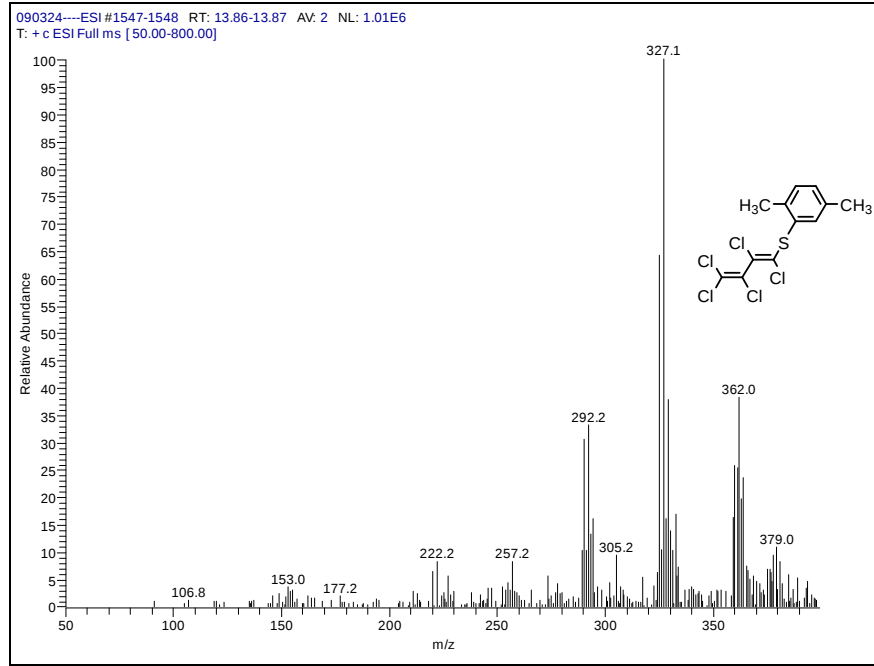
Şekil 3.96: **19** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

19 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 19.25, 19.68$ ppm (negatif bölgede), aromatik halkaya ait (CH_{arom}) karbonları $\delta = 129.62, 130.25, 135.57$ (negatif bölgede) ppm, butadien yapısına ait (C_{butad}) ve aromatik halkaya ait (C_{arom}) karbonları $\delta = 119.46, 124.15, 124.46, 127.36, 133.03, 135.47, 138.47$ ppm (pozitif bölgede) olarak gözlemlendi (Şekil 3.97).



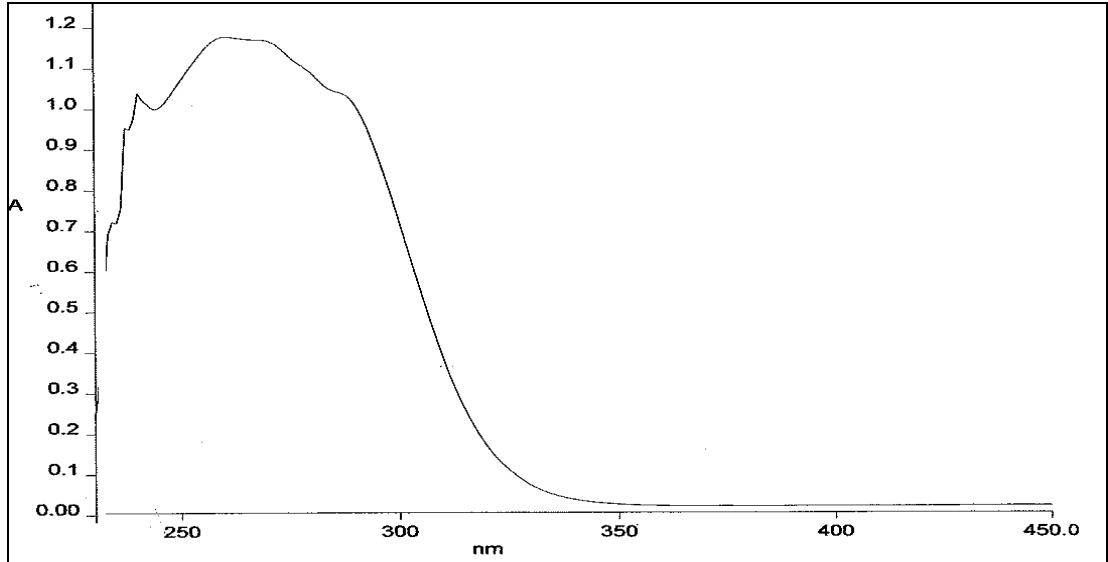
Şekil 3.97: **19** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

19 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_5\text{S}$, $362.54 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 362.0$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.98).



Şekil 3.98: **19** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

19 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$, molar soğurma $\epsilon_{\text{max}} = 12304 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.99).

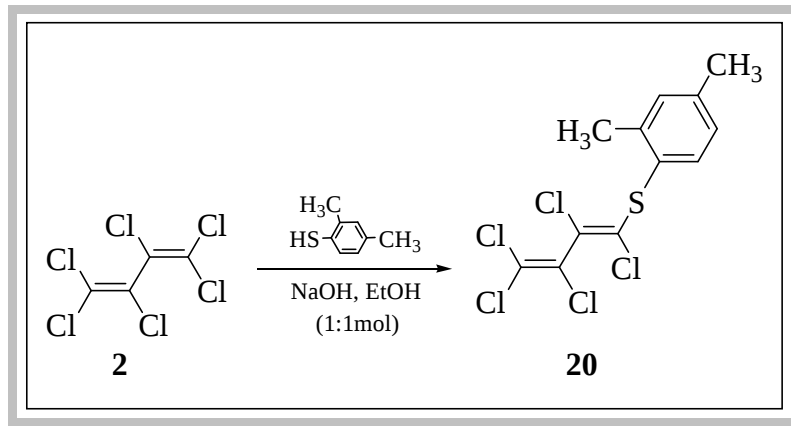


Şekil 3.99: **19** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

19 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

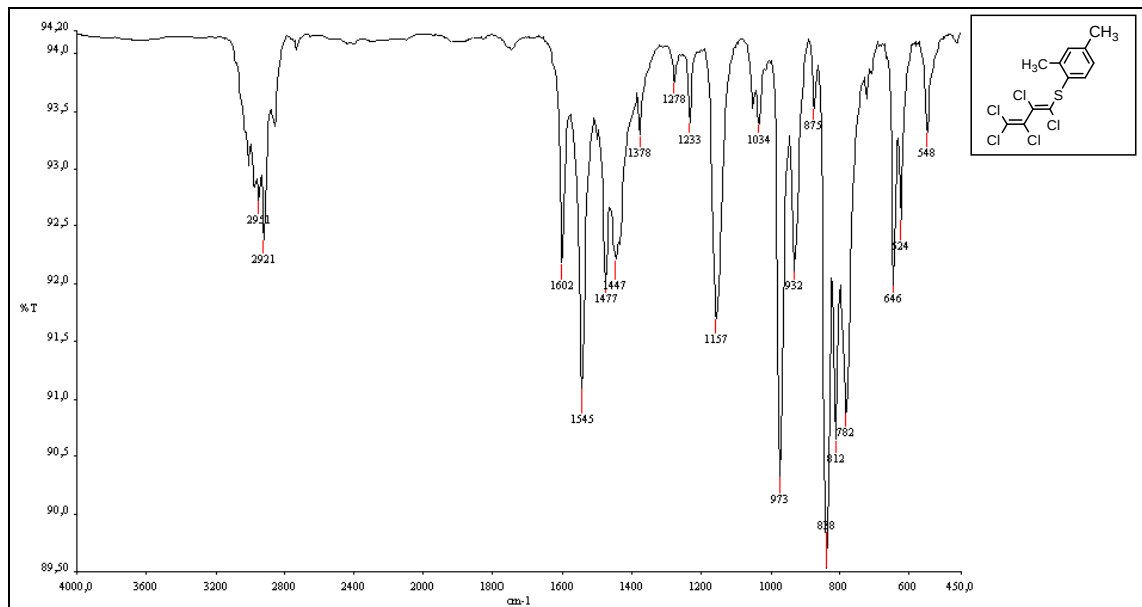
3.2.2. 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2) ile 2,4-Dimetilbenzentiylol'ün Reaksiyonu

1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2) ile 2,4-Dimetilbenzentiylol'ün molce 1:1 oranında, etanol ve sodyum hidroksit ortamında, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (20) bileşiği elde edildi.



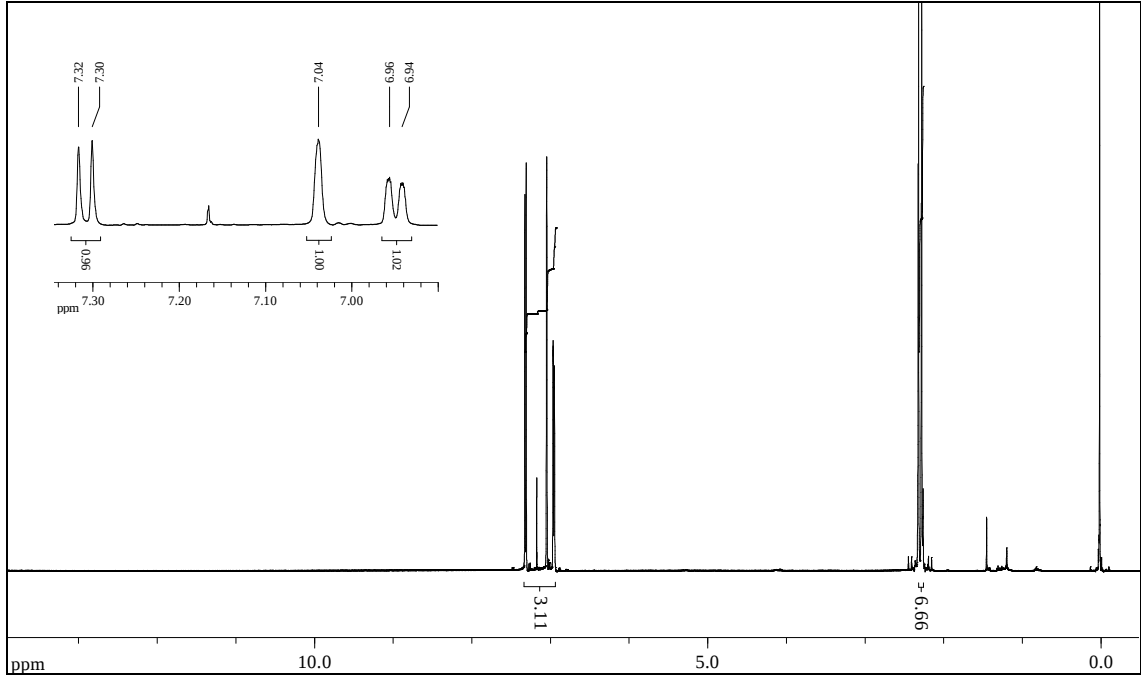
(3.10)

20 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1545 ve 1602 cm^{-1} de C=C absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.100).



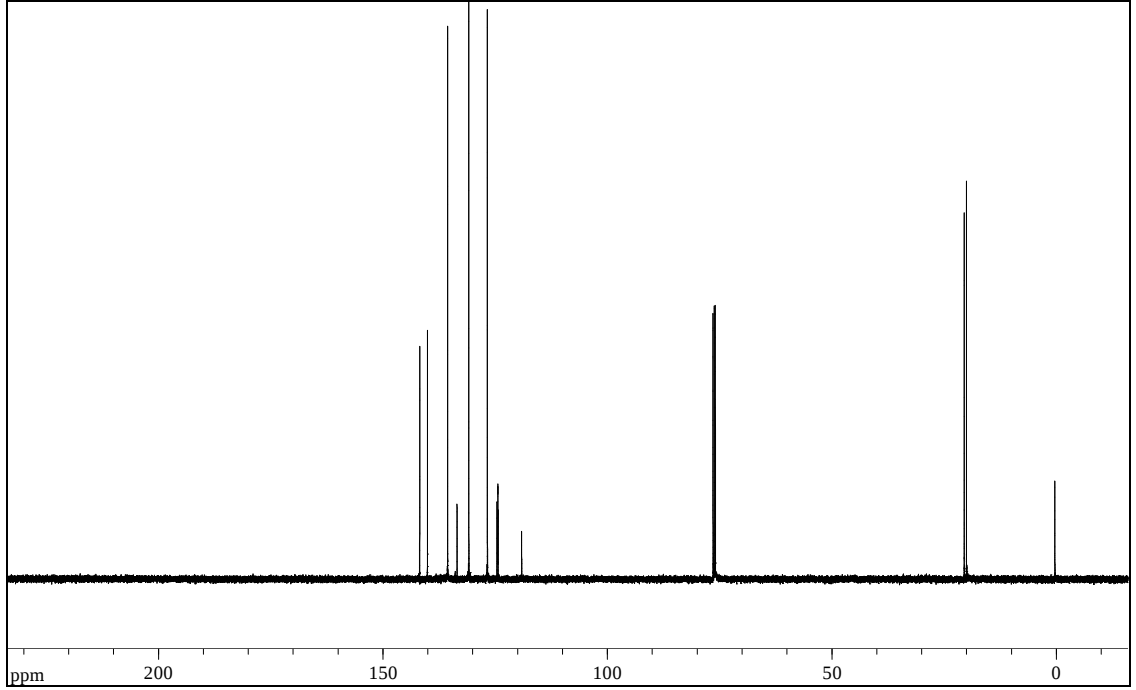
Şekil 3.100: **20** bileşiğinin FTIR spektrumu

20 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.27$ (s), 2.31 (s) ppm, aromatik halkaya ait protonlar $\delta = 6.95$ (dd), 7.04 (s), 7.31 (d) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.101).



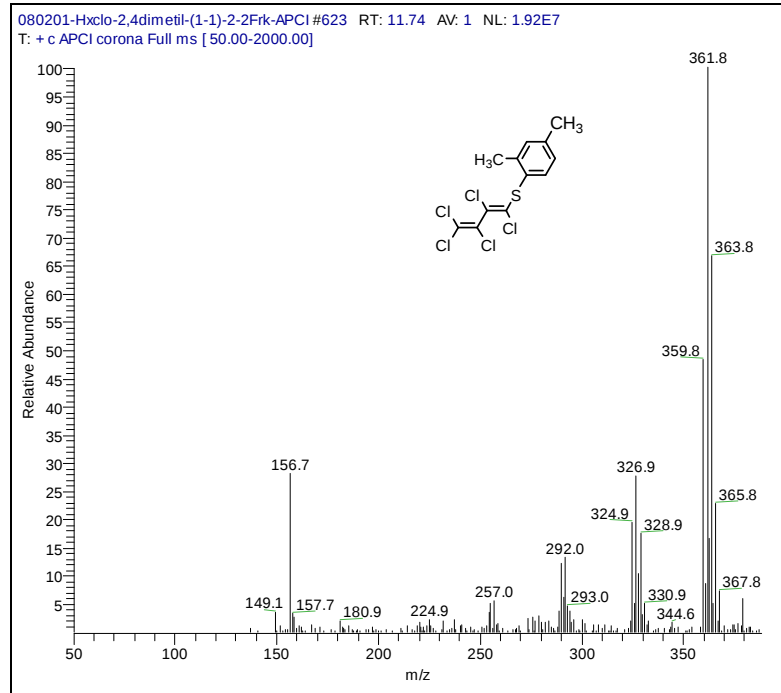
Şekil 3.101: **20** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

20 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 19.73$, 20.23 ppm, aromatik halkaya ait (CH_{arom}) karbonları $\delta = 126.57$, 130.71, 135.44 ppm, butadien yapısına ait (C_{butad}) ve aromatik halkaya ait (C_{arom}) karbonları $\delta = 118.93$, 124.19, 124.22, 124.45, 133.34, 139.96, 141.68 ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.102).



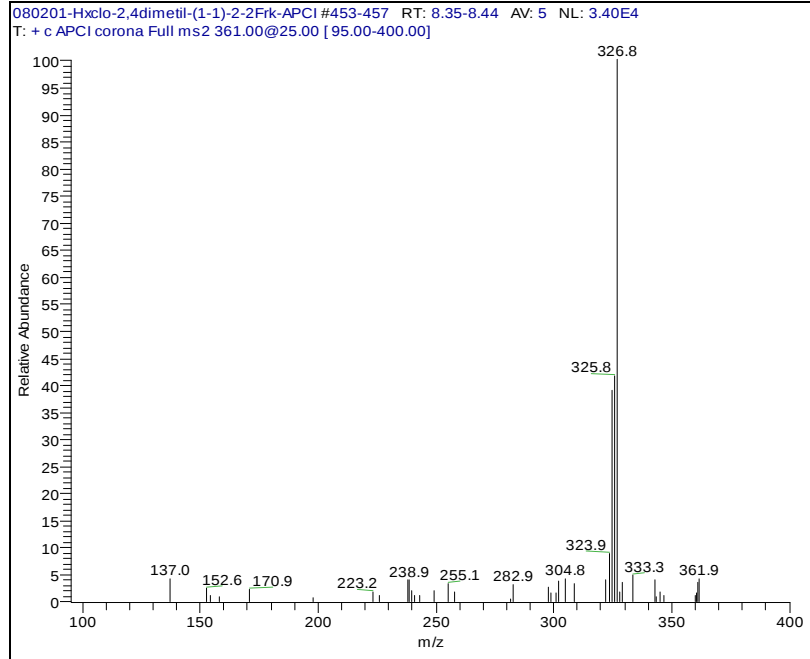
Şekil 3.102: **20** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

20 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_5\text{S}$, $362.54 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin APCI(+)-MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 361.8$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.103).



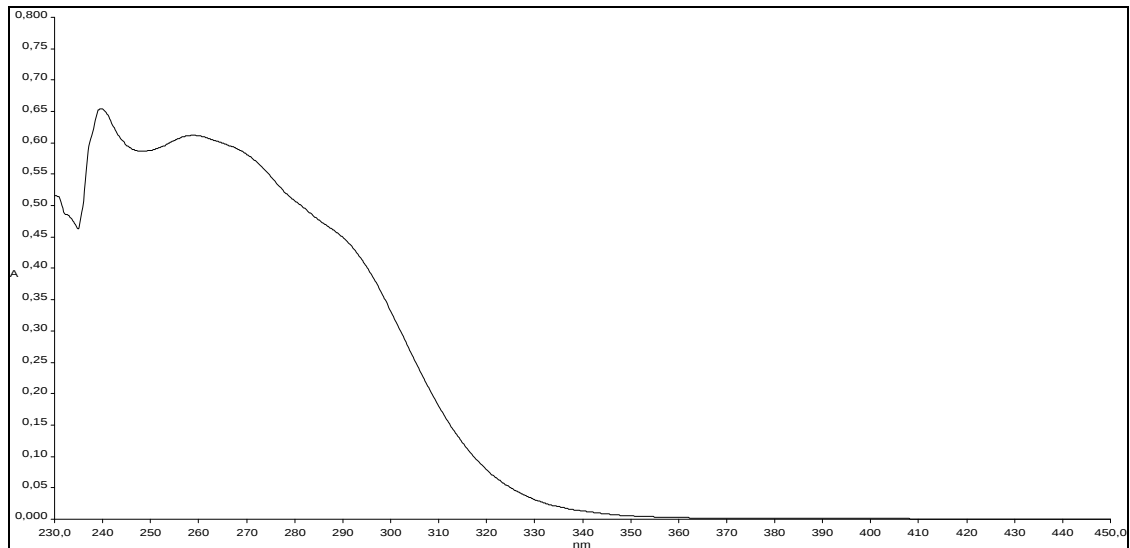
Şekil 3.103: **20** bileşiğinin APCI(+)-MS spektrumu

20 bileşiğinin $m/z = 362$ iyonuna ait APCI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu Şekil 3.104'de gösterilmektedir.



Şekil 3.104: **20** bileşiğinin APCI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 362 iyonuna ait)

20 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları (λ , nm) ve molar soğurma (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) değerleri λ (ϵ) = 239 (14591) ve 259 (13604) olarak gözlemlendi (Şekil 3.105).

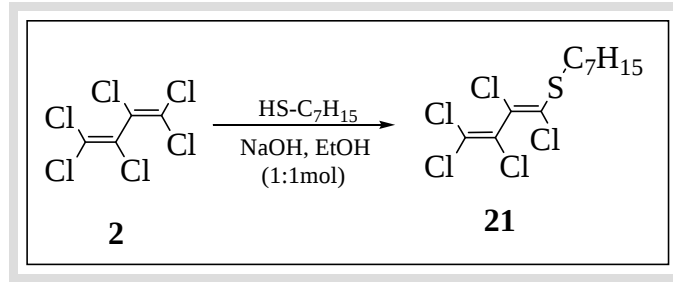


Şekil 3.105: **20** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

20 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

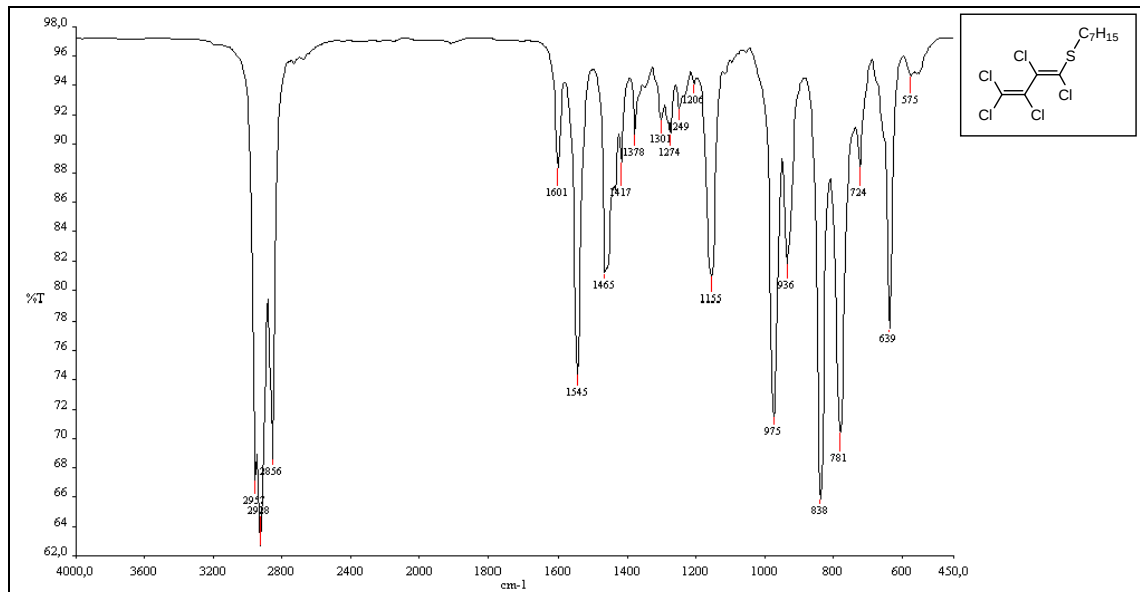
3.2.3. 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2) ile n-Heptantiyol'ün Reaksiyonu

1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2) ile n-Heptantiyol'ün molce 1:1 oranında, etanol ve sodyum hidroksit ortamında, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(heptiltiyo)-1,3-butadien bileşiği (21) elde edildi.



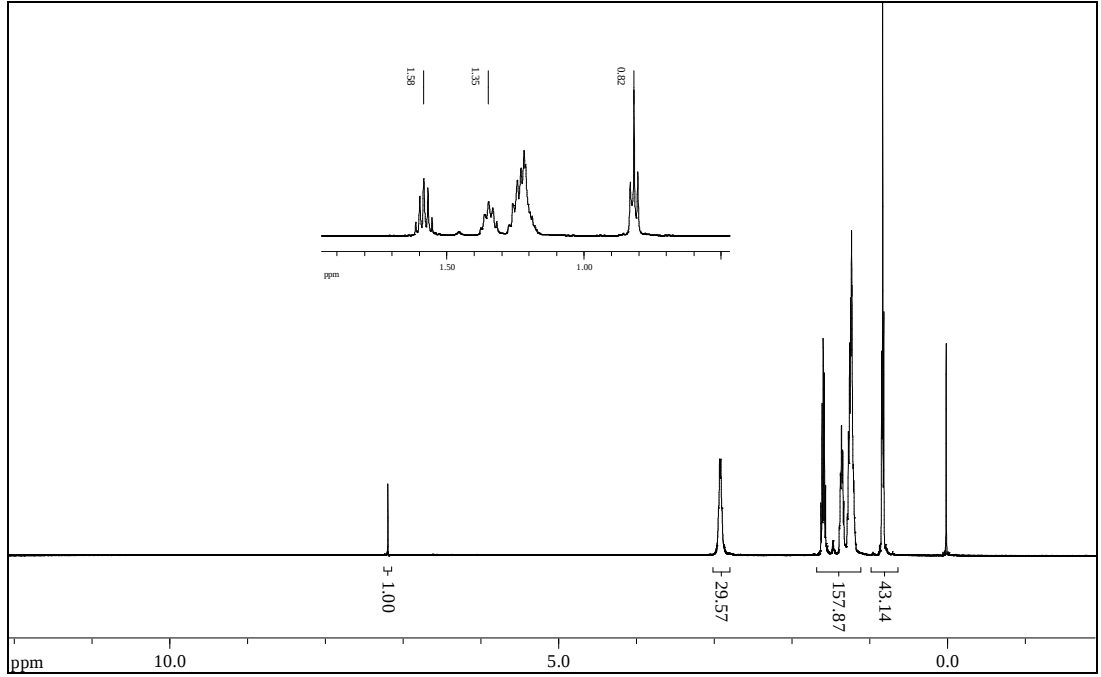
(3.11)

21 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1601, 1545 cm^{-1} (C=C) ve 1378, 1465, 2856, 2928, 2957 cm^{-1} (C-H) absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.106).



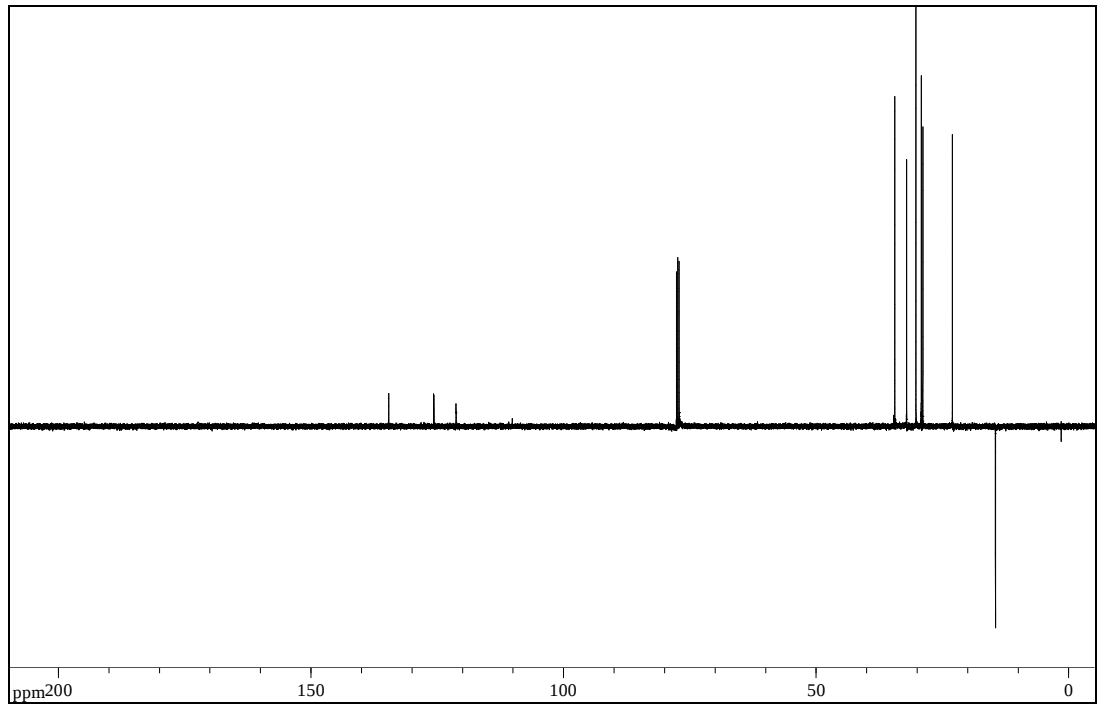
Şekil 3.106: **21** bileşiğinin FTIR spektrumu

21 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda etil grubu ($-\text{CH}_2$) protonları $\delta = 1.16\text{-}1.30$ (m), 1.35 (p), 1.58 (p) ve 2.91 ppm ve metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonu $\delta = 0.82$ (t) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.107).



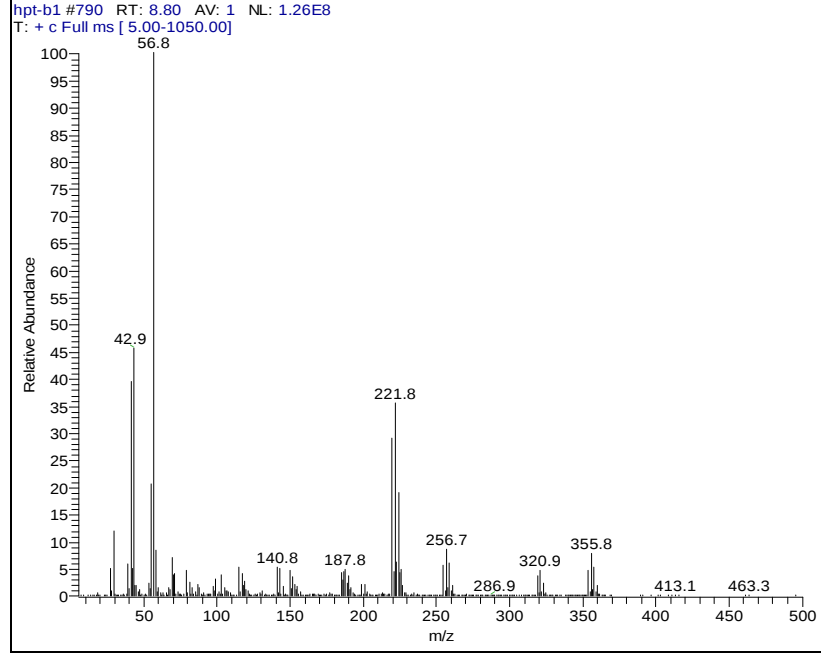
Şekil 3.107: **21** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

21 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonu $\delta = 14.24$ ppm (negatif bölgede), etil grubu ($-\text{CH}_2$) karbonları $\delta = 22.58, 28.63, 28.94, 30.00, 31.38, 34.20$ ppm (pozitif bölgede) ve butadien yapısına ait (C_{butad}) karbonları 121.16, 125.55, 125.59, 134.50 ppm (pozitif bölgede) olarak gözlemlendi (Şekil 3.108).



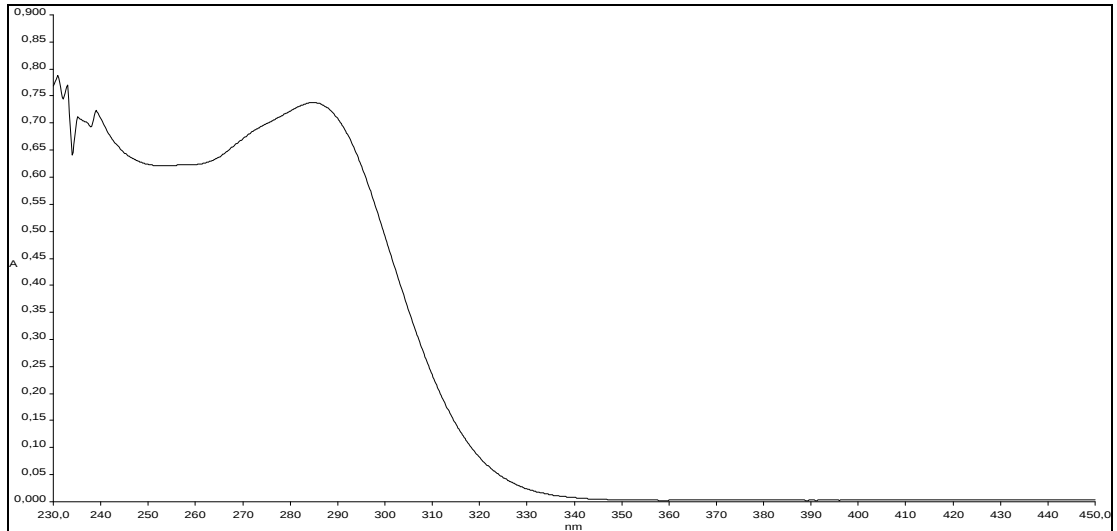
Şekil 3.108: **21** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

21 ($C_{11}H_{15}SCl_5$, 356.57) bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumunda moleküler iyon piki $m/z= 355.8$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.109). Ayrıca spektrumda görülen $m/z= 320.9$ (M-Cl), 256.7 (M- C_7H_{15}), 221.8 (M-Cl- C_7H_{15}) pikleri yapıyı doğrulamaktadır.



Şekil 3.109: **21** bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu

21 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{max} = 285$ nm, molar soğurma $\epsilon_{max} = 8520 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.110).

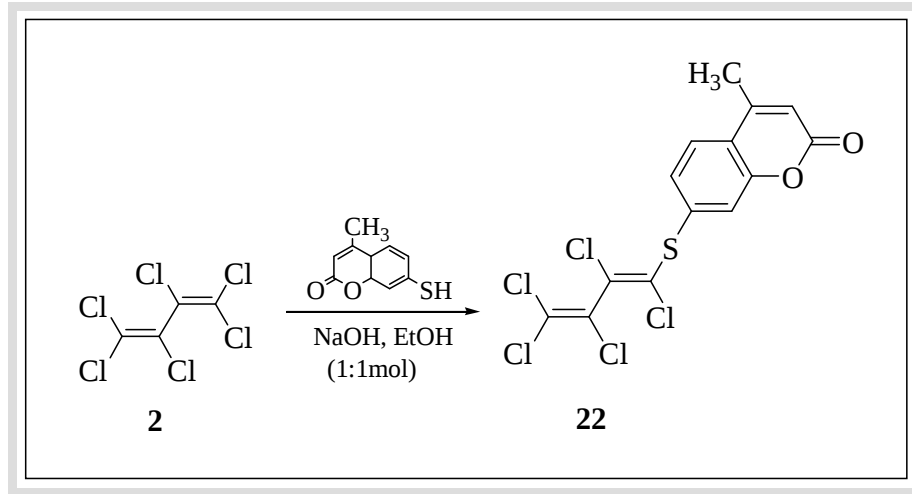


Şekil 3.110: **21** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: $CHCl_3$)

21 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

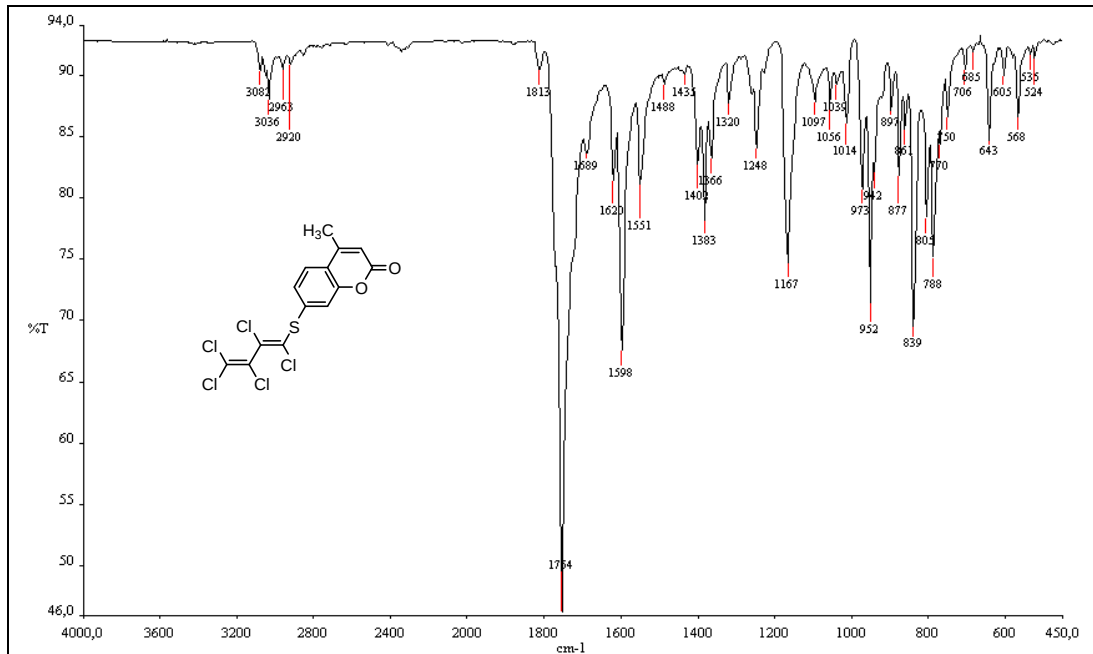
3.2.4. 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2) ile 7-Merkapto-4-metil-kumarin'in Reaksiyonu (1:1 mol)

1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (2) ile 7-Merkapto-4-metil-kumarin'in molce 1:1 oranında, etanol ve sodyum hidroksit ortamında, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,1,2,3,4-Pentaklor-4-(7-merkapto-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (22) bileşiği elde edildi.



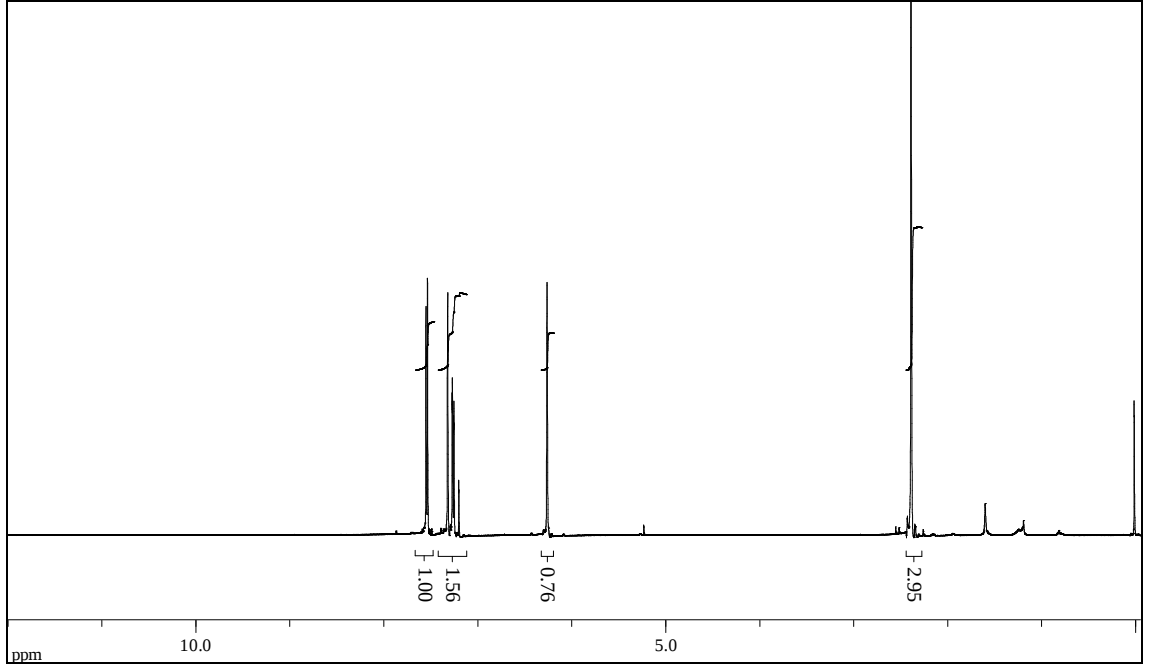
(3.12)

22 bileşiğinin FTIR spektrumunda karakteristik (C=O) absorpsiyon bandı 1754 cm^{-1} de gözlenirken (C=C) bandı 1598 ve 1620 cm^{-1} de gözlemlendi (Şekil 3.111).

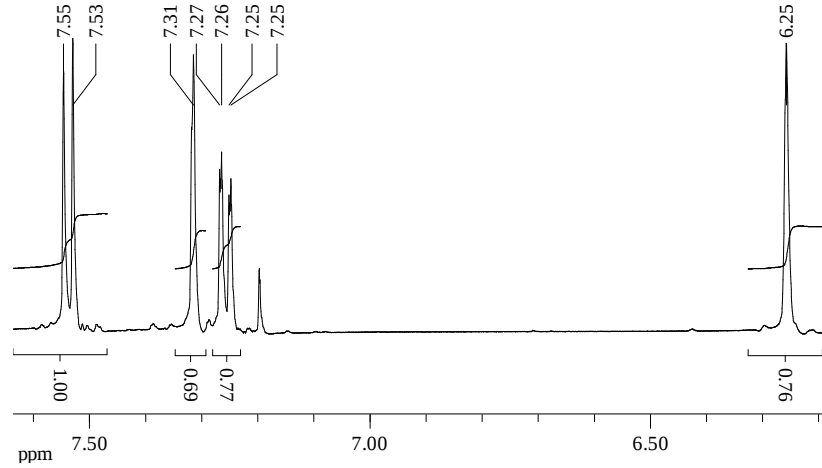


Şekil 3.111: 22 bileşiğinin FTIR spektrumu

22 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda CH_3 grubu $\delta = 2.38$ (s) ppm, aromatik halka protonları ise 6.25 (s), 7.26 (dd), 7.31 (s), 7.54 (d) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.112).

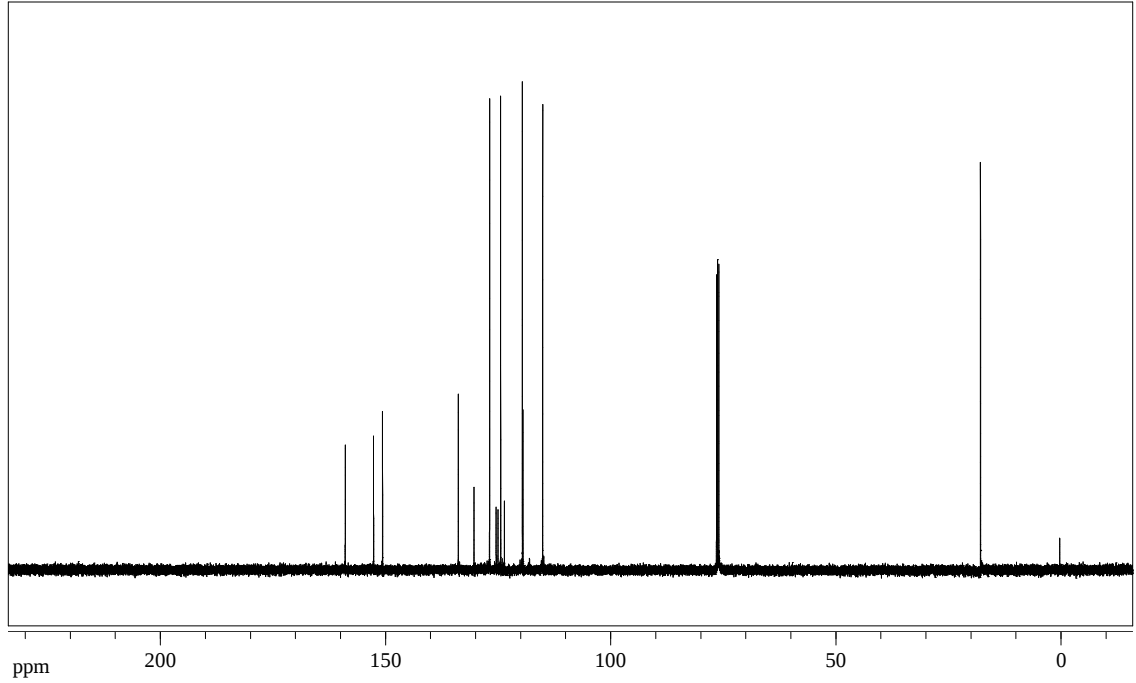


Şekil 3.112: 22 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



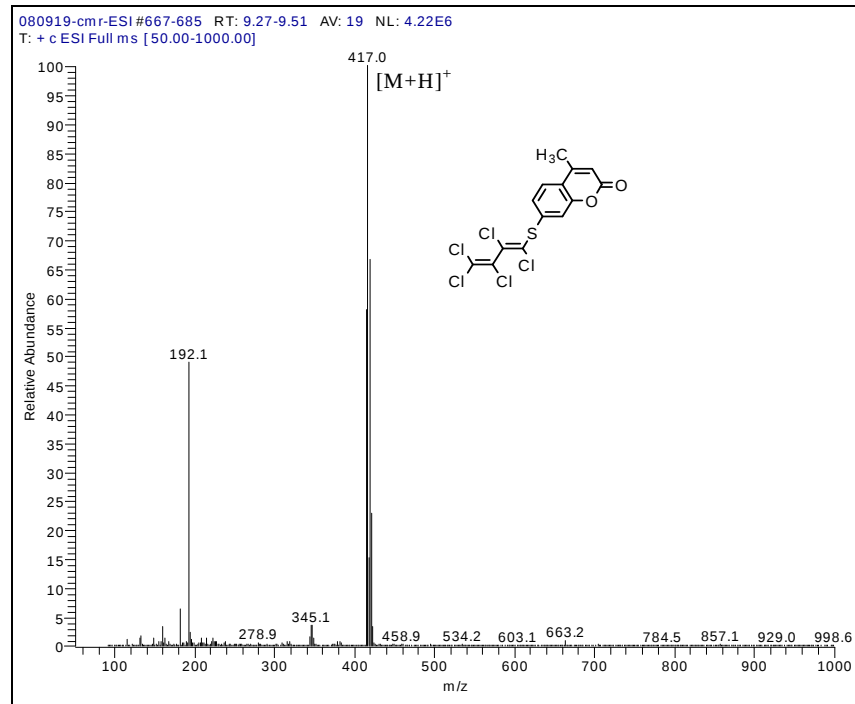
Şekil 3.113: 22 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3 , $\delta = 6.2$ -7.7 ppm aralığı)

22 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda CH_3 grubu karbonu $\delta = 18.82$ ppm, C_{butad} ve aromatik halka karbonları $\delta = 160.07, 153.76, 151.77, 134.94, 131.45, 127.98, 126.52, 126.10, 125.51, 124.67, 120.67, 120.56, 116.18$ ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.114).



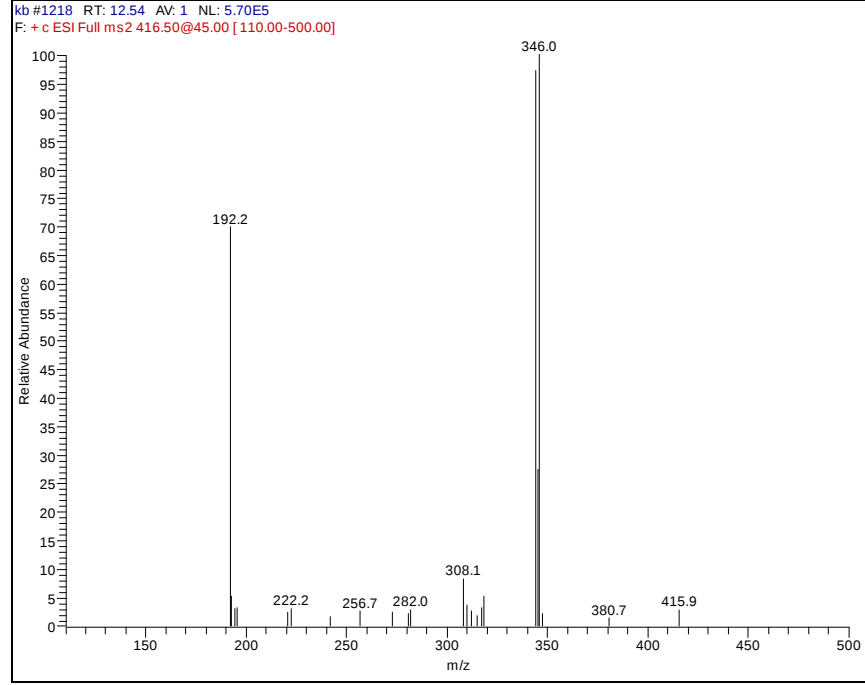
Şekil 3.114: 22 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

22 ($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}_5\text{SO}_2$, $416.54 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumunda protonlanmış moleküler iyon piki (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+ = 417.0$ olarak görüldü (Şekil 3.115).



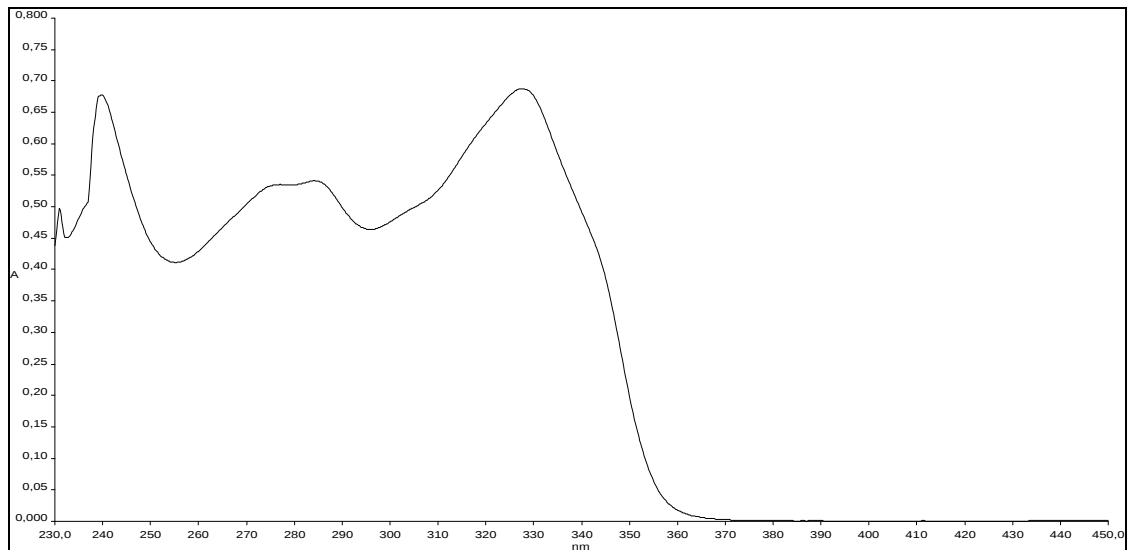
Şekil 3.115: 22 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

22 bileşiğinin $m/z = 416.5$ iyonuna ait ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu Şekil 3.116'de gösterilmektedir.



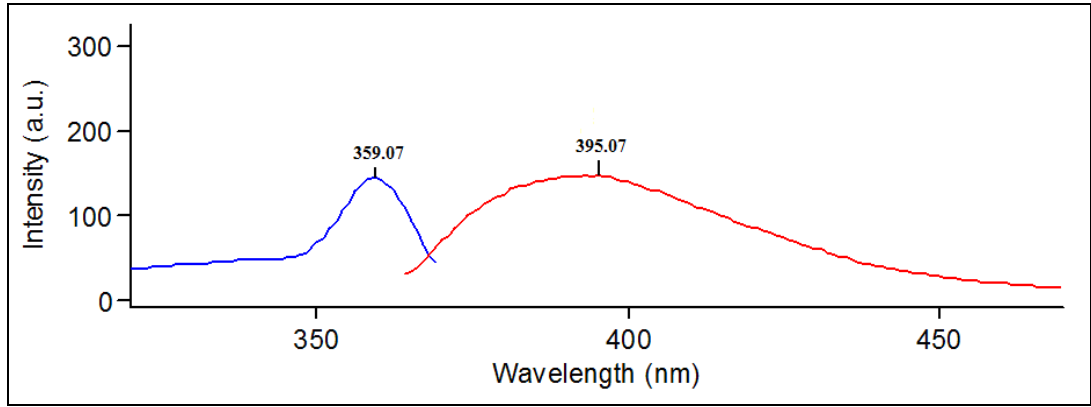
Şekil 3.116: 22 bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 416.5 iyonuna ait)

22 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları (λ , nm) ve molar soğurma (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) değerleri λ (ϵ) = 328 (23882), 240 (23635), 284 (18787) olarak gözlemlendi (Şekil 3.117).



Şekil 3.117: 22 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

22 bileşiğinin Floresans spektrumunda maksimum uyarılma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 359.07 nm ve 395.07 nm olarak gözlemlendi (Şekil 3.118).

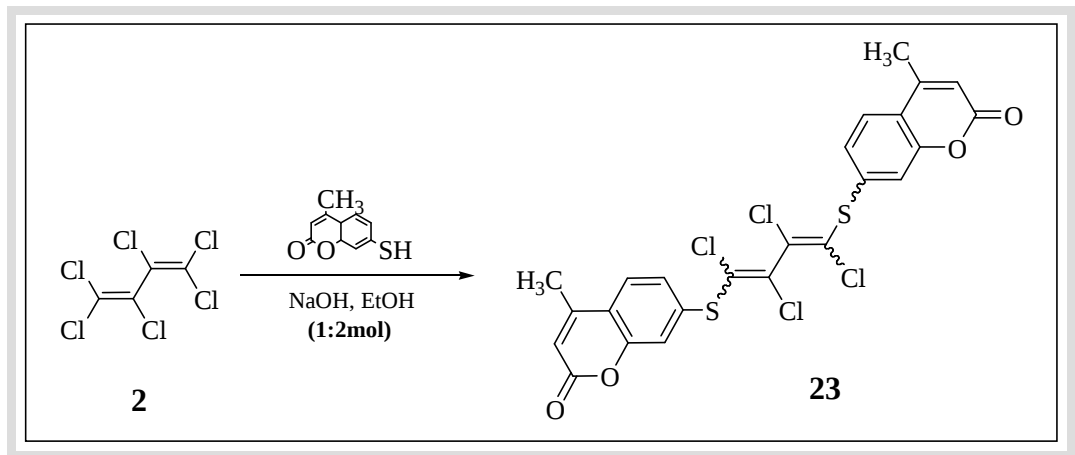


Şekil 3.118: **22** bileşiğinin Floresans spektrumu (CHCl_3 içinde, 1.10^{-4} M)

22 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

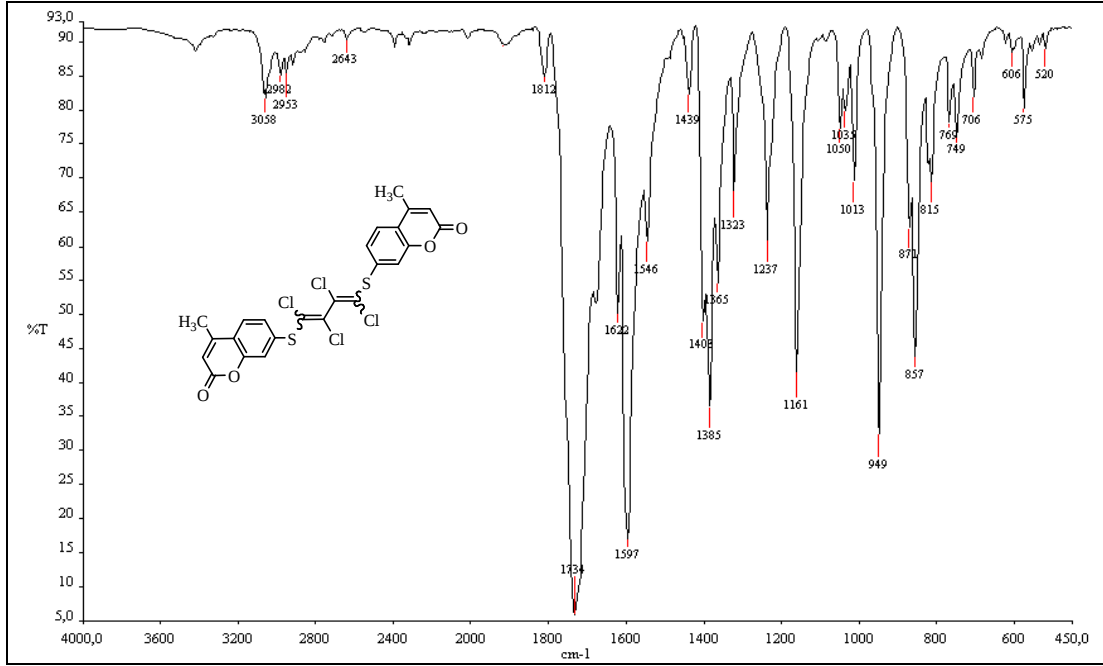
3.2.5. 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (**2**) ile 7-Merkapto-4-metil-kumarin'in Reaksiyonu (1:2 mol)

1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (**2**) ile 7-Merkapto-4-metil-kumarin'in molce 1:2 oranında, etanol ve sodyum hidroksit ortamında, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2,3,4-tetrakloro-1,4-bis(7-merkapt-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (**23**) bileşiği elde edildi.



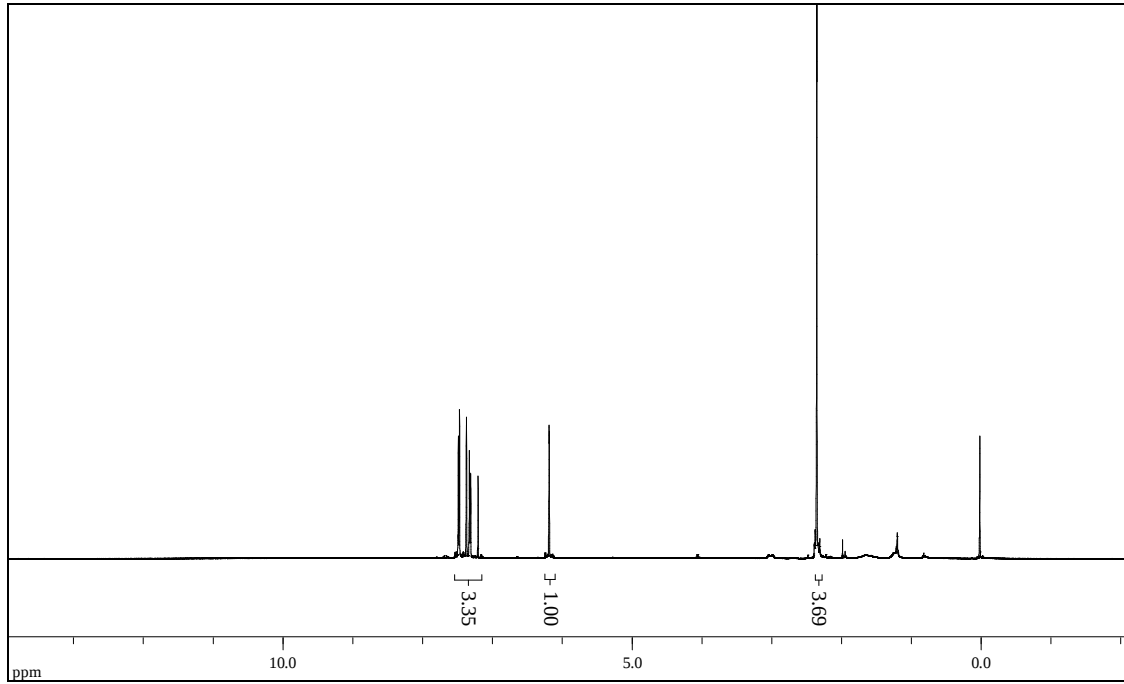
(3.13)

23 bileşiğinin FTIR spektrumunda karakteristik (C=O) absorpsiyon bandı 1734 cm^{-1} de, (C=C) bandı 1597 ve 1622 cm^{-1} de gözlemlendi (Şekil 3.119).



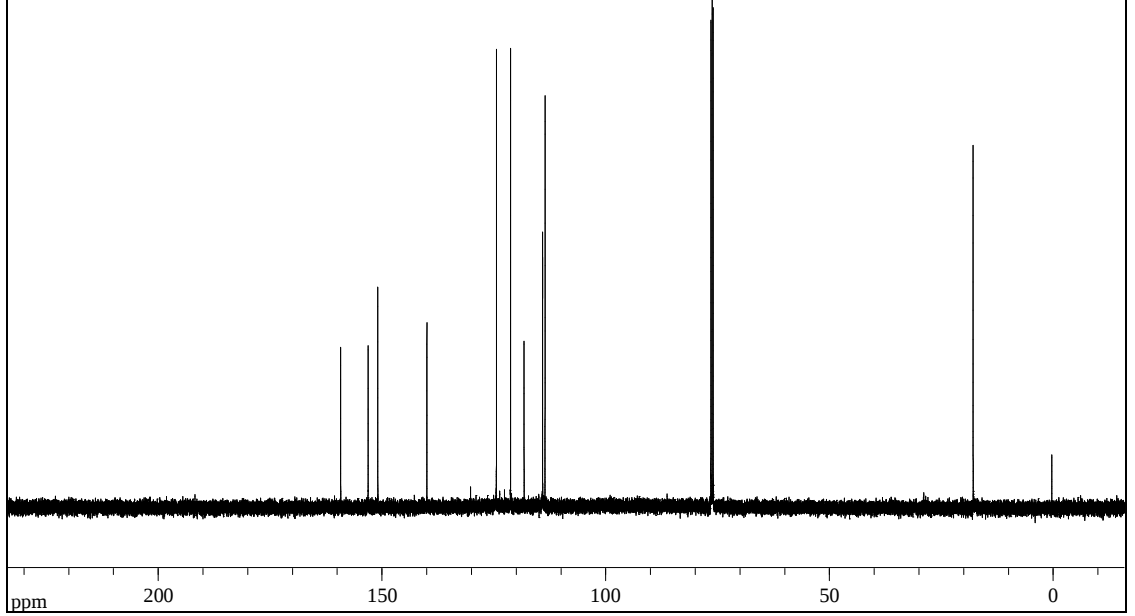
Şekil 3.119: **23** bileşiğinin FTIR spektrumu

23 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda CH_3 grubu $\delta = 2.34\text{ ppm}$, aromatik halka protonları ise $6.17, 7.31, 7.36, 7.47\text{ ppm}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.120).



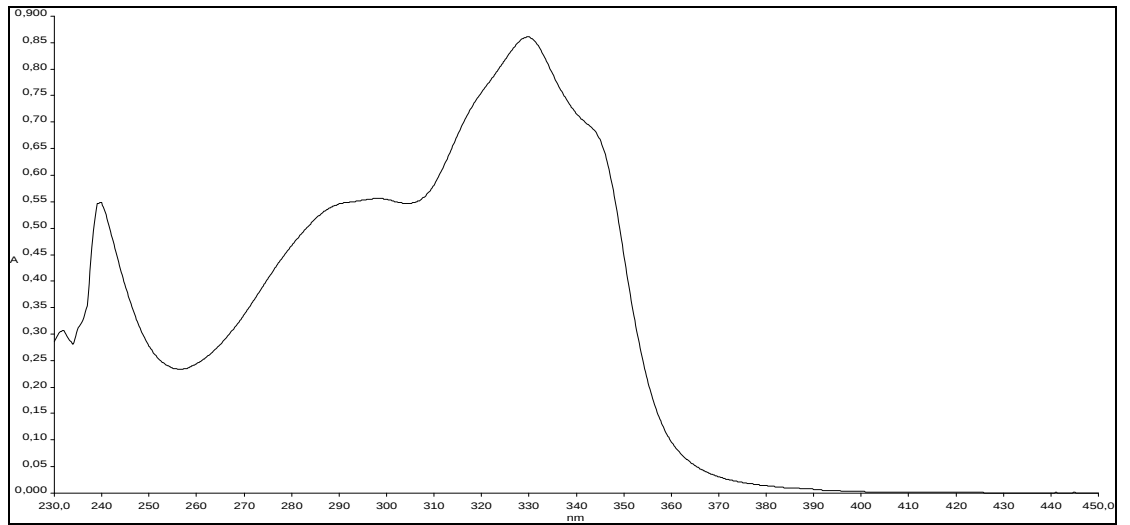
Şekil 3.120: **23** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

23 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta = 159.11$ (C=O), $\delta = 17.60$ (CH_3) ve aromatik halkaya ve butadien yapısına ait karbonlar $\delta = 152.98, 150.80, 139.84, 130.07, 124.27, 123.53, 122.47, 121.11, 118.07, 113.94, 113.93, 113.40$ ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.121).



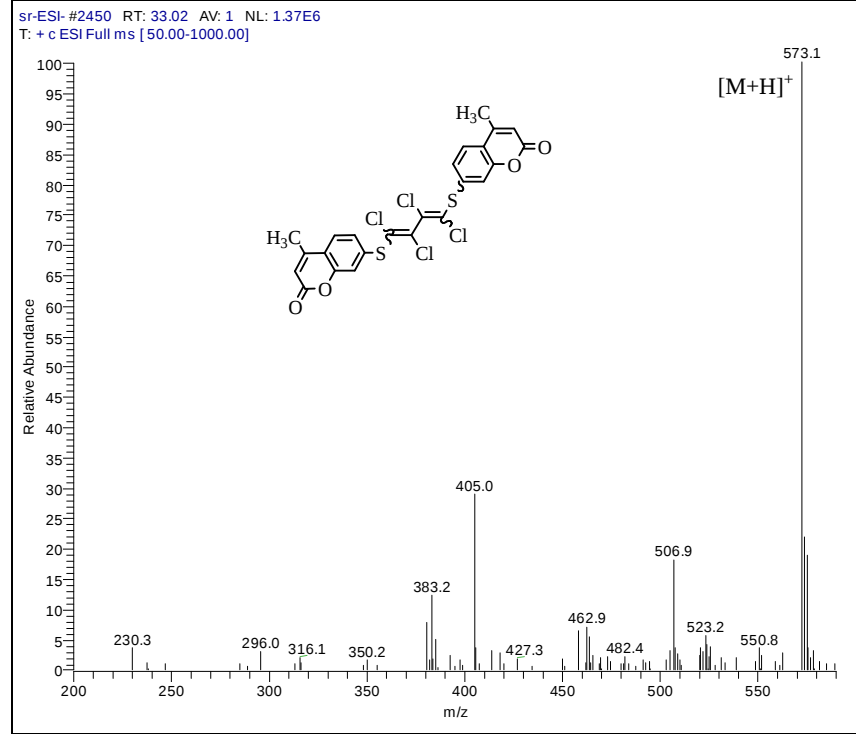
Şekil 3.121: **23** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

23 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları (λ , nm) ve molar soğurma (ϵ , $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$) değerleri λ (ϵ) = 330 (54860), 239 (35248) ve 291 (34883) olarak gözlemlendi (Şekil 3.122).



Şekil 3.122: **23** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

23 ($C_{24}H_{14}Cl_4S_2O_4$, 572.32 g.mol⁻¹) bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumunda protonlanmış moleküler iyon piki (m/z) $[M+H]^+ = 573.1$ olarak görüldü (Şekil 3.123).



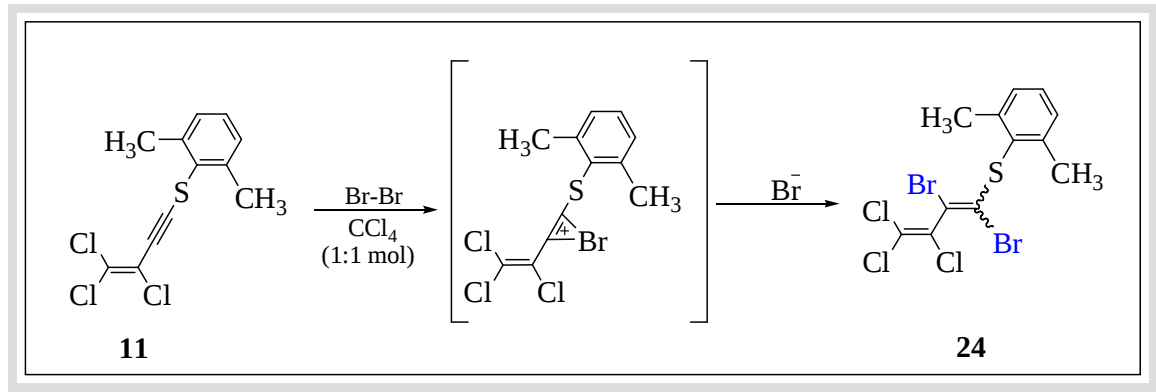
Şekil 3.123: **23** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

23 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

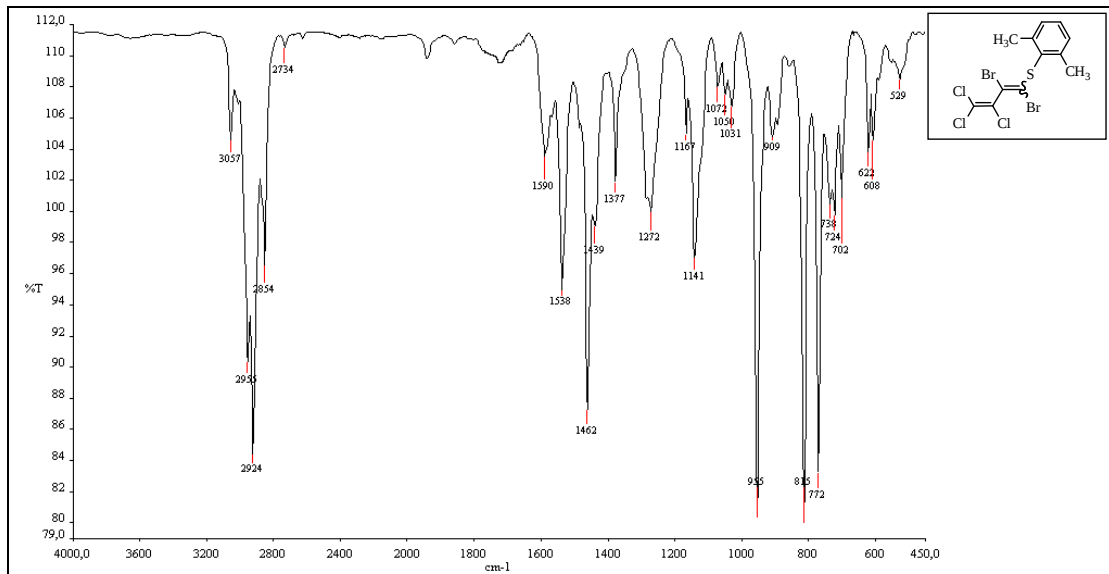
3.3 MONOTİYOSÜBSTİTE 1-BUTEN-3-İN BİLEŞİKLERİNE BROM KATILMASI

3.3.1. 1,1,2-Trikloro-4-(2,6-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (11) ile Br₂'nin Reaksiyonu

1,1,2-Trikloro-4-(2,6-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (11) bileşiği ile karbontetraklorür içerisindeki Br₂'nin reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,2-Dibromo-3,4,4-trikloro-1-(2,6-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (24) bileşiği elde edildi.

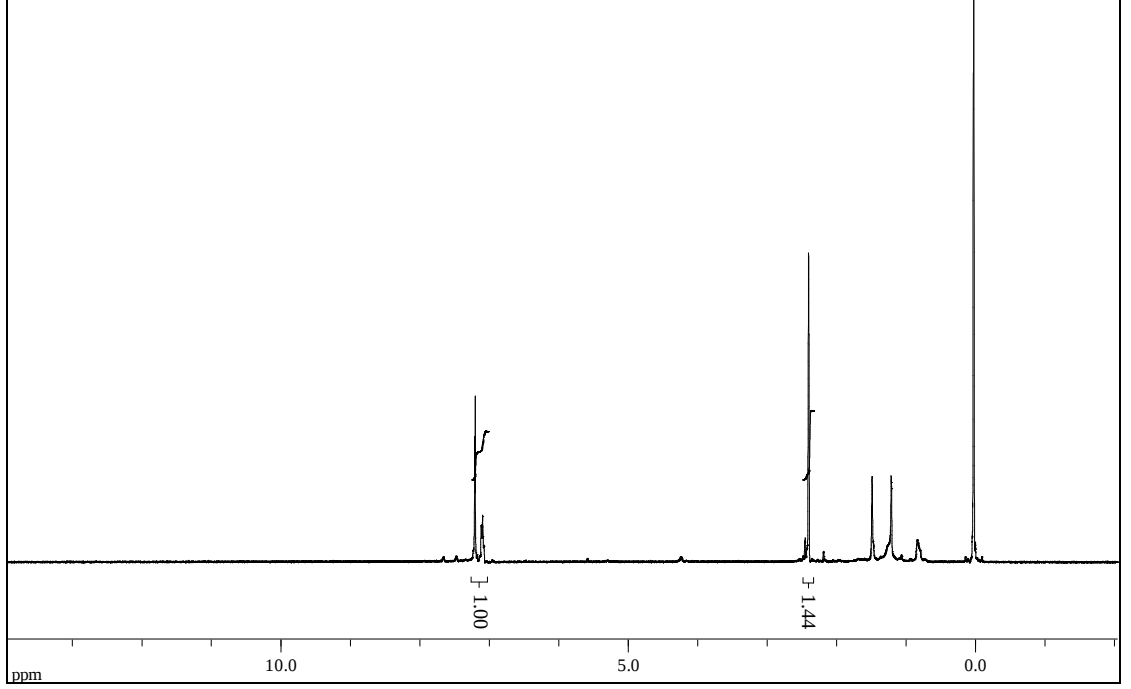


24 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1590 cm⁻¹ ve 1538 cm⁻¹ de C=C absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.124). Bütenin yapısına sahip 11 bileşiğinin 2154 cm⁻¹ de gözlenen C≡C bağına ait absorpsiyon bandının 24 bileşiğinin FTIR spektrumunda görülmemesi üçlü bağa Br₂ katılmasını açıkça göstermektedir (Şekil 3.124).



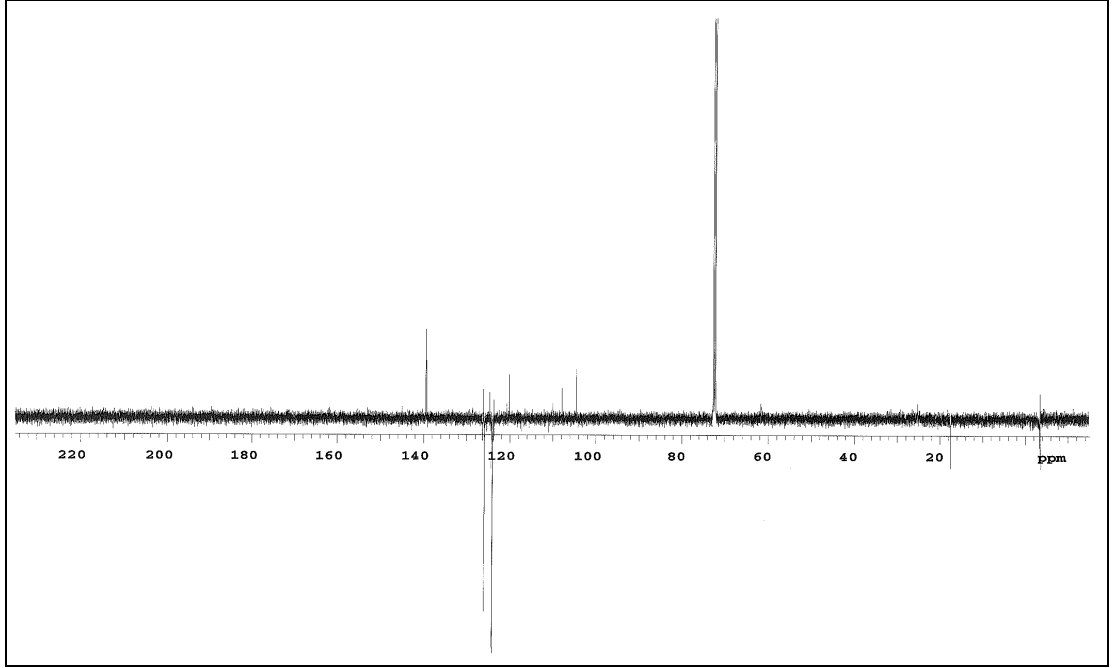
Şekil 3.124: 24 bileşiğinin FTIR spektrumu

24 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.38$ ppm, aromatik halka protonları $\delta = 7.00\text{-}7.30$ (m) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.125).



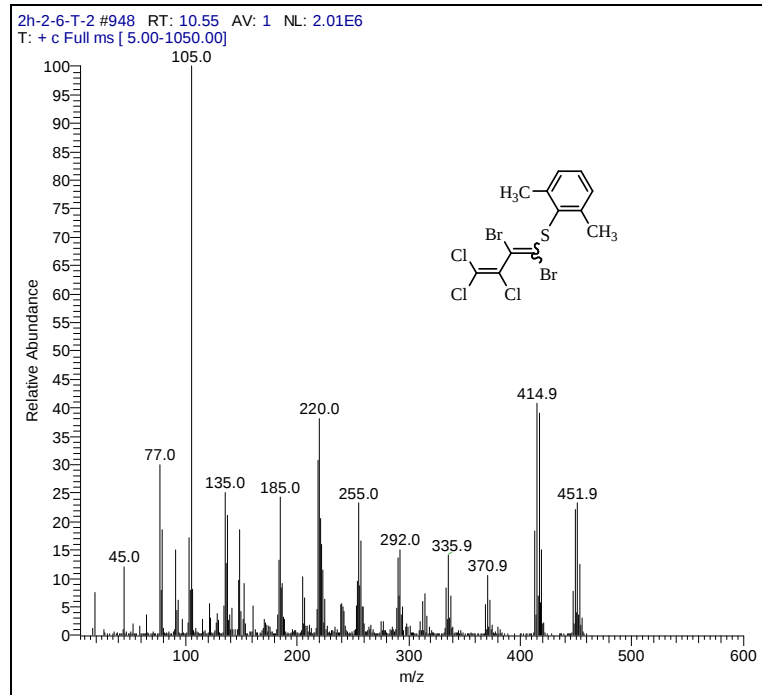
Şekil 3.125: **24** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

24 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 17.48, 17.58$ ppm, aromatik halkaya ait CH_{arom} , C_{arom} karbonları ile butadien yapısına ait C_{butad} karbonları $\delta = 104.48, 107.86, 120.10, 123.94, 124.00, 124.64, 125.80, 125.90, 126.08, 139.25, 139.45$ ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.126).



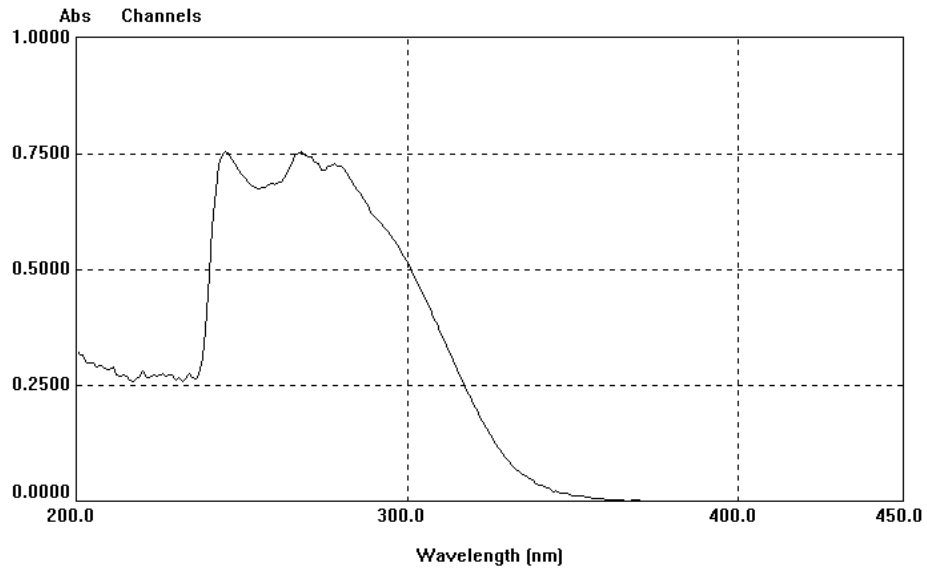
Şekil 3.126: **24** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl₃)

24 (C₁₂H₉Cl₃Br₂S, 451.44 g.mol⁻¹) bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumunda moleküler iyon piki m/z = 451.9 olarak gözlemlendi (Şekil 3.127).



Şekil 3.127: **24** bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu

24 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\max} = 268 \text{ nm}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.128).

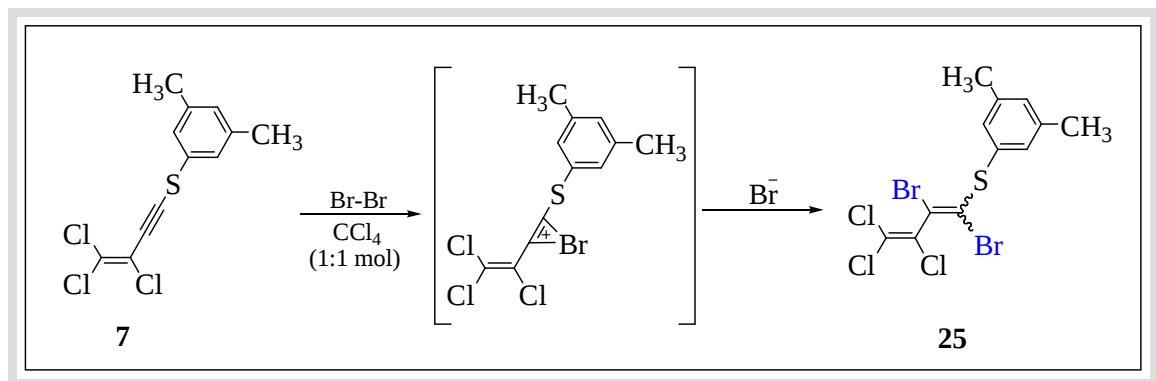


Şekil 3.128: **24** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

24 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

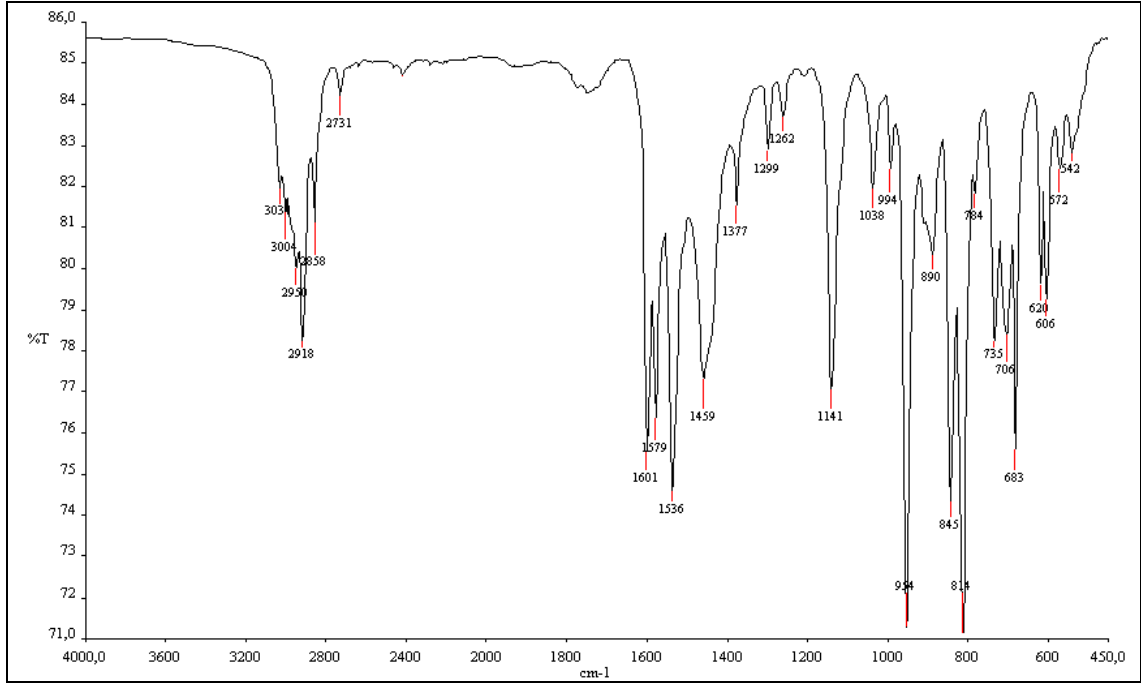
3.3.2. 1,1,2-Trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (**7**) ile Br_2 'nin Reaksiyonu

1,1,2-Trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (**7**) bileşiği ile karbontetraklorür içerisindeki Br_2 'nin reaksiyonundan bilinmeyen yeni 1,2-Dibrom-3,4,4-triklor-1-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (izomer karışımı halinde) (**25**) bileşiği elde edildi.



(3.15)

25 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1601 ve 1579 cm^{-1} de C=C absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.129). Bütünün yapısına sahip 7 bileşiğinin 2155 cm^{-1} de gözlenen C≡C bağına ait absorpsiyon bandının 25 bileşiğinin FTIR spektrumunda görülmemesi üçlü bağa Br₂ katılmasını açıkça göstermektedir (Şekil 3.129).

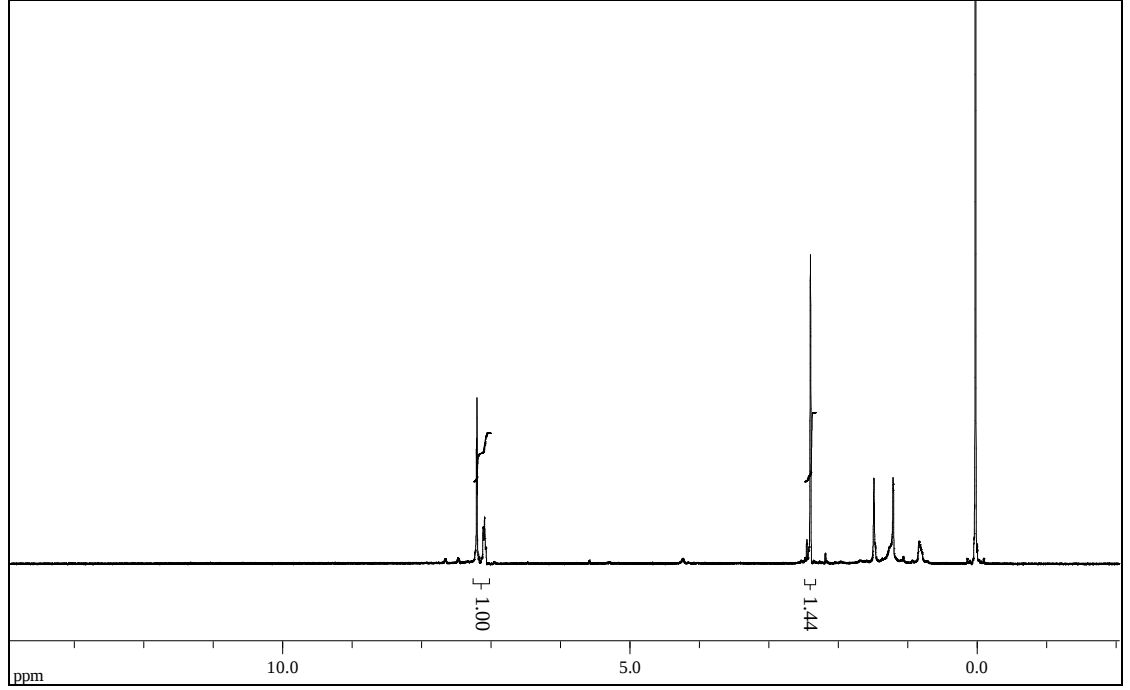


Şekil 3.129: 25 bileşiğinin FTIR spektrumu

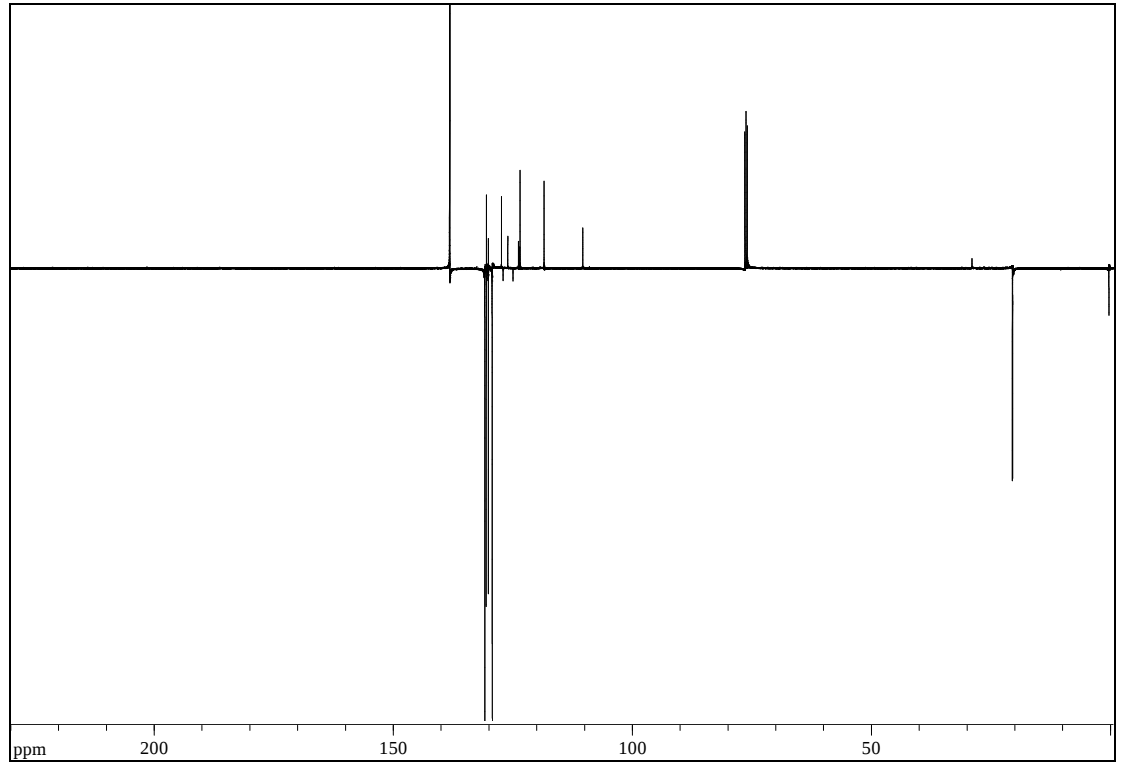
25 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.130) metil grubu (-CH₃) protonlarının ve aromatik halkaya ait protonların çoklu halde bulunması ve benzer şekilde APT-NMR spektrumunda (Şekil 3.131) metil grubu (-CH₃) karbonlarının, aromatik halkaya ait karbonların (CH_{arom} ve C_{arom}) ve butadien yapısına ait karbonların çoklu halde bulunması yapının birbirinin izomeri olan iki bileşik olduğunu göstermektedir. Ayrıca yapının ikili izomer karışımı olduğu GC-MS (EI) kromatogramı ve spektrumunda açık şekilde görülmektedir (Şekil 3.132, Şekil 3.133 ve Şekil 3.134).

25 bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda metil grubu (-CH₃) protonları $\delta = 2.25$ ve 2.26 ppm, aromatik halkaya ait protonlar ise $\delta = 6.93$ (s, H), 6.97 (s, 3H), 7.00 (s, 2H) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.130). 25 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda metil grubu karbonları $\delta = 20.17, 20.20$ ppm (negatif bölgede), aromatik halkaya ait CH_{arom} karbonları $\delta = 129.15, 129.96, 130.36, 130.70$ ppm (negatif bölgede), butadien yapısına

C_{butad} ve aromatik halkaya ait C_{arom} karbonları $\delta = 110.18, 118.28, 123.29, 123.38, 123.66, 125.88, 127.19, 127.22, 129.97, 130.36, 138.03, 138.08$ ppm (pozitif bölgede) olarak gözlemlendi (Şekil 3.131).

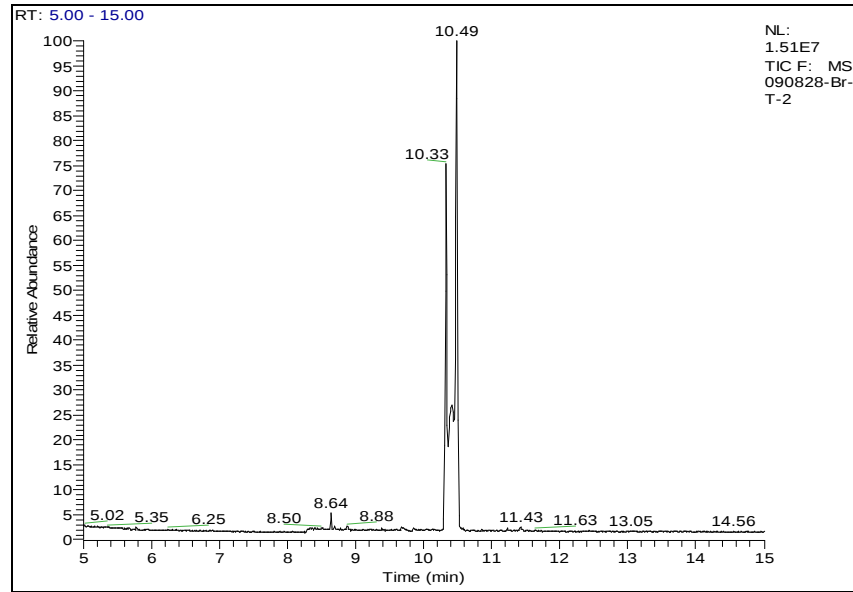


Şekil 3.130: 25 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

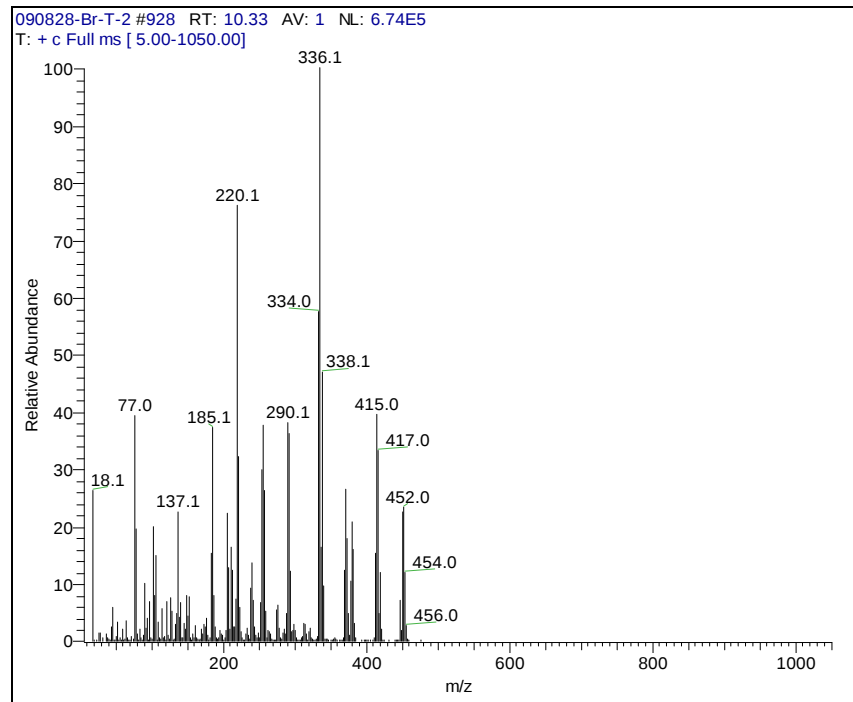


Şekil 3.131: 25 bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

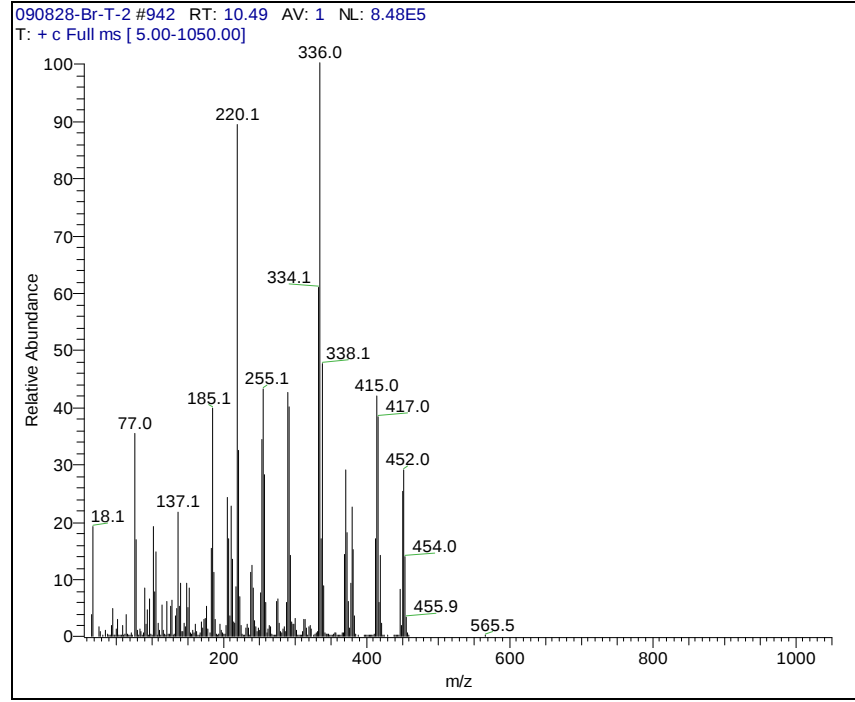
25 bileşiğinin GC-MS (EI) analizinde elde edilen kromatograma göre (Şekil 3.132) farklı alıkonma zamanlarına (RT: 10.33 ve RT: 10.49) sahip iki pik aynı spektruma sahip olmaları nedeni ile birbirinin izomeridir (Şekil 3.133-Şekil 3.134). Elde edilen her iki spektruma göre **25** bileşiğinin moleküler iyon piki $m/z = 452.0$ olarak görülmektedir ($C_{12}H_9Cl_3Br_2S$, $451.44 \text{ g.mol}^{-1}$).



Şekil 3.132: **25** bileşiğinin GC-MS (EI) kromatogramı

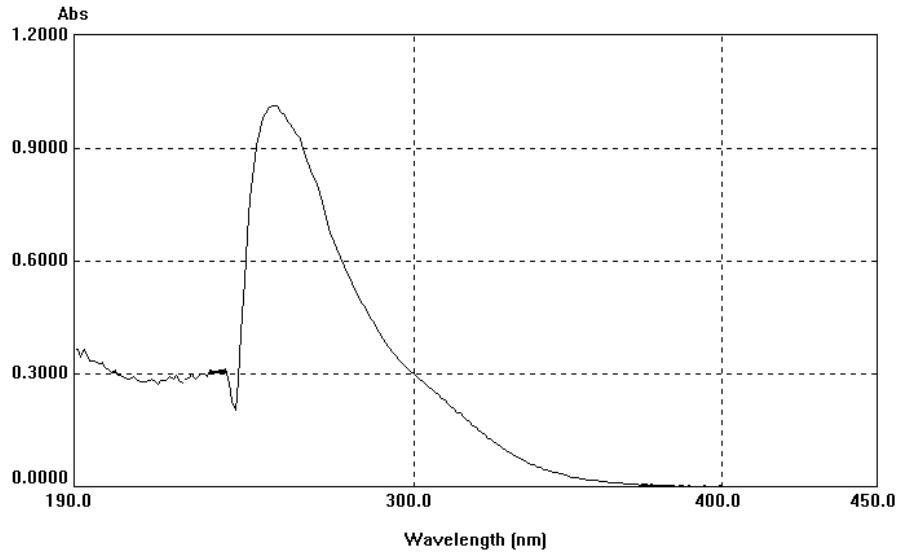


Şekil 3.133: **25** bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu (RT: 10.33)



Şekil 3.134: 25 bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu (RT: 10.49)

25 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$ olarak gözlenmektedir (Şekil 3.135).



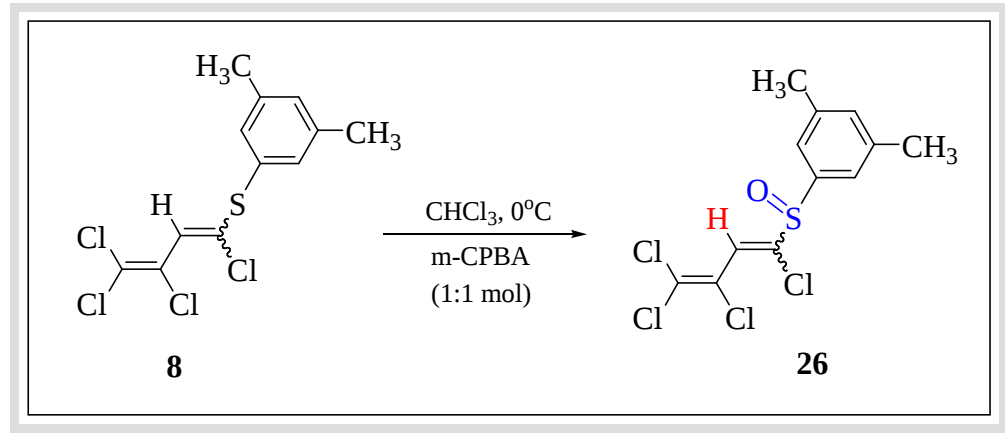
Şekil 3.135: 25 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

25 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.4. MONO-TİYOSÜBSTİTÜE 1,3-BUTADİEN BİLEŞİKLERİNİN SÜLFOKSİT VE SÜLFON YAPILARINA YÜKSELTGENMESİ

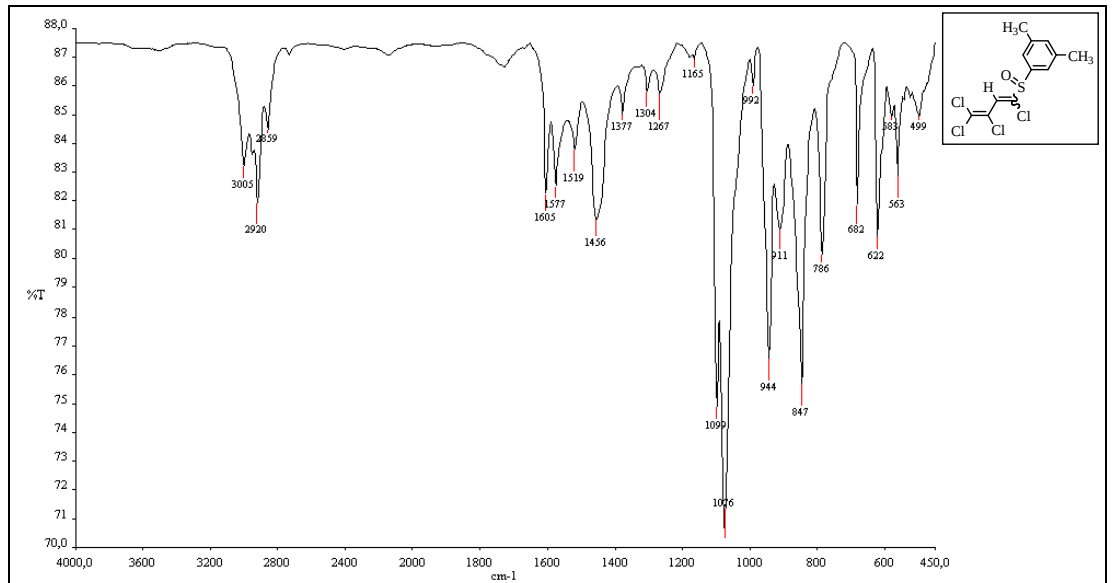
3.4.1. 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (8) ile 3-klorperbenzoikasit'in Reaksiyonu

1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (8) ile 3-klorperbenzoikasit (metaklorperbenzoikasit: m-CPBA)'in molce 1:1 oranında, kloroform içindeki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,1,2,4-tetrakloro-4-(3,5-dimetilfenilsülfenil)-1,3-butadien (26) bileşiği elde edildi.



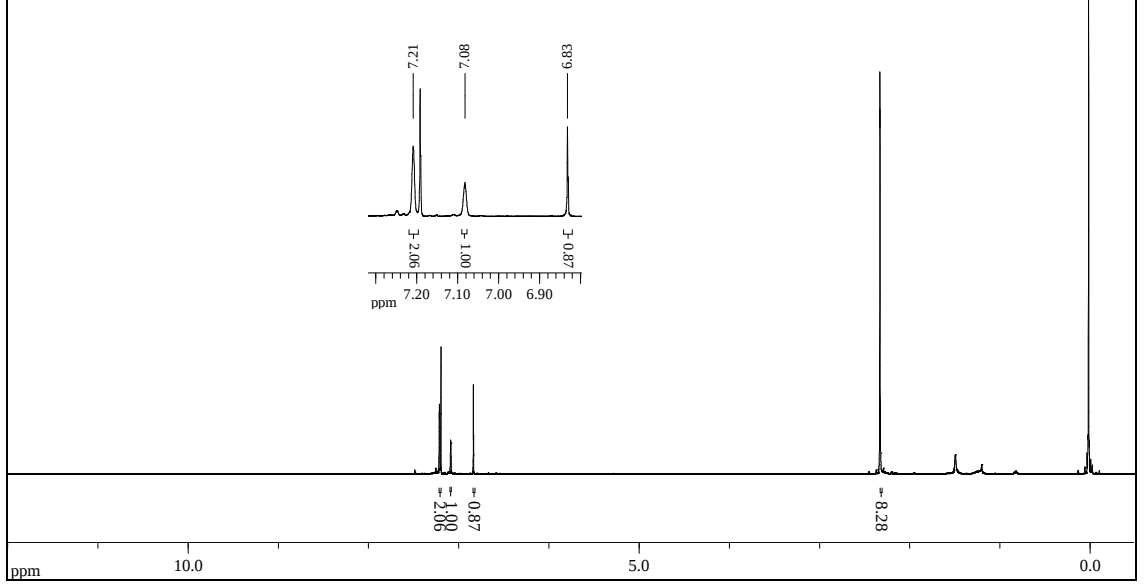
(3.16)

26 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1076 cm⁻¹ de (S=O) ve 1605, 1577 cm⁻¹ de (C=C) absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.136).



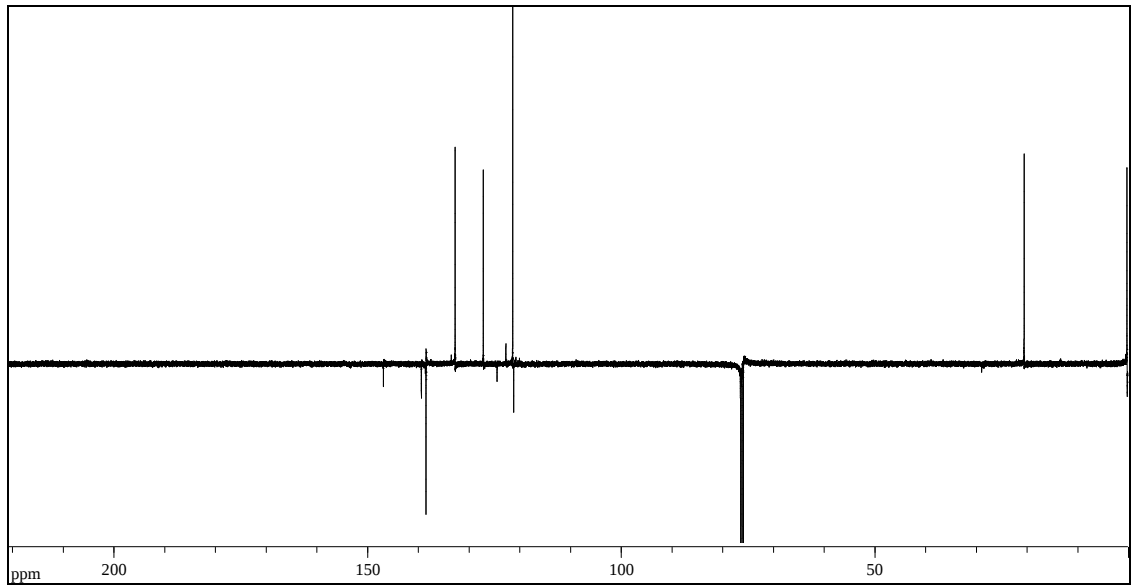
Şekil 3.136: 26 bileşiğinin FTIR spektrumu

26 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda metil grubu protonları $\delta = 2.32$ (s, 2CH_3) ppm, aromatik halkaya ait protonlar $\delta = 7.08$ (s, H), 7.21 (s, 2H) ppm ve butadien yapısına ait $>\text{C}=\text{CH}$ protonu $\delta = 6.83$ (s, H) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.137).



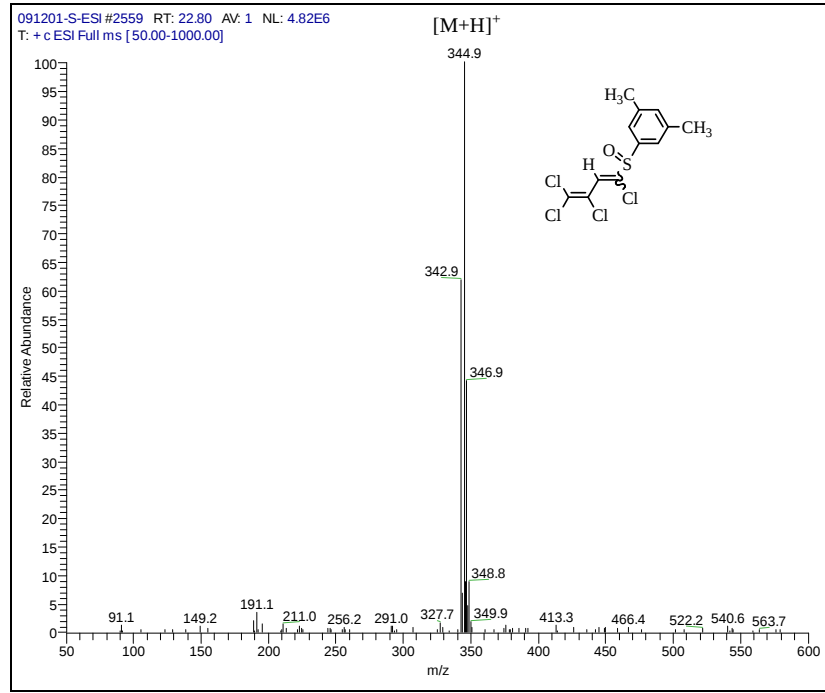
Şekil 3.137: **26** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

26 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda $-\text{CH}_3$ karbonları $\delta = 20.33$ ppm, aromatik halkaya ait CH_{arom} ve butadien yapısına ait CH_{butad} karbonları $\delta = 132.62, 127.06, 122.62, 121.26$ ppm, aromatik halkaya ait C_{arom} karbonları ve butadien yapısına ait C_{butad} karbonları $\delta = 146.80, 139.30, 138.37, 124.33, 121.07$ ppm gözlemlendi (Şekil 3.138).



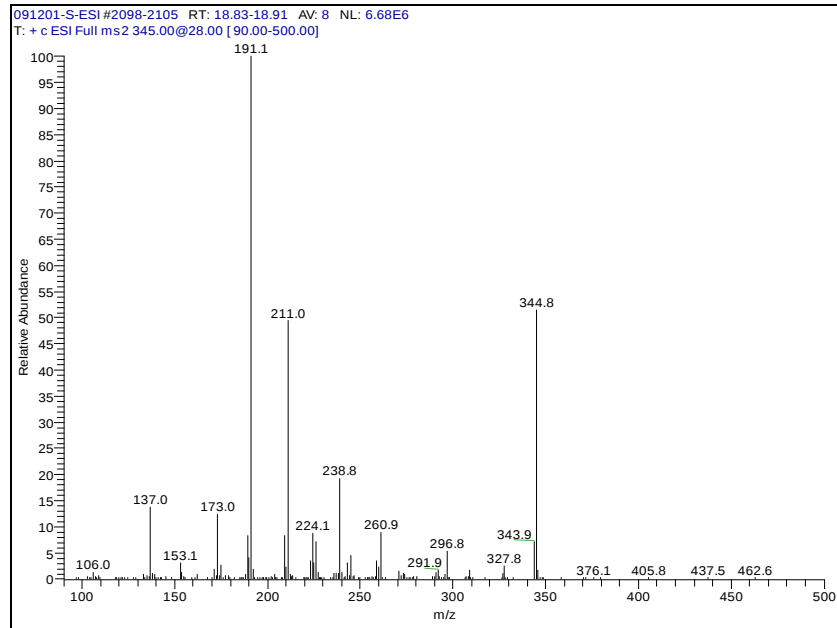
Şekil 3.138: **26** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

26 ($C_{12}H_{10}Cl_4SO$, $344.09 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin ESI(+)-MS analizinde protonlanmış moleküler iyon piki (m/z) $[M+H]^+ = 344.9$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.139).



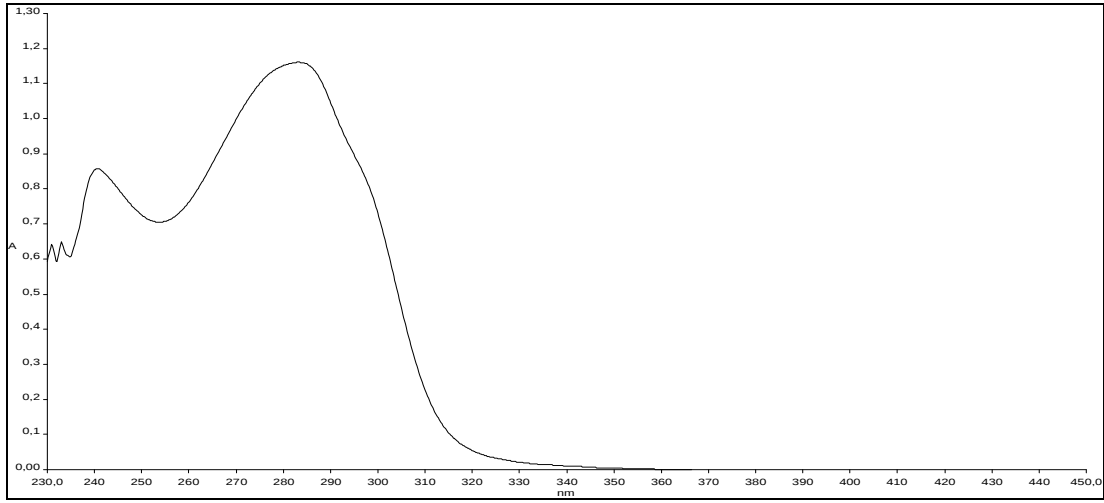
Şekil 3.139: **26** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

26 bileşiğinin $m/z = 345$ iyonuna ait ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu Şekil 3.140'de gösterilmektedir.



Şekil 3.140: **26** bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 345 iyonuna ait)

26 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları (λ , nm) ve molar soğurma (ϵ , mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) değerleri λ (ϵ) = 283 (28547) ve 241 (21106) olarak gözlemlendi (Şekil 3.141).

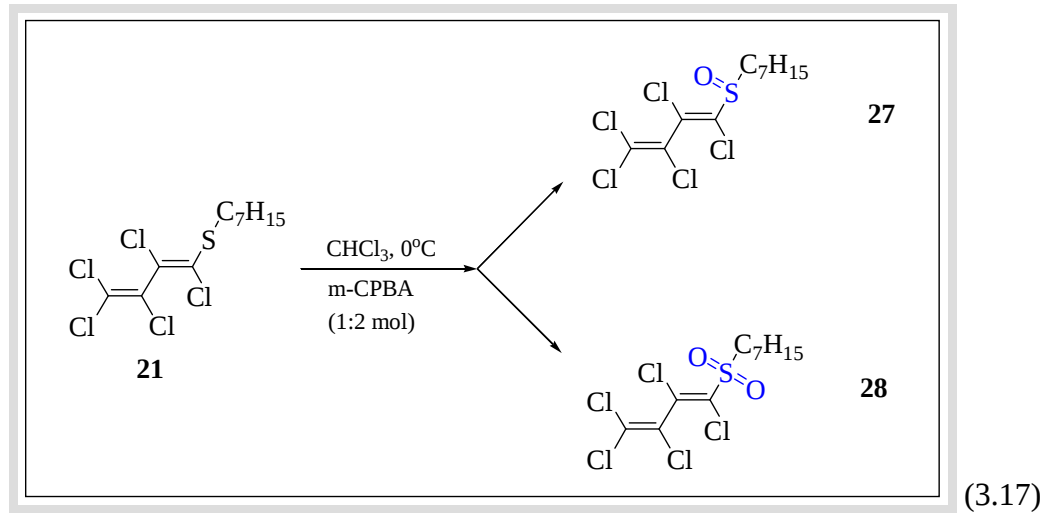


Şekil 3.141: **26** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl₃)

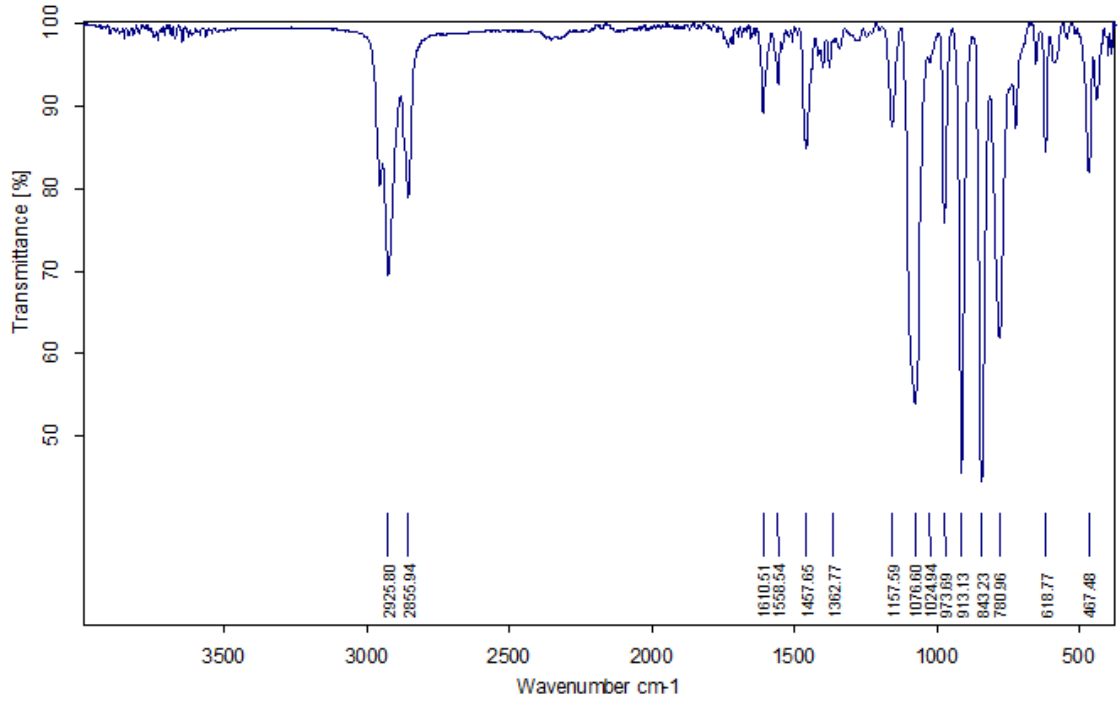
26 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.4.2. 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(heptiltiyo)-1,3-butadien bileşiği (**21**) ile 3-klorperbenzoikasit'in Reaksiyonu

1,1,2,3,4-pentakloro-4-(heptiltiyo)-1,3-butadien bileşiği (**21**) ile 3-klorperbenzoikasit (metaklorperbenzoikasit: m-CPBA)'in molce 1:2 oranında, kloroform içindeki reaksiyonundan bilinmeyen yeni 1,1,2,3,4-pentakloro-4-(n-heptiltiyosülfinil)-1,3-butadien (**27**) ve 1,1,2,3,4-pentakloro-4-(n-heptiltiyosülfonil)-1,3-butadien (**28**) bileşikler elde edildi.

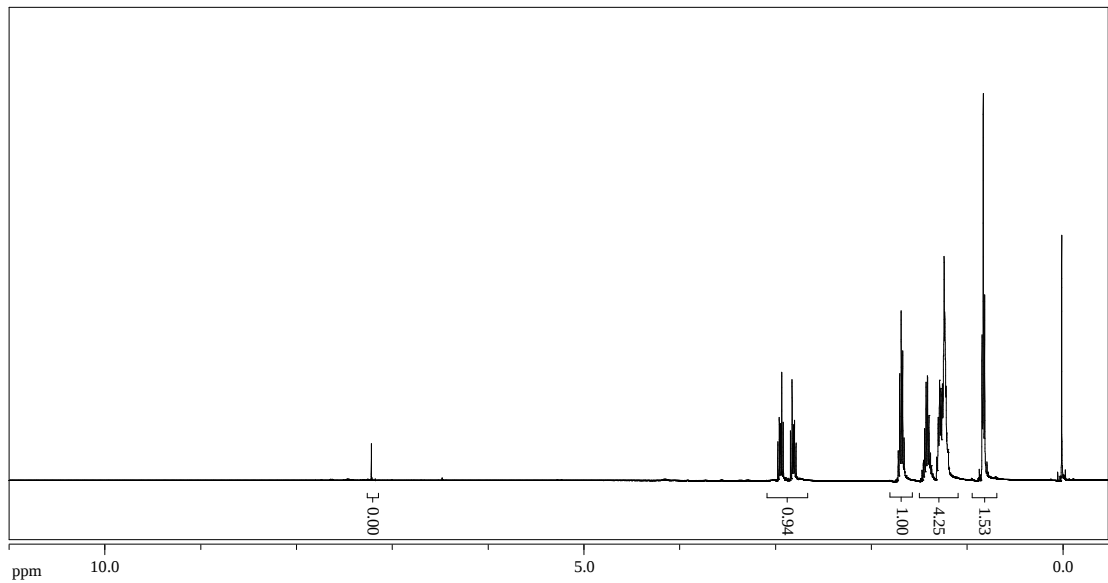


27 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1076.60 cm^{-1} de (S=O) ve 1610.51 , 1558.54 cm^{-1} (C=C), 2855.94 , 2925.80 cm^{-1} (C-H) absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.142).



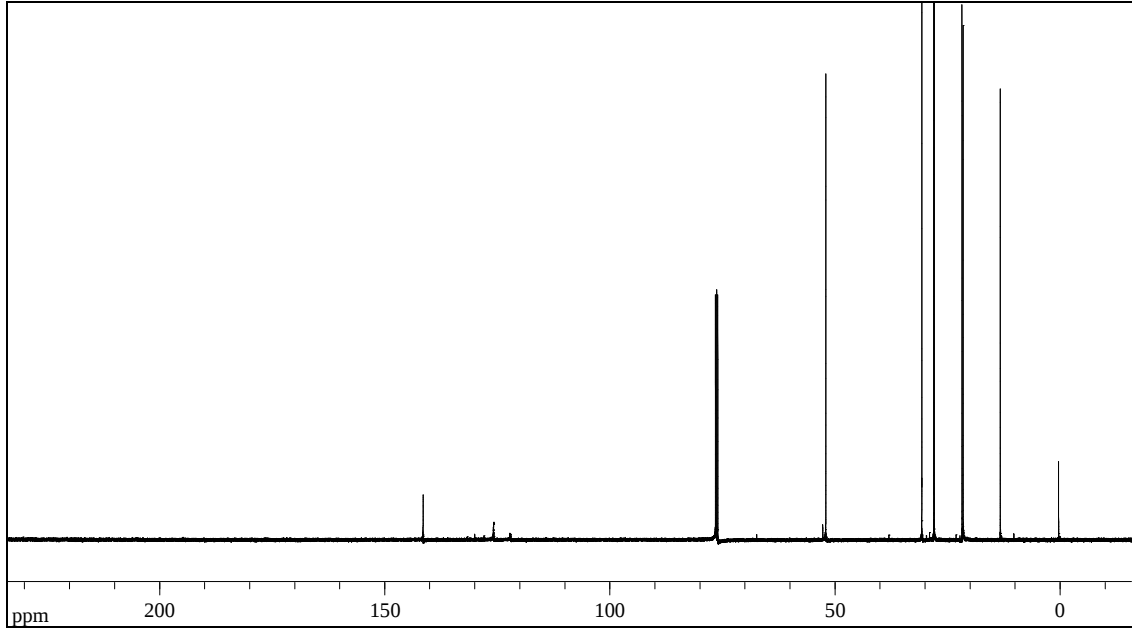
Şekil 3.142: 27 bileşiğinin FTIR spektrumu (ATR)

27 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda etil grubu ($-\text{CH}_2$) ve metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 1.16$ - 1.32 , 1.33 - 1.48 , 1.68 , 2.76 - 3.00 ve 0.82 ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.143).



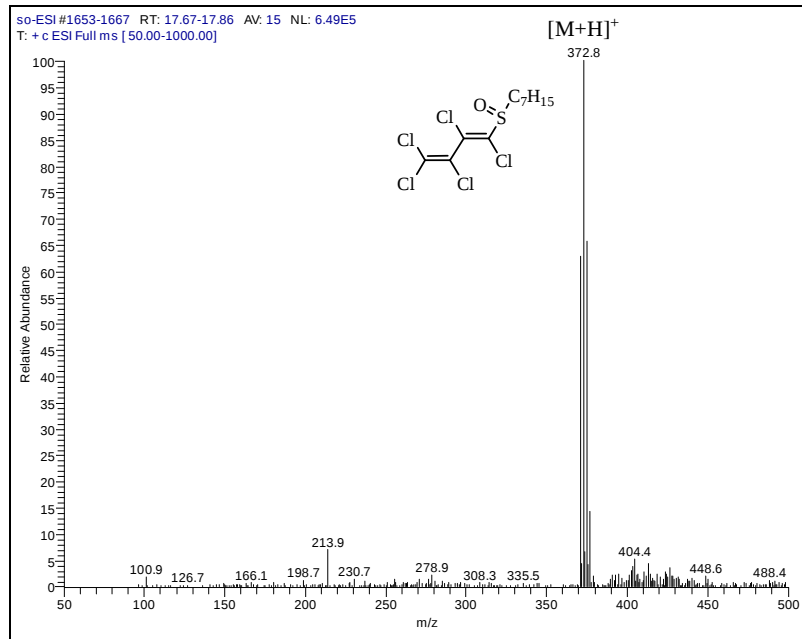
Şekil 3.143: 27 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

27 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonu $\delta = 14.20$ ppm, etil grubu ($-\text{CH}_2$) karbonları $\delta = 52.99, 31.65, 28.98, 28.86, 22.70, 22.44$ ppm ve butadien yapısına ait (C_{butad}) karbonları $142.55, 131.06, 126.86, 123.21$ ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.144).



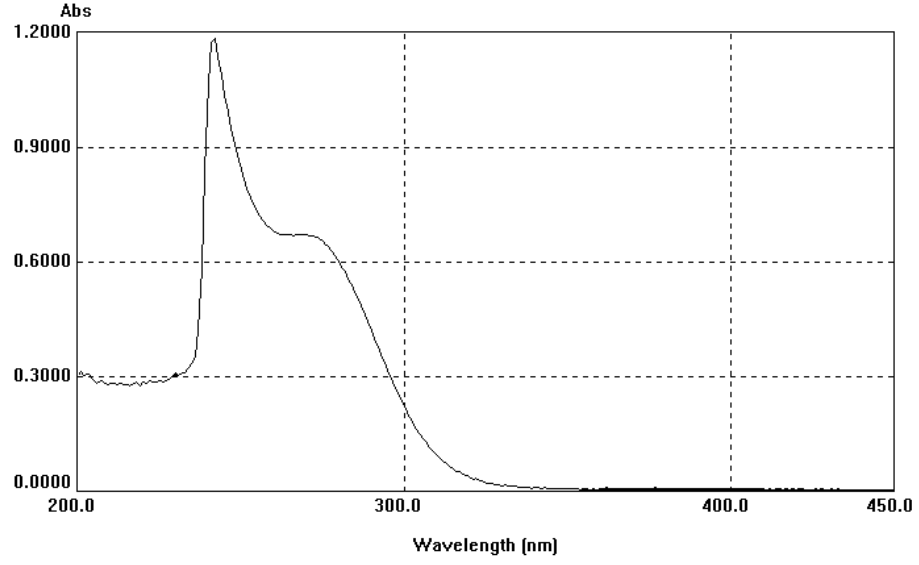
Şekil 3.144: 27 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

27 ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}_5\text{OS}$, $372.57 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumunda protonlanmış moleküler iyon piki (m/z) $[\text{M}+\text{H}]^+ = 372.8$ olarak görüldü (Şekil 3.145).



Şekil 3.145: 27 bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

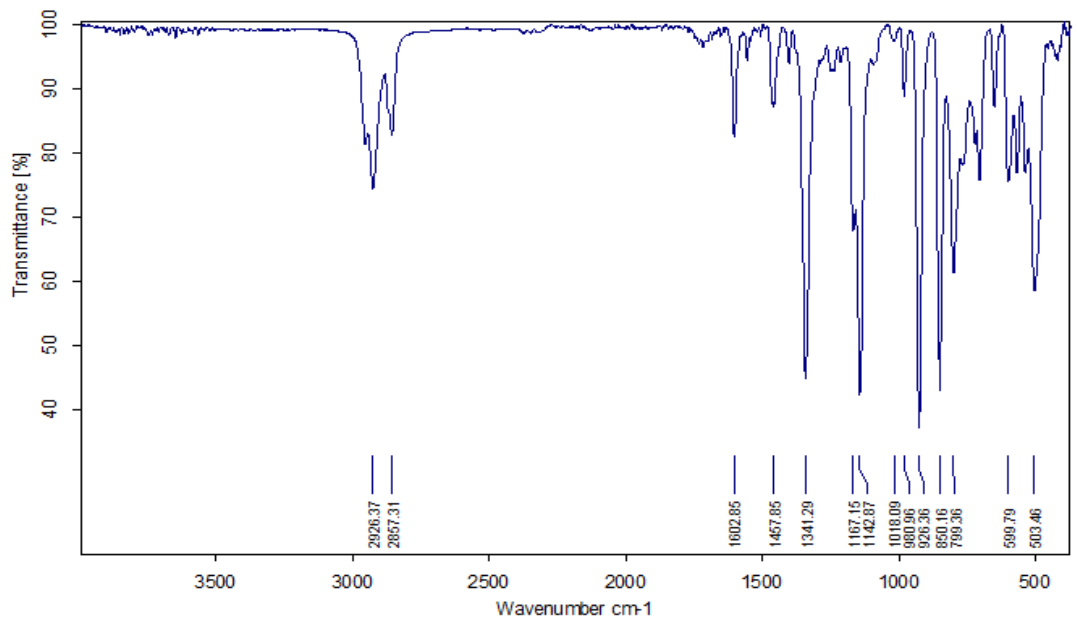
27 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\max} = 242 \text{ nm}$, molar soğurma $\epsilon_{\max} = 7782 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.146).



Şekil 3.146: 27 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

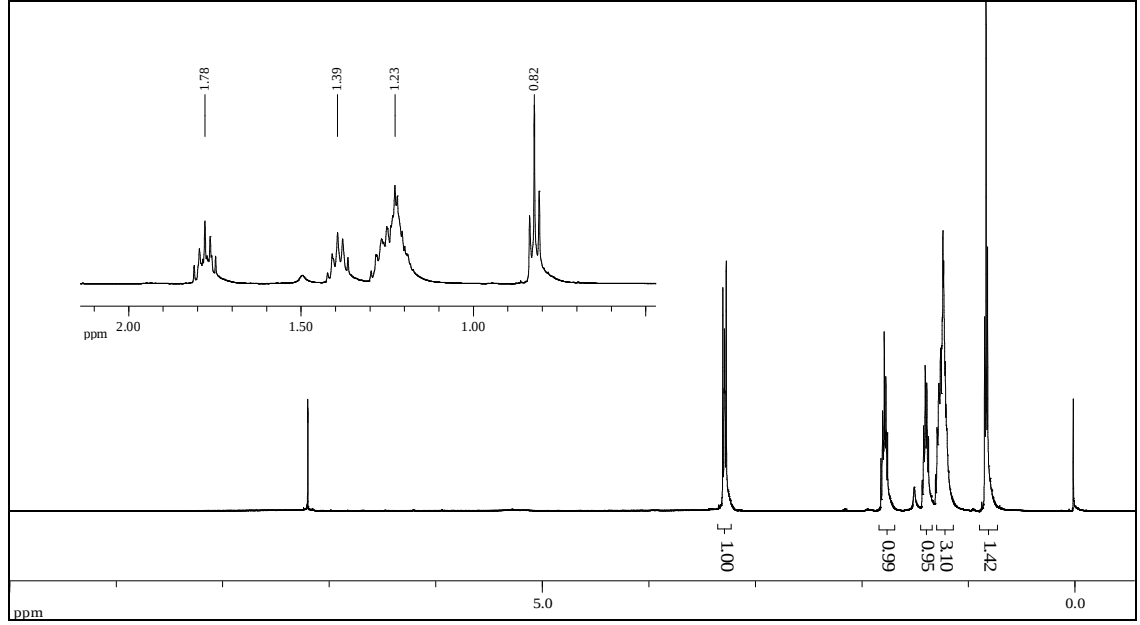
27 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

28 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1341.29 , 1142.87 cm^{-1} (SO_2) ve 1602.85 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 2857.31 , 2926.37 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$) absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.147).



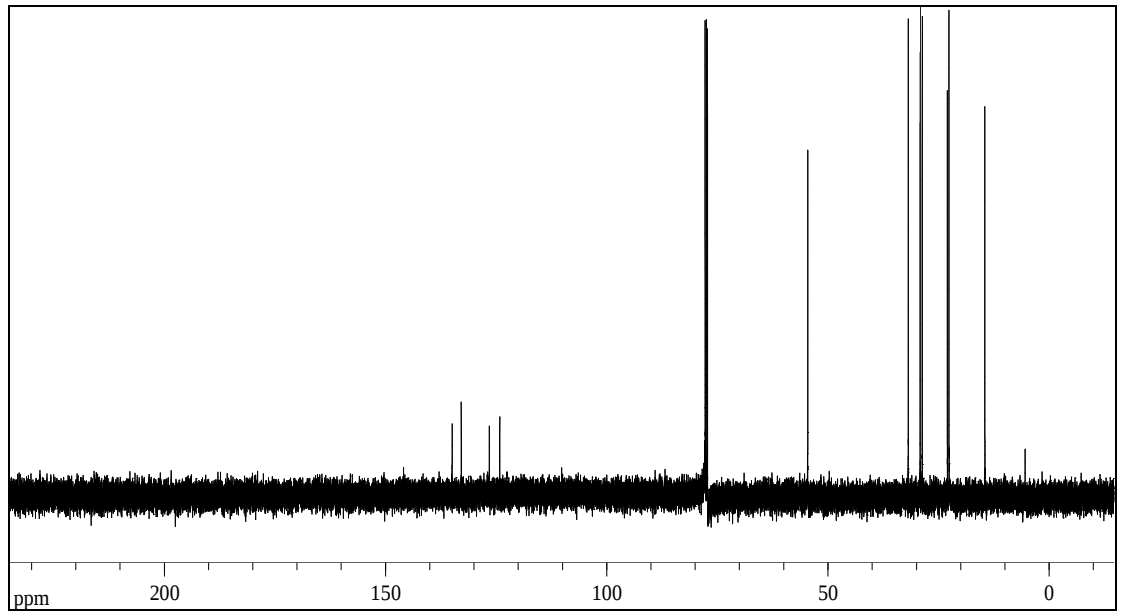
Şekil 3.147: 28 bileşiğinin FTIR spektrumu

28 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda etil grubu ($-\text{CH}_2$) protonları $\delta = 3.28$ (t), 1.78 (p), 1.39 (p), 1.23 (m) ve metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonu $\delta = 0.82$ (t) ppm de gözlemlendi (Şekil 3.148).



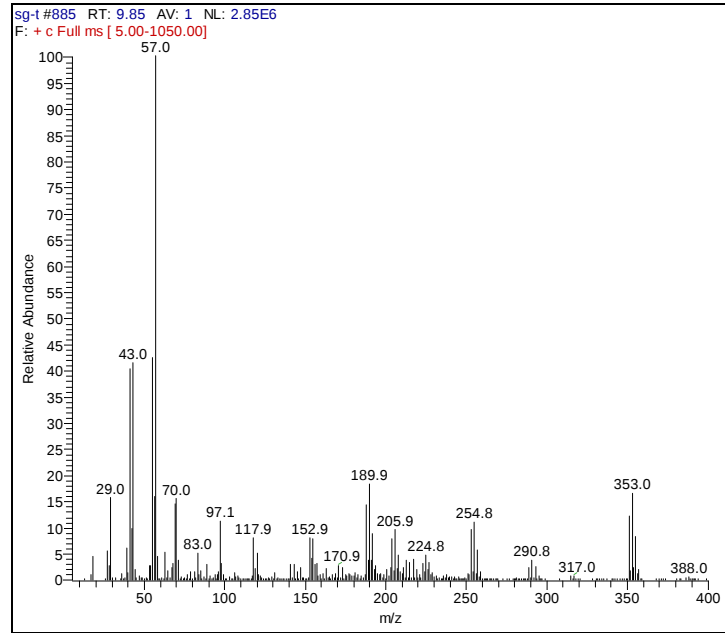
Şekil 3.148: **28** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

28 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ($-\text{CH}_3$) karbonu $\delta = 14.19$ ppm, etil grubu ($-\text{CH}_2$) karbonları $\delta = 54.29, 31.55, 28.83, 28.38, 22.68, 22.31$ ppm ve butadien yapısına ait (C_{butad}) karbonları $134.78, 132.69, 126.33, 124.00$ ppm de gözlemlendi (Şekil 3.149).



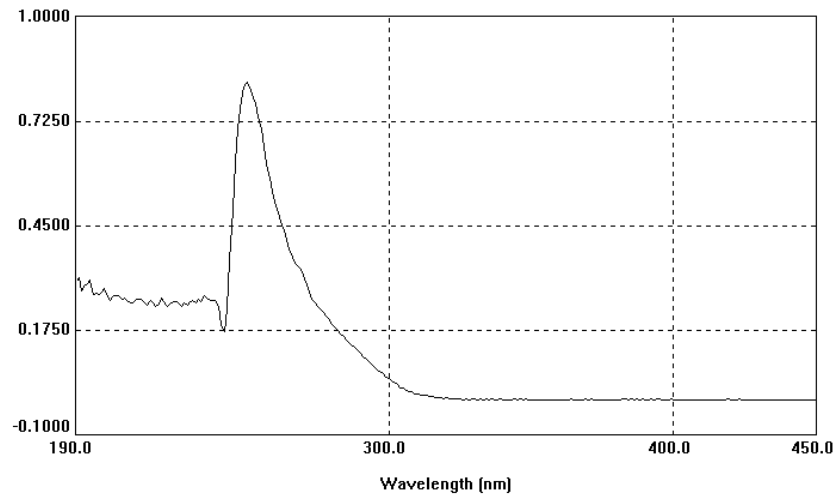
Şekil 3.149: **28** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

28 ($C_{11}H_{15}Cl_5O_2S$, $388.57 \text{ g.mol}^{-1}$ g.mol^{-1}) bileşiğinin GC-MS(EI) spektrumunda moleküler iyon piki 388.0 olarak görüldü (Şekil 3.150).



Şekil 3.150: **28** bileşiğinin MS spektrumu

28 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\max} = 250 \text{ nm}$, molar soğurma $\epsilon_{\max} = 11247 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.151).

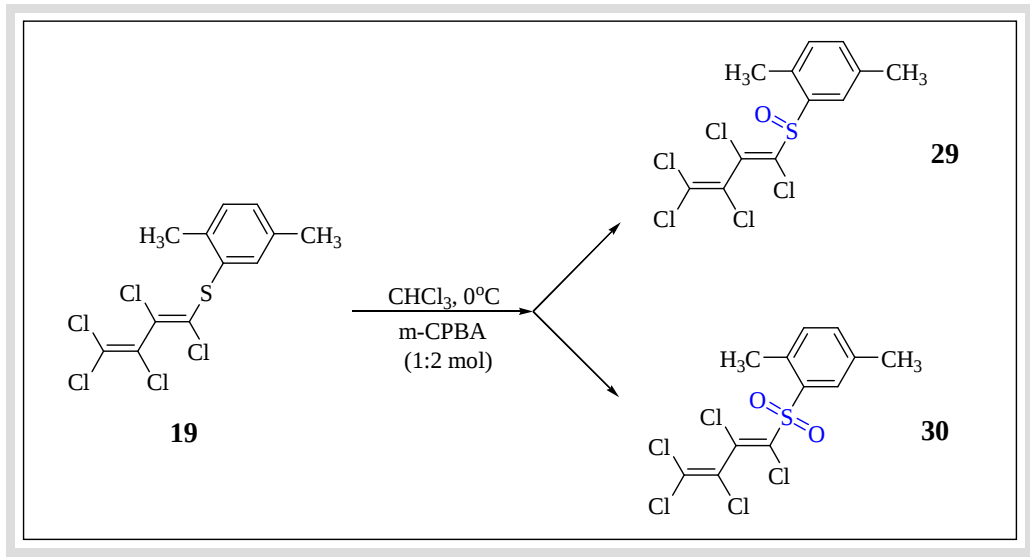


Şekil 3.151: **28** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

28 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

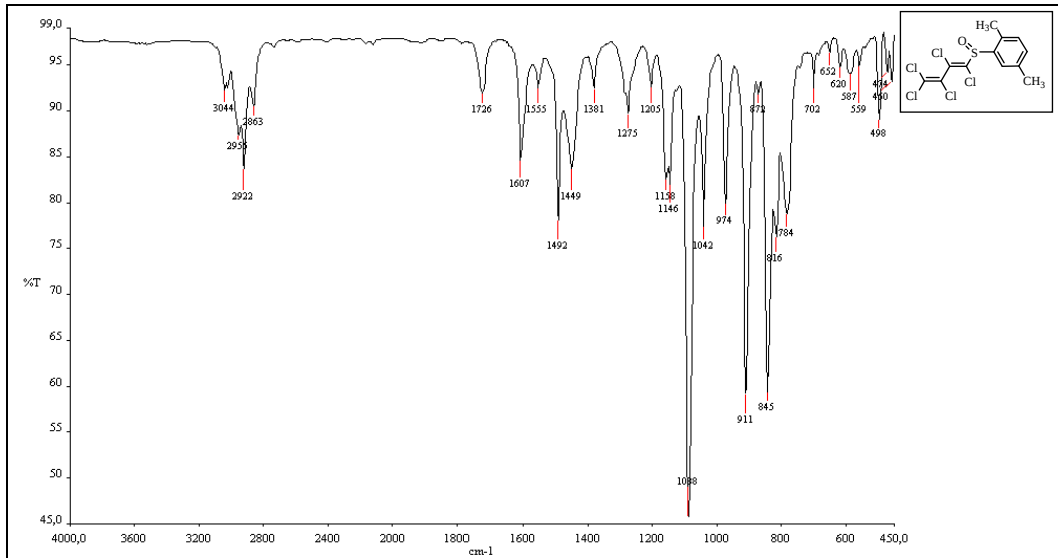
3.4.3. 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien bileşiği (19) ile 3-klorperbenzoikasıit'in Reaksiyonu

1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien bileşiği (19) ile 3-klorperbenzoikasıit (metaklorperbenzoikasıit: m-CPBA)'in molce 1:2 oranında, kloroform içindeki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyosülfinil)-1,3-butadien (29) ve 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyosülfonil)-1,3-butadien (30) bileşikleri elde edildi.



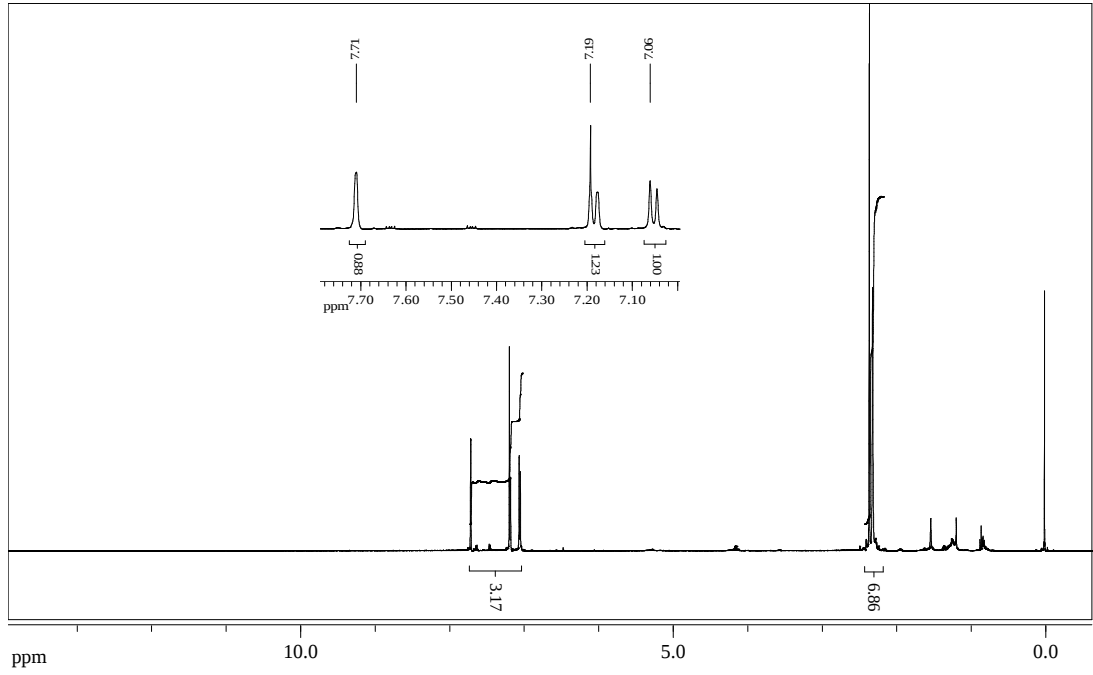
(3.18)

29 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1088 cm^{-1} (S=O) ve $1607, 1555\text{ cm}^{-1}$ (C=C) absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.152).



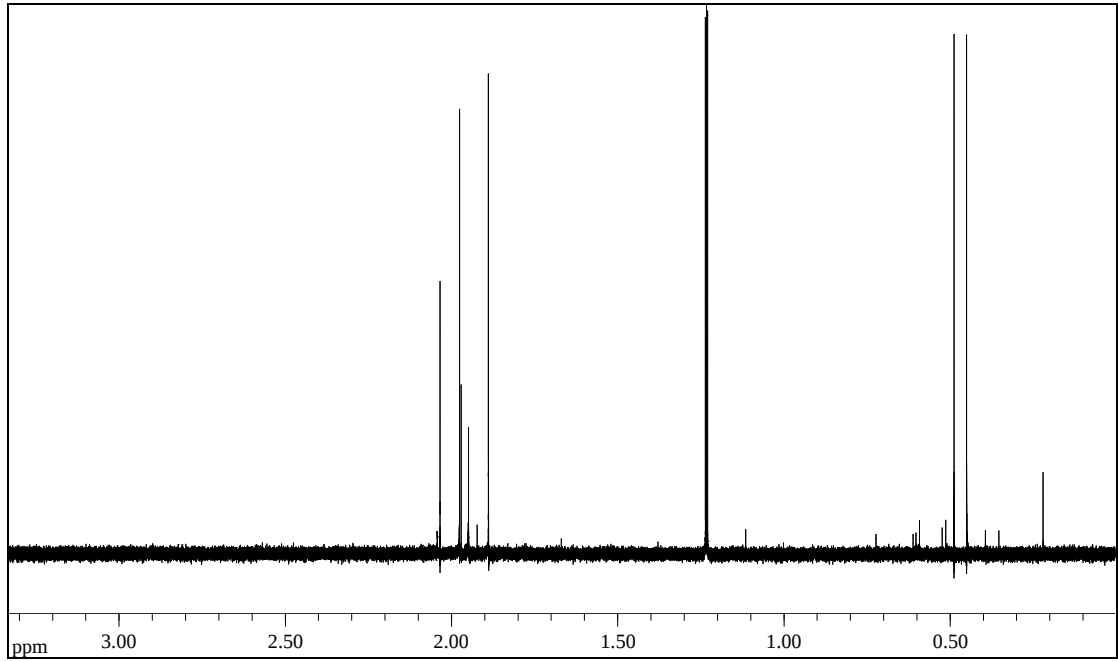
Şekil 3.152: 29 bileşiğinin FTIR spektrumu

29 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda metil grubu (CH_3) protonları $\delta = 2.31, 2.36$ ppm, aromatik halka protonları 7.06 (d), 7.19 (d), 7.71(s) ppm de gözlemlendi (Şekil 3.153).



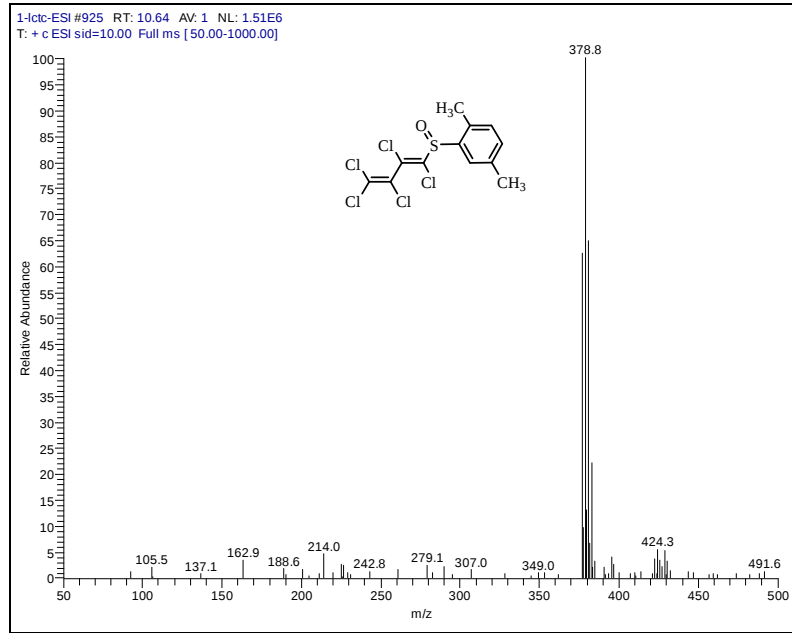
Şekil 3.153: **29** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

29 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda metil grubu (CH_3) $\delta = 21.33, 18.48$ ppm, butadien yapısında ve aromatik halkaya ait protonlar ise $\delta = 138.04, 137.44, 133.03, 132.64, 131.10, 131.07, 130.97, 129.02, 126.48, 110.00$ ppm de gözlemlendi (Şekil 3.154).



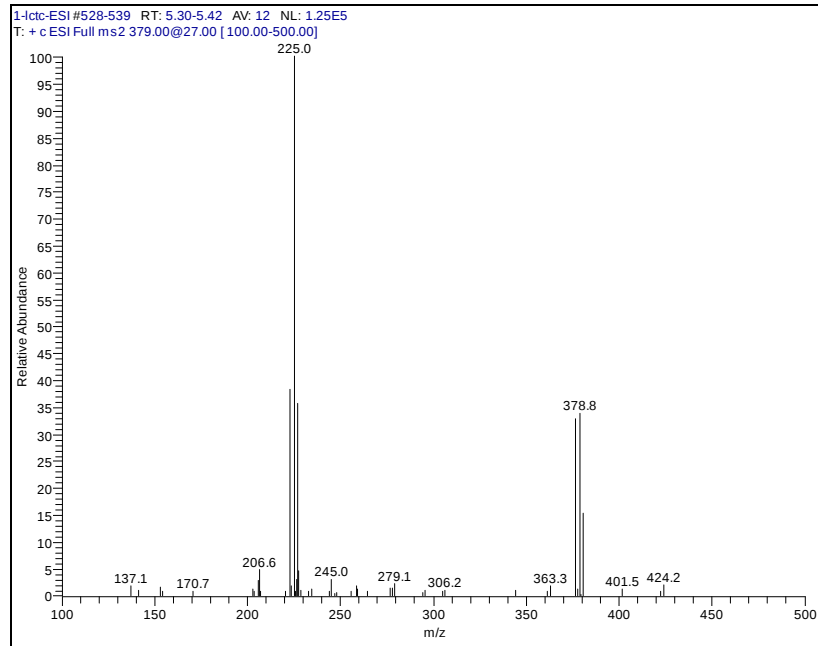
Şekil 3.154: **29** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

29 ($C_{12}H_9SOCl_5$, $378.53 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumunda protonlanmış moleküler iyon piki m/z $[M+H]^+ = 378.8$ olarak görüldü (Şekil 3.155).



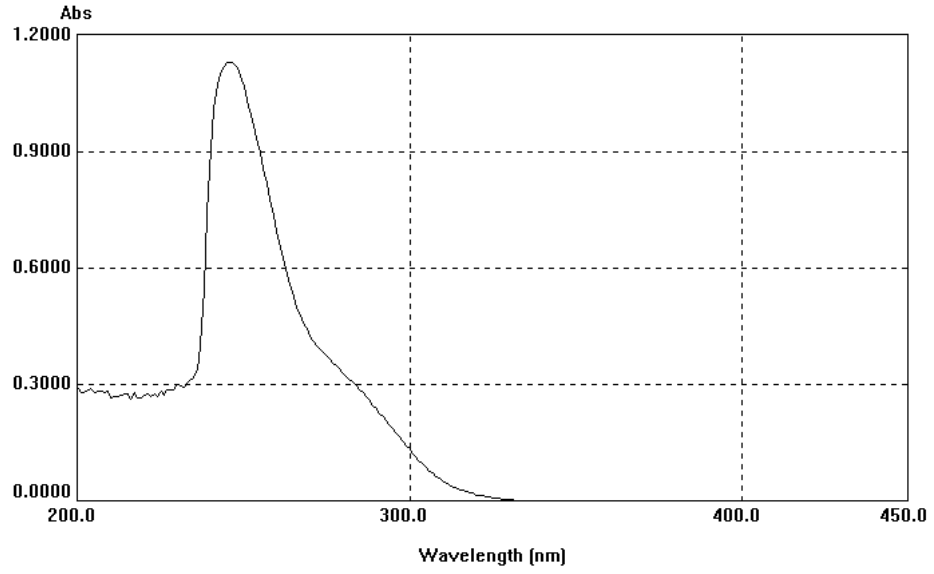
Şekil 3.155: **29** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

29 bileşiğinin $m/z = 379$ iyonuna ait ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu Şekil 3.156'de gösterilmektedir.



Şekil 3.156: **29** bileşiğinin ESI(+)-MS/MS spektrumu ($m/z = 379$ iyonuna ait)

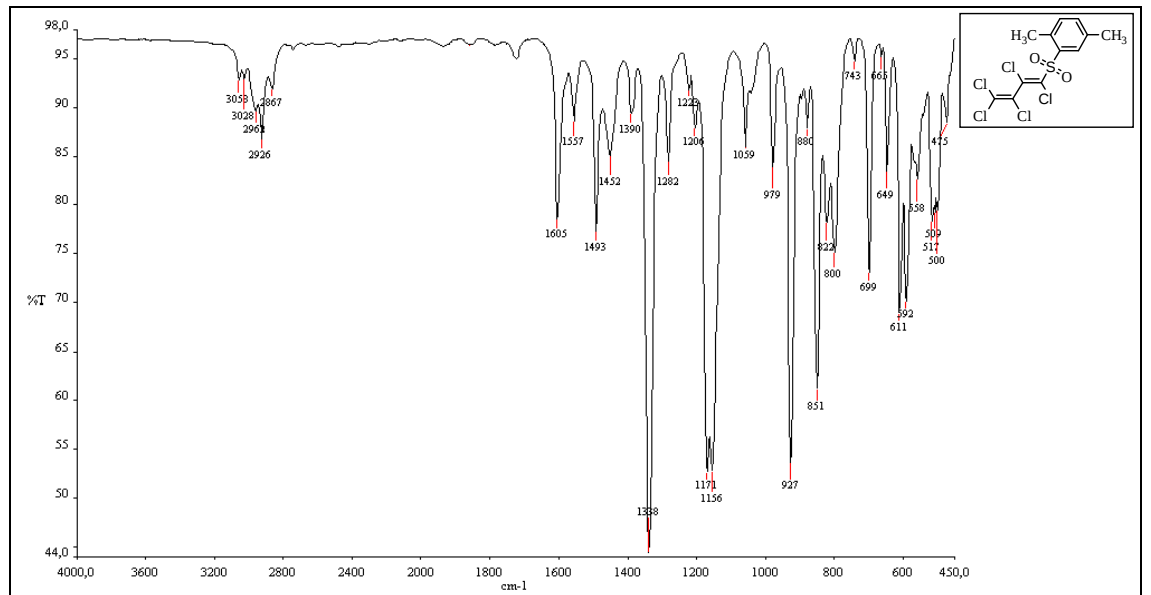
29 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\max} = 246 \text{ nm}$, molar soğurma $\epsilon_{\max} = 16650 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.157).



Şekil 3.157: **29** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

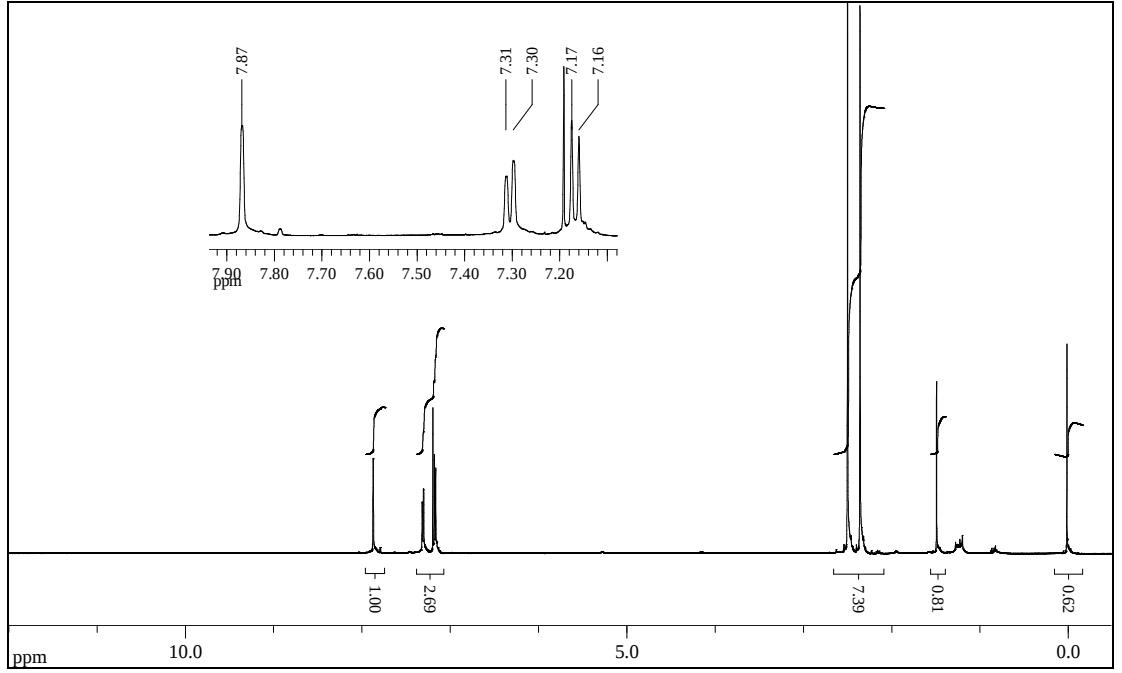
29 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

30 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1338 , 1171 , 1156 cm^{-1} (SO_2) ve 1605 , 1557 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) absorpsiyon bantları gözlemlendi (Şekil 3.158).



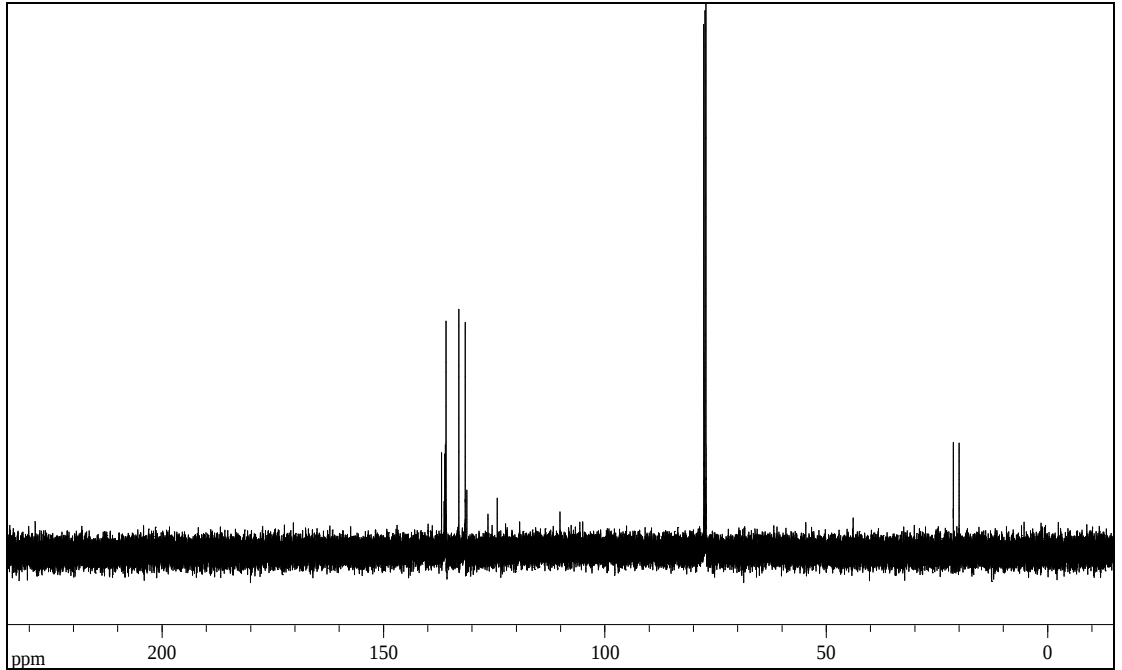
Şekil 3.158: **30** bileşiğinin FTIR spektrumu

30 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.39$ (s), 2.49 (s) ppm, aromatik halka protonları 7.17 (d), 7.31 (d), 7.87 (s) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.159).



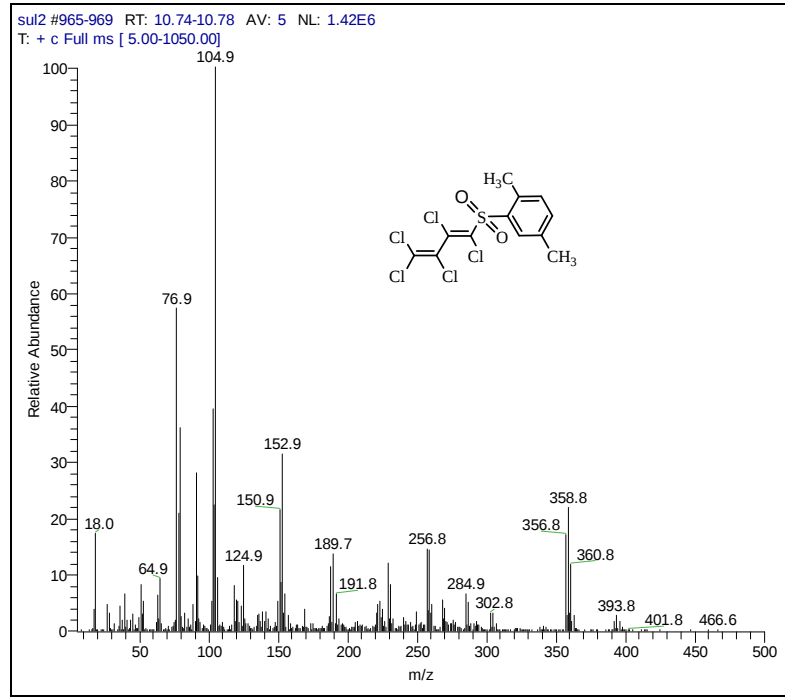
Şekil 3.159: **30** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

30 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 19.77$, 21.07 ppm, butadien yapısına ve aromatik halkaya ait karbonlar ise $\delta = 136.79$, 136.07 , 135.91 , 135.73 , 132.87 , 131.42 , 131.09 , 126.25 , 124.19 , 119.11 ppm de gözlemlendi (Şekil 3.160).



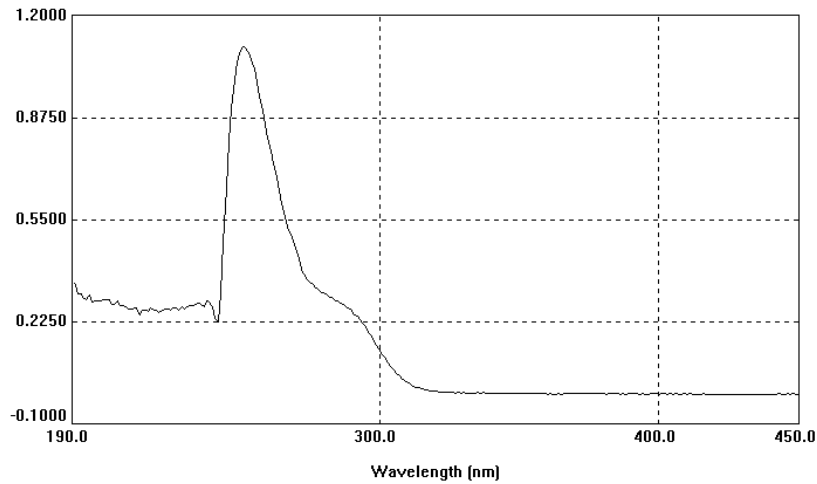
Şekil 3.160: **30** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

30 ($C_{12}H_9Cl_5O_2S$, 394.53) bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 393.8$ olarak görüldü (Şekil 3.161).



Şekil 3.161: **30** bileşiğinin GC-MS (EI) spektrumu

30 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\max} = 251$ nm, molar soğurma $\epsilon_{\max} = 17375 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.162).



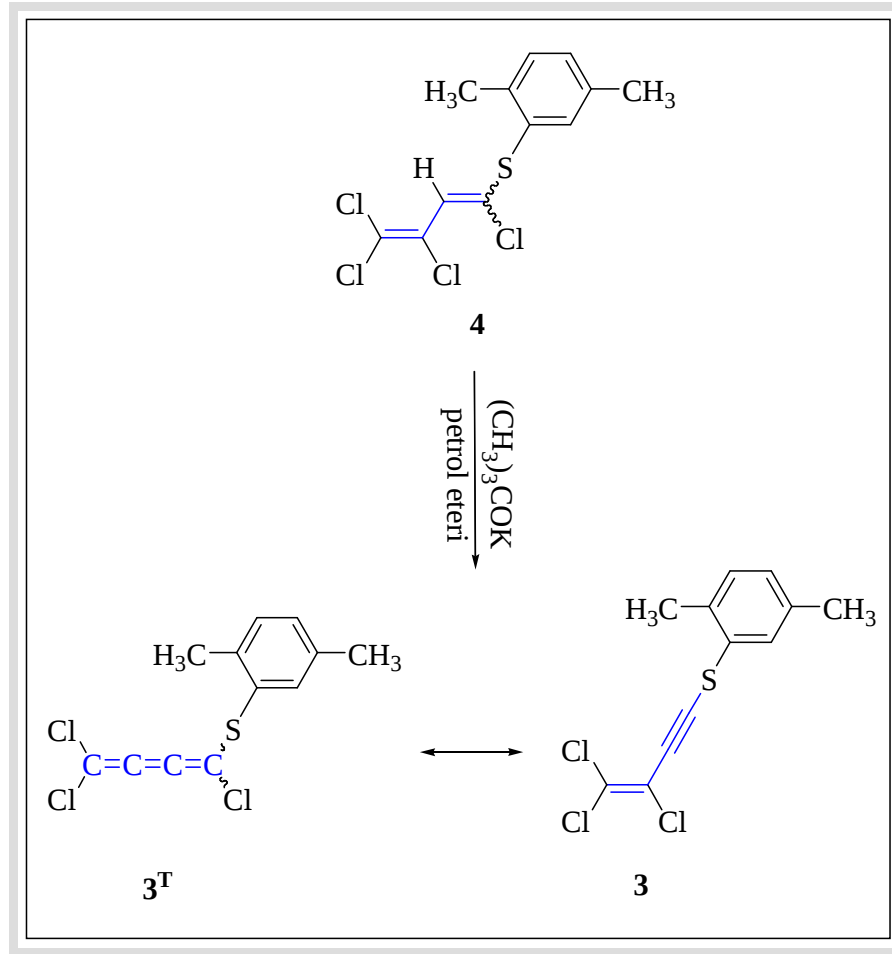
Şekil 3.162: **30** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: $CHCl_3$)

30 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.5. MONO-, BİS-, TRİS- VE TETRAKİS- TİYOSÜBSTİTÜE 1,3-BUTADİEN BİLEŞİKLERDEN 1,2,3-BUTATRIEN TÜREVLERİNİN ELDESİ

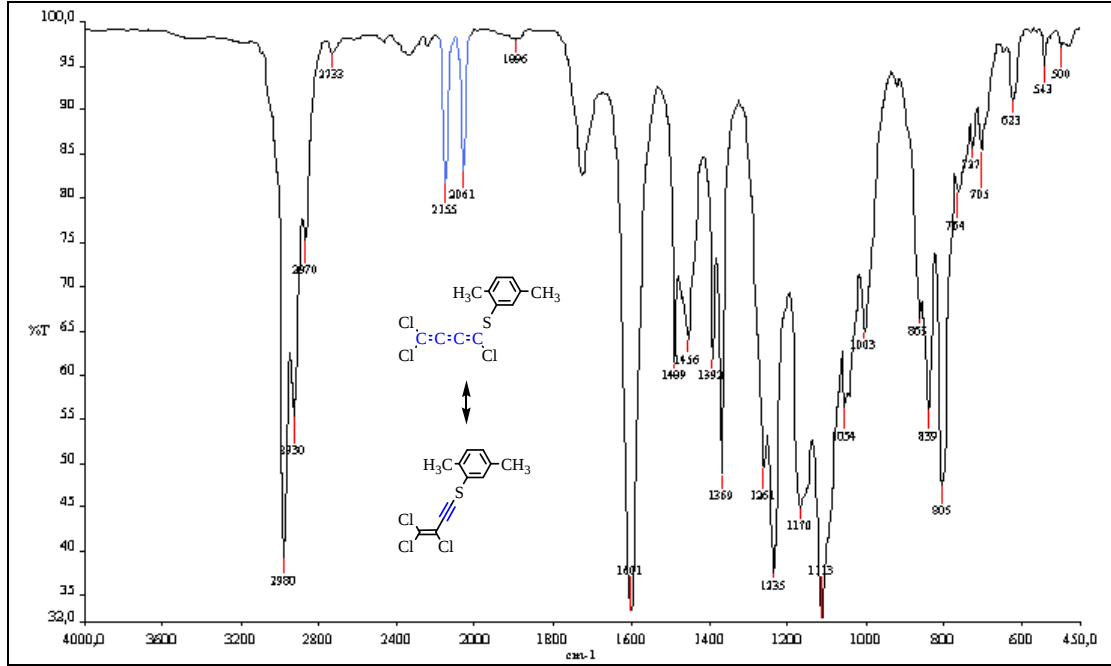
3.5.1. 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (4) ile Potasyum-ter-Butoksit'in Reaksiyonu

1,1,2,4-Tetrakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (4) ile potasyum-ter-siyer-butoksit'in apolar çözücü içersinde, oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,1,4-trikloro-4-mono-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (3^T) bileşiği ve kısmen izomeri olduğu 1,1,2-Trikloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (3) bileşiği birlikte elde edildi. Bu izomer karışımının varlığı özellikle FTIR analizinde ($C=C=C$) (2061 cm^{-1}) ve $C\equiv C$ (2155 cm^{-1}) absorpsiyon bantlarının beraber görülmesinden anlaşılmaktadır. Ayrıca NMR spektrumu da izomer karışımının varlığını doğrulamaktadır.

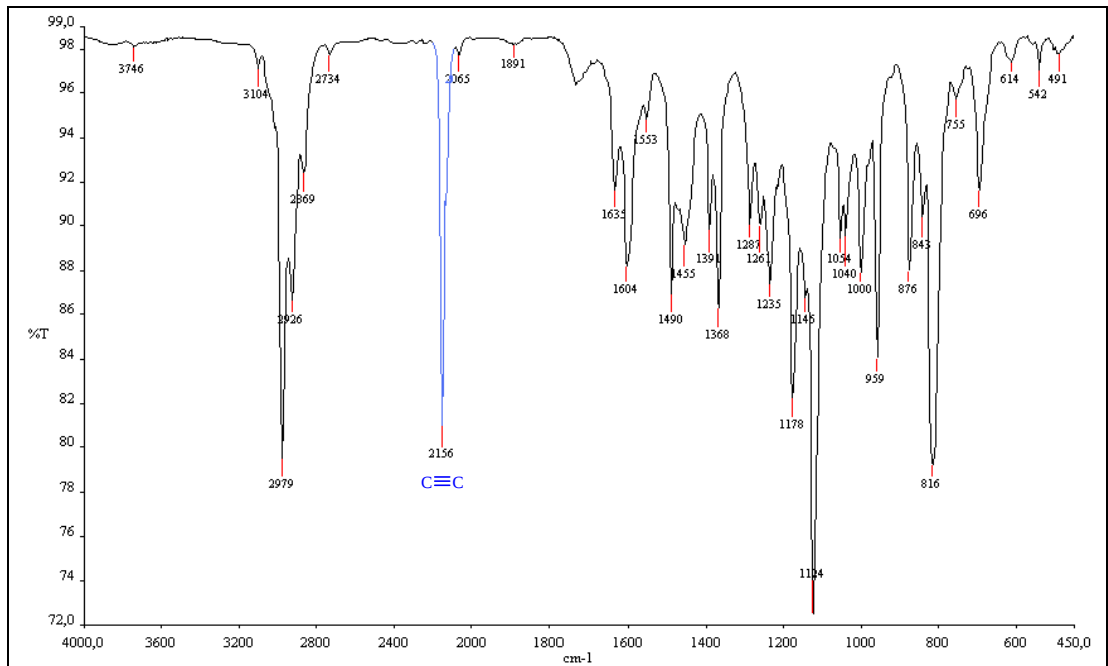


(3.19)

(**3^T** ve **3**) İzomer karışımında **3^T** bileşiğine ait karakteristik 1,2,3-butatrien ($C=C=C$) absorpsiyon bandı 2061 cm^{-1} ve **3** bileşiğine ait karakteristik $C\equiv C$ absorpsiyon bandı 2155 cm^{-1} de beraber gözlendi (Şekil 3.163). İzomer karışımının oda sıcaklığında zamanla solvolize olarak butenin yapısına sahip **3** bileşiğine dönüşümü Şekil 3.164’de açıkça görülmektedir.

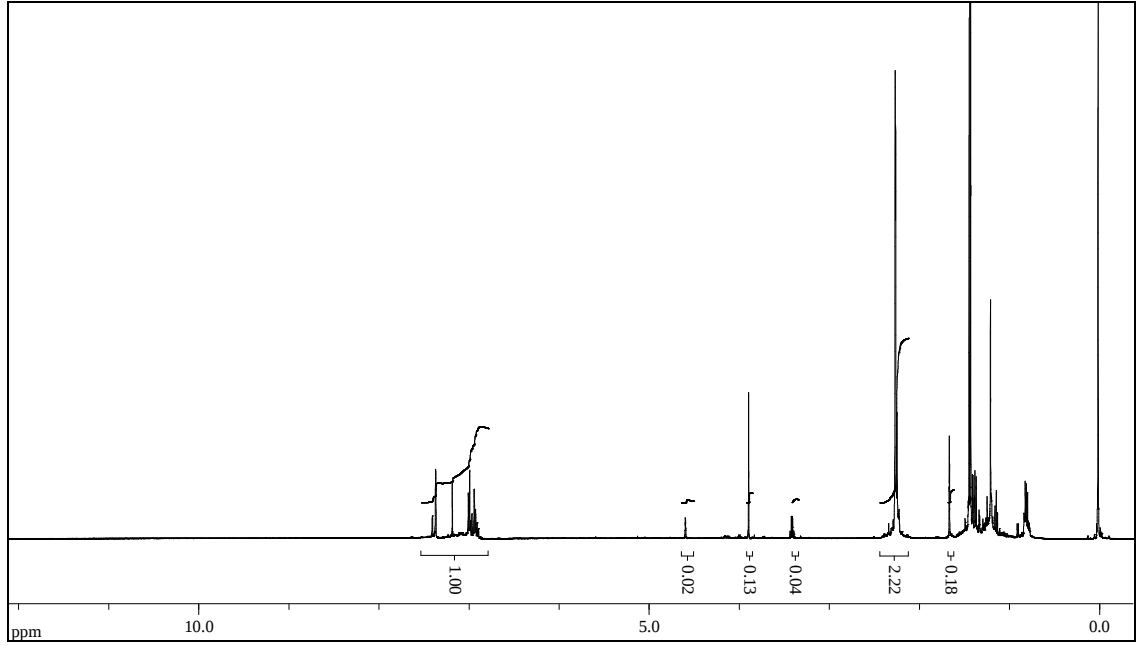


Şekil 3.163: (**3^T** ve **3**) izomer karışımının FTIR spektrumu



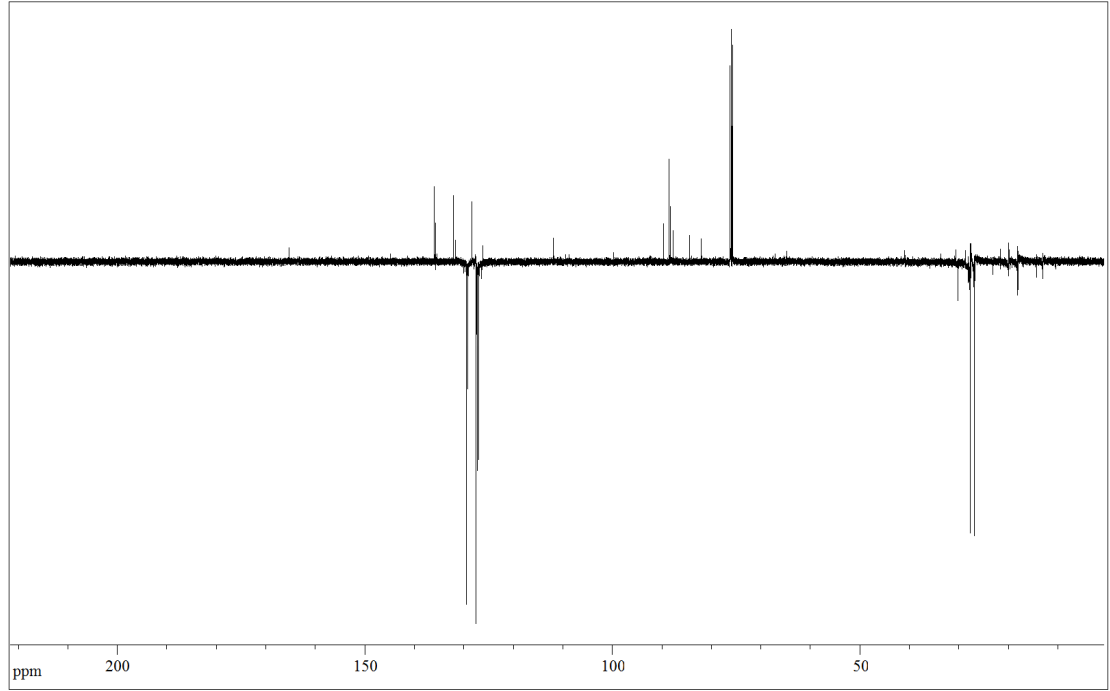
Şekil 3.164: (**3^T** ve **3**) izomer karışımının butenin yapısına dönüşümü (FTIR spektrumu)

(**3^T** ve **3**) izomer karışımının ¹H-NMR spektrumunda metil grupları $\delta = 2.20-2.24$ ppm, aromatik halka protonları $\delta = 6.8-7.5$ (m, 6H, Ar-H) ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.165). Ayrıca **4** bileşiğine ait $>C=CH$ protonunun gözlenmemesi **4** bileşiğinin izomer karışımına (**3^T** ve **3**) dönüşümünü doğrulamaktadır.



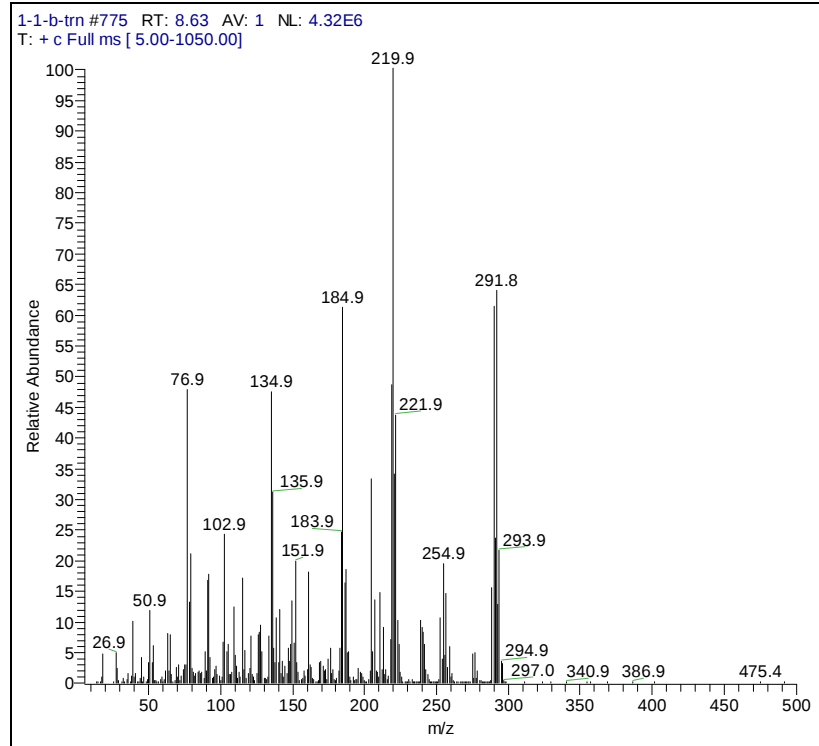
Şekil 3.165: (**3^T** ve **3**) izomer karışımının ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

(**3^T** ve **3**) izomer karışımının APT-NMR spektrumunda C_{arom}, C_{butenin}, C_{butatrien} karbonları $\delta = 81.99, 84.39, 87.67, 88.23, 88.55, 89.69, 111.87, 126.23, 128.36, 131.68, 132.11, 135.78, 135.97, 165.27$ ppm, CH_{arom} karbonları $\delta = 126.50, 126.98, 127.32, 127.50, 129.26, 129.49$ ppm ve CH₃ karbonları $\delta = 27.64, 26.90, 19.92, 18.14$ ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.166).



Şekil 3.166: (3^T ve 3) izomer karışımının APT-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

(3^T ve 3) izomer karışımının ($C_{12}H_9Cl_3S$, $291.63 \text{ g.mol}^{-1}$) GC-MS (EI) spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 291.8$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.167).



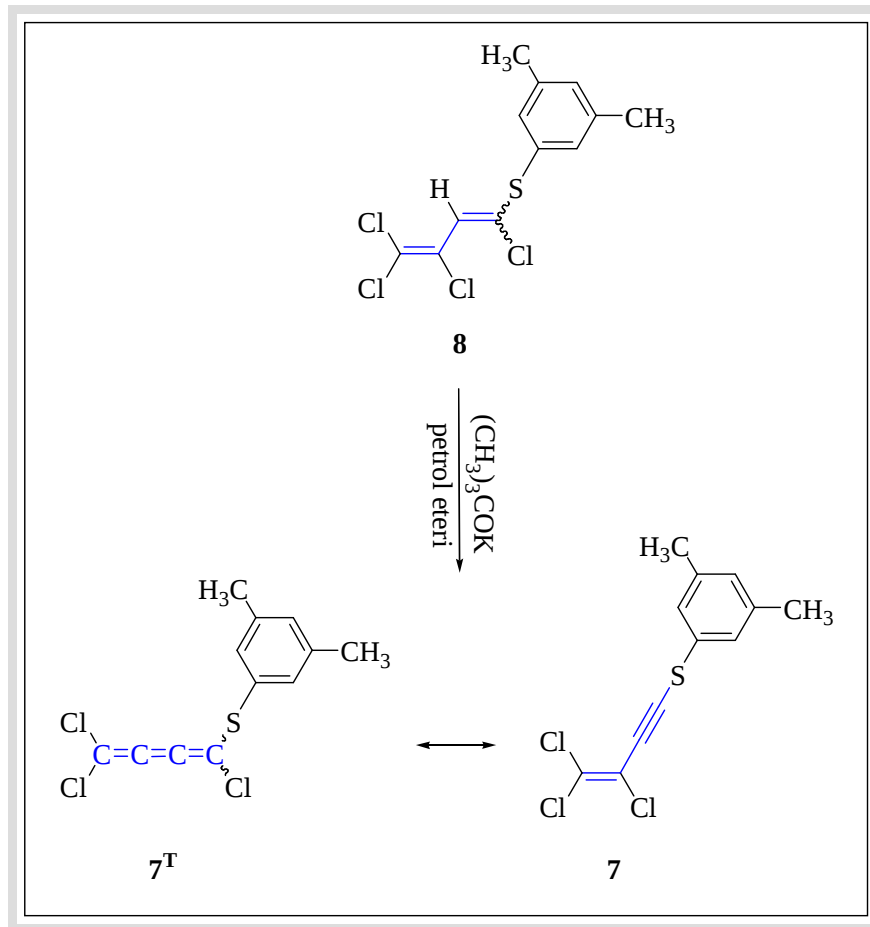
Şekil 3.167: (3^T ve 3) izomer karışımının GC-MS (EI) spektrumu

(3^T ve 3) izomer karışımının elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

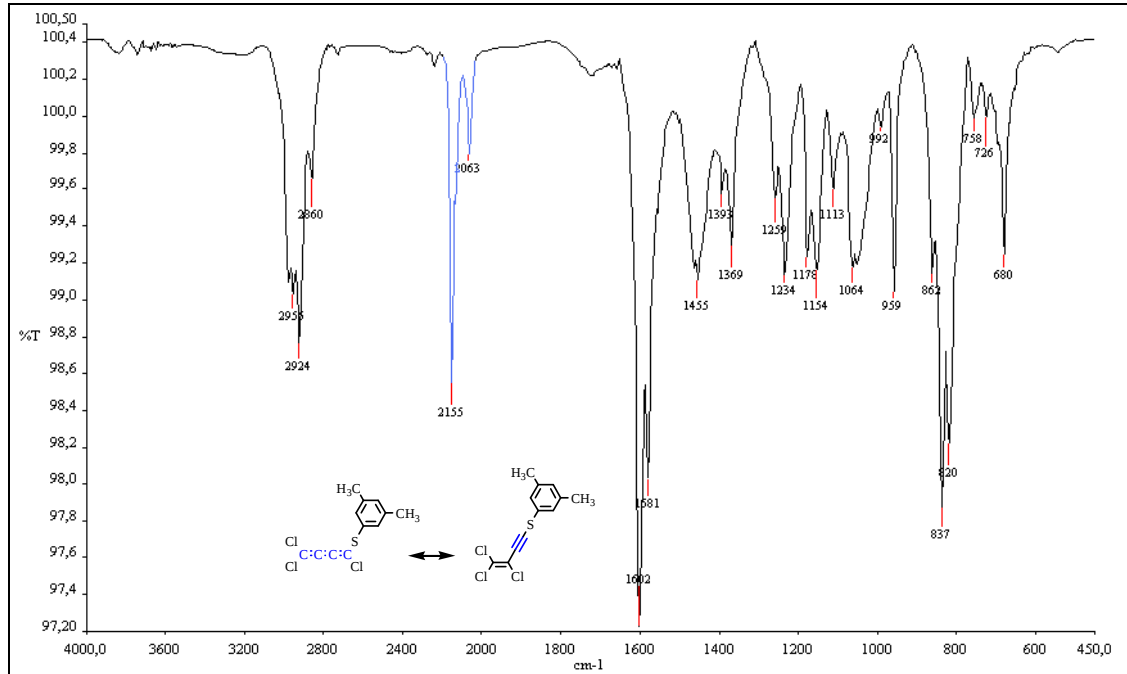
3.5.2. 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (8) ile Potasyum-ter-Butoksit'in Reaksiyonu

1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (8) ile Potasyum-ter-siyer-butoksit'in apolar çözücü içerisindeki reaksiyonu sonucu bilinmeyen, yeni 1,1,4-trikloro-4-mono-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (7^T) bileşiği ve kısmen izomeri olduğu 1,1,2-Trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (7) bileşiği birlikte elde edildi.

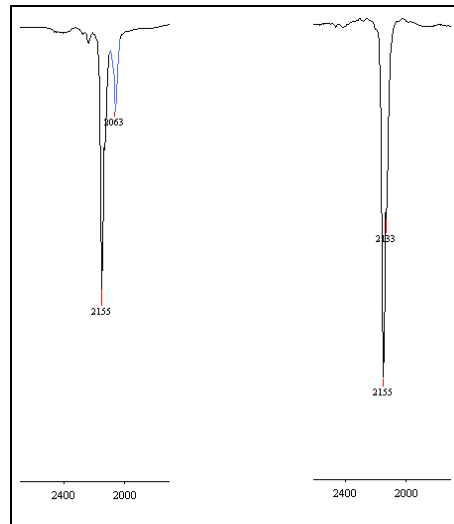
İzomer karışımının (7^T ve 7) varlığı özellikle FTIR analizinde (C=C=C=C) 2063 cm⁻¹ ve (C≡C) 2155 cm⁻¹ absorpsiyon bantlarının beraber görülmesinden anlaşılmaktadır. Ayrıca NMR spektrumu da izomer karışımının varlığını doğrulamaktadır.



(7^T ve 7) izomer karışımında 7^T bileşiğine ait karakteristik 1,2,3-butatrien (C=C=C=C) absorpsiyon bandı 2063 cm⁻¹'de ve 7 bileşiğine ait karakteristik C≡C absorpsiyon bandı 2155 cm⁻¹ de beraber gözlemlendi (Şekil 3.168).



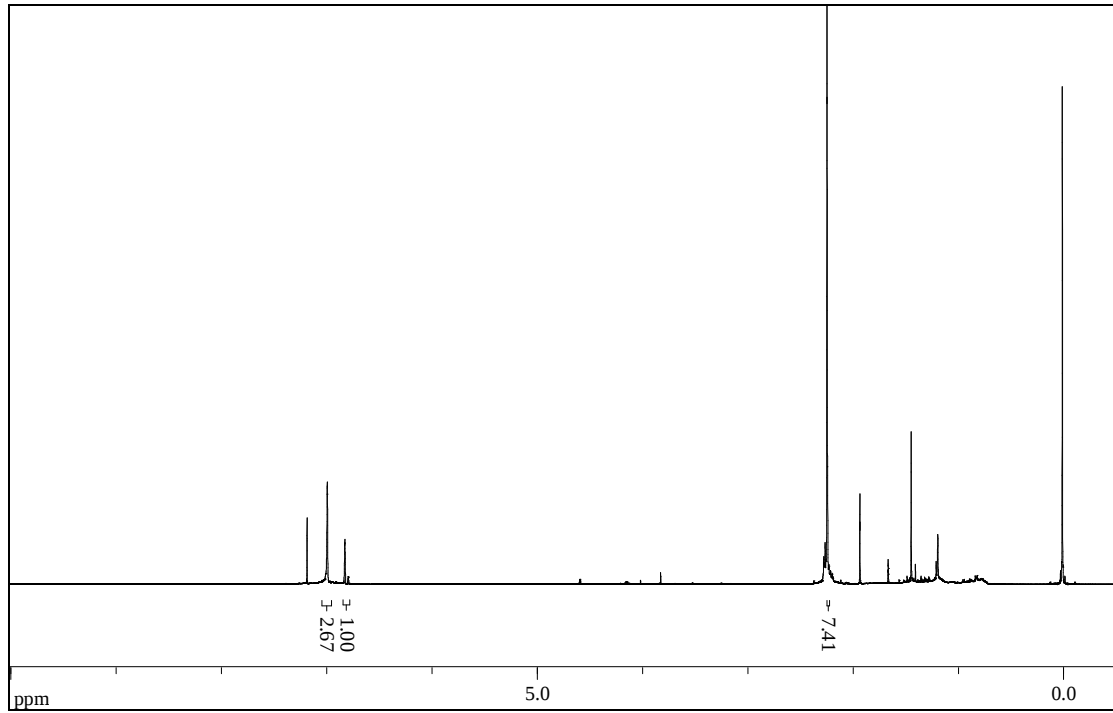
Şekil 3.168: (7^T ve 7) izomer karışımının FTIR spektrumu



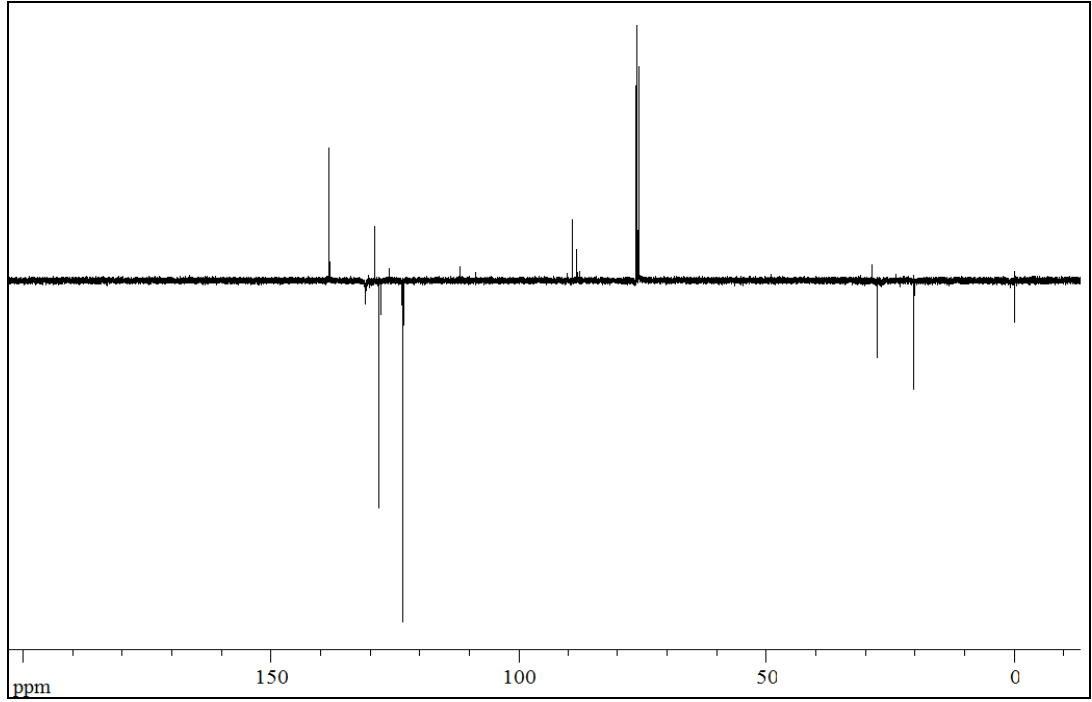
Şekil 3.169: (7^T ve 7) izomer karışımının FTIR spektrumunun değişimi (2600-1900 cm⁻¹): 2063 cm⁻¹ absorpsiyon bandının gözden kaybolması, 2155 cm⁻¹ absorpsiyon bandının şiddetinin artması

(7^T ve 7) izomer karışımının ¹H-NMR spektrumunda metil grupları $\delta = 2.24, 2.26$ ppm, aromatik halka protonları $\delta = 6.79, 6.82$ ve 6.99 ppm'de gözlemlendi. Ayrıca **8** bileşiğine ait $>C=CH$ protonunun gözlenmemesi **8** bileşiğinin izomer karışımına dönüşümünü desteklemektedir (Şekil 3.170).

(7^T ve 7) izomer karışımının APT-NMR spektrumunda $C\equiv C$ karbonları $\delta = 88.13, 89.14$ ppm, butenin yapısına ait $C=C$ ve butatrien çatısı karbonları ile aromatik halkaya ait karbonlar $\delta = 87.68, 90.20, 108.75, 111.84, 123.22, 123.54, 126.24, 127.83, 128.28, 129.17, 138.12, 138.35$ ppm ve metil grubu karbonları $\delta = 20.21, 27.65$ ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.171).

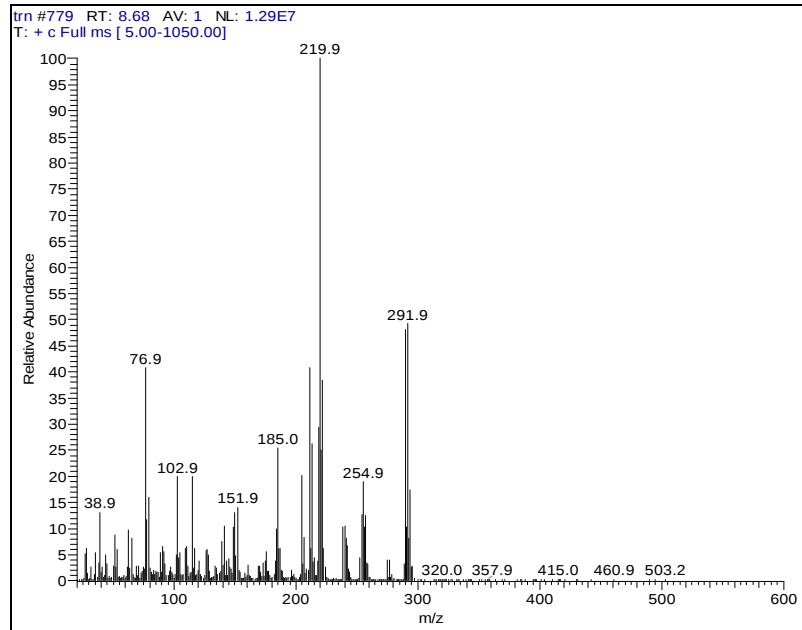


Şekil 3.170: (7^T ve 7) izomer karışımının ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.171: (7^T ve 7) izomer karışımının APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

(7^T ve 7) izomer karışımının ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{S}$, $291.63 \text{ g.mol}^{-1}$) GC-MS (EI) spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 291.9$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.172).



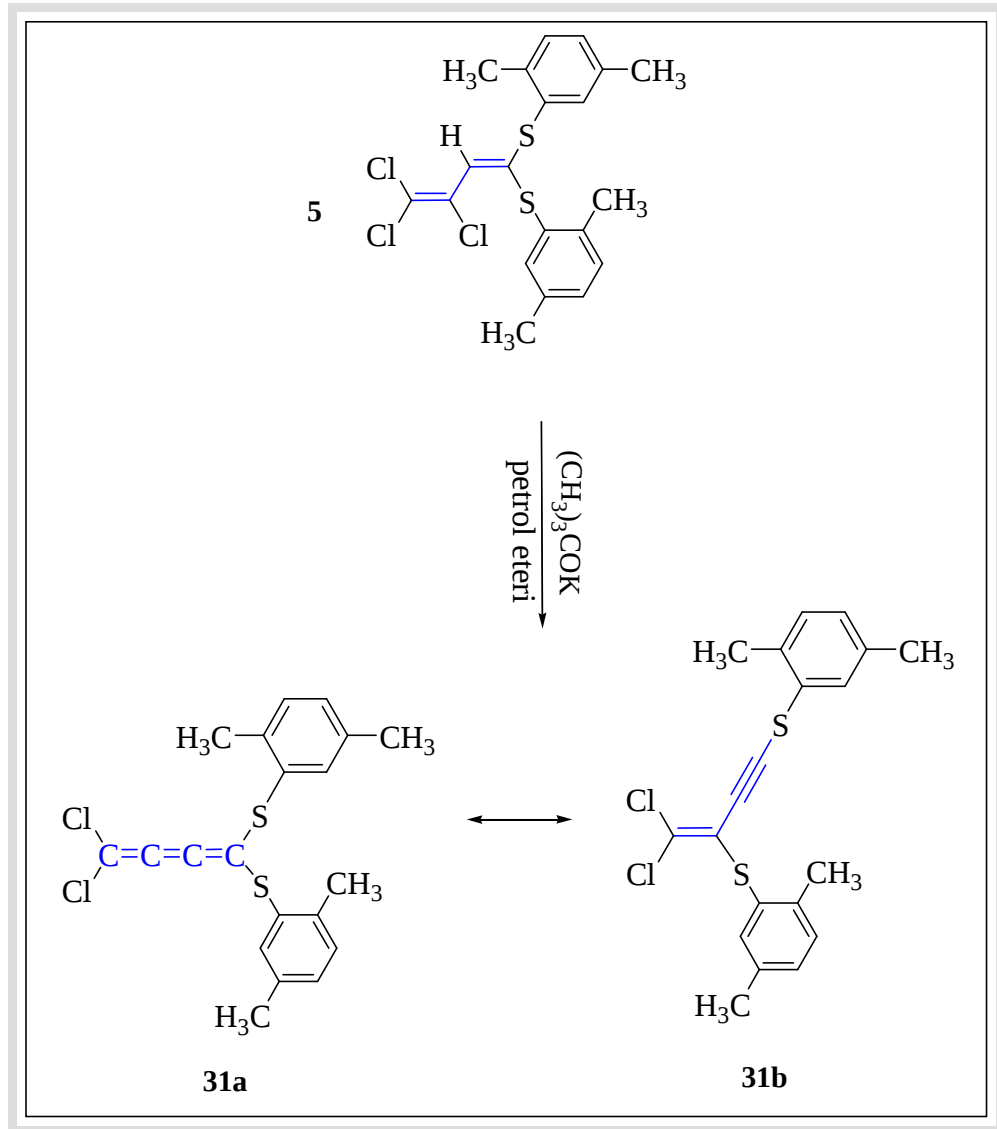
Şekil 3.172: (7^T ve 7) izomer karışımının GC-MS (EI) spektrumu

(7^T ve 7) izomer karışımının elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.5.3. 1,1,2-Trikloro-4,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (5) ile Potasyum-ter-Butoksit'in Reaksiyonu

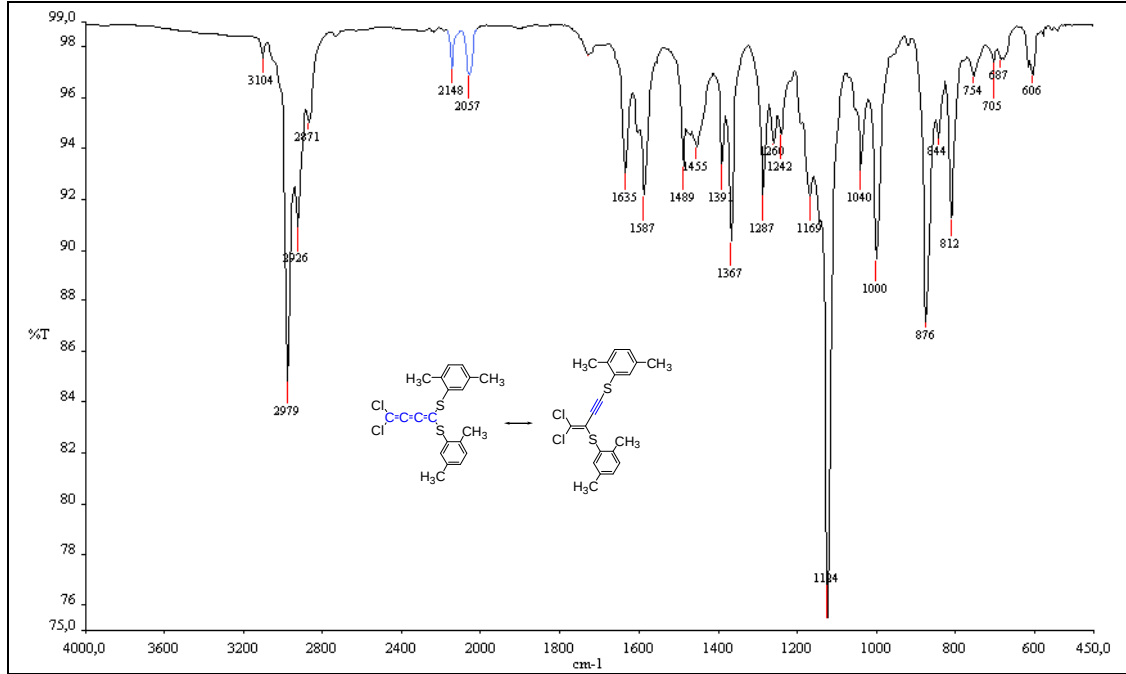
1,1,2-Trikloro-4,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (5) ile potasyum-tertiyer-butoksit'in apolar çözücü içerisindeki reaksiyonu sonucu bilinmeyen, yeni 1,1-dikloro-4,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (31a) bileşiği ve kısmen izomeri olduğu 1,1-dikloro-2,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (31b) bileşiği birlikte elde edildi.

Bu izomer karışımının (31a ve 31b) varlığı özellikle FTIR analizinde $C=C=C=C$ (2057 cm^{-1}) ve $C\equiv C$ (2148 cm^{-1}) absorpsiyon bantlarının beraber görülmesinden anlaşılmaktadır. Ayrıca NMR spektrumu da izomer karışımının varlığını doğrulamaktadır.



(3.21)

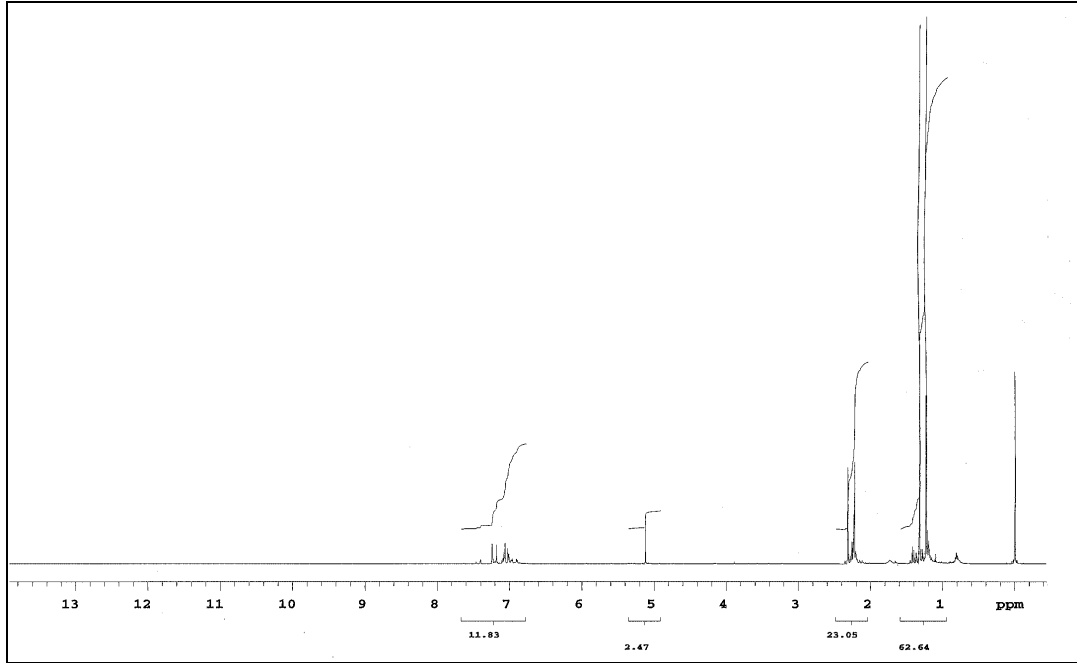
İzomer karışımında **31a** bileşiğine ait karakteristik 1,2,3-butatrien ($C=C=C=C$) absorpsiyon bandı 2057 cm^{-1} ve **31b** bileşiğine ait karakteristik üçlü bağ ($C\equiv C$) absorpsiyon bandı 2148 cm^{-1} de beraber gözlemlendi (Şekil 3.173).



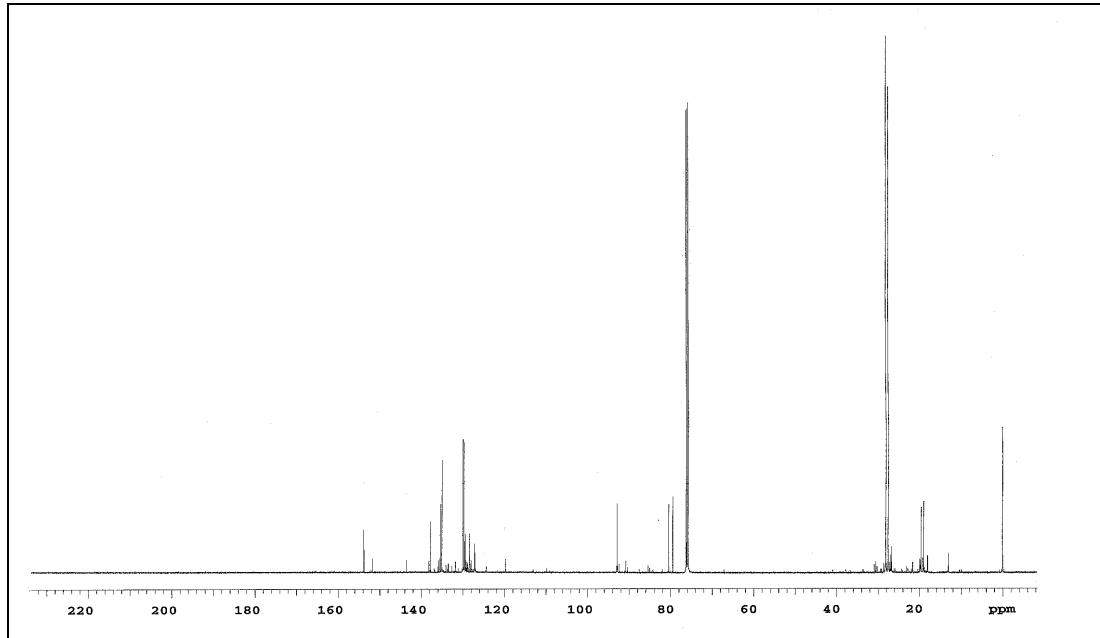
Şekil 3.173: (**31a** ve **31b**) izomer karışımının FTIR spektrumu

(**31a** ve **31b**) izomer karışımının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.20\text{--}2.34\text{ ppm}$, aromatik halka protonları $\delta = 6.84\text{--}7.45\text{ ppm}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.174).

(**31a** ve **31b**) izomer karışımının APT-NMR spektrumunda C_{arom} , CH_{arom} , C_{butenin} ve $C_{\text{butatrien}}$ karbonları $\delta = 79.47, 80.44, 92.89, 92.90, 119.74, 127.02, 127.16, 127.18, 127.21, 128.02, 128.37, 129.33, 129.35, 129.60, 129.73, 129.94, 129.97, 135.00, 135.44, 135.46, 135.87, 137.74, 138.13, 143.51, 151.71, 153.72\text{ ppm}$ ve metil grubu karbonları $\delta = 19.07, 19.64, 26.66, 26.91, 27.58, 28.15\text{ ppm}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.175).

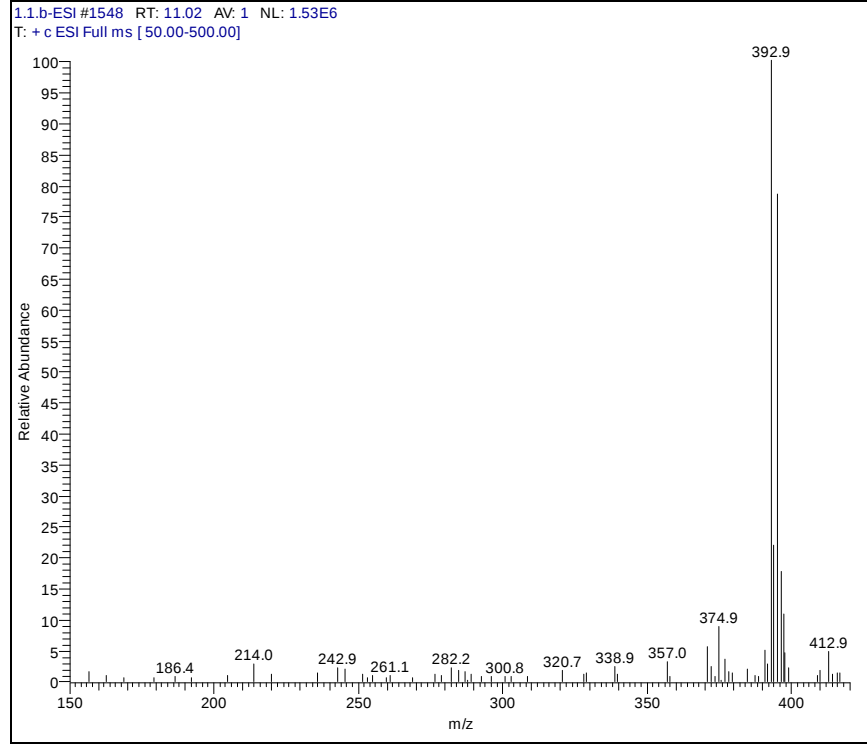


Şekil 3.174: (**31a** ve **31b**) izomer karışımının ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.175: (**31a** ve **31b**) izomer karışımının ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

31a ve **31b** izomer karışımının ($C_{20}H_{18}S_2Cl_2$, $393.40 \text{ g.mol}^{-1}$) ESI(+)-MS spektrumunda protonlanmış moleküler iyon piki (m/z) $[M+H]^+ = 392.9$ olarak görüldü (Şekil 3.176).

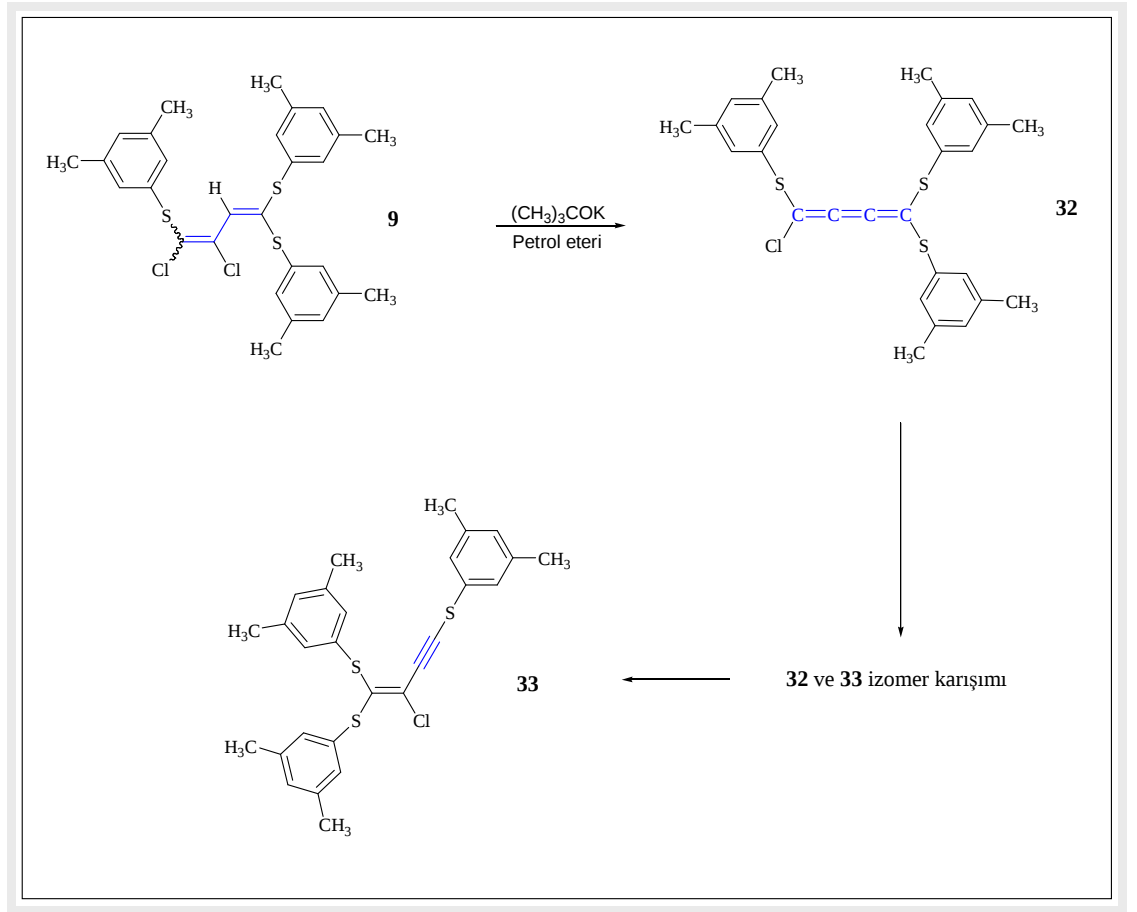


Şekil 3.176: (**31a** ve **31b**) izomer karışımının ESI(+)-MS spektrumu

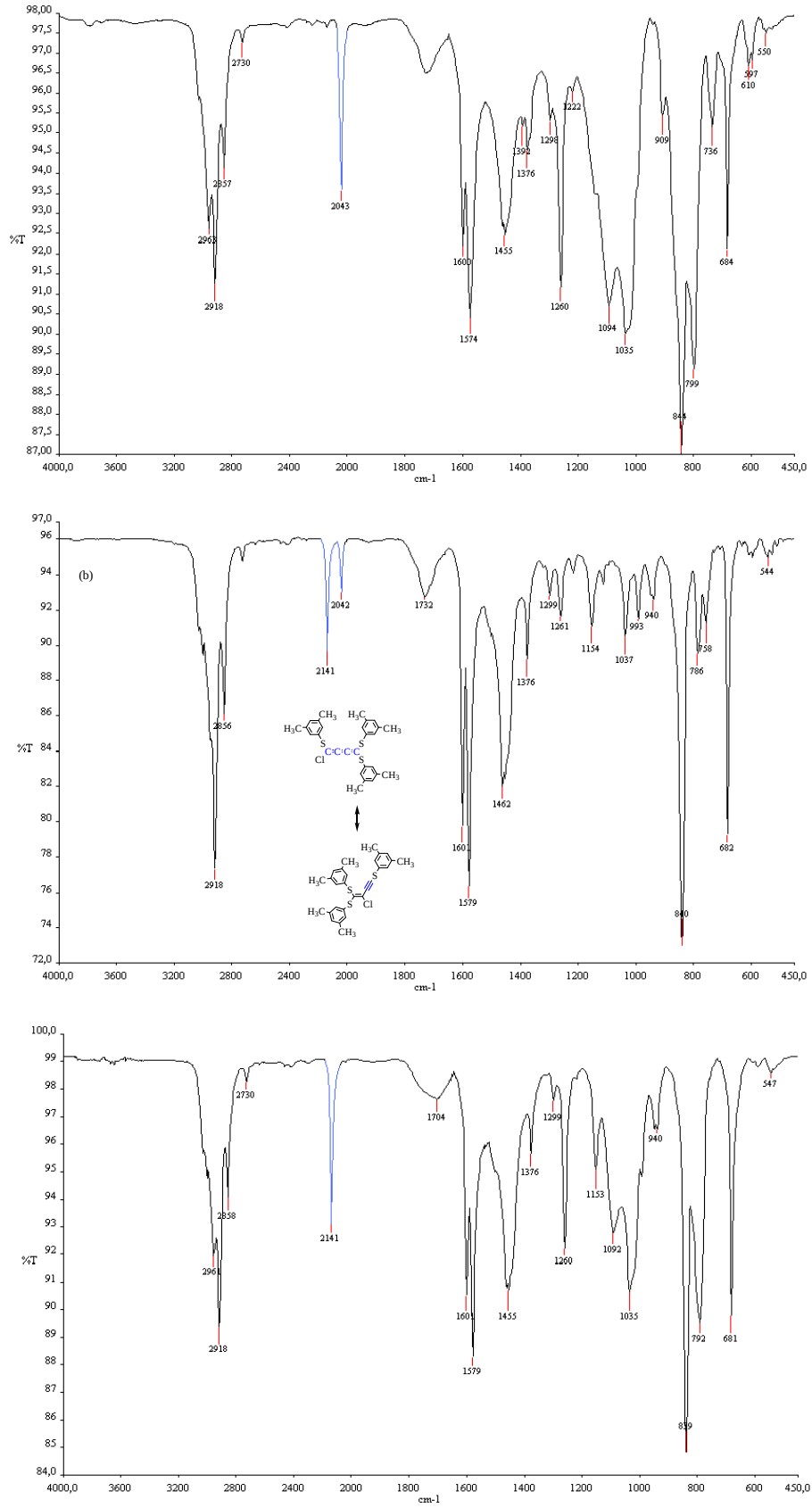
31a ve **31b** izomer karışımının elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.5.4. 1,2-Dikloro-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (9) ile Potasyum-ter-butoksit'in reaksiyonu

1,2-Dikloro-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (9) ile potasyum-tertiyer-butoksit'in apolar çözücü içerisindeki reaksiyonu sonucu bilinmeyen, yeni 1-klor-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (32) bileşiği elde edildi. (32) bileşiği oda sıcaklığında zamanla solvolize olarak butenin yapısına sahip 2-klor-1,1,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (33) bileşiğine dönüştü. Bu iki bileşik mono- ve bis-tiyosüstitüe-1,2,3-butatrien bileşiklerinin aksine ayrı ayrı (izomer karışımı halinde olmaksızın) elde edilebilmiştir.

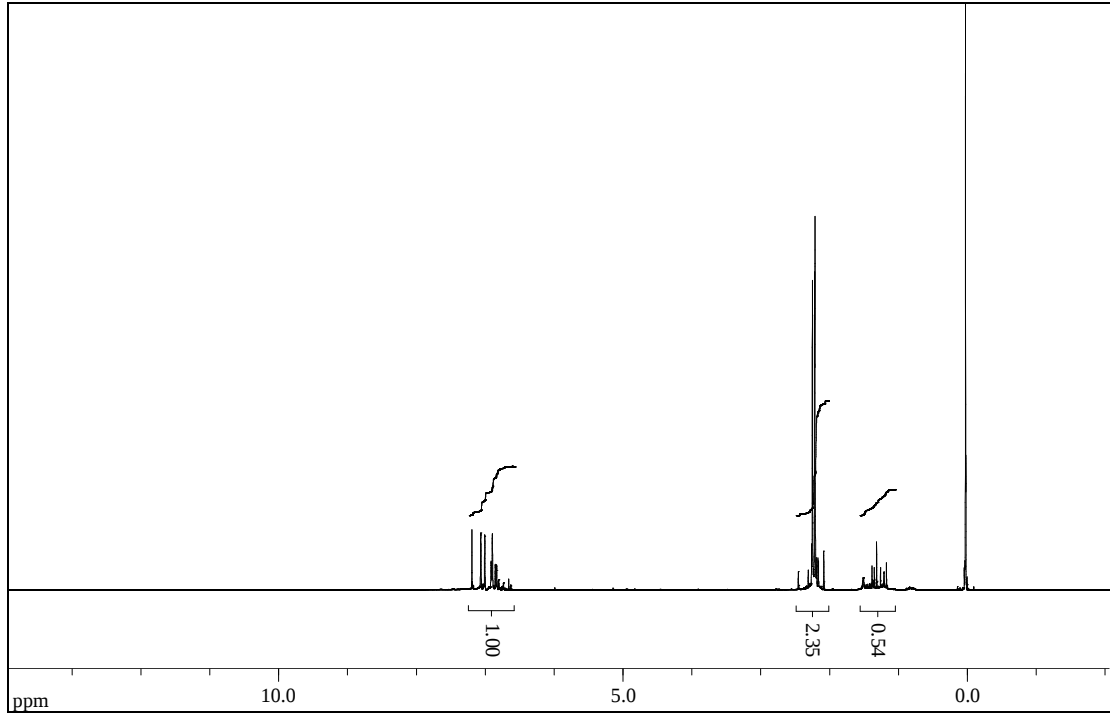


32 bileşiğinin FTIR spektrumunda 1,2,3-butatrien (C=C=C=C) bağına ait absorpsiyon bandı 2043 cm^{-1} de gözlemlendi (Şekil 177(a)). Şekil 177(b)'de 32 ve 33 bileşiklerinin izomer karışımında C=C=C=C (2042 cm^{-1}) ve C≡C (2141 cm^{-1}) bağlarının her ikisi beraber gözlenirken Şekil 177(c)'de 33 bileşiğine ait sadece C≡C (2141 cm^{-1}) absorpsiyon bandı görülmektedir. Böylece 32 bileşiğinin 33 bileşiğine dönüşümü FTIR analizinde açıkça görülmektedir.



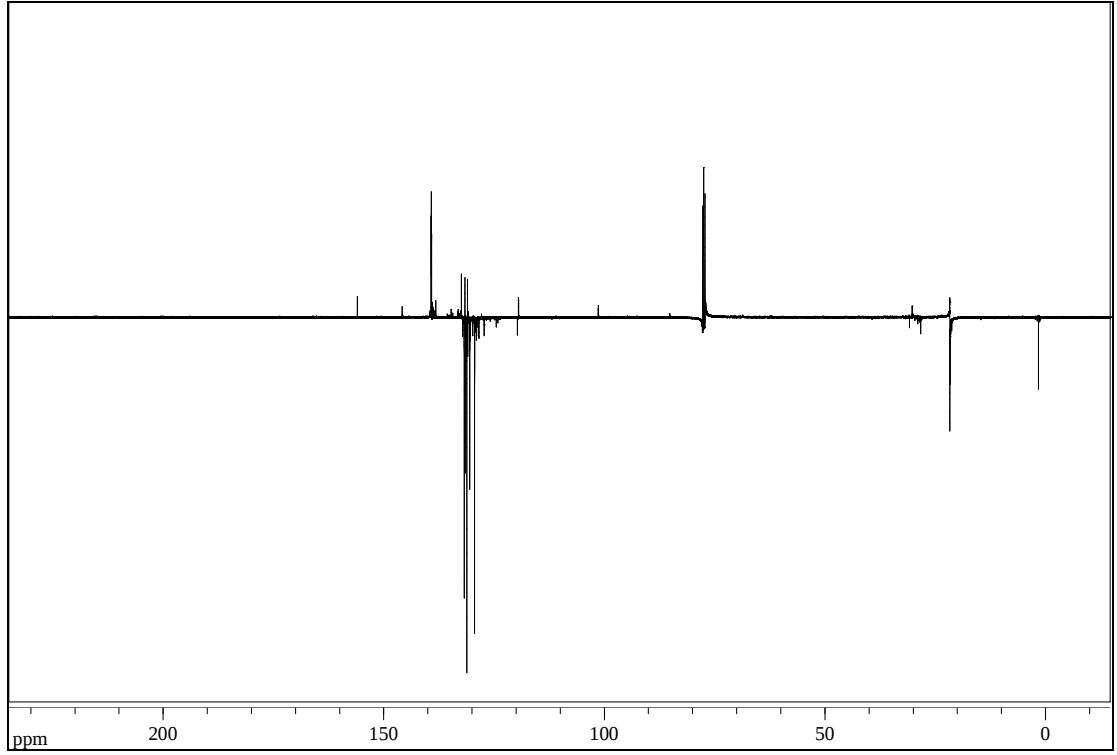
Şekil 3.177: **32** bileşiğinin (a), **32** ve **33** izomer karışımının (b) ve **33** bileşiğinin (c) FTIR spektrumu (**32** bileşiğinin **33** bileşiğine dönüşümü)

32 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.20, 2.23$ ppm, aromatik halka protonları $\delta = 6.82$ (s, H), 6.84 (s, H), 6.88 (s, 2H), 6.90 (s, H), 6.99 (s, 2H) ve 7.05 (s, 2H) ppm olarak gözlemlendi. $\delta = 6.5$ ppm civarında $>\text{C}=\text{CH}$ protonunun görülmemesi **9** bileşiğinden **32** bileşiğinin oluşumunu doğrulamaktadır (Şekil 3.178).



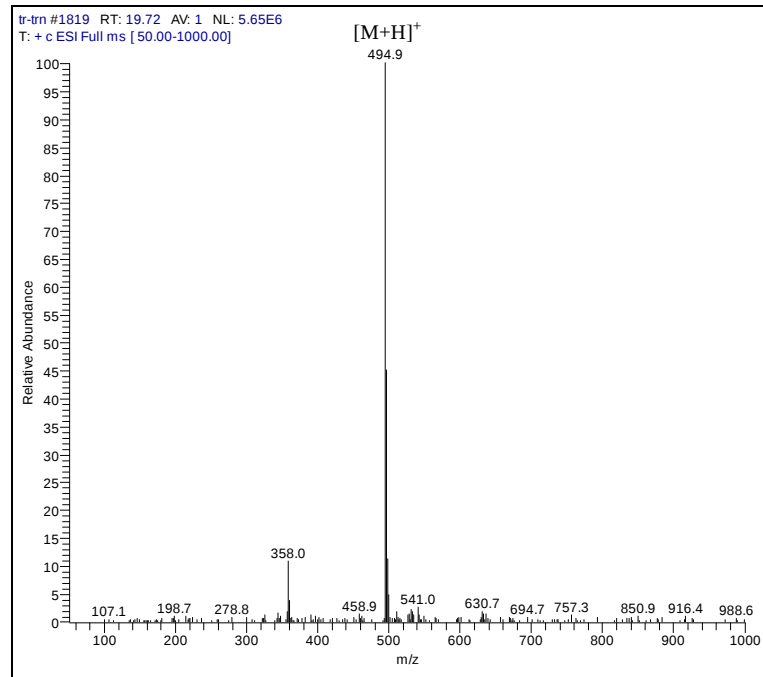
Şekil 3.178: **32** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

32 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 21.33, 21.39, 21.46$ ppm (negatif bölgede), aromatik halkaya ait CH_{arom} karbonları $\delta = 129.24, 130.38, 130.78, 131.01, 131.16, 131.62$ ppm (negatif bölgede), $\text{C}_{\text{butatrien}}$ ($\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$) ve aromatik halkaya ait C_{arom} karbonları ise $\delta = 101.18, 119.28, 130.88, 131.45, 132.22, 139.03, 139.05, 139.11, 145.67, 155.83$ ppm (pozitif bölgede) olarak gözlemlendi (Şekil 3.179). Ayrıca $\text{C}\equiv\text{C}$ bağına ait kimyasal kayma değerlerinin görülmemesi **9** bileşiğinden **32** bileşiğinin oluşumunu ve **32** bileşiğinin buteninli yapıya (**33**) dönüşmeden elde edildiğini açıkça göstermektedir.



Şekil 3.179: **32** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

32 ($\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{S}_3\text{Cl}$, $495.17 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumunda protonlanmış moleküler iyon piki m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 494.9$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.180).



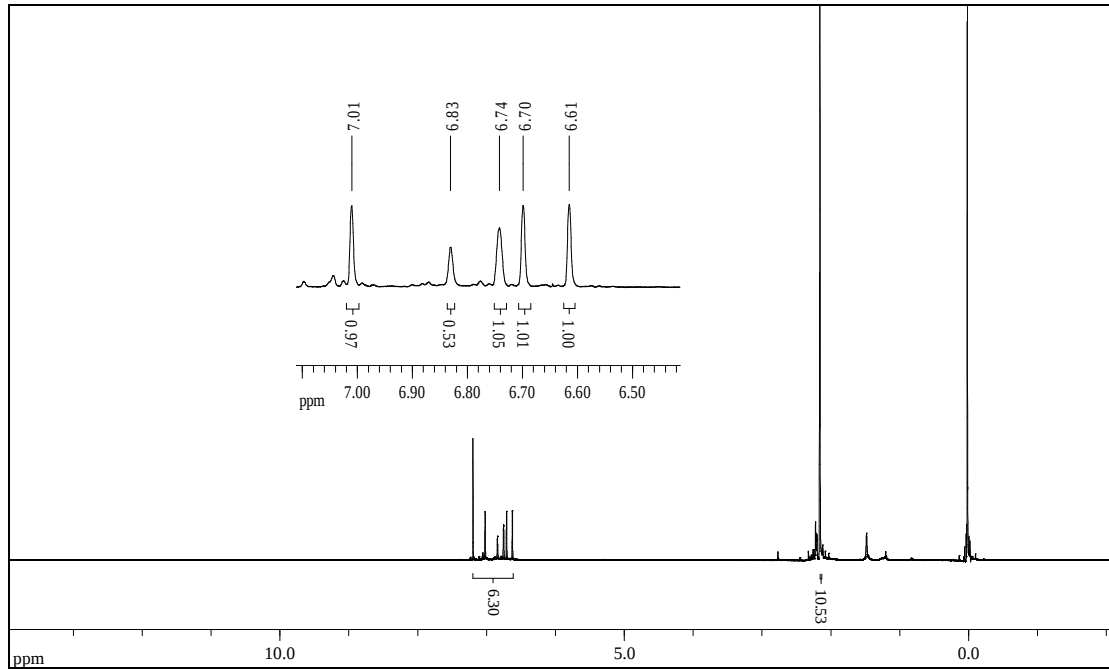
Şekil 3.180: **32** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

32 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

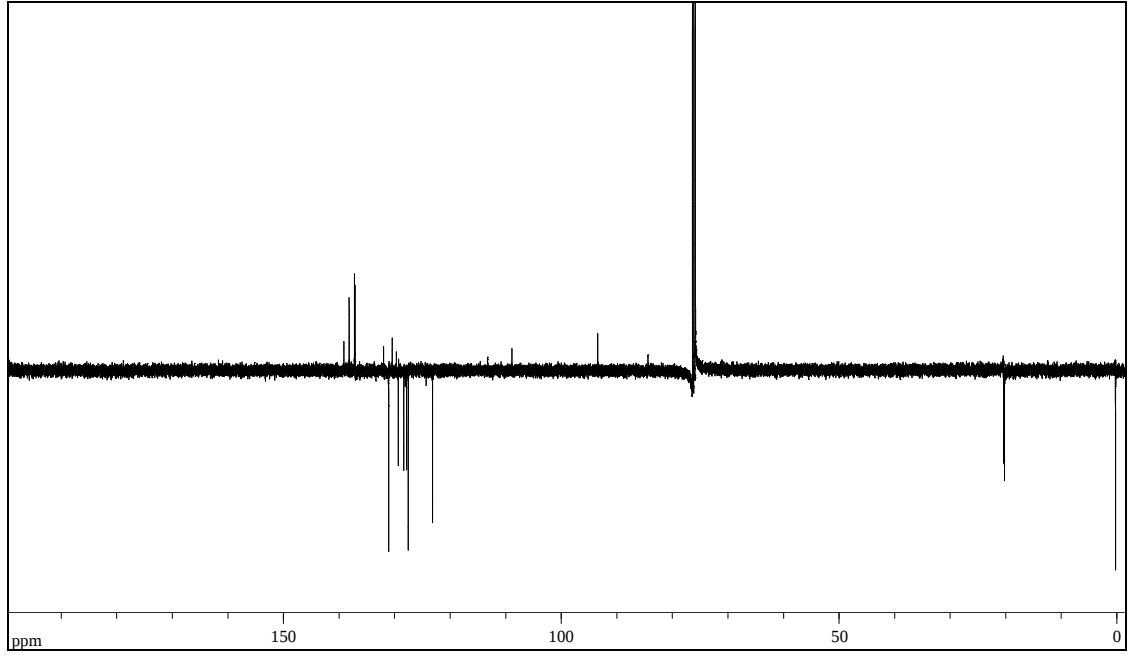
33 bileşiğinin FTIR spektrumunda $C\equiv C$ karakteristik absorpsiyon bandı 2141 cm^{-1} 'de görülmektedir (Şekil 177(c)).

33 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.15$ (2CH_3) ve 2.14 (4CH_3) ppm, aromatik halka protonları $\delta = 7.01$ (s, 2H), 6.83 (s, H), 6.74 (s, 2H), 6.70 (s, 2H), 6.61 (s, 2H) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.181).

33 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 20.01, 20.08, 20.12$ ppm (negatif bölgede), aromatik halkaya ait CH_{arom} karbonları $\delta = 123.08, 127.43, 127.73, 128.25, 129.23, 130.98$ ppm (negatif bölgede), $\text{C}_{\text{butenin}}$ ve aromatik halkaya ait C_{arom} karbonları ise $\delta = 84.24, 93.30, 108.76, 113.17, 129.59, 130.35, 131.88, 137.02, 137.16, 138.10, 139.04$ (pozitif bölgede) olarak gözlemlendi (Şekil 3.182).

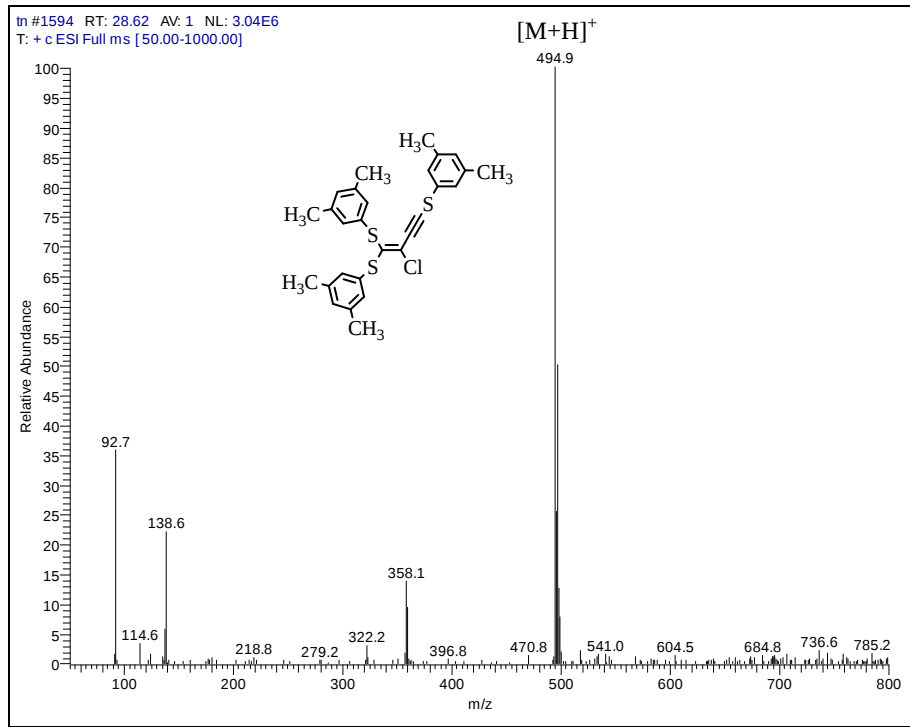


Şekil 3.181: **33** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



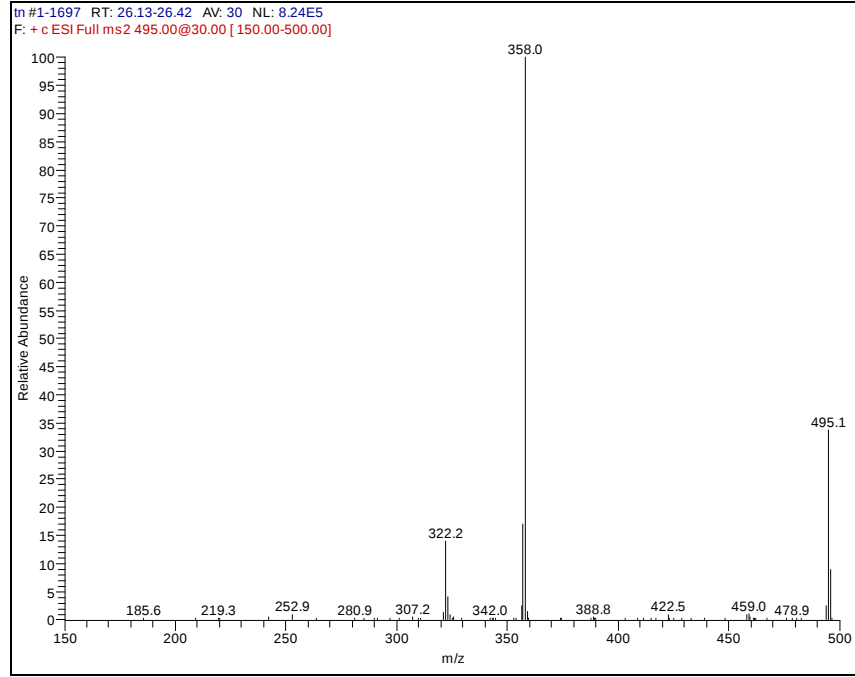
Şekil 3.182: **33** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl₃)

33 (C₂₈H₂₇S₃Cl, 495.17 g.mol⁻¹) bileşiğinin ESI (+)-MS spektrumunda protonlanmış moleküler iyon piki m/z = 494.9 olarak gözlemlendi (Şekil 3.183).



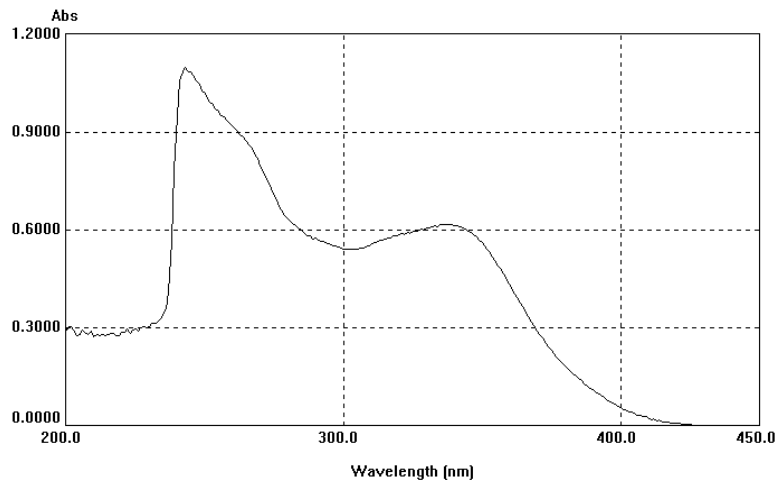
Şekil 3.183: **33** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

33 bileşiğinin $m/z = 495$ iyonuna ait ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu Şekil 3.184’de gösterilmektedir.



Şekil 3.184: **33** bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 495 iyonuna ait)

33 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları (λ) = 243, 339 nm olarak gözlemlendi (Şekil 3.185).

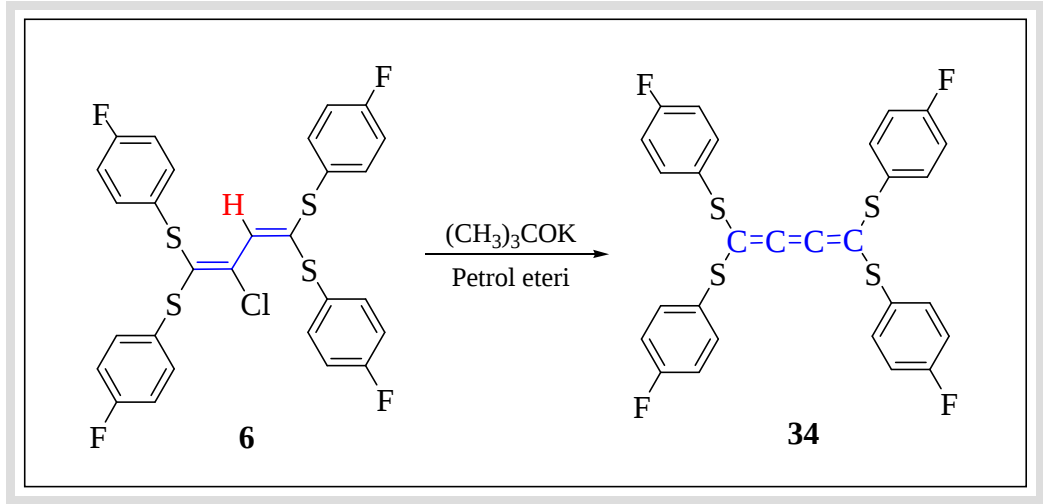


Şekil 3.185: **33** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

33 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

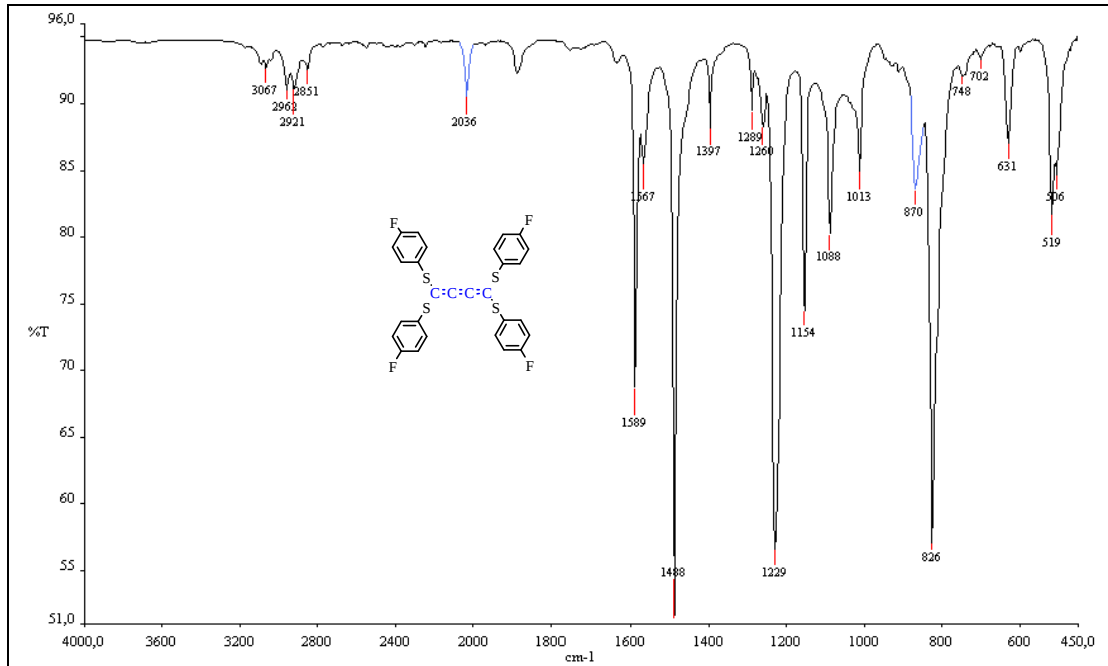
3.5.5. 1,1,4,4-Tetrakis(4-florfeniltiyo)-2-klor-1,3-butadien (6) ile Potasyum-ter-Butoksit'in Reaksiyonu

1,1,4,4-Tetrakis(4-florfeniltiyo)-2-klor-1,3-butadien (6) ile Potasyum-ter-siyer-butoksit'in apolar çözücü içerisindeki reaksiyonu sonucu bilinmeyen, yeni 1,1,4,4-tetrakis(4-florfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (34) bileşiği elde edildi.



(3.23)

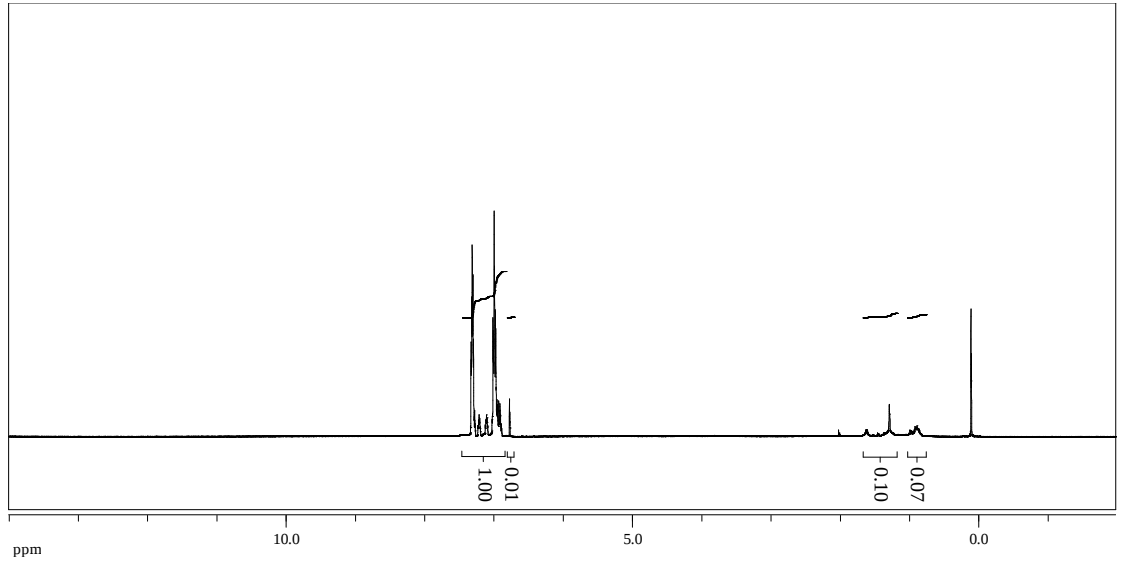
34 bileşiğinin FTIR spektrumunda karakteristik C=C=C=C absorpsiyon bantları 2036 ve 870 cm^{-1} de gözlemlendi (Şekil 3.186).



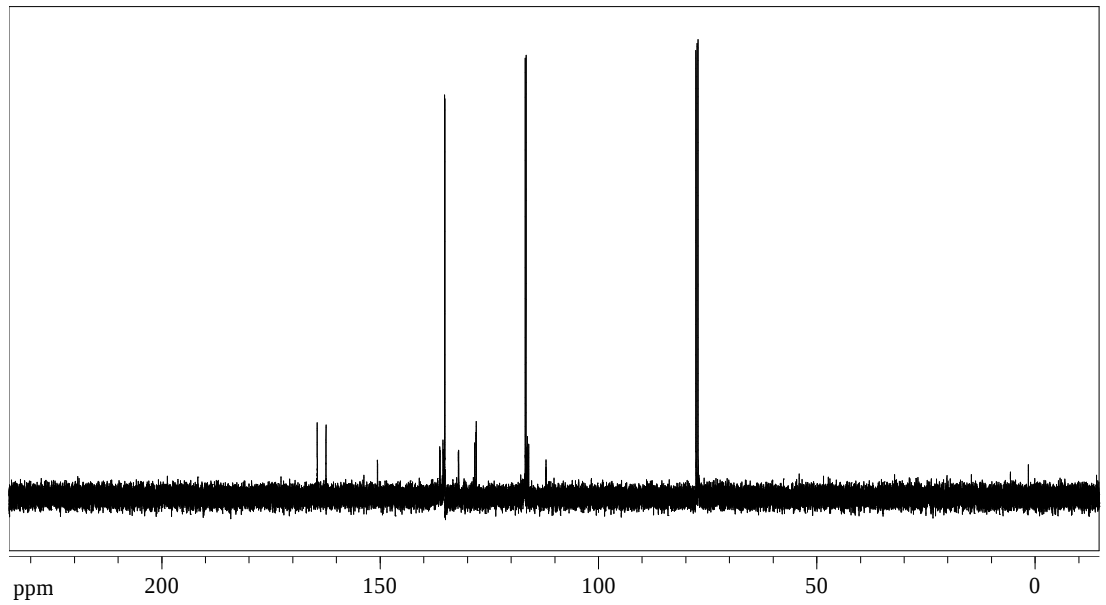
Şekil 3.186: 34 bileşiğinin FTIR spektrumu

34 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda aromatik halkaya ait protonlar $\delta = 6.86\text{-}7.02$ (m) ve $\delta = 7.24\text{-}7.34$ (m) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.187). Ayrıca **6** bileşiğine ait $>\text{C}=\text{CH}$ protonunun ($\delta = 6.74$ ppm) görülmemesi yapının trien olduğunu desteklemektedir.

34 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda CH_{arom} , C_{arom} ve $\text{C}_{\text{butatrien}}$ yapısına ait karbonlar $\delta = 164.28, 162.30, 135.11, 135.04, 131.85, 127.85$ (CH_{arom} , C_{arom} , $\text{C}_{\text{butatrien}}$) ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.188).

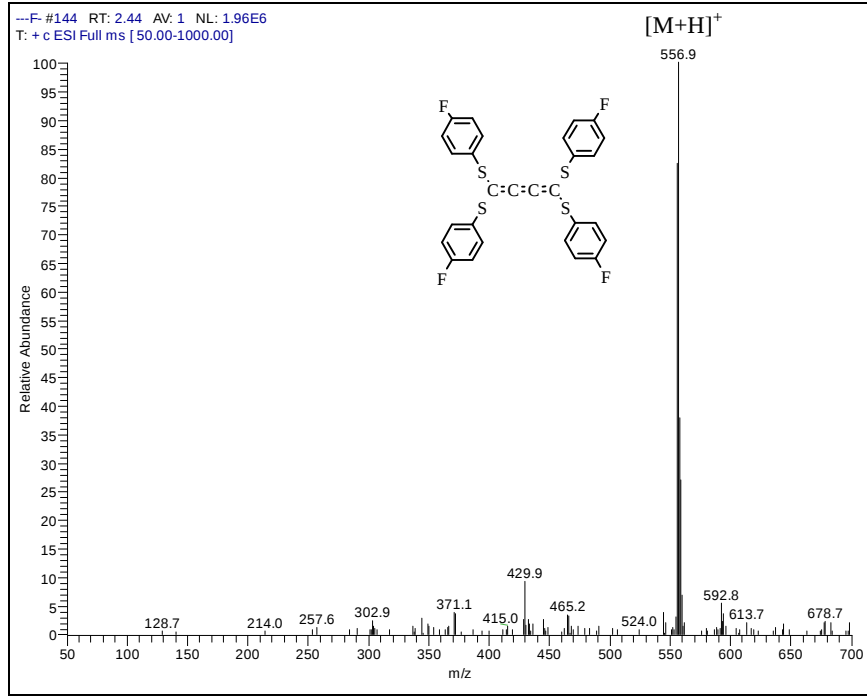


Şekil 3.187: **34** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)



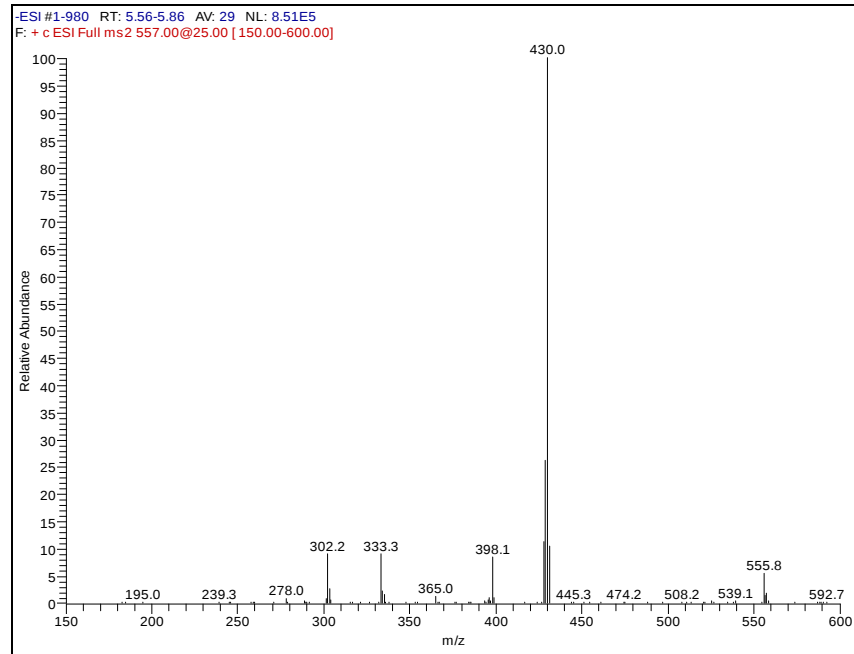
Şekil 3.188: **34** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

34 ($C_{28}H_{16}F_4S_4$, 556.69 g.mol⁻¹) bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumunda protonlanmış moleküler iyon piki (m/z) $[M+H]^+ = 556.9$ olarak görüldü (Şekil 3.189).



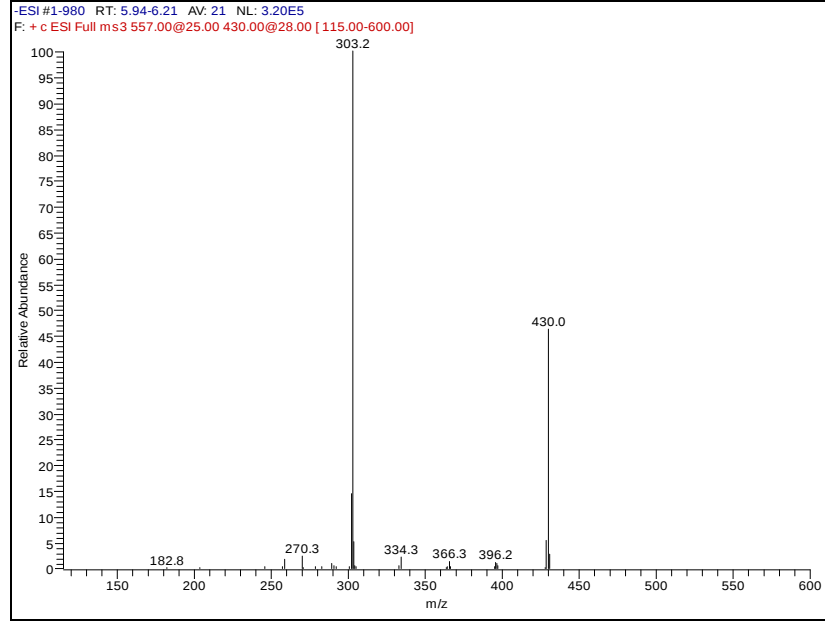
Şekil 3.189: **34** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

34 bileşiğinin m/z = 557 iyonuna ait ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu Şekil 3.190'de gösterilmektedir.



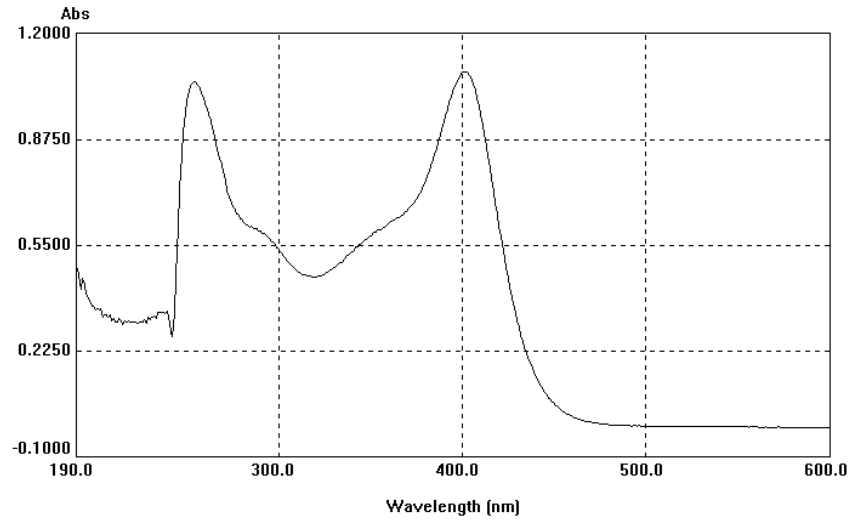
Şekil 3.190: **34** bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumu (m/z 557 iyonuna ait)

34 bileşiğinin $m/z = 430$ iyonuna ($557 \rightarrow 430$) ait ESI(+)-MS3 parçalanma spektrumu Şekil 3.191’de gösterilmektedir.



Şekil 3.191: **34** bileşiğinin ESI(+)-MS3 parçalanma spektrumu (m/z 430 iyonuna ait)

34 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları $\lambda = 401$ ve 254 nm olarak gözlemlendi (Şekil 3.192).



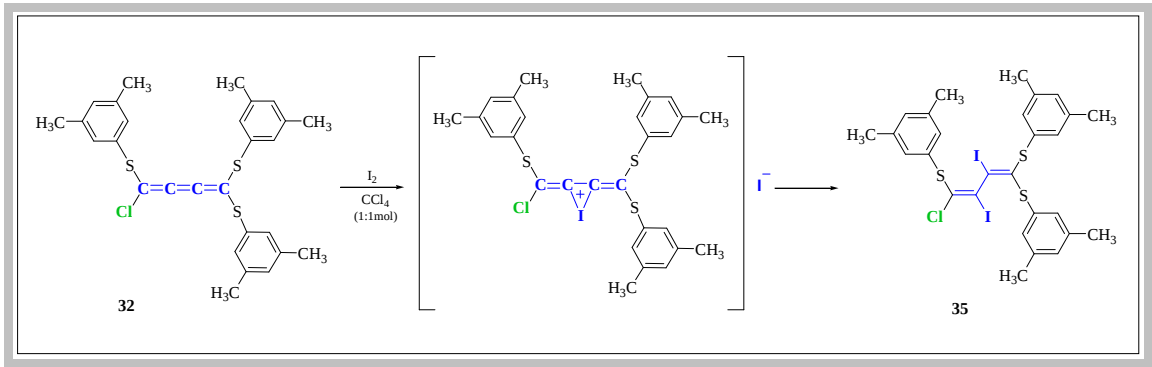
Şekil 3.192: **34** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

34 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

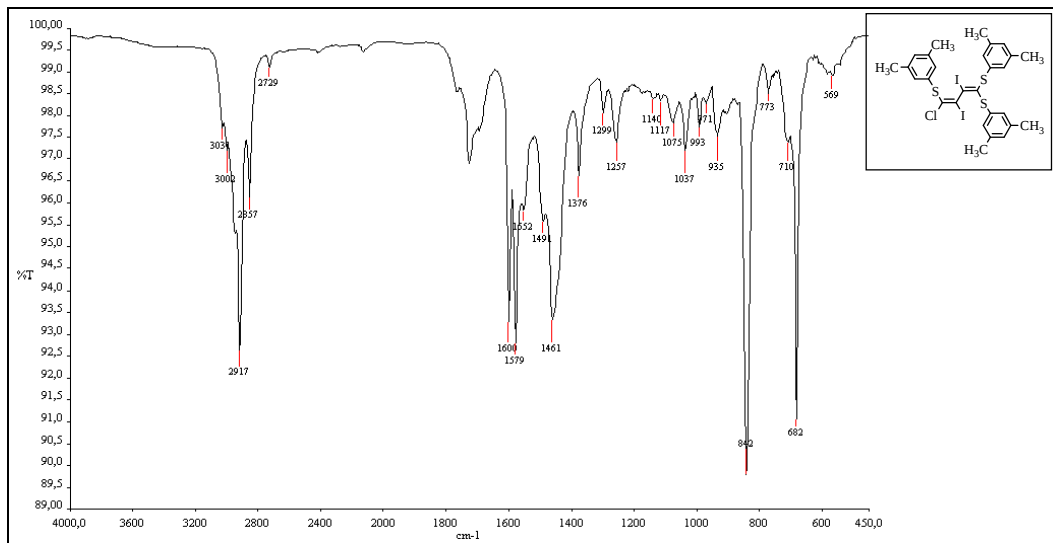
3.6. TRİS- VE TETRAKİS- TİYOSÜBSTİTÜE 1,2,3-BUTATRIEN BİLEŞİKLERİNE İYOT VEYA BROM KATILMASI

3.6.1. 1-Klor-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (32) bileşiğine İyot Katılması

1-Klor-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (32) ve karbontetraklor içerisinde çözülmüş halde iyot'un reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-klor-2,3-diiodo-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (35) bileşiği elde edildi.

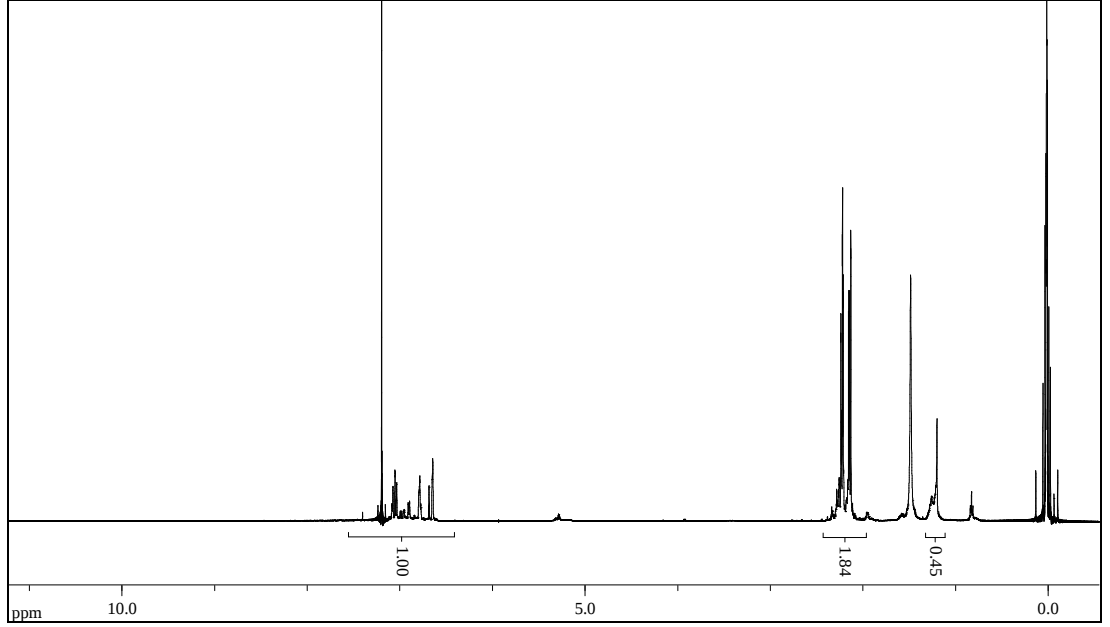


1,2,3-butatrien yapısına sahip 32 bileşiğinin 2043 cm^{-1} de görülen $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ bağına ait absorpsiyon bandının 35 bileşiğinin FTIR spektrumunda görülmemesi 1,2,3-butatrien yapısına Br_2 katılmasını açıkça göstermektedir (Şekil 3.193).



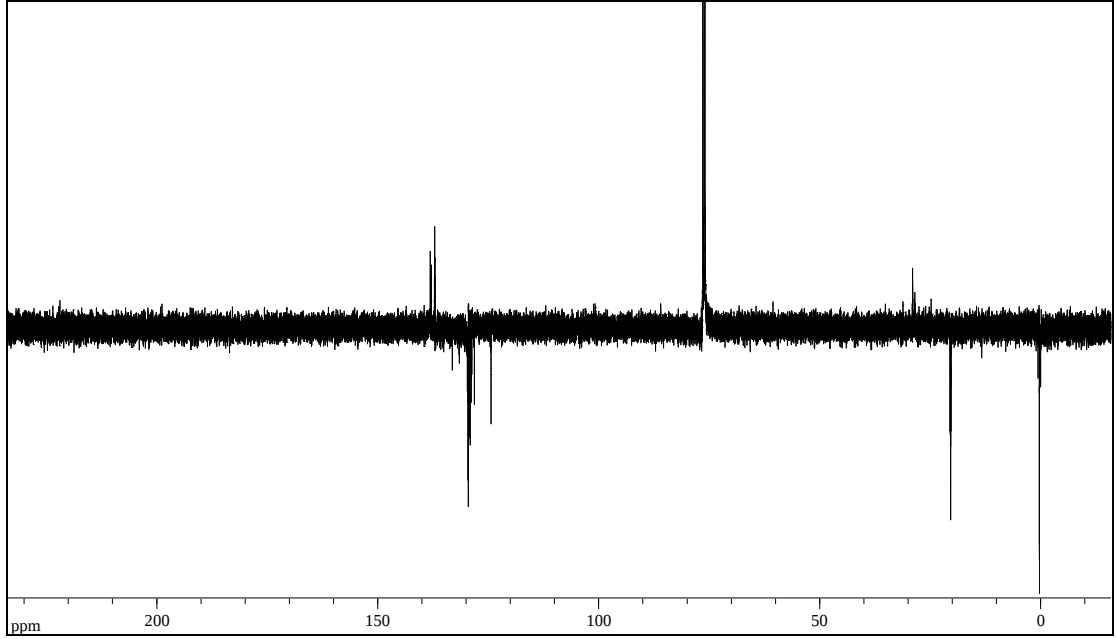
Şekil 3.193: 35 bileşiğinin FTIR spektrumu

35 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.12, 2.13, 2.14, 2.20, 2.21, 2.22$ ppm, aromatik halka protonları $6.64, 6.68, 6.78, 7.03, 7.04, 7.07, 7.08$ ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.194).



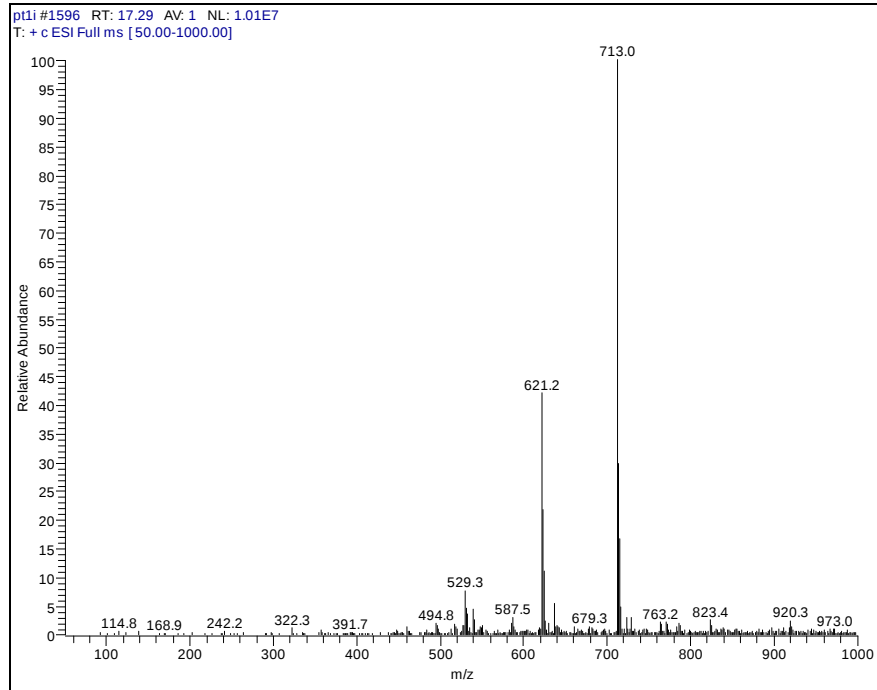
Şekil 3.194: **35** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

35 bileşiğinin APT-NMR spektrumunda metil grubu ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 20.03, 20.07, 20.09, 20.17, 20.22$ ppm, aromatik halkaya ait CH_{arom} karbonları $\delta = 124.23, 128.01, 128.96, 129.14, 129.18, 129.36, 129.42, 129.46, 129.60$ ppm ve aromatik halkaya ait C_{arom} ve butadien yapısına ait $\text{C}_{\text{butadien}}$ karbonları $\delta = 136.91, 136.94, 137.01, 137.72, 137.87, 137.97, 60.36, 85.77$ ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.195).



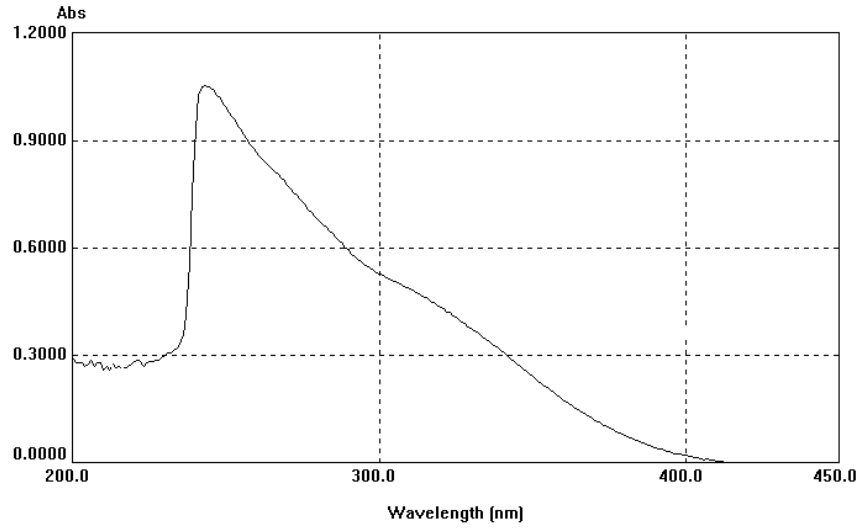
Şekil 3.195: **35** bileşiğinin APT-NMR spektrumu (CDCl_3)

35 ($\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{I}_2\text{ClS}_3$, $748.98 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin ESI (+)-MS spektrumunda m/z $[\text{M}-\text{Cl}]^+ = 713.0$, $[\text{M}-\text{I}]^+ = 621.2$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.196).



Şekil 3.196: **35** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

35 bileşiğinin UV analizinde maksimum soğurmanın dalga boyu $\lambda_{\max} = 243 \text{ nm}$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.197).

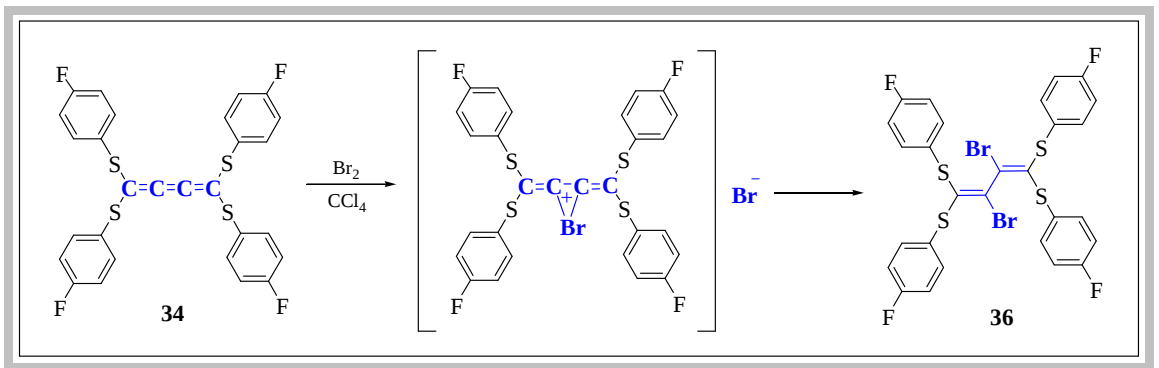


Şekil 3.197: 35 bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: CHCl_3)

35 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

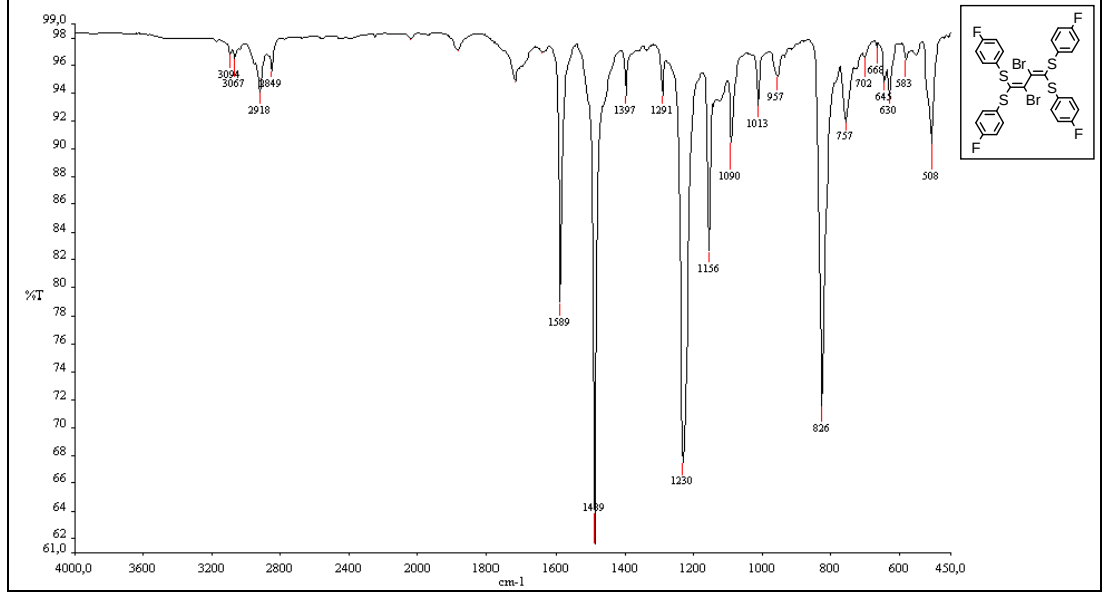
3.6.2. 1,1,4,4-Tetrakis(4-florfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (34) bileşiğine Brom Katılması

1,1,4,4-Tetrakis(4-florfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (34) ve karbontetraklor içerisinde çözülmüş halde bromun reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 2,3-dibromo-1,1,4,4-tetrakis(4-florfeniltiyo)-1,3-butadien (36) bileşiği elde edildi.



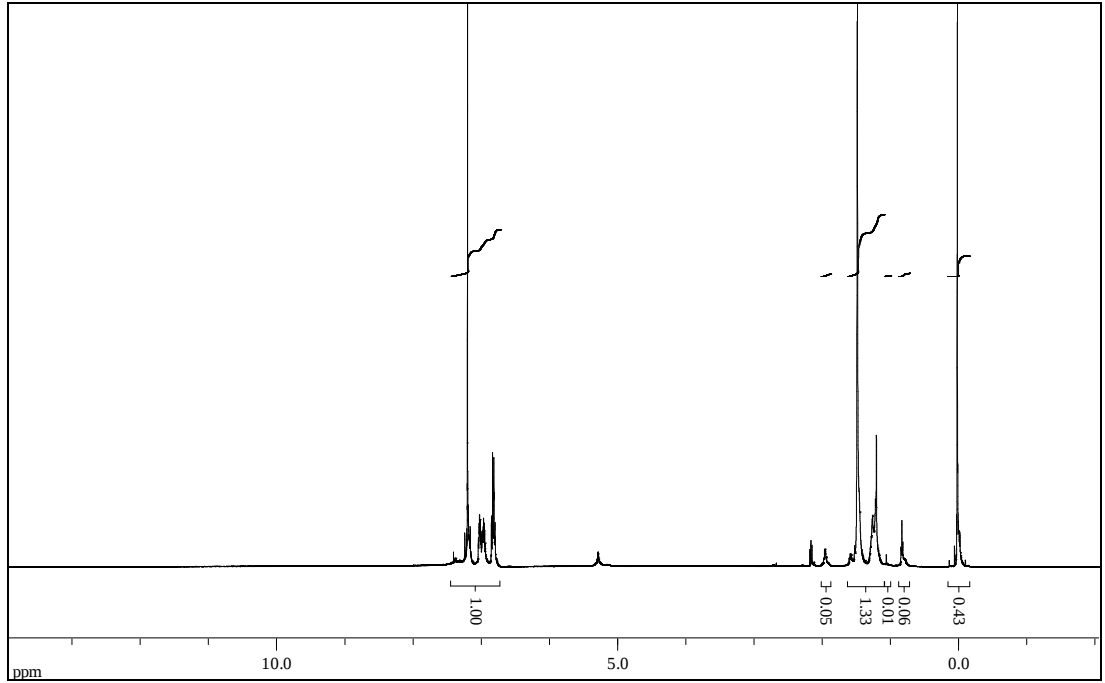
(3.25)

1,2,3-butatrien yapısına sahip **34** bileşiğinin 2036 ve 870 cm^{-1} de görülen $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ bağına ait absorpsiyon bandının **36** bileşiğinin FTIR spektrumunda görülmemesi 1,2,3-butatrien yapısına Br_2 katılmasını açıkça göstermektedir (Şekil 3.198).



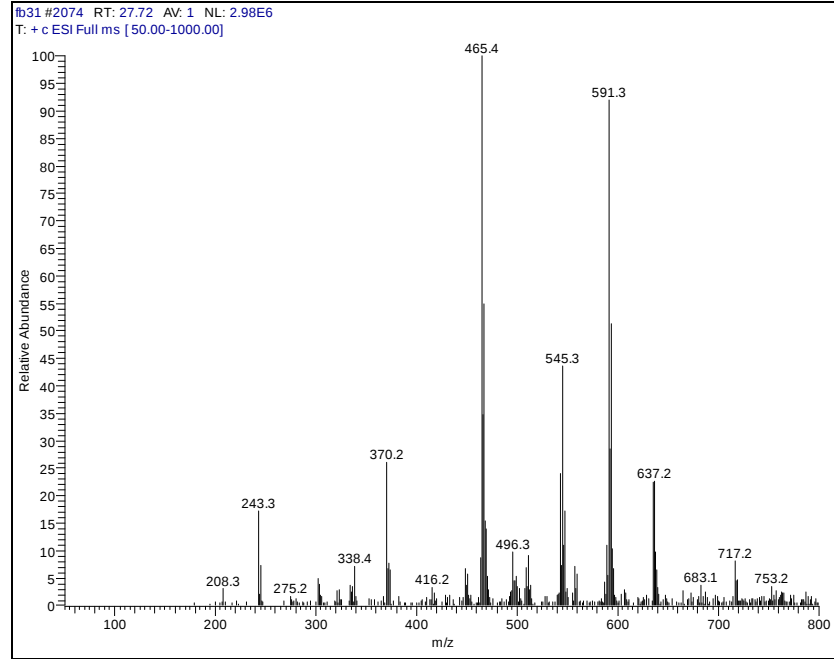
Şekil 3.198: **36** bileşiğinin FTIR spektrumu

36 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda aromatik halka protonları $\delta = 6.8\text{-}7.2$ ppm olarak gözlemlendi (Şekil 3.199).



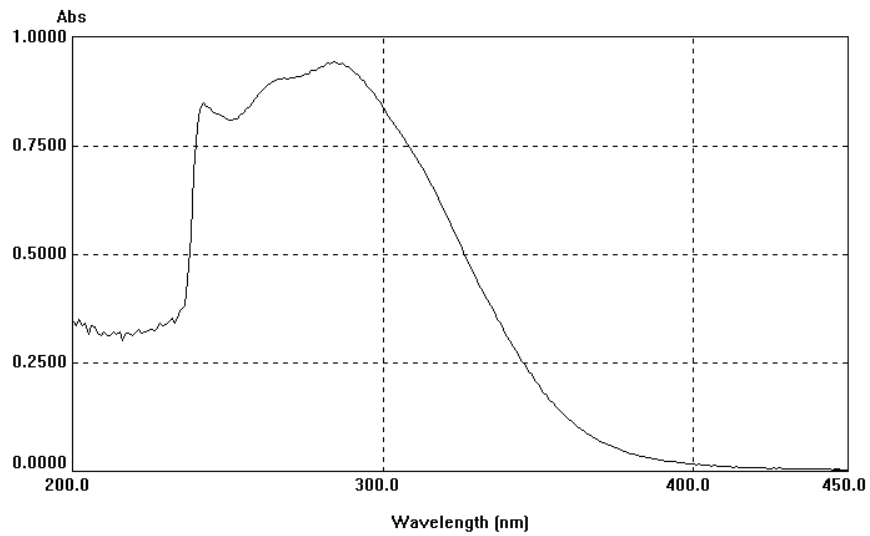
Şekil 3.199: **36** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

36 ($C_{28}H_{16}Br_2S_4F_4$, $716.50 \text{ g.mol}^{-1}$) bileşiğinin ESI (+)-MS spektrumunda protonlanmış moleküler iyon piki $m/z [M+H]^+ = 717.2$ olarak gözlemlendi (Şekil 3.200).



Şekil 3.200: **36** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumu

36 bileşiğinin UV analizinde soğurma dalga boyları (λ)= 284 ve 242 nm olarak gözlemlendi (Şekil 3.201).



Şekil 3.201: **36** bileşiğinin UV spektrumu (çözücü: $CHCl_3$)

36 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

4. BULGULAR

4.1. KULLANILAN CİHAZLAR VE KİMYASAL MADDELER

Aşağıda bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar hakkında genel bilgi verilmektedir;

Hexan, petroleteri, karbon tetraklorür, kloroform, diklormetan, metanol, etanol, etilasetat teknik çözücüleri saflaştırılarak kullanılmıştır. Trikloretilen (teknik), 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-butadien (Merck), N,N-dimetilformamid (DMF) (Merck), trietilamin (Et₃N) (Merck), dietileter (Lachema), benzoilperoksit (Merck), K-tersiyer-butoksit (Merck), 3-klorperbenzoik asit (Merck), NaOH (Merck), Na₂S₂O₅ (Merck), Na₂SO₄ (Merck), Brom (Riedel-de-Haen), 4-Aminotiyofenol (Merck), Tiyolaktik asit (Fluka), 2-merkaptotiyofenik asit (Acros Organics), 1-heptantiyol (Aldrich), 7-merkaptotiyofenik asit (Fluka), p-Tiyofenol (Merck), 2,4-dimetilbenzentiylol (Alfa Aesar), 2,6-dimetilbenzentiylol (Alfa Aesar), 3,4-dimetilbenzentiylol (Alfa Aesar), 3,5-dimetilbenzentiylol (Alfa Aesar), 2,5-dimetilbenzentiylol (Alfa Aesar)

İnce Tabaka Kromatografisi (TLC): Kiesel 60 F-254 plaka (Merck)

Silika: Merck Kieselgel 60, 70-230 mesh

Kurutma Cihazı: Chem-Dry-Laboratory Devices Inc., U.S.A

Erime Noktası Cihazı: Büchi SMP 20 (B-540)

Elemental Analiz Cihazı: Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series

UV Spektrofotometresi Cihazı: Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Spectrometer ve UV-Vis Spektrofotometre TU-1901.

Floresans Spektrofotometresi Cihazı: Varian Cary Eclipse

FTIR Spektrometresi Cihazı: Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR instrument

NMR Spektrometresi Cihazı: Varian Unity Inova (500 MHz)

MS Kütle spektrometresi Cihazı: Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX (ESI veya APCI iyonizasyon teknikleri kullanılmıştır)

GC-MS Kütle spektrometresi Cihazı: Thermo Finnigan Trace GC Ultra (GC  nitesi) ve Thermo Finnigan Trace DSQ (MS  nitesi) (EI iyonizasyon tekniği kullanılmıştır).

FTIR Spektrometresi: Bir moleküldeki bağların tipinin belirlenmesinde kullanılır [28]; Numuneden az bir miktarın infrared ışın kaynağına yerleştirilmesi ile belirli frekans aralığında numuneden geçen ışın miktarının taranması ve numune tarafından geçirilen (soğurulmayan) ışının yüzde olarak grafik halinde gösterilmesi esasına dayanmaktadır. Molekül tarafından soğurulan ışın spektrumunda bant olarak görülür.

NMR Spektrometresi: NMR (Nükleer Magnetik Rezonans) spin kuantum sayısı sıfırdan farklı olan çekirdeklerin güçlü bir magnetik alanda elektromagnetik ışımanın radyo dalgaları bölgesini soğurması esasına dayanır [108]; Numune bir t p içersinde magnetik alana yerleştirildikten sonra verici rf ışıması yayar ve magnetik alan şiddetinin değiştirilmesi ile moleküldeki çekirdek türleri magnetik rezonans için gerekli enerjiyi soğurarak NMR pikleri kaydedilir.

Kütle Spektrometresi: Moleküllerin iyonlaştırılarak y k/kütle (m/z) oranlarına göre ayrılmasıdır. Bu tez çalışmasında elde edilen bileşikler Elektrospray İyonizasyon (ESI) , Atmosferik Basınç Kimyasal İyonizasyon (APCI) veya EI yöntemleri ile iyonlaştırılmıştır.

UV-Vis Spektrofotometresi: Mor  tesi ve görünür bölgede moleküldeki elektronik geçişlerin oluşturduğu spektrumları konu alır. 200-400 nm UV ve 400-800 nm görünür bölgedir. Soğurma bandı bir elektronun bir yörüngeden daha yüksek enerjili bir yörüngeye çıkması ile oluşur [108]. Doymamış yapıya sahip bileşikler hakkında bilgi vermesi açısında UV-Vis spektrumu önemlidir. Molar soğurma (ϵ , $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$), litrede mol cinsinden çözeltinin derişimi (c) ve en fazla soğurmanın olduğu dalga boyu (λ_{max} , nm) olarak ifade edilmektedir.

4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

Çalışmada kullanılan polihalodien başlangıç maddeleri 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (**1**) ve 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien (**2**)'dir.

4.2.1. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (**1**) Eldesi

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-Butadien (**1**) başlangıç maddesinin eldesi için öncelikle 1,1,3,3,4,4-Heksakloro-1-buten elde edildi (358 ml trikloretilen'in 12 g benzoil peroksit ile geri soğutucu altında 96 saat kaynatılması sonucu elde edilen ürünün vakum destilasyonu ile 8mmHg basınçta ve 102-108 °C sıcaklık aralığında gelen fraksiyonu açık renkli, sıvı halinde 1,1,3,3,4,4-Heksakloro-1-buten bileşiğidir). 26.3 g 1,1,3,3,4,4-Heksakloro-1-buten üzerine 50 ml etanol ve 6 g KOH (sulu çözeltisi) yarım saat damla damla katılır, bu esnada buz banyosu ile soğutma yapılmaktadır. Çökelti süzerek alındıktan sonra süzüntü kloroform ile ekstrakte edilir, Na₂SO₄ ile kloroform fazı kurutulur ve rotavapor ile çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra vakum destilasyonu uygulanır [100].

4.3. ÇALIŞMA METODLARI

4.3.1. Çalışma Metodu 1

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) ile tiyolün molce 1:1 veya 1:3 oranında, etanol ve sodyum hidroksit ortamında, oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak reaksiyonu gerçekleştirildi. Elde edilen reaksiyon ürünü organik çözücü ve su ile ekstrakte edildikten sonra Na₂SO₄ ile kurutularak süzüldü, vakum altında çözücüsünden uzaklaştırıldı ve kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

4.3.2. Çalışma Metodu 2

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) ile tiyolün N,N-dimetilformamid (DMF) ve trietilamin (Et₃N) ortamında, oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak reaksiyonu gerçekleştirildi. Elde edilen reaksiyon ürünü organik çözücü ve su ile ekstrakte edildikten sonra Na₂SO₄ ile kurutularak süzüldü, vakum altında çözücüsünden uzaklaştırıldı ve kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

4.3.3. Çalışma Metodu 3

1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-butadien (**2**) ile tiyolün molce 1:1 veya 1:2 oranında, etanol ve sodyum hidroksit ortamında, oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak reaksiyonu gerçekleştirildi. Elde edilen reaksiyon ürünü organik çözücü ve su ile ekstrakte edildikten Na_2SO_4 ile kurutularak süzüldü, vakum altında çözücüsünden uzaklaştırıldı ve kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı.

4.3.4. Çalışma Metodu 4

Mono-tiyosüstitüe 1,3-butadien bileşiği ile 3-klorperbenzoikasit (metaklorperbenzoikasit: m-CPBA) molce 1:1 veya 1:2 oranında kloroform içersinde 0°C 'de bekletilerek reaksiyon gerçekleştirildi. İnce Kağıt Kromatografisi (TLC) ile reaksiyonun tamamlanması gözlemlendikten sonra CHCl_3 ve 2N NaOH'in sudaki çözeltisi ile ekstraksiyon gerçekleştirildi. Organik faz daha sonra su ile yıkandı, Na_2SO_4 ile kurutularak süzüldü ve vakum destilasyonu ile çözücüsünden uzaklaştırıldıktan sonra kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

4.3.5. Çalışma Metodu 5

Mono-tiyosubstitüe butenin ile Br_2 molce 1:1 oranında, karbontetraklorür içersinde oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon ürünü CCl_4 ve %3'lük $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 'ın sudaki çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz daha sonra su ile yıkandı, Na_2SO_4 ile kurutularak süzüldü ve vakum destilasyonu ile çözücüsünden uzaklaştırıldıktan sonra kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

4.3.6. Çalışma Metodu 6

Mono-, bis-, tris- veya tetrakis-tiyosüstitüe 1,3-butadien bileşiği ve potasyum-ter-butoksit (molce:1/1 oranında) petroleteri çözücüsü varlığında dört saat reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon ürünü su ve dietileter ile ekstrakte edildikten sonra eter fazı Na_2SO_4 ile kurutularak süzüldü, vakum altında eter uzaklaştırıldıktan sonra ürün elde edildi.

4.3.7. Çalışma Metodu 7

Tris- veya tetrakis- tiyosüstitüe 1,2,3-butatrien ile I_2 veya Br_2 molce 1:1 oranında, karbontetraklorür içersinde oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon ürünü CCl_4 ve %3'lük $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 'ın sudaki çözeltisi ile ekstrakte edildi.

Organik faz daha sonra su ile yıkandı, Na₂SO₄ ile kurutularak süzüldü ve vakum destilasyonu ile çözücüsünden uzaklaştırıldıktan sonra kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

4.4. DENEMELER

4.4.1. Deneme 1: 1,1,2-Trikloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (3), 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (4) ve 1,1,2-Triklor-4,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (5)

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (1) (1 g, 4.4 mmol) ile 2,5-Dimetilbenzentiyo-1,3-butadien (2) (608 mg, 4.4 mmol) Çalışma Metodu 1'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,2-Trikloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (3), 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (4), 1,1,2-Trikloro-4,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (5) bileşikler elde edildi.

3 bileşiği: Sarı renkli, yağ; Verim (300 mg, % 23); R_f (Petrol eteri): 0.8; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.25 (s, 3H, CH₃), 2.26 (s, 3H, CH₃), 6.93 (d, J = 6.8 Hz, H, Ar-H), 7.00 (d, J = 7.8 Hz, H, Ar-H), 7.36 (s, H, Ar-H) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 18.15, 19.92 (CH₃), 127.33, 127.51, 129.49 (CH_{arom}), 88.23, 88.55, 111.87, 126.25, 128.37, 132.13, 135.98 (C_{arom}, C_{butenin}) ppm; IR (KBr): ν = 2155 (C≡C), 1552, 1605 (C=C), 1379, 2860, 2974 (C-H), 3019 (=C-H_{arom}) cm⁻¹; UV-vis (CHCl₃), λ_{max}/nm (log ε_{max}): 254 (4.45); GC-MS (EI): m/z (%) = 292.0 (57), 220.0 (100), 185.0 (50), 135.0 (32), 77.0 (46); (C₁₂H₉Cl₃S, 291.6 g.mol⁻¹); Hesaplanan, % : C, 49.42; H, 3.11; S, 11.00; Bulunan, % : C, 49.40; H, 3.10; S, 11.00.

4 bileşiği: Açık sarı renkli, yağ; Verim (220 mg, %15); R_f (Petrol eteri): 0.7; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.24 (s, 3H, CH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃), 6.46 (s, H, >C=CH), 7.02 (d, J = 7.8 Hz, H, Ar-H), 7.06 (d, J = 7.8 Hz, H, Ar-H), 7.20 (s, H, Ar-H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 19.20, 19.71 (CH₃), 121.03, 123.08, 123.46, 128.36, 129.52, 129.53, 134.28, 135.30, 136.95, 137.48 (C_{arom}, CH_{arom}, C_{butad}, CH_{butad}) ppm; IR (KBr): ν = 1567, 1604 (C=C), 1379 (C-H_{metil}), 3020 (=C-H_{arom}) cm⁻¹; UV-vis (CHCl₃), λ_{max}/nm (log ε_{max}): 239 (4.32), 268 (4.20); GC-MS (EI): m/z (%) = 327.9 (83), 293.0

(62), 256.0 (100), 220.0 (44), 148.0 (79), 105.0 (95), 77.0 (85), ($C_{12}H_{10}Cl_4S$, 328.09 g.mol⁻¹); Hesaplanan, % : C, 43.93; H, 3.07; S, 9.77; Bulunan, % : C, 43.92; H, 3.05; S, 9.77.

5 bileşiği: Açık sarı renkli, yağ; Verim (340 mg, %18); R_f (Petrol eteri): 0.6; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.13 (s, 3H, CH₃), 2.20 (s, 3H, CH₃), 2.21 (s, 6H, 2CH₃), 5.83 (s, H, >C=CH), 6.94-7.04 (m, 5H, Ar-H), 7.09 (s, H, Ar-H) ppm; ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 18.67, 19.12, 19.68, 19.72 (CH₃), 128.74, 129.09, 129.47, 129.49, 134.08, 134.96 (CH_{arom}), 118.76 (CH_{butad}), 119.17, 125.06, 129.21, 134.75, 135.41, 137.27, 137.81, 143.15 (C_{arom} ve C_{butad}) ppm; IR (KBr): ν = 1546, 1604 (C=C), 3016 (=C-H_{arom}), 1378, 2860, 2972 (C-H_{metil}) cm⁻¹; UV-vis (CHCl₃), λ_{max}/nm (log ϵ_{max}): 240 (4.51), 266 (4.47); MS (+ESI): m/z [M+H]⁺ = 431.0 (C₂₀H₁₉Cl₃S₂, 429.86 g.mol⁻¹); Hesaplanan, % : C, 55.88; H, 4.46; S, 14.92; Bulunan, % : C, 55.87; H, 4.47; S, 14.90.

4.4.2. Deneme 2: 1,1,4,4-tetrakis(p-florfeniltiyo)-2-klor-1,3-butadien (6)

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (1 g, 4.4 mmol) **1** ile p-flortiyofenol'ün (2.26 g, 17.6 mmol) Çalışma Metodu 2'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,4,4-tetrakis(p-florfeniltiyo)-2-klor-1,3-butadien **6** bileşiği sentezlendi.

6 bileşiği: Sarı renkli, katı; Verim (887 g, % 34); R_f (CHCl₃): 0.7; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 6.74 (s, H, >C=CH), 6.84-7.02 (m, 10H, Ar-H), 7.06-7.12 (m, 2H, Ar-H), 7.16-7.22 (m, 2H, Ar-H), 7.24-7.30 (m, 2H, Ar-H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 115.59, 115.83, 115.86, 116.03, 116.38, 126.96, 128.03, 131.66, 131.73, 134.77, 134.84, 135.17, 135.24, 135.94, 136.00, 140.75, 161.25, 161.97, 163.23, 163.82, 163.98 ppm; IR (KBr): ν = 1589 (C=C) cm⁻¹; UV-vis (CHCl₃), λ_{max}/nm (log ϵ_{max}): 261 (4.34); MS (+ESI): m/z [M+H]⁺ = 593.1 (C₂₈H₁₇F₄S₄Cl, 593.1 g.mol⁻¹); Hesaplanan, % : C, 56.70; H, 2.89; S, 21.62; Bulunan, %: C, 56.68; H, 2.87; S, 21.60.

4.4.3. Deneme 3: 1,1,2-Trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (7), 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,5- dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (8)

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (1) (1 g, 4.4 mmol) ile 3,5-Dimetilbenzentiyo1'ün (608 mg, 4.4 mmol) Çalışma Metodu 1'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,2-Trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (7) ve 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (8) bileşikleri elde edildi.

7 bileşiği: Açık sarı renkli, yağ; Verim (400 mg, % 31); R_f (Petrol eteri): 0.8; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 2.22 (s, 6H, 2 CH_3), 6.80 (s, H, Ar-H), 6.97 (s, 2H, Ar-H) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 20.20 (2 CH_3), 88.18, 89.14, 111.86, 126.23, 129.18, 138.35 (C_{arom} , $\text{C}_{\text{butenin}}$), 123.54, 128.27 (CH_{arom}) ppm; IR (KBr): ν = 2155 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1602, 1580 ($\text{C}=\text{C}$), 1376, 2860, 2952 ($\text{C}-\text{H}_{\text{metil}}$), 3009 ($=\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon_{\text{max}}$): 256 (4.41); GC-MS (EI): m/z (%) = 292.0 (36), 220.1 (100), 185.1 (23), 135.1 (3), 77.0 (38); ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{S}$, 291.6 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Hesaplanan, % : C, 49.42; H, 3.11; S, 11.00; Bulunan, % : C, 49.42; H, 3.12; S, 11.01.

8 bileşiği: Açık sarı renkli, yağ; Verim (73 mg, % 5); R_f (Petrol eteri): 0.7; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 2.25 (s, 6H, 2 CH_3), 6.49 (s, H, $>\text{C}=\text{CH}$), 6.91 (s, H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 20.14 (2 CH_3), 123.41, 129.18, 136.89, 137.93, 138.41 (C_{butad} , C_{arom}), 124.73 (CH_{butad}), 129.50, 129.76 (CH_{arom}) ppm; IR (KBr): ν = 1601, 1567 ($\text{C}=\text{C}$), 1377, 2860, 2952 ($\text{C}-\text{H}_{\text{metil}}$), 3028 ($=\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon_{\text{max}}$): 265 (4.13); GC-MS (EI): m/z (%) = 328.0 (28), 293.1 (25), 256.1 (100), 220.1 (22), 105.1 (27), 77.0 (48); ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{S}$, 328.1 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Hesaplanan, % : C, 43.93; H, 3.07; S, 9.77; Bulunan, %: C, 43.91; H, 3.06; S, 9.76.

4.4.4. Deneme 4: 1,2-Dikloro-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (9) ve 1,1,2,4-tetrakis(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (10)

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (1) (2 g, 8.8 mmol) ile 3,5-Dimetilbenzentiyo1'ün (3.65 g, 26.4 mmol) çalışma metodu 1'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,2-Dikloro-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (9) ve 1,1,2,4-tetrakis(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (10) bileşikleri elde edildi.

9 bileşiği: Sarı renkli, yağ; Verim (935 mg, % 20); R_f [$\text{CHCl}_3/\text{n-Hexan}$ (1/2)]: 0.8; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 2.16 (s, 6H, 2 CH_3), 2.20 (s, 6H, 2 CH_3), 2.21 (s, 6H, 2 CH_3), 6.48 (s, H, $>\text{C}=\text{CH}$), 6.82-6.94 (m, 9H, Ar-H) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 20.13, 20.15, 20.19 (CH_3), 127.16, 128.78, 128.81, 129.01, 129.13, 129.24, 129.34, 130.06, 130.11 (CH_{arom}), 124.88 (CH_{butad}), 127.48, 130.97, 131.0, 131.05, 131.10, 131.15, 137.27, 137.75, 137.78, 137.90, 141.46, 141.80 (C_{arom} ve C_{butad}) ppm; IR (KBr): ν = 1579, 1600 ($\text{C}=\text{C}$), 1376, 2858, 2949 ($\text{C}-\text{H}$), 3033 ($=\text{C}-\text{H}_{\text{arom}}$) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ_{max}): 239 (4.51); MS (+ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 531.2$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{S}_3\text{Cl}_2$, 531.6 g.mol^{-1}); Hesaplanan, % : C, 63.26; H, 5.31; S, 18.09; Bulunan, % : C, 63.24; H, 5.30; S, 18.08.

10 bileşiği: Sarı renkli, yağ; Verim (158 mg, 3%); R_f (n-Hexan): 0.8; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 2.19 (s, 6H, 2 CH_3), 2.22 (s, 6H, 2 CH_3), 2.23 (s, 6H, 2 CH_3), 2.25 (s, 6H, 2 CH_3), 6.76-6.81 (m, 2H, Ar-H), 6.89 (s, H, Ar-H), 6.94 (s, H, Ar-H), 6.97-7.05 (m, 8H, Ar-H) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 20.15, 20.17, 20.21 (CH_3), 123.34, 124.25, 128.02, 128.04, 128.48, 129.56, 130.06, 130.17 (CH_{arom}), 91.16, 91.41, 128.96, 129.76, 129.79, 130.00, 133.48, 137.72, 138.03, 138.08, 138.26, 138.28 (C_{arom} , $\text{C}_{\text{butenin}}$) ppm; IR (KBr): ν = 2147 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1601, 1579 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 252; MS (+ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 597.2$ ($\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{S}_4$, 596.9 g.mol^{-1}); Hesaplanan (%): C, 72.43; H, 6.08; S, 21.49; Bulunan (%): C, 72.41; H, 6.06; S, 21.47.

4.4.5. Deneme 5: 1,1,2-Trikloro-4-(2,6-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (11) ve 1,1,2-Trikloro-4,4-bis(2,6-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (12)

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) (1 g, 4.4 mmol) ile 2,6-Dimetilbenzentiyo'l'ün (608 mg, 4.4 mmol) çalışma metodu 1'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,2-Trikloro-4-(2,6-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (**11**) ve 1,1,2-Trikloro-4,4-bis(2,6-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**12**) bileşikleri elde edildi.

11 bileşiği: Açık sarı renkli, yağ; Verim (605 mg, 47%); R_f (Petrol eteri): 0.8; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 2.55 (s, 6H, 2 CH_3), 7.05 (d, J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (t, J =

7.6 Hz, H, Ar-H) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 20.86 (2CH₃), 127.30, 127.76, 128.70 (CH_{arom}), 82.65, 90.43, 112.09, 126.25, 127.14, 141.10, (C_{arom}, C_{butenin}) ppm; IR (KBr): ν = 2152 (C $\equiv$ C), 1554, 1583 (C=C), 1378, 2977 (C-H), 3056 (=C-H_{arom}) cm⁻¹; UV-vis (CHCl₃), $\lambda_{\max}/\text{nm}$ (log $\epsilon_{\max}$): 262 (4.20); GC-MS (EI): m/z (%) = 292.0 (91), 290.0 (85), 220.0 (100), 185.0 (79), 135.0 (82), 76.9 (67); (C₁₂H₉Cl₃S, 291.6 g.mol⁻¹); Hesaplanan, % : C, 49.42; H, 3.11; S, 11.00; Bulunan, % : C, 49.40; H, 3.10; S, 11.00.

12 bileşiği: Sarı renkli, yağ; Verim (100 mg, 5%); R_f (n-Hexan): 0.5; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.26 (s, 6H, 2CH₃), 2.48 (s, 6H, 2CH₃), 5.21 (s, H, >C=CH), 7.03 (d, J = 7.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.08 (d, J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (t, J = 7.6 Hz, H, Ar-H), 7.17 (t, J = 7.3 Hz, H, Ar-H) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 20.12 (2CH₃), 21.09 (2CH₃), 127.11, 127.60, 128.86, 129.10 (CH_{arom}), 118.20, 125.47, 127.63, 128.12, 142.79, 142.88, 143.76 (C_{arom}, C_{butad}), 111.22 (CH_{butad}) ppm; IR (KBr): ν = 1376, 2963 (C-H_{metil}), 1540 (C=C), 3056 (=C-H_{arom}) cm⁻¹; UV-vis (CHCl₃), $\lambda_{\max}/\text{nm}$ (log $\epsilon_{\max}$): 240 (4.18); MS (+ESI): m/z [M+H]⁺ = 431.3 (C₂₀H₁₉Cl₃S₂, 429.9 g.mol⁻¹); Hesaplanan, % : C, 55.88; H, 4.46; S, 14.92; Bulunan, % : C, 55.86; H, 4.45; S, 14.91.

4.4.6. Deneme 6: 1,1,2-Trikloro-4-(3,4-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (13) ve 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,4-dimethylphenylthio)-1,3-butadiene (14)

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) (1 g, 4.4 mmol) ile 3,4-Dimetilbenzentiyo'ün (608 mg, 4.4 mmol) çalışma metodu 1'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,2-Trikloro-4-(3,4-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (**13**) ve 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**14**) bileşikleri elde edildi.

13 bileşiği: Açık sarı renkli, katı; E.N: 39 °C; Verim (206 mg, % 16), R_f (Petrol eteri): 0.6; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.18 (s, 3H, CH₃), 2.19 (s, 3H, CH₃), 7.06 (d, J = 7.8, H, Ar-H), 7.11 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, Ar-H), 7.15 (s, H, Ar-H) ppm; ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 18.33, 18.75 (CH₃), 88.59, 88.62 (C $\equiv$ C), 111.84, 123.89, 126.14, 126.22, 127.42, 129.77, 135.39, 137.23 (CH_{arom}, C_{arom}, (C=C)_{butenin}) ppm; IR (KBr): ν = 2154 (C $\equiv$ C), 1383, 2861, 2969 (C-H_{metil}), 1596 (C=C), 3015 (=C-H_{arom}) cm⁻¹; UV-vis (CHCl₃), $\lambda_{\max}/\text{nm}$ (log $\epsilon_{\max}$): 255 (4.74); GC-MS (EI): m/z (%) = 292.0 (46),

220.1 (100), 185.1 (19), 135.1 (2), 77.0 (27), ($C_{12}H_9Cl_3S$, 291.63 g.mol⁻¹); Hesaplanan, % : C, 49.42; H, 3.11; S, 11.00; Bulunan, % : C, 49.41; H, 3.12; S, 11.02.

14 (izomer karışımı): Açık sarı renkli, yağ; Verim (116 mg, %8); R_f (n-Heksan): 0.7; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.18 (s, 6H, 2CH₃), 2.19 (s, 3H, CH₃), 2.20 (s, 3H, CH₃), 7.04 (d, ³J = 7.81 Hz, H, Ar-H), 7.09 (d, ³J = 7.81 Hz, H, Ar-H), 7.12 (dd, ³J = 7.81 Hz, ⁴J = 1.96 Hz, H, Ar-H), 7.14-7.19 (m, 2H, Ar-H), 7.21 (s, H, Ar-H), 6.11 (s, H, >C=CH), 6.44 (s, H, >C=CH) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 19.79, 19.85, 19.90, 19.91 (CH₃), 130.71, 131.16, 131.18, 131.75, 134.65, 135.22 (CH_{arom}), 120.31, 125.30 (CH_{butad}), 122.00, 122.35, 124.70, 124.81, 127.21, 127.47, 137.99, 138.33, 138.51, 138.54, 139.05, 139.15 (C_{butad} ve C_{arom}) ppm; IR (KBr): ν = 1595, 1567 (C=C), 1383, 2970, 2861 (C-H_{metil}), 3018 (=C-H_{arom}) cm⁻¹; UV-vis (CHCl₃), λ_{max}/nm (log ϵ_{max}): 265 (4.18); GC-MS (EI): m/z = 328.0, ($C_{12}H_{10}Cl_4S$, 328.09 g.mol⁻¹); Hesaplanan, % : C, 43.93; H, 3.07; S, 9.77; Bulunan, % : C, 43.92; H, 3.05; S, 9.77.

4.4.7. Deney 7: 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (15) ve 1,2-Dikloro-1,4,4-tris(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (16)

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) (2 g, 8.8 mmol) ile 2,4-Dimetilbenzentiyoil'ün (3.65 g, 26.4 mmol) Çalışma Metodu 1'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,2,4-Tetrakloro-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**15**) ve 1,2-Dikloro-1,4,4-tris(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**16**) bileşikler elde edildi.

15 bileşiği: Açık sarı renkli, yağ; Verim (0.23 g, % 8); R_f (n-Heksan): 0.6; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.24 (s, 3H, CH₃), 2.31(s, 3H, CH₃), 6.42 (s, H, >C=CH), 6.92 (dd, ³J = 7.80 Hz, ⁴J = 1.46 Hz, H, Ar-H), 6.99 (s, H, Ar-H), 7.27 (d, J = 7.81 Hz, H, Ar-H); APT NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 20.96, 21.45 (CH₃), 127.72, 131.84, 135.52 (CH_{arom}), 123.88 (CH_{butad}), 122.24, 124.79, 126.52, 138.57, 140.39, 142.04 (C_{butad} ve C_{arom}) ppm; IR (KBr): ν = 1566, 1602 (C=C) cm⁻¹; UV-vis (CHCl₃), λ_{max}/nm (log ϵ_{max}): 268 (4.06), 239 (4.01); GC-MS (EI): m/z (%) = 328.0 (50), 293.1 (38), 256.1 (100), 220.1 (30), 148.1 (40), 105.1 (55), 77.0 (69), ($C_{12}H_{10}Cl_4S$, 328.09 g.mol⁻¹); Hesaplanan, % : C, 43.93; H, 3.07; S, 9.77; Bulunan, %: C, 43.92; H, 3.06; S, 9.75.

16 bileşiği: Sarı renkli, yağ; Verim (1.87 g, 40 %); R_f (1/2: $\text{CHCl}_3/\text{n-Hexan}$): 0.8; ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 108.76, 119.48, 119.81, 126.00, 126.29, 126.39, 126.58, 130.15, 130.42, 130.52, 132.13, 133.86, 133.94, 134.08, 134.69, 134.88, 138.09, 138.83, 138.90, 140.51, 141.16 (CH_{arom} , C_{arom} , C_{butad} , CH_{butad}), 19.12, 19.35, 19.66, 20.15 (CH_3) ppm; IR (KBr): ν = 1601, 1543 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon_{\text{max}}$): 244 (4.39), 321 (4.29); MS (+ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 531.0$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{S}_3$, 531.63 g.mol^{-1}); Hesaplanan, % : C, 63.26; H, 5.31; S, 18.09; Bulunan, % : C, 63.24; H, 5.30; S, 18.08.

4.4.8. Deneme 8: 2-(3,4,4-triklorobut-3-en-1-iniltiyo)-propiyonik asit (17) ve 2-(1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dieniltiyo)-propiyonik asit (18)

2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (**1**) (1 g, 4.4 mmol) ile 2-merkaptopropiyonik asit'in (469 mg, 4.4 mmol) etanol ve sodyum hidroksit ortamında, oda sıcaklığında, manyetik karıştırıcı kullanılarak reaksiyonu gerçekleştirildi. Elde edilen reaksiyon ürünü kloroform ve asetik asitli su ($\text{pH} \cong 3$) ile ekstrakte edildikten sonra organik faz su ile yıkandı, Na_2SO_4 ile kurutularak süzüldü, vakum altında çözücüsünden uzaklaştırıldı ve kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. Böylece 2-(3,4,4-triklorobut-3-en-1-iniltiyo)-propiyonik asit (**17**) ve 2-(1,3,4,4-tetraklorobuta-1,3-dieniltiyo)-propiyonik asit (**18**) bileşikleri elde edildi.

17 bileşiği: Sarı renkli, yağ; Verim: (230 mg, %20); R_f (Etilasetat): 0.2; ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 173.85 ($\text{C}=\text{O}$), 111.68, 126.68 ($\text{C}=\text{C}$), 87.46, 88.56 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 44.12 (CH), 16.11 (CH_3) ppm; IR (KBr): ν = 2155 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1715 ($\text{C}=\text{O}$), 2800-3400 (OH) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon_{\text{max}}$): 272 (3.74), 244 (3.88); GC-MS (EI): m/z 259.8 (52), 185.8 (100); ($\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3\text{SO}_2$, 259.5 g.mol^{-1}); Hesaplanan, % : C, 32.39; H, 1.94; S, 12.35; Bulunan, %: C, 32.37; H, 1.92; S, 12.34.

18 bileşiği: Sarı renkli, yağ; Verim (326 mg, % 25); R_f (Etilasetat): 0.2; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 1.50 (d, 3H, CH_3), 4.07 (q, H, CH), 6.50 (s, H, $>\text{C}=\text{CH}$); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 173.94 ($\text{C}=\text{O}$), 135.26, 126.96, 126.45, 122.97 ($\text{C}_{\text{butadien}}$), 43.09 (CH), 15.97 (CH_3); IR (KBr): ν = 1721 ($\text{C}=\text{O}$), 2900-3600 (OH) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon_{\text{max}}$): 279 (3.86), 243 (3.91); MS (+ESI): m/z $[\text{M}-\text{H}]^- = 294.7$

(C₇H₆Cl₄O₂S, 296.0 g.mol⁻¹); Hesaplanan, % : C, 28.40; H, 2.04; S, 10.83; Bulunan, %: C, 28.41; H, 2.02; S, 10.81.

4.4.9. Deneme 9: 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (19)

1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-butadien (**2**) (1.31g, 5.0 mmol) ile 2,5-dimetilbenzentiyoil'ün (0.69 g, 5.0 mmol) Çalışma Metodu 3'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**19**) bileşiği sentezlendi.

19 bileşiği: Renksiz, yağ; Verim (0.36 g, % 20); R_f (Petrol eteri): 0.7; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.25 (s, 3H, CH₃), 2.30 (s, 3H, CH₃), 7.10 (d, J = 7.8 Hz, H, Ar-H), 7.08 (dd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, H, Ar-H), 7.25 (s, H, Ar-H) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 19.25, 19.68 (CH₃), 119.46, 124.15, 124.46, 127.36, 133.03, 135.47, 138.47 (C_{arom} ve C_{butad}), 129.62, 130.25, 135.57 (CH_{arom}) ppm; IR (KBr): ν = 1547, 1603 (C=C), 1379, 2861, 2976 (C-H_{metil}), 3019 (=C-H_{arom}) cm⁻¹; UV-vis (CHCl₃), λ_{max}/nm (log ε_{max}): 260 (4.09); MS (+ESI): m/z [M]⁺ = 362.0 (C₁₂H₉Cl₅S, 362.54 g.mol⁻¹); Hesaplanan, % : C, 39.76; H, 2.50; S, 8.84; Bulunan, %: C, 39.75; H, 2.50; S, 8.83.

4.4.10. Deneme 10: 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (20)

1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-butadien (**2**) (2.0 g, 7.7 mmol) ile 2,4-dimetilbenzentiyoil'ün (1.06 g, 7.7 mmol) Çalışma Metodu 3'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,4-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**20**) bileşiği sentezlendi.

20 bileşiği: Renksiz, yağ; Verim (0.56 g, % 20); R_f (Petrol eteri): 0.7; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.27 (s, 3H, CH₃), 2.31 (s, 3H, CH₃), 6.95 (dd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, H, Ar-H), 7.04 (s, H, Ar-H), 7.31 (d, J = 7.8 Hz, H, Ar-H) ppm; ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 19.73, 20.23 (CH₃), 118.93, 124.19, 124.22, 124.45, 133.34, 139.96, 141.68 (C_{butad} ve C_{arom}), 126.57, 130.71, 135.44 (CH_{arom}) ppm; IR (KBr): ν = 1545, 1602 (C=C), 3011 (=C-H_{arom}) cm⁻¹; UV-vis (CHCl₃), λ_{max}/nm (log ε_{max}): 239 (4.16), 259 (4.13); MS (+APCI): m/z [M]⁺ = 361.8 (C₁₂H₉Cl₅S, 362.54 g.mol⁻¹); Hesaplanan, % : C, 39.76; H, 2.50; S, 8.84; Bulunan, %: C, 39.75; H, 2.51; S, 8.82.

4.4.11. Deneme 11: 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(heptiltiyo)-1,3-butadien (21)

1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-butadien (**2**) (2 g, 7.7 mmol) ile n-heptantiyol'ün (1 g, 7.7 mmol) Çalışma Metodu 3'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(heptiltiyo)-1,3-butadien (**21**) bileşiği sentezlendi.

21 bileşiği: Renksiz, yağ: Verim: (0.82g, %30); R_f (n-Heksan): 0.8; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 0.82 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH_3), 1.16-1.30 (m, 6H, 3CH_2), 1.35 (p, J = 7.2 Hz, 2H, CH_2), 1.58 (p, J = 7.4 Hz, 2H, CH_2), 2.91 (2H, CH_2) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 14.24 (CH_3), 22.58, 28.63, 28.94, 30.00, 31.38, 34.20 (CH_2), 121.16, 125.55, 125.59, 134.50 (C_{butad}) ppm; IR (KBr): ν = 1378, 1465, 2856, 2928, 2957 (C-H), 1545, 1601 (C=C) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon_{\text{max}}$): 285 (3.93); GC-MS (EI): m/z (%) = 355.8 (8), 221.8 (36), 56.8 (100), 42.9 (46), 256.7 (9), 320.9 (5); $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{SCl}_5$, 356.57 g.mol^{-1} ; Hesaplanan, % : C, 37.05; H, 4.24; S, 8.99; Bulunan, %: C, 37.03; H, 4.23; S, 9.00.

4.4.12. Deneme 12: 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(7-merkaptto-4-metil-kumarin)-1,3-butadien (22)

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien (**2**) (2 g, 7.7 mmol) ile 7-merkaptto-4-metil-kumarin'in (1.48 g, 7.7 mmol) Çalışma Metodu 3'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(7-merkaptto-4-metil-kumarin)-1,3-butadien (**22**) bileşiği sentezlendi

22 bileşiği: Beyaz renkli, katı, E.N: 141 °C; Verim: (0.64 g, % 20); R_f (diklorometan): 0.8; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.38 (s, 3H, CH_3), 6.25 (s, H, Ar-H), 7.26 (dd, 3J = 8.30 Hz, 4J = 1.96 Hz, H, Ar-H), 7.31 (s, H, Ar-H), 7.54 (d, J = 8.30 Hz, H, Ar-H) ppm; ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 18.82 (CH_3), 160.07 (C=O), 153.76, 151.77, 134.94, 131.45, 127.98, 126.52, 126.10, 125.51, 124.67, 120.67, 120.56, 116.18 (C_{butad} , CH_{arom} , C_{arom}) ppm; IR (KBr): ν = 1754 (C=O), 1598, 1620 (C=C) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon_{\text{max}}$): 328 (4.38), 240 (4.37), 284 (4.27); Floresans (CHCl_3 , $1 \cdot 10^{-4}\text{M}$): λ_{max} (ex) = 359.07 nm, λ_{max} (em) = 395.07 nm; MS(+ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ = 417.0 ($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}_5\text{O}_2\text{S}$, 416.54 g.mol^{-1}); Hesaplanan, % : C, 40.37; H, 1.69; S, 7.70; Bulunan, %: C, 40.35; H, 1.67; S, 7.71.

4.4.13. Deneme 13: 1,2,3,4-Pentakloro-1,4-bis(7-merkapt-4-metil-kumarin)-1,3-butadien (23)

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien (1 g, 3.85 mmol) (2) ile 7-merkapt-4-metil-kumarin'in (1,5 g, 7.7 mmol) Çalışma Metodu 3'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,2,3,4-tetrakloro-1,4-bis(7-merkapt-4-metil-kumarinil)-1,3-butadien (23) bileşiği sentezlendi.

23 bileşiği: Sarı renkli, katı; Verim: (0.66 g, %30); R_f (etilasetat): 0.7; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.34 (s, 6H, 2CH_3), 6.17 (s, 2H, Ar-H), 7.31 (dd, 2H, Ar-H, 3J = 8.30 Hz, 4J = 1.95 Hz), 7.36 (s, 2H, Ar-H), 7.47 (d, 2H, Ar-H, J = 8.30 Hz) ppm; ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 159.11 (C=O), 17.60 (CH_3), 152.98, 150.80, 139.84, 130.07, 124.27, 123.53, 122.47, 121.11, 118.07, 113.94, 113.93, 113.40 ppm; IR (KBr): ν = 1734 (C=O), 1597, 1622 (C=C) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon_{\text{max}}$): 330 (4.74), 239 (4.55), 291 (4.54); MS (+ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ = 573.1 ($\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{S}_2\text{O}_4$, 572.32 g.mol^{-1}); Hesaplanan, % : C, 50.37; H, 2.47; S, 11.21; Bulunan, %: C, 50.35; H, 2.45; S, 11.20.

4.4.14. Deneme 14: 1,2-Dibromo-3,4,4-trikloro-1-(2,6-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (24)

1,1,2-trikloro-4-(2,6-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (11) (100 mg, 0.34 mmol) ile Br_2 'nin (0.017 ml, 0.34 mmol) molce 1:1 oranında, Metod 5'e göre gerçekleşen reaksiyonu sonucu 1,2-Dibromo-3,4,4-triklor-1-(2,6-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien 24 bileşiği elde edildi.

24 bileşiği: Açık sarı renkli, yağ; Verim (123 mg, 80%); R_f (n-Hexan): 0.7; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 2.38 (s, 6H, 2CH_3), 7.00-7.30 (m, 3H, Ar-H) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl_3): δ 17.48, 17.58 (CH_3), 104.48, 107.86, 120.10, 123.94, 124.00, 124.64, 125.80, 125.90, 126.08, 139.25, 139.45 (C_{butad} , C_{arom} , CH_{arom}) ppm; IR (KBr): ν = 1590, 1538 (C=C), 3057 (=C- H_{arom}), 1377, 2955 (C-H) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$: 268; GC-MS (EI): m/z (%) = 451.9 (23), 414.9 (41), 335.9 (14), 255.0 (23), 220.0 (38), 105.0 (100); ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{Br}_2\text{S}$, 451.4 g.mol^{-1}); Hesaplanan, % : C, 31.93; H, 2.01; S, 7.10; Bulunan, %: C, 31.91; H, 2.00; S, 7.11.

4.4.15. Deney 15: 1,2-Dibromo-3,4,4-trikloro-1-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (25) (izomer karışımı)

1,1,2-trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (**7**) (88 mg, 0.3 mmol) ile Br₂'nin (15.4µl, 0.3 mmol) molce 1:1 oranında, Metod 5'e göre gerçekleşen reaksiyonu sonucu 1,2-Dibrom-3,4,4-trikloro-1-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (izomer karışımı halinde) (**25**) bileşiği elde edildi.

25 bileşiği (İzomer karışımı): Açık sarı renkli, yağ; Verim (37 mg, %27); R_f (n-Hexane): 0.7; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.25 (s, 6H, 2CH₃), 2.26 (s, 6H, 2CH₃), 6.93 (s, H, Ar-H), 6.97 (s, 3H, Ar-H), 7.00 (s, 2H, Ar-H) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 20.17, 20.20 (CH₃), 129.15, 129.96, 130.36, 130.70 (CH_{arom}) ppm; 110.18, 118.28, 123.29, 123.38, 123.66, 125.88, 127.19, 127.22, 129.97, 130.36, 138.03, 138.08 (C_{butad} ve C_{arom}) ppm; IR (KBr): ν = 1579, 1601 (C=C), 3034 (=C-H_{arom}) cm⁻¹; GC-MS (EI): m/z: 452.0 (C₁₂H₉Cl₃Br₂S, 451.44 g.mol⁻¹); Hesaplanan, % : C, 31.93; H, 2.01; S, 7.10; Bulunan, %: C, 31.91; H, 2.00; S, 7.12.

4.4.16. Deneme 16: 1,1,2,4-tetrakloro-4-(3,5-dimetilfenilsülfinil)-1,3-butadiene (26)

1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**8**) (70 mg, 0.21 mmol) ile 3-klorperbenzoikasit (metaklorperbenzoikasit: m-CPBA, 36 mg, 0.21 mmol)'in molce 1:1 oranında, Metod 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu 1,1,2,4-tetrakloro-4-(3,5-dimetilfenilsülfinil)-1,3-butadiene (**26**) bileşiği elde edildi.

26 bileşiği: Açık sarı renkli, yağ; Verim (50 mg, 68%); R_f (CHCl₃): 0.6; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 2.32 (s, 6H, 2CH₃), 6.83 (s, H, >C=CH), 7.08 (s, H, Ar-H), 7.21 (s, 2H, Ar-H) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 20.33 (2CH₃), 132.62, 127.06, 122.62, 121.26 (CH_{arom}, CH_{butad}), 146.80, 139.30, 138.37, 124.33, 121.07 (C_{arom}, C_{butad}) ppm; IR (KBr): ν = 1076 (S=O), 1605, 1577 (C=C) cm⁻¹; UV-vis (CHCl₃), λ_{max}/nm (log ε_{max}): 283 (4.46), 241 (4.32); MS (+ESI): m/z [M+H]⁺ = 344.9 (C₁₂H₁₀Cl₄SO, 344.1 g.mol⁻¹); Hesaplanan, %: C, 41.89; H, 2.93; S, 9.32; Bulunan, %: C, 41.90; H, 2.92; S, 9.31.

4.4.17. Deneme 17: 1,1,2,3,4-pentakloro-4-(n-heptiltiyosülfinil)-1,3-butadien (27) ve 1,1,2,3,4-pentakloro-4-(n-heptiltiyosülfonil)-1,3-butadien (28)

1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(heptiltiy)-1,3-butadien (**21**) bileşiği (0.2 g, 0.56 mmol) ile 3-klorperbenzoikasit (metaklorperbenzoikasit: m-CPBA, 0.19 g, 1.12 mmol)'in molce 1:2 oranında, Metod 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu 1,1,2,3,4-pentakloro-4-(n-heptiltiyosülfinil)-1,3-butadien (**27**) ve 1,1,2,3,4-pentakloro-4-(n-heptiltiyosülfonil)-1,3-butadien (**28**) bileşikleri elde edildi.

27 bileşiği: Açık sarı, yağ; Verim 136 mg (% 65); R_f (CHCl_3): 0.5; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.16-1.32 (m, 6H, 3CH_2), 1.33-1.48 (m, 2H, CH_2), 1.68 (p, 2H, CH_2), 2.76-3.00 (m, 2H, CH_2), 0.82 (t, 3H, CH_3) ppm; ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 14.20 (CH_3), 52.99, 31.65, 28.98, 28.86, 22.70, 22.44 (CH_2), 142.55, 131.06, 126.86, 123.21 (C_{butad}) ppm; IR (KBr): ν = 1076.60 (S=O), 1610.51, 1558.54 (C=C), 2855.94, 2925.80 (C-H) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon_{\text{max}}$): 242 (3.89); MS (+ESI): m/z [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ = 372.8 ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}_5\text{OS}$, 372.57 g.mol^{-1}); Hesaplanan, % : C, 35.46; H, 4.06; S, 8.61; Bulunan, % : C, 35.44; H, 4.06; S, 8.60.

28 bileşiği: Açık sarı, yağ; Verim 0.02 g (% 10); R_f (CHCl_3): 0.8; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 3.28 (t, J = 7.81, 2H, CH_2), 1.78 (p, J = 7.81, 2H, CH_2), 1.39 (p, J = 7.32, 2H, CH_2), 1.23 (m, 6H, 3CH_2), 0.82 (t, J = 6.83, 3H, CH_3) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 54.29, 31.55, 28.83, 28.38, 22.68, 22.31 (CH_2), 14.19 (CH_3), 134.78, 132.69, 126.33, 124.00 (C_{butad}) ppm; IR (KBr): ν = 1341.29, 1142.87 (SO_2), 1602.85 (C=C), 2857.31, 2926.37 (C-H) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\log \epsilon_{\text{max}}$): 250 (4.05); GC-MS (EI): m/z : 388.0 ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}_5\text{O}_2\text{S}$, 388.57 g.mol^{-1}); Hesaplanan, % : C, 34.00; H, 3.89; S, 8.25; Bulunan, % : C, 34.01; H, 3.87; S, 8.23.

4.4.18. Deneme 18: 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyosülfinil)-1,3-butadien (29) ve 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyosülfonil)-1,3-butadien (30)

1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiy)-1,3-butadien bileşiği (**19**) (109 mg, 0.3 mmol) ile 3-Klorperbenzoikasit (m-CPBA, 52 mg, 0.3 mmol)'in molce 1:2 oranında, Metod 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-

dimetilfeniltiyosülfinil)-1,3-butadien **(29)** ve 1,1,2,3,4-Pentakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyosülfonil)-1,3-butadien **(30)** bileşikleri elde edildi:

29 bileşiği: Açık sarı renkli, yağ; Verim 68 mg (% 60); R_f (CH_2Cl_2): 0.7; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.31 (s, 3H, CH_3), 2.36 (s, 3H, CH_3), 7.06 (d, J = 7.81, H, Ar-H), 7.19 (d, J = 7.32, H, Ar-H), 7.71 (s, H, Ar-H) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 21.33, 18.48 (CH_3), 138.04, 137.44, 133.03, 132.64, 131.10, 131.07, 130.97, 129.02, 126.48, 110.00 (C_{butad} , C_{arom} , CH_{arom}) ppm; IR (KBr): ν = 1088 (S=O), 1607, 1555 (C=C) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ_{max}): 246 (4.22); MS (+ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ = 378.8 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{SOCl}_5$, 378.53 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Hesaplanan, % : C, 38.08; H, 2.40; S, 8.47; Bulunan, % : C, 38.06; H, 2.41; S, 8.46.

30 bileşiği: Açık sarı, yağ; Verim 12 mg (% 10); R_f (CHCl_3): 0.8; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.39 (s, 3H, CH_3), 2.49 (s, 3H, CH_3), 7.17 (d, J = 7.81, H, Ar-H), 7.31 (d, J = 7.81, H, Ar-H), 7.87 (s, H, Ar-H) ppm; APT NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 19.77, 21.07 (CH_3), 136.79, 136.07, 135.91, 135.73, 132.87, 131.42, 131.09, 126.25, 124.19, 119.11 (C_{butad} , CH_{arom} , C_{arom}) ppm; IR (KBr): ν = 1338, 1171, 1156 (SO_2), 1605, 1557 (C=C) cm^{-1} ; UV-vis (CHCl_3), $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ_{max}): 251 (4.24); GC-MS (EI): m/z : 393.8 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{SO}_2\text{Cl}_5$, 394.53 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Hesaplanan, % : C, 36.53; H, 2.30; S, 8.13; Bulunan, % : C, 36.51; H, 2.30; S, 8.11;

4.4.19. Deneme 19: 1,1,4-trikloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (3^T) ve 1,1,2-Trikloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (3) (izomer karışımı)

1,1,2,4-Tetrakloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (30 mg, 0.09 mmol) **(4)** ile potasyum-ter-butoksit (10 mg, 0.09 mmol) Çalışma Metodu 6'a göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,4,4-trikloro-1-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (3^T) ve 1,1,2-Trikloro-4-(2,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (3) izomer karışımı sentezlendi:

3^T ve 3 (izomer karışımı): Sarı renkli, yağ; R_f (n-Hexan): 0.3 (3^T); Verim (24 mg, % 92); ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 6.8-7.5 (m, 6H, Ar-H), 2.20-2.24 (m, 12H, 4 CH_3) ppm; ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 81.99, 84.39, 87.67, 88.23, 88.55, 89.69, 111.87, 126.23, 128.36, 131.68, 132.11, 135.78, 135.97, 165.27 (C_{arom} , $\text{C}_{\text{butenin}}$, $\text{C}_{\text{butatrien}}$),

126.50, 126.98, 127.32, 127.50, 129.26, 129.49 (CH_{arom}), 27.64, 26.90, 19.92, 18.14 (CH_3) ppm; IR (KBr): $\nu = 2061$ ($\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 2155 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1601 ($\text{C}=\text{C}$), 1369, 2870 ($\text{C}-\text{H}_{\text{metil}}$) cm^{-1} ; GC-MS (EI): m/z (%): 291.8 (64), 254.9 (19), 219.9 (100), 134.9 (47), 76.9 (48), 184.9 (61); ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{S}$, 291.6 g.mol^{-1}); Hesaplanan, %: C, 49.42; H, 3.11; S, 11.00; Bulunan, %: C, 49.40; H, 3.10; S, 10.99.

4.4.20. Deneme 20: 1,1,4-trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (7^T) ve 1,1,2-trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (7) (izomer karışımı)

1,1,2,4-Tetrakloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (98 mg, 0.30 mmol) (**8**) ile potasyum-ter-butoksit (34 mg, 0.30 mmol) Çalışma Metodu 6'a göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,4-trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (7^T) ve 1,1,2-trikloro-4-(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (**7**) izomer karışımı sentezlendi:

7^T ve 7 (izomer karışımı): Sarı renkli, yağ; Verim (79 mg, % 90); R_f (n-Heksan): 0.7 (7^T); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.24$ (s, 6H, 2CH_3), 2.26 (s, 6H, 2CH_3), 6.79 (s, H, Ar-H), 6.82 (s, H, Ar-H), 6.99 (s, 4H, Ar-H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 20.21$, 27.65 (CH_3), 87.68, 88.13, 89.14, 90.20, 108.75, 111.84, 123.22, 123.54, 126.24, 127.83, 128.28, 129.17, 138.12, 138.35 (C_{arom} , $\text{C}_{\text{butenin}}$, $\text{C}_{\text{butatrien}}$, CH_{arom}) ppm; IR (KBr): $\nu = 2063$ ($\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 2155 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1602, 1581 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} ; GC-MS (EI): m/z (%): 291.9 (49), 254.9 (19), 219.9 (100), 185.0 (25), 210.9 (41), 76.9 (41), ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{S}$, 291.63 g.mol^{-1}); Hesaplanan, %: C, 49.42; H, 3.11; S, 11.00; Bulunan, %: C, 49.40; H, 3.10; S, 10.98.

4.4.21. Deneme 21: 1,1-dikloro-4,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (31a) ve 1,1-dikloro-2,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (31b) (izomer karışımı)

1,1,2-Trikloro-4,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (100 mg, 0.23 mmol) (**5**) ile potasyum-ter-butoksit (26 mg, 0.23 mmol) Çalışma Metodu 6'a göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1-dikloro-4,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (**31a**) ve 1,1-dikloro-2,4-bis(2,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (**31b**) izomer karışımı sentezlendi:

31a ve 31b (izomer karışımı): Sarı renkli, yağ; Verim (80 mg, % 88); R_f (n-Hexan): 0.4 (**31a**), 0.5 (**31b**); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.20-2.34 (m, 24H, 8CH₃), 6.84-7.45 (m, 12H, Ar-H) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 19.07, 19.64, 26.66, 26.91, 27.58, 28.15 (CH₃), 79.47, 80.44, 92.89, 92.90, 119.74, 127.02, 127.16, 127.18, 127.21, 128.02, 128.37, 129.33, 129.35, 129.60, 129.73, 129.94, 129.97, 135.00, 135.44, 135.46, 135.87, 137.74, 138.13, 143.51, 151.71, 153.72 (C_{arom} , CH_{arom} , $\text{C}_{\text{butenin}}$, $\text{C}_{\text{butatrien}}$) ppm; IR (KBr): ν = 2057 (C=C=C=C), 2148 (C≡C), 1635, 1587 (C=C) cm^{-1} ; MS(+ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ = 392.9 ($\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{S}_2\text{Cl}_2$, 393.40 g.mol^{-1}); Hesaplanan, % : C, 61.06; H, 4.61; S, 16.30; Bulunan, % : C, 61.04; H, 4.60; S, 16.28.

4.4.22. Deneme 22: 1-Klor-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (**32**)

1,2-Dikloro-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**9**) (48 mg, 0.09 mmol) ile potasyum-ter-butoksit (10 mg, 0.09 mmol) Çalışma Metodu 6'a göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-klor-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (**32**) bileşiği sentezlendi:

32 bileşiği: Sarı renkli, yağ; R_f (1Heksan:1CHCl₃): 0.8 (izomer karışımı); Verim (40 mg, % 90); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.20 (s, 12H, 4CH₃), 2.23 (s, 6H, 2CH₃), 6.82 (s, H, Ar-H), 6.84 (s, H, Ar-H), 6.88 (s, 2H, Ar-H), 6.90 (s, H, Ar-H), 6.99 (s, 2H, Ar-H), 7.05 (s, 2H, Ar-H) ppm; APT-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 21.33, 21.39, 21.46 (CH₃), 129.24, 130.38, 130.78, 131.01, 131.16, 131.62 (CH_{arom}), 101.18, 119.28, 130.88, 131.45, 132.22, 139.03, 139.05, 139.11, 145.67, 155.83 ($\text{C}_{\text{butatrien}}$, C_{arom}) ppm; IR (KBr): ν = 2043 (C=C=C=C) cm^{-1} ; MS(+ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ = 494.9 ($\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{S}_3\text{Cl}$, 495.17 g.mol^{-1}); Hesaplanan (%): C, 67.92; H, 5.50; S, 19.43; Bulunan (%): C, 67.90; H, 5.48; S, 19.41.

4.4.23. Deneme 23: 2-Klor-1,1,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (**33**)

1-Klor-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (40 mg, 0.08 mmol) (**33**) bileşiği oda sıcaklığında zamanla solvalize olarak 2-Klor-1,1,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1-buten-3-in (**33**) bileşiğine dönüşmektedir:

33 bileşiği: Koyu sarı-kahve renkli, yağ; Verim (37 mg, % 93); R_f (n-Heksan): 0.2; ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.15 (s, 6H, 2CH_3), 2.14 (s, 12H, 4CH_3), 7.01 (s, 2H, Ar-H), 6.83 (s, H, Ar-H), 6.74 (s, 2H, Ar-H), 6.70 (s, 2H, Ar-H), 6.61 (s, 2H, Ar-H) ppm; APT-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 20.01, 20.08, 20.12 (CH_3), 123.08, 127.43, 127.73, 128.25, 129.23, 130.98 (CH_{arom}), 84.24, 93.30, 108.76, 113.17, 129.59, 130.35, 131.88, 137.02, 137.16, 138.10, 139.04 ($\text{C}_{\text{butenin}}$, C_{arom}) ppm; IR (KBr): ν = 2141 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1601, 1579 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} ; UV-Vis (CHCl_3): λ/nm = 243, 339; MS(+ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ = 494.9 ($\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{S}_3\text{Cl}$, 495.17 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Hesaplanan (%): C, 67.92; H, 5.50; S, 19.43; Bulunan (%): C, 67.91; H, 5.48; S, 19.42.

4.4.24: Deneme 24: 1,1,4,4-Tetrakis(4-florfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (34)

1,1,4,4-Tetrakis(4-florfeniltiyo)-2-klor-1,3-butadien (79 mg, 0.13 mmol) (**6**) ile Potasyum-ter-butoksit (15 mg, 0.13 mmol) Çalışma Metodu 6'a göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,4,4-Tetrakis(4-florfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (**34**) bileşiği sentezlendi.

34 bileşiği: Sarı renkli, katı; E.N: 105-115 $^{\circ}\text{C}$; Verim (67 mg, 90 %); R_f (n-Heksan): 0.8; ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 6.86-7.02 (m, 8H, Ar-H), 7.24-7.34 (m, 8H, Ar-H) ppm; ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 164.28, 162.30, 135.11, 135.04, 131.85, 127.85 (CH_{arom} , C_{arom} , $\text{C}_{\text{butatrien}}$) ppm; IR (KBr): ν = 2036 ve 870 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} ; UV-Vis (CHCl_3): λ/nm : 401, 254; MS(+ESI): m/z $[\text{M}+\text{H}]^+$ = 556.9 ($\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{F}_4\text{S}_4$, 556.7 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$); Hesaplanan (%): C, 60.41; H, 2.90; S, 23.04; Bulunan, %: C, 60.42; H, 2.91; S, 23.06.

4.4.25. Deneme 25: 1-klor-2,3-diiodo-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (35)

1-klor-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (**32**) (40 mg, 0.08 mmol) ile I_2 'nin (21 mg, 0.08 mmol) Çalışma Metodu 7'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-klor-2,3-diiodo-1,4,4-tris(3,5-dimetilfeniltiyo)-1,3-butadien (**35**) bileşiği elde edildi:

35 bileşiği: Sarı renkli, yağ; Verim (36 mg, % 60); R_f (n-Hexan): 0.2; ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 2.12 (s, 3H, CH_3), 2.13 (s, 3H, CH_3), 2.14 (s, 3H, CH_3), 2.20 (s, 3H, CH_3), 2.21 (s, 3H, CH_3), 2.22 (s, 3H, CH_3), 6.64 (s, 2H, Ar-H), 6.68 (s, H, Ar-H), 6.78

(s, 2H, Ar-H), 7.03 (s, H, Ar-H), 7.04 (s, H, Ar-H), 7.07 (s, H, Ar-H), 7.08 (s, H, Ar-H) ppm; APT-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 20.03, 20.07, 20.09, 20.17, 20.22 (CH₃), 124.23, 128.01, 128.96, 129.14, 129.18, 129.36, 129.42, 129.46, 129.60 (CH_{arom}), 60.36, 85.77, 136.91, 136.94, 137.01, 137.72, 137.87, 137.97 (C_{arom}, C_{butad}) ppm; IR (KBr): ν = 1600, 1579 (C=C) cm⁻¹; UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ /nm: 243; MS(+ESI): m/z [M-Cl]⁺ = 713.0, [M-1]⁺ = 621.2 (C₂₈H₂₇I₂ClS₃, 748.98 g.mol⁻¹); Hesaplanan, %: C 44.90; H, 3.63; S, 12.84; Bulunan, %: C, 44.91; H, 3.62; S, 12.82.

4.4.26. Deneme 26: 2,3-dibromo-1,1,4,4-tetrakis-(4-florfeniltiyo)-1,3-butadien (36)

1,1,4,4-tetrakis(4-florfeniltiyo)-1,2,3-butatrien (34) (17 mg, 0.03 mmol) ile Br₂'nin (0.002 mL, 0.03 mmol) Çalışma Metodu 7'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 2,3-dibromo-1,1,4,4-tetrakis-(4-florfeniltiyo)-1,3-butadien (36) bileşiği sentezlendi.

36 bileşiği: Sarı renkli, katı; Verim (10 mg, % 47); R_f [CHCl₃/n-Hexan (1:2)]: 0.7; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.8-7.2 (m, 16H, Ar-H) ppm; IR (KBr): ν = 1589 (C=C) cm⁻¹; UV-vis (CHCl₃): $\lambda_{\max}$ /nm = 284, 242; MS(+ESI): m/z [M+H]⁺ = 717.2, [M-Br]⁺ = 637.2 (C₂₈H₁₆Br₂S₄F₄, 716.5 g.mol⁻¹); Hesaplanan, %: C, 46.94; H, 2.25; S, 17.90; Bulunan, %: C, 46.92; H, 2.23; S, 17.92.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

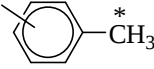
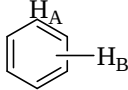
Bu tez çalışmasında 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien **(1)** ve 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien **(2)** bileşikleri başlangıç maddeleri olarak kullanılmıştır. 2H-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien **(1)** başlangıç maddesinden mono-, bis-, tris- ve tetrakis-tiyosüstitüe 1,3-butadien yapısına sahip tiyoeterler ve mono-, tetrakis-tiyosüstitüe 1-buten-3-in yapısına sahip tiyoeterler sentezlendi. 1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-Butadien **(2)** başlangıç maddesinden yola çıkarak ise mono- ve bis-tiyosüstitüe 1,3-butadien yapısına sahip tiyoeterler elde edildi. Elde edilen bazı 1,3-butadien yapısına sahip tiyoeterler sülfoksit ve sülfon yapısına yükseltgenirken mono-tiyosüstitüe-1-buten-3-in yapısına sahip bazı bileşiklere brom katılması ile yeni 1,3-butadien türevi bileşikler sentezlendi. Ayrıca mono-, bis-, tris- ve tetrakis- tiyosüstitüe 1,3-butadien yapısına sahip tiyoeterlerden C=C=C=C kümüle bağlarını içeren mono-, bis-, tris-, tetrakis- tiyosüstitüe 1,2,3-butatrien bileşikler (kümüle yapının kararsızlığı sebebi ile mono- ve bis- tiyosüstitüe 1,2,3-butatrien bileşikler izomer karışımı halinde) sentezlendi. Tris- ve tetrakis- tiyosüstitüe 1,2,3-butatrien yapıları iyot veya brom katılması ile yeni 1,3-butadien türevi bileşikler sentezlendi.

Sentezlenen tüm bileşikler kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemi ile saflaştırıldıktan sonra elementel analiz ve spektroskopik yöntemler (FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, APT-NMR, MS, UV, Floresans gibi) ile karakterize edildi.

Bu bölümde (Tartışma ve Sonuç) öncelikle NMR, IR, MS, UV gibi yöntemler elde edilen bileşikler açısından genel olarak değerlendirildikten sonra Bölüm 5.1’de sentezlenen bileşiklerin analizleri daha detaylı ele alınmaktadır.

NMR Analizleri: Aşağıdaki tabloda (Tablo 5.1) bazı fonsiyonel grupların kimyasal kayma (δ) ve J_{AB} (Hz) değerleri verilmektedir [107] (Süstitüe grupların cinsine ve pozisyonuna göre kimyasal kayma değerleri az veya çok etkilenebilir).

Tablo 5.1: Bazı foksiyonel grupların kimyasal kayma (δ , proton ve karbon için) ve J_{AB} (Hz, genel ve aralık) değerleri

	δ_H (ppm)= 2.1-2.4 δ_C (ppm)= 15-25
	δ_H (ppm)= 6.5-8.0 δ_C (ppm)= 110-150
	3J (Hz)= 8 4J (Hz)= 2 5J (Hz)= 0.3
$C\equiv C$	δ_C (ppm)= 70-100

1H -NMR’da yaklaşık 1.6 ppm’deki pik çözücü olarak $CDCl_3$ kullanıldığında numunede kalan su pikidir [107].

FTIR Analizleri: Bu tez çalışmasında elde edilen bileşiklerin yapılarında metil sübstitüe-fenil grubu, 1,3-butadien ($C=C-C=C$), butenin ($C=C-C\equiv C$), 1,2,3-butatrien ($C=C=C=C$), alifatik grup ($-S-C_7H_{15}$), sülfoksit (SO_2) veya sülfon (SO) gibi gruplar bulunmaktadır.

Fenil grubunun $C=C$ titreşimleri $1450, 1500, 1580$ ve 1600 cm^{-1} absorbsiyon bantlarına sahiptir [107-109] ancak 1450 bandı eğer yapıda CH_2 ve CH_3 varsa bu gruplara ait bantlardan ayırt edilemez [107, 109] ($C-H$ düzlem içi asimetric eğilmesi yaklaşık 1450 cm^{-1}). Diğer üç bant fenil grubunun varlığını gösterir. Ayrıca başlangıç maddesi 2H-Pentakloro-1,3-butadien’e ait $C=C$ absorbsiyon bantları 1611 ve 1580 cm^{-1} ’de ve Heksakloro-1,3-butadien’e ait $C=C$ absorbsiyon bantları 1610 ve 1564 cm^{-1} ’de gözlenmektedir. Böylece elde edilen 1,3-butadien ve 1-buten-3-in yapısına sahip bileşiklerde yaklaşık 1600 ve 1560 cm^{-1} ’de görülen piklerin $C=C$ bağına ait olduğu da düşünülebilir.

Metil grupları yaklaşık 1380 ve 1460 cm^{-1} ’de iki absorbsiyon bandına sahiptir [107] (sırasıyla $C-H$ düzlem içi simetric ve asimetric eğilmeleri [109]). Ancak yukarıda da belirtildiği gibi 1460 cm^{-1} bantı, yapıda fenil grubu varsa $C=C$ bantından ayırt edilemez. Ayrıca CH_3 grubu yaklaşık 2960 ve 2870 cm^{-1} ’de sırasıyla asimetric ve simetric gerilmelere sahiptir.

CH₂ grubuna ait C-H gerilme titreşimleri yaklaşık 2925, 2850 cm⁻¹'de görülmektedir [107]. Ayrıca yaklaşık 1470 cm⁻¹'de C-H düzlem içi asimmetrik eğilme bandına sahiptir [109].

C=O bandı yapının ester, amit vb. olmasına göre değişse de genel olarak yaklaşık 1720 cm⁻¹ civarında görülür.

Sülfoksitler (>S=O) 1060-1040 aralığında keskin absorpsiyon bandına sahiptir [107, 109]. Ayrıca önceden elde edilen butadien iskeletine sahip, (>S=O) grubu içeren birçok bileşik de 1060 [13], 1050 [103, 110], 1080 ve 1100 [102] cm⁻¹'de görüldüğü belirtilmiştir.

Sülfonlar (>S=O₂) 1350-1310 aralığında keskin ve 1160-1120 (500-900) aralığında keskin absorpsiyon bantlarına sahiptir [37, 107]. Ayrıca önceden elde edilen butadien iskeletine sahip (>S=O₂) grubu içeren birçok bileşik de 1150 [110], 1145 ve 1315 [13] cm⁻¹'de görüldüğü belirtilmiştir.

MS Analizleri: MS analizlerinde iyonlaştırma tekniği olarak ESI, APCI veya EI kullanılmıştır. ESI iyonlaştırma tekniğinde genellikle pozitif modda m/z= [M+H]⁺ ve negatif modda m/z= [M-H]⁻ iyonları görülür. MS/MS (MS₂), MS₃ ve MS₄ gibi parçalanma spektrumları ile molekülün yapısında bulunan Cl, SR gibi grupların varlığı belirlenebilir.

UV-Vis Analizleri: Mor ötesi spektroskopisi özellikle konjuge sistemler için yararlıdır [108]. 200 nm'den yüksek dalga boyunda orta şiddette (ε=1000-10000) iki soğurma bandı aromatik sistemi gösterirken, 210 nm'den yüksek dalga boyunda şiddetli (ε=10000-20000) bandlar konjuge karbonil bileşiklerini ve konjuge dienleri göstermektedir. Konjugasyon arttıkça bantlar yüksek dalga boyuna kayarlar.

5.1. ELDE EDİLEN BİLEŞİKLERİN ANALİZLERİ

Mono-(tiyosüstitüe)-1-buten-3-in yapısına sahip **3**, **7**, **11**, **13** bileşikler $C\equiv C$ bağına sahiptir. FTIR analizinde $2500-2000\text{ cm}^{-1}$ bölgesi üçlü bağ ($-C\equiv C$, $-C\equiv N$ gibi) için bakılması gerekli bölgedir [107]. Bu aralığı daraltırsak $R_1-C\equiv C-R_2$ $2190-2260\text{ cm}^{-1}$ aralığında absorpsiyon bandı vermektedir [107]. Böylece $C\equiv C$ grubuna ait absorpsiyon bantları beklenen değerlerde **3** (2155 cm^{-1}), **7** (2155 cm^{-1}), **11** (2152 cm^{-1}), **13** (2154 cm^{-1}) görülmektedir. Ayrıca $C\equiv C$ bağına ait karbonlar ^{13}C -NMR analizinde $\delta = 82-91\text{ ppm}$ aralığında görülmektedir. Bu değer aralığı üçlü bağın kimyasal kayma değeri ile uyumludur [107]. Bu bileşiklerin ^1H -NMR spektrumunda ise aromatik halkaya ait protonlar (Ar-H) $\delta = 6.80-7.41$ aralığında gözlenmektedir (Aromatik hidrojenler (Ar-H) için kimyasal kayma aralığı $\delta = 6.0-8.0\text{ ppm}$ [109]).

Mono-(tiyosüstitüe)-1-buten-3-in (**3**, **7**, **11**, **13**) bileşiklerinin molekül ağırlıkları aynıdır ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{S}$, 293.63 g.mol^{-1}). Bu bileşiklerin GC-MS (EI) analizinde moleküler iyon piki 292.0 olarak bulunmuştur. Benzer yapılara sahip olan **3**, **7**, **11** ve **13** bileşiklerinin spektrumlarında görülen 255 (M-Cl) ve 220 (M-2Cl) pikleri yapıda klor varlığını gösterirken 39 , 51 , 65 ve 77 pikleri fenil türevlerinde görülen pikler olup bileşiklerin benzen grubu içermesi bakımından spektrumla uyumludur. (Fenil türevlerinin kütle spektrumu genellikle $m/z = 39, 51, 65, 77$ piklerini verir [107]). Ayrıca **3** ve **7** bileşikler diğer bir kütle spektrometresi tekniği olan MS(+ESI) ile de analizlenmiştir ve bu bileşiklerin MS(+ESI) sonucu ile GC-MS (EI) sonuçlarının birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. **3** ve **7** bileşiklerinin MS (+ESI) spektrumunda protonlanmış moleküler iyon piki sırasıyla m/z $[M+H]^+ = 293.3$ ve $[M+H]^+ = 293.1$ olarak bulunmuştur.

Tetrakis-(tiyosüstitüe)-1-buten-3-in **10** bileşiği mono-(tiyosüstitüe)-1-buten-3-in bileşiklerine benzer şekilde ^1H -NMR spektrumunda $\delta = 6.76-7.06\text{ ppm}$ 'de aromatik halkaya ait protonları ve APT-NMR analizinde $\delta = 91.16$ ve 91.41 ppm 'de $C\equiv C$ bağına ait karbonları ve $\delta = 123-131\text{ ppm}$ 'de CH_{arom} karbonlarını sinyal vermektedir. Bu bileşiğin (**10**) FTIR analizinde 2147 cm^{-1} 'de gözlenen absorpsiyon bandı yapıda

bulunan $C\equiv C$ bağına ait karakteristik banddır. **10** bileşiğinin protonlanmış moleküler iyon piki m/z $[M+H]^+ = 597.2$ değeri molekül ağırlığı ile uyumlu bulunmuştur ($C_{36}H_{36}S_4$, $596.94 \text{ g.mol}^{-1}$). Ayrıca MS/MS (MS2) modunda protonlanmış moleküler iyonun $m/z = [M+H]^+$ izole edilerek parçalanması sonucu elde edilen fragment iyonları $m/z = 492$ ($M+H-C_6H_3(CH_3)_2$) ve $m/z = 460$ ($M+H-SC_6H_3(CH_3)_2$) yapıda $S-C_6H_3(CH_3)_2$ grubunun varlığını göstermektedir. .

Mono-(tiyosüstitüe)-1,3-butadien yapısına sahip **4**, **8**, **14** ve **15** bileşiklerinin molekül ağırlıkları aynıdır ($C_{12}H_{10}Cl_4S$, $328.09 \text{ g.mol}^{-1}$). Bu bileşiklerin GC-MS (EI) analizinde moleküler iyon piki (m/z) **4** (327.9), **8** (328.0), **14** (328.0) ve **15** (328.0) olarak molekül ağırlığı ile uyumlu bulunmuştur. Benzer yapılara sahip olan **4**, **8**, **14** ve **15** bileşiklerinin spektrumlarında görülen 293 ve 256 pikleri sırasıyla (M-Cl) ve (M-2Cl) parçalanma piklerini göstermektedir. Ayrıca 1H -NMR spektrumlarında $\delta = 6.0$ -6.5 ppm aralığında görülen pik butadien yapısının vinil protonuna ($>C=CH$) sahip olduğunu göstermesi bakımından bileşikler için belirleyici özelliğe sahiptir.

14 bileşiğinin 1H ve ^{13}C NMR spektrumlarında çoklu piklerin varlığı ve GC-MS kromatogramında farkı alıkonma zamanlarına (RT) sahip iki pikin spektrumlarının aynı olması **14** bileşiğinin izomer karışımı olduğunu göstermektedir.

Bis-(tiyosüstitüe)-1,3-butadien yapısına ve aynı molekül ağırlığına sahip **5** ve **12** bileşiklerinin ESI(+)-MS analizinde protonlanmış moleküler iyon pikleri sırasıyla m/z $[M+H]^+ = 431.0$ ve 431.3 olarak görülmektedir, bu değerler bileşiklerin molekül ağırlıkları ile uyumludur ($C_{20}H_{19}Cl_3S_2$, $429.86 \text{ g.mol}^{-1}$). **12** bileşiğinin MS/MS (MS2) modunda protonlanmış moleküler iyonun $[M+H]^+$ izole edilerek parçalanması sonucu fragment iyonları $m/z = 325$ ($M-C_6H_3(CH_3)_2$) ve 294 ($M+H-SC_6H_3(CH_3)_2$) elde edilmiştir. MS3 modunda 294 fragment iyonu izole edilerek parçalanmış ve $m/z = 257$ ($M+H-SC_6H_3(CH_3)_2-Cl$) fragment iyonu elde edilmiştir. MS4 modunda 259 iyonunun izole edilerek parçalanması sonucu $m/z = 222$ ($M+H-SC_6H_3(CH_3)_2-2Cl$) fragment iyonu elde edilmiştir. Elde edilen bu fragment iyonları yapıda Cl ve $SC_6H_3(CH_3)_2$ grubunun varlığını açıkça göstermektedir. Ayrıca 1H -NMR spektrumlarında butadien yapısının vinil protonuna ($>C=CH$) ait pikin **5** ($\delta = 5.83 \text{ ppm}$) ve **12** ($\delta = 5.21 \text{ ppm}$) görülmesi bileşiklerin karakterizasyonu için belirleyici özelliğe sahiptir.

Tris-(tiyosüstitüe)-1,3-butadien yapısına sahip **9** ve **16** bileşiklerinin ESI(+)-MS analizinde protonlanmış moleküler iyon pikleri sırasıyla m/z $[M+H]^+ = 531.2$ ve 531.0 olarak molekül ağırlıkları ile uyumlu bulunmuştur ($C_{28}H_{28}Cl_2S_3$, $531.63 \text{ g.mol}^{-1}$). Kapalı formülleri aynı olan ve benzer yapıya sahip **9** ve **16** bileşiklerinin MS/MS (MS2) modunda $m/z = 531$ iyonuna ait parçalanma spektrumları birbirlerine çok yakındır: $m/z = 393$ ($M-SC_6H_3(CH_3)_2$) ve $m/z = 358$ ($M-SC_6H_3(CH_3)_2-Cl$) fragment iyonları yapıda Cl ve SR grubunun varlığını açıkça göstermektedir.

Tetrakis-(tiyosüstitüe)-1,3-butadien yapısına sahip **6** bileşiğinin protonlanmış moleküler iyon piki m/z $[M+H]^+ = 593.1$ olarak molekül ağırlığı ile uyumlu bulunmuştur ($C_{28}H_{17}S_4F_4Cl$, $593.15 \text{ g.mol}^{-1}$). **6** bileşiğinin ESI(+)-MS/MS analizinde (MS2 modunda) moleküler iyon pikinin parçalanması sonucu $m/z = 466$ ($M+H-SC_6H_4F$) ve 557 ($M-Cl$), MS3 modunda ise 466 fragment iyonunun izole edilerek parçalanması ile $m/z = 339$ ($M+H-2(SC_6H_4F)$) fragment iyonu elde edilmiştir. Elde edilen bu fragment iyonları yapıda Cl ve SC_6H_4F grubunun varlığını göstermektedir.

Asit grubu içeren ve mono-(tiyosüstitüe)-1-buten-3-in yapısına sahip **17** bileşiğinin FTIR spektrumunda görülen $C\equiv C$ (2155 cm^{-1}), $C=O$ (1715 cm^{-1}) ve $-OH$ ($2800-3400 \text{ cm}^{-1}$) bandları yapıyı karakterize etmektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda ise $\delta = 88.56$ ve 87.48 ppm ($C\equiv C$) ve $\delta = 173.85 \text{ ppm}$ ($C=O$) kimyasal kayma değerleri yapıyı desteklemektedir. Ayrıca GC-MS (EI) analizinde moleküler iyon piki (m/z) = 259.8 olarak görülmektedir, bu değer bileşiğin molekül ağırlığı ile uyumludur ($C_7H_5Cl_3O_2S$, $259.54 \text{ g.mol}^{-1}$).

Asit grubu içeren ve mono-(tiyosüstitüe)-1,3-butadien yapısına sahip **18** bileşiğinin negatif iyon modunda ESI(-)-MS analizinde deprotonlanmış moleküler iyon piki (m/z) $[M-H]^- = 294.7$ bileşiğin molekül ağırlığı ile uyumludur (296.0 g.mol^{-1}). Ayrıca 1H -NMR spektrumunda $\delta = 6.5$ (CH_{butad}), 4.07 (CH), 1.5 (CH_3) ppm ve ^{13}C -NMR spektrumunda 173.94 ($C=O$) ppm sinyalleri beklenen değerlerdir.

19 ve **20** bileşikleri benzer molekül yapılarına ve aynı molekül ağırlığına sahiptir. **19** bileşiğinin ESI(+)-MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 362.0$ ve **20** bileşiğinin APCI(+)-MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 361.8$ bileşiklerin molekül

ağırlıkları ile uyumludur ($C_{12}H_9Cl_5S$, $362.54 \text{ g.mol}^{-1}$). Şekil 3.98 ve Şekil 103’de görüldüğü gibi spektrumlarda görülen 327 ve 292 pikleri molekülden sırasıyla 1Cl ve 2Cl kopmasını göstermektedir. Ayrıca Şekil 3.104’de gösterildiği gibi APCI(+)-MS/MS analizinde 362 iyonunun parçalanması sonucu oluşan 326.8 pikide yapıdan 1Cl kopmuş hali ile uyumludur. Böylece **19** ve **20** bileşiklerinin yapılarındaki Cl varlığı desteklenmektedir. Bu bileşiklerin (**19** ve **20**) metil grupları 1H -NMR’da 2.25-2.35 ve ^{13}C -NMR’da 19.25-20.25 beklenen değer aralığında görülmektedir.

Yapısında $-C_7H_{15}$ alifatik grubu içeren **21** bileşiğinin FTIR spektrumunda 1378, 1465, 2856, 2928, 2957 cm^{-1} (C-H) absorpsiyon bandları yapıdaki $-CH_3$ ve $-CH_2$ gruplarının varlığını, 1601 ve 1545 cm^{-1} absorpsiyon bandları butadien yapıya ait C=C grubunun varlığını göstermektedir. Ayrıca 1H -NMR spektrumunda $\delta = 0.7\text{-}3.0 \text{ ppm}$ ve ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta = 14\text{-}35 \text{ ppm}$ aralıklarında $-CH_2$ ve $-CH_3$ gruplarının görülmesi ve ^{13}C -NMR spektrumunda butadien yapısına ait C_{butadien} karbonlarının $\delta = 121.16, 125.55, 125.59$ ve 134.50 ppm olarak görülmesi yapıyı doğrulamaktadır.

22 ve **23** bileşiklerinin C=O grubu FTIR analizinde sırasıyla 1754 ve 1734 cm^{-1} ’de absorpsiyon bandı verirken ^{13}C -NMR analizinde sırasıyla $\delta = 160.07$ ve 159.11 ppm ’de sinyal vermektedir. **22** ve **23** bileşiklerinin ESI(+)-MS analizlerinde protonlanmış moleküler iyon pikleri sırasıyla $m/z [M+H]^+ = 417.0$ ve 573.1 olarak bileşiklerin molekül ağırlıkları ile uyumlu bulunmuştur.

Butenin yapısına sahip **11** ve **7** bileşiklerin apolar çözücünde Br_2 ile olan reaksiyonu sonucu 1,3-butadien iskeletine sahip sırasıyla **24** ve **25** bileşikleri elde edildi. Bu bileşiklerde butenin yapısında bulunan $C\equiv C$ bağına ait sinyallerin FTIR analizinde (yaklaşık 2155 cm^{-1}) ve APT-NMR analizinde (yaklaşık $80\text{-}90 \text{ ppm}$) görülmemesi brom katılmasının gerçekleştiğini göstermektedir. Benzer yapılara ve aynı molekül ağırlığına sahip **24** ve **25** bileşiklerinin GC-MS (EI) analizinde moleküler iyon pikleri sırasıyla $(m/z) = 451.9$ ve 452.0 olarak görülmektedir, bu değerler bileşiklerin molekül ağırlıkları ile uyumludur ($C_{12}H_9Cl_3Br_2S$, $451.44 \text{ g.mol}^{-1}$). Spektrumda görülen 415 (M-Cl), 371 (M-Br), 336 (M-Cl-Br), 315 (M- $SC_6H_3(CH_3)_2$) varlığını göstermektedir.

25 bileşiğinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarında çoklu piklerin varlığı ve GC-MS kromatogramında farkı alıkonma zamanlarına (RT) sahip iki pikin spektrumlarının aynı olması **25** bileşiğinin izomer karışımı olduğunu desteklemektedir.

3-klorperbenzoik asit kullanılarak elde edilen **26**, **27**, **28**, **29** ve **30** bileşiklerinin FTIR analizinde ($>\text{SO}$) ve ($>\text{SO}_2$) karakteristik absorpsiyon bantları görülmektedir: **26** ($>\text{SO}$, 1076 cm^{-1}), **27** ($>\text{SO}$, 1076.60 cm^{-1}), **28** ($>\text{SO}_2$, 1341.29 , 1142.87 cm^{-1}), **29** ($>\text{SO}$, 1088), **30** ($>\text{SO}_2$, 1338 , 1171 , 1156).

26 bileşiğinin FTIR spektrumunda karakteristik ($>\text{SO}$) grubu 1076 cm^{-1} 'de görülmektedir. **8** bileşiğinin yükseltgenmesi ile elde edilen **26** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu **8** bileşiği ile karşılaştırıldığında yapıya oksijen dahil olmasının etkisi açıkça görülmektedir; **26** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunda vinil protonuna ($>\text{C}=\text{CH}$), metil grubuna ve aromatik halkaya ait protonların daha düşük enerjili bölgede (sola doğru) kayması sülfoksit yapısında sahip olunan oksijenin etkisidir. **26** bileşiğinin protonlanmış moleküler iyon piki m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 344.9$ olarak molekül ağırlığı ile uyumlu bulunmuştur ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{SO}$, 344.09 g.mol^{-1}).

27 bileşiğinin FTIR spektrumunda karakteristik ($>\text{SO}$) grubu 1076.60 cm^{-1} 'de görülmektedir. ($-\text{CH}_2$) ve ($-\text{CH}_3$) protonlarının ^1H -NMR analizinde (yaklaşık $\delta = 0.5\text{--}3.0\text{ ppm}$) ve ^{13}C -NMR analizinde (yaklaşık $\delta = 14\text{--}55\text{ ppm}$) beklenen aralıklarda sinyal vermektedir. ^{13}C -NMR analizinde görülen $\delta = 123.21$, 126.86 , 131.06 ve 142.55 ppm sinyalleri **27** bileşiğinin butadien çatısı içerdiğini göstermesi bakımından yapıyı karakterize etmektedir. Ayrıca **27** bileşiğinin ESI(+)-MS analizinde protonlanmış moleküler iyon piki m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 372.8$ olarak molekül ağırlığı ile uyumlu bulunmuştur ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}_5\text{OS}$, 372.57 g.mol^{-1}).

28 bileşiğinin FTIR spektrumunda karakteristik ($>\text{SO}_2$) grubu 1341.29 , 1142.87 cm^{-1} 'de görülmektedir. ($-\text{CH}_2$) ve ($-\text{CH}_3$) protonlarının ^1H -NMR analizinde $\delta = 3.28$ (t), 1.78 (p), 1.39 (p), 1.23 (m) ve 0.82 (t) ppm, ^{13}C -NMR analizinde ise $\delta = 54.29$, 31.55 , 28.83 , 28.38 , 22.68 , 22.31 ve $\delta = 14.19\text{ ppm}$ olarak beklenen aralıklarda sinyal vermesi **28** bileşiğinin yapısı ile uyumludur. Ayrıca ^{13}C -NMR analizinde görülen $\delta = 134.78$,

132.69, 126.33, 124.00 ppm sinyalleri **28** bileşiğinin butadien çatısı içerdiğini göstermesi bakımından yapıyı karakterize etmektedir.

29 bileşiğinin FTIR spektrumunda karakteristik ($>SO$) grubu 1088 cm^{-1} 'de görülmektedir. **19** bileşiğinin yükseltgenmesi ile elde edilen **29** bileşiğinin 1H -NMR spektrumu **19** bileşiği ile karşılaştırıldığında yapıya oksijen dahil olmasının etkisi açıkça görülmektedir; **29** bileşiğinin 1H -NMR spektrumunda metil grubu ve aromatik halkaya ait protonların daha düşük enerjili bölgede (sola doğru) kayması sülfoksit yapısında sahip olunan oksijenin etkisidir; **19** bileşiği ($\delta = 7.10, 7.08, 7.25\text{ CH}_{\text{arom}}, 2.25, 2.30\text{ CH}_3$) ppm, **29** bileşiği ($\delta = 7.06, 7.19, 7.71\text{ CH}_{\text{arom}}, 2.31, 2.36\text{ CH}_3$) ppm. Ayrıca **29** bileşiğinin ESI(+)-MS analizinde protonlanmış moleküler iyon piki $m/z\ [M+H]^+ = 378.8$ olarak molekül ağırlığı ile uyumlu bulunmuştur ($C_{12}H_9Cl_5SO$, 378.53 g.mol^{-1}). **29** bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumunda elde edilen $m/z = 225.0$ ($MSO(C_6H_3(CH_3)_2)$ yapıdaki sülfoksitli grubunun varlığını göstermektedir.

30 bileşiğinin FTIR spektrumunda karakteristik ($>SO_2$) grubu $1338, 1171, 1156\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. **19** bileşiğinin yükseltgenmesi ile elde edilen ve sülfon ($>SO_2$) yapısına sahip **30** bileşiğinin 1H -NMR spektrumu **19** bileşiği ile karşılaştırıldığında **30** bileşiğine ait metil grubu ve aromatik halkaya ait protonların daha düşük enerjili bölgede (sola doğru) bulunması **30** bileşiğinin içerdiği oksijen sebebiyledir; **19** bileşiği ($\delta = 7.10, 7.08, 7.25\text{ CH}_{\text{arom}}, 2.25, 2.30\text{ CH}_3$) ppm, **30** bileşiği ($\delta = 7.17, 7.31, 7.87\text{ CH}_{\text{arom}}, 2.39, 2.49\text{ CH}_3$) ppm. Ayrıca **30** bileşiğinin GC-MS (EI) analizinde moleküler iyon piki $m/z = 393.8$ olarak molekül ağırlığı ile uyumlu bulunmuştur ($C_{12}H_9SO_2Cl_5$, 394.53 g.mol^{-1}).

Bu tez çalışmasının son aşamasında kümüle çifte bağlar içeren mono-, bis-, tris- ve tetrakis-(tiyosüstitüe)-1,2,3-butatrien bileşikleri elde edilmiştir. Butatrien yapıların çözücü içersinde bekletildiğinde solvoliz ile kısmen butenin yapıya izomerleştiği bilinmektedir [100]. Bu tez çalışmasında ise mono-(tiyosüstitüe)-1,2,3-butatrien bileşikleri (**3^T** ve **3**) ve (**7^T** ve **7**) ve bis-(tiyosüstitüe)-1,2,3-butatrien bileşiği (**31a** ve **31b**) izomer karışımları halinde elde edilmiştir. Bu izomer karışımları birbirlerinden kromatografik yöntemler ile ayırlanamamaktadır ve FTIR analizlerinde $C=C=C=C$ absorpsiyon bandı ile birlikte $C\equiv C$ bandının görülmesi butenin yapıya olan izomerleşmeyi açıkça göstermektedir: **3^T** ve **3** ($2061\text{ ve }2155\text{ cm}^{-1}$), **7^T** ve **7** (2063 ve

2155 cm^{-1}), **31a** ve **31b** (2057 ve 2148 cm^{-1}). Tris-(tiyosüstitüe)-1,2,3-butatrien (**32**) ve tetrakis-(tiyosüstitüe)-1,2,3-butatrien (**34**) bileşikleri ise izomer karışımları halinde olmaksızın elde edilebilmiştir, ancak **32** bileşiği elde edildikten sonra oda sıcaklığında solvalizasyon ile **33** bileşiğine dönüşmüştür. Ayrıca (**3^T** ve **3**), (**7^T** ve **7**), (**31a** ve **31b**), **32**, **33** ve **34** bileşiklerinin MS analizlerinde moleküler iyon pikleri bileşiklerin molekül ağırlıkları ile uyumludur.

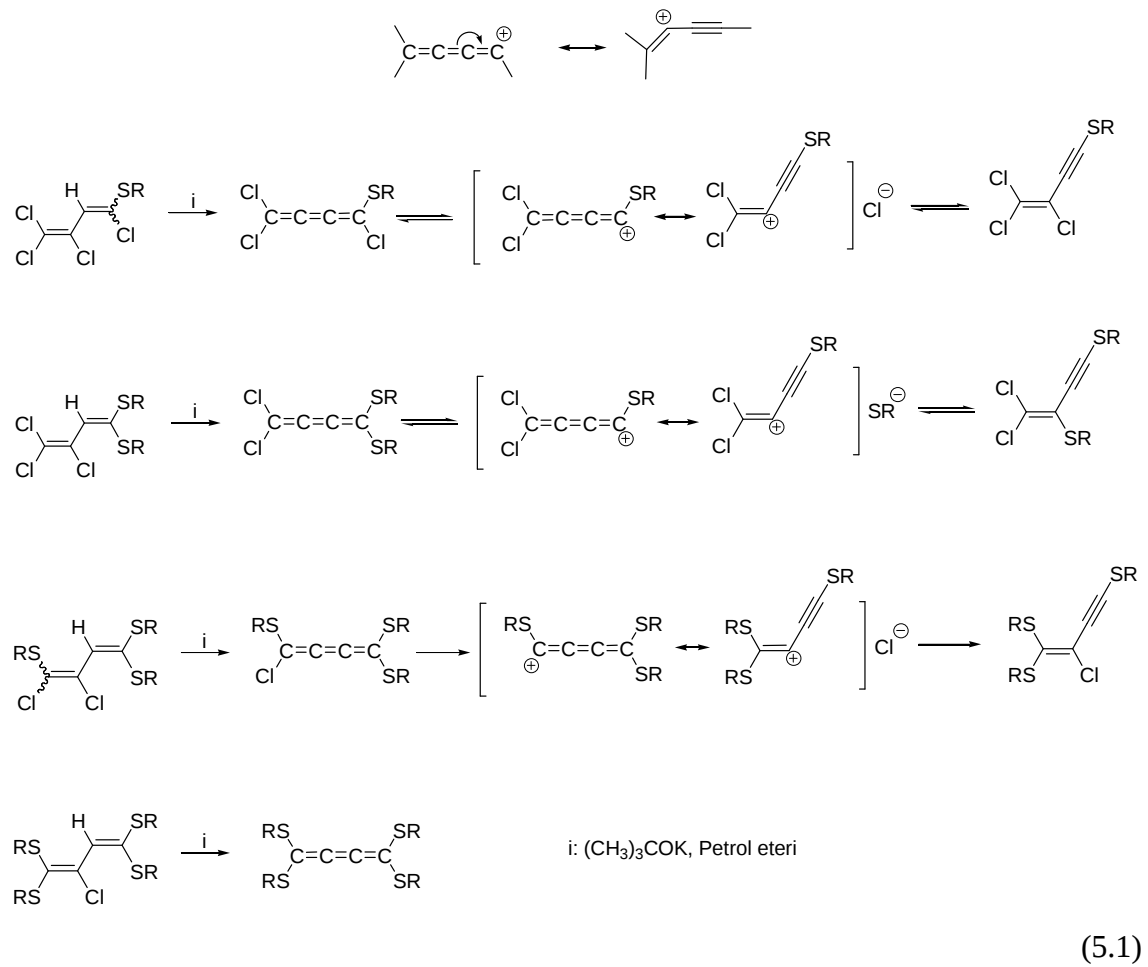
Ayrıca butatrienleri elde etmek için kullanılan mono-, bis-, tris- veya tetrakis-(tiyosüstitüe)-1,3-butadien bileşiklerinin reaksiyon sonunda $^1\text{H-NMR}$ analizinde yaklaşık $\delta = 6.5$ ppm'de vinil protonunun ($>\text{C}=\text{CH}$) görülmemesi bu bileşiklerin 1,2,3-butatrien (veya butatrien ile butenin izomer karışımı halinde) yapıya dönüşümünü doğrulamaktadır.

Tris-(tiyosüstitüe)-1,2,3-butatrien **32** bileşiği ise izomeri olan **33** bileşiğine dönüşmeden izole edilebilmiştir. **32** bileşiğinin oda sıcaklığında ve uzun süre çözücü içerisinde bekletilmesine gerek kalmadan önce izomer karışımı haline daha sonra ise tamamen butenin yapıya (**33** bileşiği) dönüşmesi FTIR spektrumlarında (Şekil 3.177'de gösterildiği gibi) $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}\equiv\text{C}$ absorpsiyon bandlarının değişiminden açıkça görülmektedir. Ayrıca **32** bileşiğinin APT-NMR spektrumunda $\text{C}\equiv\text{C}$ bağına ait kimyasal kayma değerleri yaklaşık 80-90 ppm'de görülmezken **33** bileşiğinde 84.24 ve 93.30 ppm'de görülmesi **32** bileşiğinin **33** bileşiğine dönüşümünü doğrulamaktadır. **32** ve **33** bileşiklerinin ESI(+)-MS analizinde protonlanmış moleküler iyon piki m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 494.9$ olarak molekül ağırlığı ile uyumlu bulunmuştur ($\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{SCL}$, 495.17 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ayrıca **33** bileşiğinin ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumunda protonlanmış moleküler iyon pikinin ($m/z = 495$) izole edilerek parçalanması sonucu elde edilen $m/z = 358$ piki ($\text{M}+\text{H}-\text{SC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$) yapıda $\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ grubunun varlığını göstermektedir.

Tetrakis-(tiyosüstitüe)-1,2,3-butatrien **34** bileşiği mono-, bis- ve tris-(tiyosüstitüe)-1,2,3-butatrien bileşiklerine göre en kararlı yapıdır. Bu bileşiğin FTIR analizinde $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ bandı 2036 ve 870 cm^{-1} 'de görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta = 6.74$ ppm'de $>\text{C}=\text{CH}$ protonunun görülmemesi **6** bileşiğinden HCl ayrılması ile 1,2,3-butatrien yapısının (**34** bileşiği) elde edildiğini desteklemektedir. ESI(+)-MS spektrumunda görülen protonlanmış moleküler iyon piki m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 556.9$ bileşiğin

molekül ağırlığı ile uyumludur ($C_{28}H_{16}F_4S_4$, 556.69 g.mol⁻¹). Ayrıca ESI(+)-MS/MS parçalanma spektrumunda (MS2 modunda) 557 pikinin izole edilerek parçalanması sonucu elde edilen $m/z = 430.0$ piki ($M+H-SC_6H_4F$) ve ESI(+)-MS3 parçalanma spektrumunda ise $m/z = 430$ pikinin izole edilerek parçalanması sonucu elde edilen $m/z = 303.2$ piki ($M+H-2SC_6H_4F$) yapıda SC_6H_4F grubunun varlığını göstermektedir.

Aşağıda 1,3-butadien yapısından HCl eliminasyonu ile butatrien yapının eldesi ve butatrien yapının butenine olası izomerizasyon reaksiyonu gösterilmektedir [7, 100].

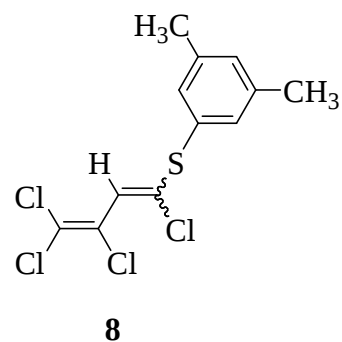
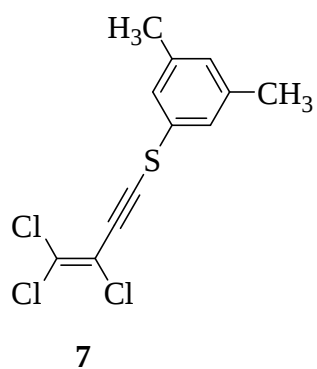
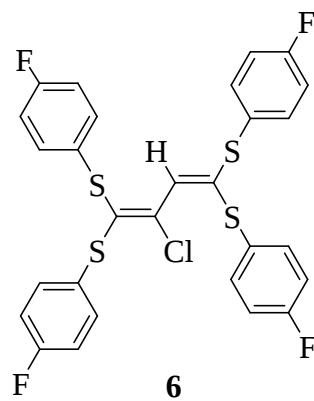
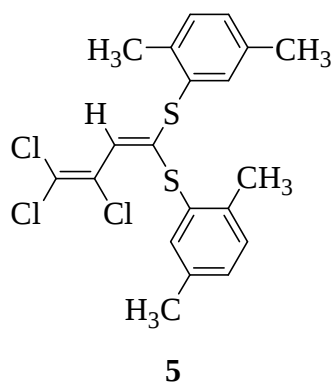
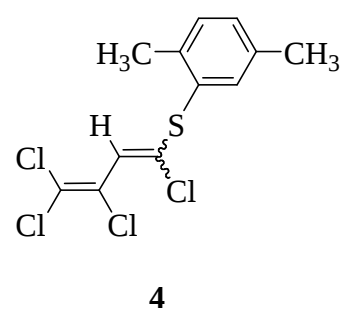
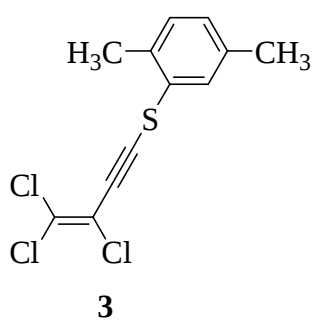
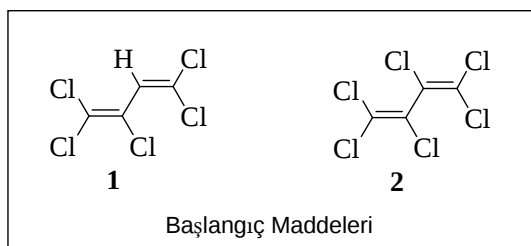


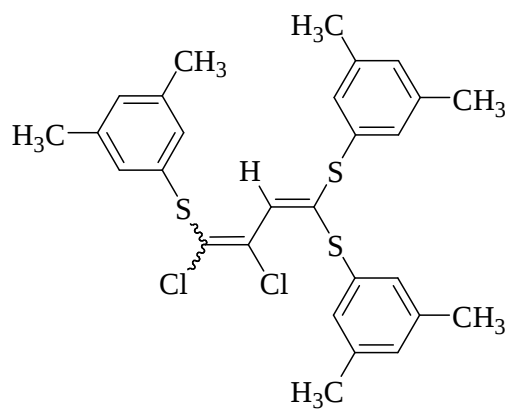
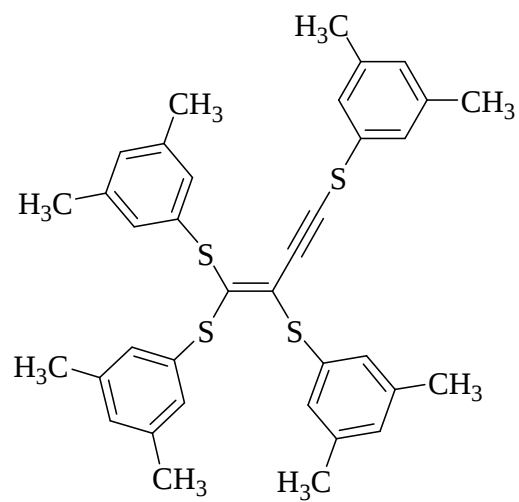
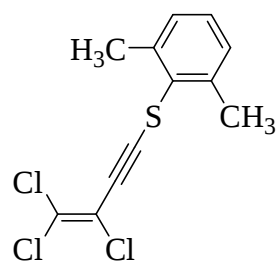
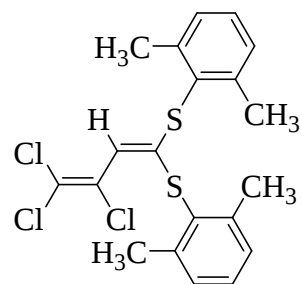
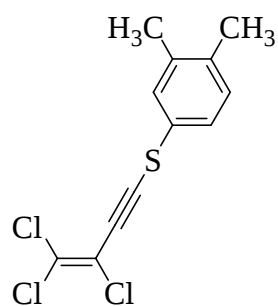
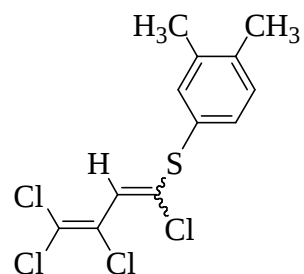
32 bileşiğine iyot katılması sonucu elde edilen 35 bileşiğinin FTIR analizinde 2043 cm⁻¹'de C=C=C=C absorpsiyon bandının görülmemesi yapıya iyot katılmasını açıkça gösterirken ESI(+)-MS spektrumda görülen $m/z = 713.0$ (M-Cl) ve 621.2 (M-I) pikleri sırasıyla molekülden klor ve iyot kopmalarını göstermektedir.

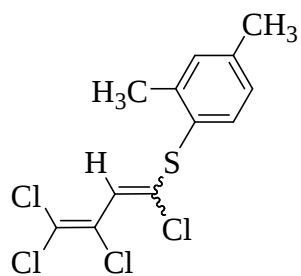
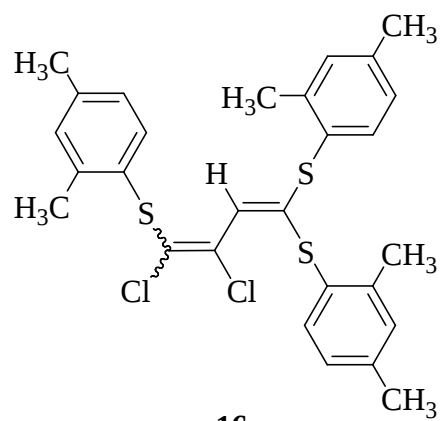
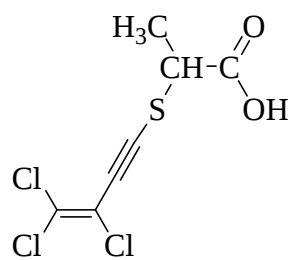
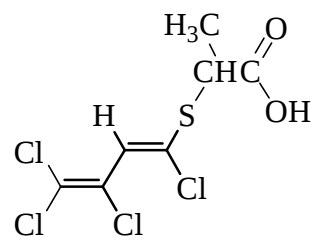
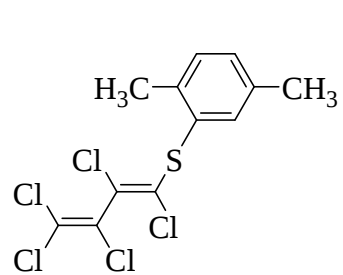
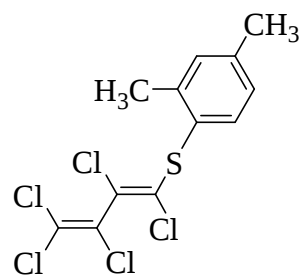
34 bileşiğine brom katılması sonucu elde edilen **36** bileşiğinin FTIR spektrumunda 2036 ve 870 cm^{-1} 'de C=C=C=C absorpsiyon bandının görülmemesi yapıya brom katılmasını açıkça gösterirken ESI(+)-MS analizinde protonlanmış moleküler iyon pikinin m/z $[\text{M}+\text{H}]^+ = 717.2$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{S}_4\text{F}_4$, 716.50 g.mol^{-1}) olarak görülmesi yapıyı doğrulamaktadır. Ayrıca $m/z = 637.2$ (M-Br) değeri yapının brom içerdiğini desteklemektedir.

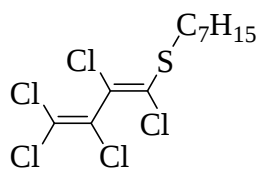
Elde edilen bileşiklerin organik kimya literatürüne katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

5.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN VE SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FORMÜLLERİ

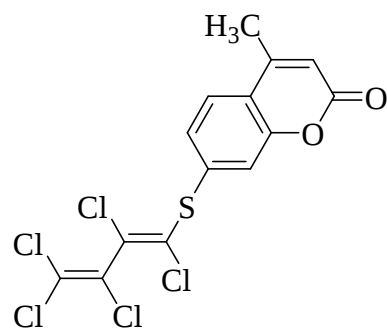


**9****10****11****12****13****14**

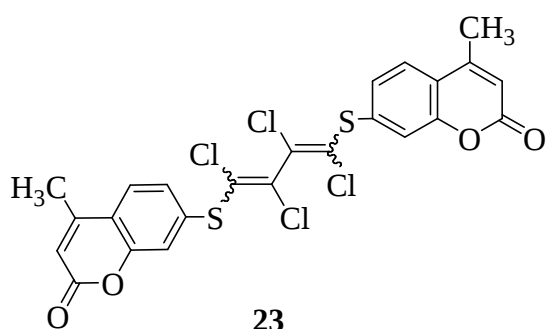
**15****16****17****18****19****20**



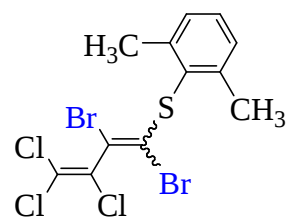
21



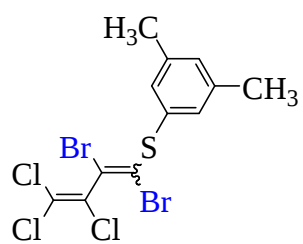
22



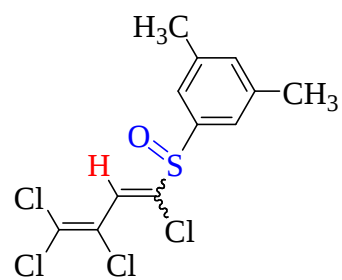
23



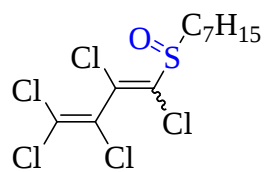
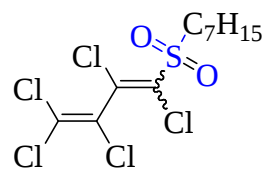
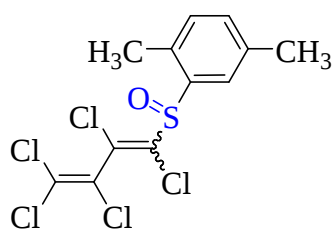
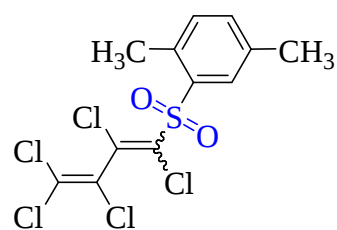
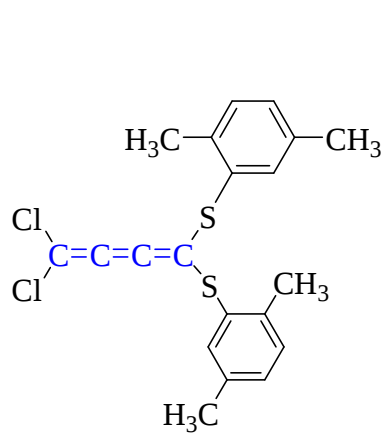
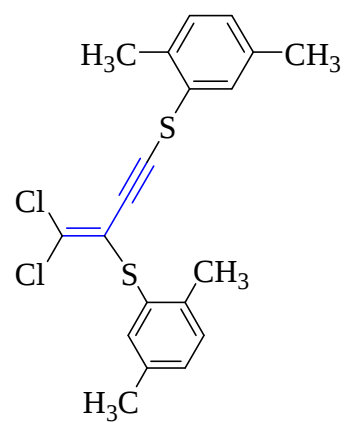
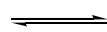
24

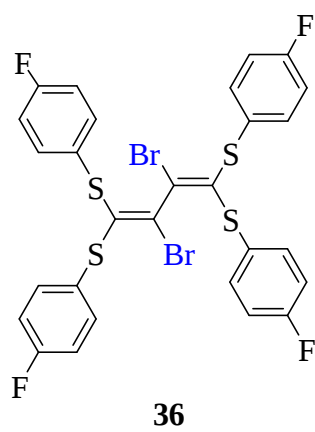
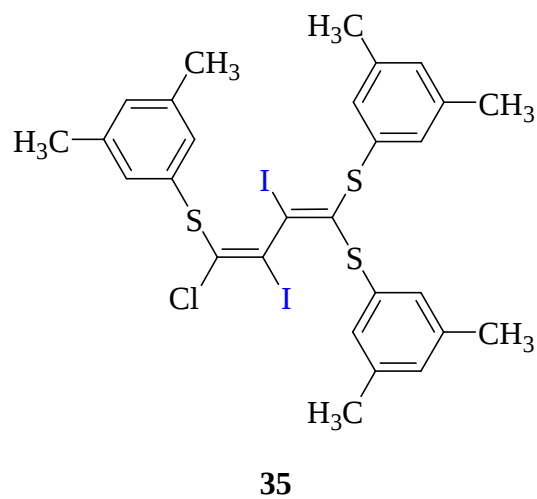
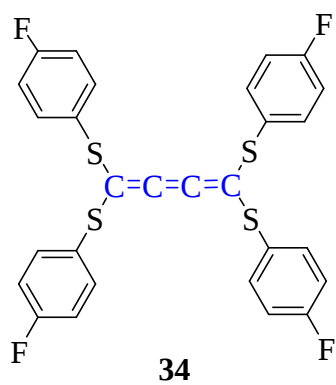
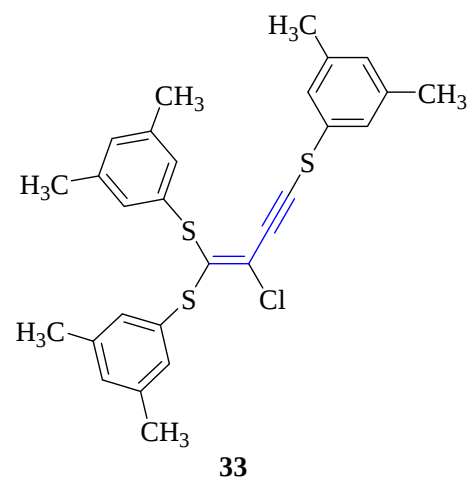
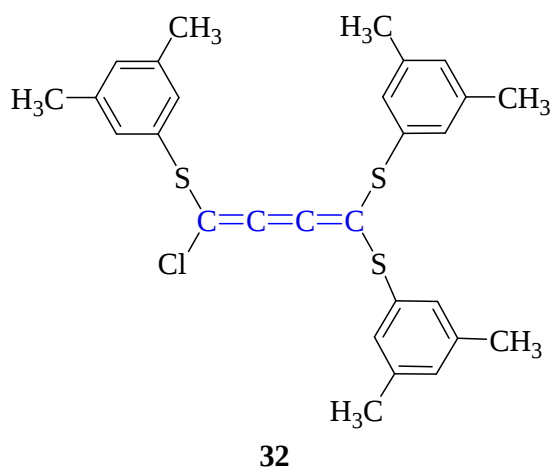


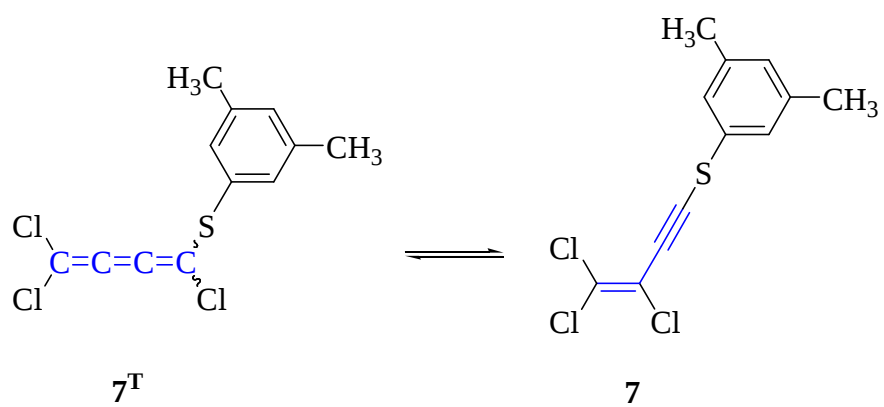
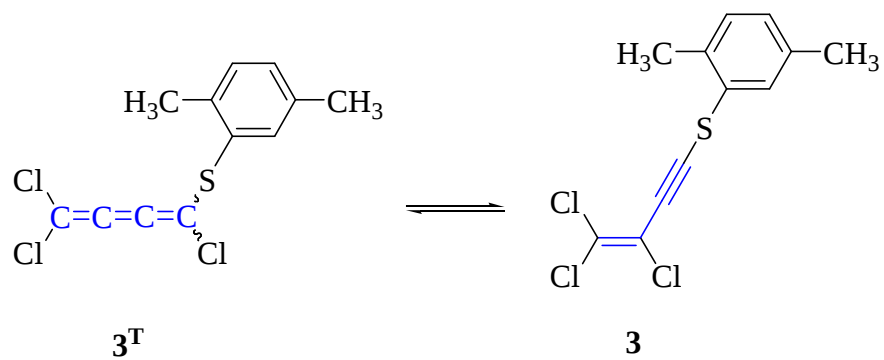
25



26

**27****28****29****30****31a****31b**





6. KAYNAKLAR

1. GOMEZ-BENÍTEZ, V., BALDOVINO-PANTALEÓN, O., HERRERA-ÁLVAREZ, C., TOSCANO, R.A., MORALES-MORALES, D., 2006, High yield thiolation of iodobenzene catalyzed by the phosphinite nickel PCP pincer complex: $[\text{NiCl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(OPPh}_2)_2\}]$, *Tetrahedron Letters*, 47, 5059-5062.
2. MATRAY-DEVOTİ, J., TRİGGLE, D.J. (Danışman Editör), 2006, *Cancer Drugs, Drugs The Straight Facts*, Chelsea House, New York, 0-7910-8554-6.
3. N. SURYAKİRAN, P. PRABHAKAR, T. SRİKANTH REDDY, K. CHİNNİ MAHESH, K. RAJESH AND Y. VENKATESWARLU, 2007, Chemoselective mono halogenation of β -keto-sulfones using potassium halide and hydrogen peroxide; synthesis of halomethyl sulfones and dihalomethyl sulfones, *Tetrahedron Letters*, 48, 877–881.
4. ROBERTS, T.R., HUTSON, D.H., Lee, P.W., NİCHOLLS, P.H., PLİMMER, J.R., 1999, *Metabolic Pathways of Agrochemicals, Part 2: Insecticides and Fungicides*, The Royal Society of Chemistry, ISBN(online): 978-1-84755-137-5 ISBN(print):978-0-85404-499-3.
5. VİCENTE, J., ABAD, J.A., LOPEZ-NİCOLÁS, R.M., 2008, Synthesis of molecular chains: phenylene thioether and sulfoxide oligomers, *Tetrahedron*, 64, 6281-6288.
6. SCHMİDT, A., RAHİMİ, A., GJİKAJ, M., 2009, Sulfanyl-Substituted [3]Cumulenes and Buta-1,3-dienes from a Tetrakis(pyridinium)-Substituted Butadiene, *Synthesis*, 14, 2371-2378.

7. RAPPOPORT, Z., 1997, *The Chemistry of Dienes and Polyenes, Volume 1*, SUBRAMANIAN, L. R., John Wiley & Sons, Ltd., England, 0-471-96512-X
8. İBİŞ, C., GÖKMEN, Z., YILMAZ BOZKURT, N., 2002, N,S-Substituted dienes from mono(arylthio)substituted- and S-, S,S-substituted dienes, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 177, 2907-2914.
9. İBİŞ, C., BAL, T., 2002, Neue thiosubstituierte butadien- und butenin verbindungen aus hexachlorbutenen und thiolen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 178, 431-438.
10. İBİŞ, C., SAYIL, Ç., 1994, Von 1,3-di-H-tetrachlorbutadien und 2H-pentachlorbutadien dargestellte neue thiosubstituierte butadiene, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 86, 55-59.
11. DEMBITSKY, V.M., MAOKA, T., 2007, Allenic and cumulenic lipids, *Progress in Lipid Research*, 46, 328-375.
12. BILDSTEIN, B., SKIBAR, W., SCHWEIGER, M., KOPACKA, H., WURST, K., 2001, In situ synthesis of the first C₇ cumulene (Fc)₂C=C=C=C=C=C=C(Fc)₂ via deprotonation of its conjugateacid [(Fc)₂C₇H(Fc)₂]⁺BF₄⁻ (Fc=ferrocenyl), *Journal of Organometallic Chemistry*, 622, 135–142
13. ROEDIG, A., İBİŞ, C., ZABY, G., 1981, Reactionen von Polychlor-1,3-butadienen und Polychlorbutenen mit Thiolaten, *Chem. Ber.*, 114, 684-698.
14. ROEDIG, A., ZABY, G., 1979, Pentakis(organylthio)-1,3-butadiene aus perchlorbutenin und tetrakis(organylthio)butatrienen oder -buteninen mit thiolen und thiolaten, *Liebigs Ann. Chem.*, 1614-1625.

15. SCHOPFER, U., SCHLAPBACH, A., 2001, A general palladium-catalysed synthesis of aromatic and heteroaromatic thioethers, *Tetrahedron*, 57, 3069-3073.
16. SHE, J., JIANG, Z., WANG, Y., 2009, Simple, efficient and recyclable catalytic system for performing copper-catalyzed C-S coupling of thiols with aryl iodides in PEG and PEG-H₂O, *Tetrahedron Letters*, 50, 593-596.
17. LEE, G.L., VAN ORDEN, H.O., 1965, *General Chemistry Inorganic and Organic*, W.B. Saunders Company, Library of Congress catalog card number 65-12322.
18. KNIGHT, J. (written by) ve SCHLAGER, N. (Edited by), 2002, *Science of Everyday Things: Volume 1 Real-life Chemistry*, Gale Group, U.S.A, 0-7876-5632-1 (vol 1), 0-7876-5631-3 (set)
19. <http://www.chemicool.com/elements/sulfur.html> [Ziyaret Tarihi: 14 Mart 2010]
20. CLAYDAN, J., GREEVES, N., WARREN, S., WOTHERS, P., 2000, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, USA, 0198503466.
21. HANSON J.R., 2001, *Functional Group Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, U.K, ISBN(online): 978-1-84755-093-4 ISBN(print):978-0-85404-627-0.
22. SMITH, M.B., MARCH, J., 2007, *March's Advanced Organic Chemistry*, John Wiley Sons, Inc., USA, ISBN 13: 978-0-471-72091-1, ISBN 10: 0-471-72091-7.
23. <http://www.chem.wvu.edu/pavia/chap10d.ppt#3> [Ziyaret tarihi: 14 Mart 2010].
24. <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/react3.htm#rx10> [Ziyaret tarihi: 14 Mart 2010].

25. <http://www.lasalle.edu/~price/Nucleophilic%20Substitution.pdf> [Ziyaret tarihi: 14 Mart 2010].
26. CAREY, F.A., SUNDBERG, R.J., 2002, *Advanced Organic Chemistry: Part B: Reaction and Synthesis*, Kluwer Academic Publishers, 0-306-46244-3.
27. TOWNSEND, D.M., TEW, K.D., TAPIERO, H., 2003, The importance of glutathione in human disease, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 57, 145-155.
28. HART, H., HART, D.J., CRAİNE, L.E., Türkçe Çeviri (Tahsin Uyar), 2005, *Organik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 975-7477-37-0.
29. QIAN, W., PEI, L., 2006, Efficient and Highly Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides in the Presence of an Ionic Liquid Containin Hypervalent Iodine, *Synlett*, 5, 709-712.
30. BRUCKNER, R., 2002, *Advanced Organic Chemistry Reaction Mechanisms*, Elsevier, 978-0-12-138110-3.
31. HRABALEK, A., MYZNIKOV, L., KUNES, J., VAVROVA, K., KOLDOBSKİĬ, G., 2004, A simple method for the preparation of 5-alkylsulfinyl-1-aryltetrazoles, *Tetrahedron Letters*, 45, 7955–7957.
32. AKIRA KUNUGİ, A., HAYASHI, K., YUMOTO, H., UNO, H., 1999, Electrosynthesis of sulfur-containing organic fluorine compounds from trifluoromethyl-substituted cumulene derivatives using a sacrificial sulfur-graphite electrode, *Electrochimica Acta*, 44, 1999, 2899-2907.
33. CHEN, C., LİU, Y-Z, SHİA, K-S., TSENG, H-Y., 2002, Synthesis and Anticancer Evaluation of Vitamin K3 Analogues, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 12, 2729–2732.
34. TÜZÜN, C., 2005, *Organik Kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 975-7477-19-2.

35. GINGRAS, M, Jean-Manuel Raimundo, J-M., Chabre, Y.M., 2006, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (11), 1686-1712.
36. INSIK IN, I., KIM, S.Y., 2006, Poly(arylene thioether) Synthesis via Nitro-Displacement Reaction, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 44, 2440–2447.
37. ENGLISH, J., CASSIDY, H.G., BAIRD, R.L., *Principles of Organic Chemistry*, 4. Baskı, McGraw-Hill Book Company, U.S.A, 76-137125.
38. RODD, H.E., A.C.G.I., D.I.C., D.S.C., F.R.I.C, 1951, *Chemistry of Carbon Compounds*, Volume 1, Part A, Elsevier Publishing.
39. MIRANDA, E.I., DI´AZ, M.J., ROSADO, I., SODERQUIST, J.A., 1994, Thiols, unsymmetrical sulfides and thioacetals from the new reagent: Triisopropylsilanethiol, *Tetrahedron Letters*, 35 (20), 3221-3224.
40. RANE, A.M., MIRANDA, E.I., SODERQUIST, J., 1994, Potassium triisopropylsilanethiolate: Vinyl and aryl sulfides through Pd-catalyzed cross coupling, *Tetrahedron Lett.*, 35 (20), 3225-3226.
41. Li, C-J, Chan, T-H, 2007, *Comprehensive Organic Reactions in Aqueous Media*, John Wiley & Sons., 978-0-471-76129-7.
42. SYKES, P., 1985, *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, 6. Baskı, Longman Scientific & Technical ve John Wiley & Sons, Inc., New York.
43. PARSONS, A.F., 2003, *Keynotes in Organic Chemistry*, Blackwell Science, U.K, 0-632-05816-1.
44. ARJONA, O., MEDEL, R., ROJAS, J., COSTA, A.M., VILARRASA, J., 2003, Chemoselective protection of thiols versus alcohols and phenols. The Tosvinyl group, *Tetrahedron Letters*, 44, 6369–6373.

45. MESHRAM, H. M., SUDERSHAN REDDY, GONDİ, BİNDU, K. HİMA, YADAV, J.S., 1998, Zinc Promoted Convenient and General Synthesis of Thiol Esters, *Synlett*, 877.
46. MUKAIYAMA, T., SAIGO, K., 1973, A Convenient method for the preparation of vinyl sulfides from carbonyl compounds by using TiCl_4 , *Chemistry Letters*, 479-482.
47. SHAH, S.T.A., KHAN, K.M., HEİNRİCH, A.M., VOELTER, W., 2002, An alternative approach towards the syntheses of thioethers and thioesters using CsF -Celite in acetonitrile, *Tetrahedron Letters*, 43, 8281-8283.
48. YIN, J., PİDGEON, C., 1997, A Simple and Efficient Method for Preparation of Unsymmetrical Sulfides, *Tetrahedron Letters*, 38 (34), 5953-5954.
49. MIGITA, T., SHIMIZU, T., ASAMI, Y., SHIOBARA, J-I., KATO, Y., KOSUGI, M., 1980, The Palladium Catalyzed Nucleophilic Substitution of Aryl Halides by Thiolate Anions, *The Chemical Society of Japan*, 53, 1385-1389.
50. ZARAGOZA, F., 2001, (Cyanomethyl)trimethylphosphonium iodide as reagent for the intermolecular S-alkylation of thiols with alcohols, *Tetrahedron*, 57, 5451-5454.
51. FALCK, J.R., LAİ, J.Y., CHO, S-D., YU, J., 1999, Alkylthioether synthesis via imidazole mediated mitsunobu condensation, *Tetrahedron Letters*, 40, 2903-2906.
52. GOUX, C., LHOSTE, P., SİNOU, D., 1992, Synthesis of allyl aryl sulphides by palladium(0)-mediated alkylation of thiols, *Tetrahedron Letters*, 33, Issue 52, 8099-8102.

53. BULMAN PAGE, P.C, KLAIR, S.S., BROWN, M.P., HARDING, M.M., SMITH, C.S., MAGINN, S.J., MULLEY, S., 1988, Carbon—sulphur bond formation catalysed by bis(diphenylphosphino)-methane complexes of platinum (II), *Tetrahedron Letters*, 29 (35), 4477-4480.
54. TOSTE, F.D., LARONDE, F., STIL, I.W.J, 1995, Thiocyanate as a versatile synthetic unit: Efficient conversion of ArSCN to aryl alkyl sulfides and aryl thioesters, *Tetrahedron Letters*, 36 (17), 2949-2952.
55. KOSUGI, M., OGATA, T., TERADA, M., SANO, H., MIGITA, T., 1985, Palladium-catalyzed reaction of stannyl sulfide with aryl bromide. Preparation of aryl sulfide, *The Chemical Society of Japan*, 58, 3657-3658.
56. CARPITA, A., ROSSI, R., SCAMUZZI, B., 1989, Palladium - catalyzed reactions of trialkylstannyl phenyl sulfides with alkenyl bromides. A new diastereoselective synthesis of (E)-1-alkenyl phenyl sulfides, *Tetrahedron Letters*, 30 (20), 2699-2702.
57. H.J. CRISTAU, B.CHABAUD, R.LABAUDINIERE, H. CHRISTOL, 1986, Synthesis of vinyl selenides or sulfides and ketene selenoacetals or thioacetals by nickel(II) vinylation of sodium benzeneselenolate or benzenethiolate, *The Journal of Organic Chemistry*, 51 (6), 875–878.
58. HERRIOTT, A.W., PICKER, D., 1975, Phase Transfer Catalysis. An Evaluation of Catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 97, 2345-2349.
59. YOU, N-H., SUZUKI,Y., YORIFUJI, D., ANDO, S., UEDA, M., 2008, Synthesis of High Refractive Index Polyimides Derived from 1,6-Bis(p-aminophenylsulfanyl)-3,4,8,9-tetrahydro-2,5,7,10-tetrathiaanthracene and Aromatic Dianhydrides, *Macromolecules* ,41, 6361-6366.

60. FANG, W., CHEN, Y., HE, D., YANG, X., WU, F., 2008, Synthesis and substitution reaction of β -alkoxyvinyl bromodifluoromethyl ketones, *Journal of Fluorine Chemistry*, 129, 1167-1172.
61. POTÎN, D., PARNET, V., TEULON, J-M., CAMBORDE, F., CAUSSADE, F., MEIGNEN, J., PROVOST, D., CLOAREC, A., 2000, Novel 3-(4-piperidinylthio)-1*H*-indoles as potent nonopioid orally active central analgesics, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 10(8), 805-809.
62. POLLARD, M.M., VEDERAS, J.C., 2006, A convenient preparation of thioether functionalized porphyrins, *Tetrahedron*, 62, 11908-11915.
63. FUKUZAWA, S-Î., SHIMÏZU, E., ATSUUMÏ, Y., HAGA, M., OGATA, K., 2009, Copper-catalyzed direct thiolation of benzoxazole with diaryl disulfides and aryl thiols, *Tetrahedron Letters*, 50, 2374-2376.
64. KHODAEI, M.M., ALIZADEH, A., PAKRAVAN, N., 2008, polyfunctional tetrazolic thioethers through electrooxidative/michael-type sequential reactions of 1,2- and 1,4-dihydroxybenzenes with 1-phenyl-5-mercaptotetrazole, *The Journal of Organic Chemistry*, 73, 2527-2532.
65. SHIN, K-J., KOO, K.D., YOO, K.H., KANG, Y.K., PARK, S.W., KIM, D.J., 2001, Synthesis and biological properties of new 1 β -methylcarbapenems containing heteroaromatic thioether moiety, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 11, 2397-2399.
66. BRAGA, A.L., MARTINS, T.L.C., SILVEIRA, C.C., RODRIGUES, O.E.D., 2001, Synthesis of chalcogenoacetylenes, *Tetrahedron*, 57, 3297-3300.
67. KATRITZKY, A.R., ONICIU, D.C., GHIVIRIGA, I., SOTI, F., 1998, Synthesis of dialkyl and functionalized ketones via 1-(benzotriazol-1-yl)alkyl methyl thioethers, *Tetrahedron*, 54, 2110-2115.

68. LIEBESKIND, L.S., SROGL, J., 2002, Heteroaromatic thioether-boronic acid cross-coupling under neutral reaction conditions, *Organic Letters*, 4(6), 979-981.
69. MARTIN, S.E., ROSSI, L.I., 2001, An efficient and selective aerobic oxidation of sulfides to sulfoxides catalyzed by $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-FeBr}_3$, *Tetrahedron Letters*, 42, 7147-7151.
70. SATO, K., HYODO, M., AOKI, M., ZHENG, X-Q., NOYORI, R., 2001, Oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with 30% hydrogen peroxide under organic solvent- and halogen-free conditions, *Tetrahedron* 57, 2469-2476.
71. KIM, S.S., NEHRU, K., KIM, S.S., KIM, D.W., JUNG, H.C., 2002, A Mild and Highly Efficient Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Periodic Acid Catalyzed by FeCl_3 , *Synthesis*, 17, 2484-2486...
72. ALI, M.H., KRIEDELBAUGH, D., WENCEWICZ, T., 2007, Ceric Ammonium Nitrate Catalyzed Oxidation of Sulfides to Sulfoxides, *Synthesis*, 22, 3507-3511.
73. RAMACHANDRAN, P.V., REDDY, G.V., 2008, Preparative-scale one-pot syntheses of hexafluoro-1,3-butadiene, *Journal of Fluorine Chemistry*, 129 (5), 443-446.
74. IUPAC COMPENDIUM OF CHEMICAL TERMINOLOGY, 1997, <http://old.iupac.org/goldbook/D01699.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 21 Mart 2010].
75. T.W. GRAHAM SOLOMONS- CRAIG B. FRYLE, ÇEVİRİ EDITÖRLERİ: GÜROL OKAY- YILMAZ YILDIRIR, Literatür Yayıncılık, İstanbul, ISBN: 975-8431-87-0.

76. ORCHIN, M., MACOMBER, R.S., PINHAS, A.E., 2005, WILSON, R.M., The vocabulary and concepts of organic chemistry, 2. baskı, John Wiley & Sons, Inc, 0-471-68028-1.
77. RAPPOPORT, Z., 2000, *The Chemistry of Dienes and Polyenes, Volume 2*, John Wiley & Sons, Ltd., England, 0-471-72054-2.
78. Pİ, J-H, HUANG, X., 2004, γ -Trimethylsilyl-substituted allylzirconcenes in organic synthesis. Stereoselective synthesis of terminal 1,3-butadienes and functionalized vinylsilanes, *Tetrahedron Letters*, 45, 2215–2218.
79. WONG, K-T., HUNG, Y-Y., 2003, A convenient one-pot synthesis of homoallylic halides and 1,3-butadienes, *Tetrahedron Letters*, 44, 8033–8036.
80. RODRÍGUEZ, J.G., TEJEDOR, J.L., RUMBEROA, A., CANOIRA, L., 2006, Stereospecific synthesis of conjugated (1E,3E)- and (1Z,3Z)-1,4-di(n-N,N-dimethylaminophenyl)-1,3-butadienes from 2-chloro-1-(n-N,N-dimethylaminophenyl)ethenes: fluorescence properties, *Tetrahedron*, 62, 3075–3080.
81. ALONSO, D., CABALLERO, E., MEDARDE, M., TOME, F., 2007, New nitrogenated siloxy butadienes from 1,3-dichloroacetone, *Tetrahedron Letters*, 48, 907–910.
82. PATTENDEN, G., (Editor), 1981, General and Synthetic Methods Volume 4 ISBN (online): 978-1-84755-616-5 ISBN (print): 978-0-85186-854-7.
83. ZHANG, H.J., SONG, Z., WANG, C., BRUNEAU, C., Xİ, Z., 2008, Synthesis of stereo-defined 1,1,4,4-tetrahalo- and 1,1,4,4-mixed-tetrahalo-1,3-butadienes, *Tetrahedron Letters*, 49, 624–627.
84. BURTON, D.J., HANSEN, S.W., MORKEN, P.A., MACNEİL, K.J., DAVİS, C.R., XUE, L., 2008, Coupling routes to hexafluoro-1,3-butadiene, substituted-

- 1,3-fluorine-containing butadienes and fluorinated polyenes, *Journal of Fluorine Chemistry*, 129, 435–442.
85. WANG, S-Y., MAO, W.W., SHE, Z.G., LI, C-R., YANG, D.Q., LIN, Y-C., FU, L-W, 2007, Synthesis and biological evaluation of 12 allenic aromatic ethers, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 17, 2785–2788.
86. TAYLOR, D.R., 1967, The Chemistry of Allenes, *Chemical reviews*, Volume 67, 317-359.
87. SHIMIZU, T., SAKAMAKI, K., KAMIGATA, N., 1997, Preparation and Thermal Reaction of 1,3-Bis(alkylthio)allenes, *Tetrahedron Letters*, 38 (49), 8529-8532.
88. YOSHITAKA ARAKI AND TOSHIRO KONOIKE, 1998, A New Route to Cumulenes by Stannylation-Deoxystannylation of Propargylic Alcohols. Application to Synthesis of Conjugated Enyne[3]cumulene as a Model Compound of Neocarzinostatin Chromophore, *Tetrahedron Letters*, 39 (31), 5549-5552.
89. SATOH, T., HANAKI, N., KUMARACHI, Y., INOUE, Y., HOSOYA, K., SAKAI, K., 2002, A new method for synthesis of allenes, including an optically active form, from aldehydes and alkenyl aryl sulfoxides by sulfoxide-metal Exchange as the key reaction and an application to a total synthesis of male bean weevil sex attractant, *Tetrahedron*, 58, 2533-2549.
90. KOBAYASHI, B.S., NISHI, T., KOYAMA, I., TANIGUCHI, H., 1980, α -Substituent effect of a triple bond on a vinyl cation, *J.C.S.Chem. Comm.*, 103-104.
91. BLOCK, E., TRIES, F., HE, C., GUO, C., THIRUVAZHI, M., TOSCANO, P.J., 2003, Perthio- and perseleno-1,3-butadienes, -but-1-ene-3-yne, and-[3]-

- cumulenes: One-step syntheses from 1,4-dilithio-1,3-butadiyne, *Organic Letters*, 5(8), 1325-1327.
92. KOBAYASHI, S., SHINYA, M., TANIGUCHI, H., 1971, Adsorptive cyclization reaction: dibenzofuranacetylenes from 1,6-bis(o-methoxyaryl)-1,6-diphenyl-2,4-hexadiyne-1,6-diols, *Tetrahedron Letters*, 1, 71-74.
93. ZWEIG, B.A., HOFFMANN, A.K., 1962, Chemistry of dianions. Formation and reactivity of anionic species derived from tetraphenylbutatriene, *The Journal of the American Chemical Society*, 8, 3278-3284.
94. KUNUGI, A., KUWAMURA, K., UNO, H., 1997, Electrosynthesis of sulfur-containing organic compounds from cumulene derivatives using a sacrificial sulfur-graphite electrode, *Electrochimica Acta*, 42 (15), 2399-2406.
95. KUNUGI, A., HAYASHI, K., YUMOTO, H., UNO, H., 1999, Electrosynthesis of sulfur-containing organic fluorine compounds from trifluoromethyl-substituted cumulene derivatives using a sacrificial sulfur-graphite electrode, *Electrochimica Acta*, 44, 2899-2907.
96. HALBES, U., BERTUS, P., PALE, P., 2001, The first direct coupling of 1-trialkylsilyl-1-alkynes with vinyl triflates; a new access to enynes, *Tetrahedron Letters* 42, 8641-8644.
97. ROEDIG, A., ZABY, G., 1980, Reaktionen von poly(organylthio)buteninen und -butatrienen mit electrophilen, 113, 3342-3351.
98. ROEDIG, A., ZABY, G., SCHARF, W., 1977, *Chem. Ber.* 110, 1484.
99. 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.

100. BEYAZİT, N., 2009, *Yeni tiyosübstitüe dienler, buteninler ve butatrienlerin sentezi*, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
101. ROEDİG, A., ZABY, G., 1979, Tetrakis(organylthio)butenine aus perchlorbutenin und tetrakis(organylthio)butatrienen mit thiolaten, *Liebigs Ann. Chem.*, 1606-1613.
102. İBİŞ, C., YILMAZ, N., 2004, The novel macrocyclic and linear-chain thioethers from perchlorobutadiene and dithioles, 179, 2543-2548.
103. İBİŞ, C., GÖKMEN, Z., 2003, The sulphides, sulfoxides, and sulfones of new dienyl groups, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 178, 2297-2305.
104. İBİŞ, C., GÖKSEL, F.S., SAYIL, Ç., 1995, Neue offenkettige oder cyclische thioether mit dien-, tetraen- und hexaenstruktur aus hexachlorbutadien, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 107, 227-233.
105. BRIMO, W.M.DIB., 2005, *Polihalodienlerden ve polihalobutenlerden doymamış gruplu yeni tiyoeterlerin sentezi*, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
106. AYAZ, A., YURTTAGÜL, M., 2008, BESİNLERDEKİ TOKSİK ÖĞELER- I Sağlık Bakanlığı Yayın No: 727, 978-975-590-243-2.
107. NİNG, Y-C., 2005, Structural Identification of Organic Compounds with Spectroscopic Techniques, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 3-527-31240-4.
108. ERDİK, E., OBALI, M., YÜKSEKİŞİK, N., ÖKTEMER, A., PEKEL, T., 2007, *Denel Organik Kimya*, Gazi Kitabevi, Ankara, 975-6009-93-4.

109. ERDİK, E., 2007, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitapevi, Ankara, 975-7373-04-1.
110. İBİŞ, C., GÜRÜN, Ç., 1993, Reaktionen von hexachlorbuten mit dithiolen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 83, 119-123.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında doğdum. İlkokulu Avcılar İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Avcılar 50.Yıl İnsa Lise'sinde tamamladım. 1997 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği eğitimine başladım, 2001 yılında mezun oldum. 2005 yılında Kimya Mühendisliği Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimimi tamamladım. 2004 yılında İstanbul Üniversitesi Organik Kimya Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak göreve başladım. 2005 yılında İstanbul Üniversitesi Organik Kimya Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladım. 2004 yılından beri İ.Ü İleri Analizler Laboratuvarı'nda LC/MS ve GC/MS cihazlarının kullanımında görev almaktayım.