



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



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PERHALONİTROBUTADİENLERDEN S- VE N-, S-SÜBSTİTÜE
TİYOETERLERİN SENTEZİ**

Yasemin ÖZDAMAR

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Serdar Gökşin AYDINLI

Haziran, 2017

İSTANBUL

Bu çalışma 5.07.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

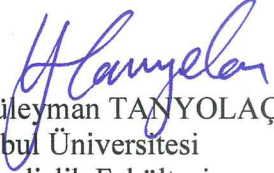
Tez Jürisi



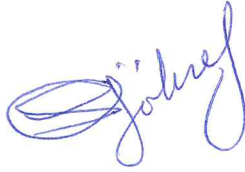
Yrd. Doç. Dr. Serdar Gökşin AYDINLI(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



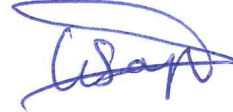
Prof. Dr. Feray AYDOĞANI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



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



Prof. Dr. M. Çiğdem SAYIL
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2016-20351 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım süresince bana yol gösteren, her türlü desteği ve yardımı esirgemeyen çok değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Serdar Gökşin AYDINLI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. Ayşecik ŞAHİN ve Arş. Gör. Dr. Funda ÖZKÖK'e teşekkür ederim. Ayrıca yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her zaman yanımda bulunan, her konuda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, tezimin tamamlanma süresince gösterdikleri sabır ve desteklerden dolayı çok sevgili annem Fatma Özdamar ve babam Hıdır Özdamar'a sonsuz minnettarlığımı sunarım.

Haziran 2017

Yasemin ÖZDAMAR

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ	xii
SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. TİYOLLER.....	4
2.1.1. Tiyollerin Özellikleri.....	4
2.1.2. Tiyollerin Sentezleri.....	5
2.1.3. Tiyollerin Reaksiyonları	6
2.1.4. Tiyollerin Kullanım Alanları	8
2.2. TİYOETERLER	8
2.2.1. Tiyoterlerin Özellikleri.....	8
2.2.2. Tiyoterlerin Sentezleri.....	9
2.2.3. Tiyoterlerin Reaksiyonları.....	10
2.2.4. Tiyoterlerin Kullanım Alanları.....	11
2.3. AMİNLER	12
2.3.1. Aminlerin Özellikleri	12
2.3.2. Aminlerin Sentezleri	13
2.3.3. Aminlerin Reaksiyonları	17
2.3.4. Aminlerin Kullanım Alanları	19
2.4. DİENLER	19
2.4.1. Dienlerin Özellikleri	20
2.4.2. Dienlerin Sentezleri.....	21
2.4.3. Dienlerin Reaksiyonları	22

2.4.4. Dienlerin Kullanım Alanları	23
2.5. BAZI HALOBUTADİENLER, NİTROBUTADİENLER VE HALONİTROBUTADİENLER	24
2.6. DENEMELERDE KULLANILAN BAŞLANGIÇ MADDELERİ HAKKINDA BİLGİLER	35
2.6.1. Trikloroetilen	35
2.6.2. Heksaklorobuten-1	35
2.6.3. 2H-Pentakloro-1,3-butadien.....	36
2.6.4. 2-Nitropentakloro-1,3-butadien	37
2.6.5. 1-Oktan tiyol	38
2.6.6. 4-Metoksi tiyofenol (4-Metoksibenzentiylol)	38
2.6.7. 1-(2-Furoil)piperazin.....	38
2.6.8. 1-(3,4-Diklorofenil)piperazin.....	38
2.6.9. 1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin.....	39
2.6.10. 1-(4-Florobenzil)piperazin	39
2.6.11. 1-(2-Piridil)piperazin	39
2.6.12. 4-Morfolinoanilin.....	40
2.6.13. β -Naftilamin.....	40
3. MALZEME VE YÖNTEM	41
3.1. DENEMELER	41
3.1.1. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-(2-Furoil) piperazin'in Reaksiyonu.....	41
3.1.2. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile 1-(2-Furoil)piperazin'in Reaksiyonu	45
3.1.3. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-(3,4-Diklorofenil) piperazin'in Reaksiyonu.....	48
3.1.4. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile 1-(3,4-Diklorofenil)piperazin Reaksiyonu	52
3.1.5. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-Bis(4-florofenil) piperazin'in Reaksiyonu	55
3.1.6. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile 1-Bis(4-florofenil)piperazin' in Reaksiyonu	58
3.1.7. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-(4-Florobenzil) piperazin' in Reaksiyonu	62
3.1.8. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile 1-(4-Florobenzil)piperazin' in Reaksiyonu	65
3.1.9. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-(2-Piridil) piperazin' in Reaksiyonu.....	69

3.1.10.	2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiy)-1,3-butadien (3) ile 1-(2-Piridil)piperazin' in Reaksiyonu.....	72
3.1.11.	2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 4-Morfolinoanilin' in Reaksiyonu	76
3.1.12.	2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiy)-1,3-butadien (3) ile 4-Morfolinoanilin' in Reaksiyonu	79
3.1.13.	2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile β -Naftilamin' in Reaksiyonu	83
3.1.14.	2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiy)-1,3-butadien (3) ile β -Naftilamin' in Reaksiyonu	86
4.	BULGULAR	89
4.1.	DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER	89
4.2.	BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ.....	89
4.2.1.	1,1,3,3,4,4-Heksakloro-1-buten Eldesi	89
4.2.2.	2H-Pentakloro-1,3-butadien Eldesi.....	90
4.2.3.	2-Nitropentakloro-1,3-butadien (1) Eldesi.....	90
4.2.4.	2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) Eldesi	91
4.2.5.	2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiy)-1,3-butadien (3) Eldesi.....	91
4.3.	GENEL SENTEZ YÖNTEMİ.....	92
4.3.1.	Genel Çalışma Metodu.....	92
4.4.	DENEMELER	92
4.4.1.	Deneme 1 : (4-(3,4,4-Trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dienil)piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon (4).....	92
4.4.2.	Deneme 2 : (4-(3,4,4-Trikloro-2-nitro-1-(4-metoksifeniltiy)buta-1,3-dienil) piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon (5).....	93
4.4.3.	Deneme 3 : 1-(3,4-Diklorofenil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (6)	93
4.4.4.	Deneme 4 : 1-(3,4-Diklorofenil)-4-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (7).....	94
4.4.5.	Deneme 5 : 1-(Bis(4-florofenil)metil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo) buta-1,3-dien-1-il)piperazin (8)	94
4.4.6.	Deneme 6 : 1-(Bis(4-florofenil)metil)-4-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (9).....	95
4.4.7.	Deneme 7 : 1-(4-Florobenzil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (10)	95
4.4.8.	Deneme 8 : 1-(4-Florobenzil)-4-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (11).....	96

4.4.9. Deneme 9 : 1-(Piridin-2-il)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (12).....	96
4.4.10. Deneme 10 : 1-(Piridin-2-il)-4-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (13).....	97
4.4.11. Deneme 11 : 4-Morfolino-N-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)anilin (14).....	97
4.4.12. Deneme 12 : 4-Morfolino-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)anilin (15).....	98
4.4.13. Deneme 13 : N-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)naftalin-2-amin (16).....	98
4.4.14. Deneme 14 : N-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)naftalin-2-amin (17).....	99
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	100
5.1. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN VE SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU HALDE SUNUMU.....	106
KAYNAKLAR.....	112
ÖZGEÇMİŞ.....	118

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1: 4 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).	42
Şekil 3.2: 4 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	43
Şekil 3.3: 4 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	44
Şekil 3.4: 4 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.	44
Şekil 3.5: 5 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).	45
Şekil 3.6: 5 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	46
Şekil 3.7: 5 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	47
Şekil 3.8: 5 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.	48
Şekil 3.9: 6 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).	49
Şekil 3.10: 6 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	50
Şekil 3.11: 6 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	51
Şekil 3.12: 6 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.	51
Şekil 3.13: 7 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).....	52
Şekil 3.14: 7 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	53
Şekil 3.15: 7 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	54
Şekil 3.16: 7 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.	54
Şekil 3.17: 8 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).....	55
Şekil 3.18: 8 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	56
Şekil 3.19: 8 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	57
Şekil 3.20: 8 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.	58
Şekil 3.21: 9 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).....	59
Şekil 3.22: 9 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	60

Şekil 3.23: 9 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	61
Şekil 3.24: 9 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.	61
Şekil 3.25: 10 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).....	62
Şekil 3.26: 10 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	63
Şekil 3.27: 10 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	64
Şekil 3.28: 10 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.	65
Şekil 3.29: 11 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).....	66
Şekil 3.30: 11 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	67
Şekil 3.31: 11 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	68
Şekil 3.32: 11 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.	68
Şekil 3.33: 12 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).....	69
Şekil 3.34: 12 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	70
Şekil 3.35: 12 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	71
Şekil 3.36: 12 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.	72
Şekil 3.37: 13 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).....	73
Şekil 3.38: 13 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	74
Şekil 3.39: 13 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	75
Şekil 3.40: 13 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.	75
Şekil 3.41: 14 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).....	76
Şekil 3.42: 14 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	77
Şekil 3.43: 14 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	78
Şekil 3.44: 14 Bileşiğinin MS [-ESI] Spektrumu.	79
Şekil 3.45: 15 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).....	80
Şekil 3.46: 15 Bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	81
Şekil 3.47: 15 Bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	82
Şekil 3.48: 15 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.	82
Şekil 3.49: 16 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).....	83

Şekil 3.50: 16 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).....	84
Şekil 3.51: 16 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).....	85
Şekil 3.52: 16 Bileşiğinin MS [-ESI] Spektrumu.	85
Şekil 3.53: 17 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).....	86
Şekil 3.54: 17 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).....	87
Şekil 3.55: 17 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).....	88
Şekil 3.56: 17 Bileşiğinin MS [-ESI] Spektrumu.	88



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri	4
Tablo 2.2: Bazı alkollerin fiziksel özellikleri.....	5



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
d_4^{20}	: Bağıl yoğunluk
$^{\circ}\text{C}$: Sıcaklık
n_D^{20}	: Kırılma indisi

Kisaltmalar	Açıklama
CH_2Cl_2	: Metilen klorür (Diklormetan)
CHCl_3	: Kloroform
E.n.	: Erime noktası
EtAc	: Etil asetat
HNO_3	: Nitrik asit
IR	: Infrared
K.n.	: Kaynama noktası
KOH	: Potasyum hidroksit
M	: Molekül ağırlığı
MS	: Kütle Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PET	: Petrol eteri

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PERHALONİTROBUTADİENLERDEN S- VE N-, S-SÜBSTİTÜE TİYOETERLERİN SENTEZİ

Yasemin ÖZDAMAR

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Serdar Gökşin AYDINLI

Perhalonitro-1,3-butadienler, güncel araştırmalarda kullanım alanı geniş, organik sentez ve farmasötik alanda önemli özelliklere sahip, oldukça fonksiyonel heterosiklik bileşiklerin sentezi için önemli başlangıç maddeleridir. Bu çalışmada Trikloretilen'den çıkılarak birkaç aşamada sentezlenen 2-Nitropentakloro-1,3-butadien (1) bileşiği başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında 2-Nitropentakloro-1,3-butadien (1) bileşiği, 1-Oktiltiyol ve 4-Metoksitiyofenol bileşikleriyle doğrudan reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonucunda sırasıyla bilinen 2-Nitro-1,3,4,4-tetrakloro-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ve 2-Nitro-1,3,4,4-tetrakloro-1-(4-metoksifeniltiyol)-1,3-butadien (3) monotiyo-süstitüe perhalonitro-1,3-butadien bileşikleriyle elde edildi. Son olarak sentezlenen (2) ve (3) bileşikleriyle bazı aromatik ve heterosiklik amin bileşikleriyle reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonucunda bilinmeyen yeni N,S-süstitüe perhalonitro-1,3-butadien bileşikleriyle elde edildi. (2) bileşiği sırasıyla 1-(2-Furoil)piperazin, 1-(3,4-Diklorofenil)piperazin, 1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin, 1-(4-Florobenzil)piperazin, 1-(2-Piridil)piperazin, 4-Morfolinoanilin ve β -Naftilamin ve ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonucunda sırasıyla (4-(3,4,4-Trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon (4), 1-(3,4-Diklorofenil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-

1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (**6**), 1-(Bis(4-florofenil)metil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (**8**), 1-(4-Florobenzil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (**10**), 1-(Piridin-2-il)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (**12**), 4-Morfolino-N-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)anilin (**14**) ve N-(3,4,4-Trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)naftalin-2-amin (**16**) bileşikleri sentezlendi. (**3**) bileşiği aynı aminlerle reaksiyona sokulduğunda sırası ile (4-(3,4,4-Trikloro-1-(4-metoksifeniltiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon (**5**), 1-(3,4-Diklorofenil)-4-(3,4,4-trikloro-1-(4-metoksifeniltiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (**7**), 1-(Bis(4-florofenil)metil)-4-(3,4,4-trikloro-1-(4-metoksifeniltiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (**9**), 1-(4-Florobenzil)-4-(3,4,4-trikloro-1-(4-metoksifeniltiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (**11**), 1-(Piridin-2-il)-4-(3,4,4-trikloro-1-(4-metoksifeniltiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (**13**), 4-Morfolino-N-(3,4,4-trikloro-1-(4-metoksifeniltiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)anilin (**15**) ve N-(3,4,4-Trikloro-1-(4-metoksifeniltiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)naftalin-2-amin (**17**) bileşikleri sentezlendi.

Bu çalışmada ondört adet yeni bileşik sentezlenmiştir. Elde edilen bileşikler kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemi ile saflaştırıldı. Bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (IR, MS, ¹H- ve ¹³C-NMR) ile aydınlatıldı.

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası : FYL-2016-20351

Haziran 2017, 135 sayfa.

Anahtar kelimeler: Tiyoeater, Tiyol, Heterosiklik Amin, Nitrodien, 2-Nitropentakloro-1,3-butadien

SUMMARY

M.Sc. THESIS

THE SYNTHESIS OF S- AND N,S-SUBSTITUTED THIOETHERS FROM PERHALONITROBUTADIENES

Yasemin ÖZDAMAR

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Serdar Gökşin AYDINLI

Perhalonitro-1,3-butadienes, are valuable starting materials for the synthesis of highly functionalized heterocycles which became topic of recent investigations due to wide variety of synthetically and pharmacologically important properties. In this work, 2-Nitropentachloro-1,3-butadiene (**1**) compound obtained in several steps from Trichloroethylene was used as a starting material.

Firstly, 2-Nitropentachloro-1,3-butadiene (**1**) compound was directly reacted with 1-Octylthiol and 4-Methoxythiophenol compounds. As a result of the reaction, previously known monothio substituted perhalonitro-1,3-butadiene compounds 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-(octylthio)-1,3-butadiene (**2**) and 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-(4-methoxy phenylthio)-1,3-butadiene (**3**) were obtained respectively. After that, compounds (**2**) and (**3**) were reacted with some aromatic and heterocyclic amine compounds. As a result of the reaction, new and previously unknown N,S-substituted perhalonitro-1,3-butadiene compounds were obtained. Compound (**2**) was reacted with 1-2(Furoyl)piperazine, 1-(3,4-Dichlorophenyl)piperazine, 1-Bis(4-fluorophenyl)methyl piperazine, 1-(4-Fluorobenzyl)piperazine, 1-(2-Pyridyl)piperazine, 4-Morpholinoaniline and β -Naphthylamine, respectively. As a result of the reaction, (4-(3,4,4-trichloro-2-nitro-1-(octylthio)buta-1,3-dien-1-yl)piperazin-1-yl)(furan-2-yl)methanone (**4**), 1-(3,4-

Dichlorophenyl)-4-(3,4,4-trichloro-2-nitro-1-(octylthio)buta-1,3-dien-1-yl)piperazine (6), 1-(Bis(4-fluorophenyl)methyl)-4-(3,4,4-trichloro-2-nitro-1-(octylthio)buta-1,3-dien-1-yl)piperazine (8), 1-(4-Fluorobenzyl)-4-(3,4,4-trichloro-2-nitro-1-(octylthio)buta-1,3-dien-1-yl)piperazine (10), N-(3,4,4-Trichloro-2-nitro-1-(octylthio)buta-1,3-dien-1-yl)naphthalen-2-amine (12), 4-Morpholino-N-(3,4,4-trichloro-2-nitro-1-(octylthio)buta-1,3-dien-1-yl)aniline (14) 1-(Pyridin-2-yl)-4-(3,4,4-trichloro-2-nitro-1-(octylthio)buta-1,3-dien-1-yl)piperazine (16) compounds were synthesized, respectively. In the same way, compound (3) was reacted with the same amines. As a result of the reaction, (4-(3,4,4-trichloro-1-(4-methoxyphenylthio)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)piperazin-1-yl)(furan-2-yl)methanone (5), 1-(3,4-Dichlorophenyl)-4-(3,4,4-trichloro-1-(4-methoxyphenylthio)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)piperazine (7), 1-(Bis(4-fluorophenyl)methyl)-4-(3,4,4-trichloro-1-(4-methoxyphenylthio)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)piperazine (9), 1-(4-Fluorobenzyl)-4-(3,4,4-trichloro-1-(4-methoxyphenylthio)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)piperazine (11), 1-(Pyridin-2-yl)-4-(3,4,4-trichloro-1-(4-methoxyphenylthio)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)piperazine (13), 4-Morpholino-N-(3,4,4-trichloro-2-nitro-1-(4-methoxyphenylthio)buta-1,3-dien-1-yl)aniline (15), N-(3,4,4-Trichloro-1-(4-methoxyphenylthio)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)naphthalen-2-amine (17), compounds were synthesized, respectively.

The new fourteen compounds were synthesized. The obtained compounds were purified by column chromatography or crystallization. The structures of the compounds were elucidated by spectroscopic methods (IR, MS, ^1H - ve ^{13}C -NMR).

This work was supported by Scientific Research Projects Coordination Unit of Istanbul University. Project number : FYL-2016-20351

June 2017, 135 pages.

Keywords: Thioether, Thiol, Heterocyclic Amine, Nitrodiene, 2-Nitropentachloro-1,3-butadiene

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında doymamış yapılarda, reaktif bileşikler olan perhalonitro-1,3-butadien bileşiklerinin, bazı tiyol, aromatik ve heterosiklik amin bileşikleri ile reaksiyonları incelenerek, tiyoeter yapılı yeni N,S-sübstitüe perhalonitro-1,3-butadien türevleri sentezlenmiştir. Perhalonitro-1,3-butadienler organik sentezlerde fonksiyonel yeni heterosiklik bileşiklerin eldesinde önemli başlangıç ve ara maddeleridir.

1876 yılında ilk halojenli butadien olan Heksakloro-1,3-butadien sentezlenmiş olup özellikle 1930'lu yıllarda halojenli butadienlerin kullanım alanları artmıştır. Diklor-1,3-butadien'in kolayca polimerleşmesiyle konu hakkında sistematik araştırma yöntemleri de gelişmeye başladı. Isı, ışık ve kimyasal bozunmaya karşı dayanıklı polimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında klor-flor içerikli butadien bileşikleri monomer olarak kullanılmaktadır [1,2]. Flor, klor, brom ve iyot atomu içeren halojenli dienlerin çok çeşitli kullanım alanları mevcuttur. İyi dielektrik özelliklerine sahip olup yalıtkan, soğutma ve ısı transfer ajanları, aerosol, kaydırıcı, yüzdürücü ajan olarak kullanıldıkları gibi biyolojik aktiviteli algisit, bakterisit, fungusit, insektisit, herbisit ve nematosit özellikler de gösterirler. [3-5]. Bu bileşikler antitümör özelliğinden yararlanılarak kanser tedavisinde de kullanılmışlardır [6]. Bu tez çalışmasında Morfolin, Piperazin türevleri gibi bazı heterosiklik amin bileşikleri de kullanılmıştır. Bu doymuş yapılı heterosiklik amin bileşiklerinden Piperazin bileşikleri tıbbi olarak şizofreni, depresyon, panik atak tedavisinde kullanılan bazı nörolojik tedavi ilaçlarının yapısında da kullanım alanı bulunmaktadır [7]. Morfolin, antimikrobik, antidiyabetik ve antikanser ilaçlarının yapısında bulunmaktadır [8]. Bu bileşikler, ayrıca gen transfer uygulamaları, spazm çözücü ve antimikrobik olarak da büyük önem taşırlar. [9-14].

Nitro bileşiklerinin sentez ve özellikleriyle ilgili olarak bilimsel makale, monograf ve tarama yazılarından, kimyada özellikle son otuz senede bu konu hakkında önemli gelişmeler olduğu anlaşılmaktadır. Bunlardan nitro alkenler ve alkadienlerin bazı özellikleri çok dikkat çekmektedir. Örneğin, Azot ve Oksijen atomu içeren heterosiklik bileşiklerin sentezinde çok elverişlidirler. Nitrodienlerin iki ana sentez yöntemi vardır.

Bunlardan birincisinde Butadien ya da türevlerinin farklı nitrolama reaktifleriyle nitrolanması yöntemi uygulanır. İkinci yöntemde ise bu bileşikler farklı moleküllerin (Hidrojen Halojenür, Asetik asit vb.) eliminasyonu ile daha kompleks yapıları alifatik nitrobileşiklerinden sentezlenir. Bu tez çalışmasında başlangıç maddesi olarak “2-Nitropentakloro-1,3-butadien” bileşiği kullanılmıştır. Bu bileşik seçici, ılımlı, hızlı ve güvenilir reaksiyonlara yatkınlığı nedeniyle “Click kimyası” diye adlandırılan bir yöntemle biyoaktif kompleks organik yapıların sentezinde çok kullanılmaktadır. Elektronik yapısına bağlı olarak, nitrovinil grubunun yanında bulunan $-C=C-$ bağı, nitro grubunun negatif indüktif etkisi ile oluşan LUMO konumundan dolayı moleküle yüksek bir kimyasal reaktivite kazandırır. Bu da molekülün yer seçici (regioselektif) olarak nükleofillere olan ilgisini arttırmaktadır [2].

Son karbon atomuna bağlı (terminal) nitro grubu ihtiva eden perhalonitro-1,3-butadienler ve ikinci karbon atomuna bağlı nitro grubu (internal) ihtiva eden perhalonitro-1,3-butadienlerin çeşitli reaksiyonları vardır [15-26]. Ayrıca n-Oktiltiyol, n-Dekantiyol, vb. gibi alifatik tiyoller ve Benziltiyol, Sikloheksan tiyol vb. gibi çoğu aromatik ve heterosiklik yapıları tiyollerin “2-Nitropentakloro-1,3-butadien” ile reaksiyonlarından çeşitli monotiyosüstitüe perhalonitro-1,3-butadien bileşiklerinin sentezlendikleri de bilinmektedir [27-32]. Perhalonitro-1,3-butadienlerin özellikle halojen türevleri elektrofil olarak çok kullanılırlar. Moleküldeki nitrovinil grubunun klorürü ile RS-grubunun süstitüsüyonu sonucunda nitrodien molekülünün aktivitesinde azalma gözlenir. N- ve S-nükleofillerinin bağlı olduğu grupların indüktif ve sterik etkilerinden dolayı, monotiyosüstitüe perhalo-1,3-nitrodien bileşikleri normal şartlarda bazı aminlerle yavaş bazı aminlerle ise hızlı ve şiddetli reaksiyona girerler. Bu nedenle bu reaksiyonlar Dietil eter, Etil alkol ve Diklorometan gibi çözücülerde ılımlı şartlar altında yapılmaktadır. Sentezlerde Flor atomundan farklı olarak Klor ve Brom atomu içeren dien yapıları daha çok kullanılmaktadır. Reaksiyonlarda perhalonitro-1,3-butadienler, Nükleofilik Vinilik süstitüsyon mekanizmasına (S_NV_{in}) daha yatkınlık gösterirler. [33-35]. Monotiyo-, bistiyo-, tristiyo-, tetrakistiyo- ve pentakistiyosüstitüe perhalonitro-1,3-butadien bileşikleri ve S-, S,S-, N,S-, N,N-, N,O-, O,S-süstitüe perhalonitro-1,3-butadien bileşikleri, nitro enaminler, iminler, amidler, hidrazinler ve heterosiklik yapıları çeşitli bileşiklerin sentezleri literatürde bulunmaktadır [3,9,15,17,19,36,37]. Kristal yapılarıyla ilgili olarak literatürde dikkat çeken bazı X-ışını tek kristal yapı analizleri, N,S-süstitüe

nitrodien bileşiklerinin planar (düz) yapılmayan sis-yapılı (cisoid) E- izomerleri olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bileşiklerde elektronegatif nitro grubunun ve diğersübstitüe grupların dien konjügasyonunu engellediğı göze çarpmaktadır. Morfolin ve Piperazin halkalarının konformasyonları sandalye formundadır [38-45].

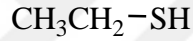
Bu tez çalışmasında ürünlerin sentezleri birkaç adımda gerçekleştirildi. Triklor etilenden çıkılarak sırasıyla 1,1,3,3,4,4-Heksakloro-1-buten, 2H-Pentakloro-1,3-butadien ve “2-Nitropentakloro-1,3-butadien” bileşikleri elde edildi. Esas başlangıç maddesi olan “2-Nitropentakloro-1,3-butadien” in alifatik ve aromatik bir tiyol ile reaksiyonuyla da “Monotiyosübstitüe perhalonitro-1,3-butadien” bileşikleri elde edildi. Daha sonra monotiyosübstitüe perhalonitro-1,3-butadien bileşiklerinin Piperazin ve Morfolin türevleri, 2-Naftil amin gibi aromatik ve heterosiklik primer ve sekonder aminlerle reaksiyonundan da tiyoeter yapılmı “N,S-Sübstitüe perhalonitro-1,3-butadien” bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bileşikler kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemi ile saflaştırıldı. Bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (IR, MS, ¹H- ve ¹³C-NMR) ile aydınlatıldı. Sentezlenen yeni bileşiklerin organik kimya literatürüne katkısı olacağını düşünmekteyiz.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.TİYOLLER

Tiyollerin diğ er bir adı da merkaptanlardır. Tiyoller alkollerin benzerleri olup, tiyoalkoller, tiyoller veya alkantiyol olarak da adlandırılırlar [46]. Tiyoller R-SH formülüyle gösterilirler. R grubu aromatik ise Ar-SH olarak ifade edilir.

Tiyoller adlandırılırken alkan isminin sonuna "tiyol" eki getirilerek veya alkil merkaptan şeklinde adlandırılırlar. Birden fazla -SH grubu varsa ditiyol, tritiyol şeklinde adlandırılırlar.



Etilmerkaptan
Etantiyol



Propilmerkaptan
Propantiyol

2.1.1. Tiyollerin Özellikleri

Tiyoller hoş olmayan kokulara sahip bileşiklerdir. Molekül ağırlığı düşük tiyoller ağır kokuludur. Molekül ağırlığı arttıkça tiyollerin rahatsız edici kokusu azalır. Tiyol molekülleri kendi aralarında ve su molekülleri ile hidrojen bağı yapamazlar. Bu nedenle kaynama noktaları alkollerden düşüktür ve suda çözünmezler.

Bazı tiyollerin ve alkollerin fiziksel özellikleri aşağıdaki gibidir.

Tablo 2.1: Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri

IUPAC adı	Formülü	En(°C)	Kn(°C)
Metantiyol	CH ₃ SH	-123	6.0
Etantiyol	CH ₃ CH ₂ SH	-147	34.7
1-Propantiyol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	-113	67.5
2-Propantiyol	CH ₃ CH(SH)CH ₃	-131	52.9
1-Butantiyol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SH	-116	98.0
2-Butantiyol	CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₃	-165	84.5

Tablo 2.2: Bazı alkollerin fiziksel özellikleri

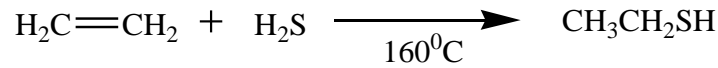
IUPAC adı	Formülü	En(°C)	Kn(°C)
Metanol	CH ₃ OH	-97	64.7
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	-117	78.3
Propil alkol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-126	97.2
İzopropil alkol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	-88	82.3
Bütil alkol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-90	117.7
sek-Butil alkol	CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃	-114	99.5

Bu tablolarda görüldüğü gibi tiyoller ve alkoller arasındaki kaynama noktası farkı molekül ağırlığı arttıkça azalır [47].

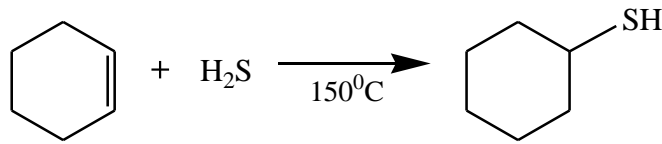
Tiyollerin S-H bağ enerjisi (81 kJ/mol) alkollerin O-H bağ enerjisinden (110 kJ/mol) daha düşüktür. Bu nedenle tiyoller alkollerden daha kuvvetli asittirler.

2.1.2. Tiyollerin Sentezleri

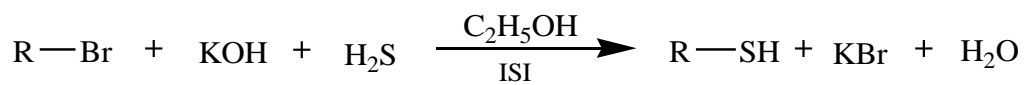
Eten ile Hidrojen sülfür (H₂S) bileşikler 160°C'ye ısıtıldığında Etantiyol meydana gelir. Bu reaksiyonun Markovnikov kuralına uyduğu gözlenmiştir [46].



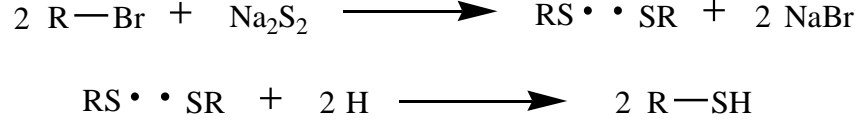
Sikloheksan ile Hidrojen sülfürün (H₂S) 150°C'ye ısıtılması ile Sikloheksil merkaptan elde edilmektedir.



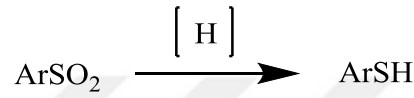
Alkil bromür, Potasyum hidroksit (KOH) ve Hidrojen sülfür (H₂S) fazlası kullanılarak tiyoller elde edilebilir [47].



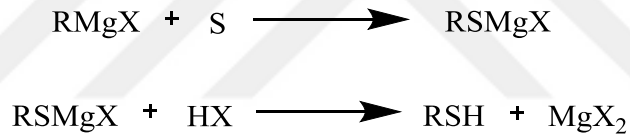
Alkil bromür ile Sodyum disülfürün radikalik reaksiyonundan alkil disülfürler meydana gelir. Alkil disülfürlerin hidrojen ile reaksiyonu ile tiyoller elde edilmektedir [46].



Sülfonil klorürün indirgenmesi ile aromatik tiyoller elde edilebilir. İndirgenme reaktifi olarak Zn-HCl, LiAlH₄ veya benzeri reaktifler kullanılır.

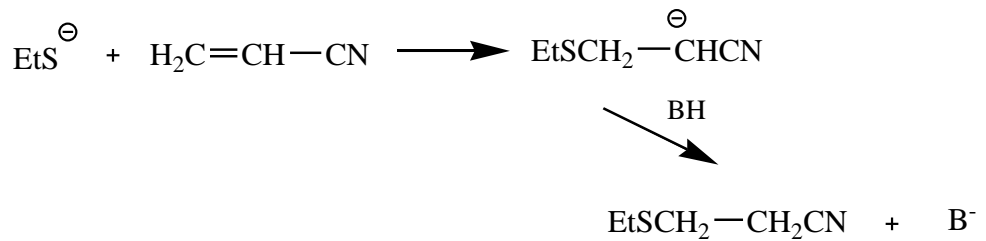


Grignard reaksiyonunda kükürt ve hidrojen halojenür kullanılarak tiyoller elde edilebilir. Reaksiyon iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada Grignard reaktifi ile kükürt reaksiyona girer. İkinci aşamada ise oluşan ürün ile hidrojen halojenürden tiyoller elde edilir.

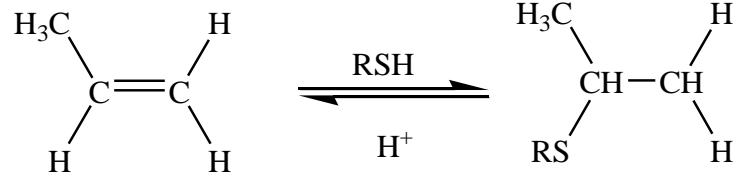


2.1.3. Tiyollerin Reaksiyonları

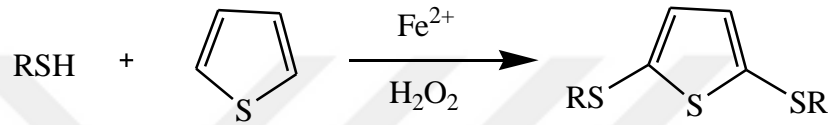
Elektron eksikliği olan alkenler, bazik ortamda tiyoller ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyon anti-Markovkinov kuralına göre gerçekleşir.



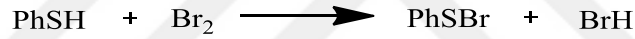
Asidik ortamda alkenlerle tiyoller kolayca elektrofilik katılma reaksiyonu verirler. Reaksiyon iki basamakta gerçekleşir. İlk basamakta hidrojen atomu koparılır. İkinci basamakta tiyol ile katılma reaksiyonu gerçekleşir. Markovnikov kuralına göre bu reaksiyon gerçekleşir.



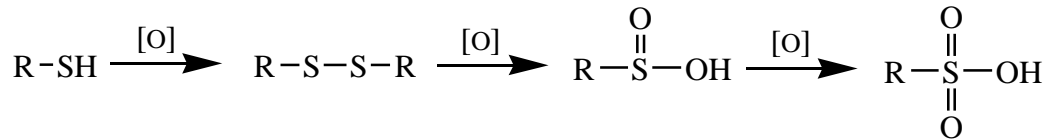
Tiyoller, aromatik bileşikler ile radikalik katılma reaksiyonları verir. Bu reaksiyonlar aromatik sistemin enerji bütünlüğünün bozulma zorluğundan dolayı kolay gerçekleşmez. Demir (II) (Fe^{2+}) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) reaktifleri ile alifatik tiyoller ile tiyofen bileşikleri katılma reaksiyonu verirler.



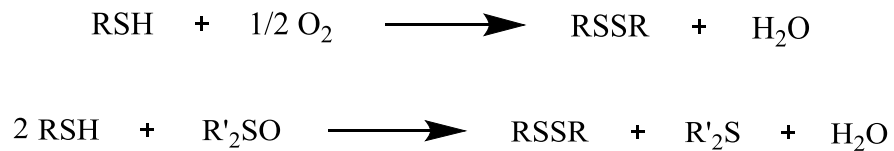
Tiyoller ve halojenlerin kullanıldığı reaksiyonlarda sülfenil halojenürler elde edilebilir [46].



Tiyoller yükseltgenerek disülfürleri meydana getirirler. Yükseltgenmeye devam ederek tiyosülfirik asit ve sonrasında sülfonik asit meydana gelir.



Tiyollerin hava ile yükseltgenmesi sonucunda disülfürler meydana gelir. Tiyoller sülfoksitlerle ısıtıldıklarında da disülfürlere yükseltgenirler.

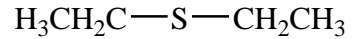
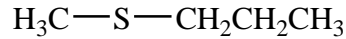


2.1.4. Tiyollerin Kullanım Alanları

Tiyoller, organik sentezlerde yeni bileşiklerin sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılmaktadır. Tiyollerden yara tedavisinde dezenfektan olarak faydalanılmaktadır. Tiyollerin ağır kokuları bazen faydalıdır. Örneğin; doğal gaz kaçaklarını anlayabilmek için eser miktarlarda ter-Butiltiyol $[(CH_3)_3CSH]$ veya etantiyol bileşikleri kullanılmaktadır [48,49]. Metil ve Etil merkaptan aydınlatma gazlarında [46], aromatik yapılu tiyoller eczacılıkta, kimyasal ve pigment olarak elektronik endüstrisinde, boya üretiminde ara ürün olarak geniş kullanım alanı bulmaktadır. Plastik endüstrisinde monomer ve modifiyer olarak aromatik ditiyoller kullanılmaktadır. Laurilmerkaptan, insektisit (böcek öldürücü) ve fungusit (mantar öldürücü) özelliği ile zararlı böceklerle mücadele amacıyla kullanılmaktadır [50].

2.2. TİYOETERLER

Tiyoeterler, sülfid veya sülfür olarak adlandırılabilirler. Tiyoller ile alkoller arasındaki ilişkiye benzer olarak, tiyoeterler de (RSR') eterlere (ROR') benzer yapıdadır [8]. Tiyoeterler iki şekilde adlandırılabilir. Alkil grupları ayrı ayrı belirtilir ve sonuna sülfür, sülfid veya tiyoeter sözcüğü eklenir. Diğer şekilde büyük alkil grubu ana yapı olarak seçilir ve önüne küçük alkil grubunun ismi ve "merkapt" öneki yazılır. Sistemik isimlendirmede ise "tiyo" öneki kullanılır. Örneğin;



Metilpropilsülfür
Metilpropilsülfid
Metilpropiltiyoeter
Metilmerkaptopropan
Metiltiyopropan

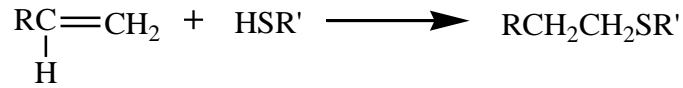
Dietilsülfür
Dietilsülfid
Dietiltiyoeter

2.2.1. Tiyoeterlerin Özellikleri

Tiyollerin aksine tiyoeterler çok saf olduklarında kokusuzdurlar. Fakat düşük molekül ağırlığına sahip olan tiyoeterler ağır kokuludur. Örneğin; Allium bitkisinin türleri olan soğan ve sarımsağın ağır kokusu, içerdikleri organosülfür bileşiklerinden kaynaklanmaktadır [51]. Tiyoeterler, suda ve bazda çözünmezler. Organik çözücülerde çözünürler. Eterler gibi zayıf bazlardır. Saf sülfürik asitte çözünerek sülfonyum tuzlarını oluştururlar. Tiyoeterler, eterlerden daha kolay reaksiyonlara girer.

2.2.2. Tiyoterlerin Sentezleri

Tiyoller ile doymamış bileşiklerin direkt katılma reaksiyonu sonucunda tiyoterler elde edilir.



Tiyollerin Sodyum hidroksit (NaOH) ile reaksiyonu sonrasında, alkil halojenürlerle reaksiyonu ile tiyoterler elde edilebilir.



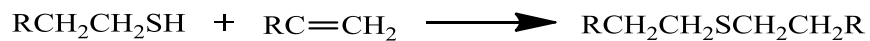
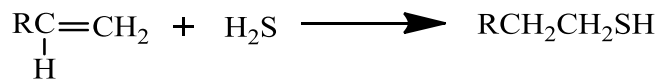
Tiyollerin asit katalizli reaksiyonlarında alkoller kullanılmıştır. Alkollerdeki hidroksil gruplarının kolaylıkla yerdeğiştirmesi sonunda tiyoter bileşikleri elde edilmektedir [46].



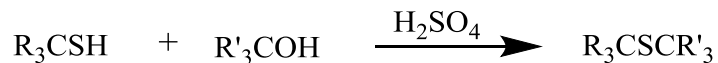
Aromatik tiyoller aromatik yapılı alkenlere katılarak tiyoter bileşikleri elde edilebilir [46].



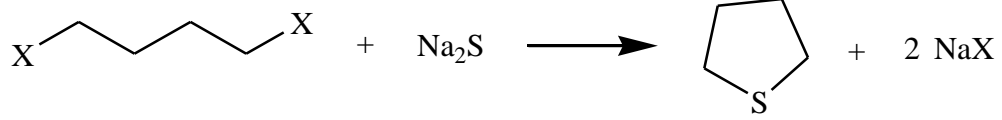
Alkenlere H₂S etkisi ile de tiyoterler elde edilebilir. Tiyoller elde edildikten sonra tiyollerin doymamış bileşiklerle reaksiyonu tiyoterleri verir.



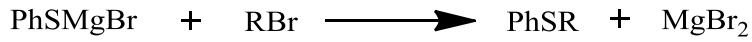
Tersiyer alkil tiyoller ile tersiyer alkoller derişik sülfürik asit çözeltisi ile reaksiyona girerek simetrik ve simetrik olmayan tiyoterleri meydana getirirler.



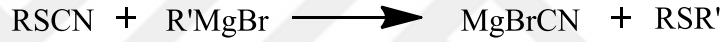
Dihalojenür yapılu alkanlar ve sodyum sülfür ile beş veya altı karbonlu siklik tiyoeter bileşikleri elde edilebilir.



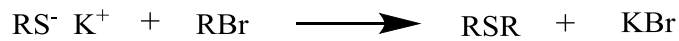
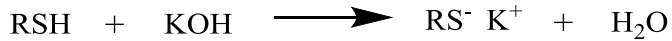
Grignard reaktifleri, kükürt ve alkil halojenürlerden tiyoeterler elde edilebilir.



Grignard reaktiflerinin, alkil tiyosiyanat ve disülfür bileşikleri ile reaksiyonundan tiyoeterler meydana gelir.



Tiyoller ile Potasyum hidroksidin reaksiyonundan tiyolatlar oluşur. Bu tuz yapıları alkil bromürler ile reaksiyona sokularak tiyoeterler elde edilebilir [47].

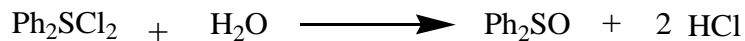
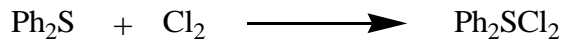


2.2.3. Tiyoterlerin Reaksiyonları

Tersinir bir reaksiyonla alkil sülfidler Klor ve Brom ile katılma reaksiyonu verirler [46].



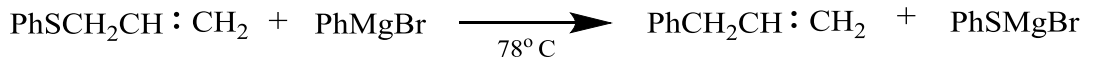
Alkil sülfidler kolayca halojenlenir. Aril sülfidler halojenlenmesi daha zordur. Aril sülfidler halojenleri suyla kolayca hidroliz olur ve HCl çıkışı gözlenir.



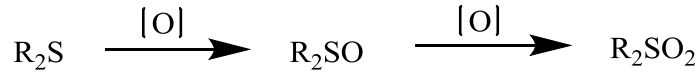
Alkil sülfürler, kuru eter içerisinde sodyum ile kolay etkileşmez. Fakat sıvı Amonyak ilavesi ile daha kolay parçalanabilir.



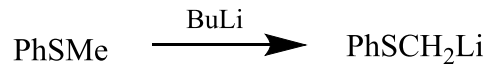
Alkil sülfidler, Grignard reaktiflerine karşı kararlıdır ve hazırlanmalarında çözücü olarak kullanılabilirler. Fenil alil sülfür ile Fenil magnezyum bromürün reaksiyonu ancak 78°C ye ısıtıldığında gerçekleşir.



Alkil sülfidler iki aşamada oksitlenebilirler. İlk oksitlenme basamağında sülfoksit elde edilir. Sülfoksitin yükseltgenmesi ile sülfon bileşiği elde edilir [46]. Oksitlenme için birçok reaktif kullanılabilir. Kullanılan reaktifler farklı aşamalarda önem taşır. Örneğin; Nitrik asit (HNO₃) oksitlenme için kullanıldığında genellikle ilk aşamayı etkiler ve sülfoksit oluşum basamağında reaksiyon durur. Fakat dumanlı Nitrik asit (gaz) kullanıldığında sülfona kadar oksitlenme gerçekleşir. Potasyum permanganat (KMnO₄) kullanıldığında sülfürü veya sülfoksiti sülfona kadar oksitler.



Metilfenil sülfidin metil grubuna Butil lityum ile Lityum bağlanabilir.



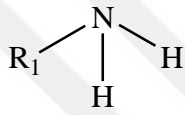
2.2.4. Tiyoeterlerin Kullanım Alanları

Tiyoeter veya sülfür bileşikleri endüstride değişik alanlarda kullanılmaktadır. Birçok aromatik sülfür bileşiği antibakteriyel ve dezenfektan olarak etkinlik göstermektedir. Tiyoeter bileşikleri ya da karışımları insektisid, fungusid ve fumigant olarak da kullanılmaktadırlar. Sülfür bileşikleri vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak, sabun ve kremlerde katkı maddesi olarak, tekstil terbiyesinde ve kauçuk benzeri polimerlerin veya reçinelerin yapısında kullanılmaktadır. Bazı tiyoeter bileşiklerinin tüberküloz, basillus ve pnömokok bakterilerine karşı aktivite gösterdiği bilinmektedir. Alil sülfürlerin antiseptik

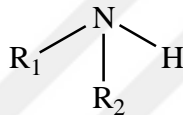
özellikleri ile tüberküloz lezyonlarında kullanıldığı ve etkili olduğu görülmüştür. Deri ve enfeksiyon hastalıklarında çeşitli tiyoller tedavi amaçlı kullanılmaktadır. Ağrı kesici özellikleri nedeniyle merkaptamino asitler ve türevleri tıp alanında kullanılmaktadır [52].

2.3. AMİNLER

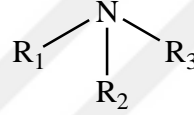
Aminler, amonyak (NH_3) türevi bileşiklerdir. Amonyak bileşiğindeki hidrojen atomlarından birinin veya daha fazlasının alkil (R) veya aril (Ar) grupları ile yer değiştirmesi ile primer amin (R-NH_2), sekonder amin ($\text{R}_2\text{-NH}$), tersiyer amin ($\text{R}_3\text{-N}$) ve aril amin (Ar-NH_2) bileşikleri oluşturulur.



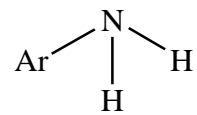
Primer Amin



Sekonder Amin

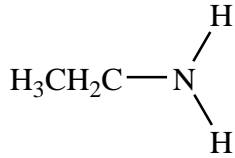


Tersiyer Amin

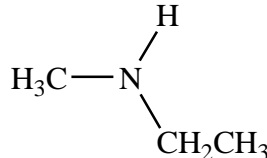


Aril Amin

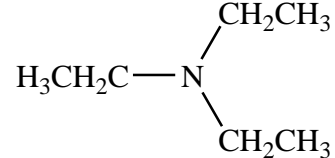
Aminler üç farklı şekilde adlandırılırlar. (1) Genel isimleriyle, (2) amin, diamin gibi sonekiyle, (3) amino önekiyle alkan adlarına eklenerek adlandırılırlar. Örneğin;



Etilamin
Etanamin
Aminoetan



Etilmetilamin
N-Metiletanamin



Trietilamin

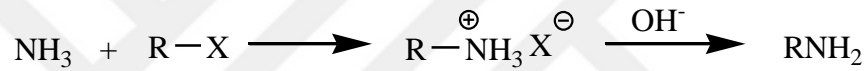
2.3.1. Aminlerin Özellikleri

Aminler bazik bileşiklerdir. Düşük karbonlu aminler ($\text{C}_1\text{-C}_2$) gaz halinde bulunurlar ve suda çözünebilirler. Orta karbonlu aminler ($\text{C}_3\text{-C}_{11}$) sıvı halde bulunurlar ve daha büyük molekülü aminler ise katı halde bulunurlar. Karbon sayısı arttıkça suda çözünürlükleri azalır. Fakat aminlerin hepsi alkol, kloroform, eter gibi organik çözücülerde çözünürler. Bunlara ‘amonyum tuzları’ denir. Primer ve sekonder aminler kendi aralarında ve su molekülü ile hidrojen bağı oluşturabilirler. Tersiyer aminler kendi aralarında hidrojen bağı yapamaz fakat su molekülü ile hidrojen bağı yapabilirler. Aminlerin kaynama

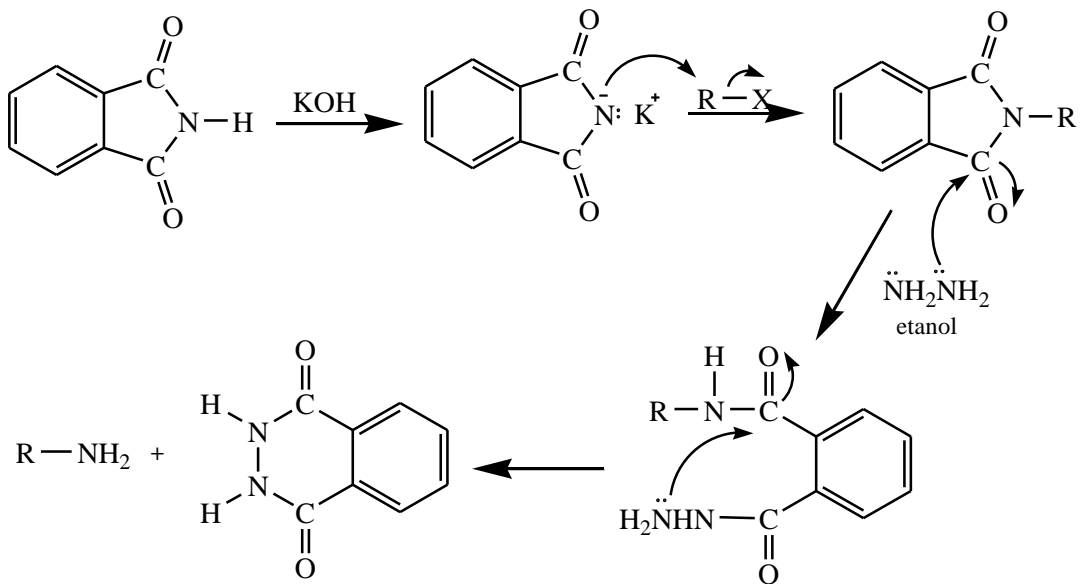
noktaları aynı molekül ağırlıklı alkanların kaynama noktasından daha yüksek, alkollerin ve karboksilli asitlerin kaynama noktasından daha düşüktür. Alifatik aminlerde kaynama noktası ve yoğunluk sırası tersiyer alifatik amin > sekonder alifatik amin > primer alifatik amin şeklindedir. Aromatik aminlerin kaynama noktaları yüksektir. Yağimsı sıvı veya kristal yapılu maddelerdir. Aromatik sıvı aminler ışığa ve havaya maruz kaldığında koyu renk alırlar [53].

2.3.2. Aminlerin Sentezleri

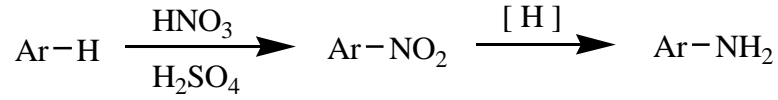
Amonyak ve alkil halojenürlerin yer değiştirmesi ile primer amin tuzu elde edilir. Baz ile etkileşmesi sonucunda primer amin elde edilir. Oluşan primer amin alkil halojenür ile tekrardan reaksiyona girebilir. Böylece çoklu alkillenme gözlenir. Aşırı Amonyak ilavesi ile çoklu alkillenme en aza indirilebilir [47].



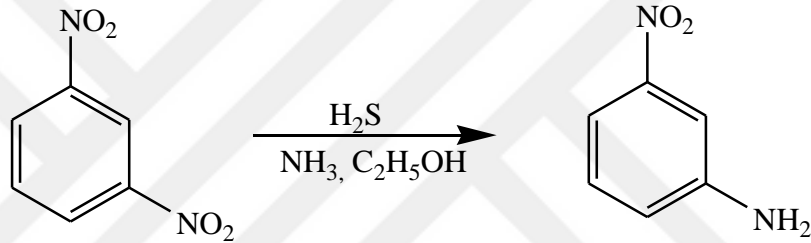
Gabriel sentezi ile birkaç aşamada primer aminler elde edilir. İlk aşamada Ftalimit ve Potasyum hidroksit (KOH) reaksiyona girer ve Potasyum ftalimit oluşur. Potasyum ftalimit ile alkil halojenürün (R-X) reaksiyonundan N-Alkilftalimit elde edilir. Elde edilen bileşiğin Etanol içerisindeki Hidrazin (NH₂-NH₂) ile geri soğutucu altında gerçekleştirilen reaksiyonundan primer amin ve Ftalazin-1,4-dion bileşikler elde edilir [47].



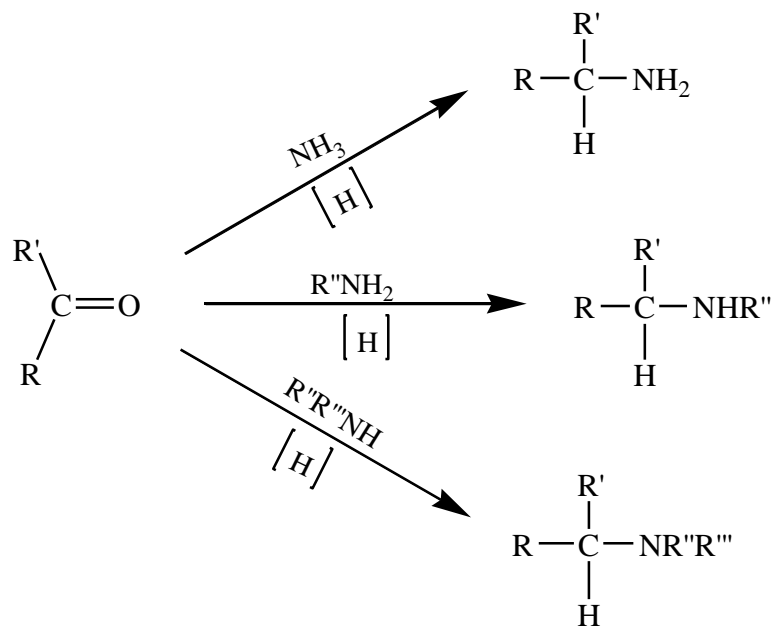
Aromatik aminlerin eldesi için öncelikle aromatik bileşiklerin nitrolaması yapılır. Daha sonra indirgenerek aromatik aminler elde edilir.



İki nitro grubu bulunan aromatik bileşiklerde seçimli indirgenme sağlanabilir. Bunun için sulu Amonyak (ya da alkol) içerisinde Hidrojen sülfür (H_2S) kullanılır. H_2S miktarı dikkatlice ayarlanarak kullanılmalıdır. H_2S aşırısı kullanılırsa birden fazla nitro grubunu indirgenebilir. m-Dinitrobenzenin Etanol içerisindeki Hidrojen sülfür (H_2S) ile reaksiyonu sonucunda yüksek verimle m-nitroanilin bileşiği elde edilmiştir [47].

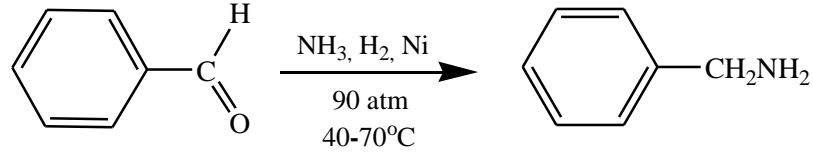


Aldehit ve ketonlar çeşitli reaktiflerle indirgenerek primer, sekonder ve tersiyer amin bileşikleri elde edilebilir. İndirgeyici reaktif olarak Amonyak ya da aminler kullanılır [47].

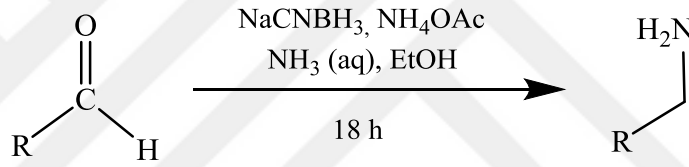


Aldehit ve ketonların indirgenmesi için başka indirgenlerde kullanılabilir. İndirgeyici olarak Hidrojen ve bir katalizör (Ni gibi) veya Sodyum siyanoborhidrür (NaBH_3CN) veya Lityum siyanoborhidrür (LiBH_3CN) reaktifleri kullanılabilir.

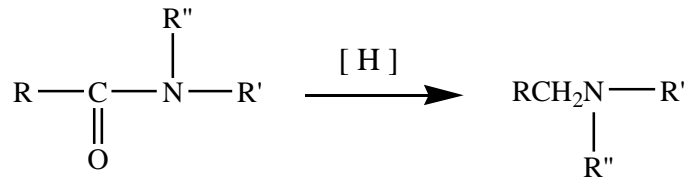
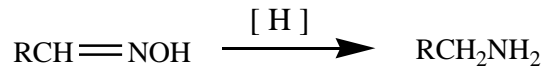
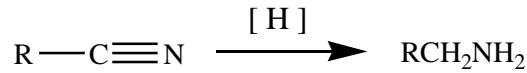
Benzaldehitin Amonyak, Hidrojen ve katalizör ile 90 atm basınçta $40\text{-}70^\circ\text{C}$ sıcaklıkta indirgenmesi sonucunda yüksek verimle Benzilamin bileşiği elde edilmiştir [47].



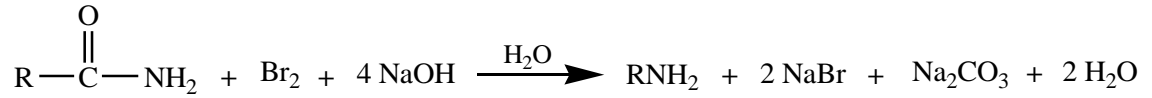
Aldehitlerin ve hemiasetallerin metal hidrür veya Amonyak ile indirgenmesi sonucunda primer aminler elde edilmiştir [54].



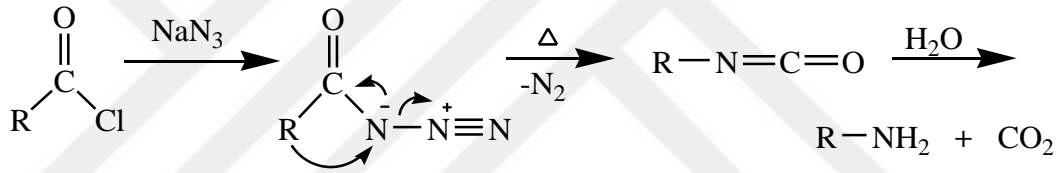
Nitril, oksim ve amitlerin indirgenmesi ile aminler elde edilebilir. İndirgeyici olarak Hidrojen ve katalizör veya Lityum alüminyum hidrür (LiAlH_4) kullanılabilir [47].



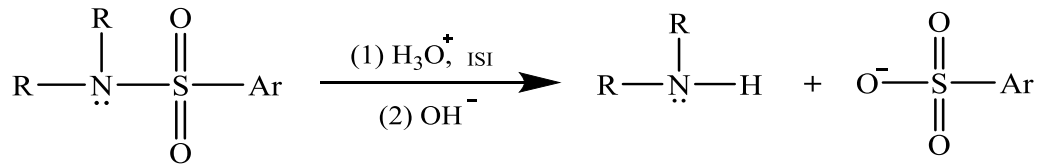
Hoffman çevrilmesi ve Curtius çevrilmesi reaksiyonlarında da aminler elde edilebilir. Karbonil bileşiklerindeki alkil (R-) grubunun azota göç etmesiyle aminler elde edilmiş olur. Hoffman çevrilmesinde amitin Sodyum hidroksit çözeltisi içerisindeki Brom ile reaksiyona girmesiyle alkil grubunun göçmesi sonucunda amin bileşiği elde edilir [47].



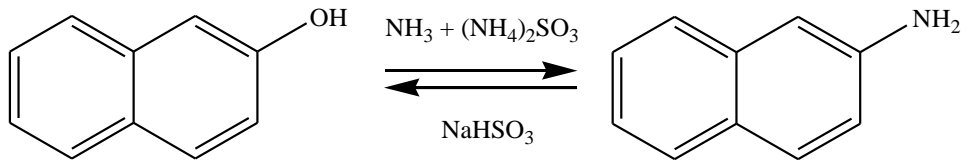
Curtius çevrilmesinde birkaç aşamada amin elde edilir. İlk aşamada açıl klorür ile Sodyum azürün (NaN_3) reaksiyonundan açıl azür elde edilir. Sonra ki aşamasında açıl azürün ısıtılması ile azot çıkışı gerçekleşir ve izosiyanat oluşturulur. İzosiyanatın hidrolizi sonucunda amin bileşiği elde edilir [47].



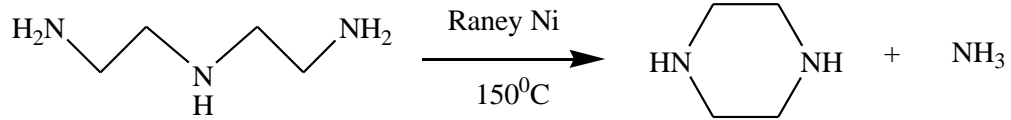
Sülfonamidler sulu asitlerle ısıtıldıklarında hidrolizlenerek amin bileşiklerini meydana getirirler[47].



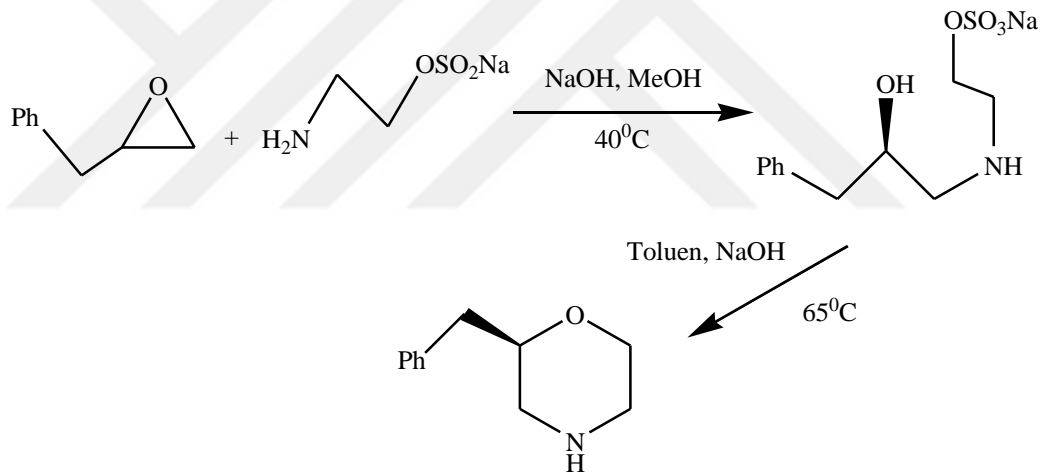
Aminler, fenollerin Amonyak ve Amonyum sülfid ile ısıtılması ile elde edilebilir. Reaksiyon, naftil aminlerin sentezinde önemlidir. Amonyak yerine alifatik aminler kullanarak sekonder aminler elde edilebilir [53].



Heterosiklik bir amin olan Piperazin ve türevlerinin sentezlerinin çoğu halka oluşturmaya yönelik siklizasyon yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir. Örneğin; Piperazin halkası Dietilen triamin'in raney Nikel ile yüksek ısıda reaksiyonundan elde edilir. Amonyak ortamdan uzaklaştırılır [8].

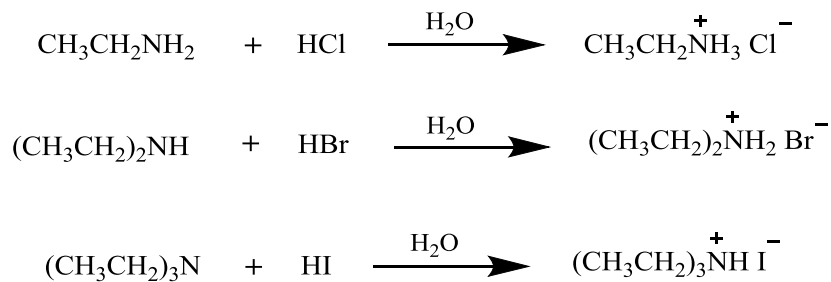


Morfolin ve türevleri, amino asitlerden, amino alkollerden, epoksidlerden, olefinlerden, karbonhidratlardan, vinil sülfonyum tuzlarından ve metal katalizörlerden çeşitli siklizasyon yöntemiyle elde edilmektedir. Örneğin, (R)-2-Benzilmorfolin, bir epoksid ve Etanolamin sulfonatin reaksiyonu ile elde edilebilir [8].

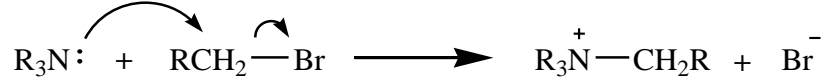


2.3.3. Aminlerin Reaksiyonları

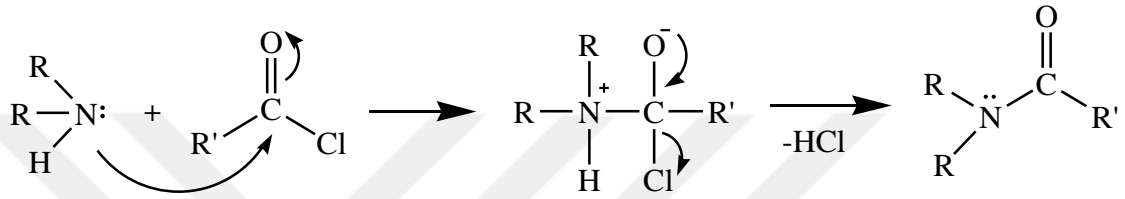
Primer, sekonder ve tersiyer aminler asitler ile reaksiyon verirler ve aminyum tuzlarını meydana getirirler. Aminler bu reaksiyonlarda baz olarak davranırlar [47].



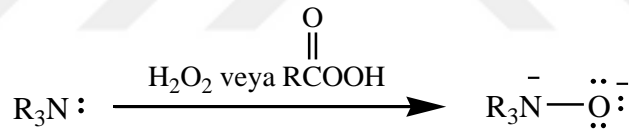
Tersiyer aminler birincil halojenürler ile alkillenme reaksiyonu verirler. Bu reaksiyonda amin bir nükleofil olarak davranır ve bromun bağı koparır [47].



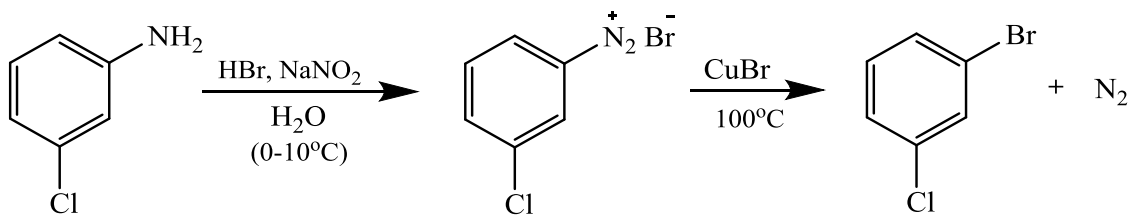
Aminler açıl halojenürler ile açillenme reaksiyonu verirler ve reaksiyonda amin bir nükleofil olarak davranır [47].



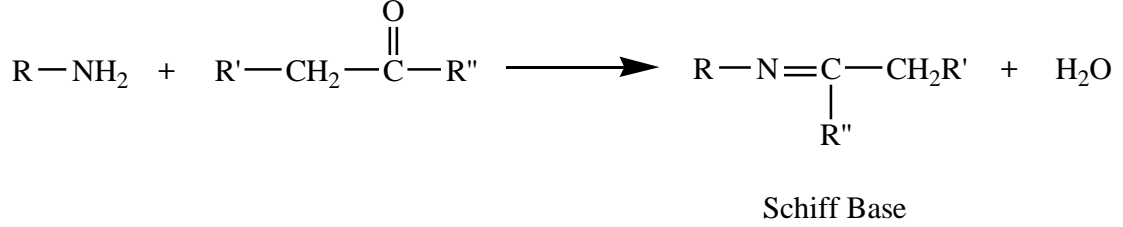
Tersiyer aminler Hidrojen peroksit (H_2O_2) ya da bir peroksi asit (RCO_3H) ile yükseltgenebilirler.



Aril aminlerin direkt nitrolanması ve ardından indirgenmesi ile arendiazonyum tuzları elde edilir. Arendiazonyum tuzları Bakır(I) klorür (CuCl), Bakır(I) bromür (CuBr) ve Bakır(I) siyanür (CuCN) ile yer değiştirme reaksiyonları verirler ve Azot gazını (N_2) açığa çıkarırlar. Yer değiştirme işlemi diazonyum grubu ile Klor, Brom ve siyanür arasında gerçekleşir. Bu tip yer değiştirme reaksiyonuna Sandmeyer tepkimeleri adı verilmiştir. m-Kloroanilin bileşiğinin diazolanma ve yer değiştirme reaksiyonları sonucunda %70 verimle m-Bromoklorobenzen bileşiği elde edilmiştir [47].



Amin ve karbonil grubu kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda Schiff bazları elde edilir [55].



2.3.4. Aminlerin Kullanım Alanları

Aminler doğal ürün, ilaç, zirai, polimer, boya ve tekstil sanayisi gibi endüstri alanlarında kullanılmaktadır. Ayrıca yüzey aktif madde, plastik üretimi, kauçuk üretiminde, anti-korozyon ajanları ve proses kimyasalları alanlarında kullanılmaktadır [55]. Aminler fizyolojik etki gösterirler. Örneğin; bir çeşit sarmaşık olan Kürarın içerdiği d-Tübokürarin ve zehirli ok kurbağalarında bulunan Histriyonikatosin maddesi birer zehirdir fakat solunum yollarını felç etme özelliğinden yararlanılarak bazı ameliyatlarda kas gevşetici olarak kullanılmıştır [47]. Uzun zincirli alkil aminlerin çoğu katyonik yüzey aktif maddeleri olarak kullanılırlar. Deterjanların bileşiminde bulunurlar. Morfolin, heterosiklik sekonder amin olarak kauçuk için katkı maddesidir. Çeşitli farmasötikler ve pestisidlerin üretiminde ara ürün olarak kullanılmaktadır. Aromatik primer aminlerden elde edilen diazonyum tuzları organik boyar madde sentezinde kullanılmaktadır. Monometilamin (yatıştırıcı ve antiseptik ilaç sentezinde), Dietilamin, Dimetilamin, Trietilamin, Butilamin (diyabetik ilaç sentezinde) v.b. düşük moleküllü aminler zirai, tıbbi, tekstil ve polimer sanayinde kullanılan önemli maddelerdir [54].

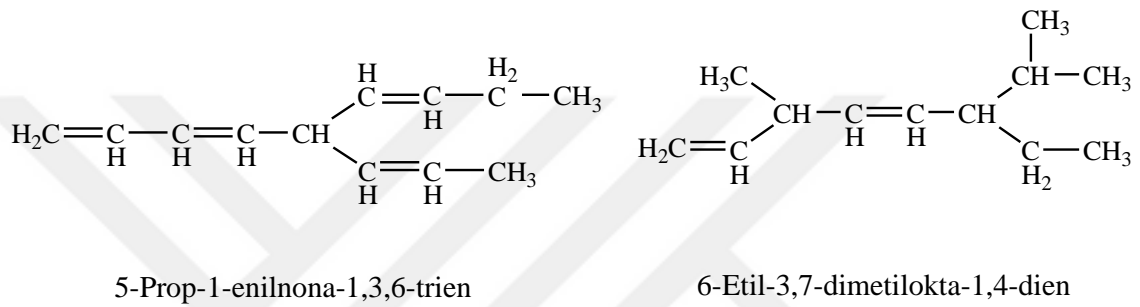
2.4. DİENLER

Bir molekülde birden fazla çift bağ bulunuyorsa böyle bileşikler polien olarak isimlendirilir. Bulundurdukları çift bağ sayılarına göre: dien, trien, tetraen. olarak isimlendirilirler.

İki karbon-karbon çift bağı (C=C) içeren bileşikler dien olarak isimlendirilir. Özellikleri alkenlere çok benzer fakat bazı dienlerin özellikleri alkenlerden çok farklıdır. Dienler çift bağlarının yerine göre kümüle dien, konjuge dien ve izole dien olarak sınıflandırılırlar. Kümüle dienlerin iki çift bağı aynı karbon atomunda bitişik bulunur. Allen bileşiği (CH₂=C=CH₂) kümülene diene örnek verilebilir. Konjuge dienlerde çift bağlar (C=C) ve

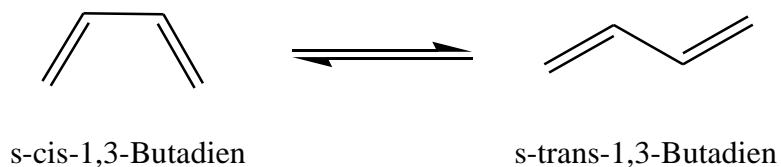
tek bağlar (C-C) zincir boyunca ardışık olarak dizilir. 1,3-Butadien bileşiği ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) konjuge dienler için bir örnektir. İzole dienlerde ise birden fazla C-C bağlarının arasına rastgele bir şekilde iki çift bağ yerleştirilmiştir. 1,4-Pentadien ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) izole dienlere örnek verilebilir.

Dienler alkenlerle aynı şekilde adlandırılırlar. En fazla karbon süstitüente ve karbon atomuna sahip zincir seçilir. Her iki çift bağın yeri de mümkün olan en küçük numaralarla belirtilir [47].



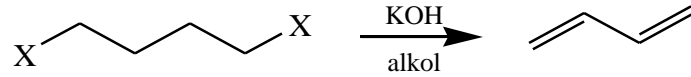
2.4.1. Dienlerin Özellikleri

1,3-Butadienlerdeki C_2-C_3 tekli karbon bağları rotasyon (kendi etrafında dönme) hareketi yaparlar. Dönme hareketi sonucunda 1,3-Butadienin s-cis ve s-trans olmak üzere iki konformasyonu (izomer) bulunur. Oda sıcaklığında s-trans konformasyonu daha baskındır. Diels-Alder reaksiyonları için 1,3-Butadienin s-cis konformasyonunda olması gerekir. Dienler π (pi) bağlarının biri ya da her ikisiyle katılma reaksiyonu vererek yeni güçlü σ (sigma) bağlarını oluştururlar. Diels-Alder reaksiyonlarında konjuge dien 4π -elektron sistemine, dienofil ise 2π -elektron sistemine sahiptir. Bu nedenle $[4+2]$ siklo katılma reaksiyonu olarak isimlendirilir. π bağları yüksek elektron yoğunluğu bölgesidir. Bu nedenle dienler tipik olarak nükleofillerdir ve elektrofillerle kolayca reaksiyon verirler. Konjuge dienler elektrofiller ile konjuge olmayan dienlerden daha kolay reaksiyona girerler ve daha kararlıdır. Ortamın sıcaklığına göre 1,2- ve 1,4- katılması gerçekleşir. Düşük sıcaklıkta 1,2-katılma ürünleri kinetik kontrollü gerçekleşirken, yüksek sıcaklıkta 1,4-katılması termodinamik kontrollü olarak gerçekleşir [47].

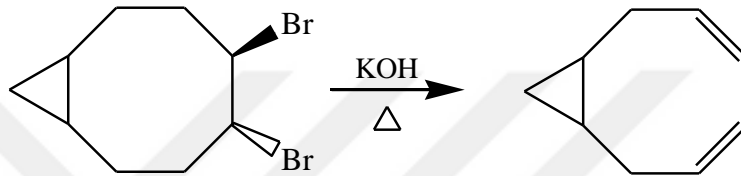


2.4.2. Dienlerin Sentezleri

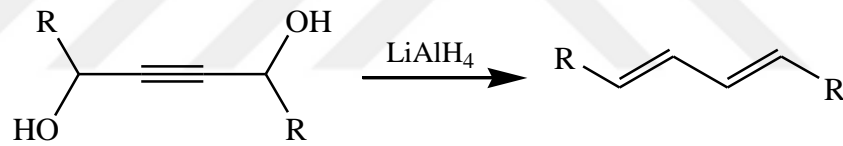
Dihaloalkanların Potasyum hidroksit (KOH) ve alkol ile dehidrohalojenasyonu ile 1,3-Butadien elde edilebilir.



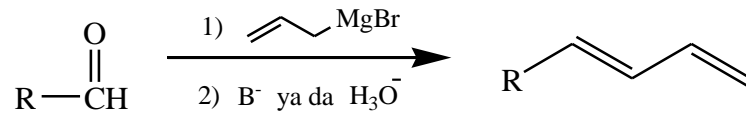
Bir olefinin bromasyonu sonucu oluşan trans-1,2-Dibromidin çifte dehidrobrominasyon ile 1,3-dien'i verir.



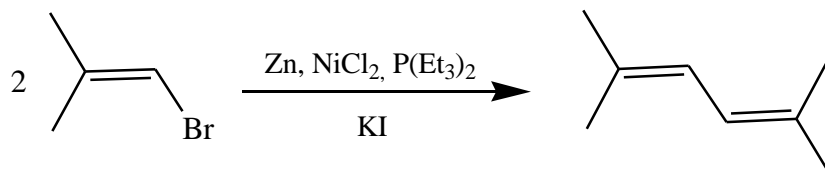
Asetilenik 1,4-dioller Lityum alüminyum hidrür (LiAlH₄) ile indirgenerek 1,3-dienleri verirler.



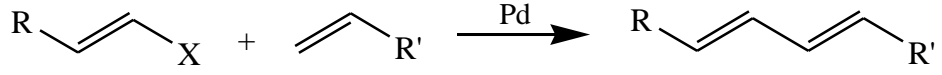
Aldehit veya ketonlar kullanılarak uç dienler elde edilebilir. Aldehit veya ketonlara allil magnezyum bromür eklenerek asit veya baz katalizli dehidrasyon yapılır. Böylece uç dienler elde edilmiş olur.



Alkenil halojenürler ile Ni gibi geçiş metali katalizörleri eş kenetlenme reaksiyonları verir.

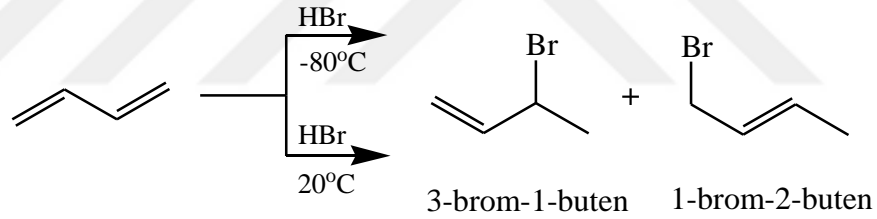


Alkenlerin Pd katalizörü ile alkenilasyonu ile 1,3-dienler elde edilir [47].

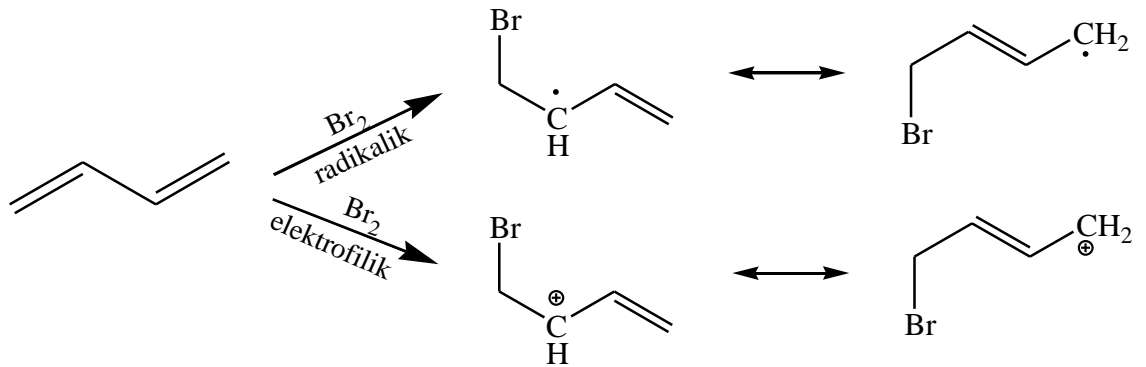


2.4.3. Dienlerin Reaksiyonları

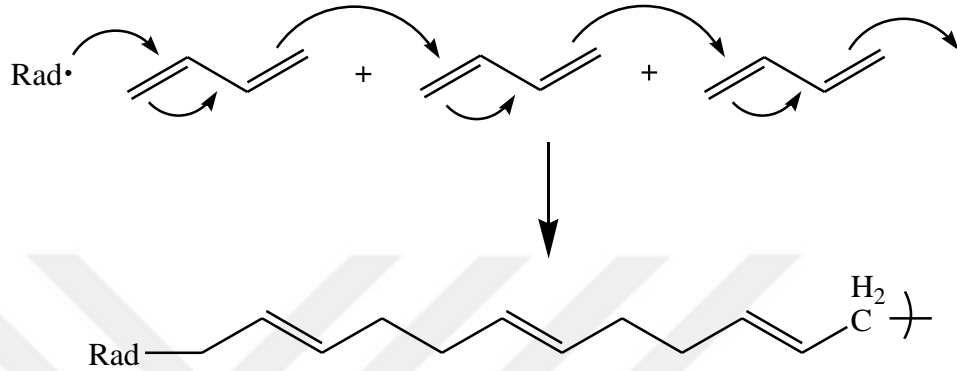
Konjuge dienlere hidrojen halojenür (HX) katılması 1,2- ve 1,4-katılması olarak iki şekilde gerçekleşir. Bu katılma komşu karbon atomlarında gerçekleşirse 1,2-katılması, uç karbon atomları arasında gerçekleşirse 1,4-katılması olur. Düşük sıcaklıkta reaksiyon kinetik kontrollüdür ve 1,2-katılması baskındır. Oda sıcaklığında reaksiyon termodinamik kontrollüdür ve 1,4-katılması baskındır. Yüksek sıcaklıkta her iki reaksiyonda hızlı, fakat HX katılımı tersinirdir. Bu sebeple 1,4-katılma ürünü daha baskın olur. 1,3-Butadiene halojen katılması hidrojen halojenür katılmasına benzer. Diene halojen doğrudan (1,2-katılma) veya konjuge (1,4-katılma) olarak katılır [47].



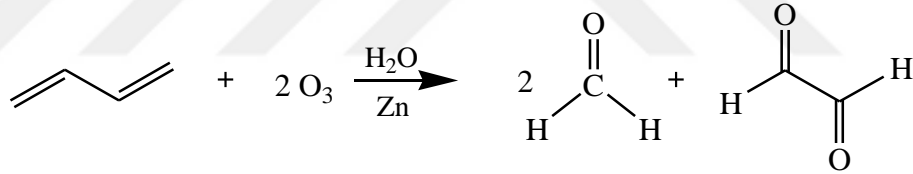
Dienler elektrofiller ile yaptıkları katılma reaksiyonlarını radikallerle de verirler.



Konjuge dienler serbest-radikalik polimerizasyon reaksiyonu verirler. Radikal başlatıcı olarak bir radikal veya asit kullanılır. 1,3-Butadienden 1,4-katılmalar ile polimer bir yapı elde edilir.



Dienlerin ozonoliz reaksiyonlarında çift bağlar kırılarak karbonil grubu (C=O) içeren yeni bileşiklere parçalanır.

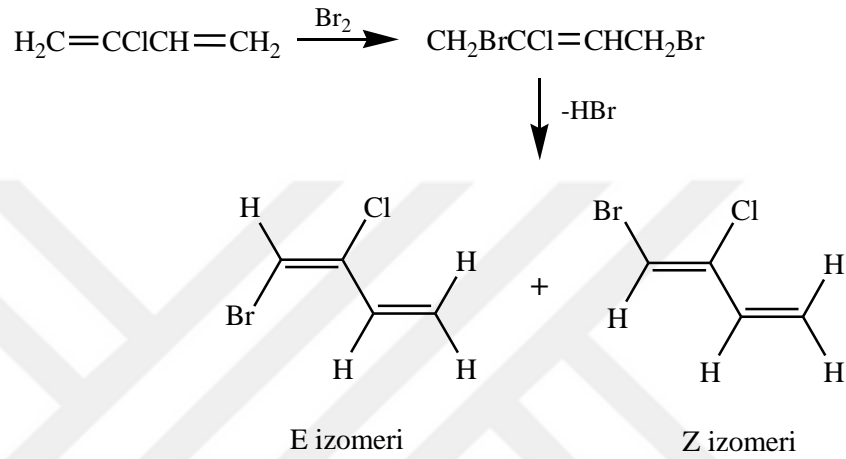


2.4.4. Dienlerin Kullanım Alanları

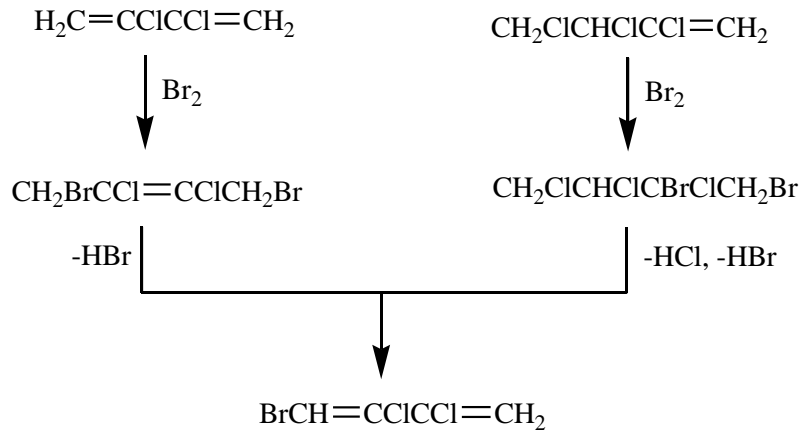
1,3-Butadien, petrokimya endüstrisinde ve polimer endüstrisinde kullanılmaktadır. 1,3-Butadien Etilenin yan ürünü olarak elde edilmektedir. Polibutadien, Heksametilen diamin, Stiren-Butadien lateks, Akrlonitril-Butadien-Stiren reçineleri, Kloropren ve nitril kauçuk polimerleri üretiminde kullanılmaktadır. Otomobil ekzosunda, fosil yakıtının yanma ürünlerinde, benzin buharında ve sigara dumanında dien bileşikleri bulunmaktadır. Ayrıca Morfin, yüksek tansiyon önleyici Reserpin, Kolestrol, Kortizon ve Vitamin B₁₂ sentezlerinde dienler çok önemlidirler [47].

2.5. BAZI HALOBUTADİENLER, NİTROBUTADİENLER VE HALONİTROBUTADİENLER

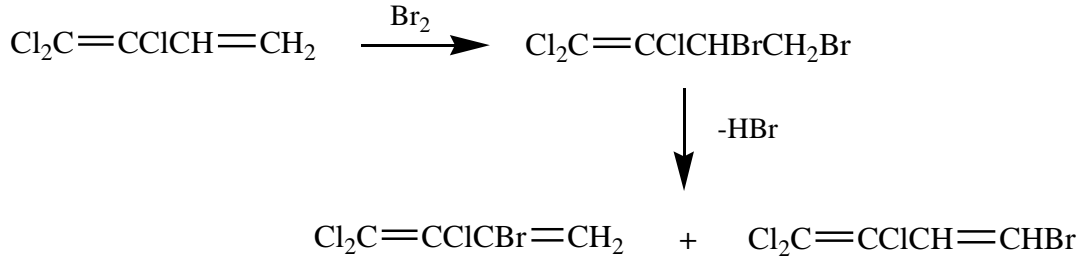
Dienlerle ilgili olarak, halobutadienler, nitrobutadienler ve bu çalışmanın konusu olan halonitrobutadienler'in literatürde bazı reaksiyonları göze çarpmaktadır. 1,4-Dibromo-2-kloro-2-buten bileşiğinin dehidrobromasyonu sonucunda Z ve E isomerleri karışımı halinde 1-Bromo-2-kloro-1,3-butadien bileşiği elde edilmiştir [1].



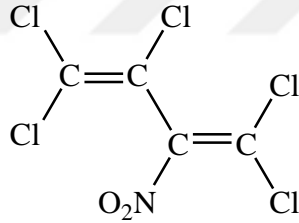
2,3-Dikloro-1,3-butadien ve 2,3,4-Triklorobutan bileşiklerinin bromlanması sonucunda 1,4-Dibromo-2,3-dikloro-2-buten ve 1,2-Dibromo-2,3,4-triklorobutan bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin dehidrobromlanması ve dehidroklorlanması ile 1-Bromo-2,3-dikloro-1,3-butadien bileşiği iki farklı reaksiyon sonucunda elde edilmiştir [1].



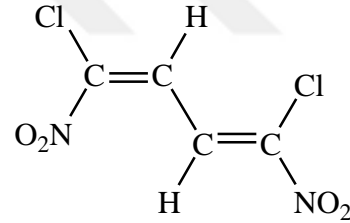
1,1,2-Trikloro-1,3-butadien'e brom katılması sonucunda 3,4-Dibromo-1,1,2-trikloro-1-buten elde edilmiştir. Elde edilen bileşiğin dehidrobromasyonu sonucunda 3-Bromo-1,1,2-trikloro-1,3-butadien ve 4-Bromo-1,1,2-trikloro-1,3-butadien bileşiklerinin karışımı elde edilmiştir [1].



Halonitrobutadienler adlandırılırken alken bileşiklerine benzer adlandırılırlar. En uzun alken zinciri seçilir ve başına nitro- öneki getirilerek adlandırılır. Moleküldeki bütün hidrojenlerin yerinde halojen atomu olduğunda perhalo- öneki de kullanılabilir. Örneğin; 2-Nitropentakloro-1,3-butadien, bazen 2-Nitroperkloro-1,3-butadien olarak da adlandırılmaktadır.

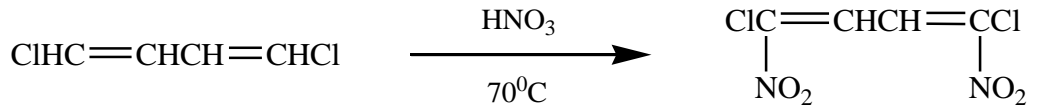


2-Nitropentakloro-1,3-butadien

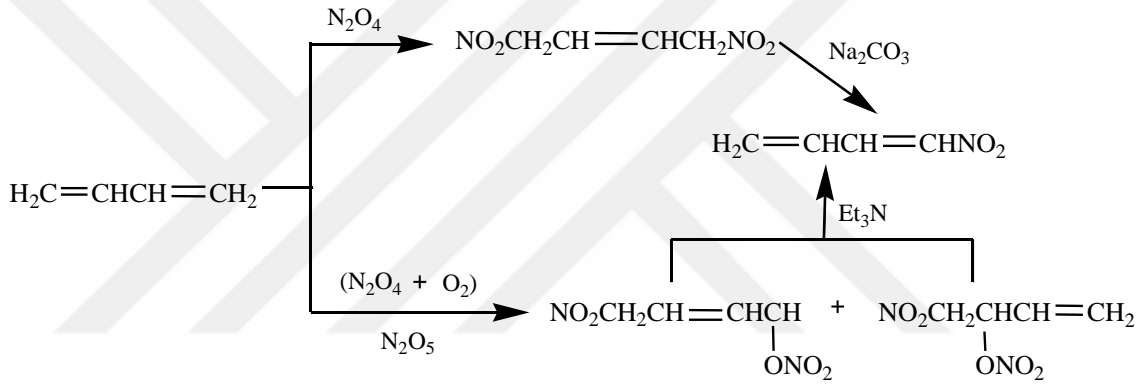


1,4-Dinitro-1,4-dikloro-1,3-butadien

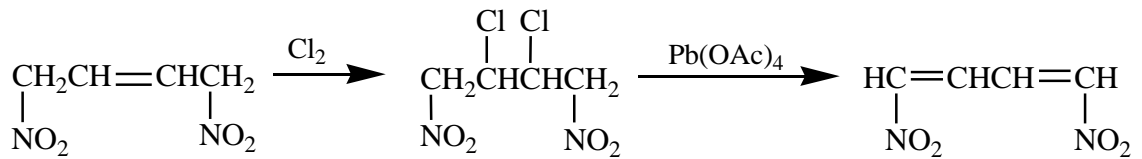
Uygun halobutadienlerin nitrolanması ile mono- ve dinitrohalobutadien bileşikleri sentezlenebilir. 1H-Pentakloro-1,3-butadien'in, derişik nitrik asit ile nitrolanması 1-Nitropentakloro-1,3-butadien, 2H-Pentakloro-1,3-butadien'in nitrolanması ise aynı şartlarda 2-Nitropentakloro-1,3-butadieni verir. 1-Bromo-1,4,4-trikloro-1,3-butadien'in derişik nitrik asitle nitrolanması 1,4,4-Trikloro-1,3-dinitro-1,3-butadien'i verir. Butadienin dihalojenür türevlerinin direkt nitrolanmasıyla da halojenodinitrobutadienler elde edilebilir. 1,4-dikloro-1,3-butadien'in nitrik asit ile nitrolanması ile 1,4-Dinitro-1,4-dikloro-1,3-butadien bileşiği sentezlenmiştir [2].



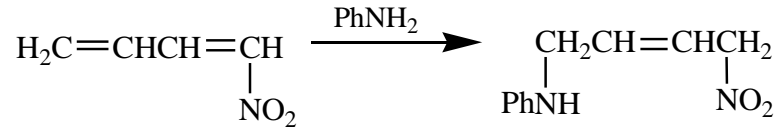
1,3-Butadiene, Dinitrojen tetraoksit (N_2O_4) ilave edilerek 1,4-Dinitro-2-buten bileşiği elde edilmiştir. 1,4-Dinitro-2-buten'in çözücü olarak Benzen çözeltilisi içindeki Sodyum karbonat (Na_2CO_3) ile reaksiyonu sonucunda 1-Nitrobutadien bileşiği elde edilmiştir. Yine Butadien'in, Dinitro pentaoksit (N_2O_5) ya da Dinitro tetraoksit (N_2O_4) ve Oksijen varlığında yükseltgenmesiyle nitro-süstitue buten bileşiklerinin karışımı elde edilmiştir. Butenler karışımının eterli çözeltilde Trietilamin (Et_3N) ile reaksiyonu sonucu gene 1-Nitrobutadien bileşiği elde edilmiştir [2].



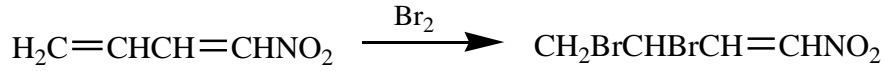
1,4-Dinitro-2-buten'in klorlanması ile 2,3-Dikloro-1,4-dinitrobutan meydana gelir. Bu bileşiğin dehidroklorlanması 1,4-Dinitro-1,3-butadien bileşiğini verir [2].



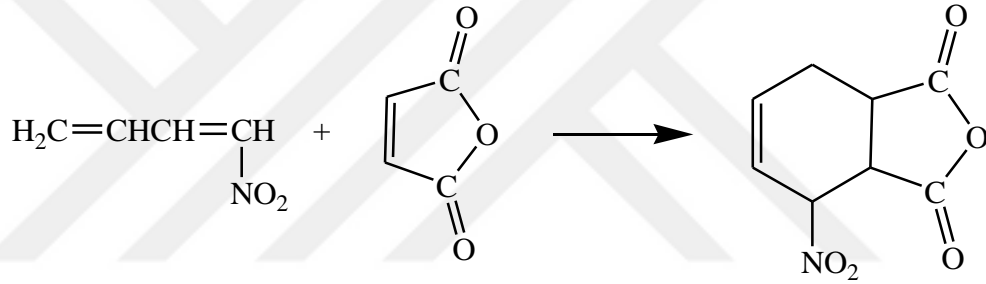
Butadienin nitro ve nitrohalojen türevleri başlangıç maddeleri olarak çok kullanılırlar. Genellikle nükleofilik, elektrofilik ve siklokatılma reaksiyonları verirler. Nitro grupları elektron çeken gruplardır. Bu sebeple nitrobutadien molekülleri nükleofilik katılma reaksiyonları yapabilirler. Örneğin; 1-Nitro-1,3-butadien çeşitli nükleofilik reaktiflerle kolay reaksiyon verir. Dien sistemlerinde 1,2 ve 1,4 pozisyonlarının ikisine de katılma gerçekleştirebilir. 1-Nitro-1,3-butadien'in Anilin ile reaksiyonu sonucunda 1-Anilino-4-nitro-2-buten bileşiği elde edilir [2].



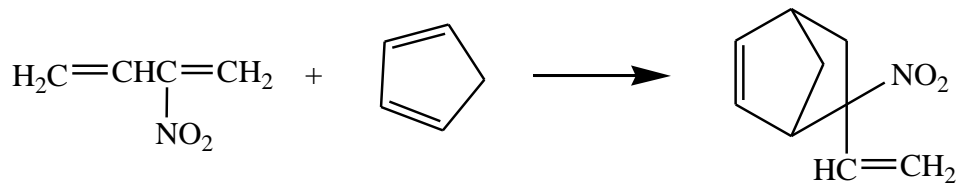
1-Nitro-1,3-butadien bromlandırıldığında vinil grubu bromlanarak dibromür ürünü elde edilir [2].



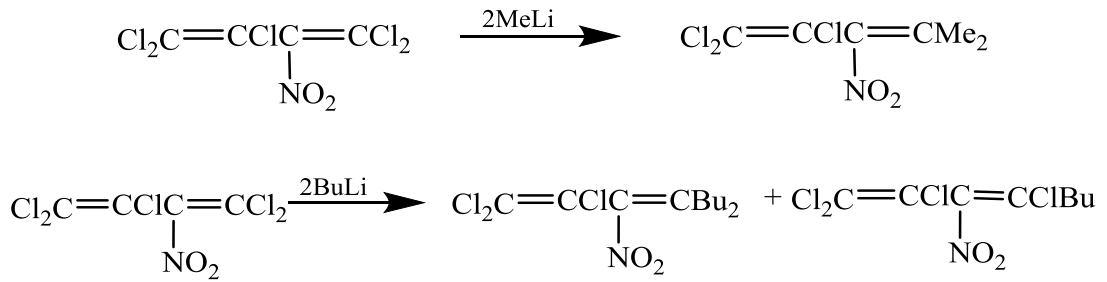
Diels-Alder reaksiyonları ile nitrobutadienler siklo katılma reaksiyonları verebilirler. 1-Nitro-1,3-butadien'in Maleik anhidrid ile reaksiyonundan bir katılma ürünü meydana gelir [2].



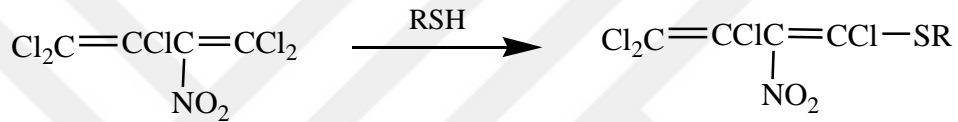
2-Nitro-1,3-butadien sentezlenirken bazen [4+2] siklokatılma ile dimerize olabilmektedir. Bu durumda bir nitrodien molekülü dien özelliği, diğer molekül ise dienofil özelliği göstermektedir. 2-Nitro-1,3-butadien ile Siklopentadien reaksiyonunda da molekülün nitrovinil kısmı dienofil özelliği gösterirken, Siklopentadien dien olarak davranarak bir katılma ürünü oluşturur [2].



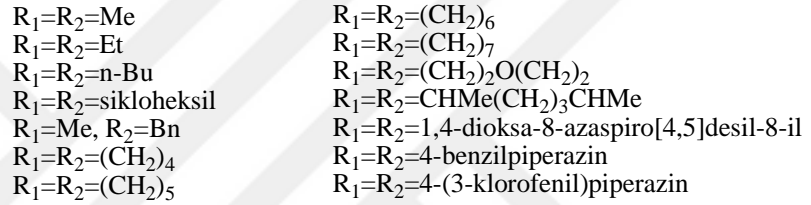
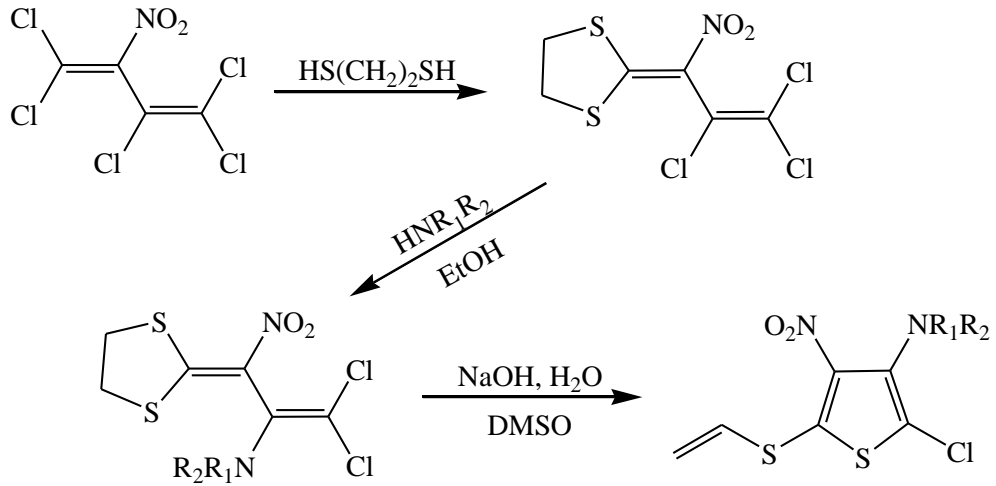
2-Nitropentakloro-1,3-butadien'in Metillityum ile reaksiyonundan 1,1,2-Trikloro-4-metil-3-nitro-1,3-pentadien elde edilir. Aynı şartlar altında 2-Nitropentakloro-1,3-butadien'in n-Butillityum ile reaksiyonundan monoürün 4-Butil-1,1,2-trikloro-3-nitro-1,3-oktadien ve diürün 1,1,2,4-Tetrakloro-3-nitro-1,3-oktadien karışımı elde edilmektedir [2].



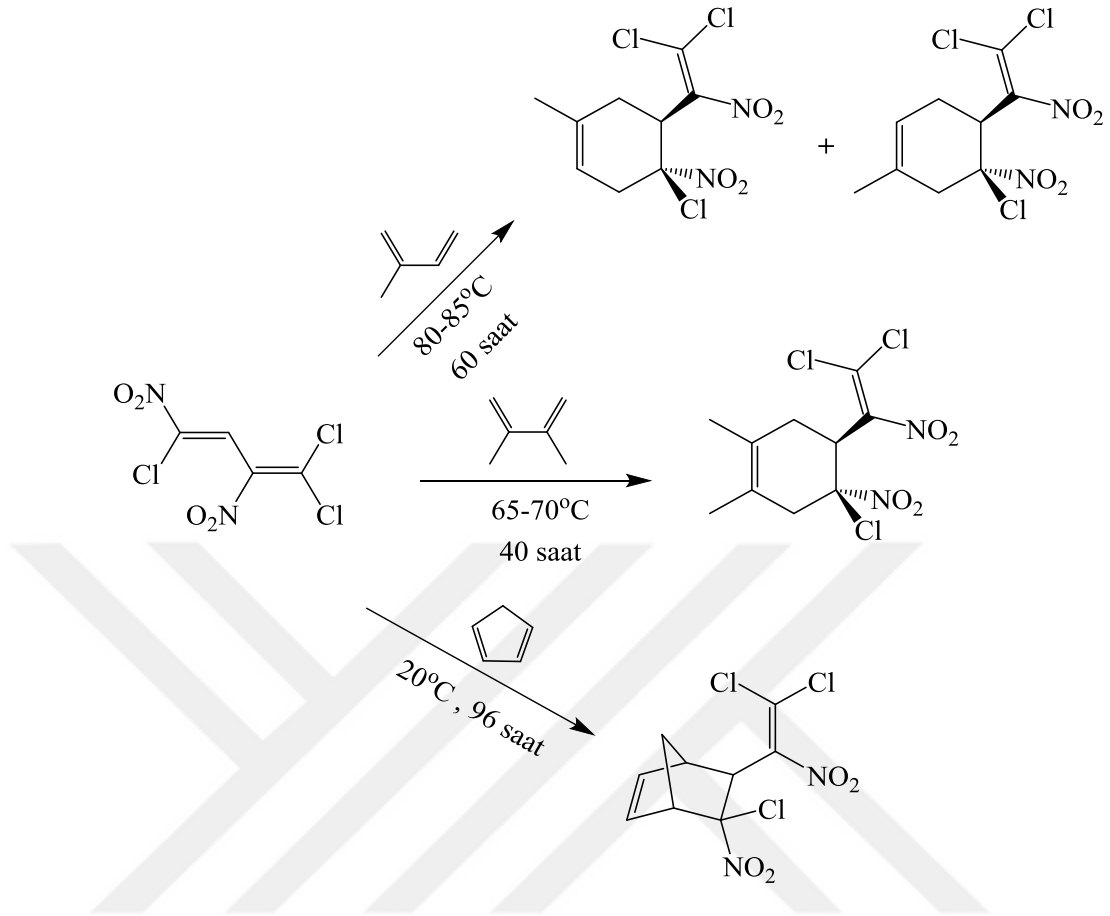
2-Nitropentakloro-1,3-butadien'in değişik tiyol bileşikleri ile normal şartlar altında etkileşimi ile yalnızca molekülün nitrodiklorovinil bölümündeki geminal Cl atomunun yer seçici (regioselektif) olarak yer değiştirmesi sonucunda 1-Alkil-tiyo-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-butadien ürünleri meydana gelmektedir [2].



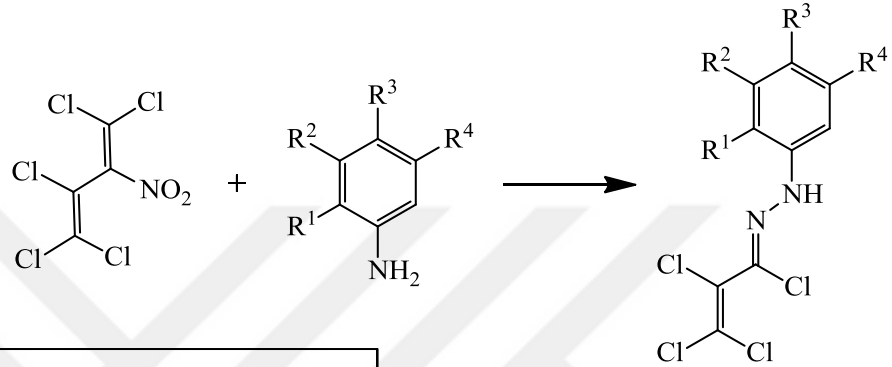
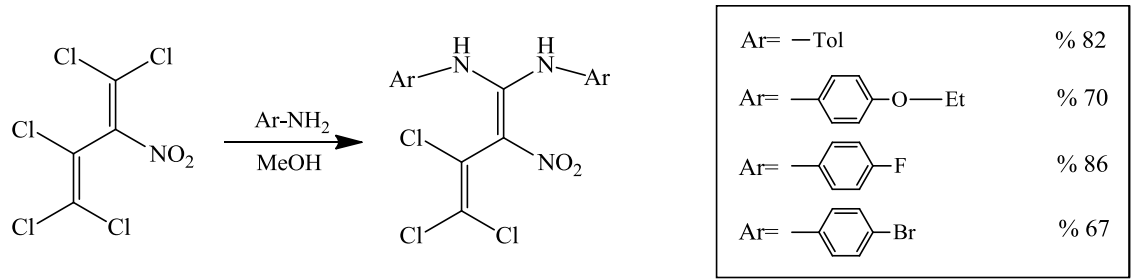
2-Nitropentakloro-1,3-butadien'in 1,2-Etanditiyol veya 1,3-Propanditiyol gibi ditiyol bileşikleri ile reaksiyonundan 1,1-disübstitue heterosiklik 2-(2,3,3-Trikloro-1-nitroalliliden)-[1,3]ditiyolan bileşikleri elde edilmektedir. Bu ditiyolan bileşiklerinin, siklik veya asiklik sekonder aminlerin aşırısı ile reaksiyonundan kırmızı veya turuncu katı veya yağ olarak 2-(2-Diorganilamino-3,3-dikloro-1-nitroalliliden)-[1,3]ditiyolan bileşikleri elde edilmektedir. 2-(2-Diorganilamino-3,3-dikloro-1-nitroalliliden)-[1,3]ditiyolan bileşiklerinin 0°C'de ve dimetil sülfoksit çözücüsünde bir bazla reaksiyonundan da kırmızı veya turuncu katı kristal halinde halkalı yapıda 3-Amino-2-kloro-4-nitro-5-vinilsulfaniltiyofen bileşikleri sentezlenmektedir [3].



Polihalonitro-1,3-butadien bileşiklerinin hacimli gruplar içerdiğinde s-trans formunda olduğu X-ışını tek kristal analizlerinden belirlenmiştir. Literatürde halonitro etilenler haricinde, doymamış polihalonitro-1,3-butadien bileşiklerinin siklokatalıma reaksiyonlarının oldukça az olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte daha az sübstitüe 1,4-veya 2,3-dikloro-1,3-butadien bileşiklerinin Diels-Alder reaksiyonlarında dien olarak davradığı gözlenmiştir. Bu bileşiklerin 1,1,2- ve 1,2,3-trikloro türevleri ise iyi dienofillerdir. (Z)-1,1,4-Trikloro-2,4-dinitro-1,3-butadien'in İsopren, 2,3-Dimetilbuta-1,3-dien ve Siklopentadien ile [4+2] siklokatalıma reaksiyonları incelendiğinde ise, bileşikte bulunan β -kloro- β -nitrovinil grubunun elektron eksikliği nedeniyle dienofil olarak davrandığı bulunmuştur. [17].

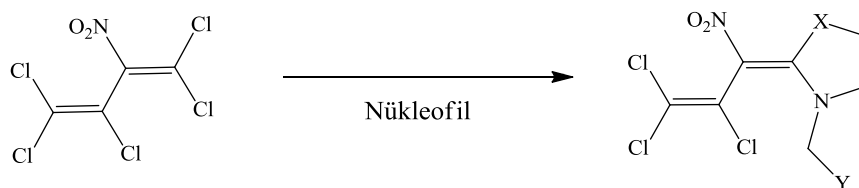


2-Nitropentakloro-1,3-butadien'in elektron verici gruplar taşıyan aromatik aminlerle reaksiyonundan daha çok klasik vinilik süstitüsyon mekanizmasıyla 1,1-Diamino-2-nitroperkloro-1,3-butadienlerin meydana geldiği bilinmektedir. Elektron çekici gruplar taşıyan daha az bazik aminler ile reaksiyonun farklı bir yol izlediği bulunmuştur. Anilin türevleri ile yer değiştirme reaksiyonu verdikten sonra 2-Nitroperkloro-1,3-butadien'in ikinci C₁-Cl bağı nitro grubunun oksijeni ile ikinci bir stereospesifik reaksiyon vermektedir. 2-Nitroperkloro-1,3-butadien bileşiminin, sırasıyla 4-Nitroanilin, 2-Nitroanilin, 3-Nitroanilin, 2-Metil-5-nitroanilin, 4-Siyanoanilin ve 4-Trifloro metilanilin reaktifleri ile reaksiyonu ile N-(Tetrakloroalliliden)-N'-arilhidrazinler elde edilmektedir [20,22,36].

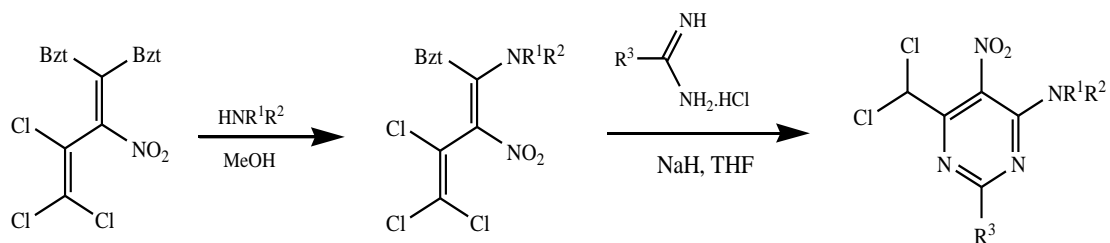


$R^1=R^2=R^4=H, R^3=NO_2$	%63
$R^1=NO_2, R^2=R^3=R^4=H$	%35
$R^1=R^3=R^4=H, R^2=NO_2$	%17
$R^1=Me, R^2=R^3=H, R^4=NO_2$	%28
$R^1=R^2=R^4=H, R^3=CN$	%45
$R^1=R^2=R^4=H, R^3=CF_3$	%50

2-Nitropentakloro-1,3-butadien halkalı yapılı imidazolin, oksazolin, tiyofen vb. gibi heterosiklik bileşiklerin eldesinde oldukça önemlidir. 1,1-Bis(1H-benzo-triazol-1-il)-3,4,4-trikloro-2-nitrobuta-1,3-dien bileşiklerinin asetamidin veya benzamidin hidroklorürlerle reaksiyonundan 1-Amino-1-(benzotriazol-1-il)-3,4,4-trikloro-2-nitro-1,3-butadien bileşikleri yüksek verimlerle elde edilmektedir. Elde edilen bu bileşiklerin, çeşitli bazlar (NaOH, LiH, NaH) ve çözücülerle (THF, DMSO) reaksiyonu ile 4-Amino-6-(diklorometil)-5-nitropirimidin bileşikleri elde edilmiştir [16,21,24,25,56].



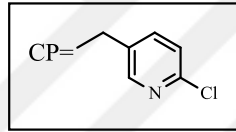
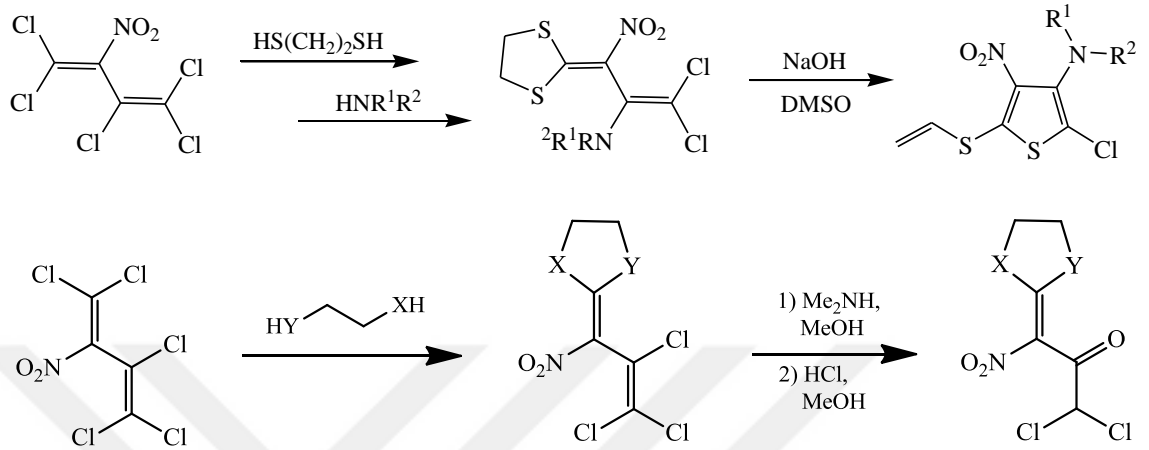
Nükleofil			
	X=NH,	Y=6-kloropiridin-3-il	% 47
	X=NH,	Y=2-klorotiyazol-5-il	% 68
	X=NMe,	Y=6-kloropiridin-3-il	% 48
	X=N-[(2-klorotiyazol-5-il)metil],	Y=2-klorotiyazol-5-il	% 60
	X=N-[(6-kloropiridin-3-il)metil],	Y=2-klorotiyazol-5-il	% 70
	X=O,	Y=6-kloropiridin-3-il	% 45



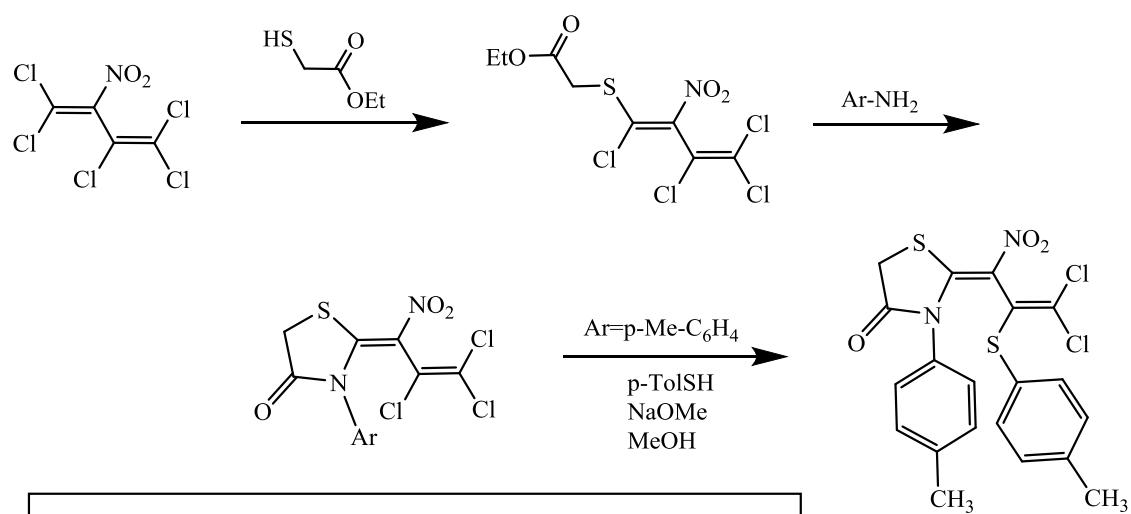
$\text{NR}^1\text{R}^2 = $	% 88	$\text{R}^3 = \text{Ph}$	% 73
$\text{NR}^1\text{R}^2 = $	% 88	$\text{R}^3 = \text{Me}$	% 56
$\text{NR}^1\text{R}^2 = $	% 95	$\text{R}^3 = \text{Ph}$	% 76
$\text{NR}^1\text{R}^2 = $	% 95	$\text{R}^3 = \text{Me}$	% 35
$\text{NR}^1\text{R}^2 = $	% 57	$\text{R}^3 = \text{Me}$	% 85

Bzt=benzotriazol-1-il

2-Nitropentakloro-1,3-butadien'in, 1,2-bisnükleofilik reaktifler ile reaksiyonlarıyla imidazolidin, tiyazolidin ve ditiyolan bileşikleri gibi beş-üyelik halkalı doymuş N,N-, N,S- ve S,S- heterosiklik bileşikleri elde edilmektedir [19].



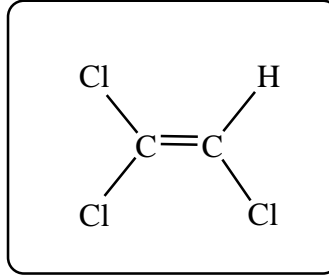
X=Y=NH	% 85	% 80
X=NH, Y=N-CP	% 45	% 60
X=Y=NMe	% 65	% 45
X=NH, Y=S	% 60	% 50
X=Y=S	% 92	% 90



Ar= Ph	% 81	Ar= 4-MeO-C ₆ H ₄	% 70
Ar= 4-Cl-C ₆ H ₄	% 60	Ar= 4-O ₂ N-C ₆ H ₄	% 59
Ar= 4-Br-C ₆ H ₄	% 60	Ar= 2-MeO-C ₆ H ₄	% 53
Ar= 4-I-C ₆ H ₄	% 70	Ar= 2-Me-C ₆ H ₄	% 70

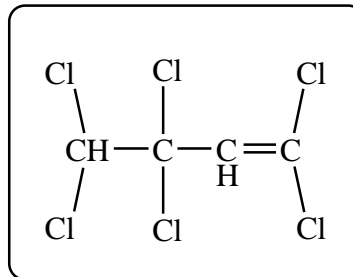
2.6. DENEMELERDE KULLANILAN BAŞLANGIÇ MADDELERİ HAKKINDA BİLGİLER

2.6.1. Trikloroetilen

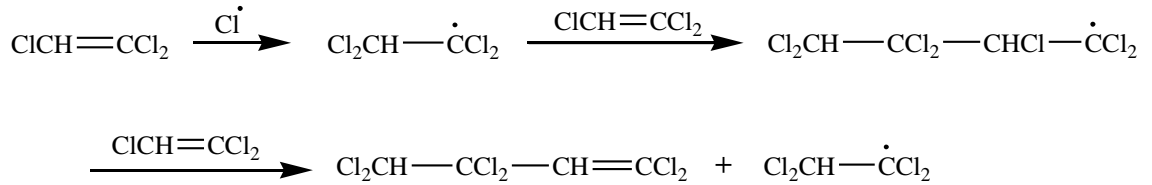


C_2HCl_3 , M:131.39 gr/mol. K.n.₇₆₀: 86.90⁰C, E.n.: -73⁰C, d_4^{15} : 1.47240, n_D^{20} : 1.4773, D_n : -84.8⁰C. Trikloroetilen Klor gazının 1,1-Dikloreten ile 450⁰C deki reaksiyonundan elde edilir. Bunun yanında 1,1,1,2-Tetrakloretenin $FeCl_3$ ile 87⁰C de veya 1,1,2,2-Tetrakloretenin 350-600⁰C da ısıtılması ile de elde edilmektedir. Kararlı, renksiz, uçucu olan sıvının Kloroform ($CHCl_3$) benzerinde tatlı bir kokusu vardır. Normal şartlar altında tutuşmayan bir maddedir ve zehirlidir. Katı ve madeni yağları, mumları çözme özelliğinin yüksek olmasından dolayı iyi çözen bir çözücüdür. Pas önleyici maddelerin bileşiminde Trikloroetilen kullanılır. Anestezik ilaç kimyasında da kullanılmaktadır Trikloroetilen yola çıkılarak sentezlenen birçok bileşik pestisit, herbisit, fungusit ve nematosit gibi özellikler göstermiştir. Trikloroetilen, dikloreten gibi bazı doymamış bileşikler polimerizasyon şartlarında yüksek molekül ağırlıklı ürünler yerine dimer oluştururlar. Dimerleşmede radikallerin reaktivitesinin artmasıyla yan ürün olarak yüksek molekül ağırlıklı ürünler de oluşabilir. Dimer verimini etkileyen bir diğer faktörde ısıdır. Isının artmasıyla dimer ve yan ürün miktarı da artmaktadır [57,58,11].

2.6.2. Heksaklorobuten-1

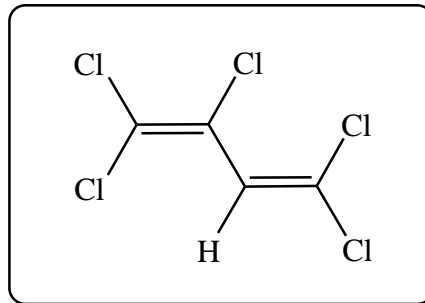


$C_4H_2Cl_6$, M: 262.78 gr/mol, K.n.₁₀: 104.4⁰C, d_{20}^{20} : 1.6790, n_D^{20} : 1.5461. Trikloretilen'in benzoil peroksit varlığında serbest radikal dimerleşmesi sonucunda heksakloro-1-buten (1,1,3,3,4,4-heksakloro-1-buten) bileşiği kazanılır. Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.

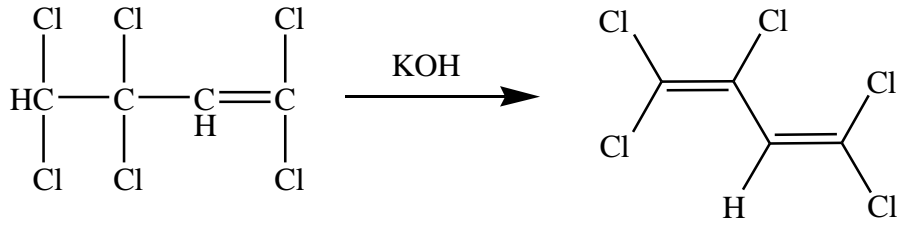


1,3-Di-H-Heksakloro-1-buten, ayrıca 1,1,3,4-Tetrakloro-3-buten-2-on ve 1H, 4H-Tetrakloro-1-buten-3-on'un PCl_5 ile 130-140⁰C'ye ısıtılmasıyla elde edilebilir. Trikloretilenin dibenzoil peroksitle güçlü ışık altında bozundurulmasından ya da Trikloretilenin Diasetil veya Dibenzoil peroksitle 140⁰C de basınç altında ısıtılmasıyla da kazanılabilir [59].

2.6.3. 2H-Pentakloro-1,3-butadien



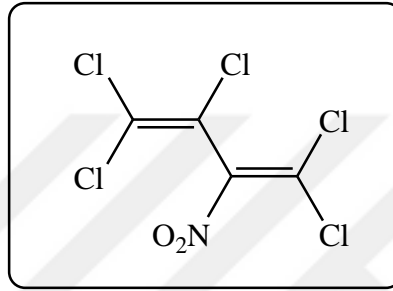
C_4HCl_5 , M: 226.32 gr/mol, K.n.₁₃: 80⁰C, d_4^{20} : 1.6159, n_D^{20} : 1.5627. 2H-Pentakloro-1,3-butadien, genel olarak 1,3-Di-H-Heksakloro-1-buten' in alkollü ortamda potasyum hidroksitle reaksiyonundan elde edilir. Birkaç farklı sentez yöntemi daha vardır. Vinil asetilenin dehidroklorlanmasıyla, 1,1,3,3,4,4-Heksakloro-1-buten' in halosülfonik asit katalizörlüğünde dehidroklorlanmasıyla, 1,2,4-Tri-H-Heptaklorobutan'ın dehidroklorlanmasıyla ve 1,1,1,3,4,4-Heksakloro-4-brombutandan Hidrojen klorür ve Hidrojen bromürün aynı anda uzaklaştırılmasıyla da 2H-Pentakloro-1,3-butadien elde edilebilir [60,61].



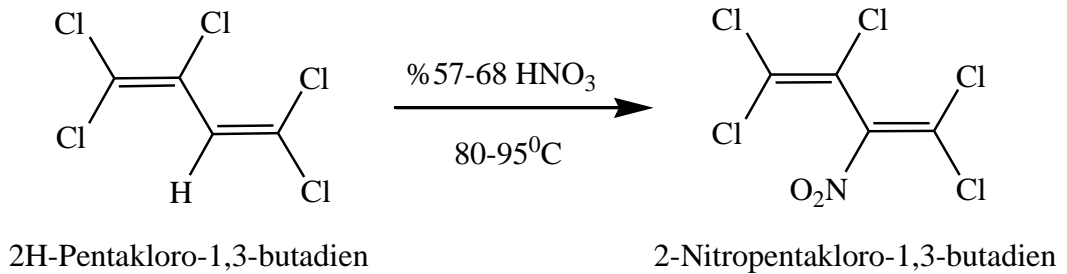
Heksaklorobuten-1

2H-Pentakloro-1,3-butadien

2.6.4. 2-Nitropentakloro-1,3-butadien



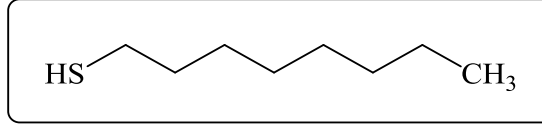
$C_4Cl_5NO_2$, M: 271.31 gr/mol, K.n.₁: 68-70⁰C, d_4^{20} : 1.7017, n_D^{20} : 1.5585. 2H-Pentakloro-1,3-butadien, 80-95⁰C da % 57-68 HNO₃ ile muamele edilirse nitro grubunun süstitüsüyonu sonucu, 2-Nitropentakloro-1,3-butadien elde edilir. Bu bileşik, 2H-Pentakloro-1,3-butadienin, HNO₃ ve H₂SO₄ (H₃PO₄) karışımıyla nitrolanmasıyla da elde edilebilir. 2-Nitropentakloro-1,3-butadien, karakteristik kokulu, açık sarı renkli bir sıvıdır. Organik çözücülerde iyi çözünür ve kararlıdır. Bozunma olmadan vakumda destillenebilir. 2-Nitropentakloro-1,3-butadien bileşiği, giriş bölümünde kısaca açıklandığı gibi heterosiklik yapıli biyoaktif yeni bileşiklerin sentezinde çok kullanılan bir başlangıç ve ara maddesidir [62,63].



2H-Pentakloro-1,3-butadien

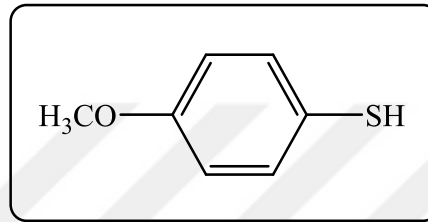
2-Nitropentakloro-1,3-butadien

2.6.5. 1-Oktan tiyol



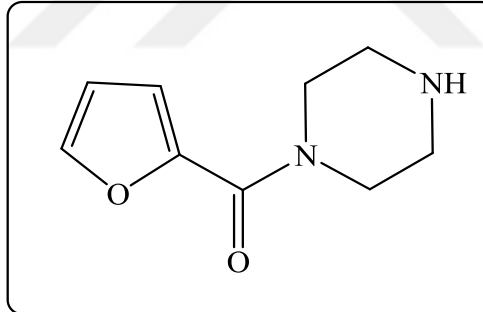
$C_8H_{18}S$, M: 146.29 g/mol, K.n.: 197-200°C. Renksiz bir sıvıdır. Yanıcı bir maddedir. Su da çözünmez. Diklormetan, kloroform gibi çözücülerde çözünür [64,65].

2.6.6. 4-Metoksi tiyofenol (4-Metoksibenzentiylol)



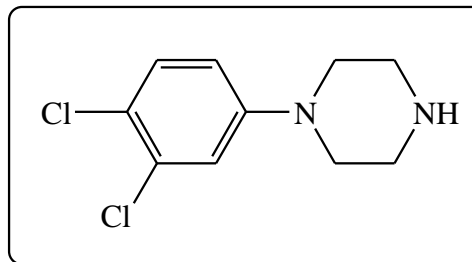
C_7H_8OS , M: 140.20 gr/mol, K.n.13: 100-103°C. Renksiz açık sarı renkli bir sıvıdır [66].

2.6.7. 1-(2-Furoil)piperazin



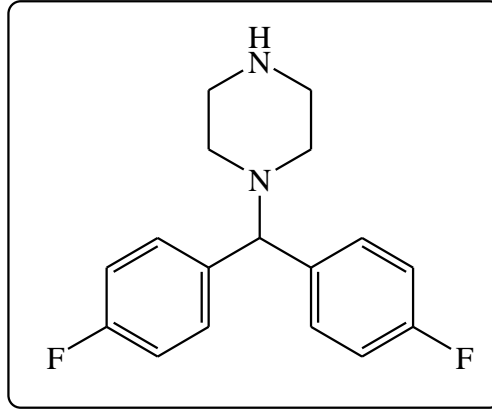
$C_9H_{12}N_2O_2$, M: 180.20 gr/mol, E.n.: 67-70°C. Açık sarı renkli, kristal bir maddedir [67].

2.6.8. 1-(3,4-Diklorofenil)piperazin



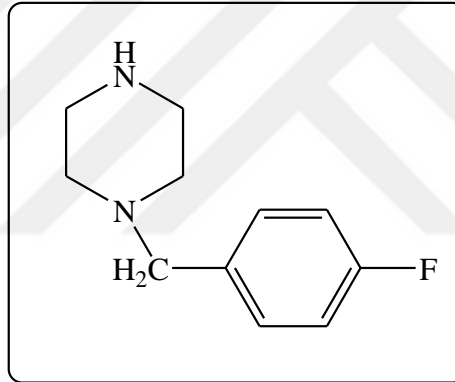
$C_{10}H_{12}Cl_2N_2$, M: 231.12 gr/mol, E.n.: 62-66°C. Açık sarı renkli kristal bir maddedir [68].

2.6.9. 1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin



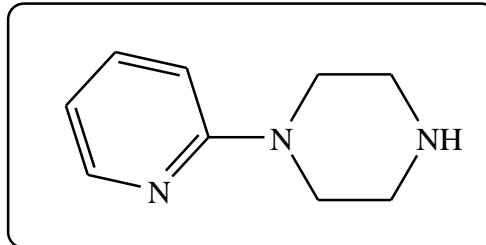
$C_{17}H_{18}F_2N_2$, M: 288.34 gr/mol, E.n.: 88-92°C. Sarı renkli, kristal bir maddedir [69].

2.6.10. 1-(4-Florobenzil)piperazin

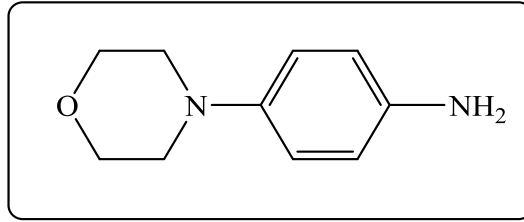


$C_{11}H_{15}FN_2$, M: 194.25 gr/mol, E.n.: 64-65°C. Beyaz renkli kristal bir maddedir [70].

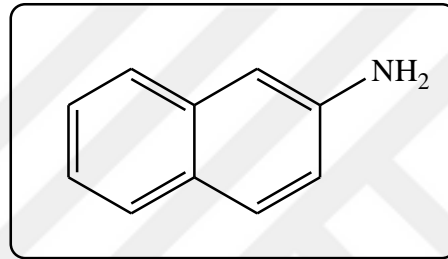
2.6.11. 1-(2-Piridil)piperazin



$C_9H_{13}N_3$, M: 163.22 gr/mol, K..n.2: 120-122°C. Sarı renkli bir sıvıdır [71].

2.6.12. 4-Morfolinoanilin

$C_{10}H_{14}N_2O$, M: 178.23 gr/mol, E.n.: 132-135°C. Açık kahve renkli kristal bir maddedir [72].

2.6.13. β -Naftilamin

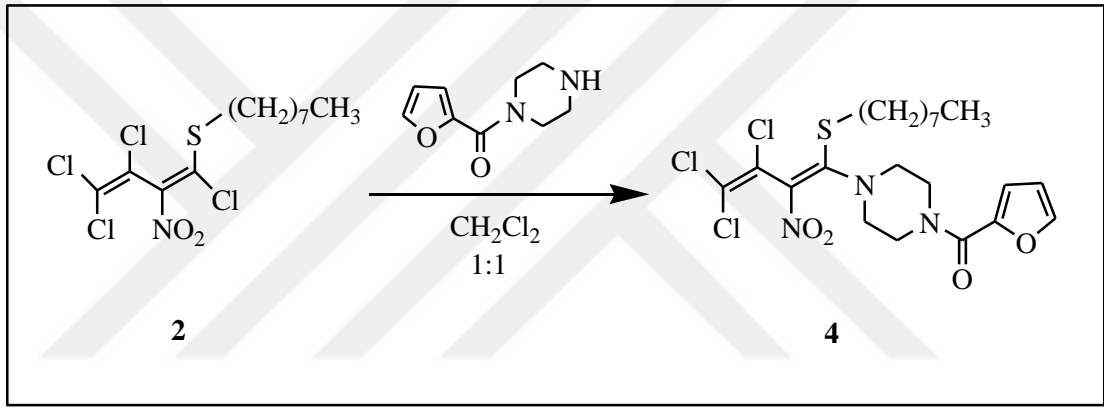
$C_{10}H_9N$, M: 143.19 gr/mol, E.n.: 111-113°C. Açık kahverengi kristal bir maddedir [73].

3. MALZEME VE YÖNTEM

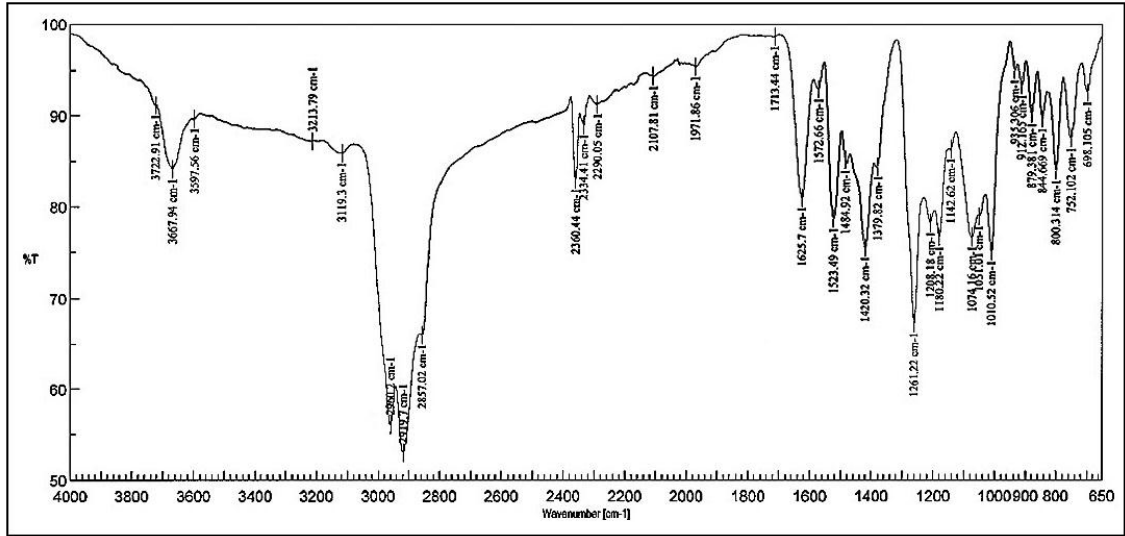
3.1. DENEMELER

3.1.1. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-(2-Furoil) piperazin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-(2-Furoil)piperazin'in metilen klorür ortamındaki reaksiyonundan yeni N,S-süstitüe butadien bileşiği (4-(3,4,4-Trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dienil)piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon (4) bileşiği elde edildi.

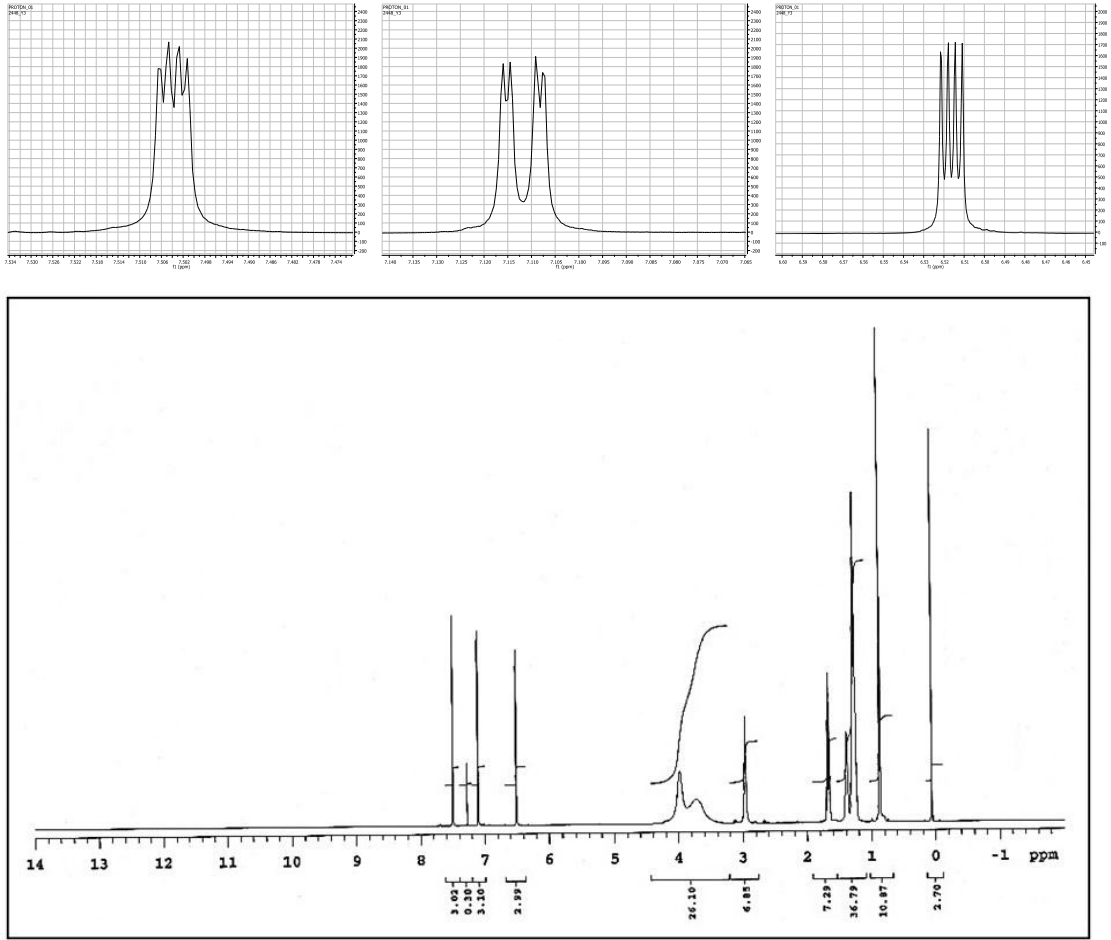


4 Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumunda, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu=3119\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2857, 2919, 2960\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=O bağına ait gerilme bandı çok zayıf olarak $\nu=1713\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağına ait gerilme bandı $\nu=1625\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları $\nu=1261, 1523\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.1).



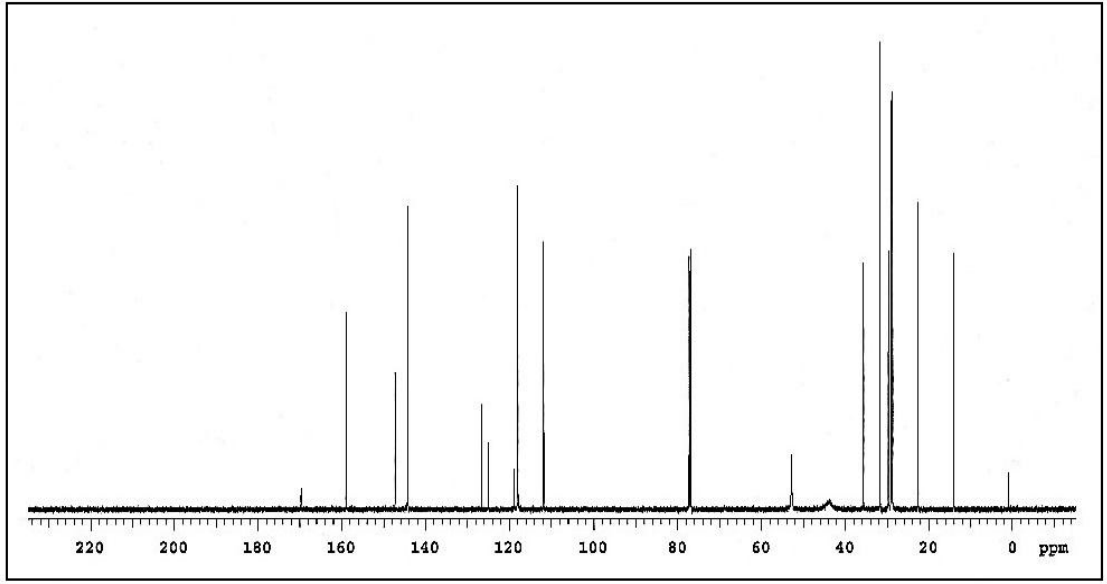
Şekil 3.1: 4 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).

4 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, aromatik Furan halkasındaki oksijen atomunun yanında bulunan hidrojen dubletin dubleti olarak $\delta=7.50$ ppm'de görülmekte ve karbonil grubunun bağlı olduğu karbona yakın olan aromatik hidrojeninde ise dubletin dubleti olarak $\delta=7.11$ ppm'de sinyal değerleri gözlenmektedir. Kalan tek furan hidrojeni için $\delta=6.51$ ppm'de dubletin dubleti olarak pikler gözlenmektedir. Piperazin halkasına ait hidrojenler $\delta=3.73$ ppm ve $\delta=3.98$ ppm'de iki farklı ve çok yakın tek band görünümündedir. Oktil grubundaki $-\text{S-CH}_2-$ hidrojen piki $\delta=2.97$ ppm'de triplet ve hemen yanındaki metilen grubu ait hidrojen piki $-\text{S-CH}_2-\text{CH}_2-$ ise $\delta=1.67$ ppm'de pentet görünümündedir. Oktil grubundaki diğer $-\text{CH}_2-$ metilen hidrojenleri $\delta=1.18-1.46$ ppm'de multipler ve $-\text{CH}_3$ hidrojen piki ise $\delta=0.87$ ppm'de triplet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.2).



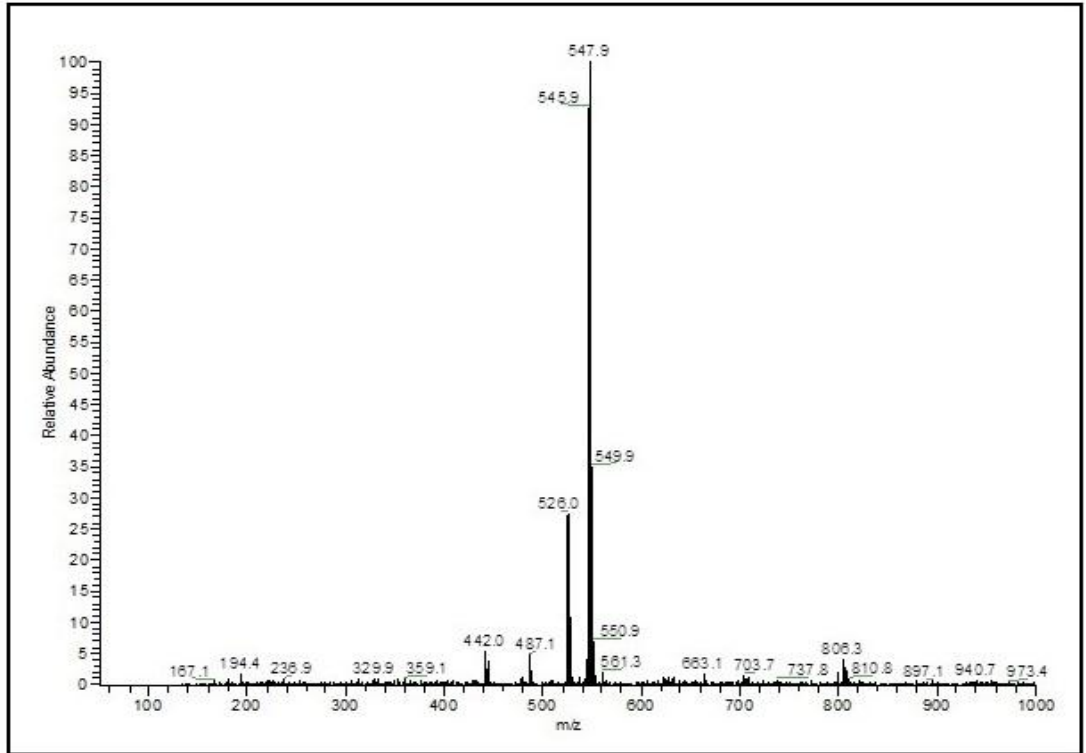
Şekil 3.2: 4 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃).

4 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda, karbonil karbonunun $\delta=158.97$ ppm'de, aromatik Furan halkasına ait karbonların $\delta=117.87, 118.74, 144.30, 147.22$ ppm'de, butadien yapısına ait karbonların $\delta=111.73, 124.95, 126.57, 169.63$ ppm'de, Piperazin halkasına ait karbonların $\delta=52.87$ ppm'de sinyalleri gözlenmektedir. Oktil grubu düz zincirinin yapısındaki S-CH₂ karbonunun $\delta=35.62$ ppm'de, diğer oktil grubu -CH₂ karbonlarının $\delta=22.58, 28.68, 28.95, 29.00, 29.71, 31.67$ ppm'de ve -CH₃ karbonunun $\delta=14.07$ ppm'de sinyalleri gözlenmektedir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: 4 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ ($M=524.90$ gr/mol) olan 4 bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 547.9$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak gözlenmiştir (Şekil 3.4).

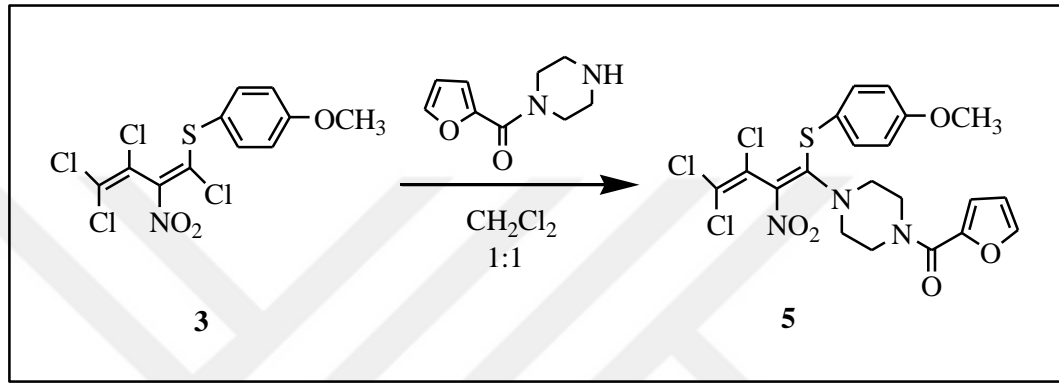


Şekil 3.4: 4 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.

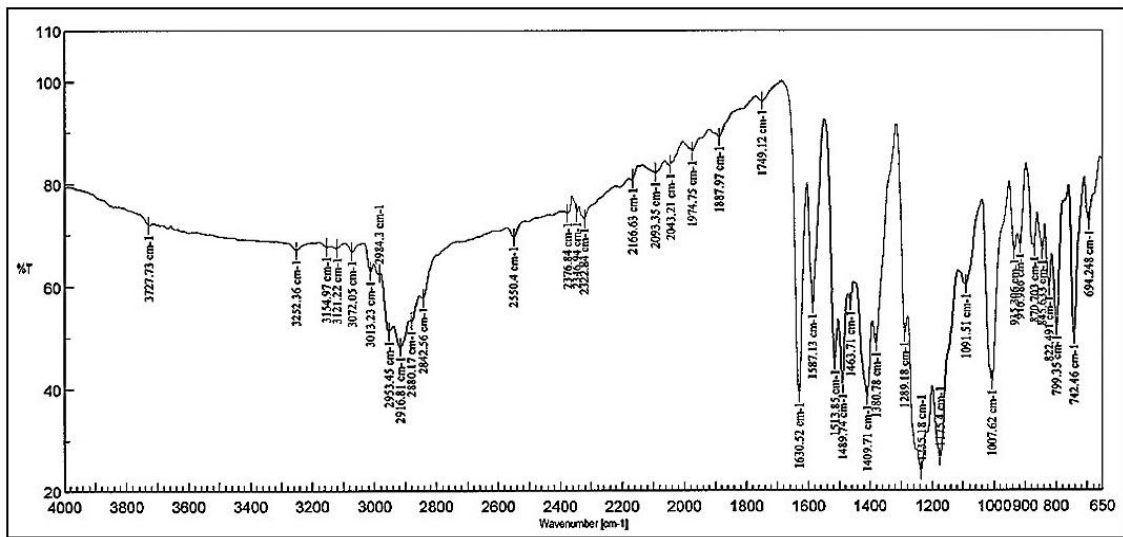
4 Bileşiğinin spektroskopik verileri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.2. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile 1-(2-Furoil)piperazin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile 1-(2-Furoil)piperazin'in metilen klorür ortamındaki reaksiyonundan yeni (4-(3,4,4-Trikloro-2-nitro-1-(4-metoksifeniltiyo)buta-1,3-dienil)piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon (5) bileşiği elde edilmiştir.

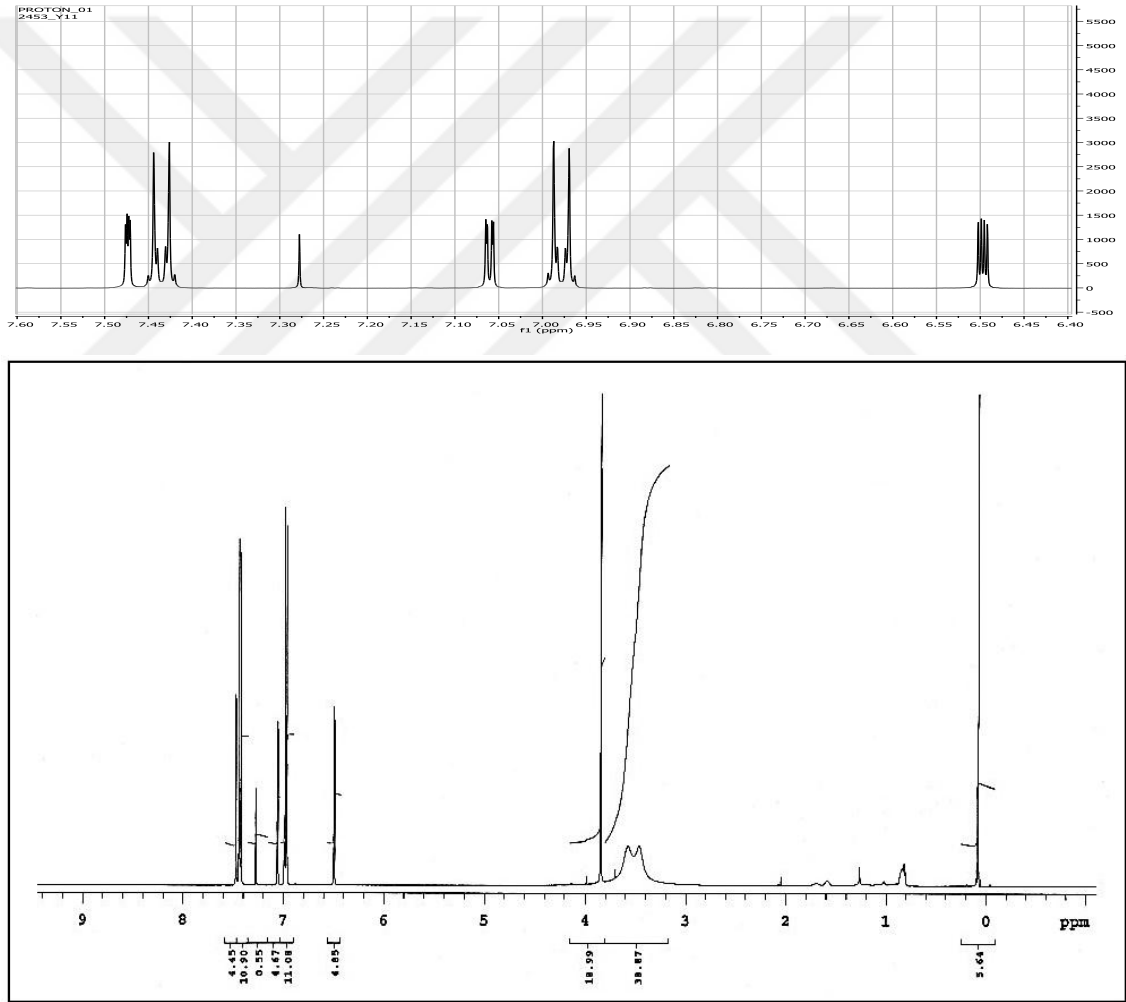


5 Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumunda, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3013 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2842, 2880, 2916, 2953 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=O bağına ait gerilme bandı $\nu=1749 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağına ait gerilme bantları $\nu=1587, 1630 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları $\nu=1235, 1513 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.5).



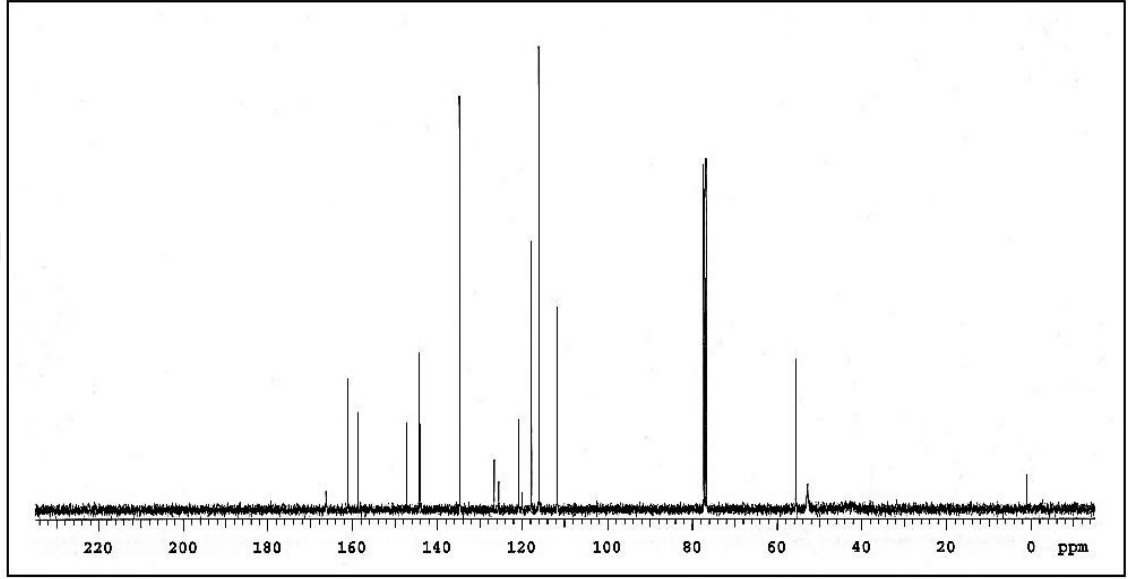
Şekil 3.5: 5 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).

5 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, aromatik furan halkasındaki oksijen atomunun yanında bulunan hidrojen dubletin dubleti olarak $\delta=7.47$ ppm'de gözlenmektedir. Furan halkasındaki karbonil grubunun bağlı olduğu karbona yakın olan aromatik hidrojen dublet olarak $\delta=7.06$ ppm'de ve kalan tek furan hidrojeni ise dubletin dubleti olarak $\delta=6.50$ ppm'de gözlenmektedir. Fenil halkası hidrojenleri ise halkanın para pozisyonundan beklenildiği gibi tam bir simetri ile $\delta=7.44$ ppm ve $\delta=6.98$ ppm'de birer dublet sinyal vermektedir. O- CH_3 metil grubu hidrojenleri ise $\delta=3.85$ ppm'de tek bir band olarak gözlenmektedir. Piperazin halkasına ait hidrojen pikleri $\delta=3.46$ - 3.58 ppm aralığında ikiye yarılmış şekilde geniş bir band görünümündedir (Şekil 3.6).



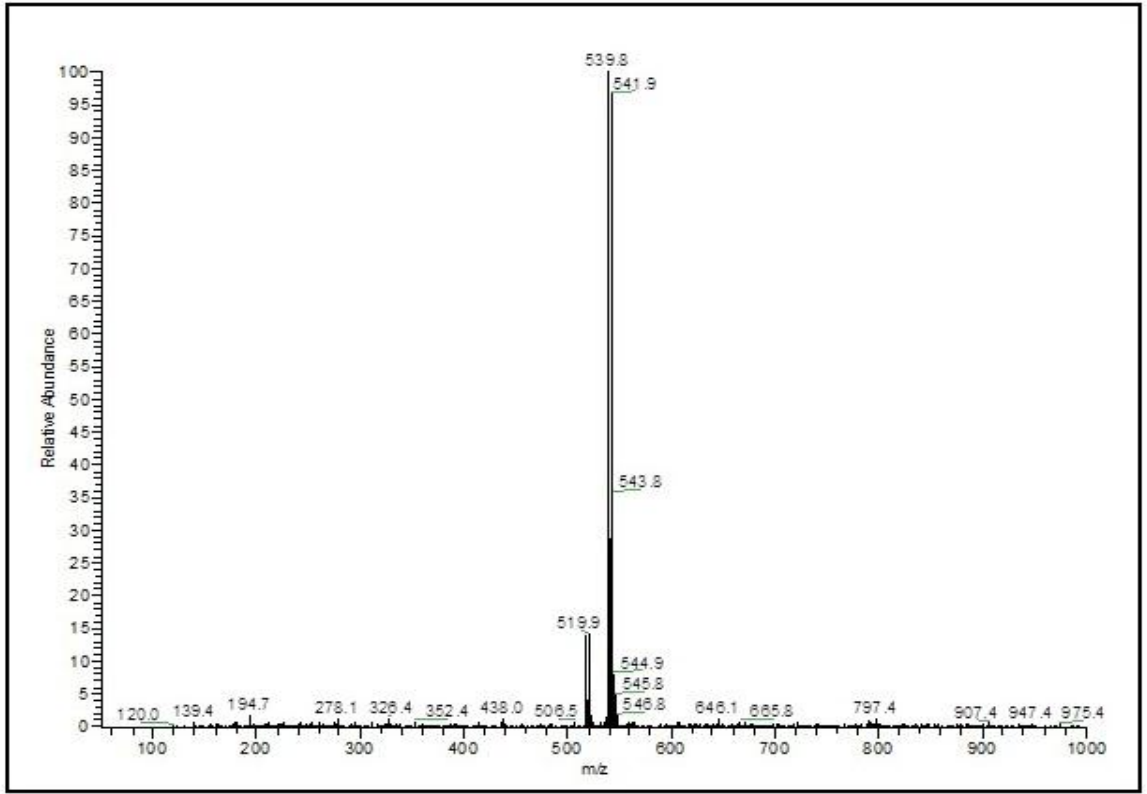
Şekil 3.6: 5 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

5 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda, karbonil karbonu $\delta=166.06$ ppm'de, aromatik halkalara ait karbon pikleri $\delta=115.98, 117.73, 120.76, 125.52, 134.70, 144.14, 147.24, 161.11$ ppm'de, butadien yapısına ait karbonların pikleri $\delta=111.66, 125.52, 126.55, 158.71$ ppm'de, O-CH₃ karbonunun $\delta=55.55$ ppm'de ve piperazin halkasına ait karbonların ise $\delta=43.74, 52.73$ ppm'de sinyalleri gözlenmektedir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7: **5** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ ($M=518.80$ gr/mol) olan **5** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 541.9$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak gözlenmiştir (Şekil 3.8).

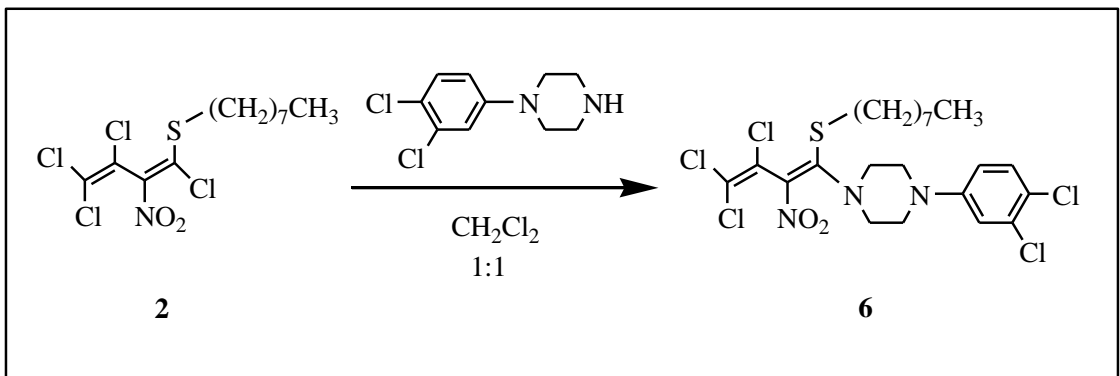


Şekil 3.8: 5 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.

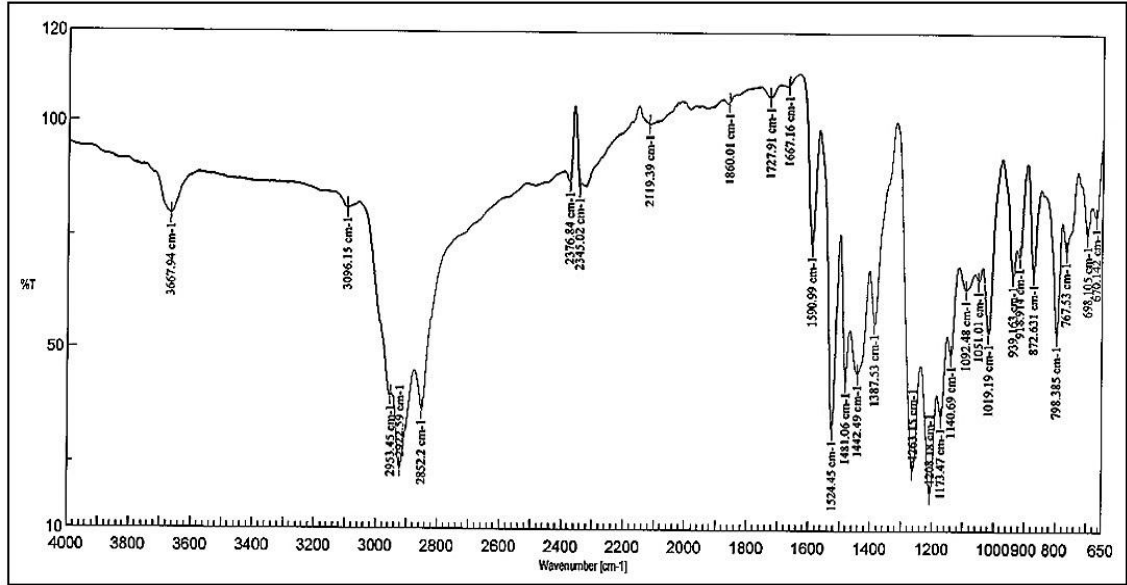
5 Bileşiğinin spektroskopik verileri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.3.2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-(3,4-Diklorofenil) piperazin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-(3,4-Diklorofenil)piperazin'in metilen klorür ortamındaki reaksiyonundan yeni 1-(3,4-Diklorofenil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (6) bileşiği elde edilmiştir.

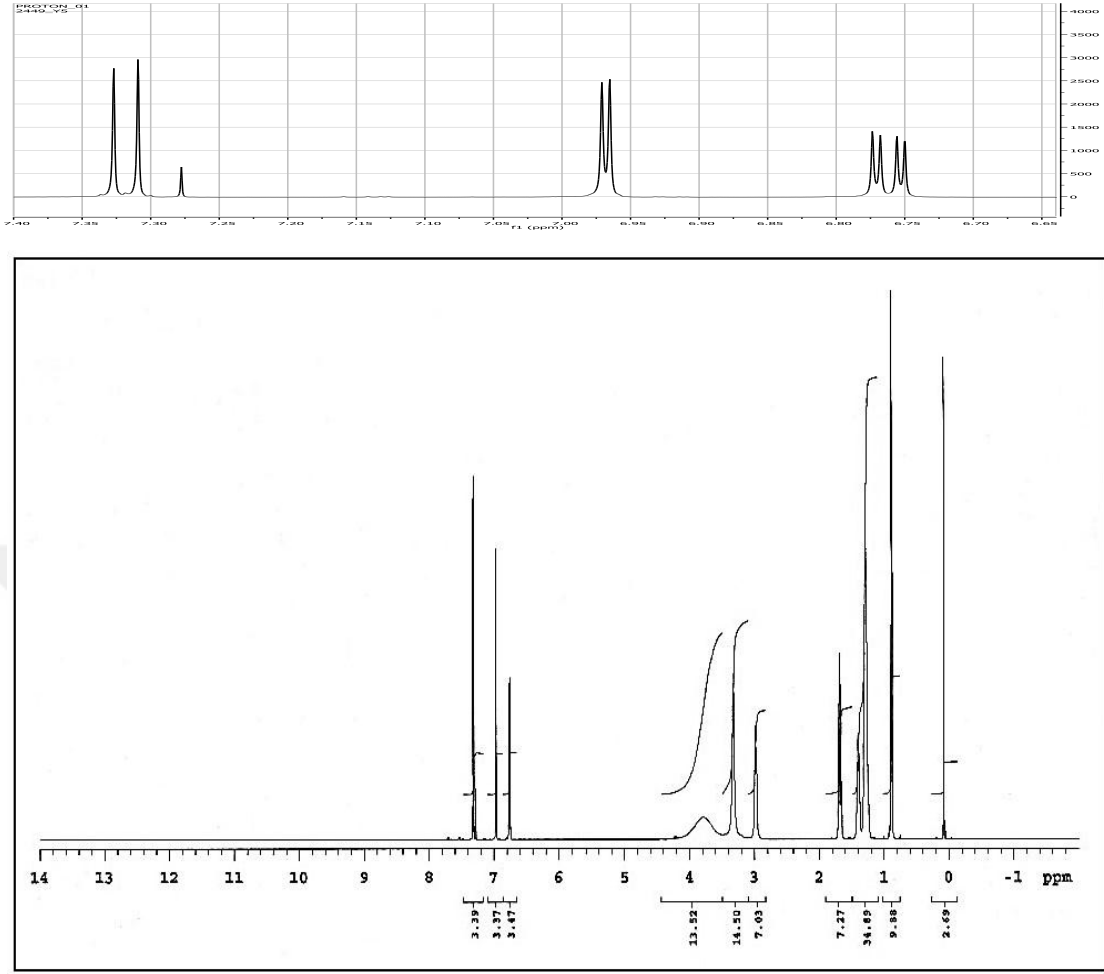


6 Bileşiminin FTIR (ATR) spektrumunda, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu=3096\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2852, 2922, 2953\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağına ait gerilme bandı $\nu=1590\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları $\nu=1263, 1524\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.9).



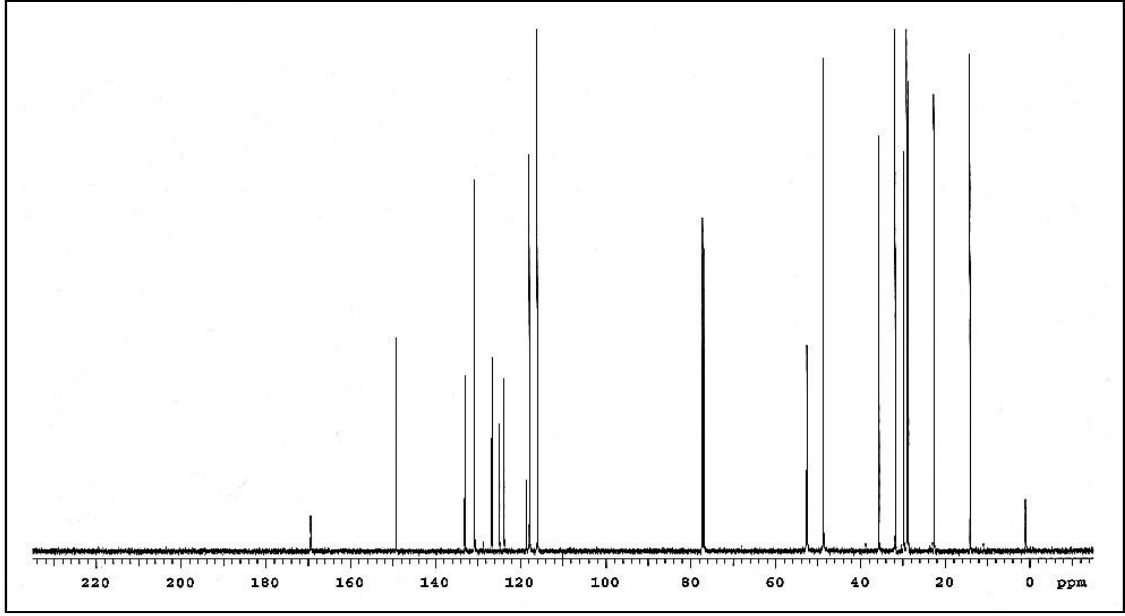
Şekil 3.9: 6 Bileşiminin FTIR Spektrumu (ATR).

6 Bileşiminin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, diklorofenil grubunda azot atomunun bağlı olduğu karbonun 1 numaralı karbon olduğu farz edilirse, halkadaki 6 nolu aromatik hidrojen dubletin dubleti olarak $\delta=6.76\text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. 2 ve 5 nolu aromatik hidrojenler ise dublet şeklinde sırasıyla $\delta=6.96\text{ ppm}$ ve $\delta=7.32\text{ ppm}$ 'de gözlenmektedirler. Piperazin halkasına ait hidrojen pikleri $\delta=3.33$ ve 3.78 ppm 'de tek bir band olarak gözlenmektedir. Oktil grubundaki -S-CH₂- hidrojen piki $\delta=2.98\text{ ppm}$ 'de triplet ve hemen yanındaki metilen grubu ait hidrojen piki -S-CH₂-CH₂- ise $\delta=1.68\text{ ppm}$ 'de pentet görünümündedir. Oktil grubundaki diğer -CH₂- metilen hidrojenleri $\delta=1.20-1.45\text{ ppm}$ 'de multipler olarak, -CH₃ hidrojen piki ise $\delta=0.88\text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.10).



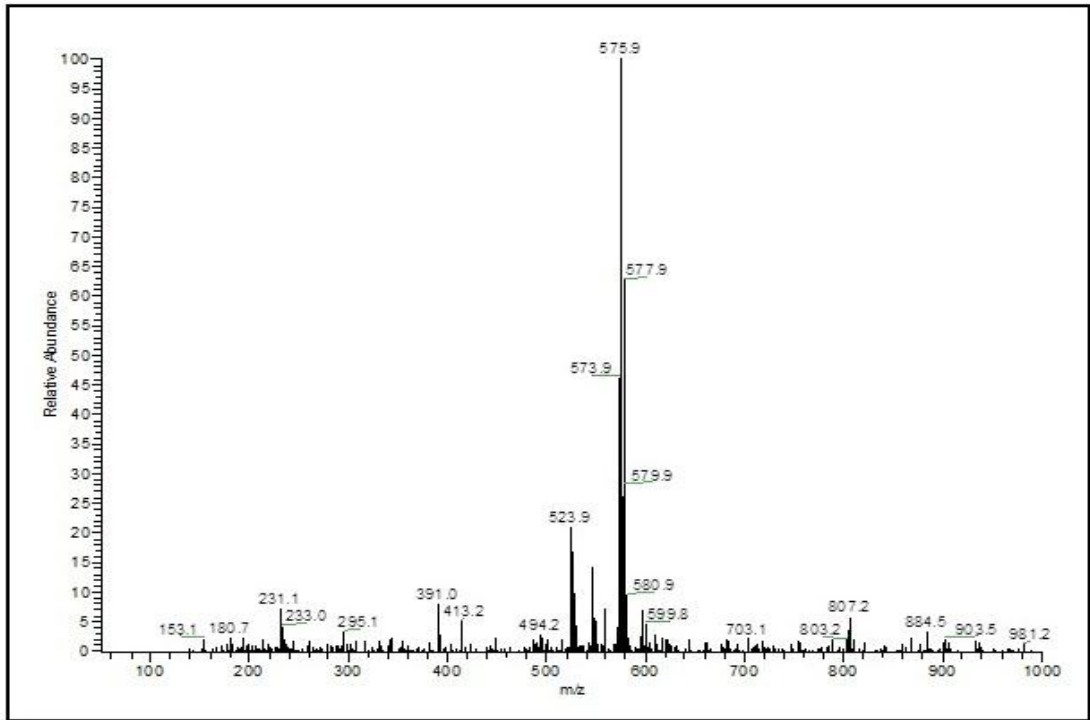
Şekil 3.10: 6 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

6 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, fenil halkasına ait karbonların $\delta=117.82$, 118.52 , 123.72 , 124.83 , 126.66 , 149.32 ppm'de, butadien yapısına ait karbonların $\delta=115.90$, 130.75 , 133.06 , 169.43 ppm'de ve Piperazin halkasına ait karbonların $\delta=48.74$, 52.61 ppm'de sinyalleri gözlenmektedir. Oktil grubu düz zincirinin yapısındaki S- CH_2 karbonunun $\delta=35.62$ ppm'de, oktil grubuna ait diğer $-\text{CH}_2$ karbonlarının $\delta=22.61$, 28.68 , 28.97 , 29.02 , 29.75 , 31.70 ppm'de ve $-\text{CH}_3$ karbonunun $\delta=14.09$ ppm'de sinyalleri gözlenmektedir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11: 6 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_5\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M=575.81$ gr/mol) olan **6** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 575.9$ $[\text{M}]^+$ olarak gözlenmiştir (Şekil 3.12).

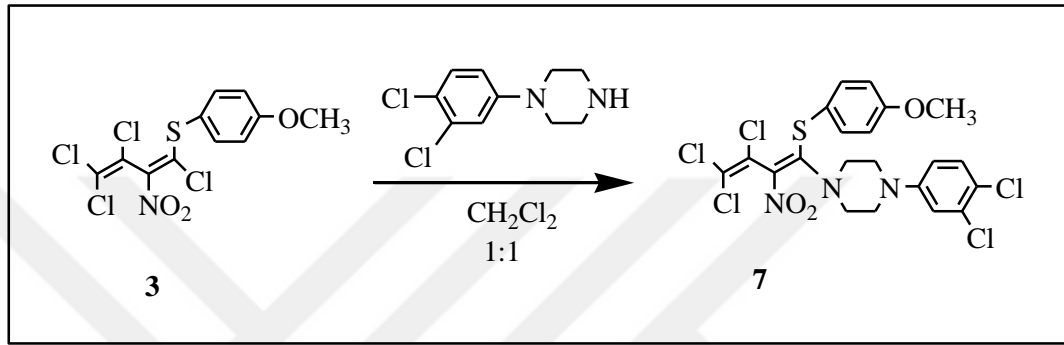


Şekil 3.12: 6 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.

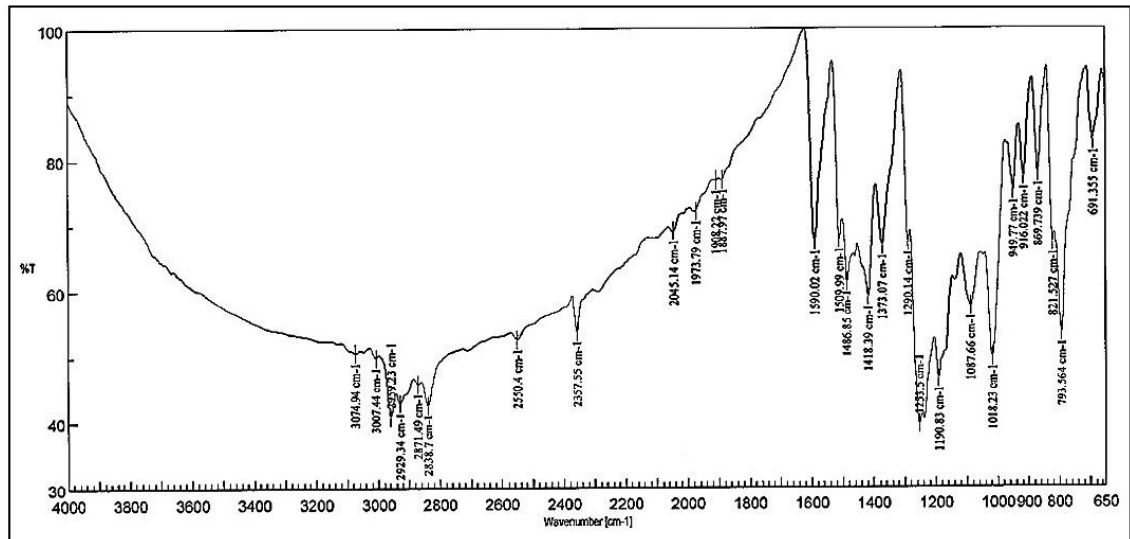
6 Bileşiğinin spektroskopik verileri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.4.2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile 1-(3,4-Diklorofenil)piperazin Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile 1-(3,4-Diklorofenil)piperazin'in metilen klorür ortamındaki reaksiyonundan yeni 1-(3,4-Diklorofenil)-4-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (7) bileşiği elde edilmiştir.



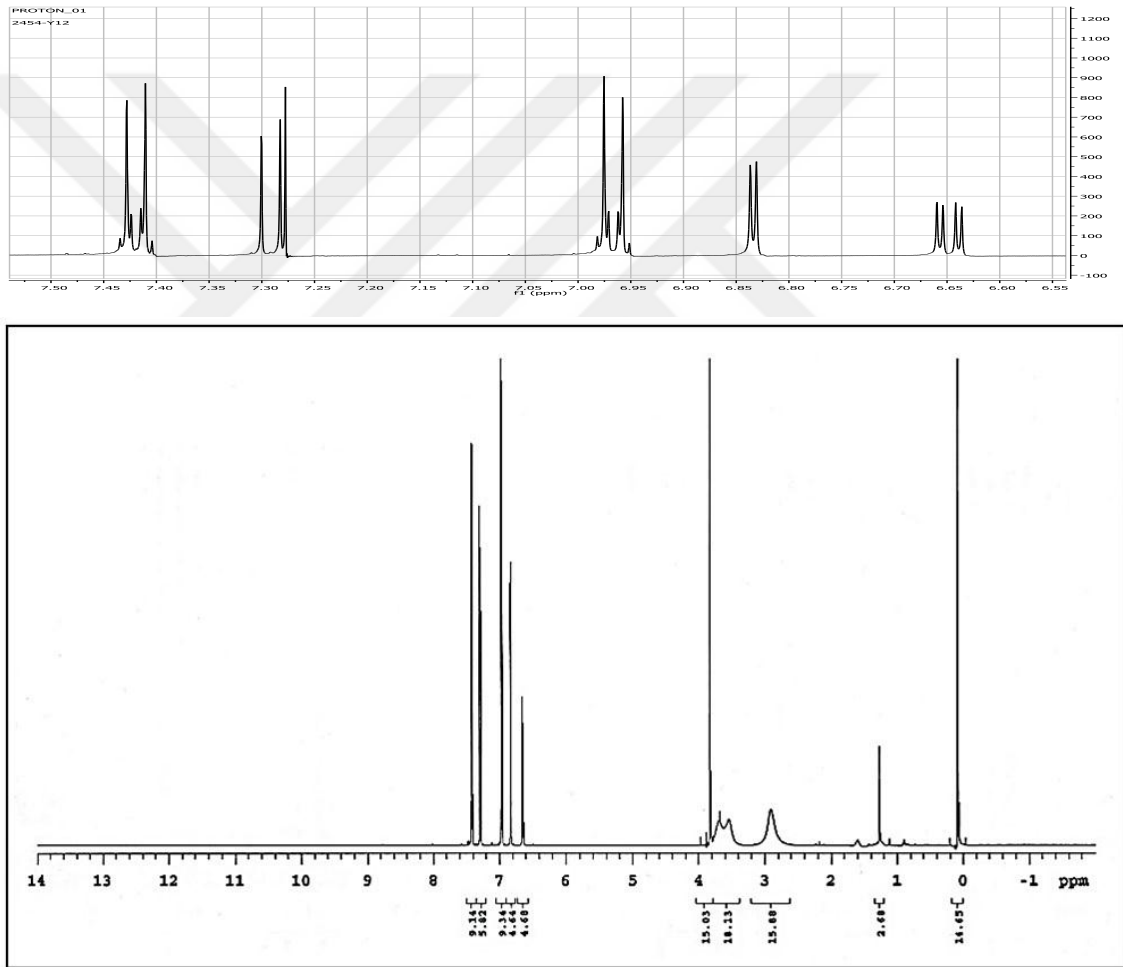
7 Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumunda, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3007, 3074 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2838, 2871, 2929, 2959 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağına ait gerilme bandı $\nu=1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları $\nu=1253, 1509 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.13).



Şekil 3.13: 7 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).

7 Bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, fenil grubunda kükürt atomuna yakın olan hidrojenler dublet olarak $\delta=7.42 \text{ ppm}$ 'de ve oksijen atomuna yakın olan hidrojenler ise

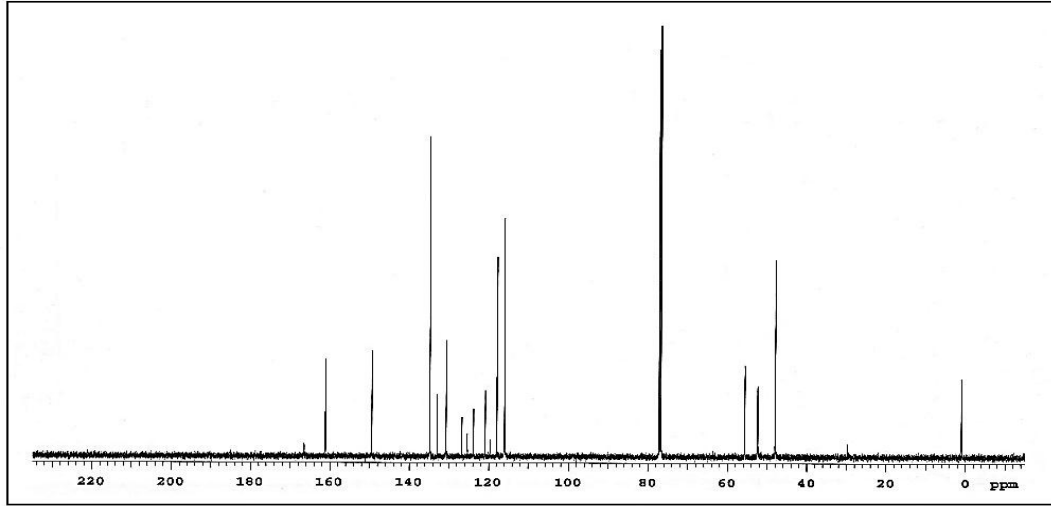
gene dublet olarak $\delta=6.96$ ppm'de gözlenmektedir. Bu aromatik halkanın para pozisyonundan beklenildiği gibi NMR da tam bir simetri mevcuttur. Diklorofenil grubunda, azot atomunun bağlı olduğu karbonun 1 numaralı karbon olduğu farz edilirse 6 nolu aromatik hidrojen dubletin dubleti olarak $\delta=6.65$ ppm'de, 2 nolu hidrojen $\delta=6.83$ ppm'de ve kalan 5 nolu hidrojen ise gene $\delta=7.28$ ppm'de dublet olarak gözlenmektedir. O-CH₃ metil grubu hidrojenleri $\delta=3.85$ ppm'de singlet görünümündedir. Piperazin halkasına ait hidrojen pikleri $\delta=3.46-3.58$ ppm aralığında multipler şeklinde ve 2.91 ppm'de geniş bir singlet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14: 7 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃).

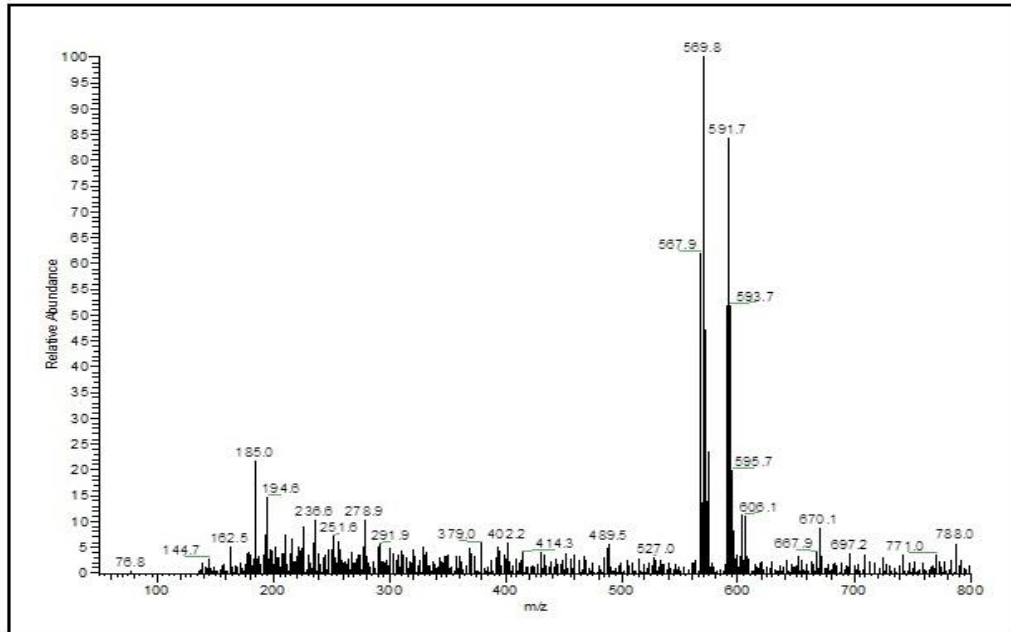
7 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda, fenil halkasına ait karbonların $\delta=115.91$, 117.84, 119.62, 120.78, 123.74, 126.69, 133.05, 134.79, 149.37, 166.52 ppm'de, butadien yapısına ait karbonların $\delta=115.97$, 125.29, 130.71, 161.12 ppm'de, -OCH₃ karbonunun

$\delta=55.60$ ppm'de, Piperazin halkasına ait karbonların $\delta=47.96, 52.37$ ppm'de sinyalleri gözlenmektedir (Şekil 3.15).



Şekil 3.15: 7 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Cl}_5\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ ($M=569.72$ gr/mol) olan 7 bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 569.8$ $[\text{M}]^+$ olarak gözlenmiştir (Şekil 3.16).

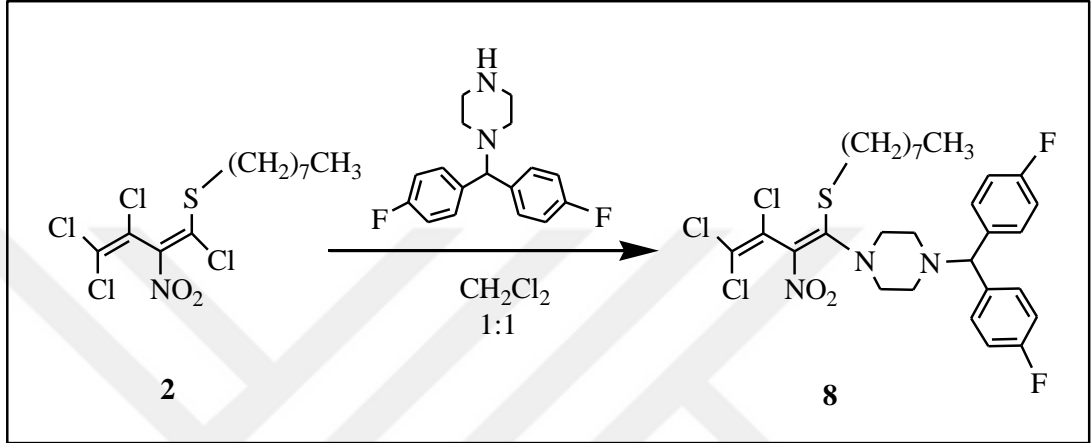


Şekil 3.16: 7 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.

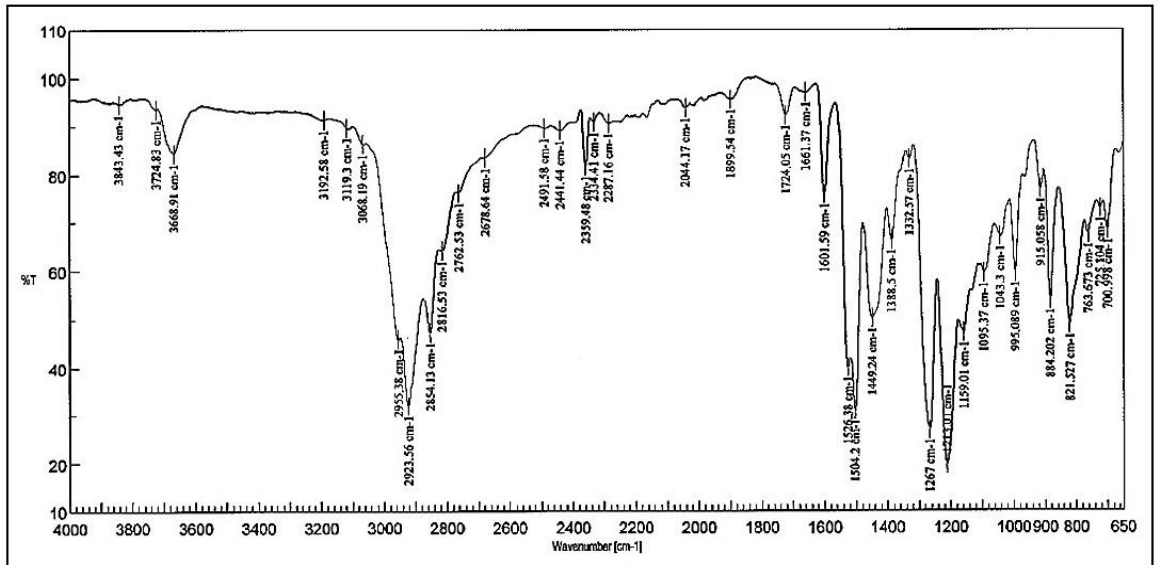
7 Bileşiğinin spektroskopik verileri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.5. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-Bis(4-florofenil) piperazin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-Bis(4-florofenil)piperazin'in metilen klorür ortamındaki reaksiyonundan yeni 1-(Bis(4-florofenil)metil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (8) elde edilmiştir.

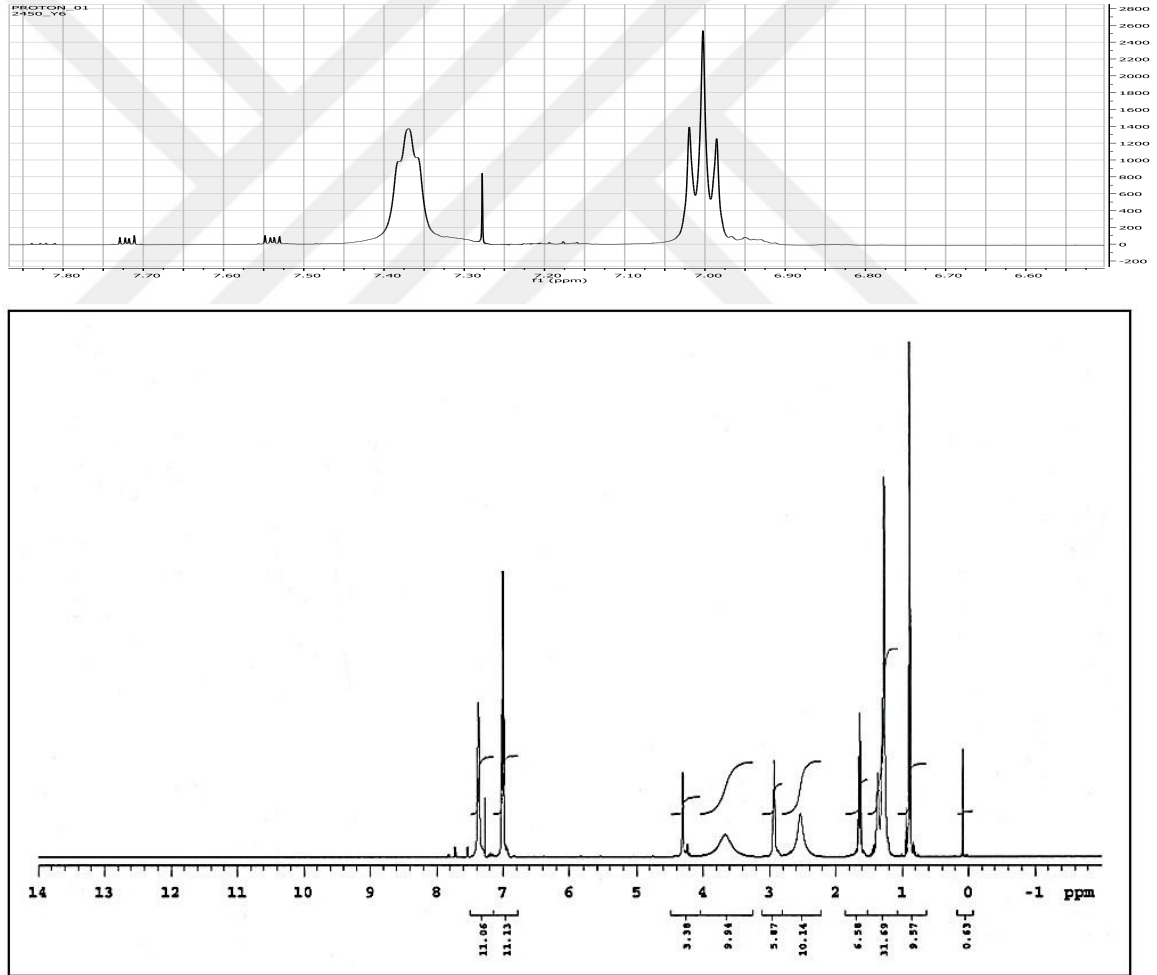


8 Bileşiminin FTIR (ATR) spektrumunda, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3068, 3119 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2854, 2923, 2955 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağına ait gerilme bandı $\nu=1601 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları $\nu=1267, 1504, 1526 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.17).



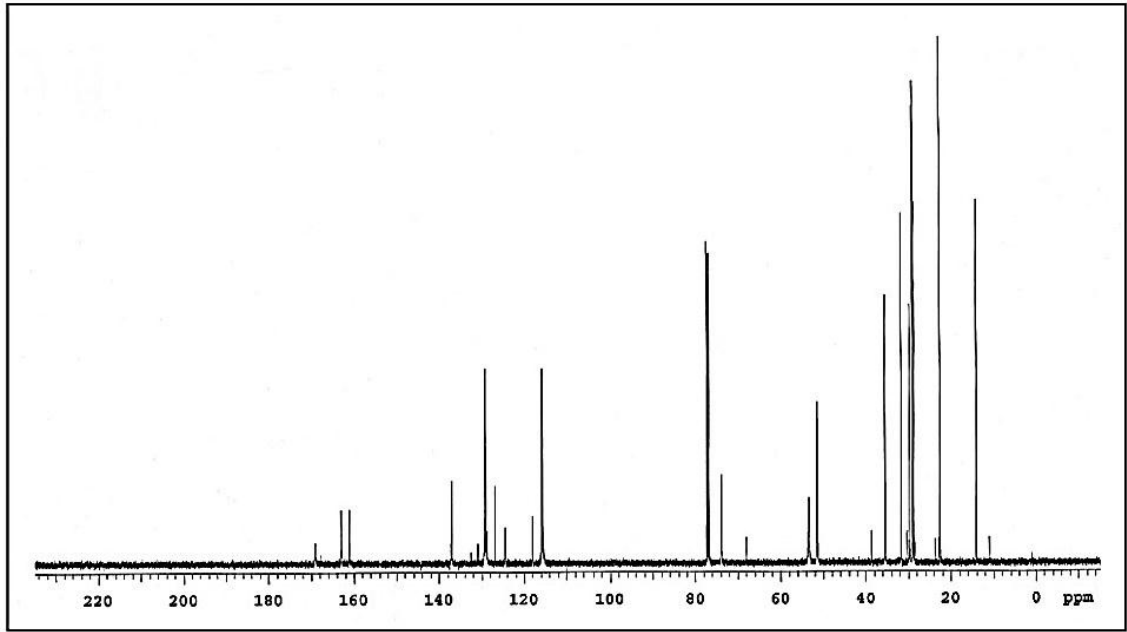
Şekil 3.17: 8 Bileşiminin FTIR Spektrumu (ATR).

8 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, flor atomu bulunan fenil gruplarında, flor atomundan daha uzaktaki aromatik hidrojenler zayıf bir triplet olarak $\delta=7.37$ ppm'de ve daha yakın aromatik hidrojenler ise gene triplet olarak $\delta=7.00$ ppm'de gözlenmektedirler. Aromatik iki halkanın ortasında bulunan $-\text{CH}-$ grubuna singlet band 4.30 ppm'de olup Piperazin halkasına ait hidrojen pikleri $\delta=2.54$ ve 3.67 ppm'de geniş tek bir band olarak gözlenmektedir. Oktil grubundaki $-\text{S-CH}_2-$ hidrojen piki $\delta=2.93$ ppm'de triplet ve hemen yanındaki metilen grubu ait hidrojen piki $-\text{S-CH}_2-\text{CH}_2-$ ise $\delta=1.64$ ppm'de pentet görünümündedir. Oktil grubundaki diğer $-\text{CH}_2-$ metilen hidrojenleri $\delta=1.48-1.16$ ppm'de multipler ve $-\text{CH}_3$ hidrojen piki ise $\delta=0.89$ ppm'de triplet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.18).



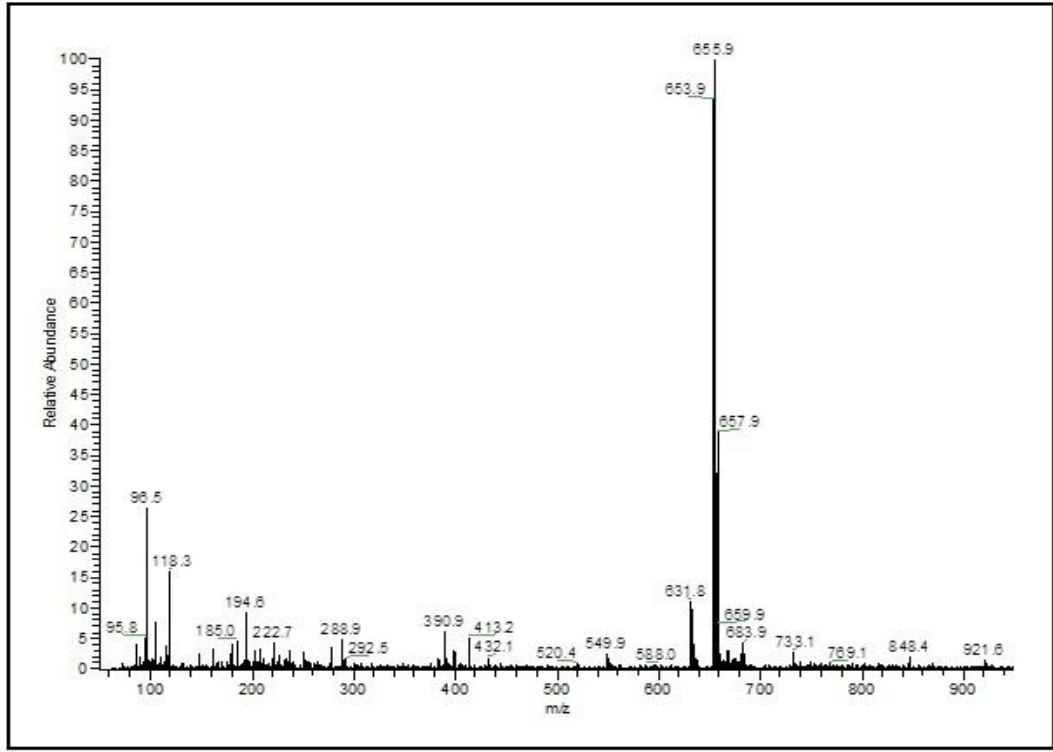
Şekil 3.18: **8** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

8 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda, fenil halkasına ait karbonların $\delta=118.04$, 128.79 , 137.11 , 161.06 ppm'de, fenil halkasına bağılı $-\text{CH}$ karbonun $\delta=73.94$ ppm'de, butadien yapısına ait karbonların $\delta=115.86$, 129.15 , 130.89 , 169.02 ppm'de, Piperazin halkasına ait karbonların $\delta=51.45$, 53.41 ppm'de sinyalleri gözlenmektedir. Oktil grubu, düz zincirinin yapısındaki $\text{S}-\text{CH}_2$ karbonunun $\delta=38.73$ ppm'de, diğere CH_2 karbonlarının $\delta=22.60$, 28.97 , 29.77 , 30.36 , 31.70 , 35.49 ppm'de ve $-\text{CH}_3$ karbonunun $\delta=14.09$ ppm'de sinyalleri gözlenmektedir (Şekil 3.19).



Şekil 3.19: **8** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{Cl}_3\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M=633.02$ gr/mol) olan **8** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 655.9$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak gözlenmiştir (Şekil 3.20).

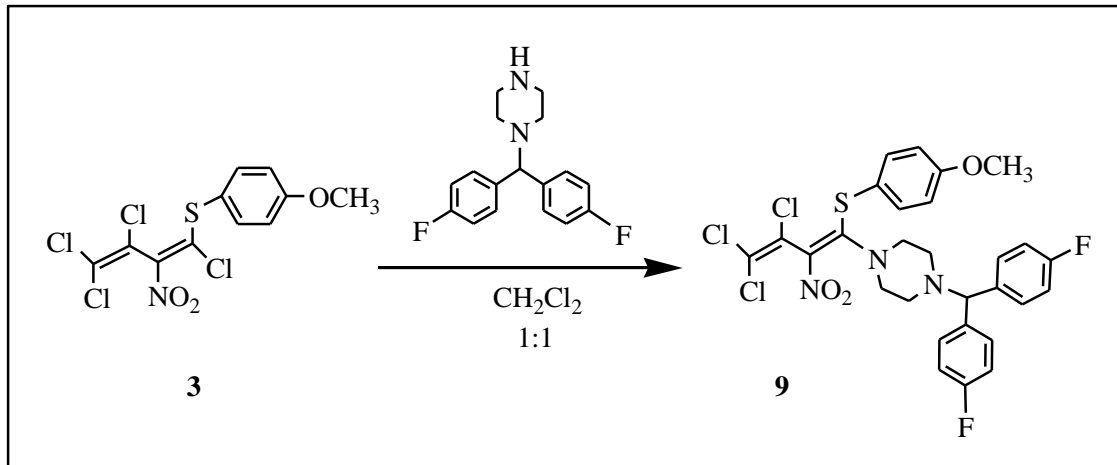


Şekil 3.20: 8 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.

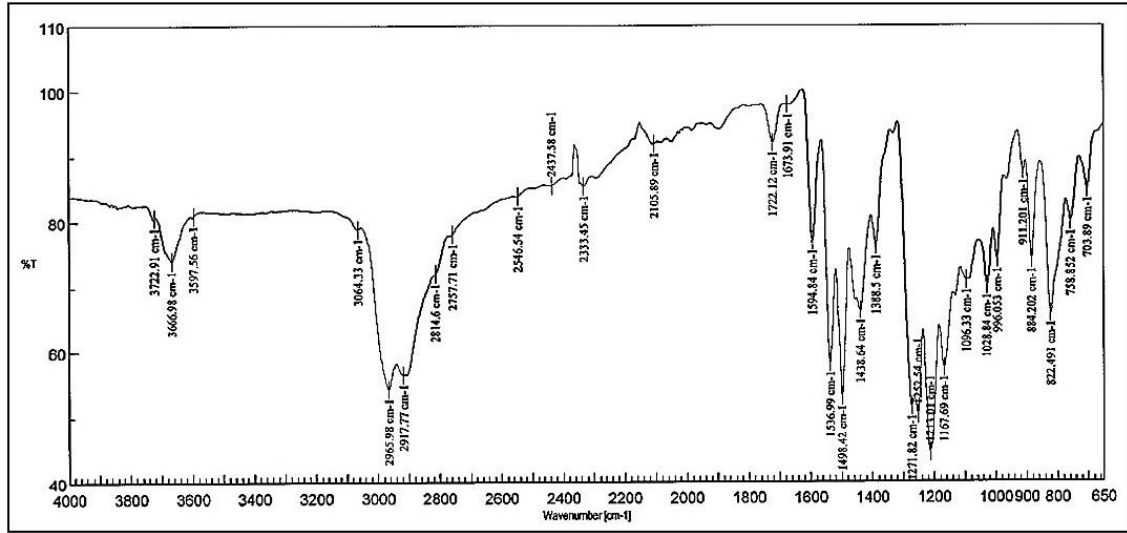
8 Bileşiğinin spektroskopik verileri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.6. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile 1-Bis(4-florofenil)piperazin' in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile 1-Bis(4-florofenil)piperazin'in metilen klorür ortamındaki reaksiyonundan yeni 1-(Bis(4-florofenil)metil)-4-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (9) bileşiği elde edilmiştir.

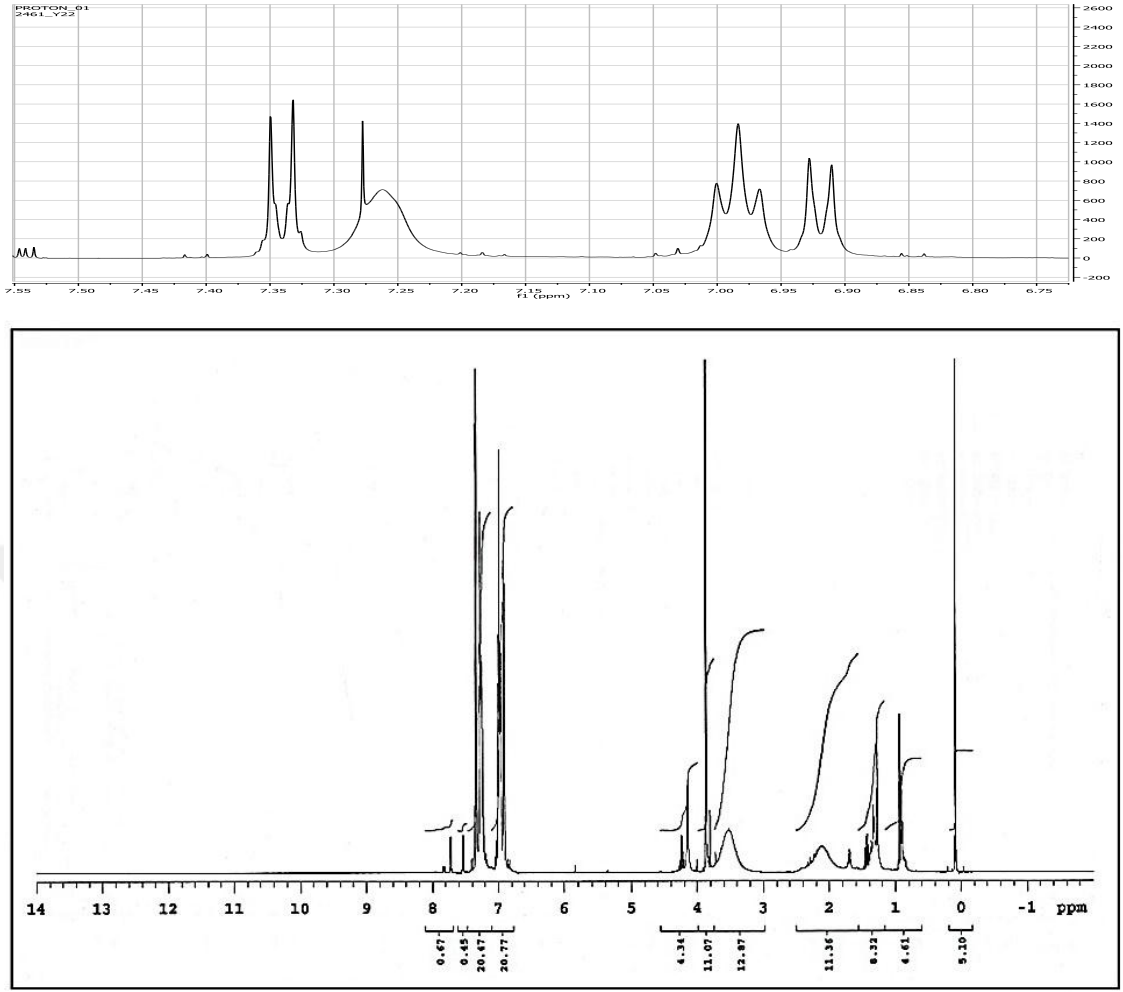


9 Bileşiminin FTIR (ATR) spektrumunda, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu=3064 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2917, 2965 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağına ait gerilme bandı $\nu=1594 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları $\nu=1252, 1271, 1536 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.21).



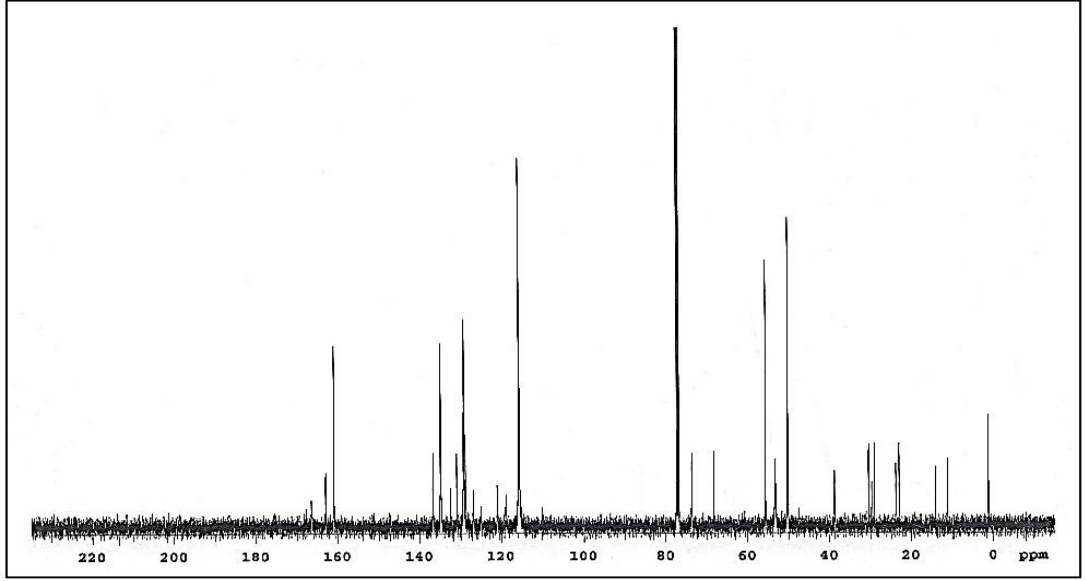
Şekil 3.21: 9 Bileşiminin FTIR Spektrumu (ATR).

9 Bileşiminin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, metoksi grubunun bağlı olduğu fenil grubunda kükürt atomuna yakın olan hidrojenler $\delta=7.34 \text{ ppm}$ 'de, oksijen atomuna yakın olan hidrojenler $\delta=6.92 \text{ ppm}$ 'de dublet olarak gözlenmektedir. Flor atomu bulunan iki fenil grubunda, flor atomundan daha uzaktaki aromatik hidrojenler $\delta=7.26 \text{ ppm}$ 'de geniş tek bir band olarak, daha yakın aromatik hidrojenler ise $\delta=6.98 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlenmektedir. Aromatik iki halkanın ortasında bulunan -CH-hidrojeni $\delta=4.15 \text{ ppm}$ 'de, O-CH₃ metil grubu hidrojenleri ise $\delta=3.87 \text{ ppm}$ 'de singlet band görünümündedir. Piperazin halkasına ait hidrojen pikleri $\delta=3.52 \text{ ppm}$ ve $\delta=2.12 \text{ ppm}$ 'de geniş bir singlet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.22).



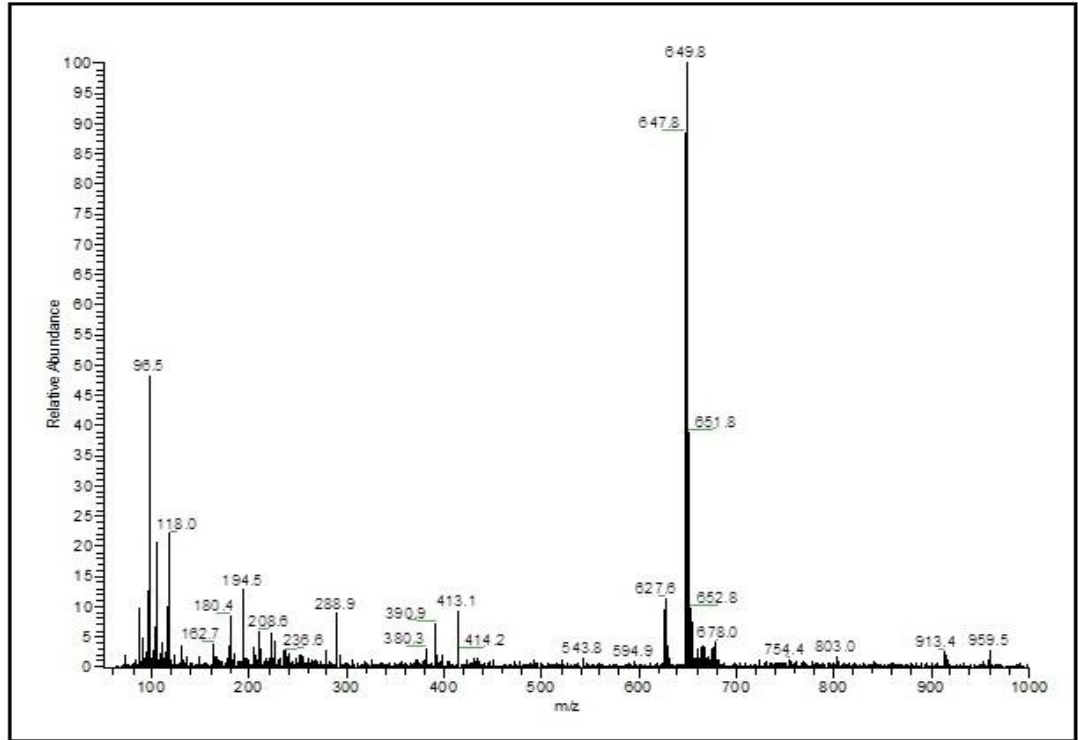
Şekil 3.22: 9 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃).

9 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda, fenil halkalarına ait karbonların $\delta=118.95, 121.02, 126.90, 128.79, 129.17, 134.86, 136.76, 162.98, 166.44$ ppm'de, butadien yapısına ait karbonların $\delta=115.74, 124.93, 130.88, 160.97$ ppm'de, Piperazin halkası ve iki fenil grubu arasındaki alifatik -CH karbonun $\delta=73.62$ ppm'de, O-CH₃ karbonunun $\delta=55.58$ ppm'de, piperazin halkasına ait karbonların ise $\delta=50.12$ ve 53.20 ppm'de sinyalleri gözlenmektedir (Şekil 3.23).



Şekil 3.23: **9** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ ($M=626.93$ gr/mol) olan **9** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 649.8$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak gözlenmiştir (Şekil 3.24).

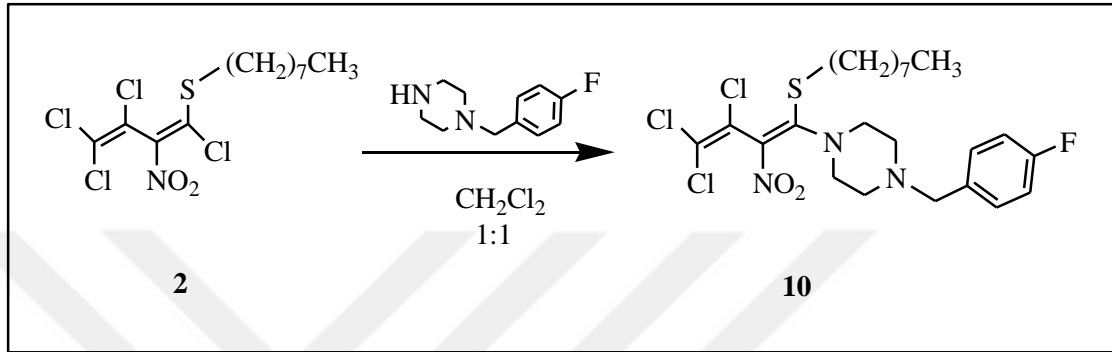


Şekil 3.24: **9** Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.

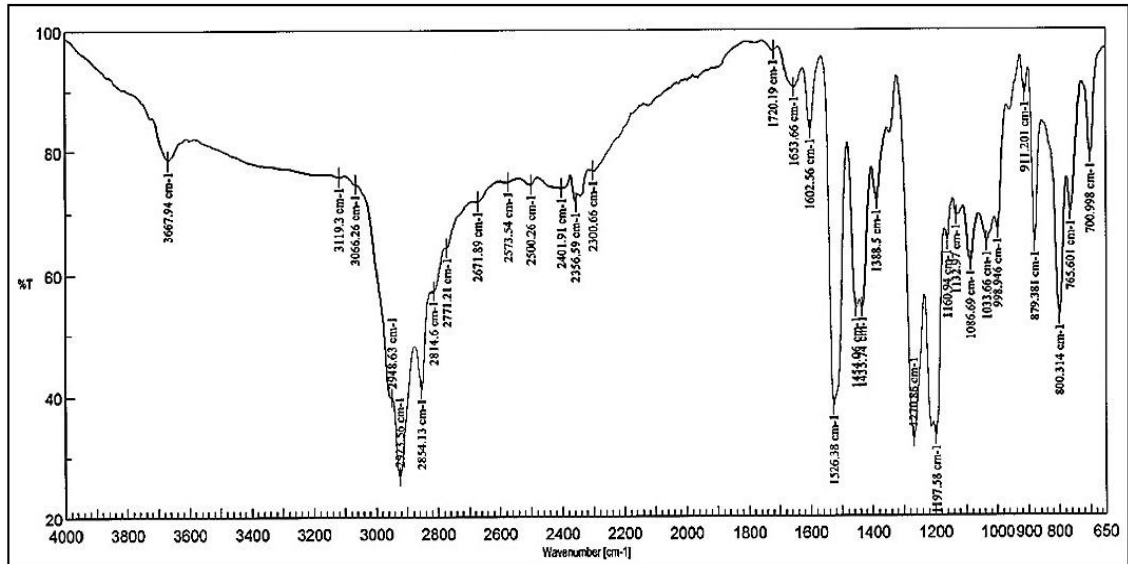
9 Bileşiğinin spektroskopik verileri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.7.2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-(4-Florobenzil) piperazin' in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-(4-Florobenzil)piperazin'in metilen klorür ortamındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-Florobenzil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (10) bileşiği elde edilmiştir.

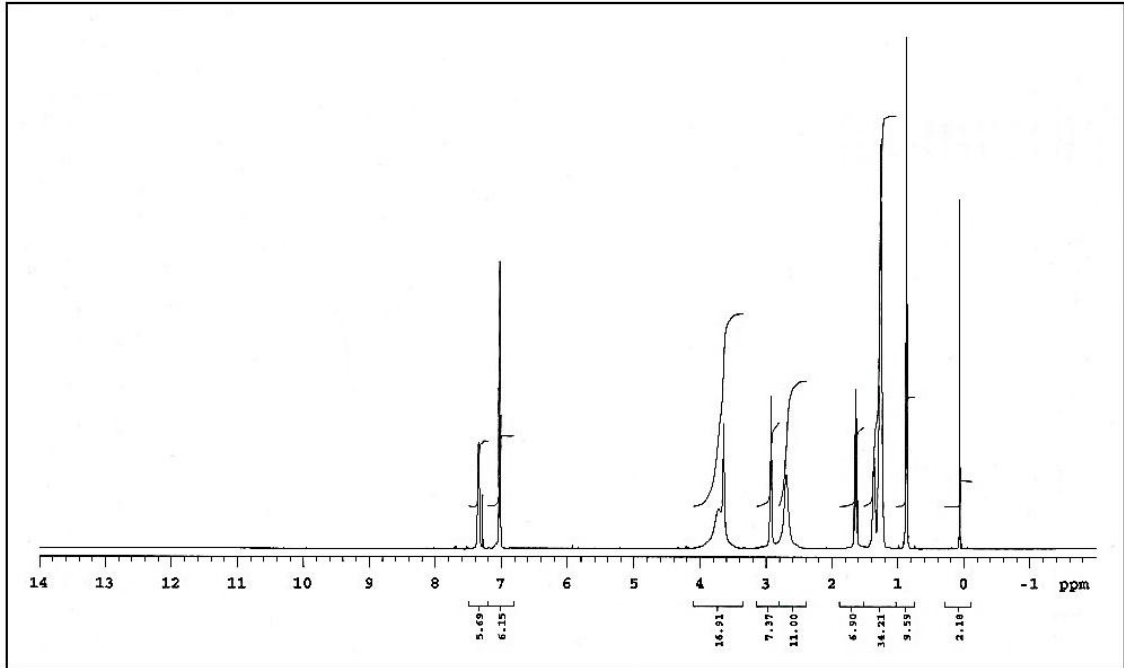
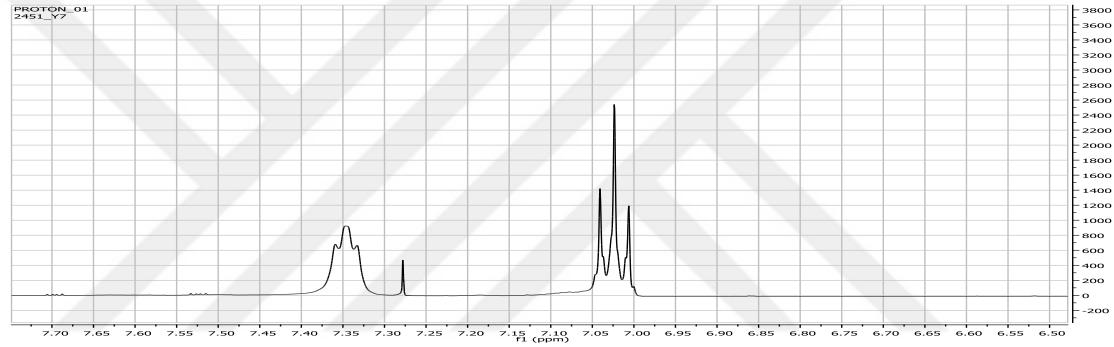


10 Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumunda, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3066, 3119 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2854, 2923, 2948 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağına ait gerilme bantları $\nu=1602, 1653 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları $\nu=1270, 1526 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.25).



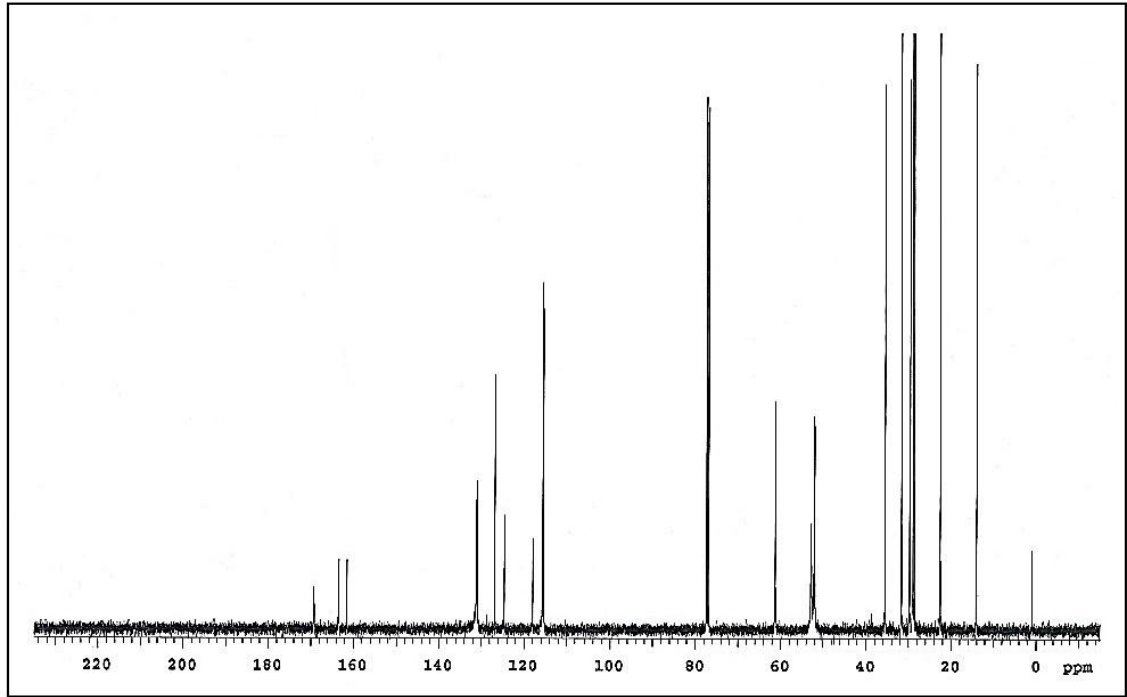
Şekil 3.25: 10 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).

10 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, aromatik fenil halkasında para pozisyonunda flor atomu bulunmaktadır. Flor atomundan daha uzaktaki aromatik hidrojenler zayıf bir triplet olarak $\delta=7.34$ ppm'de ve daha yakın aromatik hidrojenler ise belirgin bir triplet olarak $\delta=7.02$ ppm'de gözlenmektedir. Piperazin halkasına ait hidrojen pikleri $\delta=2.70$ ve 3.72 ppm'de geniş tek bir band görünümündedir. Aromatik halkaya bağlı $-\text{CH}_2-$ metilen hidrojenleri tek bir band olarak $\delta=3.65$ ppm'de gözlenmektedir. Oktil grubundaki $-\text{S-CH}_2-$ hidrojen piki $\delta=2.93$ ppm'de triplet ve hemen yanındaki metilen grubu ait hidrojen piki $-\text{S-CH}_2-\text{CH}_2-$ ise $\delta=1.64$ ppm'de pentet görünümündedir. Oktil grubundaki diğer $-\text{CH}_2-$ metilen hidrojenleri $\delta=1.18-1.46$ ppm'de multipler olarak ve $-\text{CH}_3$ hidrojen piki $\delta=0.87$ ppm'de triplet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.26).



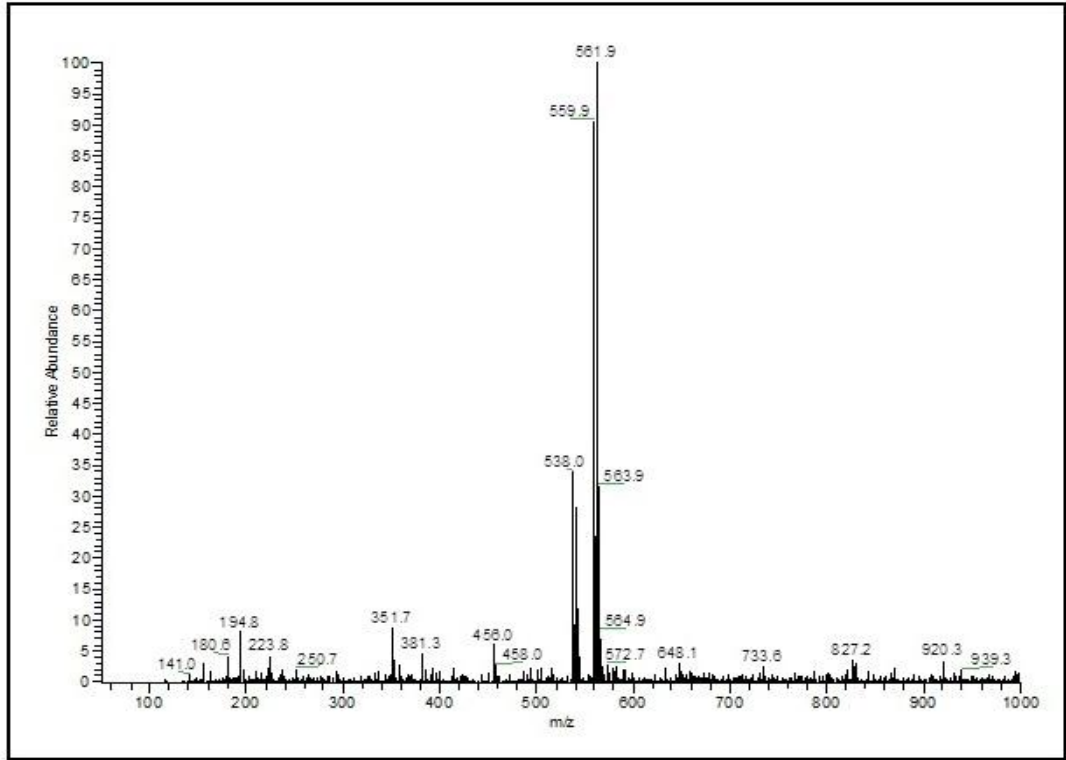
Şekil 3.26: 10 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

10 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda, fenil halkasına ait karbonların $\delta=115.39, 117.90, 126.82, 161.45$ ppm'de, aromatik halkaya bağlı $-\text{CH}_2$ karbonun $\delta=61.24$ ppm'de, butadien yapısına ait karbonların $\delta=115.56, 124.61, 131.01, 169.24$ ppm'de, Piperazin halkasına ait karbonların $\delta=52.10, 52.80$ ppm'de, oktil grubu düz zincirinin yapısındaki $\text{S}-\text{CH}_2$ karbonunun $\delta=35.52$ ppm'de, diğer $-\text{CH}_2$ karbonlarının $\delta=22.58, 28.64, 28.96, 29.00, 29.70, 31.68$ ppm'de ve $-\text{CH}_3$ karbonunun $\delta=14.08$ ppm'de sinyalleri gözlenmektedir (Şekil 3.27).



Şekil 3.27: **10** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{Cl}_3\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M=538.93$ gr/mol) olan **10** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 561.9$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak gözlenmiştir (Şekil 3.28).

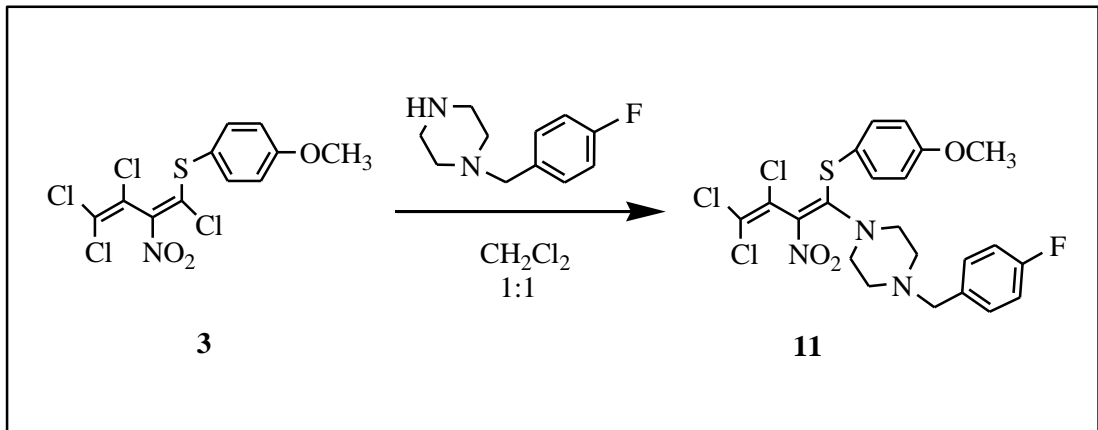


Şekil 3.28: **10** Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.

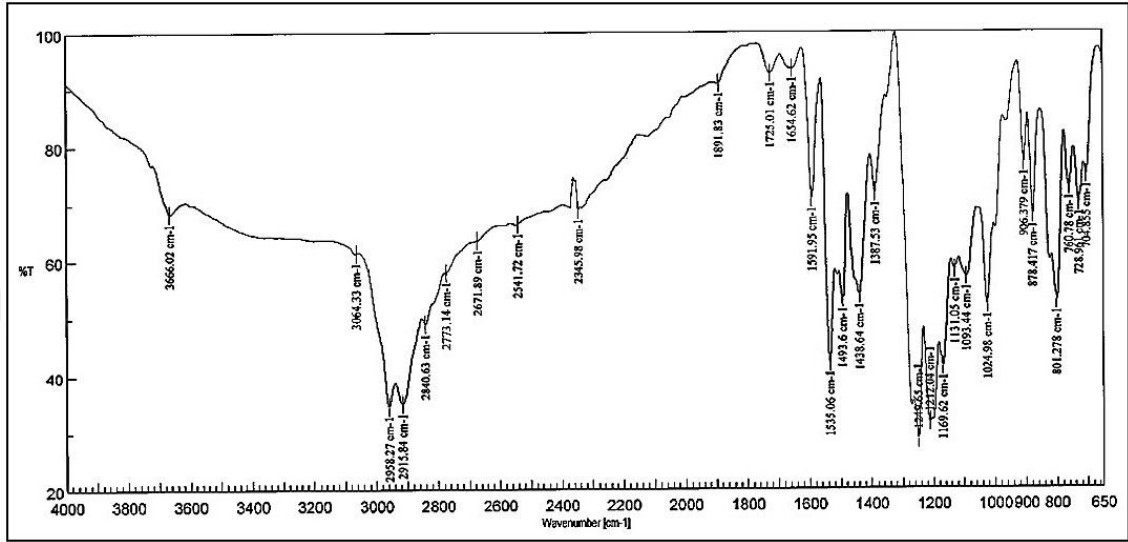
10 Bileşiğinin spektroskopik verileri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.8. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (**3**) ile 1-(4-Florobenzil)piperazin' in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (**3**) ile 1-(4-Florobenzil)piperazin'in metilen klorür ortamındaki reaksiyonundan yeni 1-(4-Florobenzil)-4-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (**11**) bileşiği elde edilmiştir.

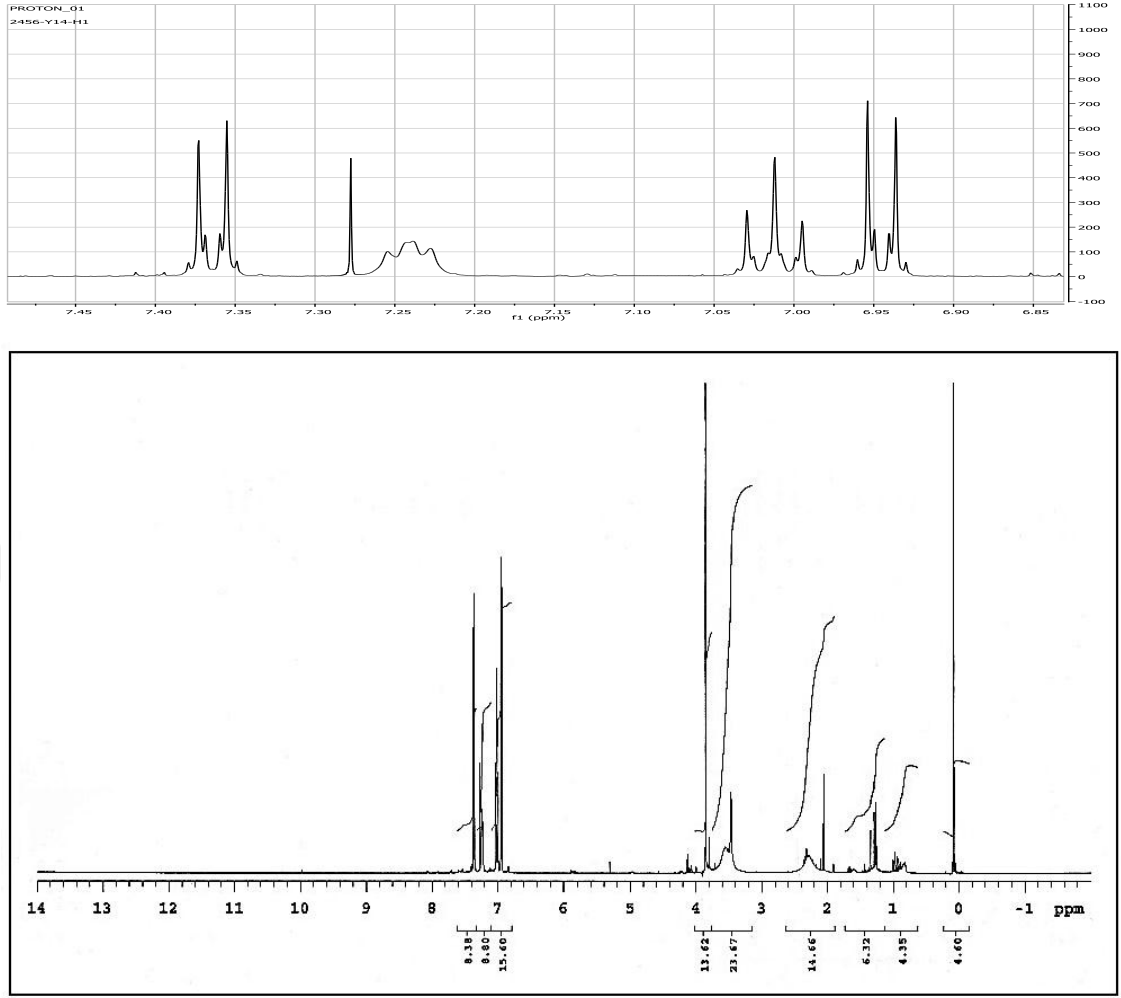


11 Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumunda, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu=3064 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2915, 2958 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağına ait gerilme bantları $\nu=1591, 1654 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetric gerilme bantları $\nu=1249, 1535 \text{ cm}^{-1}$ 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.29).



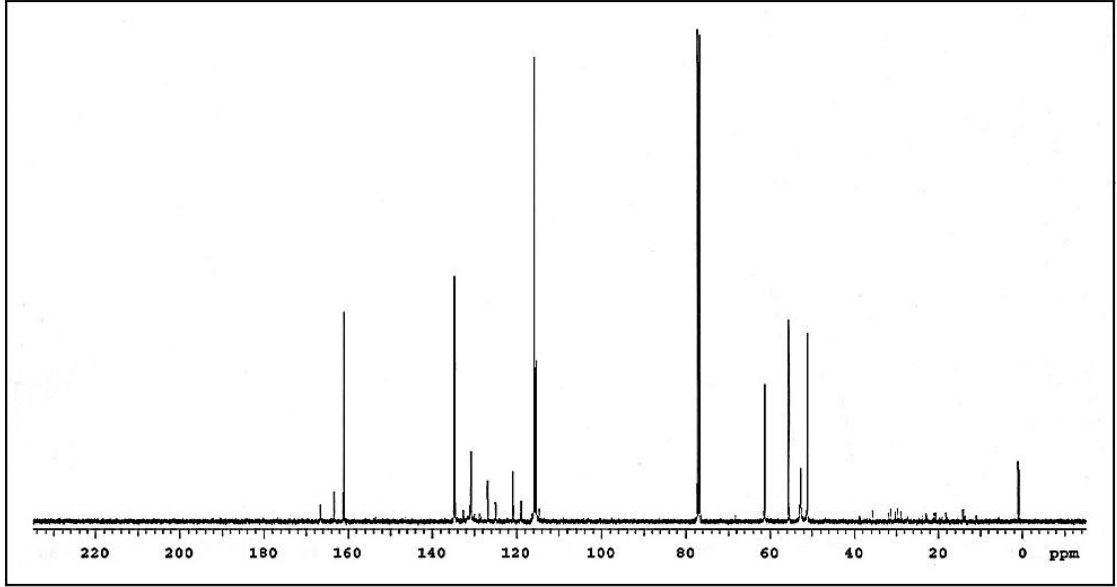
Şekil 3.29: **11** Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).

11 Bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, metoksi grubunun bağlı olduğu fenil grubunda kükürt atomuna yakın olan hidrojenler $\delta=7.36 \text{ ppm}$ 'de, oksijen atomuna daha yakın olan aromatik hidrojenler ise $\delta=6.95 \text{ ppm}$ 'de dublet olarak gözlenmektedir. Flor atomu içeren fenil grubunda, flor atomundan daha uzaktaki aromatik hidrojenler $\delta=7.24 \text{ ppm}$ 'de zayıf triplet bir band görünümündedir. Flor atomuna daha yakın aromatik hidrojenler ise belirgin bir triplet olarak $\delta=7.01 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Aromatik halka ile Piperazin halkası arasındaki -CH₂- hidrojenlerine ait singlet band 3.47 ppm 'de gözlenmektedir. O-CH₃ metil grubu hidrojen piki $\delta=3.86 \text{ ppm}$ 'de şiddetli tek bir band görünümündedir. Piperazin halkasına ait hidrojen pikleri $\delta=2.30 \text{ ppm}$ ve $\delta=3.56 \text{ ppm}$ 'de geniş bir singlet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.30).



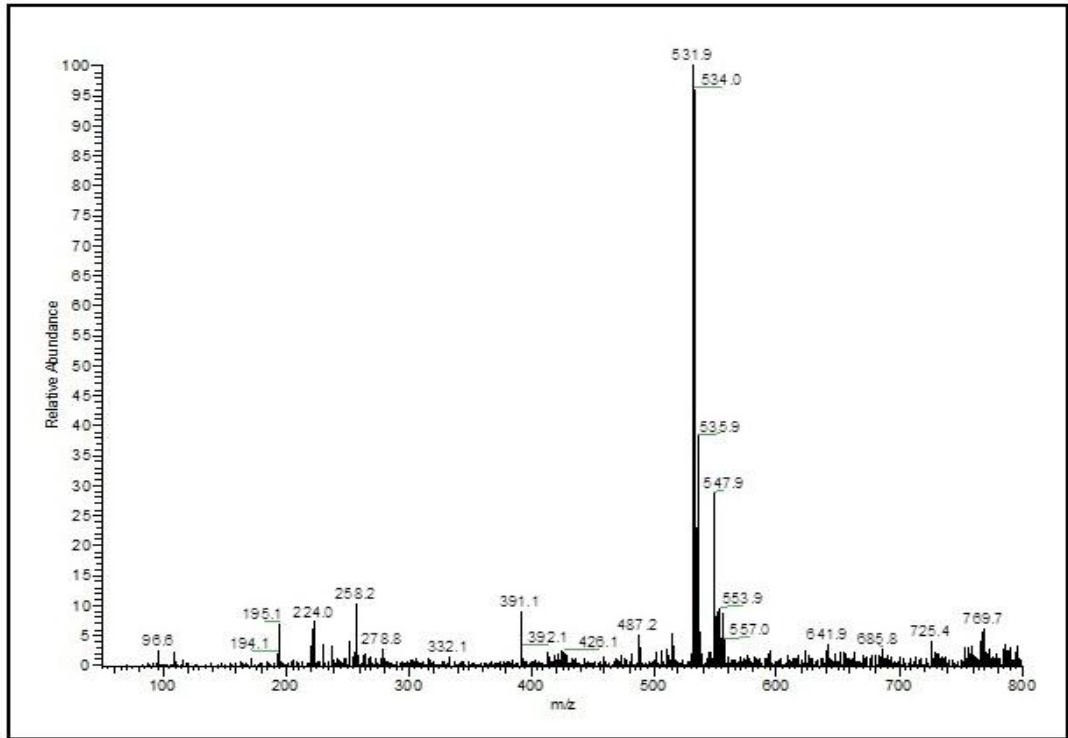
Şekil 3.30: 11 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl₃).

11 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) spektrumunda, fenil halkalarına ait karbonların $\delta=118.94, 120.84, 126.86, 130.80, 130.85, 134.73, 163.33, 166.59$ ppm'de, butadien yapısına ait karbonların $\delta=115.81, 125.00, 132.65, 161.37$ ppm'de, fenil halkası ile Piperazin halkası arasındaki alifatik $-\text{CH}_2$ karbonunun $\delta=61.32$ ppm'de, O-CH_3 karbonunun $\delta=55.59$ ppm'de, Piperazin halkasına ait karbonların $\delta=51.13$ ve 52.71 ppm'de sinyali gözlenmektedir (Şekil 3.31).



Şekil 3.31: **11** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{FN}_3\text{O}_3\text{S}$ ($M=532.84$ gr/mol) olan **11** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 531.9$ $[\text{M}-\text{H}]^+$ olarak gözlenmiştir (Şekil 3.32).

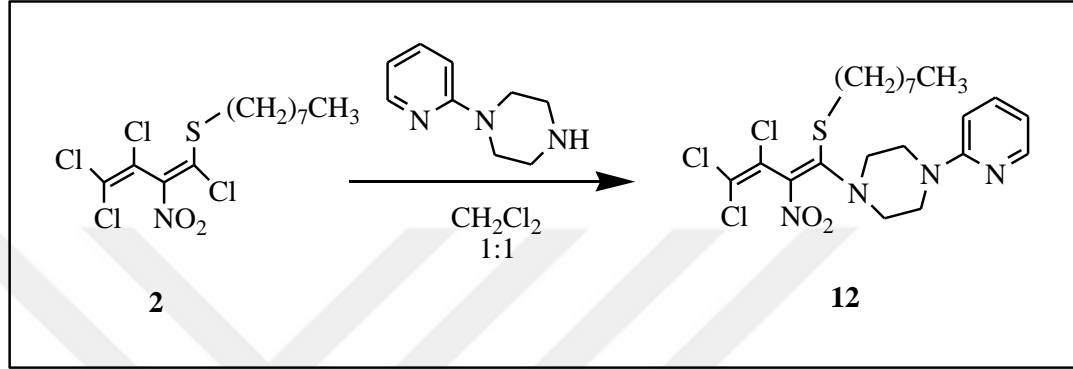


Şekil 3.32: **11** Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.

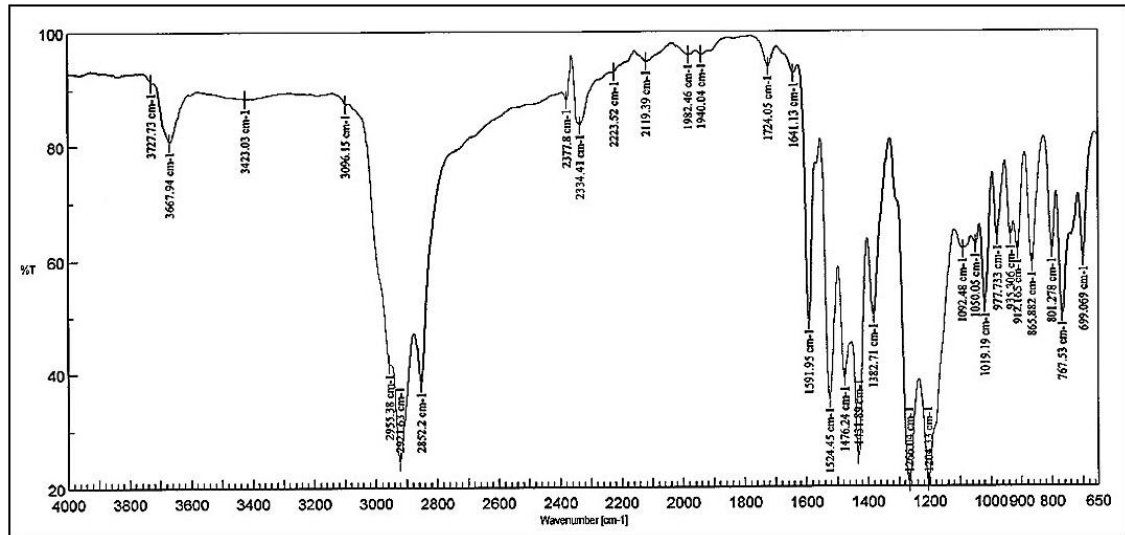
11 Bileşiğinin spektroskopik verileri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.9.2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-(2-Piridil) piperazin' in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 1-(2-Piridil)piperazin'in metilen klorür ortamındaki reaksiyonundan yeni 1-(Piridin-2-il)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (12) bileşiği elde edilmiştir.

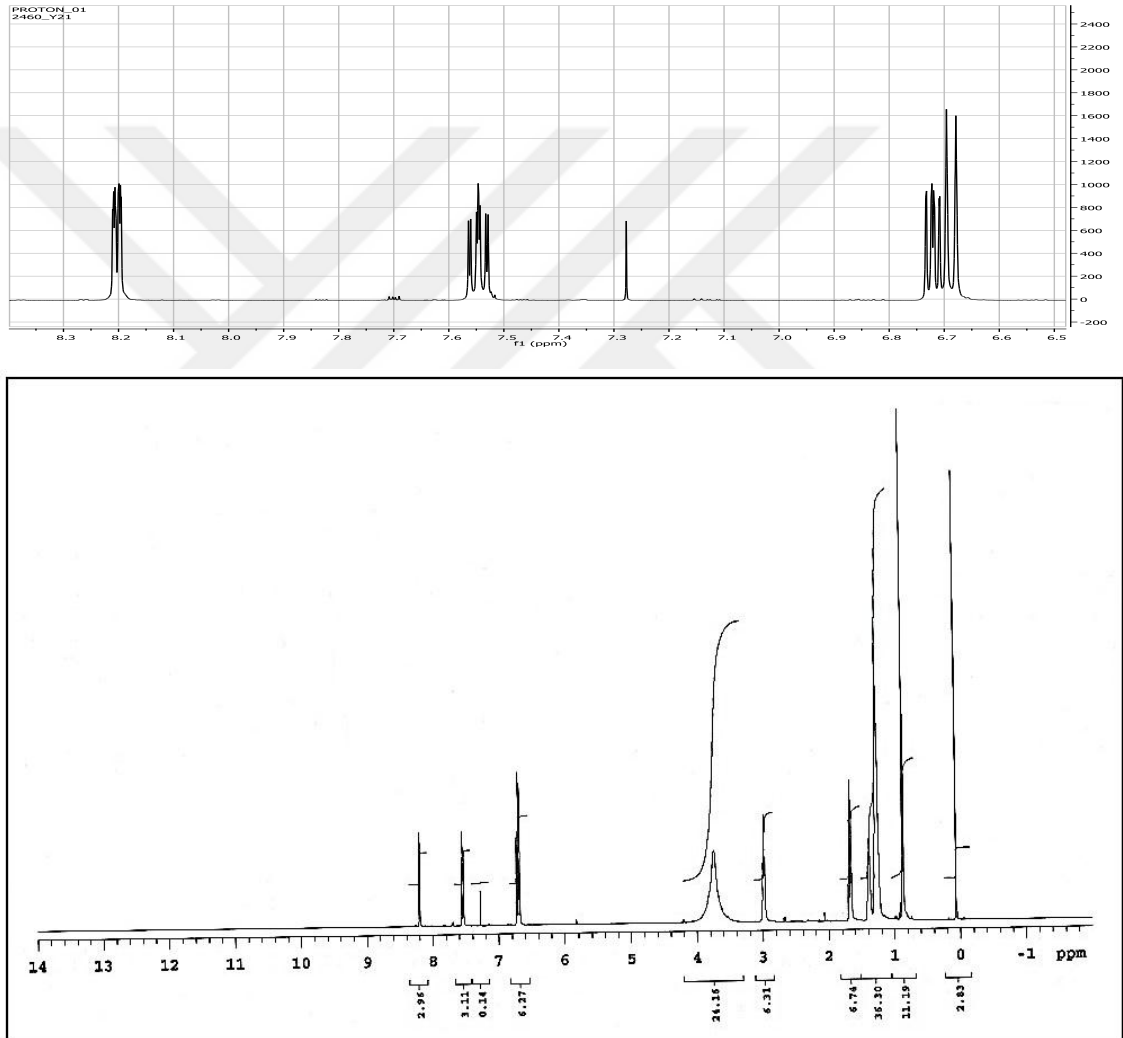


12 Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumunda, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu=3096\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2852, 2921, 2955\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağına ait gerilme bantları $\nu=1591, 1641\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları $\nu=1266, 1524\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.33).



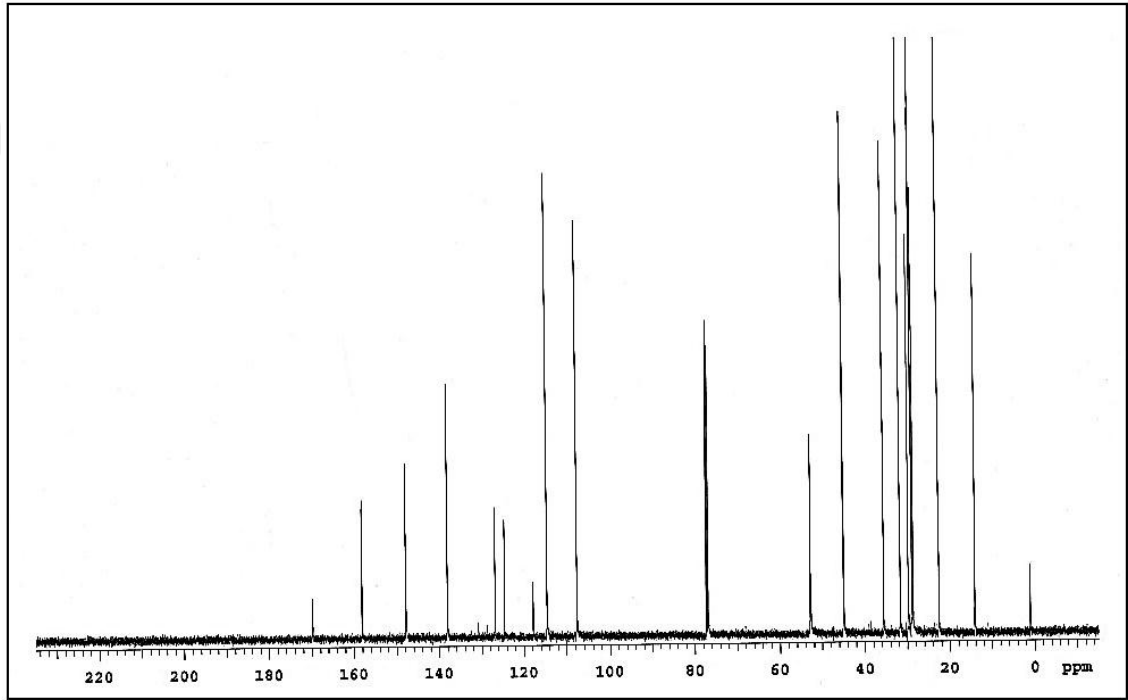
Şekil 3.33: 12 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).

12 Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, Piridin halkasındaki aromatik hidrojenler spektrumun $\delta=6.65\text{-}8.23$ ppm aralığında multipler ve Piperazin halkasına ait hidrojen pikleri $\delta=3.74$ ppm'de geniş tek bir band olarak gözlenmektedir. Oktil grubundaki $-\text{S-CH}_2-$ hidrojen piki $\delta=2.99$ ppm'de triplet ve hemen yanındaki metilen grubu ait hidrojen piki $-\text{S-CH}_2\text{-CH}_2-$ ise $\delta=1.68$ ppm'de pentet görünümündedir. Oktil grubundaki diğer $-\text{CH}_2-$ metilen hidrojenleri $\delta=1.14\text{-}1.46$ ppm'de multipler, $-\text{CH}_3$ hidrojen piki ise $\delta=0.87$ ppm'de triplet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.34).



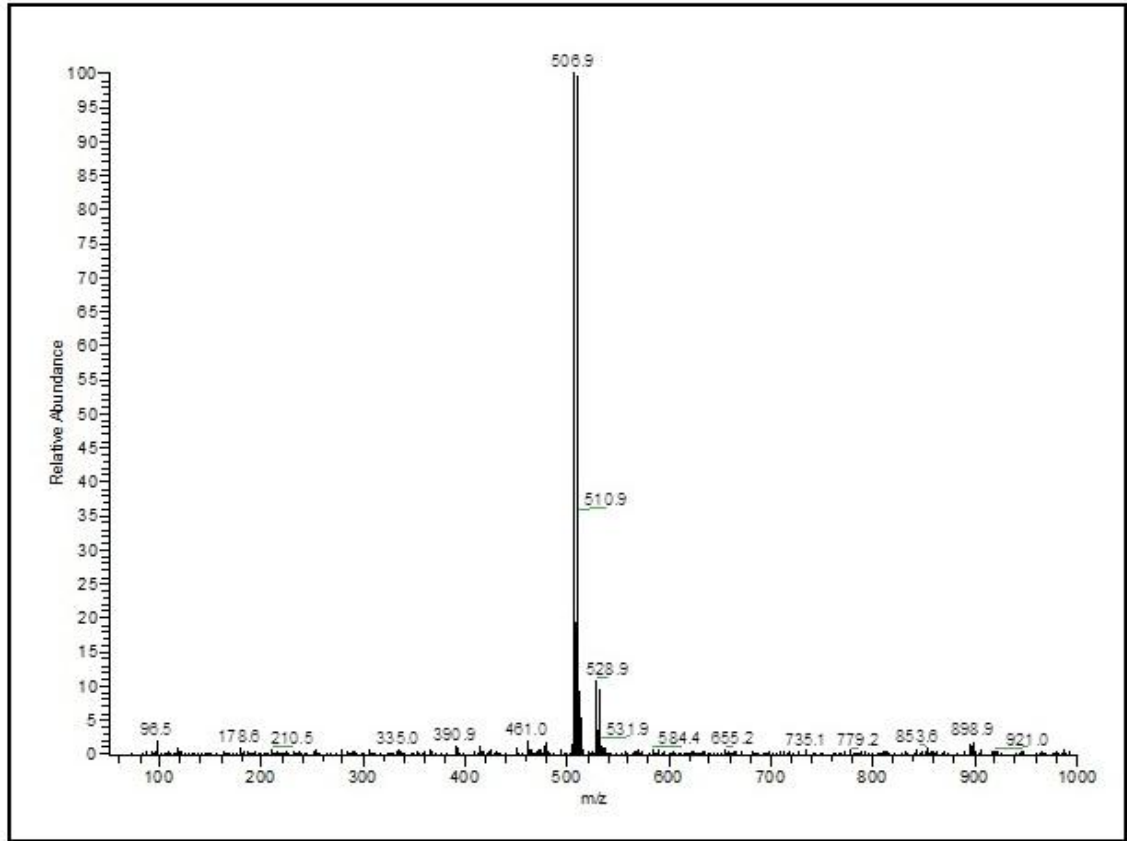
Şekil 3.34: 12 Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

12 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda, Piridin halkasına ait karbonların $\delta=114.54, 117.86, 138.03, 147.82, 158.15$ ppm'de, butadien yapısına ait karbonların $\delta=107.50, 124.59, 126.82, 169.80$ ppm'de, Piperazin halkasına ait karbonların $\delta=45.04-52.81$ ppm'de sinyalleri gözlenmektedir. Oktil grubu, düz zincirinin yapısındaki S-CH_2 karbonunun $\delta=35.64$ ppm'de ve diğer $-\text{CH}_2$ karbonlarının $\delta=22.59, 28.68, 28.96, 29.00, 29.75, 31.68$ ppm'de ve $-\text{CH}_3$ karbonunun sinyalleri $\delta=14.09$ ppm'de gözlenmektedir (Şekil 3.35).



Şekil 3.35: **12** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ ($M=507.90$ gr/mol) olan **12** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 506.9$ $[\text{M-H}]^+$ olarak gözlenmiştir (Şekil 3.36).

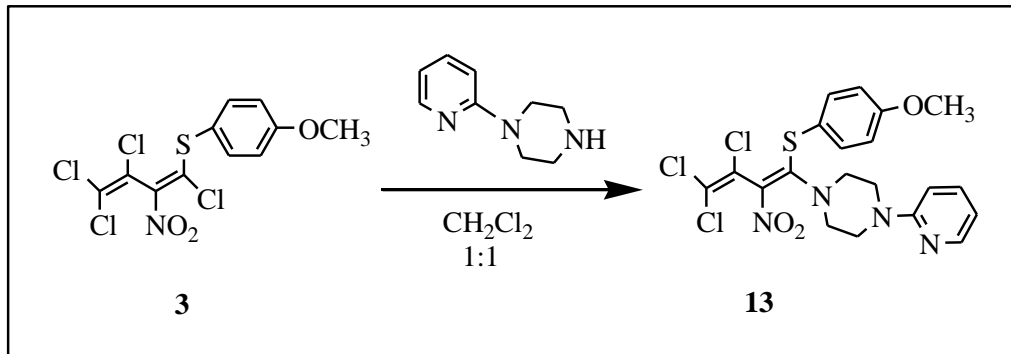


Şekil 3.36: 12 Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.

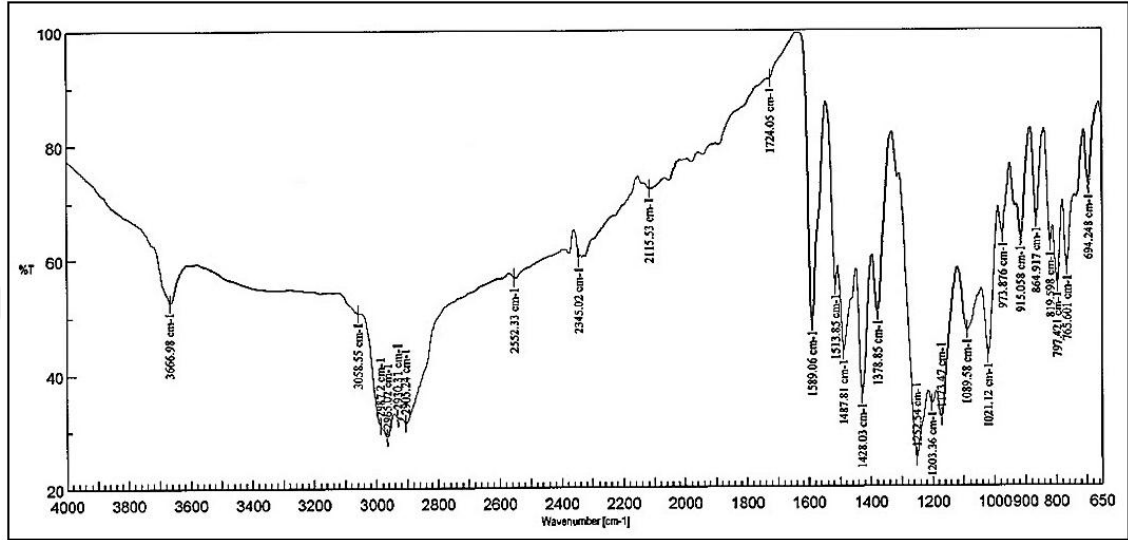
12 Bileşiğinin spektroskopik verileri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.10. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile 1-(2-Piridil)piperazin' in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile 1-(2-Piridil)piperazin' in metilen klorür ortamındaki reaksiyonundan yeni 1-(Piridin-2-il)-4-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (13) bileşiği elde edilmiştir.

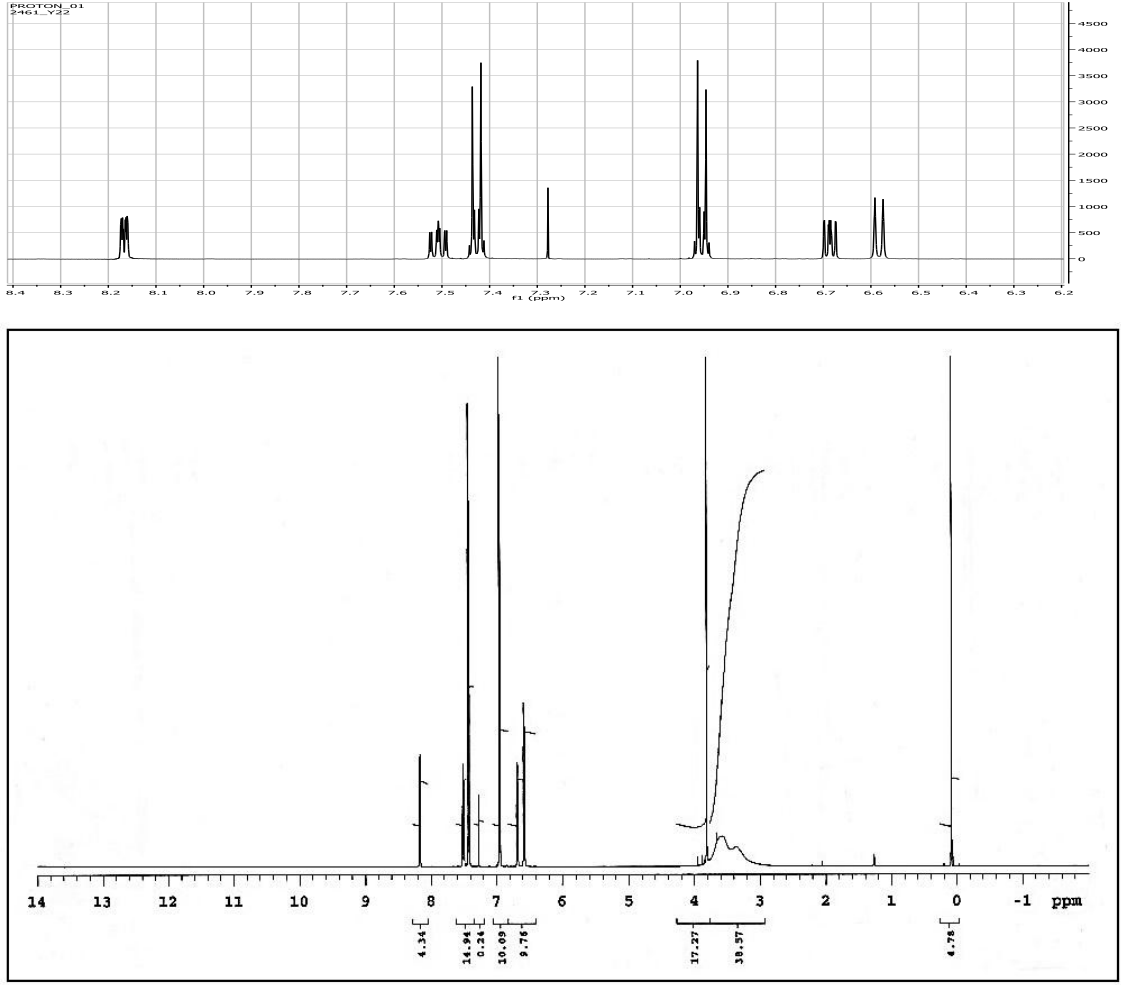


13 Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumunda, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu=3058\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2930, 2965, 2987\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağına ait gerilme bandı $\nu=1589\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetric gerilme bantları $\nu=1252, 1513\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.37).



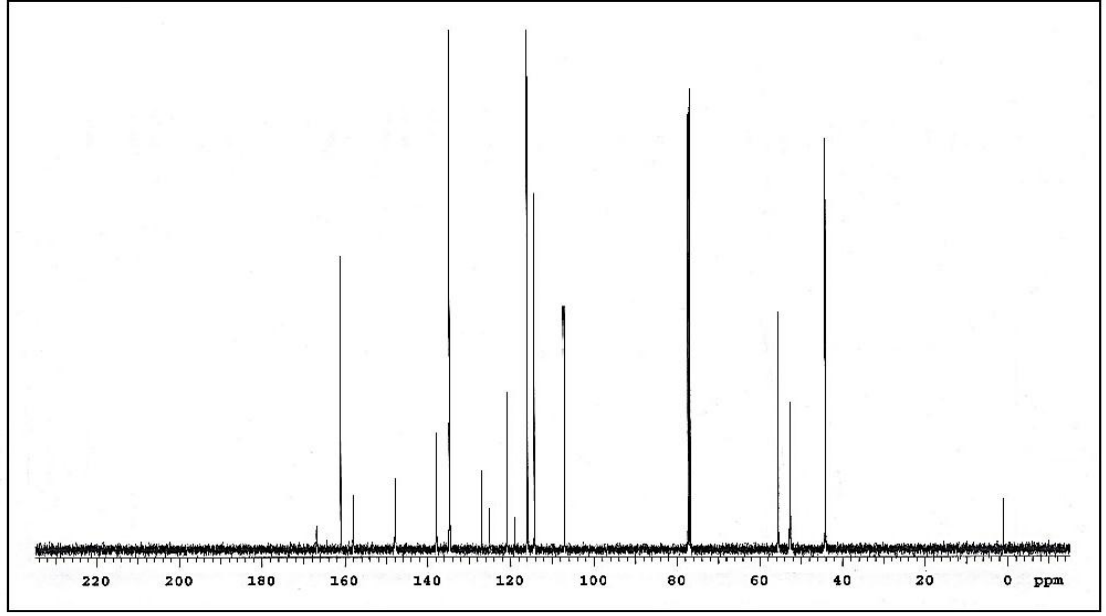
Şekil 3.37: **13** Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).

13 Bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, Piridin halkasındaki aromatik hidrojenler $\delta=7.47\text{-}8.20\text{ ppm}$ ve $\delta=6.51\text{-}6.75\text{ ppm}$ 'de olmak üzere spektrumun iki ayrı bölgesinde multiplet göstermektedir. Metoksi grubunun bağlı olduğu fenil grubunda, kükürt atomuna yakın olan hidrojenler $\delta=7.43\text{ ppm}$ 'de, oksijen atomuna yakın olan aromatik hidrojenler ise $\delta=6.95\text{ ppm}$ 'de dublet olarak gözlenmektedir. Bu aromatik hidrojenler spektrumda para pozisyonunda fenil halkasına ait simetrik dublet pikler göstermesinden tanınabilir. O-CH₃ metil grubu hidrojen piki $\delta=3.81\text{ ppm}$ 'de şiddetli tek bir band, Piperazin halkasına ait hidrojen pikleri ise $\delta=3.00\text{-}3.75\text{ ppm}$ aralığında ikiye yarılmış geniş bir band görünümündedir (Şekil 3.38).



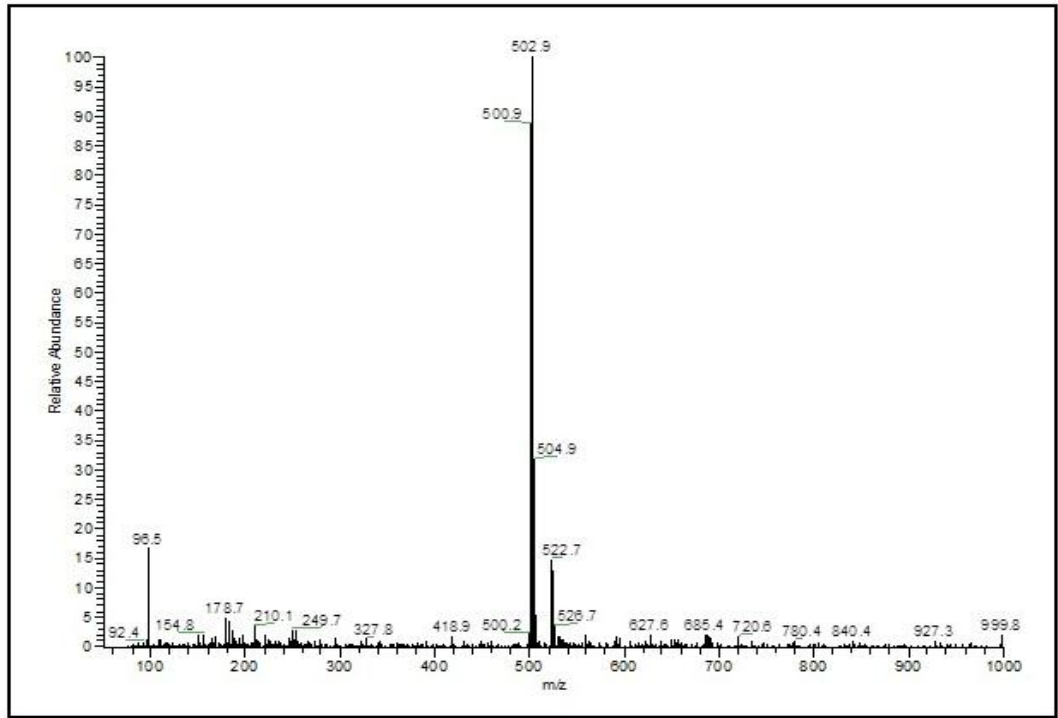
Şekil 3.38: 13 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu (CDCl₃).

13 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda, aromatik halkaların karbon piklerinin $\delta=107.21, 115.90, 119.03, 125.05, 134.73, 137.91, 147.90, 161.04, 166.86$ ppm'de, butadien yapısına ait karbonların $\delta=114.27, 120.86, 126.92, 158.01$ ppm'de, O-CH₃ karbonunun $\delta=55.53$ ppm'de ve Piperazin halkasına ait karbonların $\delta=44.11, 52.63$ ppm'de sinyalleri gözlenmektedir (Şekil 3.39).



Şekil 3.39: **13** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ ($M=501.81$ gr/mol) olan **13** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 502.9$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak gözlenmiştir (Şekil 3.40).

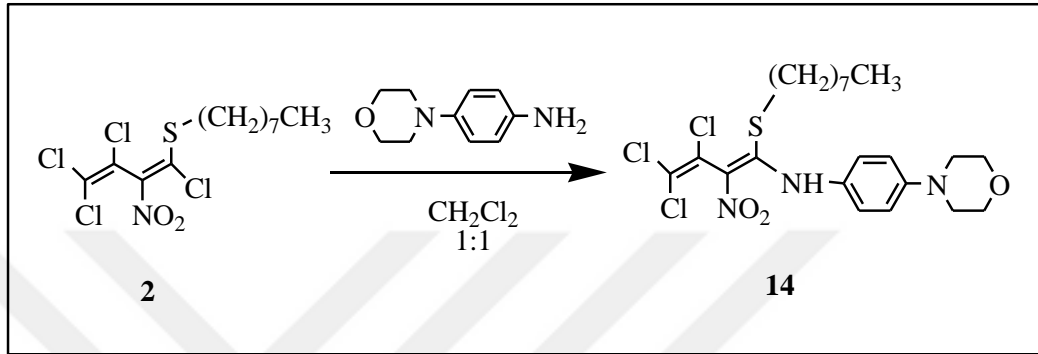


Şekil 3.40: **13** Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.

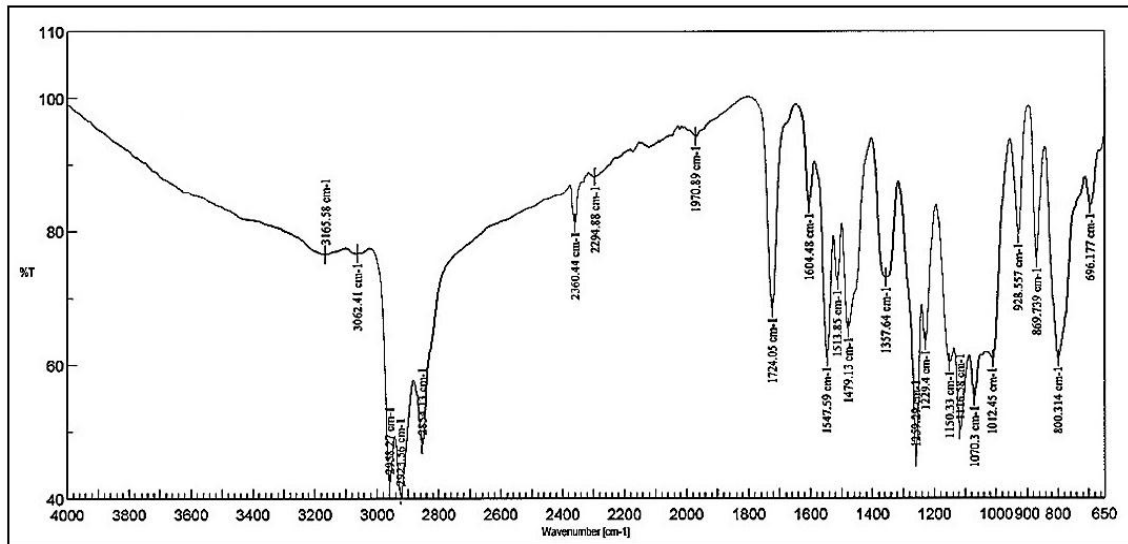
13 Bileşiğinin spektroskopik verileri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.11. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 4-Morfolinoanilin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile 4-Morfolinoanilin'in metilen klorür ortamındaki reaksiyonundan yeni 4-Morfolino-N-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)anilin (14) bileşiği elde edilmiştir.

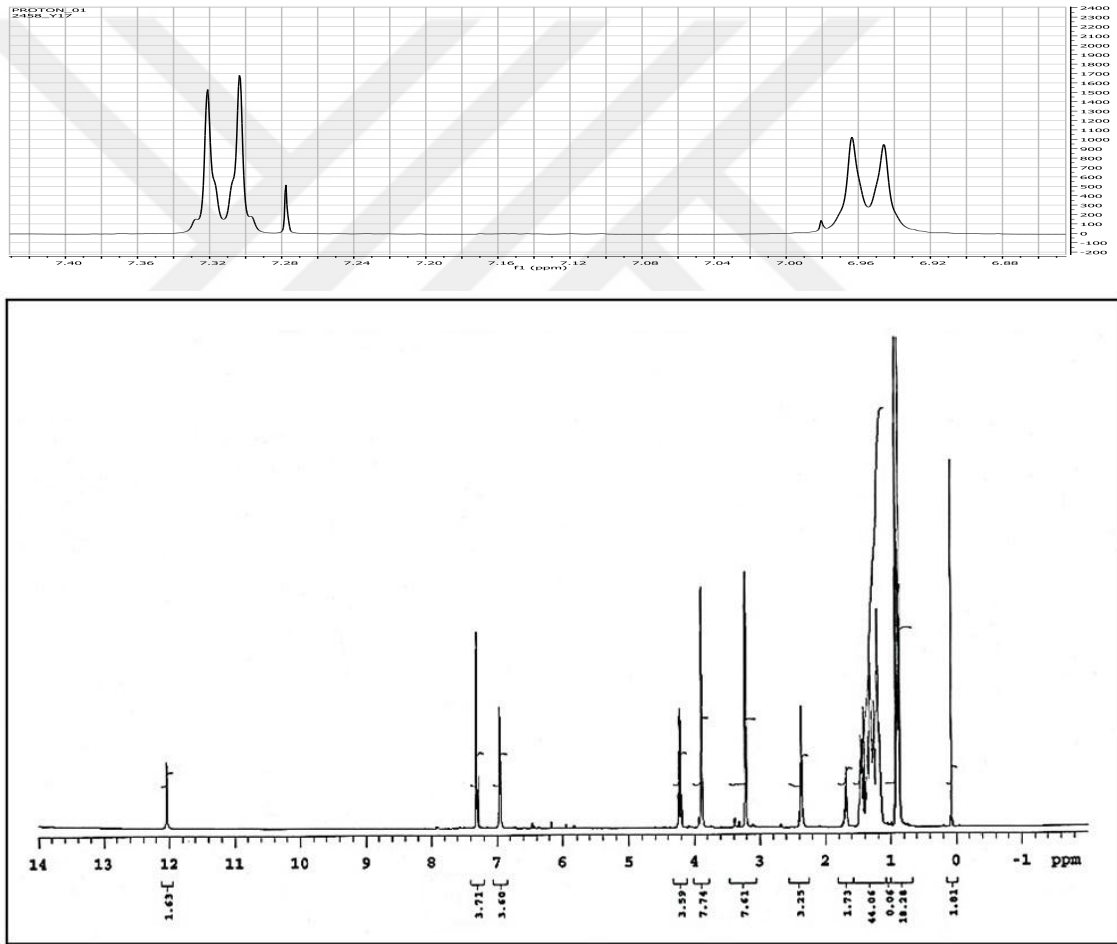


14 Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumunda, -NH bağına ait gerilme bandı $\nu=3165 \text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir band olarak, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu=3062 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2854, 2923, 2958 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağına ait gerilme bandı $\nu=1604 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları $\nu=1259, 1547 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.41).



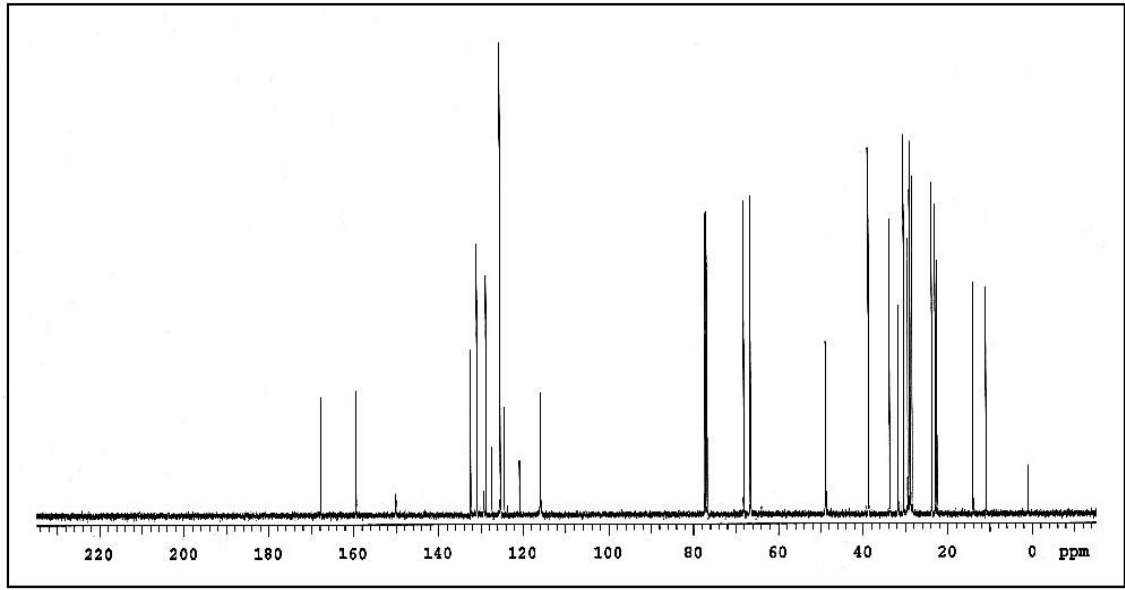
Şekil 3.41: 14 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).

14 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, NH hidrojeni $\delta=12.04$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Fenil grubuna ait aromatik hidrojen pikleri Morfolin azotuna daha yakın hidrojenler için $\delta=7.31$ ppm'de, daha uzak hidrojenler için ise $\delta=6.95$ ppm'de bir dublet vermektedir. Morfolin halkasında ise oksijen atomuna yakın hidrojenler $\delta=3.89$ ppm'de, azot atomuna yakın hidrojenler ise $\delta=3.22$ ppm'de triplet olarak gözlenmektedir. Oktil grubundaki $-\text{S-CH}_2-$ hidrojen piki $\delta=2.31-2.42$ ppm aralığında multipler ve hemen yanındaki metilen grubuna ait hidrojen piki $-\text{S-CH}_2-\text{CH}_2-$ ise $\delta=1.69$ ppm'de pentet görünümündedir. Oktil grubundaki diğer $-\text{CH}_2-$ metilen hidrojenleri $\delta=1.1-1.75$ ppm'de, $-\text{CH}_3$ hidrojenleri ise $\delta=0.80-0.97$ ppm'de multipler olarak gözlenmektedir (Şekil 3.42).



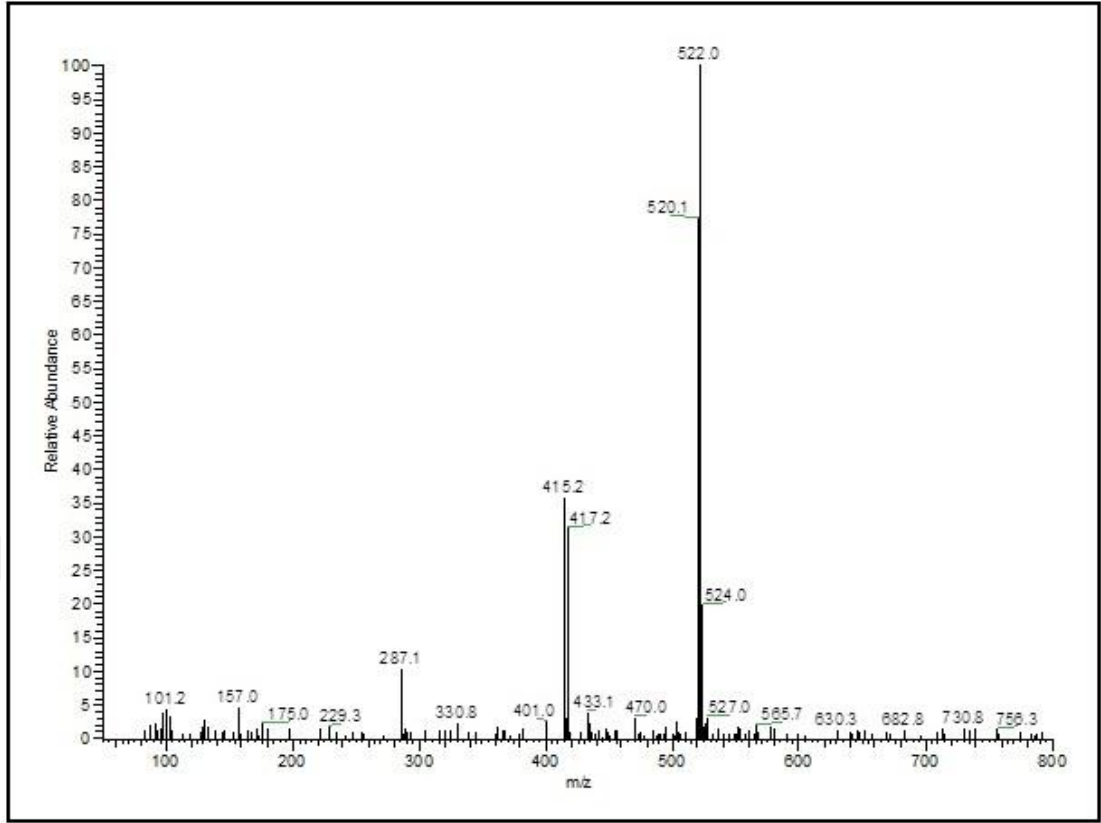
Şekil 3.42: **14** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

14 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda, aromatik halkaya ait karbonların $\delta=115.88, 124.37, 125.40, 132.42$ ppm'de, butadien yapısına ait karbonların $\delta=120.83, 128.78, 130.87, 159.36$ ppm'de, Morfolin halkasına ait karbonların $\delta=48.65, 48.85, 66.58, 68.13$ ppm'de, oktil grubu, düz zincirinin yapısındaki S- CH_2 karbonu $\delta=38.72$ ppm'de, diğere $-\text{CH}_2$ karbonları $\delta=22.64, 28.39, 29.45, 30.35, 31.70, 33.72$ ppm'de ve $-\text{CH}_3$ karbonunun $\delta=14.05$ ppm'de sinyalleri gözlenmektedir (Şekil 3.43).



Şekil 3.43: **14** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ ($M=522.92$ gr/mol) olan **14** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [-ESI]: $m/z = 522.0$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ olarak gözlenmiştir (Şekil 3.44).

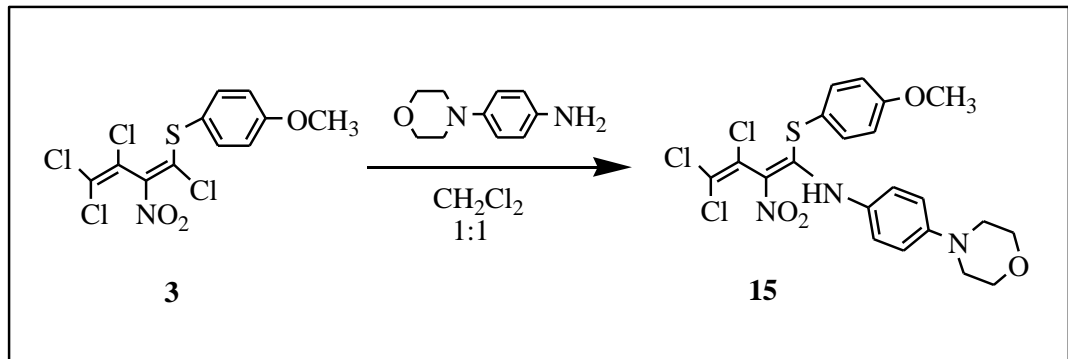


Şekil 3.44: 14 Bileşiğinin MS [-ESI] Spektrumu.

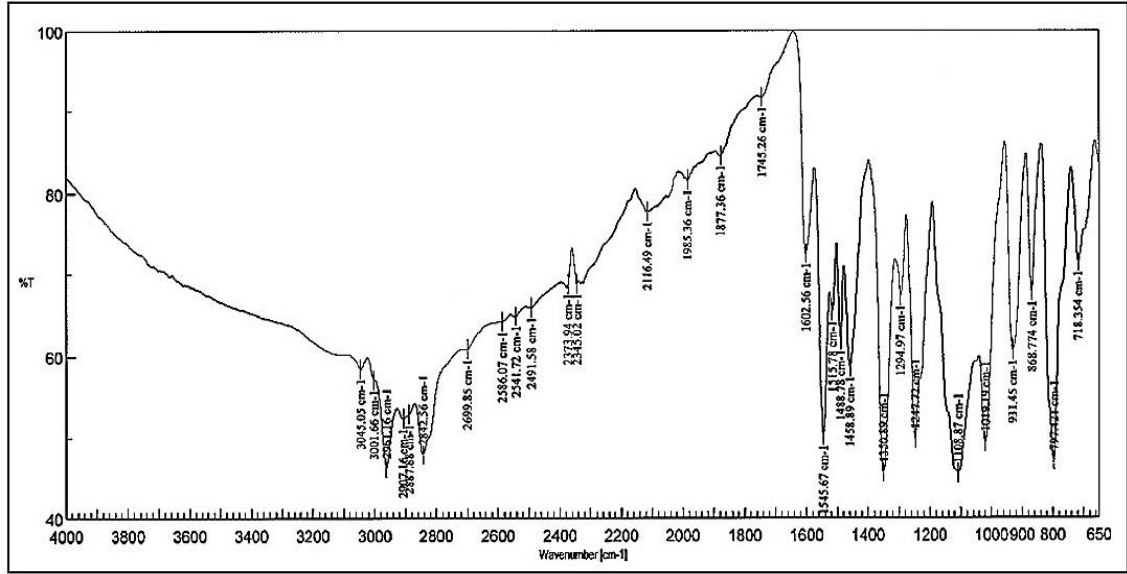
14 Bileşiğinin spektroskopik verileri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.12. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile 4-Morfolinoanilin' in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile 4-Morfolinoanilin' in metilen klorür ortamındaki reaksiyonundan yeni 4-Morfolino-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)anilin (15) bileşiği elde edilmiştir.

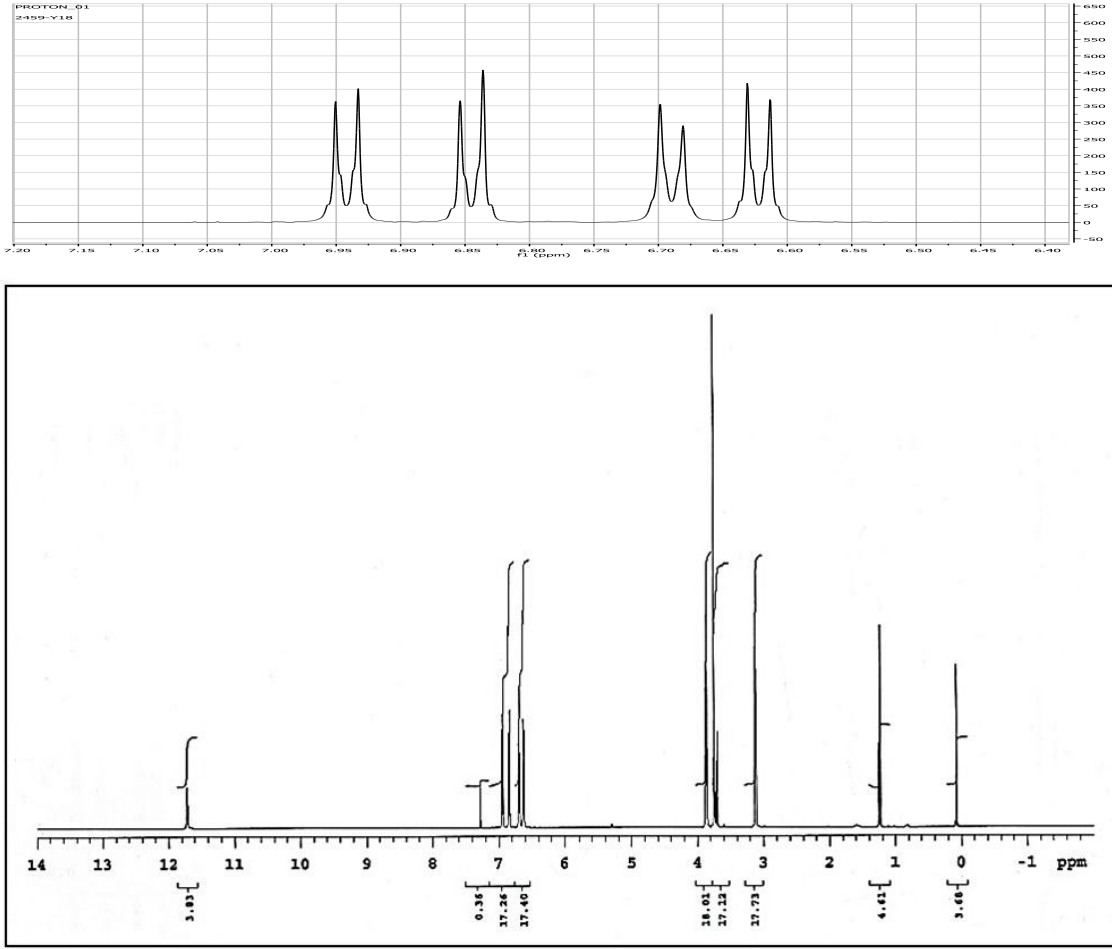


15 Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumunda, -NH bağına ait gerilme bandı yaklaşık $\nu=3150$ cm^{-1} 'de geniş bir band olarak, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3001$, 3045 cm^{-1} 'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2842$, 2907 , 2961 cm^{-1} 'de, C=C bağına ait gerilme bandı $\nu=1602$ cm^{-1} 'de, C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları $\nu=1247$, 1294 , 1545 cm^{-1} 'de, gözlenmektedir (Şekil 3.45).



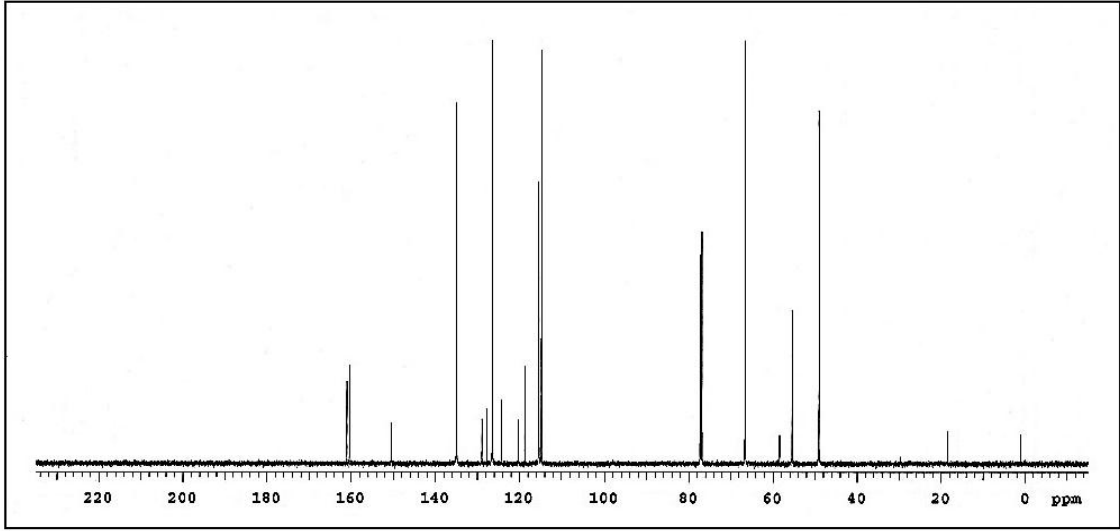
Şekil 3.45: **15** Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).

15 Bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, NH hidrojeni $\delta=11.72$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Metoksi grubunun bağlı olduğu fenil grubunda, kükürt atomuna yakın olan hidrojenlere ait dublet $\delta=6.94$ ppm'de, Oksijen atomuna yakın olan aromatik hidrojenler ise gene dublet olarak $\delta=6.69$ ppm'de simetrik şekilde gözlenmektedir. Morfolin halkasına bağlı fenil grubuna ait aromatik hidrojen pikleri spektrumda, morfolin azotuna daha yakın hidrojenler için $\delta=6.84$ ppm'de, daha uzak hidrojenler için ise $\delta=6.62$ ppm'de bir dublet vermektedir. Morfolin halkasında oksijen atomuna yakın hidrojenler $\delta=3.87$ ppm'de, azot atomuna yakın hidrojenler ise $\delta=3.13$ ppm'de triplet görünümündedir. Metoksi grubu O-CH₃ hidrojenleri spektrumun $\delta=3.68-3.78$ ppm aralığında multipler olarak gözlenmektedir (Şekil 3.46).



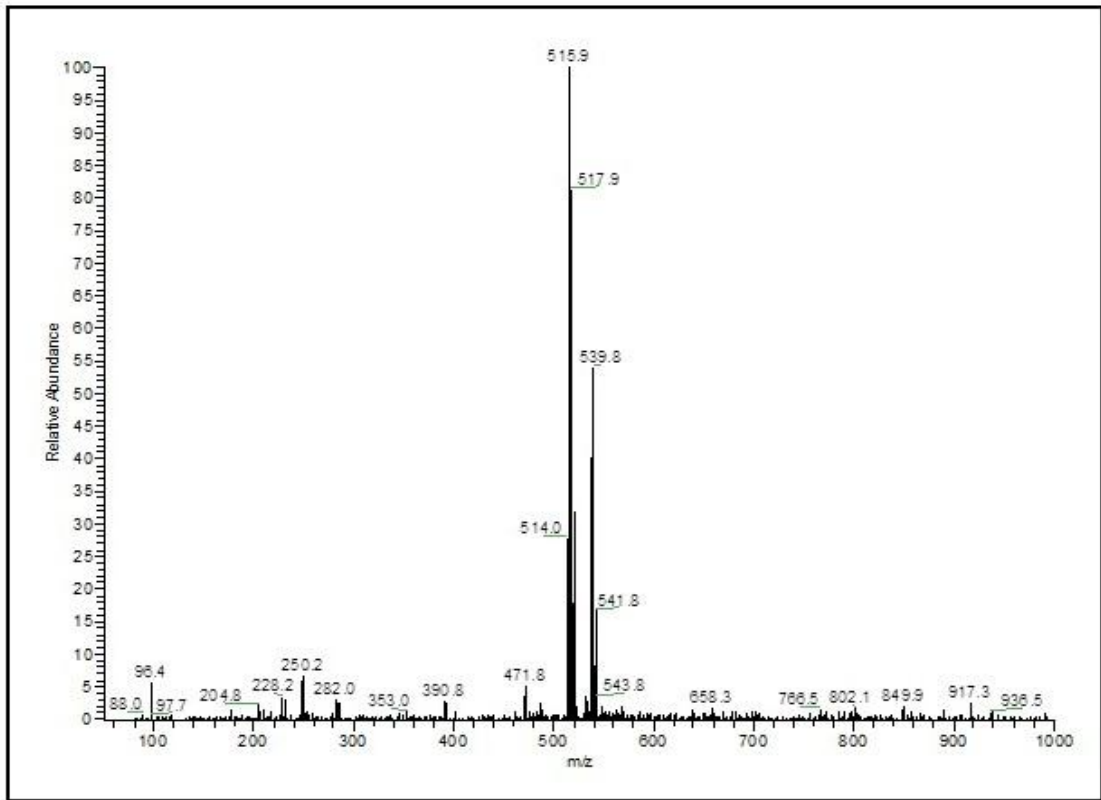
Şekil 3.46: 15 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl₃).

15 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) spektrumunda, fenil halkalarına ait karbonların $\delta=115.41, 118.70, 120.27, 124.29, 127.70, 135.02, 150.45, 161.00$ ppm'de, butadien yapısına ait karbonların $\delta=114.77, 126.50, 128.96, 160.44$ ppm'de, morfolin halkasına ait karbonların $\delta=49.10, 66.64$ ppm'de, O-CH₃ karbonuna ait $\delta=55.45$ ppm'de sinyalleri gözlenmektedir (Şekil 3.47).



Şekil 3.47: **15** Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu (CDCl₃).

Kapalı formülü C₂₁H₂₀Cl₃N₃O₄S (M=516.83 gr/mol) olan **15** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 515.9$ [M-H]⁺ olarak gözlenmiştir (Şekil 3.48).

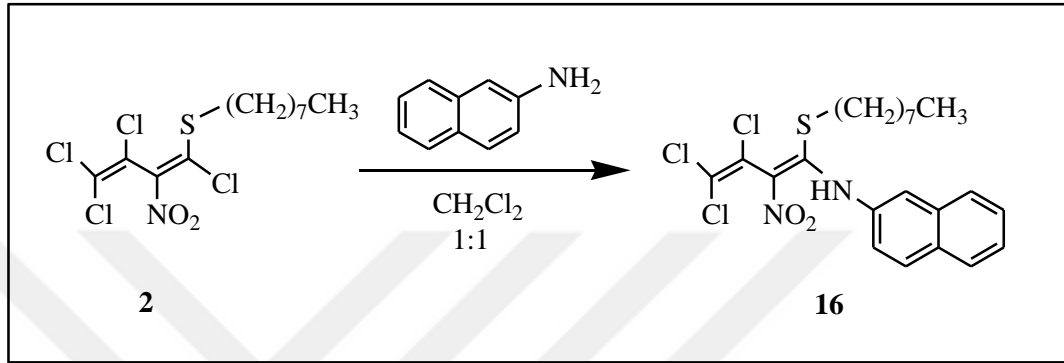


Şekil 3.48: **15** Bileşiğinin MS [+ESI] Spektrumu.

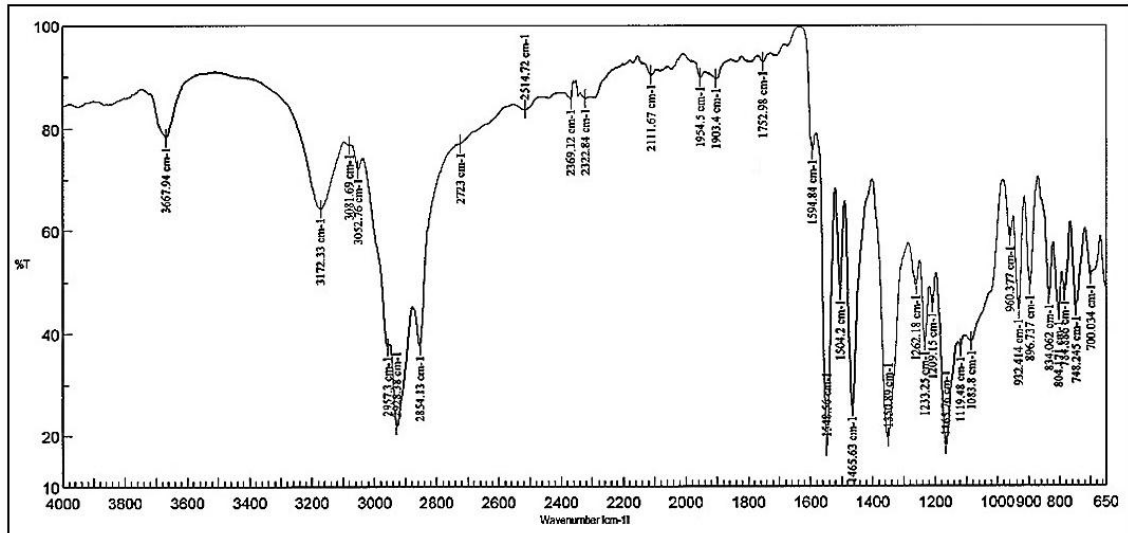
15 Bileşiğinin spektroskopik verileri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.13. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile β -Naftilamin' in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) ile β -Naftilamin' in metilen klorür ortamındaki reaksiyonundan yeni N-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)naftalin-2-amin (16) bileşiği elde edilmiştir.

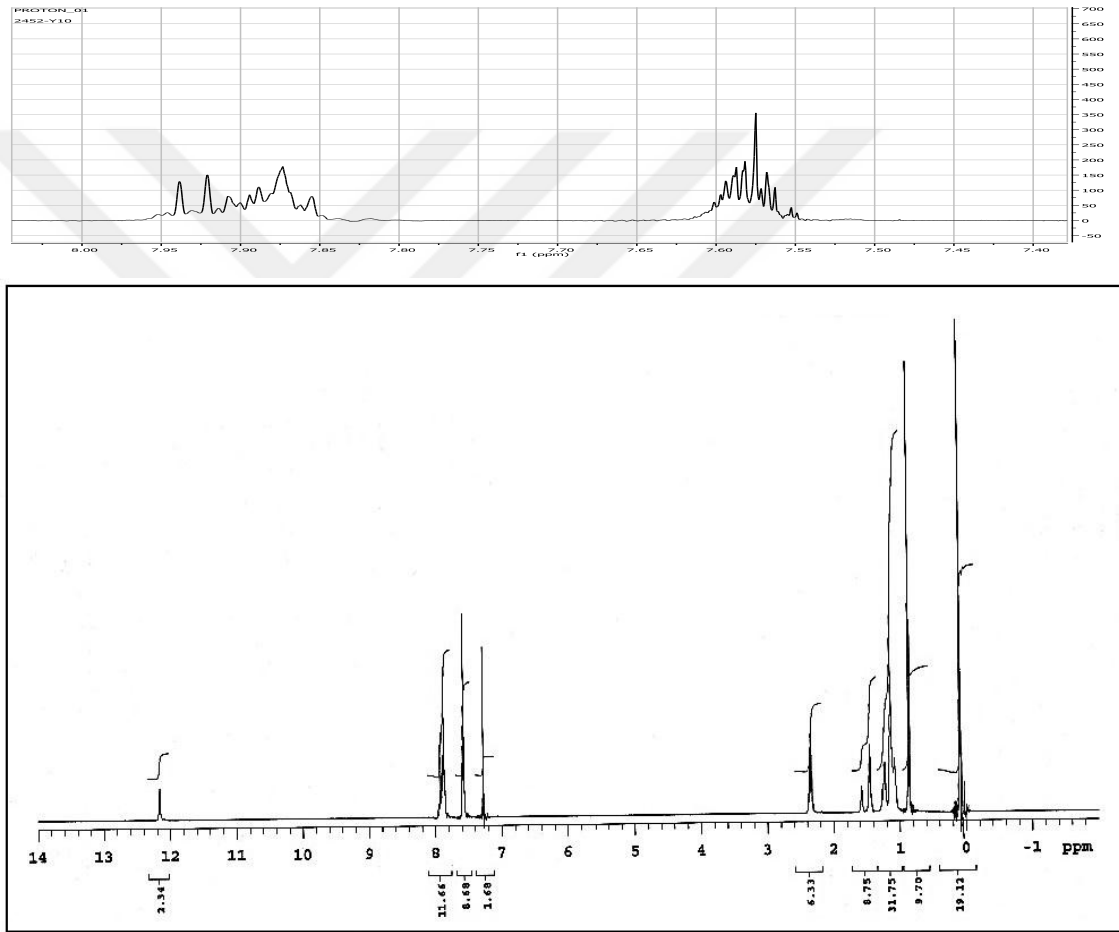


16 Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumunda, β -naftilamine bağlı -NH bağına ait gerilme bandı $\nu=3172\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3052, 3081\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2854, 2928, 2957\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağına ait gerilme bandı $\nu=1594\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları $\nu=1262, 1548\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.49).



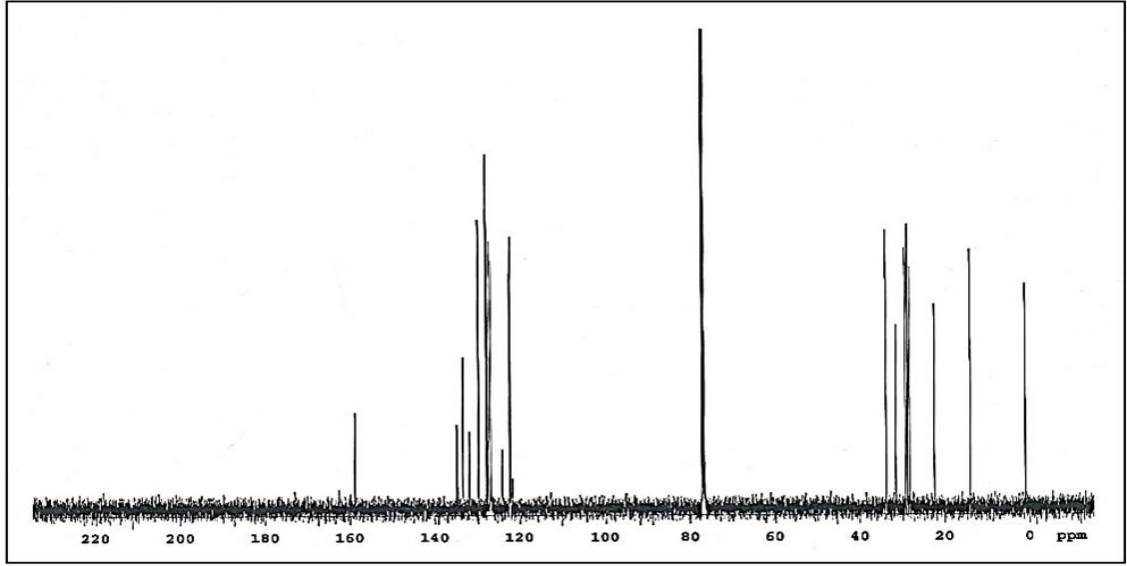
Şekil 3.49: 16 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).

16 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, aromatik halkaya bağlı $-\text{NH}$ hidrojen piki $\delta=12.16$ ppm'de tek bir band olarak görülmektedir. Aromatik halkadaki hidrojen pikleri $\delta=7.25-8.05$ ppm'de multipler vermiştir. Oktil grubundaki $-\text{S-CH}_2-$ hidrojen piki $\delta=2.29-2.40$ ppm'de multipler ve hemen yanındaki metilen grubu ait hidrojen piki $-\text{S-CH}_2-\text{CH}_2-$ ise $\delta=1.46$ ppm'de pentet görünümündedir. Oktil grubundaki diğer $-\text{CH}_2-$ metilen hidrojenleri $\delta=1.00-1.29$ ppm'de multipler olarak görülmektedir. $-\text{CH}_3$ hidrojen piki $\delta=0.86$ ppm'de triplet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.50).



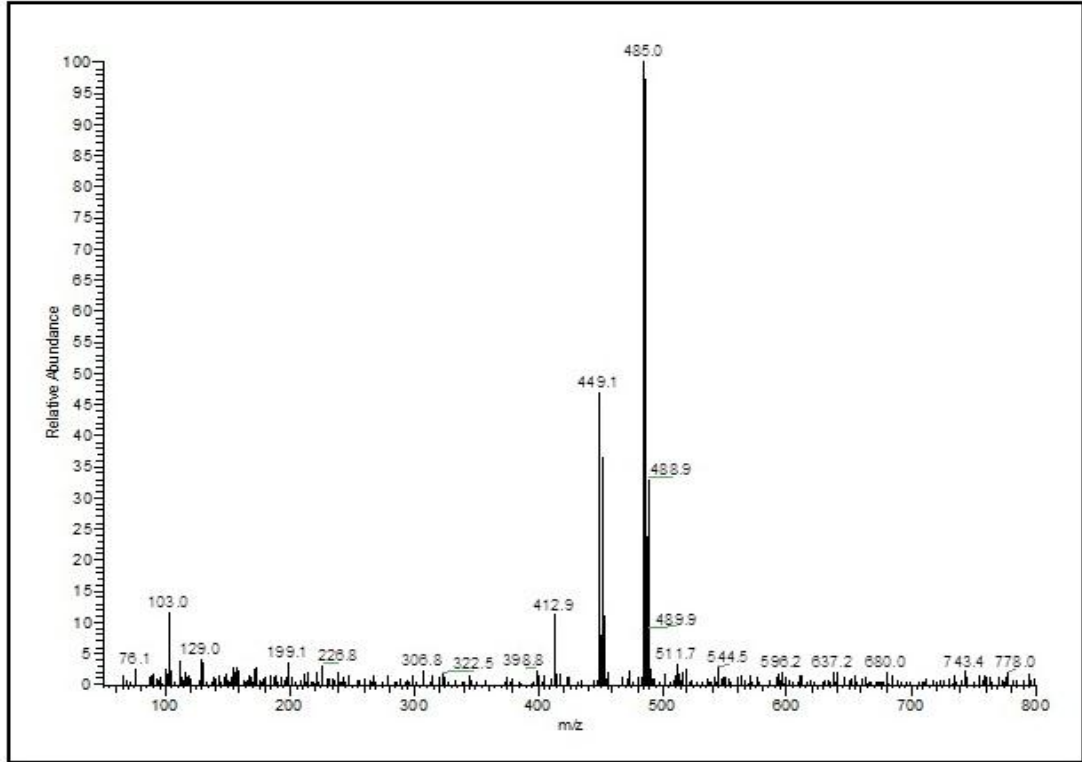
Şekil 3.50: **16** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

16 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, β -Naftilamin halkasına ait karbonların $\delta=122.29, 122.44, 124.07, 126.91, 127.34, 127.69, 127.82, 129.75, 133.38, 134.86$ ppm'de, butadien yapısına ait karbonların $\delta=121.70, 127.92, 131.99, 158.98$ ppm'de sinyali görülmektedir. Oktil grubu, düz zincirinin yapısındaki S-CH_2 karbonun $\delta=33.92$ ppm'de, $-\text{CH}_2$ karbonlarının $\delta=22.53, 28.28, 28.75, 28.93, 29.38, 31.62$ ppm'de ve $-\text{CH}_3$ karbonunun $\delta=14.05$ ppm'de sinyali gözlenmektedir. (Şekil 3.51).



Şekil 3.51: **16** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ($M=487.87$ gr/mol) olan **16** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [-ESI]: $m/z = 485.0$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ ve $m/z = 449.1$ $[\text{M}-\text{Cl}]^-$ olarak görülmektedir (Şekil 3.52).

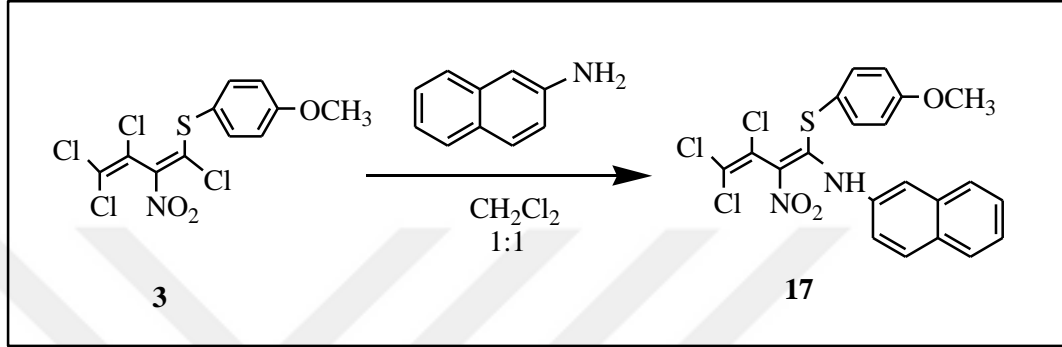


Şekil 3.52: **16** Bileşiğinin MS [-ESI] Spektrumu.

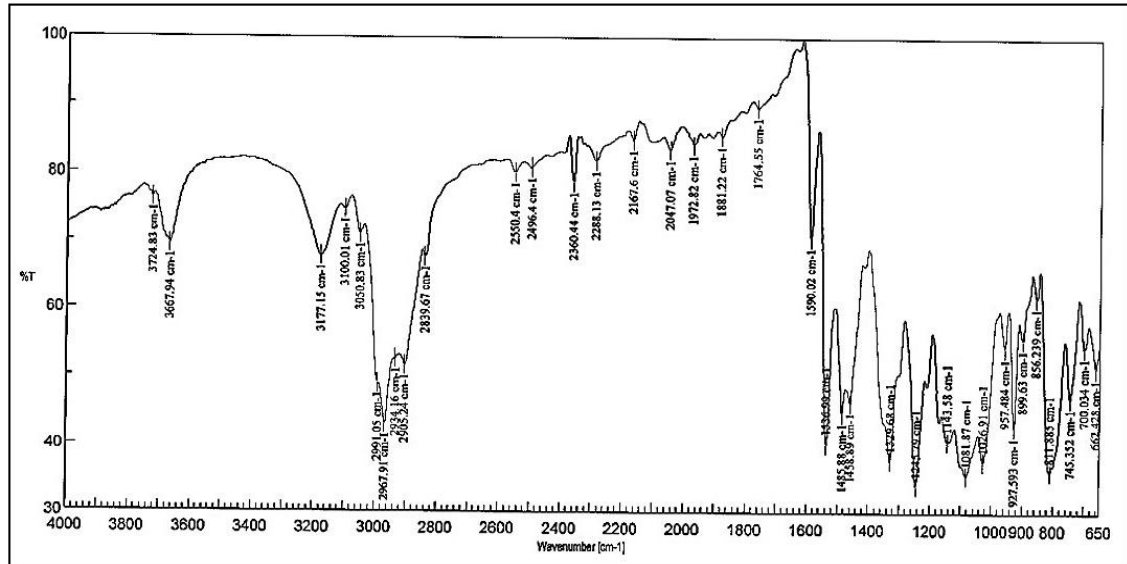
16 Bileşiğinin spektroskopik verileri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.14. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile β -Naftilamin' in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) ile β -Naftilamin' in metilen klorür ortamındaki reaksiyonundan yeni N-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)naftalin-2-amin (17) bileşiği elde edilmiştir.

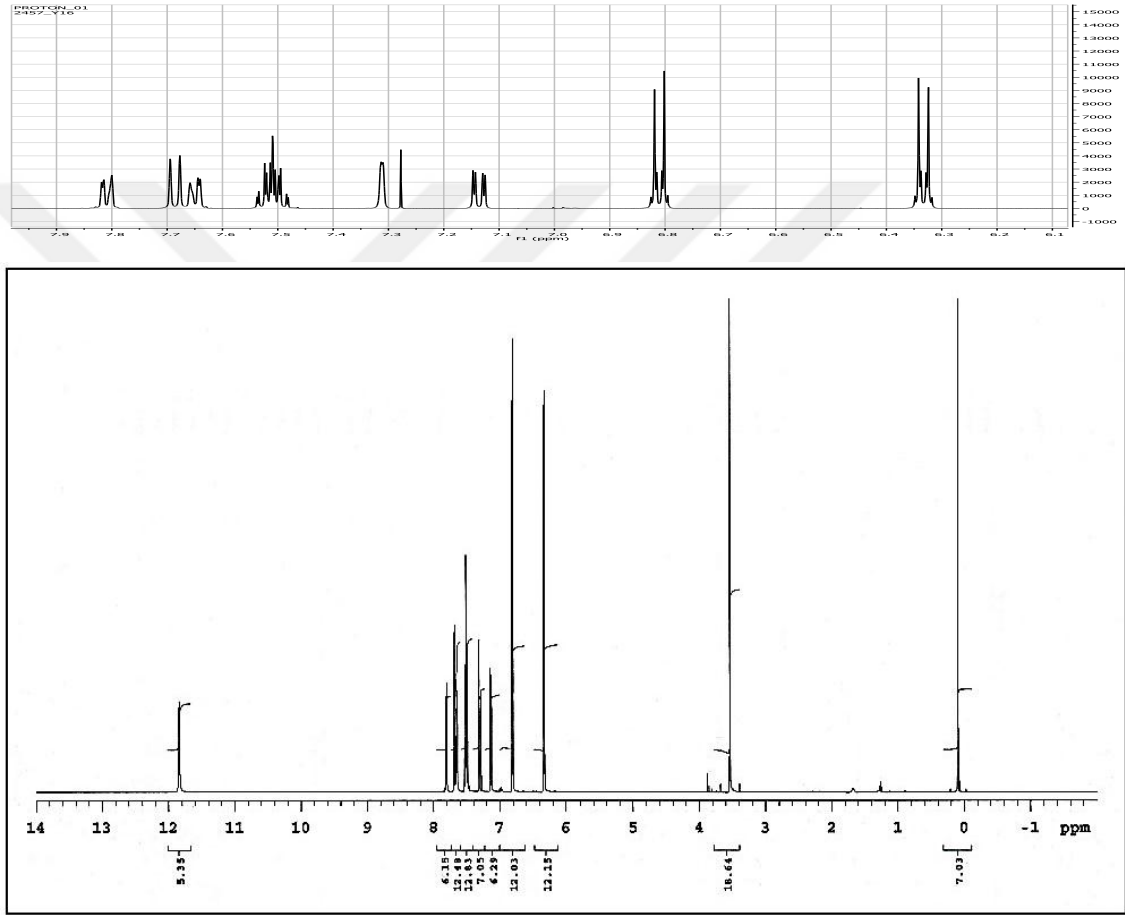


17 Bileşiğinin FTIR (ATR) spektrumunda, -NH bağına ait gerilme bandı $\nu=3177\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3050, 3100\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2905, 2967, 2991\text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C bağına ait gerilme bandı $\nu=1590\text{ cm}^{-1}$ 'de, C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları $\nu=1245, 1536\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 3.53).



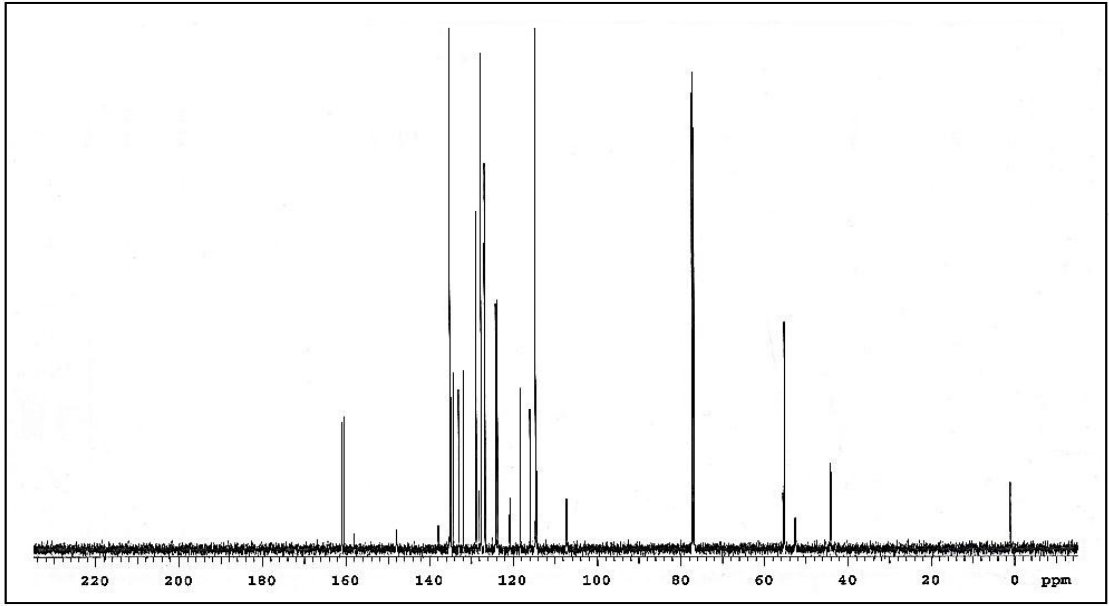
Şekil 3.53: 17 Bileşiğinin FTIR Spektrumu (ATR).

17 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, fenil grubu aromatik hidrojen pikleri halkanın para pozisyonuna uygun şekilde $\delta=6.33$ ppm ve $\delta=6.81$ ppm'de simetrik yapıda dublet sinyallerinden tanınabilir. Naftil grubu aromatik hidrojenleri spektrumun $\delta=7.25$ - 8.05 ppm aralığında multipler şeklinde ve $-\text{NH}$ grubu hidrojeni ise singlet olarak $\delta=11.84$ ppm'de görülmektedir. O-CH_3 metil grubu hidrojen piki $\delta=3.86$ ppm'de şiddetli tek bir band vermiştir (Şekil 3.54).



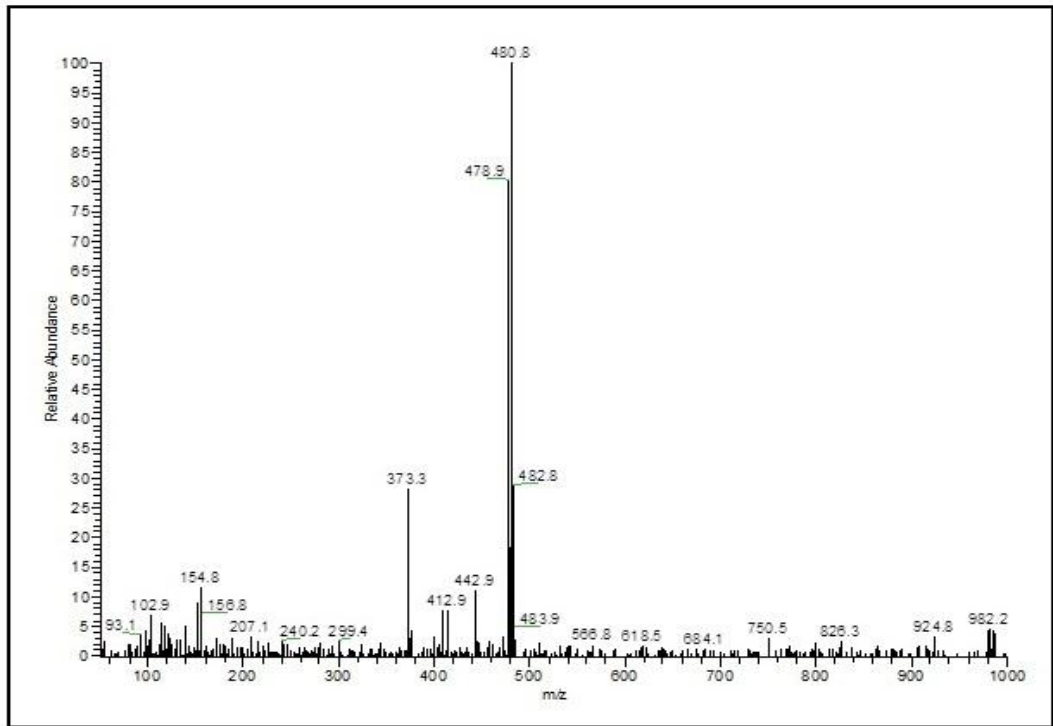
Şekil 3.54: **17** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

17 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, fenil halkalarına ait karbonların $\delta=114.27$, 115.90 , 118.15 , 120.86 , 124.03 , 126.82 , 127.62 , 127.66 , 128.80 , 131.90 , 134.26 , 134.73 , 135.11 , 161.06 ppm'de, butadien yapısına ait karbonların $\delta=114.56$, 128.01 , 133.03 , 160.44 ppm'de ve O-CH_3 karbonun $\delta=55.54$ ppm'de sinyali görülmektedir (Şekil 3.55).



Şekil 3.55: **17** Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ ($M=481.78$ gr/mol) olan **17** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [-ESI]: $m/z = 480.8$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ olarak gözlenmiştir (Şekil 3.56).



Şekil 3.56: **17** Bileşiğinin MS [-ESI] Spektrumu.

17 Bileşiğinin spektroskopik verileri bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

4. BULGULAR

4.1. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER

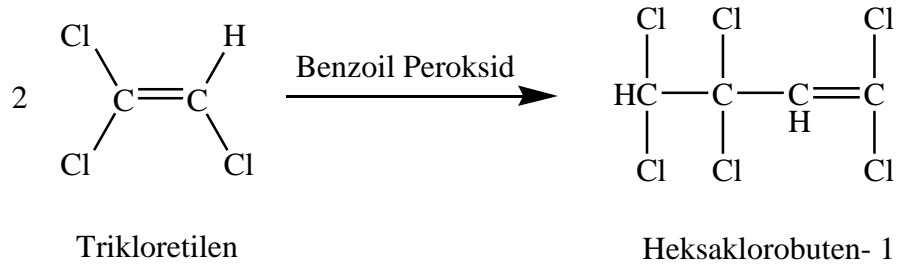
IR spektrometrisi: Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR. NMR spektrometrisi: Spektrometer Varian UNITY INOVA 500. Kütle spektrometresi: Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS. Erime noktası cihazı: Büchi SMP20 (B-540). UV lambası: CAMAG Muttenz-Schweiz 29200. İnce tabaka kromatografisi: DC-Alufolien Kieselgel 60F254 (Merck); Silicagel 60 (0.063-0.2 mm) (Fluka). Rotavapor: Büchi Heatig Bath B-490. Kurutma cihazı: Chem-Dry-Laboratoy Devices Inc., U.S.A.

Trikloroetilen (Teknik), Petrol eteri (Teknik), CH₂Cl₂ (Teknik), CHCl₃ (Teknik), Etil asetat (Teknik), Etanol (Teknik), Benzoil peroksit (Merck), KOH (Merck), HNO₃ (Merck), CaCl₂ (Merck), MgSO₄ (Merck), 1-(2-Furoil)piperazin (Sigma-Aldrich), 1-(3,4-Diklorofenil)piperazin (Sigma-Aldrich), 1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin (Sigma-Aldrich), 1-(4-Florobenzil)piperazin (Sigma-Aldrich), 1-(2-Piridil)piperazin (Sigma-Aldrich), β-Naftilamin (Sigma-Aldrich), 4-Morfolinoanilin (Sigma-Aldrich), 2,4-Dikloroanilin (Sigma-Aldrich), p-Nitroanilin (Sigma-Aldrich).

4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

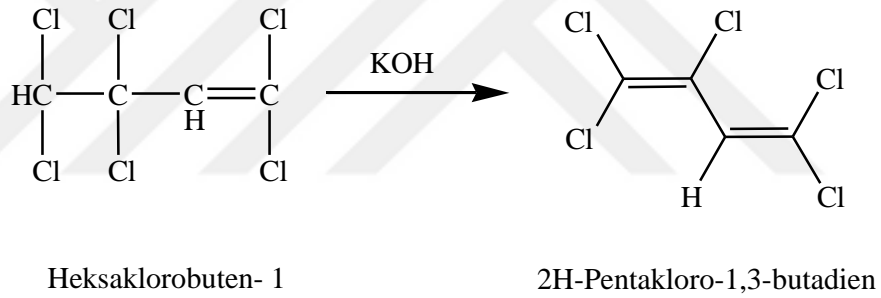
4.2.1. 1,1,3,3,4,4-Heksakloro-1-buten Eldesi

358 ml Trikloroetilen ve 12 gr Benzoil peroksit geri soğutucu altında 96 saat boyunca kaynatılır. Reaksiyon sonunda dönüşmeyen trikloroetilen normal destilasyon yapılarak 87°C'de alınır. Koyu kahve renkli balon kalıntısına daha sonra vakum destilasyonu yapılır. Vakum destilasyonu sonunda açık renkli Heksaklorobuten-1 dimeri elde edilir. K.n.8 : 100-106⁰C, Verim: 302 gr, % 84 [59].



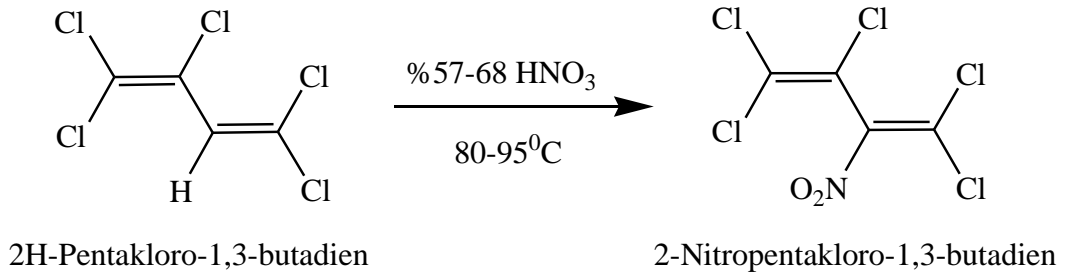
4.2.2. 2H-Pentakloro-1,3-butadien Eldesi

26.3 gr Heksakloro-1-buten üzerine 50 ml etilalkol ve 6 gr KOH'in sudaki çözeltisi ile birlikte soğutularak yavaş yavaş yarım saatte damlatılır. Sonra 6 saat karıştırılır. Çöken tuz süzülerek alınır. Süzüntü kloroform ile ekstrakte edilerek, kurutucu ile kurutulur. Kloroform rotavapordan geri çekilerek alınır. Kalan maddeye vakum destilasyonu yapılır. Böylece 2H-Pentakloro-1,3-butadien elde edilir. K.n.₁₀ : 72-75⁰C, Verim: 7.56 gr, % 67 [60,61].



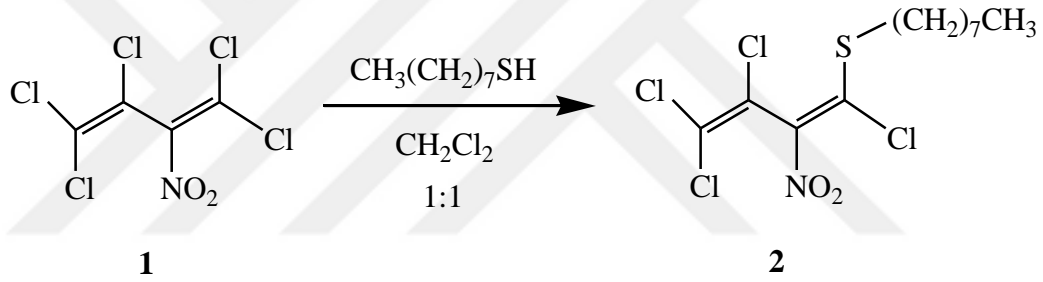
4.2.3. 2-Nitropentakloro-1,3-butadien (1) Eldesi

22.7 gr 2H-Pentakloro-1,3-butadien iki boyunlu balona alınır ve 90⁰C de karıştırılırken 50 ml % 58'lik HNO₃ asiti (31.868 ml der.HNO₃, suyla 50 ml'ye tamamlanır) yan boyundan yarım saatte yavaş yavaş ilave edilir. Karışım sonra 90-93⁰C de karıştırılarak 12 saat tutulur, soğutulur. 150 ml suyla seyreltilir. Ayrılan yağ 50 ml eterle iki defa ekstrakte edilir. Eter fazı önce suyla yıkanır, sonra % 3'lük KOH çözeltisiyle çalkalanır. Bunun ardından iki kere suyla yıkanır. Magnezyum sülfatla kurutulur, süzülür. Eteri uçurulur ve vakum destilasyonu yapılır. Trikloroakrilik asit elde etmek için bazik yıkama suları asit ilavesinden sonra eter fazına çekilir, eter sonra uçurulur. Açık sarı renkli yağ olan 2-Nitropentakloro-1,3-butadien (1) elde edilir. K.n.₁₀ : 89-92⁰C, Verim: 12.30 gr, % 45 [62,63].



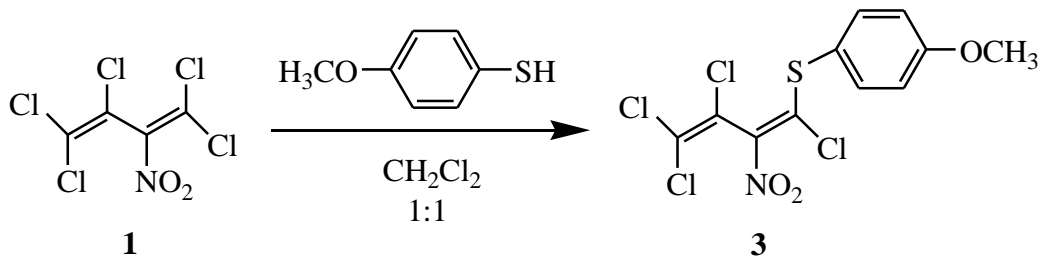
4.2.4. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) Eldesi

2 gr 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (1) ile 1.07 gr Oktantiyol 24 saat karıştırılır. Karışım sonra kloroform ile ekstrakte edildi. Kloroform fazı suyla yıkandı, CaCl₂ ile kurutuldu ve süzüldü. Sonra kloroform rotavaporda geri kazanıldı. Sarı bir yağ olarak 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (CH₃(CH₂)₇S-ClC=C(NO₂)-CCl=CCl₂) elde edildi. Verim: 2.09 gr, % 74 [32].



4.2.5. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) Eldesi

2 gr 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (1) ile 1.03 gr Metoksitiyofenol 24 saat karıştırıldı. Karışım sonra kloroform ile ekstrakte edilir. Kloroform fazı suyla yıkandı, CaCl₂ ile kurutuldu ve süzüldü. Sonra kloroform rotavaporda geri kazanıldı. Oluşan monosüstitüe ürün kolon kromatografisiyle 1,1-disüstitüe üründen ayrıldı. Sarı bir yağ olarak 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (H₃CO-C₆H₅-S-ClC=C(NO₂)-CCl=CCl₂) elde edildi. Verim:0.51 gr, % 39 [74].



4.3. GENEL SENTEZ YÖNTEMİ

4.3.1. Genel Çalışma Metodu

Mono(tiyo) süstitüe nitrodien bileşiği ve N-süstitüe bileşiği (anilin, piperazin ve morfolin) eşit mol oranlarında (1:1) alınarak metilen klorürde çözüldü ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kloroform veya metilen klorür ve 100 ml destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla üç kez yıkandı. Susuz Na₂SO₄ veya MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü rotavaporda geri kazanıldı. Ham ürünler kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

4.4. DENEMELER

4.4.1. Deneme 1 : (4-(3,4,4-Trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dienil)piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon (4)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) (1 gr, 2.62 mmol) ile 1-(2-Furoil) piperazin (0.46 gr, 2.62 mmol) bileşiğinin genel çalışma metoduna göre gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni (4) bileşiği elde edildi.

4: Sarı kristal; E.n: 74.3-75.5⁰C ; Verim: 0.46 gr (% 34); R_f [(CHCl₃/EtAc) (2:1)]: 0.70; FTIR (ATR, cm⁻¹): ν=3119 (C-H_{Arom.}), 2857, 2919, 2960 (C-H_{Alif.}), 1713 (C=O), 1625 (C=C), 1261, 1523 (C-NO₂); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=0.87 (t, J=6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.18-1.46 (m, 10H, (CH₂)₅), 1.67 (p, J=7.3 Hz, 2H, S-CH₂-CH₂), 2.97 (t, J=7.3 Hz, 2H, S-CH₂), 3.73 (bs, 4H, N-CH₂), 3.98 (s, 4H, N-CH₂), 6.51 (dd, J=3.4 Hz, J=1.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.11 (dd, J=3.4Hz, J=0.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.50 (dd, J=1.9 Hz, J=0.9 Hz, 1H, Ar-H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ=14.07 (CH₃), 22.58, 28.68, 28.95, 29.00, 29.71, 31.67 (CH₂), 35.62 (S-C), 52.87 (C_{Pip.}), 111.73, 124.95, 126.57, 169.63 (C_{But.}), 117.87, 118.74, 144.30, 147.22 (C_{Arom.} - CH_{Arom.}), 158.97 (C=O); MS [+ESI] : m/z=547.9 [M+Na]⁺ ; C₂₁H₂₈Cl₃N₃O₄S (M=524.90 gr/mol).

4.4.2. Deneme 2 : (4-(3,4,4-Trikloro-2-nitro-1-(4-metoksifeniltiyo)buta-1,3-dienil) piperazin-1-il)(furan-2-il)metanon (5)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (**3**) (0.5 gr, 1.33 mmol) ile 1-(2-Furoil)piperazin (0.24 gr, 1.33 mmol) bileşiminin genel çalışma metoduna göre gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni (**5**) bileşiği elde edildi.

5: Sarı kristal; E.n: 177-178.5⁰C ; Verim: 0.23 gr (% 33); R_f [(EtAc/PET) (1:1)]: 0.36; FTIR (ATR, cm⁻¹): ν=3013 (C-H_{Arom.}), 2842, 2880, 2916, 2953 (C-H_{Alif.}), 1749 (C=O), 1587, 1630 (C=C), 1235, 1513 (C-NO₂); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=3.46-3.58 (m, 8H, N-CH₂), 3.85 (s, 3H, O-CH₃), 6.50 (dd, J=3.4 Hz, J=1.9 Hz, 1H, Ar-H_{Furil}), 6.98 (d, J=8.7 Hz, 2H, Ar-H_{Metoksifenil}), 7.06 (d, J=2.9 Hz, 1H, Ar-H_{Furil}), 7.44 (d, J=8.7 Hz, 2H, Ar-H_{Metoksifenil}), 7.47 (dd, J=1.9 Hz, J=0.9 Hz, 1H, Ar-H_{Furil}); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ=43.74, 52.73 (C_{Pip.}), 55.55 (O-CH₃), 111.66, 125.52, 126.55, 158.71 (C_{But.}), 115.95, 117.73, 120.76, 125.52, 134.70, 144.14, 147.24, 161.11 (C_{Arom.}, CH_{Arom.}), 166.06 (C=O); MS [+ESI] : m/z=541.9 [M+Na]⁺ ; C₂₀H₁₈Cl₃N₃O₅S (M=518.80 gr/mol).

4.4.3. Deneme 3 : 1-(3,4-Diklorofenil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (6)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (**2**) (1 gr, 2.62 mmol) ile 1-(3,4-Diklorofenil)piperazin (0.60 gr, 2.62 mmol) bileşiminin genel çalışma metoduna göre gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni (**6**) bileşiği elde edildi.

6: Sarı kristal; E.n: 59.3-60.5⁰C ; Verim: 0.61 gr (% 40); R_f(CH₂Cl₂): 0.63; FTIR (ATR, cm⁻¹): ν=3096 (C-H_{Arom.}), 2852, 2922, 2953 (C-H_{Alif.}), 1590 (C=C), 1263, 1524 (C-NO₂); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=0.88 (t, J=6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.20-1.45, (m, 10H, (CH₂)₅), 1.68 (p, J=7.3 Hz, 2H, S-CH₂-CH₂), 2.98 (t, J=6.8 Hz, 2H, S-CH₂), 3.33 (s, 4H, N-CH₂), 3.78 (bs, 4H, N-CH₂), 6.76 (dd, J=8.7 Hz, J=2.9 Hz, 1H, Ar-H), 6.96 (d, J=2.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (d, J=8.7 Hz, 1H, Ar-H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ=14.09 (CH₃), 22.61, 28.68, 28.97, 29.02, 29.75, 31.70 (CH₂), 35.62 (S-C), 48.74, 52.61 (C_{Pip.}), 115.90, 130.75, 133.06, 169.43 (C_{But.}), 117.82, 118.52, 123.72, 124.83, 126.66, 149.32 (C_{Arom.}, CH_{Arom.}); MS [+ESI] : m/z=575.9 [M]⁺ ; C₂₂H₂₈Cl₅N₃O₂S (M=575.81 gr/mol).

4.4.4. Deneme 4 : 1-(3,4-Diklorofenil)-4-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (7)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) (0.5 gr, 1.33 mmol) ile 1-(3,4-Diklorofenil)piperazin (0.31 gr, 1.33 mmol) bileşiğinin genel çalışma metoduna göre gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni (7) bileşiği elde edildi.

7: Sarı kristal; E.n: 192.2-193⁰C ; Verim: 0.32 gr (% 42); R_f [(PET/EtAc) (3:1)]: 0.70; FTIR (ATR, cm⁻¹): ν =3007, 3074 (C-H_{Arom.}), 2838, 2871, 2929, 2959 (C-H_{Alif.}), 1590 (C=C), 1253, 1509 (C-NO₂); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =2.91 (bs, 4H, N-CH₂), 3.55-3.70 (m, 4H, N-CH₂), 3.85 (s, 3H, O-CH₃), 6.65 (dd, J=9.2 Hz, J=2.9 Hz, 1H, Ar-H_{Diklorofenil}), 6.83 (d, J=2.9 Hz, 1H, Ar-H_{Diklorofenil}), 6.96 (d, J=6.7 Hz, 2H, Ar-H_{Metoksifenil}), 7.28 (d, J=2.4 Hz, 1H, Ar-H_{Diklorofenil}), 7.42 (d, J=6.8 Hz, 2H, Ar-H_{Metoksifenil}); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ =47.96, 52.37 (C_{Pip.}), 55.60 (O-CH₃), 115.97, 125.29, 130.71, 161.12 (C_{But.}), 115.91, 117.84, 119.62, 120.78, 123.74, 126.69, 133.05, 134.79, 149.37, 166.52 (C_{Arom.}, CH_{Arom.}); MS [+ESI] : m/z=569.8 [M]⁺ ; C₂₁H₁₈Cl₅N₃O₃S (M=569.72 gr/mol).

4.4.5. Deneme 5 : 1-(Bis(4-florofenil)metil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (8)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) (1 gr, 2.62 mmol) ile 1-Bis (4-florofenil) metilpiperazin (0.75 gr, 2.62 mmol) bileşiğinin genel çalışma metoduna göre gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni (8) bileşiği elde edildi.

8: Turuncu yağ; Verim: 0.74 gr (% 45); R_f(CH₂Cl₂): 0.56; FTIR (ATR, cm⁻¹): ν =3068, 3119 (C-H_{Arom.}), 2854, 2923, 2955 (C-H_{Alif.}), 1601 (C=C), 1267, 1504, 1526 (C-NO₂); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =0.89 (t, J=6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.48-1.16 (m, 10H, (CH₂)₅), 1.64 (p, J=7.3 Hz, 2H, S-CH₂-CH₂), 2.54 (bs, 4H, N-CH₂), 2.93 (t, J=6.8 Hz, 2H, S-CH₂), 3.67 (bs, 4H, N-CH₂), 4.30 (s, 1H, CH), 7.00 (t, J=8.8 Hz, 4H, Ar-H), 7.37 (t, J=5.8 Hz, 4H, Ar-H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ =14.09 (CH₃), 22.60, 28.97, 29.77, 30.36, 31.70, 35.49 (CH₂), 38.73 (S-C), 51.45, 53.41 (C_{Pip.}), 73.94 (CH), 115.86, 129.15, 130.89, 169.02 (C_{But.}), 118.04, 128.79, 137.11, 161.06 (C_{Arom.}, CH_{Arom.}); MS [+ESI] : m/z=655.9 [M+Na]⁺ ; C₂₉H₃₄Cl₃F₂N₃O₂S (M=633.02 gr/mol).

4.4.6. Deneme 6 : 1-(Bis(4-florofenil)metil)-4-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (9)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (3) (0.18 gr, 0.485 mmol) ile 1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin (0.14 gr, 0.485 mmol) bileşiğinin genel çalışma metoduna göre gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni (9) bileşiği elde edildi.

9: Sarı kristal; E.n: 87.5-89.5⁰C ; Verim: 0.16 gr (% 54); R_f [(PET/EtAc) (3:1)]: 0.81; FTIR (ATR, cm⁻¹): ν=3064 (C-H_{Arom.}), 2917, 2965 (C-H_{Alif.}), 1594 (C=C), 1252, 1271, 1536 (C-NO₂); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=2.12 (bs, 4H, N-CH₂), 3.52 (bs, 4H, N-CH₂), 3.87 (s, 3H, O-CH₃), 4.15 (s, 1H, CH), 6.92 (d, J=8.2 Hz, 2H, Ar-H_{Metoksifenil}), 6.98 (t, J=8.7 Hz, 4H, Ar-H_{Fluorofenil}), 7.26 (bs, 4H, Ar-H_{Fluorofenil}), 7.34 (d, J=8.7 Hz, 2H, Ar-H_{Metoksifenil}); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ=50.12, 53.20 (C_{Pip.}), 55.58 (O-CH₃), 73.62 (CH), 115.74, 124.93, 130.88, 160.97 (C_{But.}), 118.95, 121.02, 126.90, 128.79, 129.17, 134.86, 136.76, 166.44 (C_{Arom.}, CH_{Arom.}); MS [+ESI] : m/z=649.8 [M+Na]⁺ ; C₂₈H₂₄Cl₃F₂N₃O₃S (M=626.93 gr/mol).

4.4.7. Deneme 7 : 1-(4-Florobenzil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (10)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (2) (1 g, 2.62 mmol) ile 1-(4-Florobenzil)piperazin (0.51 g, 2.62 mmol) bileşiğinin genel çalışma metoduna göre gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni (10) bileşiği elde edildi.

10: Turuncu yağ; Verim: 0.68 gr (% 48); R_f [(PET/EtAc) (3:1)]: 0.68; FTIR (ATR, cm⁻¹): ν=3066, 3119 (C-H_{Arom.}), 2854, 2923, 2948 (C-H_{Alif.}), 1602, 1653 (C=C), 1270, 1526 (C-NO₂); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=0.87 (t, J=6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.18-1.46 (m, 10H, (CH₂)₅), 1.64 (p, J=7.3 Hz, 2H, S-CH₂-CH₂), 2.70 (bs, 4H, N-CH₂), 2.93 (t, J=7.32 Hz, 2H, S-CH₂), 3.65 (s, 2H, C-CH₂), 3.72 (bs, 4H, N-CH₂), 7.02 (t, J=8.3 Hz, 2H, Ar-H), 7.34 (t, J=5.8 Hz, 2H, Ar-H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ=14.08 (CH₃), 22.58, 28.64, 28.96, 29.00, 29.70, 31.68 (CH₂), 35.52 (S-C), 52.10, 52.80 (C_{Pip.}), 61.24 (C-CH₂), 115.56, 124.61, 131.01, 169.24 (C_{But.}), 115.39, 117.90, 126.82, 161.45 (C_{Arom.}, CH_{Arom.}); MS [+ESI] : m/z=561.9 [M+Na]⁺ ; C₂₃H₃₁Cl₃FN₃O₂S (M=538.93 gr/mol).

4.4.8. Deneme 8 : 1-(4-Florobenzil)-4-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (11)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (**3**) (0.5 gr, 1.33 mmol) ile 1-(4-Florobenzil)piperazin (0.26 gr, 1.33 mmol) bileşiminin genel çalışma metoduna göre gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni (**11**) bileşiği elde edildi.

11: Turuncu kristal; E.n: 136-138⁰C ; Verim: 0.48 gr (% 68); R_f [(PET/EtAc) (1:1)]: 0.71; FTIR (ATR, cm⁻¹): ν=3064 (C-H_{Arom.}), 2915, 2958 (C-H_{Alif.}), 1591, 1654 (C=C), 1249, 1535 (C-NO₂); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=2.30 (bs, 4H, N-CH₂), 3.47 (s, 2H, C-CH₂), 3.56 (bs, 4H, N-CH₂), 3.86 (s, 3H, O-CH₃), 6.95 (d, J=6.8 Hz, 2H, Ar-H_{Metoksifenil}), 7.01 (t, J=8.7 Hz, 2H, Ar-H_{Fluorofenil}), 7.24 (t, J=7.8 Hz, 2H, Ar-H_{Fluorofenil}), 7.36 (d, J=8.7 Hz, 2H, Ar-H_{Metoksifenil}); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ=51.13, 52.71 (C_{Pip.}), 55.59 (O-CH₃), 61.32 (C-CH₂), 115.81, 125.00, 132.65, 161.37 (C_{But.}), 118.94, 120.84, 126.86, 130.80, 130.85, 134.73, 163.33, 166.59 (C_{Arom.}, CH_{Arom.}); MS [+ESI] : m/z=531.9 [M-H]⁺ ; C₂₂H₂₁Cl₃FN₃O₃S (M=532.84 gr/mol).

4.4.9. Deneme 9 : 1-(Piridin-2-il)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)piperazin (12)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (**2**) (0.5 gr, 1.31 mmol) ile 1-(2-Piridil)piperazin (0.21 gr, 1.31 mmol) bileşiminin genel çalışma metoduna göre gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni (**12**) bileşiği elde edildi.

12: Turuncu yağ; Verim: 0.31 gr (% 46); R_f [(PET/EtAc) (3:1)]: 0.49; FTIR (ATR, cm⁻¹): ν=3096 (C-H_{Arom.}), 2852, 2921, 2955 (C-H_{Alif.}), 1591, 1641 (C=C), 1266, 1524 (C-NO₂); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=0.87 (t, J=7.3 Hz, 3H, CH₃), 1.14-1.46 (m, 10H, (CH₂)₅), 1.68 (p, J=7.3 Hz, 2H, S-CH₂-CH₂), 2.99 (t, J=7.3 Hz, 2H, S-CH₂), 3.74 (bs, 8H, N-CH₂), 6.65-8.23 (m, 4H, Ar-H); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ=14.09 (CH₃), 22.59, 28.68, 28.96, 29.00, 29.75, 31.68 (CH₂), 35.64 (S-C), 45.04, 52.81 (C_{Pip.}), 107.50, 124.59, 126.82, 169.80 (C_{But.}), 114.54, 117.86, 138.03, 147.82, 158.15 (C_{Arom.}, CH_{Arom.}); MS [+ESI] : m/z=506.9 [M-H]⁺ ; C₂₁H₂₉Cl₃N₄O₂S (M=507.90 gr/mol).

4.4.10. Deneme 10 : 1-(Piridin-2-il)-4-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)piperazin (13)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (**3**) (0.5 gr, 1.33 mmol) ile 1-(2-Piridil)piperazin (0.22 gr, 1.33 mmol) bileşiğinin genel çalışma metoduna göre gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni (**13**) bileşiği elde edildi.

13: Sarı kristal; E.n: 153.4-155.5⁰C ; Verim: 0.31 gr (% 46); R_f [(PET/EtAc) (1:1)]: 0.71; FTIR (ATR, cm⁻¹): ν=3058 (C-H_{Arom.}), 2930, 2965, 2987 (C-H_{Alif.}), 1589 (C=C), 1252, 1513 (C-NO₂); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=3.00-3.75 (m, 8H, N-CH₂), 3.81 (s, 3H, O-CH₃), 6.51-6.75 (m, 2H, Ar-H_{Piridil}), 6.95 (d, J=6.8 Hz, 2H, Ar-H_{Metoksifenil}), 7.43 (d, J=6.8 Hz, 2H, Ar-H_{Metoksifenil}), 7.47-8.20 (m, 2H, Ar-H_{Piridil}); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ=44.11, 52.63 (C_{Pip.}), 55.53 (O-CH₃), 114.27, 120.86, 126.92, 158.01 (C_{But.}), 107.21, 115.90, 119.03, 125.05, 134.73, 137.91, 147.9 0, 161.04, 166.86 (C_{Arom.}, CH_{Arom.}); MS [+ESI] : m/z=502.9 [M+H]⁺; C₂₀H₁₉Cl₃N₄O₃S (M=501.81 gr/mol).

4.4.11. Deneme 11 : 4-Morfolino-N-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)anilin (14)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (**2**) (0.5 gr, 1.31 mmol) ile 4-Morfolinoanilin (0.23 gr, 1.31 mmol) bileşiğinin genel çalışma metoduna göre gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni (**14**) bileşiği elde edildi.

14: Kahverengi yağ; Verim: 0.28 gr (% 41); R_f [(PET/EtAc) (3:1)]: 0.50; FTIR (ATR, cm⁻¹): ν=3165 (C-NH), 3062, (C-H_{Arom.}), 2854, 2923, 2958 (C-H_{Alif.}), 1604 (C=C), 1259, 1547 (C-NO₂); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ=0.80-0.97 (m, 3H, CH₃), 1.1-1.75 (m, 10H, (CH₂)₅), 1.69 (p, J=6.3 Hz, 2H, S-CH₂-CH₂), 2.31-2.42 (m, 2H, S-CH₂), 3.22 (t, J=4.8 Hz, 4H, N-CH₂), 3.89 (t, J=4.8 Hz, 4H, O-CH₂), 6.95 (d, J=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (d, J=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 12.04 (s, 1H, NH); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ=14.05 (CH₃), 22.64, 28.39, 29.45, 30.35, 31.70, 33.72 (CH₂), 38.72 (S-C), 48.65, 48.85, 66.58, 68.13 (C_{Morf.}), 120.83, 128.78, 130.87, 159.36 (C_{But.}), 115.88, 124.37, 125.40, 132.42 (C_{Arom.}, CH_{Arom.}); MS [-ESI] : m/z=522.0 [M-H]⁻; C₂₂H₃₀Cl₃N₃O₃S (M=522.92 gr/mol).

4.4.12. Deneme 12 : 4-Morfolino-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)anilin (15)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (**3**) (0.5 gr, 1.33 mmol) ile 4-Morfolinoanilin (0.24 gr, 1.33 mmol) bileşiğinin genel çalışma metoduna göre gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni (**15**) bileşiği elde edildi.

15: Turuncu kristal; E.n: 125.8-126.7⁰C ; Verim: 0.50 gr (% 73); Rf [(PET/EtAc) (1:1)]: 0.60; FTIR (ATR, cm⁻¹): ν =3150 (C-NH), 3001, 3045 (C-H_{Arom.}), 2842, 2907, 2961 (C-H_{Alif.}), 1602 (C=C), 1247, 1294, 1545 (C-NO₂); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =3.13 (t, J=4.8 Hz, 4H, N-CH₂), 3.68-3.78 (m, 3H, O-CH₃), 3.87 (t, J=4.8 Hz, 4H, O-CH₂), 6.62 (d, J=8.7 Hz, 2H, Ar-H_{Fenil}), 6.69 (d, J=8.7 Hz, 2H, Ar-H_{Metoksifenil}), 6.84 (d, J=9.2 Hz, 2H, Ar-H_{Fenil}), 6.94 (d, J=8.7 Hz, 2H, Ar-H_{Metoksifenil}), 11.72 (s, 1H, NH); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ =49.10, 66.64 (C_{Morf.}), 55.45 (O-CH₃), 114.77, 126.50, 128.96, 160.44 (C_{But.}), 115.41, 118.70, 120.27, 124.29, 127.70, 135.02, 150.45, 161.00 (C_{Arom.}, CH_{Arom.}); MS [+ESI] : m/z=515.9 [M-H]⁺ ; C₂₁H₂₀Cl₃N₃O₄S (M=516.83 gr/mol).

4.4.13. Deneme 13 : N-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(oktiltiyo)buta-1,3-dien-1-il)naftalin-2-amin (16)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (**2**) (0.5 gr, 1.31 mmol) ile β -Naftilamin (0.188 gr, 1.31 mmol) bileşiğinin genel çalışma metoduna göre gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni (**16**) bileşiği elde edildi.

16: Sarı kristal; E.n: 74-75.5⁰C ; Verim: 0,19 gr (% 30); Rf [(PET/CH₂Cl₂) (1:1)]: 0.38; FTIR (ATR, cm⁻¹): ν =3172 (C-NH), 3052, 3081 (C-H_{Arom.}), 2854, 2928, 2957 (C-H_{Alif.}), 1594 (C=C), 1262, 1548 (C-NO₂); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =0.86 (t, J=7.3 Hz, 3H, CH₃), 1.0-1.29 (m, 10H, (CH₂)₅), 1.46 (p, J=7.3 Hz, 2H, S-CH₂-CH₂), 2.29-2.40 (m, 2H, S-CH₂), 7.25-8.05 (m, 7H, Ar-H), 12.16 (s, 1H, NH); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ =14.05 (CH₃), 22.53, 28.28, 28.75, 28.93, 29.38, 31.62 (CH₂), 33.92 (S-C), 121.70, 127.92, 131.99, 158.98 (C_{But.}), 122.29, 122.44, 124.07, 126.91, 127.34, 127.69, 127.82, 129.75, 133.38, 134.86 (C_{Arom.}, CH_{Arom.}); MS [-ESI] : m/z=485.0 [M-H]⁻, 448.9 [M-Cl]⁻ ; C₂₂H₂₅Cl₃N₂O₂S (M=487.87 gr/mol).

4.4.14. Deneme 14 : N-(3,4,4-trikloro-1-((4-metoksifenil)tiyo)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-il)naftalin-2-amin (17)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (**3**) (0.5 gr, 1.33 mmol) ile β -Naftilamin (0.19 gr, 1.33 mmol) bileşiminin genel çalışma metoduna göre gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni (**17**) bileşiği elde edildi.

17: Sarı kristal; E.n: 170-171⁰C ; Verim: 0.32 gr (% 50); R_f [(PET/CH₂Cl₂) (1:2)]: 0.58; FTIR (ATR, cm⁻¹): ν =3177 (C-NH), 3050, 3100 (C-H_{Arom.}), 2905, 2967, 2991 (C-H_{Alif.}), 1590 (C=C), 1245, 1536 (C-NO₂); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =3.86 (s, 3H, O-CH₃), 6.33 (d, J=8.7 Hz, 2H, Ar-H_{Metoksifenil}), 6.81 (d, J=8.7 Hz, 2H, Ar-H_{Metoksifenil}), 7.25-8.05 (m, 7H, Ar-H_{Naftil}), 11.84 (s, 1H, NH); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ =55.54 (O-CH₃), 114.56, 128.01, 133.03, 160.44 (C_{But.}), 114.27, 115.90, 118.15, 120.86, 124.03, 126.82, 127.62, 127.66, 128.80, 131.90, 134.26, 134.73, 135.11, 161.06 (C_{Arom.}, CH_{Arom.}); MS [-ESI] : m/z=480.8 [M-H]⁻ ; C₂₁H₁₅Cl₃N₂O₃S (M=481.78 gr/mol).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Genel olarak halojenli organik bileşiklere bir nitro grubunun sokulması biyolojik aktiviteyi de arttırmakta olup, benzer bileşiklerden “2-Nitropentaklor-1,3-butadiene (**1**)” per-süstitüe heterosiklik bileşiklerin sentezinde kullanılan umut verici bir bileşiktir. Yeni sentezlenen bileşikler nitro grubu ve Piperazin, Morfolin gibi farmasötik alanda daha çok nörolojik tedavi amacıyla kullanılan heterosiklik amin yapıları da içerdiğinden, literatüre konu hakkında katkı yapabilir [7,8].

Vinilik süstitüsyon mekanizmasına göre, perhalonitro-1,3-butadien bileşiklerine tiyol nükleofilleri C-1 de nükleofilik katılma yaparak buradaki çifte bağı açmakta ve geçiş halinden bir adet klor uzaklaşması ile de çifte bağ tekrar oluşmaktadır. Daha zorlamalı şartlar altında C-3 atomu da nükleofilik saldırıya uğramaktadır. Bu çalışmada öncelikle 2-Nitropentakloro-1,3-butadien (**1**) bileşiğinin çözücüsüz ortamda alifatik bir tiyol n-Oktantiyol ve aromatik bir tiyol 4-Metoksitiyofenol ile 1:1 oranında reaksiyonları yapılarak başlandı. Reaksiyonlardan sırasıyla bilinen 2-Nitro-1,3,4,4-tetrakloro-1-oktiltiyo-1,3-butadien (**2**) [32] ve 2-Nitro-1,3,4,4-tetrakloro-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (**3**) [74] elde edildi. Sentezlenen bu monotiyosüstitüe perhalonitro-1,3-butadien bileşiklerinin 2,4,-Dikloranilin, p-Nitroanilin, 2-Naftil amin gibi primer amin ve Piperazin, Morfolin gibi bazı heterosiklik sekonder amin türevleri ile reaksiyonları incelendi. 2,4,-Dikloranilin, p-Nitroanilin gibi aminlerle yapılan çoğu süstitüsyon reaksiyonlarında bu moleküllerdeki klor ve nitro grubu gibi elektron çekici grupların aromatik amin azotunun nükleofilliğini daha da azaltmasından kaynaklı olarak reaksiyonların gerçekleşmediği görüldü. Reaksiyonlardan bilinmeyen yeni tiyoeter yapılı N,S-süstitüe perhalonitro-1,3-butadien bileşikleri (**4-17**) sentezlendi. Sentezlenen bileşikler kolon kromatografisi yöntemi veya kristallendirme yöntemi ile saflaştırıldı. Bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler (IR, MS, ¹H- ve ¹³C-NMR) ile aydınlatıldı.

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-oktiltiyo-1,3-butadien (**2**)'den çıkılarak bilinmeyen yeni **4,6,8,10,12,14** ve **16** ve 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (**3**)'den çıkılarak ise bilinmeyen yeni **5,7,9,11,13,15** ve **17** N,S-sübstitüe-2-nitroperhalo-1,3-dien bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen yeni bileşiklerin FTIR (ATR) spektrumunda, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandları spektrumun $\nu=3000-3100\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde zayıf bandlar şeklinde, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları ise $\nu=2800-2900\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde daha kuvvetli yakın bandlar şeklinde gözlenmektedir. C=C bağına ait gerilme bandları $\nu=1550-1600\text{ cm}^{-1}$ ve C-NO₂ bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları ise spektrumun $\nu=1250\text{ cm}^{-1}$ ve 1550 cm^{-1} bölgelerinde şiddetli bandlar olarak gözlenmektedir. **4** ve **5** bileşiklerindeki C=O bandı sırasıyla $\nu=1713\text{ cm}^{-1}$ ve 1749 cm^{-1} 'de zayıf belirsiz bir band şeklindedir. **14** ve **15** bileşiklerinde -NH bandı sırasıyla $\nu=3165\text{ cm}^{-1}$ ve 3150 cm^{-1} 'de geniş ve orta şiddette gözlenmesine rağmen, **16** ve **17** bileşiklerinde $\nu=3172\text{ cm}^{-1}$ ve 3177 cm^{-1} 'de zayıf geniş bir band görünümündedir.

Yeni sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde **4, 6, 8, 10** ve **12** bileşiklerinde oktil grubundaki S-CH₂- hidrojenleri spektrumun $\delta=2.90-3.00\text{ ppm}$ alanında komşu grup etkisi ile triplet pik vermesine rağmen, **14** ve **16** bileşiklerinde $\delta=2.00-2.50\text{ ppm}$ alanında multipler göstermektedir. Bu hidrojenlere komşu S-CH₂-CH₂- hidrojenleri ise $\delta=1.40-1.70\text{ ppm}$ alanında yeni sentezlenen bileşikler için pentet görünümünde olup, oktil grubundaki diğer -CH₂- hidrojenleri ise $\delta=1.00-1.75\text{ ppm}$ alanında multipler vermektedir. Sentezlenen yeni bileşiklerde oktil grubuna ait -CH₃ hidrojenleri $\delta=0.80-0.90\text{ ppm}$ alanında triplet olarak gözlenmesine rağmen yalnız **14** bileşiğinde multipler göstermiştir. **5, 7, 9, 11, 13** ve **17** bileşiklerinde metoksi grubuna -OCH₃ ait hidrojenler $\delta=3.80-3.90\text{ ppm}$ alanında beklenildiği gibi singlet olarak gözlenmesine rağmen yalnız **15** bileşiğinde biraz daha yüksek alanda multipler göstermiştir. **4-13** bileşikleri piperazin halkası içermektedir. Azot atomunun her iki yanında simetrik -CH₂- hidrojenleri spektrumun $\delta=2.00-4.00\text{ ppm}$ alanında, genellikle biri ya da ikisi geniş olmak üzere yakın iki singlet band olarak gözlenmektedir. Ancak farklı olarak **5** ve **13** bileşiklerinde bir multipler, **7** bileşiğinde ise hem multipler hem de geniş tek bir band ve **12** bileşiğinde ise yalnızca geniş tek bir band görünümündedir. **14** ve **15** bileşikleri de Morfolin halkası içermektedir. Bu bileşiklerde de Azot ve Oksijen

atomunun her iki yanında simetrik -CH₂- hidrojenleri spektrumun $\delta=3.00-4.00$ ppm alanında olmak üzere, azot atomu yanındaki hidrojenler için spektrumun daha yukarı alanında, Oksijen atomu için ise spektrumun daha aşağı alanında triplet olarak gözlenmektedir.

¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, özellikle yeni sentezlenen bileşiklerin aromatik hidrojenlerinin bulunduğu bölgeler, şemalarda spektrum genişletilerek ayrıntılı olarak incelenmiştir. **4** ve **5** bileşiklerinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde, “J” etkileşme sabitlerinden de anlaşıldığı gibi, aromatik Furan halkasındaki hidrojenlerin NMR spektrumunda yakın ve uzak mesafe etkileşimleri mevcuttur [75]. Bu nedenle **4** ve **5** bileşiği için, halkadaki oksijen atomunun yanında bulunan hidrojen, sırasıyla dubletin dubleti olarak $\delta=7.50$ ppm’de ve $\delta=7.47$ ppm’de gözlenmektedir. Karbonil grubunun bağlı olduğu karbona yakın olan aromatik hidrojen ise **4** bileşiği için dubletin dubleti olarak sırasıyla $\delta=7.11$ ppm’de ve **5** bileşiği için $\delta=7.06$ ppm’de dublet olarak gözlenmektedir. Kalan tek furan hidrojeni ise **4** ve **5** bileşikleri için sırasıyla dubletin dubleti olarak $\delta=6.51$ ppm’de ve $\delta=6.50$ ppm’de gözlenmektedir. **5** bileşiğindeki fenil halkasında ise halkanın para pozisyonundan beklenildiği gibi tam bir simetri ile $\delta=6.98$ ppm ve $\delta=7.44$ ppm’de birer dublet sinyal gözlenmektedir. Kapalı formülü C₂₁H₂₈Cl₃N₃O₄S (M=524.90 gr/mol) olan **4** bileşiğinin kütle spektrumunda, sodyum bağlanmış moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 547.9$ [M+Na]⁺ olarak ve C₂₀H₁₈Cl₃N₃O₅S (M=518.80 gr/mol) olan **5** bileşiğinin ise moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 541.9$ [M+Na]⁺ olarak gözlenmiştir.

¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, **6** ve **7** bileşiklerinde aromatik diklorofenil grubunda azot atomunun bağlı olduğu karbonun 1 nolu karbon olduğu farz edilirse, halkadaki 6 nolu aromatik hidrojen, H₆-H₅ ve H₆-H₂ proton etkileşmelerinden dolayı, **6** ve **7** bileşiklerinde sırasıyla $\delta=6.76$ ppm’de ve $\delta=6.65$ ppm’de dubletin dubleti olarak gözlenmektedir. “J” etkileşme sabitlerinden de belli olduğu gibi, **6** bileşiği için 2 nolu aromatik hidrojen uzak etkileşimle dublet olarak $\delta=6.96$ ppm’de ve **7** bileşiği için de dublet olarak 6.83 ppm’de gözlenmektedir. Kalan 5 nolu aromatik hidrojen ise **6** bileşiği için yakın etkileşimle $\delta=7.32$ ppm’de ve **7** bileşiği için ise 7.28 ppm’de dublet vermektedir. **7** bileşiğinin spektrumunda, diğer fenil grubunda kükürt atomuna yakın olan hidrojenler $\delta=7.42$ ppm’de, oksijen atomuna yakın olan hidrojenler ise $\delta=6.96$ ppm’de

dublet olarak gözlenmektedir. Kapalı formülü $C_{22}H_{28}Cl_5N_3O_2S$ ($M=575.81$ gr/mol) olan **6** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 575.9$ $[M]^+$ olarak ve $C_{21}H_{18}Cl_5N_3O_3S$ ($M=569.72$ gr/mol) olan **7** bileşiğinin ise, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 569.8$ $[M]^+$ olarak gözlenmiştir.

1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, **8** ve **9** bileşiklerinde iki fenil halkasında para pozisyonunda flor atomu bulunmaktadır. **8** bileşiği için flor atomu bulunan iki fenil grubunda bu atomdan daha uzaktaki aromatik hidrojenler, $\delta=7.37$ ppm'de zayıf bir triplet, **9** bileşiğinde ise $\delta=7.26$ ppm'de geniş tek bir band vermektedir. Flor atomuna daha yakın aromatik hidrojenler ise **8** ve **9** bileşikleri için sırasıyla triplet olarak $\delta=7.00$ ve $\delta=6.98$ ppm'de gözlenmektedir. Bilindiği gibi F-19 yüksek bollukta bulunan NMR aktif bir flor izotopudur. Aromatik halkadaki hidrojenlerin triplet olarak görülmesi, flor atomu içeren bileşiklerin 1H -NMR spektrumunun çoğu zaman 1H - ^{19}F etkileşmesine sebep olmasındandır [76]. Aromatik iki halkanın ortasında bulunan -CH- hidrojenine ait tek band, **8** ve **9** bileşikleri için sırasıyla $\delta=4.30$ ppm ve $\delta=4.15$ ppm'de gözlenmektedir. **9** bileşiğinde, metoksi grubunun bağlı olduğu fenil halkasında kükürt atomuna yakın hidrojenler $\delta=7.34$ ppm'de ve oksijen atomuna yakın hidrojenler ise $\delta=6.92$ ppm'de dublet olarak gözlenmektedir. Kapalı formülü $C_{29}H_{34}Cl_3F_2N_3O_2S$ ($M=633.02$ gr/mol) olan **8** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 655.9$ $[M+Na]^+$ olarak ve $C_{28}H_{24}Cl_3F_2N_3O_3S$ ($M=626.93$ gr/mol) olan **9** bileşiğinin ise, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 649.8$ $[M+Na]^+$ olarak gözlenmiştir.

10 ve **11** bileşiklerinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda da, aromatik fenil halkasında para pozisyonunda flor atomu bulunmaktadır. Flor atomundan daha uzaktaki aromatik hidrojenler **10** bileşiği için $\delta=7.34$ ppm'de, **11** bileşiği için $\delta=7.24$ ppm'de zayıf bir triplet görünümündedir. Daha yakın aromatik hidrojenler ise 1H - ^{19}F yakın etkileşiminden dolayı **10** bileşiği için $\delta=7.02$ ppm'de ve **11** bileşiği için $\delta=7.01$ ppm'de daha belirgin bir triplet görünümündedir. Aromatik halkaya bağlı -CH₂- metilen hidrojenleri tek bir band göstermekte ve Piperazin hidrojenleri ile spektrumda çok yakın bölgede gözlenmektedir. Aromatik halka ile Piperazin halkası arasındaki -CH₂- hidrojenlerine ait singlet band **10** bileşiği için $\delta=3.65$ ppm'de, **11** bileşiği için $\delta=3.47$ ppm'de gözlenmektedir. **11** bileşiğinde, metoksi grubunun bağlı olduğu fenil grubunda kükürt atomuna yakın olan hidrojenler $\delta=7.36$ ppm'de, Oksijen atomuna yakın olan aromatik hidrojenler ise $\delta=6.95$

ppm'de dublet olarak gözlenmektedir. Kapalı formülü $C_{23}H_{31}Cl_3FN_3O_2S$ ($M=538.93$ gr/mol) olan **10** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 561.9$ $[M+Na]^+$ olarak ve $C_{22}H_{21}Cl_3FN_3O_3S$ ($M=532.84$ gr/mol) olan **11** bileşiğinin ise, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 531.9$ $[M-H]^+$ olarak gözlenmiştir.

12 ve **13** bileşiklerinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumu incelendiğinde, **12** bileşiğinde piridin halkasındaki aromatik hidrojenler spektrumun $\delta=6.00-9.00$ ppm bölgesinde multipler göstermektedir. Benzer şekilde **13** bileşiğinin spektrumunda piridin halkasındaki aromatik hidrojenler ve metoksi grubunun bağlı olduğu fenil halkasının hidrojenleri de aynı bölgede gözlenmektedir. Ancak **13** bileşiğinin piridin halkasındaki aromatik hidrojenler, spektrumun bu bölgesinin iki ayrı bölümünde bulunmakta ve aralarda metoksi grubunun bağlı olduğu fenil grubuna ait Kükürt ve Oksijen atomuna yakın hidrojenler de iki ayrı dublet olarak gözlenmektedir. Bu aromatik hidrojenler spektrumunda para pozisyonunda fenil halkasına ait simetrik dublet pikler göstermesinden tanınabilir. Kapalı formülü $C_{21}H_{29}Cl_3N_4O_2S$ ($M=507.90$ gr/mol) olan **12** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 506.9$ $[M-H]^+$ olarak ve $C_{20}H_{19}Cl_3N_4O_3S$ ($M=501.81$ gr/mol) olan **13** bileşiğinin ise, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 502.9$ $[M+H]^+$ olarak gözlenmiştir.

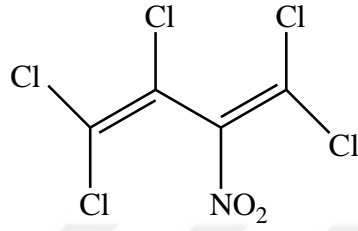
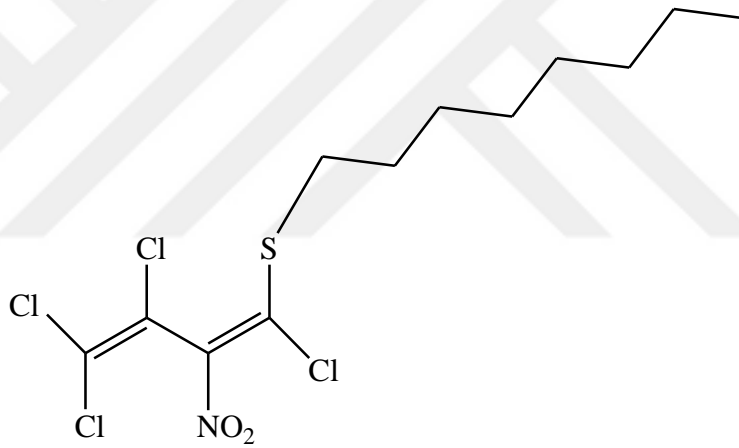
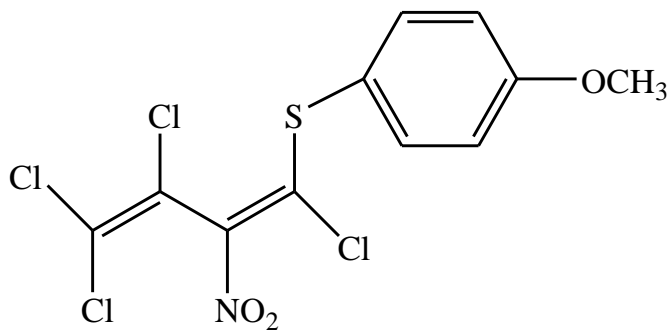
14 ve **15** bileşiklerinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda, NH hidrojeni **14** bileşiği için $\delta=12.04$ ppm'de, **15** bileşiği için $\delta=11.72$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Fenil grubuna ait aromatik hidrojenler, morfolin azotuna daha yakın hidrojenler için **14** bileşiğinde $\delta=7.31$ ppm'de, **15** bileşiğinde ise $\delta=6.84$ ppm'de bir dublet vermektedir. Morfolin azotundan daha uzak hidrojenler **14** bileşiğinde $\delta=6.95$ ppm'de, **15** bileşiğinde ise $\delta=6.62$ ppm'de bir dublet olarak gözlenmektedir. **15** bileşiğinde metoksi grubunun bağlı olduğu fenil halkasında, kükürt atomuna yakın hidrojenler $\delta=6.94$ ppm'de, oksijen atomuna yakın aromatik hidrojenler ise $\delta=6.69$ ppm'de bir dublet görünümündedir. Kapalı formülü $C_{22}H_{30}Cl_3N_3O_3S$ ($M=522.92$ gr/mol) olan **14** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [-ESI]: $m/z = 522.0$ $[M-H]^-$ olarak ve $C_{21}H_{20}Cl_3N_3O_4S$ ($M=516.83$ gr/mol) olan **15** bileşiğinin ise, moleküler iyon piki MS [+ESI]: $m/z = 515.9$ $[M-H]^+$ olarak gözlenmiştir.

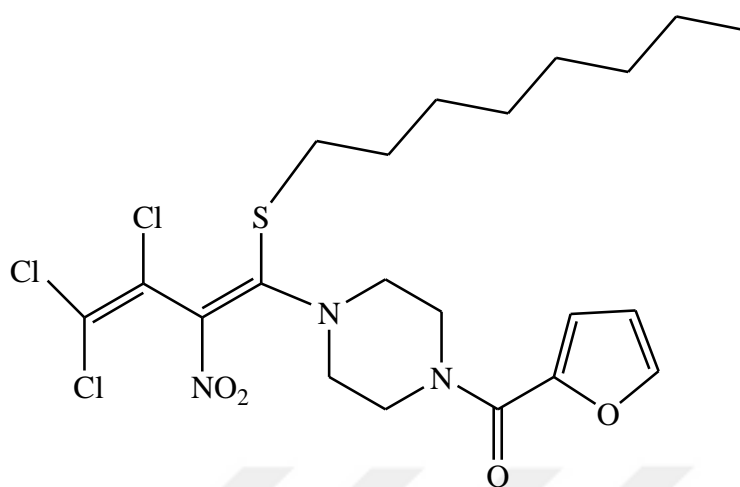
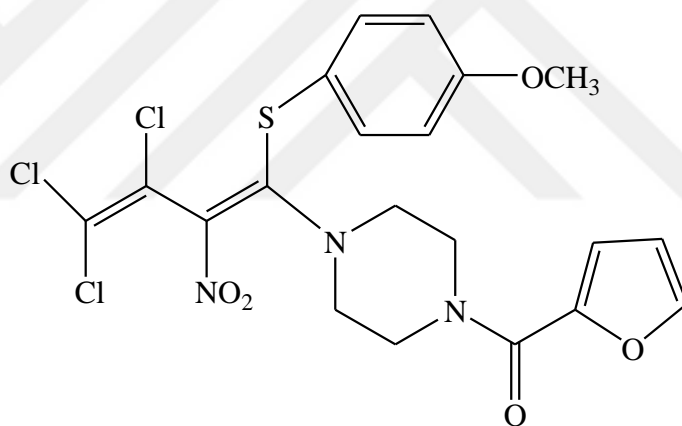
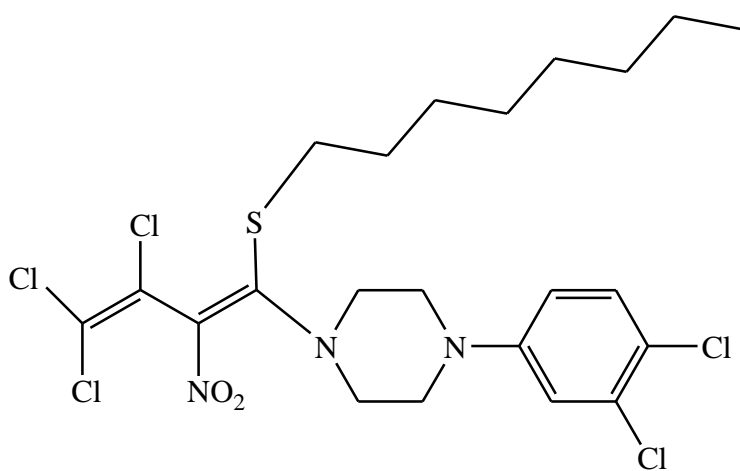
16 ve **17** bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, aromatik naftil grubuna bağlı -NH hidrojeni **16** bileşiği için $\delta=12.16$ ppm'de, **17** bileşiği için $\delta=11.84$ ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Aromatik naftil grubu hidrojenleri hem **16** bileşiği hem de **17** bileşiği için $\delta=7.25-8.05$ ppm bölgesinde multipler görünümündedir. **17** bileşiğinde, fenil grubu aromatik hidrojenleri halkanın para pozisyonuna uygun şekilde $\delta=6.33$ ppm ve $\delta=6.81$ ppm'de simetrik yapıda dublet sinyallerinden tanınabilir. Kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ($M=487.87$ gr/mol) olan **16** bileşiğinin kütle spektrumunda, moleküler iyon piki MS [-ESI]: $m/z = 485.0$ $[\text{M-H}]^-$ ve $m/z = 449.1$ $[\text{M-Cl}]^-$ olarak görülmektedir. Kapalı formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ ($M=481.78$ gr/mol) olan **17** bileşiğinin kütle spektrumunda ise, moleküler iyon piki MS [-ESI]: $m/z = 480.8$ $[\text{M-H}]^-$ olarak gözlenmiştir.

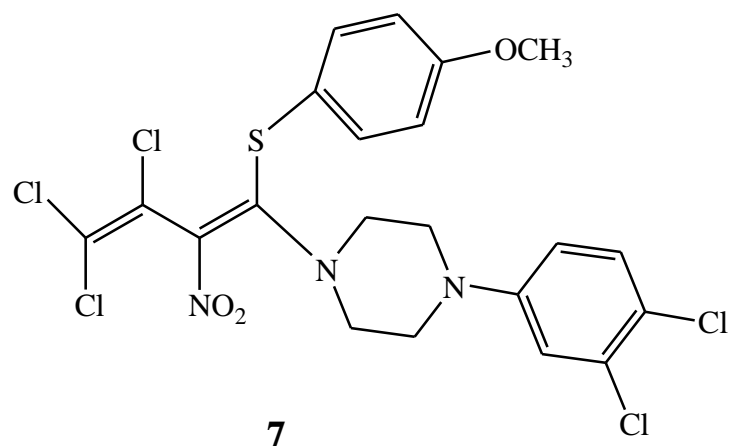
Sentezlenen yeni bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde, aromatik halkaların ve dien grubuna ait karbonların yaklaşık $\delta=110-170$ ppm alanında sinyalleri gözlenmektedir. Oktil grubu içeren yeni bileşiklerde $-\text{CH}_3$ karbonu $\delta=14$ ppm'de, kalan diğer $-\text{CH}_2-$ karbonları $\delta=20-40$ ppm alanında ve p-metoksifenil grubu içeren bileşiklerde ise $-\text{OCH}_3$ karbonu $\delta=55$ ppm'de karbon değerleriyle uyuşan pikler göstermektedir. **4-13** bileşiklerindeki Piperazin halkasındaki karbonlar $\delta=40-55$ ppm, **14** ve **15** bileşiklerindeki Morfolin halkasına ait karbonlar ise $\delta=45-70$ ppm alanında gözlenmektedir. **4** ve **5** bileşiklerinde C=O karbonil karbonu sırasıyla $\delta=158$ ppm ve $\delta=166$ ppm'de gözlenmektedir. **8** ve **9** bileşiklerinde aromatik iki halkanın ortasında bulunan $-\text{CH}-$ grubuna ait karbon her iki bileşik içinde aynı yerde yaklaşık $\delta=73$ ppm'de gözlenmektedir. **10** ve **11** bileşiklerinde fenil halkası ile Piperazin halkası arasında bulunan alifatik $-\text{CH}_2$ karbonu, her iki bileşik için de yaklaşık $\delta=61$ ppm'de gözlenmektedir.

Tez çalışmamızın sonucunda ondört adet yeni bileşik sentezlendi. Sentezlenen yeni N,S-süstitüe perhalonitrobutadien bileşiklerinin organik kimya alanında faydalı olabileceğini düşünmekteyiz.

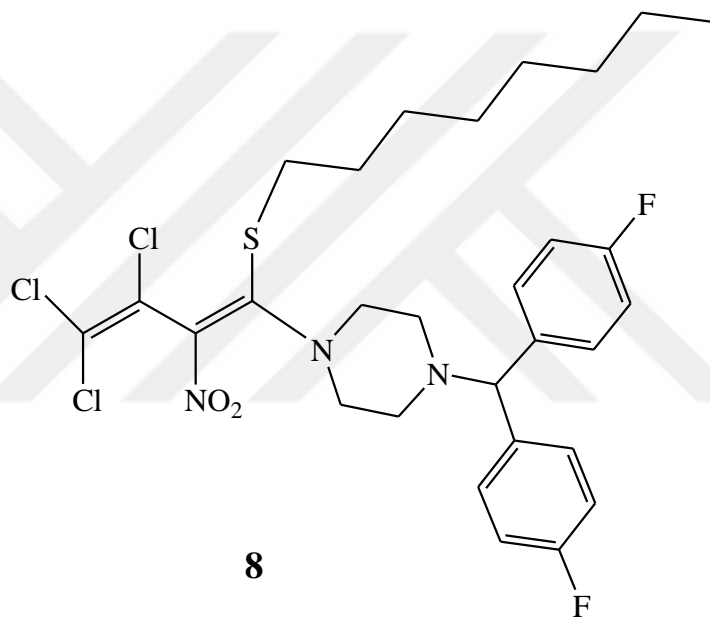
5.1. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN VE SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU HALDE SUNUMU

**1****2****3**

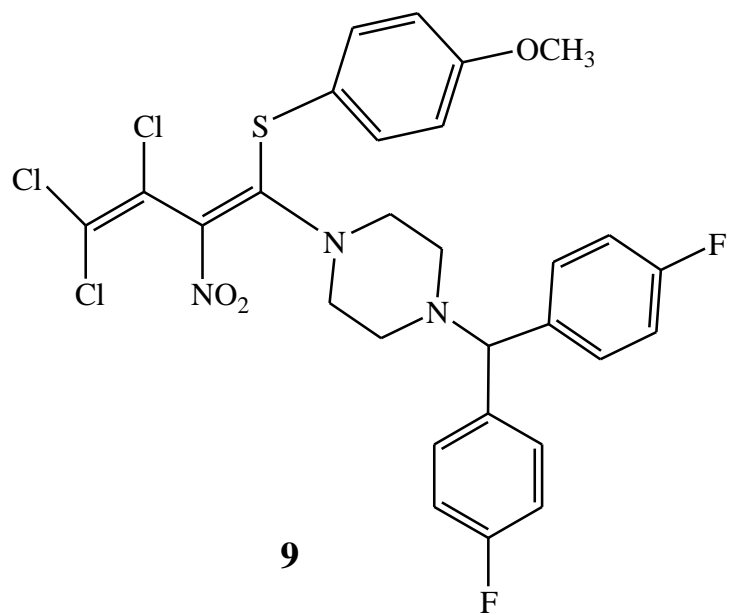
**4****5****6**



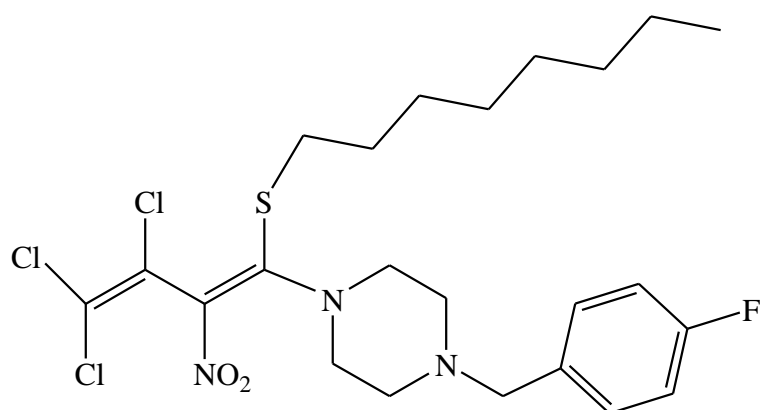
7



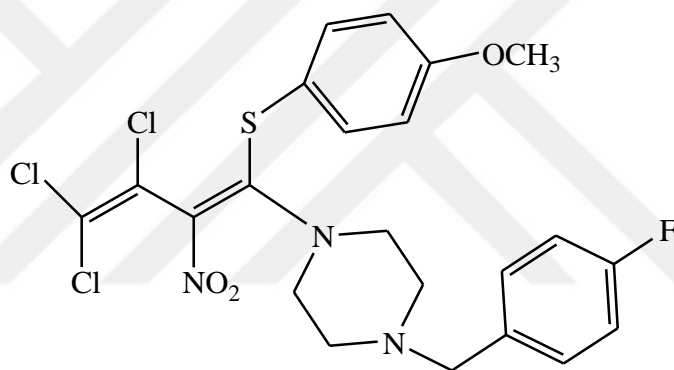
8



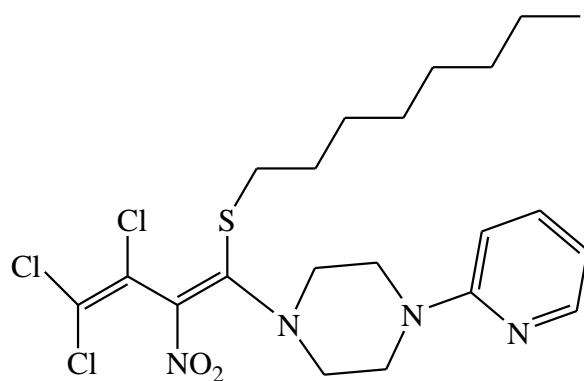
9



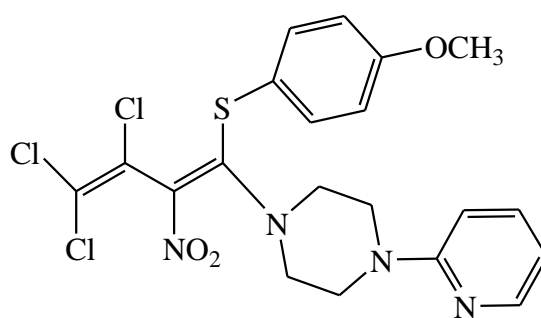
10



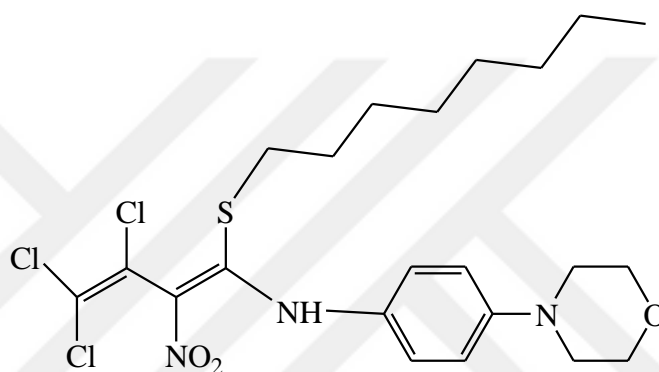
11



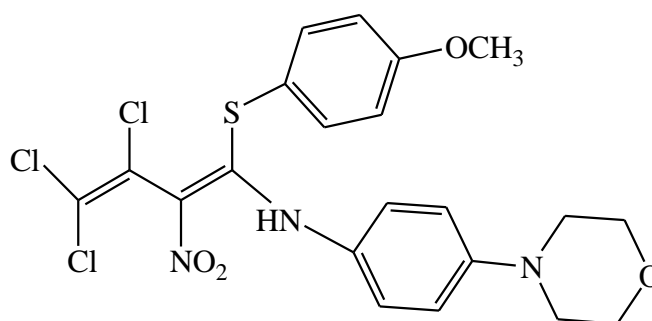
12



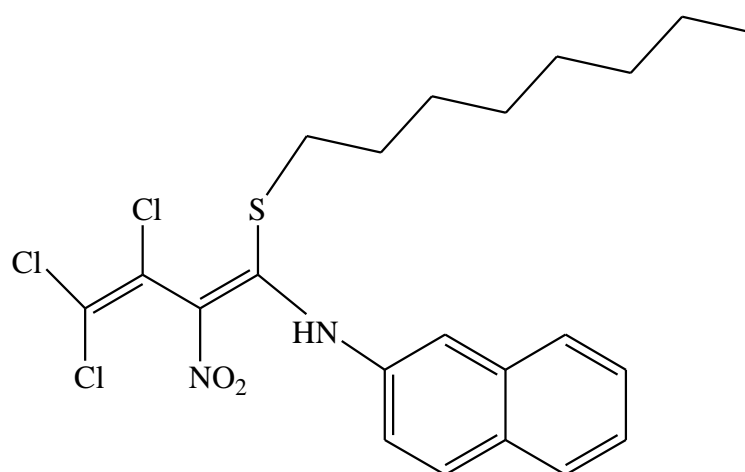
13



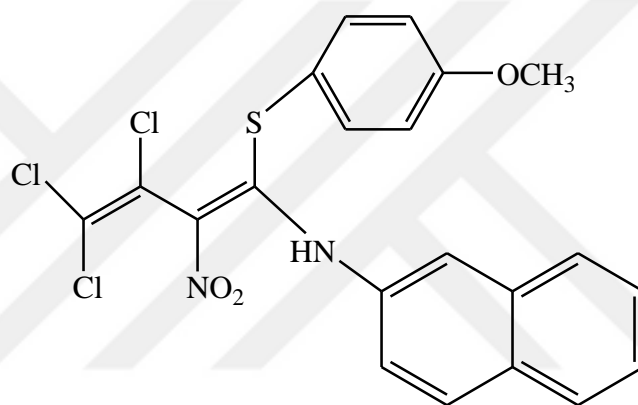
14



15



16



17

KAYNAKLAR

- [1]. Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., Zapol'skii, V.A., 1999, Synthesis and reactions of mixed halogenobuta-1,3-dienes, *Russian Chemical Reviews*, 68 (9), 765-779.
- [2]. Kaberdin R V, Potkin V I, Zapol'skii V A, 1997, Nitrobutadienes and their halogen derivatives: synthesis and reactions, *Russ. Chem. Rev.*, 66(10), 827-842.
- [3]. Zapol'skii, V.A., Namyslo, J.C., Adam, A.E.W., Kaufmann, D.E., 2004, Chemistry of Polyhalogenated Nitrobutadienes, 1: A new synthesis of perfunctionalized 3-amino-4-nitrothiophenes, *HETEROCYCLES*, 63 (6), 1281-1298.
- [4]. Malama, A.A., Kalatskaya, L.M., Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., Buslovskaya, E.E., Ol'dekop, Yu A., 1984, Antifungal activity of some C4-polychloro organic chemicals, *Mikolog. Fitopatolog.*, 18, 125-129.
- [5]. Kalatskaya, L.M., Malama, A.A., 1986, The effect of unsaturated halogenated hydrocarbons on the permeability of some fungal cell membranes, *Mikrobiologia*, 55 (4), 618-621.
- [6]. Viale, M., Petrillo, G., Maccagno, M., Castagnola, P., Aiello, C., Cordazzo, C., Mariggio, M. A., Jadhav, S. A., Bianchi, L., Leto, G., Rizzato, E., Poggi, A., Spinelli, D., 2008, Sensitivity of different resistant tumour cell lines to the two novel compounds (2Z,4E)-2-methylsulfanyl-5-(1-naphthyl)-4-nitro-2,4-pentadienoate and (1E,3E)-1,4-bis(2-naphthyl)-2,3-dinitro-1,3-butadiene, *European Journal of Pharmacology*, 588, 47-51.
- [7]. Ahmed, A., Molvi, K.I., Nazim, S., Baig, I., Memon, T., Rahil, M., 2012, The Importance of Six Membered Saturated Nitrogen Containing Ring in Psychological disorders, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 4(1), 872-880.
- [8]. Mohammed, Al-Ghorbani, Bushra, B.A., Zabiulla Mamatha S.V..and Shaukath A.K., 2015, Piperazine and morpholine: Synthetic preview and pharmaceutical applications, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(5), 281-301.
- [9]. Nechai, N.I., Potkin, V.I., Kaberdin, R.V., 2000, Reactions of tetrachloro-1,3-dinitro-1,3-butadiene with some nucleophilic reagents, *Russ. J. Org. Chem.*, 36, 650-656.
- [10]. Meyer, C., Zapol'skii, V.A., Adam, A.E.W., Kaufmann, D.E., 2008, Chemistry of halonitroethenes, Part 1: First synthesis of functionalized 3-chloroquinoxalin-2(1H)-one 4-oxides, *Synthesis*, 2575-2581.
- [11]. Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., 1994, Trichloroethylene in organic synthesis, *Russ. Chem. Rev.*, 63 (8), 641-659.

- [12]. Nishiyoma, M., Yamamoto, T., Koie, Y., 1998, Synthesis of N-arylpiperazines from aryl halides and piperazine under a palladium tri-tert-butylphosphine catalyst, *Tetrahedron Lett.*, 39(7), 617-620.
- [13]. Kerrigan, F., Martin, C., Thomas, G.H., 1998, Synthesis of arylpiperazines via palladium-catalyzed aromatic amination reactions of bromoarenes with N-tert-butoxycarbonylpiperazine, *Tetrahedron Lett.*, 39(15), 2219-2222.
- [14]. Solodin, I., Heath, T.D., 1996, Synthesis of amphiphilic piperidinium derivatives. Cationic lipids. Part 4, *Synlett*, 7, 619-620.
- [15]. Zapol'skii, V.A., Namyslo, J.C., Gjikaj, M., Kaufmann, D.E., 2007, Chemistry of polyhalogenated nitrobutadienes, 4: reactions of mono-, bis-, and tris(4-tolylthio) derivatives of 2-nitroperchloro-1,3-butadiene with α,β -bifunctional nucleophiles, *ARKIVOC*, 76-93.
- [16]. Vogt, E.J., Zapol'skii, V.A., Nutz, E., Kaufmann, D.E., 2012, Chemistry of Polyhalogenated Nitrobutadienes, Part 11: ipso-Formylation of 2-Chlorothiophenes under Vilsmeier-Haack Conditions, *Z.Naturforsch.*, 67b, 285-294.
- [17]. Zapol'skii, V.A., Namyslo, J.C., Blaschkowski, B., Kaufmann, D.E., 2006, Chemistry of Polyhalogenated Nitrobutadienes, 3: [4+2] Cycloadditions of (Z)-1,1,4-Trichloro-2,4-dinitrobuta-1,3-diene and Subsequent Reactions, *SYNLETT*, 20, 3464-3468.
- [18]. Zapol'skii, V.A., Vogt, E.J., Gjikaj, M., Kaufmann, D.E., 2012, Chemistry of Polyhalogenated Nitrobutadienes, 12: Synthesis of novel, highly substituted bi- and tricyclic 5,6,7,8-tetrahydro-4H-chromen-5-ones, *HETEROCYCLES*, 86 (2), 1431-1447.
- [19]. Zapol'skii, V.A., Namyslo, J.C., Gjikaj, M., Kaufmann, D.E., 2007, Chemistry of Polyhalogenated Nitrobutadienes, Part 5: Synthesis and reactions of dichloromethyl nitrovinylidene ketones of heterocycles, *SYNLETT*, 10, 1507-1512.
- [20]. Zapol'skii, V.A., Namyslo, J.C., Gjikaj, M., Kaufmann, D.E., 2010, Chemistry of Polyhalogenated Nitrobutadienes, Part 9: Acyclic and heterocyclic nitroenamines and nitroimines from 2-nitroperchlorobuta-1,3-diene, *Z. Naturforsch.*, 65b, 843-860.
- [21]. Zapol'skii, V.A., Fischer, R., Namyslo, J.C., Kaufmann, D.E., 2009, Chemistry of Polyhalogenated Nitrobutadienes, 8: Nitropolychlorobutadienes-Precursors for insecticidal neonicotinoids, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 17, 4206-4215.
- [22]. Zapol'skii, V.A., Namyslo, J.C., Meijere, A., Kaufmann, D.E., 2012, Chemistry of Polyhalogenated Nitrobutadienes, 10: Synthesis of highly functionalized heterocycles with a rigid 6-amino-3-azabicyclo[3.1.0]hexane moiety, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 8, 621-628.

- [23]. Nutz, E., Zapol'skii, V.A., Kaufmann, D.E., 2009, Chemistry of Polyhalogenated Nitrobutadienes, Part 7: A novel synthetic access to chlorinated nitrile oxides, *SYNTHESIS*, 16, 2719-2724.
- [24]. Zapol'skii, V.A., Namyslo, J.C., Gjikaj, M., Kaufmann, D.E., 2014, Chemistry of Polyhalogenated Nitrobutadienes, 14: Efficient synthesis of functionalized (Z)-2-allylidene-thiazolidin-4-ones, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 10, 1638-1644.
- [25]. Zapol'skii, V.A., Namyslo, J.C., Altug, C., Gjikaj, M., Kaufmann, D.E., 2008, Chemistry of Polyhalogenated Nitrobutadienes, 6: A new ring-closure approach to perfunctionalized 5-nitropyrimidines, *SYNTHESIS*, 2, 304-310.
- [26]. Surange, S.S., Kumaran, G., Rajappa, S., Rajalakshmi, K., Pattabhi, V., 1997, Synthesis and Characterization of 1-Amino-4-methylthio-2-nitro-1,3-butadienes, *Tetrahedron*, 53, 8531-8540.
- [27]. Ibis, C., Sayıl, Ç., 1995, Reactions of 2-nitropolyhalodienes with S,S-, O,S- and N,S-nucleophiles yielding 1,3-oxothiolanes, 1,3-thiazolidines, 1,3-dithiones and thioethers, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 106, 29-36.
- [28]. İbis, C., Aydınli, G., 2002, Synthesis of dibutadienyl piperazines, 1,1-dithio- and 1,4-dithio substituted dienes from nitrodienes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 177, 2529-2535.
- [29]. İbiş, C., Tuyun, A.F. and Aydınli, G., 2010, Regioselective Substitution of Vinyl Halide by n-Alkyl Mercaptans and Subsequent Reactions with Versatile Cyclic Secondary Amines, *Asian Journal of Chemistry*, 22 (2), 1360-1368.
- [30]. İbiş, C., Tuyun, A.F. and Aydınli, G., 2010, The Synthesis of New S- and N,S-Substituted Halo Nitro Dienes by the Reactions of 1-Bromo-1,2,4,4-tetrachloro-3-nitrobuta-1,3-diene with Thiols and Cyclic Amines, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 185 (10), 2014-2023.
- [31]. Aydınli, S.G., Ibis, C., 2010, New piperazine derivatives synthesized from thio-substituted polyhalogeno-2-nitro-1,3-butadienes, *E-Journal of Chemistry*, 7(4), 1498-1506.
- [32]. Ol'dekop, Yu A., Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., 1980, Synthesis and some reactions of alkyl 2-nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadienyl sulfides, *Zh Org. Khim.*, 16(3), 980, 543-547.
- [33]. Kokorev, V.N., Potkin, V.I., Kaberdin, R.V., Ol'dekop, Yu A., 1982, Electronic structure and reactivity of 2-H-pentachloro- and 2-nitropentachloro-1,3-butadienes, *Vestsi Akademii Navuk BSSR, Ser. Khim. Nauk.*, (2) 17-22.
- [34]. Kokorev, V.N., Potkin, V.I., Kaberdin, R.V., Ol'dekop, Yu A., 1987, MINDO/3 and MNDO calculations of the molecular geometry, enthalpy of formation, and electronic structure of 2H-Pentachloro- and 2-Nitropentachloro-1,3-butadienes, *Vestsi Akademii Navuk BSSR, Ser. Khim. Nauk.*, (3) 62-67.

- [35]. Zelenkovskii, V.M., Potkin, V.I., Kaberdin, R.V., 1999, Quantum chemical calculations of the nucleophilic vinylic substitution reaction involving 1-arylamino-1-benzotriazolyl-2-nitrotrichlorabutadienes, *Dokl. Akad. Nauk. Belarusi*, 43(6), 56-59.
- [36]. Zapol'skii, V.A., Nutz, E., Namyslo, J.C., Adam, A.E.W., Kaufmann, D.E., 2006, Chemistry of Polyhalogenated Nitrobutadienes, 2: Synthesis of N-tetrachloroallylidene-N'-arylhydrazines by a formal synproportionation reaction, *SYNTHESIS*, 17, 2927-2933.
- [37]. Potkin, V.I., Kaberdin, R.V., Ol'dekop, Yu A., 1986, Synthesis and properties of mixed perhalo-2-nitro-1,3-butadienes, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 22 (7), 1389-1393.
- [38]. Ibis, C., Sayil, M.C., Deniz, N.G., 2006, 1,3,4,4-Tetrachloro-4-(4-chlorophenylsulfanyl)-2-nitrobuta-1,3-diene, *Acta Cryst.*, E62, o800-o801.
- [39]. Ibis, C., Sayil, M.C., Ozkok, F., 2006, 3,4,4-Trichloro-1-[4-(2-fluorophenyl)piperazinyl]-1-(n-hexadecylsulfanyl)-2-nitrobuta-1,3-diene, *Acta Cryst.*, E62, o1147-o1148.
- [40]. Ibis, C., Deniz, N. G., 2006, 3,4,4-Trichloro-2-nitro-1-propylsulfanyl-1-(4-thiomorpholinyl)buta-1,3-diene, *Acta Cryst.*, E62, o5373-o5374.
- [41]. Ibis, C., Gokmen, Z., 2006, 3,4,4-Trichloro-1-(4-chlorophenylsulfanyl)-1-[4-(2-fluorophenyl)piperazinyl]-2-nitrobuta-1,3-diene, *Acta Cryst.*, E62, o2932-o2933.
- [42]. Ibis, C., Deniz, N.G., 2007, 1,1-Dichloro-3-(6,1,3-oxadithiocan-2-ylidene)-3-nitro-2-(4-methylphenylsulfanyl)propene, *Acta Cryst.*, E63, o3058-o3059.
- [43]. Ibis, C., Deniz, N.G., 2007, 3,4,4-Trichloro-1-[4-(diphenylmethyl)piperazin-1-yl]-2-nitro-1-(propylsulfanyl)buta-1,3-diene, *Acta Cryst.*, E63, o1091-o1092.
- [44]. Aydınli, G., Sayil, C., Ibis, C., 2009, 2,4,4-Tris(benzylsulfanyl)-1,1-dichloro-3-nitrobuta-1,3-diene. *Acta Cryst.* E65, o272-o273.
- [45]. Aydınli, G., Sayil, C. and Ibis, C., 2010, Crystal Structures of 4-Methyl-1-(3,4,4-trichloro-1-cyclohexylsulfanyl-2-nitro-but-1,3-dienyl) piperidine and 4-(3,4,4-Trichloro-1-decylsulfanyl-2-nitro-but-1,3-dienyl)morpholine and Spectroscopic Properties, *Spectroscopy Letters*, 43 (1), 44-50.
- [46]. Reid, E.E., 1958, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, Chemical Publishing Co., New York, Vol I, 13-75, 107-169, Vol II, 13-47, 81-105, Vol III, 393-417.
- [47]. Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., 2000, *Organik Kimya*, John Wiley & Sons, Inc., New York, ISBN: 975-8431-87-0, Bölüm 11, 480-481, Bölüm 13, 572-604, Bölüm 19, 924-925, Bölüm 20, 942-975.

- [48]. Christoforou, A., Nicolaou, G. and Elemen, Y., 2006, N- Phenyltriazolinedione as an efficient, selective, and reusable reagent for the oxidation of thiols to disulfides, *Tetrahedron Letters*, 47, 9211–9213.
- [49]. Johnson, T.B., Hilbert, G., 1929, The Study of the Germicidal Activity of Diaryl-Sulfide Phenols, *Journal of the American Chemical Society*, 51, 1526-1536.
- [50]. Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Second Edition, 1964. Second edition , Chapter-5, 73-92.
- [51]. Yin, M.C., Hwang, S.W. and Chan, K.C., 2002, Nonenzymatic Antioxidant Activity of Four Organosulfur Compounds Derived from Garlic, *J. Agric. Food Chem.*, 50, 6143-6147.
- [52]. Soleiman-Beigi, M., and Arzehgar, Z., 2015, An efficient one-pot method for the direct synthesis of organic disulfides from aryl/alkyl halides in the presence of CuCl using morpholin-4-ium morpholine-4-carbo-dithioate, *Journal of Sulfur Chemistry*, 36 (4), 395–402.
- [53]. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Edition, 1963, *Amines*, John Wiley&Sons.Inc., Newyork, 2, 99-154.
- [54]. Dangerfield, E.M., Plunkett, C.H., Win-Mason, A.L., Stocker, B.L., Timmer, M.S.M., 2010, Protecting-Group-Free Synthesis of Amines: Synthesis of Primary Amines from Aldehydes via Reductive Amination, *J. Org. Chem.* , 75 (16) , 5470-5477.
- [55]. Lawrence, S.A., 2004, *Amines: Synthesis, Properties and Applications*, Cambridge University Press, New York, ISBN 0 521 78284 8, Vol 2, 43-45, 132-135.
- [56]. Vogt, E.J., Zapol'skii, V.A., Nutz, E., Kaufmann, D.E., 2013, Synthetic access to hydrogen and halogen derivatives of 3-amino-4-nitrothiophenes, *European J. Org. Chem.*, 4285-4293.
- [57]. Beilstein, 1973, Vierte Auflage, Band-1, II, 712-715.
- [58]. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Techology, 1964, Second Edition, 5, 183-195.
- [59]. Frank, C.E., Blackham, A.U., 1950, Free-radical initiated dimerizations, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3283-3285.
- [60]. Roedig, A., Kloss, R., 1957, Steric mesomeric hindrance in polychloropolyenes. III. Tetrachloro- and pentachloro-1,3-butadienes, *Liebigs Ann. Chem.*, 612, 1-10.
- [61]. Roedig, A., Kloss, R., 1957, Constitution of the dimeric trichloroethylene and its dehydrochlorination products, *Chem. Ber.*, 90, 2902-2906.
- [62]. Ol'dekop, Yu. A., Kaberdin, R.V., 1976, 2-Nitropentachloro-1,3-butadiene, *Zh. Org. Khim.*, 12 (9), 2039-2040.

- [63]. Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., Zaplosky, V.A., 1996, Nitration of 2H-pentachloro-1,3-butadiene, *Dokl. Akad. Nauk Belarusi.*, 40 (1), 68-71.
- [64]. Kahn, H., 1923, octyl mercaptan, *But. soc. chim. Roumania*, 5, 70-72.
- [65]. Ulman, 1983, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 23, 173-196.
- [66]. Taboury, F., 1908, Contribution to the study of sulphur and selenium compounds of the aromatic series, *Annales de Chimie et de Physique*, 15, 5-66.
- [67]. Desai, M., Watthey, J.H., Zuckerman, M., 1976, A convenient preparation of 1-arylpiperazines, *Organic Preparations and Procedures International*, 8, 85-86.
- [68]. Maxwell, Donald R., Wragg, William R., 1963, N-Phenylpiperazines, Assignee: May & Baker Ltd., *Patent Information*, Dec 4, GB 943739
- [69]. Dayananda, A.S., Dutkiewicz, G., Yathirajan, H.S., Ramesha, A.R., Kubicki, M., 2012, 1-Bis(4-fluorophenyl)methylpiperazine, *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online 2012*, 68 (9), o2817.
- [70]. Umemoto, S., Nakamura, K., Nagai, Y., 1970, 1,4-Di-substituted piperazines, Assignee: Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd., *Patent Information*, Jul 14, 1970, JP 45020707B
- [71]. Hamlin, K.E., Weston, A.W., Fischer, F.E., Michaels, R. J., 1949, Histamine antagonists III. 1- and 1,4-Substituted piperazine derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, 71, 2734-2736.
- [72]. Parkin, S., Long, S., 2006, 4-Morpholinoaniline, *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*, 62 (11), o4870-o4871.
- [73]. Beilstein, 1930, Vierte Auflage, Band-12, 1265-1266.
- [74]. Ibis, C., Kırbaşlar, F.G. and Aydınli, G., 2004, Some New S-, S,S- and N,S Substituted, 2-Nitrodienes and Butadienyl-Substituted Piperazines, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 179,1975–1982.
- [75]. Balcı, M., 2000, *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, Metu Press, 149-151.
- [76]. Aguilar, J.A., Morris, G.A., Kenwright, A.M., 2014, “Pure shift” ¹H NMR, a robust method for revealing heteronuclear couplings in complex spectra”, *RSC Advances*, 4, 8278-8282

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Yasemin ÖZDAMAR
Doğum Yeri	Zeytinburnu
Doğum Tarihi	17.03.1989
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Trakya Üniversitesi
Fakülte	Fen Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	2012

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Organik Kimya Programı
Mezuniyet Tarihi	2017