



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HALOBUTADİENLER VE TİYOLLERDEN YENİ
TİYOETERLERİN SENTEZİ**

**Zerrin ÇETİN
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Cemil İBİŞ**

**2. Danışman
Yrd.Doç.Dr. Zeliha GÖKMEN**

Temmuz, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 11 / 07 / 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



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



Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



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



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



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

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 4434 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

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

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. F. Serpil Göksel'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve manevi destekleri ile yanımda olan değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Zeliha Gökmen, Yrd. Doç. Dr. Nihal Onul'a, Yrd. Doç. Dr. Serdar Gökşin Aydınli'ya ve Doç. Dr. M. Çiğdem Sayıl'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. Sibel Şahinler Ayla'ya, Arş. Gör. Dr. Ayşecik Şahin'e, Arş. Gör. Dr. Hatice Yıldırım'a, Arş. Gör. Dr. Funda Özkök'e, Arş. Gör. Dr. Zeliha Özsoy Güneş'e ve Arş. Gör. Dr. N. Gülşah Deniz'e; ayrıca yardımlarını esirgemeyen Selda Taşdemir'e ve desteğinden ötürü arkadaşım Kadriye Çakan'a teşekkürlerimi sunarım.

Ve beni dünyaya getirip bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi olarak her zaman arkamda duran, tez çalışmalarım boyunca sabır ve desteğini esirgemeyen çok kıymetli annem Zennube Çetin ve babam Adnan Çetin'e ve biricik ablam Şefika Sarıbaş'a sonsuz teşekkür ve minnettarlığımı sunarım.

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

Temmuz, 2011

Zerrin ÇETİN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. KÜKÜRT ATOMU VE TİYOLLER	3
2.1.1. Giriş	3
2.1.2. Kükürt Atomu Hakkında Genel Bilgiler	4
2.1.3. Tiyoller Hakkında Genel Bilgiler	7
2.1.4. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	7
2.1.5. Tiyollerin Genel Sentez Yöntemleri	9
2.1.6. Tiyollerin Reaksiyonları	12
2.1.7. Tiyollerin Kullanım Alanları	15
2.2. TİYOETERLER	17
2.2.1. Tiyoterler Hakkında Genel Bilgiler	17
2.2.2. Tiyoterlerin Genel Sentez Yöntemleri	18
2.2.3. Tiyoterlerin Reaksiyonları	21
2.3. DİSÜLFİTLER.....	24
2.3.1. Disüfitler (Dialkil Disülfürler) Hakkında Genel Bilgiler	24
2.3.2. Disüfitlerin Genel Sentez Yöntemleri	25
2.3.3. Disüfitlerin Reaksiyonları	25

2.3.4. Sülfidler, Disülfidler ve Polisülfidlerin Kullanım Alanları.....	26
2.4. HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLER.....	27
2.4.1. Halojenli Organik Bileşikler Hakkında Genel Bilgiler	27
2.4.2. Halojenli Organik Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri	27
2.4.3. Halojenli Organik Bileşiklerin Kullanım Alanları	28
2.5. 1,3-BUTADİENLER	29
2.5.1. Giriş	29
2.5.2. 1,3-Butadienin Yapısı ve Geometrisi.....	29
2.5.3. 1,3-Butadienin Bazı Sentez Yöntemleri	31
2.5.4. 1,3-Butadienin Bazı Reaksiyonları	32
2.5.4.1. Katılma Reaksiyonları.....	32
2.5.4.2. Diels-Alder Reaksiyonları.....	34
2.6. DENEMELERDE KULLANILAN BAZI ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	35
2.6.1. Heksaklor-1,3-Butadien.....	35
2.6.1.1. Heksaklor-1,3-butadien'in Endüstriyel Eldesi.....	35
2.6.1.2. Heksaklor-1,3-butadien'in Reaksiyonları.....	35
2.6.2. 2-Nitro-pentaklor-1,3-Butadien	37
2.6.2.1. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'in Eldesi	37
2.6.2.2. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'in Reaksiyonları.....	38
2.6.3. 4-(<i>t</i> -butil)benzilmerkaptan	41
2.6.4. 2,3,5,6-tetraflortiyofenol	41
2.6.5. 2-Aminotiyofenol	42
2.6.6. Morfolin	42
2.6.7. 1-(2-Florfenil)piperazin	42
2.6.8. 1-(4-Florfenil)piperazin	43
2.6.9. N-Metilpiperazin	43
2.6.10. 2,5-Dimetilpiperazin	43
2.6.11. Piperazin	44
3. MALZEME VE YÖNTEM	45
3.1. YENİ S- VE N,S- SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİN SENTEZİ	45

3.1.1. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien (1) ile 2-Aminotiyofenol'ün Reaksiyonu.....	45
3.1.2. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (4) ile 4-(<i>t</i> -butil)benzilmerkaptan'ın Reaksiyonu.....	52
3.1.3. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (4) ile 4-(<i>t</i> -butil)benzilmerkaptan'ın Reaksiyonu.....	55
3.1.4. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (4) ile 2,3,5,6-tetraflorotiyofenol'ün Reaksiyonu.....	59
3.1.5. 2-nitro-1-[4-(<i>t</i> -butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (5) ile Morfolin'in Reaksiyonu.....	62
3.1.6. 2-nitro-1-[4-(<i>t</i> -butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (5) ile Piperazin'in Reaksiyonu.....	66
3.1.7. 2-nitro-1-[4-(<i>t</i> -butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (5) ile 1-(2-florfenil)piperazin'in Reaksiyonu.....	70
3.1.8. 2-nitro-1-[4-(<i>t</i> -butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (5) ile 1-(4-florfenil)piperazin'in Reaksiyonu.....	74
3.1.9. 2-nitro-1-[4-(<i>t</i> -butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (5) ile 2,5-dimetilpiperazin'in Reaksiyonu	78
3.1.10. 2-nitro-1-[4-(<i>t</i> -butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (5) ile N-metilpiperazin'in Reaksiyonu	81
3.1.11. 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (7) ile Morfolin'in Reaksiyonu	85
3.1.12. 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (7) ile 1-(2-florfenil)piperazin'in Reaksiyonu	89
3.1.13. 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (7) ile 1-(4-florfenil)piperazin'in Reaksiyonu	93
3.1.14. 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (7) ile N-metilpiperazin'in Reaksiyonu	97
4. BULGULAR	102
4.1. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER	102
4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ	102

4.2.1. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten Eldesi.....	103
4.2.2. 2H-1,1,3,4,4-Pentaklor-1,3-Butadien Eldesi	103
4.2.3. 2-Nitro-1,1,3,4,4-Pentaklor-1,3-Butadien (4) Eldesi	103
4.3. ÇALIŞMA METODLARI.....	104
4.3.1. Çalışma Metodu 1	104
4.3.2. Çalışma Metodu 2	104
4.3.3. Çalışma Metodu 3	104
4.3.4. Çalışma Metodu 4	105
4.4. DENEMELER	105
4.4.1. Deneme 1: 1-(2-aminofeniltiyo)-1,2,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (2) ve 1,4-bis(2-aminofeniltiyo)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-butadien (3).....	105
4.4.2. Deneme 2: 2-nitro-1-[4-(<i>t</i> -butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3- butadien (5)	106
4.4.3. Deneme 3: 4,4-diklor-2-nitro-1,1,3-tris[4-(<i>t</i> -butil)benziltiyo]-1,3- butadien (6).....	106
4.4.4. Deneme 4: 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor- 1,3-butadien (7).....	107
4.4.5. Deneme 5: 1-morfolino-2-nitro-1-[4-(<i>t</i> -butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor- 1,3-butadien (8).....	107
4.4.6. Deneme 6: N,N-bis[2-nitro-1-[4-(<i>t</i> -butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3- butadienil]-piperazin (9).....	108
4.4.7. Deneme 7: 1-[(2-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-[4-(<i>t</i> -butil)benzil- tiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (10).	108
4.4.8. Deneme 8: 1-[(4-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-[4-(<i>t</i> -butil)benzil- tiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (11).	109
4.4.9. Deneme 9: N,N-bis[2-nitro-1-[4-(<i>t</i> -butil)benziltiyo]-3,4,4-trikloro- 1,3-butadienil]-2,5-dimetilpiperazin (12)	110
4.4.10. Deneme 10: 1-[N-metilpiperazinil]-2-nitro-1-[4-(<i>t</i> -butil)benziltiyo]- 3,4,4-triklor-1,3-butadien (13).....	110
4.4.11. Deneme 11: 1-morfolino-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)- 3,4,4-triklor-1,3-butadien (14).....	111
4.4.12. Deneme 12: 1-[(2-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-(2,3,5,6- tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (15).....	111

4.4.13. Deneme 13: 1-[(4-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (16).....	112
4.4.14. Deneme 14: 1-(N-metilpiperazinil)-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (17).....	112
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	114
5.1. BAŞLANGIÇ BİLEŞİKLERİ VE SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU HALDE SUNUMU	120
KAYNAKLAR	123
ÖZGEÇMİŞ	130

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: 1,3-butadien'in delokalize sistemi.....	30
Şekil 2.2	: <i>s-trans</i> -1,3-butadien'in yapısının şematik olarak gösterimi	30
Şekil 3.1	: 2 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	46
Şekil 3.2	: 2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	46
Şekil 3.3	: 2 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	47
Şekil 3.4	: 2 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	48
Şekil 3.5	: 3 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	49
Şekil 3.6	: 3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	50
Şekil 3.7	: 3 bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) spektrumları	51
Şekil 3.8	: 5 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	53
Şekil 3.9	: 5 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	54
Şekil 3.10	: 5 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	55
Şekil 3.11	: 6 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	56
Şekil 3.12	: 6 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	57
Şekil 3.13	: 6 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	58
Şekil 3.14	: 6 bileşiğinin +ESI modundaki Full MS spektrumu.....	59
Şekil 3.15	: 7 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	60
Şekil 3.16	: 7 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	61
Şekil 3.17	: 7 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	62
Şekil 3.18	: 8 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	63
Şekil 3.19	: 8 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	64
Şekil 3.20	: 8 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	65
Şekil 3.21	: 8 bileşiğinin +ESI modundaki Full MS spektrumu.....	66
Şekil 3.22	: 9 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	67
Şekil 3.23	: 9 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	68
Şekil 3.24	: 9 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	69
Şekil 3.25	: 9 bileşiğinin +ESI modundaki Full MS spektrumu.....	70
Şekil 3.26	: 10 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	71
Şekil 3.27	: 10 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	72
Şekil 3.28	: 10 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	73
Şekil 3.29	: 10 bileşiğinin +ESI modundaki Full MS spektrumu.....	74
Şekil 3.30	: 11 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	75
Şekil 3.31	: 11 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	76
Şekil 3.32	: 11 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	77
Şekil 3.33	: 11 bileşiğinin +ESI modundaki Full MS spektrumu.....	78
Şekil 3.34	: 12 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	79
Şekil 3.35	: 12 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	80
Şekil 3.36	: 12 bileşiğinin +ESI modundaki Full MS spektrumu.....	81
Şekil 3.37	: 13 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	82
Şekil 3.38	: 13 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	83
Şekil 3.39	: 13 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	84

Şekil 3.40	: 13 bileşiğinin +ESI modundaki Full MS spektrumu.....	85
Şekil 3.41	: 14 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	86
Şekil 3.42	: 14 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	87
Şekil 3.43	: 14 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	88
Şekil 3.44	: 14 bileşiğinin +ESI modundaki Full MS spektrumu.....	89
Şekil 3.45	: 15 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	90
Şekil 3.46	: 15 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	91
Şekil 3.47	: 15 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	92
Şekil 3.48	: 15 bileşiğinin +ESI modundaki Full MS spektrumu.....	93
Şekil 3.49	: 16 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	94
Şekil 3.50	: 16 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	95
Şekil 3.51	: 16 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	96
Şekil 3.52	: 16 bileşiğinin +ESI modundaki Full MS spektrumu.....	97
Şekil 3.53	: 17 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	98
Şekil 3.54	: 17 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	99
Şekil 3.55	: 17 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	100
Şekil 3.56	: 17 bileşiğinin +ESI modundaki Full MS spektrumu.....	101

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri.....	6
Tablo 2.2	: Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri.....	8
Tablo 2.3	: Bazı tiyollerin ve alkollerin kaynama noktaları.....	8
Tablo 2.4	: Sülfür-oksijen bileşiklerinin çeşitli oksidasyon basamakları.....	9
Tablo 2.5	: Bazı tiyoeterlerin fiziksel özellikleri.....	18
Tablo 2.6	: Bazı disülfidlerin fiziksel özellikleri.....	24

ÖZET

HALOBUTADİENLER VE TİYOLLERDEN YENİ TİYOETERLERİN SENTEZİ

Çalışmamızın ilk aşamasında başlangıç maddesi olarak kullanılmak üzere 2-nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**4**) bileşiği sentezlendi.

Çalışmamızın ikinci aşamasında başlangıç maddesi olarak kullanılan 1,1,2,3,4,4-heksaklor-1,3-butadien (**1**) ve 2-nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**4**) bileşiklerinin çeşitli tiyol bileşikleri ile olan reaksiyonları incelendi.

1,1,2,3,4,4-Heksakloro-1,3-butadien (**1**) bileşiği ile 2-aminotiyofenol bileşiğinin bazik ortamda (EtOH/NaOH) gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-(2-aminofeniltiyo)-1,2,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**) ve 1,4-bis(2-aminofeniltiyo)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**3**) bileşikleri elde edildi. 2-nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**4**) bileşiği ile 4-(*t*-butil)benzilmerkaptan bileşiğinin çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) bileşiği elde edildi. 2-nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**4**) bileşiği ile 4-(*t*-butil)benzilmerkaptan bileşiğinin bazik ortamda (EtOH/NaOH) gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4,4-diklor-2-nitro-1,1,3-tris[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3-butadien (**6**) bileşiği elde edildi. 2-nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**4**) bileşiği ile 2,3,5,6-tetraflortiyofenol bileşiğinin çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) bileşiği elde edildi.

Çalışmamızın üçüncü ve son aşamasında, elde ettiğimiz mono(tiyosübstitüe-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien bileşiklerinin N-nükleofil bileşikleri (morfolin, piperazin ve türevleri) ile olan reaksiyonları incelendi ve bilinmeyen, yeni N,S-disübstitüe nitrodien bileşikleri elde edildi.

2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) bileşiği ile morfolin bileşiğinin reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-morfolino-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**8**) bileşiği elde edildi. 2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) bileşiği sırasıyla piperazin, 1-(2-florfenil)piperazin, 1-(4-florfenil)piperazin, 2,5-dimetilpiperazin ve N-metilpiperazin ile reaksiyona sokuldu ve sırasıyla bilinmeyen, yeni N,N-bis[2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-trikloro-1,3-butadienil]-piperazin (**9**), 1-[(2-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**10**), 1-[(4-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**11**), N,N-bis[2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-trikloro-1,3-butadienil]-2,5-dimetilpiperazin (**12**) ve 1-(N-metilpiperazinil)-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**13**) bileşikleri elde edildi. 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-

1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) bileşigi ile morfolin bileşiginin reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-morfolino-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**14**) bileşigi elde edildi. 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) bileşigi sırasıyla 1-(2-florfenil)piperazin, 1-(4-florfenil)piperazin ve N-metilpiperazin bileşikleri ile reaksiyona sokuldu ve sırasıyla bilinmeyen, yeni 1-[(2-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**15**), 1-[(4-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**16**) ve 1-(N-metilpiperazinil)-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**17**) bileşikleri elde edildi.

Sentezlenen bu yeni bileşikler kolon kromatografisi ve kristallendirme yöntemleri ile saflaştırıldı. Yapıları mikroanaliz ve spektroskopik yöntemler (FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS) ile aydınlatıldı.

SUMMARY

THE SYNTHESIS OF NEW THIOETHERS FROM HALOBUTADIENES AND THIOLS

In the first step of our study, 2-nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**4**) was synthesized to use as a starting compound.

In the second step of our study, the reactions of 1,1,2,3,4,4-hexachloro-1,3-butadiene (**1**) and 2-nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**4**), which are used as starting compounds, with various thiols were investigated.

The reaction of 1,1,2,3,4,4-hexachloro-1,3-butadiene (**1**) with 2-aminothiophenol in the presence of NaOH in EtOH was carried out and new 1-(2-aminophenylthio)-1,2,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**2**) and 1,4-bis(2-aminophenylthio)-1,2,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**3**) compounds were obtained. From the direct reaction of 2-nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**4**) with 4-(*t*-buthyl)benzylmercaptan, new 2-nitro-1-[4-(*t*-buthyl)benzylthio]-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**5**) compound was obtained. The reaction of 2-nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**4**) with 4-(*t*-buthyl)benzylmercaptan in the presence of NaOH in EtOH was carried out and new 4,4-dichloro-2-nitro-1,1,3-tris[4-(*t*-buthyl)benzylthio]-1,3-butadiene (**6**) compound was obtained. From the direct reaction of 2-nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**4**) with 2,3,5,6-tetrafluorothiophenol new 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**7**) compound was obtained.

In the third and last step of our study, the reactions of mono(thio)substituted-2-nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene compounds which we obtained, with N-nucleophile compounds (morpholine, piperazine and their derivatives) were investigated and new N,S-disubstituted nitrodiene compounds were obtained.

From the reaction of 2-nitro-1-[4-(*t*-buthyl)benzylthio]-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**5**) with morpholine, new 1-morpholino-2-nitro-1-[4-(*t*-buthyl)benzylthio]-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**8**) compound was obtained. The new compounds N,N-bis[2-nitro-1-[4-(*t*-buthyl)benzylthio]-3,4,4-trichloro-1,3-butadienyl]-piperazine (**9**), 1-[(2-fluorophenyl)piperazinyl]-2-nitro-1-[4-(*t*-buthyl)benzylthio]-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**10**), 1-[(4-fluorophenyl)piperazinyl]-2-nitro-1-[4-(*t*-buthyl)benzylthio]-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**11**), N,N-bis[2-nitro-1-[4-(*t*-buthyl)benzylthio]-3,4,4-trichloro-1,3-butadienyl]-2,5-dimethylpiperazine (**12**) and 1-(N-methylpiperazinyl)-2-nitro-1-[4-(*t*-buthyl)benzylthio]-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**13**) were synthesized from the reaction of 2-nitro-1-[4-(*t*-buthyl)benzylthio]-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**5**) with piperazine, 1-(2-fluorophenyl)piperazine, 1-(4-fluorophenyl)piperazine, 2,5-dimethylpiperazine and N-methylpiperazine in turn. From the reaction of 2-nitro-1-

(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**7**) with morpholine, new 1-morpholino-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**14**) compound was obtained. The new compounds 1-[(2-fluorophenyl)piperazinyl]-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**15**), 1-[(4-fluorophenyl)piperazinyl]-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**16**) and 1-(N-methylpiperazinyl)-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**17**) were synthesized from the reaction of 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**7**) with 1-(2-fluorophenyl)piperazine, 1-(4-fluorophenyl)piperazine and N-methylpiperazine in turn.

The novel products were purified either crystallization or via column chromatography. Structures of these novel products were characterized by microanalysis and spectroscopic methods (FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and MS).

1. GİRİŞ

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

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

Literatürde 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien bileşiğinin çeşitli reaksiyonları vardır. Bu bileşik, nükleofillere karşı oldukça reaktiftir. Bunun sebebi 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien bileşiğindeki nitrovinil grubu yanındaki -C=C- bağının, nitro grubunun eksi indüktif etkisinden dolayı kuvvetle polarlaşmasıdır. -C=C- bağı S-, N-, S,S-, ve S,O-nükleofillerle katalizör olmadan kolayca reaksiyona girebilir. 2-Nitropentaklor-1,3-butadien molekülündeki nitrovinil grubunun klorürü ile RS- grubunun süstitüsüyonu sonucunda nitrodien molekülünün aktivitesi azalır. N- ve S- nükleofillerinin bağlı olduğu grupların indüktif ve sterik etkilerinden dolayı, mono(tiyosüstitüe nitrodien bileşikler) oda temperaturünde bazı aminlerle yavaş bazı aminlerle ise hızlı reaksiyona girerler [3].

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien bileşiği ile çeşitli tiyollerin reaksiyonlarından mono-, di-, tri-, tetra-, penta(tiyosüstitüe butadien bileşiklerinin, ditiyollerle reaksiyonlarından ise heterosiklik bileşiklerin elde edildiği literatürden bilinmektedir. Elde edilen bu bileşikler alifatik ve heterosiklik yapıları tiyoeterler ve disülfidlerdir. Nitrodien ve mono(tiyosüstitüe nitrodienlerin bazı lineer uzun zincirli tiyollerle, taçeter veya tiyotaçeter yapısında halkalı moleküller oluşturduğu gözlenmiştir [4, 5].

Çalışmamızda iki başlangıç maddesi kullanılmıştır. Bunlar Heksaklor-1,3-butadien (1) ve 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (4) bileşikleridir.

Çalışmanın ilk aşamasında başlangıç maddesi olarak “2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien” bileşiği sentezlenmiştir. Daha sonra sentezlenen bu başlangıç maddesinin çeşitli tiyollerle reaksiyonları incelenmiş ve elde edilen mono(tiyosübstitüe nitrodien bileşikleri de başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Daha sonra bu mono(tiyosübstitüe nitrodien bileşiklerinin bazı piperazin türevleri ve morfolin ile reaksiyonlarından da yeni N,S-disübstitüe nitrodien bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenen yeni bileşiklerin organik kimya literatürüne katkı yapacağı düşünülmektedir. Sentezlenen bu bileşiklerin biyolojik aktivite göstereceği umulmaktadır.

Sentezlenen bileşikler kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemleri kullanılarak saflaştırılmış, yapıları mikro analiz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) aydınlatılmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. KÜKÜRT ATOMU VE TİYOLLER

2.1.1. Giriş

Sülfür evrende en yaygın bulunan yedinci element olarak ve yaşayan organizmalarda en yaygın görülen sekizinci bileşen olarak bilinmektedir. İndirgenmiş halde, yaşamın başlangıcından beri bulunan sülfür, oksijenden bir milyar yıl kadar önce ilkel yaşamı mümkün kılan en eski moleküller arasındadır. Mikroplardan insanlara kadar tüm canlı organizmaların büyümesi ve çoğalması için esas olan sülfür formu tüm canlı yapıların bütünüleyici parçasıdır [6].

Karbon, azot, oksijen ve fosforun yanı sıra sülfür de hava, su ve karasal çevre fazları arasındaki ara değişimler ile oluşan mükemmel biyokimyasal dönüşümler için temel bir elementtir. Sülfürün birincil kaynağı yer kabuğunda bulunan sülfitlerdir. Bunlar, iklimsel yöntemlerle ve sülfürü organik moleküllere katan mikroorganizmalar tarafından inorganik sülfata dönüştürülür. Kendi içine dönük ekosistemler, bazı mikroorganizmalarca sülfitin sülfata okside olduğu ve sonra başka mikroorganizmalarca da tekrar sülfite indirgendiği durumlarda bulunur. İlginç bir şekilde, son zamanlarda jüpiterin bir bölümü olan europa da geniş sülfirik asit yığınları bulundu. Hem bitkiler hem de mikroplar sülfatı tiyol seviyesine indirgeyebilirler, aynı sistein ve metiyonin amino asitlerinde olduğu gibi. Bu yöntemler insanlar dahil daha gelişmiş türlerde eksiktir ve genel olarak iki değerlikli (divalent) sülfür, daha yüksek oksidasyon basamaklarına sahip olan bileşiklere hatta sülfata kadar bile dönüştürülürler [7].

Ne yazık ki, sülfürün önemi araştırma açısından diğer başlıca elementlerin öneminin anlaşıldığı kadar ilgi görmedi. Sonuç olarak, sülfür bileşiklerini içeren reaksiyon mekanizmaları ve kinetik çalışmalarında son 20 yılda sadece çok küçük ilerlemeler kaydedildi. Bu durum çok şaşırtıcı değildir çünkü, tarihe geçmiş sülfür kimyasının

organik ve inorganik tarafı arasında sabit bir fark vardır ki bu durum sülfür araştırmalarının gelişmesini engellemektedir. Bu bileşiklerin geneli organik olduğu halde, bunların çok sayıdaki oksidasyon ürünleri genellikle organik değildir. Bu iki sıralı düzensiz yaklaşım, özellikle reaksiyon dinamiğine olan önemi ile; tarımsal kimya ve besin kimyası, biyokimya ve ilaç kimyası, çevresel sorunlar ve gezegensel bilim açısından çok büyük öneme sahip olan elemente dair ileriki çalışmalara olan hevesi kırmıştır.

Sülfür kimyasının mekanistik çalışmaları genellikle otokataliz, otoksidasyon, serbest radikal mekanizmaları, polimerizasyonlar ve çeşitli stokiometrilere açısından oldukça karmaşıktır [8]. Fakat sülfür kimyası ile ilgili en ilginç zorluklardan birisi; sülfürün, olası oksidasyon basamakları için geniş bir alan farzetme kabiliyetidir.

2.1.2. Kükürt Atomu Hakkında Genel Bilgiler

Kükürt; atom numarası 16, atom ağırlığı 32,064 olan, -2, +4 ve +6 değerliklerini alabilen, 'S' sembolü ile gösterilen, limon sarısı renginde bulunan yalın katı bir ametaldir. Kütle numaraları 29 ile 38 arasında değişen dokuz izotopu vardır. Tabiatta bulunan kükürtün yaklaşık % 95'ini S-32 kararlı izotopu, % 4'ünü S-34 kararlı izotopu teşkil eder. Diğer kararlı izotoplarının kütle numaraları ise 33 ve 36'dır. Radyoaktif izotoplardan S-29 yarılanma süresi 0.19 saniye S-35 izotopunun yarılanma süresi 88 gündür. Saf kükürt tatsız ve kokusuzdur. Karbon disülfürde ve karbon tetraklorürde çözünür, fakat suda çözünmez. Elementin erime noktası 119°C, kaynama noktası ise 444,6°C'dir. Kükürt havada 261°C'de hemen yanabilir. Isı ve elektrik iletkenliği zayıftır. Kükürtün yoğunluğu 2,07 g/cm³'tür. Sertliği Mohs derecesine göre 2,5 civarındadır. Reaksiyon verme kabiliyeti oldukça iyi olup soygazlar hariç diğer elementlerin hepsi ile reaksiyon verir.

Kükürt doğada oldukça yaygın bulunan bir elementtir. Yerkürenin %0,06'sını oluşturur. Tabiatta saf ya da filizler halinde bulunur. Doğal halde bulunduğu yerler çoğunlukla eski yanardağlar çevresidir. Özellikle en önemli kükürt yataklarının yer aldığı Sicilya, Louisiana ve Japonya'daki eski volkanların yakınında, alçı taşı ya da kireç taşı katmanları arasında doğal halde bulunur. Çoğunlukla metallerle birleşmiş olarak görülür; demir, bakır, kurşun ve çinko sülfürler, bu metallerin en önemli cevherleridir.

Madenlerle karışık olarak sülfür (pirit, galen) veya sülfat halinde (jips), bazı doğal gazlarda (Lacq gazı) ise kükürtlü hidrojen halinde bulunur. Taşkömüründen ve petrolden de kükürt çıkartılır.

Kükürt, antikçağda bilinen dokuz yalın cisimden biriydi. Kükürdün kimyasal bir element olduğu 1777'de Lavoisier tarafından ortaya atılmış olup, 1810'a doğru Gay Lussac ile Thenard tarafından deneysel olarak doğrulanmıştır. Kükürt tatsız, kokusuz bir katıdır, ısı ve elektriği iyi iletmez. Sıcak suya bir parça kükürt atıldığında hafif çatırırlar çıkar. Isıtıldığında 115-120°C dolayında eriyerek açık sarı bir sıvı verir. Bu sıvı daha yüksek sıcaklıkta ağdalı bir kıvama erişerek esmerleşir. 220°C'ye doğru kararır ve akışkanlığını yitirir. Daha sonra akışkanlığını yeniden kazanmasına karşın rengini korur ve 444,6°C de kaynar. Suda çözünmemesine karşın benzende hafifçe çözünür ama en önemli çözücüsü karbon sülfürdür.

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

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

- 1) Genel olarak kükürt, molekül halinde iken sekiz-atomik siklik molekül (siklo octa-S) S₈ olarak bulunur, fakat bu özellik oksijende bulunmaz.
- 2) Kükürdün karbon (C-S) ya da hidrojen ile yaptığı (S-H) bağın bağ enerjisi, oksijenin karbon (C-O) ya da hidrojen ile yaptığı (O-H) bağın bağ enerjisinden daha düşüktür.
- 3) Tiyollerde kükürt atomunun etrafındaki bağ açıları, oksijen analogu olan alkollerde yer alan oksijen atomunun etrafındaki bağ açılarından daha küçüktür. Bu durum bizi kükürt atomunun bağ orbitallerinin, oksijen atomunun bağ orbitallerinden daha fazla p karakteri gösterdiği sonucuna götürmektedir.
- 4) O=O bağ kuvveti, S=S bağ kuvvetinden daha güçlüdür.
- 5) S-S tek bağı, O-O tek bağına göre iki kat daha güçlüdür.

6) Sülfür (EN=2,58), oksijenden (EN=3,44) daha az elektronegatifdir. Bunun sonucunda alkollerdeki O-H bağı tiyollerdeki S-H bağından daha polardır. Böylece; tiyoller alkollere göre daha az suda çözünebilme yeteneği gösterirler ve benzer molekül ağırlığına sahip alkollerden daha düşük kaynama noktasına sahiptirler.

Tablo 2.1: Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri

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

Kükürdün birçok kullanım alanı vardır. Doğada çeşitli bileşikler halinde bulunan kükürt, hafif laksatif olarak kullanılır. Dıştan sürüldüğü zaman (losyonlar, merhemler) asalakları öldürücü, seboreyi giderici ve keratin eritici nitelikler gösterir. Pek çok maddenin moleküllerinde bir ya da birçok kükürt atomu bulunur. Kükürdün varlığı bu maddelere bakteri öldürücü özellikler kazandırır. Ham kükürdün büyük bölümü, kükürt dioksit gazı, sülfürik asit, karbon sülfür, tiyosülfat vb. üretiminde kullanılır. Arı kükürt, kara barut ve havai fişeklerin bileşimine girer. Kükürttten ayrıca kibrit yapımında, kauçuğun kükürtlenmesinde, ebonit üretiminde yararlanır. Bu aralarda bağlarda görülen külleme hastalığına karşı yapılan kükürtleme ile deri hastalıklarının tedavisinde kullanılan pomat ve şampuanların hazırlanmasında kükürttten yararlandığını özellikle belirtmek gerekir. Kükürt, hem dahilen hem de haricen kullanılan bir halk ilacıdır. Uyuz ve egzamada mangal külüyle karıştırılan kükürt, zeytin yağıyla pomat yapılarak hasta bölgeye sürülür. Alerjiye karşı toz kükürt, leblebi unu ya da balla karıştırılarak hastaya yedirilir. Yanıklarda bir miktar kükürt kireçle karıştırılıp pomat haline getirilerek deriye sürülür. Kulak hastalıklarının tedavisinde ve çocuk düşürmek için de kullanılır. Anadolu'nun bazı yörelerinde hayvan uyuzunda ve hayvanların mide bağırsak parazitlerini düşürmek üzere de dahilen kükürt kullanılır.

2.1.3. Tiyoller Hakkında Genel Bilgiler

Tiyoller “merkaptan” adıyla bilinirler. Bunlar, alkollerin -2 değerlikli oksijeni yerine -2 değerlikli kükürt geçmiş türevleridir. Tiyollerin genel formülü R-SH’dır. R grubu aromatik ise (Ar-SH) “tiyofenoller” olarak adlandırılırlar. İlk defa W. C. Zeise tarafından 1832 yılında sentezlenmişlerdir [9, 10].

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

2.1.4. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

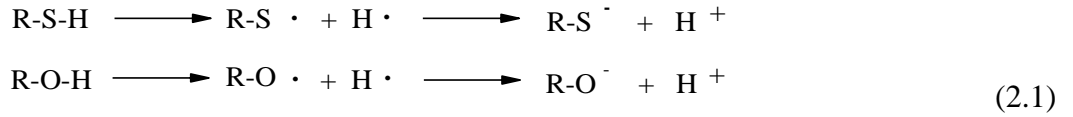
Tiyol bileşiklerinin karakteristik özellikleri hoş olmayan kokularıdır. Molekül ağırlığı arttıkça koku azalmaktadır. Yalnız metantiyol oda sıcaklığında gazdır, 16 karbon atomluya kadar olan alifatik tiyoller, renksiz veya sarı renkli sıvıdırlar. Düşük molekül kütleli tiyoller, genellikle hoş gitmeyen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

Tiyoller, doğal materyallerde büyük oranlarda bulunurlar. -SH grubu ve disülfid bağları içeren bileşikler, hayvansal veya bitkisel kaynaklı olabildiği gibi biyolojik süreçlerde de önemli rol oynarlar [9]. 1-propantiyol soğanda, 2-propen-1-tiyol ise sarımsakta bulunur. 3-metil-1-butantiyol kokarcanın doğal savunma sisteminden yayılan koku butantiyol kokusudur. En basit alkantiyol olan metantiyol (metil merkaptan) renksiz, çürümüş lahana kokusuna sahip bir gazdır. Kan, beyin sıvısı, çeşitli hayvan ve bitki hücrelerinde doğal olarak bulunur. Ayrıca peynir ve fındıkta da mevcuttur. Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri Tablo 2.2’de özetlenmiştir [1].

Tablo 2.2: Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri

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

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



Tiyollerde moleküller arası hidrojen bağı alkollerinkinden daha zayıftır. Bu nedenle alkantiyoller benzer alkollerden daha düşük kaynama noktasına sahiptirler (Tablo 2.3). Molekül ağırlığı arttıkça tiyoller ve alkoller arasında kaynama noktası farkı azalır [9, 11].

Tablo 2.3: Bazı tiyollerin ve alkollerin kaynama noktaları

Tiyoller	K.N.(°C)	Alkoller	K.N.(°C)
CH ₃ SH	5.8	CH ₃ OH	64.7
C ₂ H ₅ SH	36	C ₂ H ₅ OH	78.3
<i>n</i> -C ₄ H ₉ SH	98	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	117.7
HSH	-61.8	HOH	100

Alkoller karbonil bileşikleri vermek suretiyle kolayca okside olurlarken, tiyoller tiyokarbonile kolay bir şekilde okside olamazlar. Sülfür atomunun oksijene göre daha büyük çapta olması karbon ile iyi bir p-orbitali örtüşmesi yapmasına izin vermez.

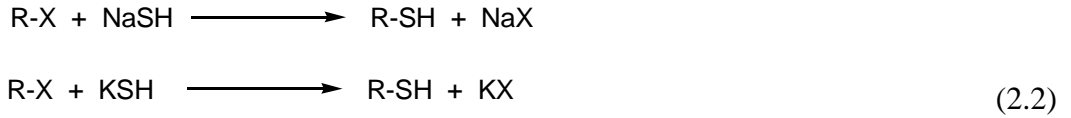
Böylece alkoller ve tiyollerin reaktivitelerinde farklılık gözlenir. Buna ek olarak, sülfür atomunun d-orbitallerinin müsait konumu iki değerli bileşiklerin haricinde +4 ve +6 oksidasyon basamaklarına genişlemesine de izin vermektedir. Böylece; tiyol grubunun oksidasyonu disüfitlere, sülfenik asitlere, sülfirik asitlere ve sülfonik asitlere kadar gidebilmektedir (Tablo 2.4).

Tablo 2.4: Sülfür-oksijen bileşiklerinin çeşitli oksidasyon basamakları

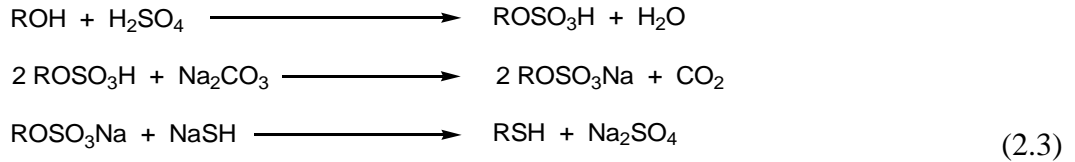
Oksidasyon	Bileşik	Yapı	Bileşik	Yapı
-2	Tiyoller	R-SH	Tiyoterler	R-S-R
-1	Disüfitler	R-S-S-R	Sülfoksitler	R-S(O)R
0	Sülfenik Asitler	R-S-OH	Sülfonlar	R-S(O)2R
+2	Sülfirik Asitler	R-S(O)OH	Sülfamatlar	R-NH-S(O)2OH
+4	Sülfonik Asitler	R-S(O)2OH		
+6	Sülfat Esterleri	R-O-S(O)2OH		

2.1.5. Tiyollerin Genel Sentez Yöntemleri

Merkaptanlar; alkil halojenürlerin sodyum veya potasyum hidrojen sülfürün alkoldeki çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilebilirler [12]. (Potasyum sülfürün alkoldeki çözünürlüğü sodyum sülfitten daha fazladır.)



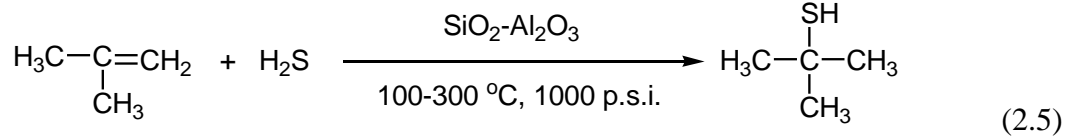
Daha elverişli bir yöntem; sülfirik asidin alkolde dağılması, sodyum karbonat ile nötralleşmesi ve sodyum hidrojen sülfür çözeltisi ile karışması esasına dayanır [13].



Hidrojen sülfürün olefinlere katılması, sıvı faz içerisinde ve kısa dalga boylu ışık etkisi altında kolay bir şekilde gerçekleşir. Katılma markovnikov kuralını takip etmez. Primer merkaptanlar, hidrojen sülfürün 1-olefinlere katılmasıyla elde edilirler. Reaksiyon serbest radikalik mekanizma üzerinden yürümektedir [13].



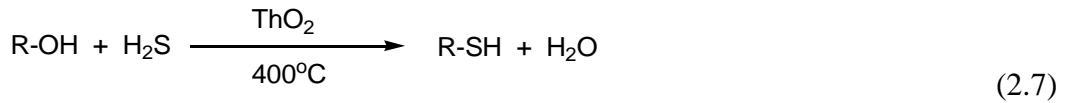
Simetrik substitue olmayan olefinlere hidrojen sülfür katılması kolay bir şekilde gerçekleşmez. Sıvı faz içerisinde, silika-alumina katalizör varlığında yüksek basınç ve sıcaklık gerektirir. Katılma markovnikov kuralı üzerinden, iyonik mekanizma ile gerçekleşir.



Disülfidler potasyum sülfid, çinko ve asetik asit ya da metalik sodyum ile indirgenerek bölünmeye uğrarlar. Disülfidler genel olarak tiyollere göre daha az mevcut oldukları için, bu metod sınırlı kullanıma sahiptir [14].

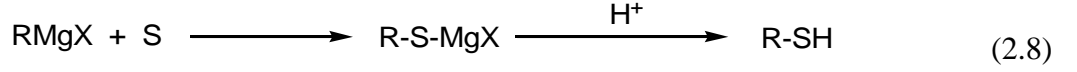


Alkol ve hidrojen sülfürün yüksek sıcaklıkta ve toryumdioksit katalizörlüğündeki reaksiyonundan da tiyoller elde edilir [14].

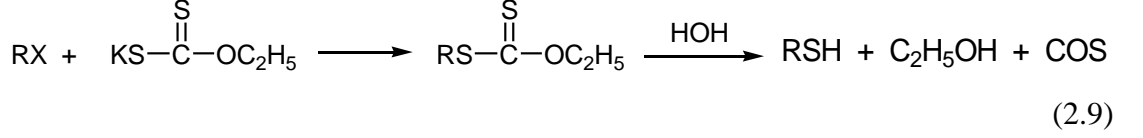


Bu reaksiyon % 100 verim sağlamamaktadır. *n*-butil alkol ve hidrojen sülfürün katalizör varlığındaki reaksiyonundan *n*-butil merkaptan % 50 verimle elde edilmiştir. Bu metod kamufraj gazı olarak düşünülen *n*-butil merkaptan'ın üretilmesi için küçük bitkilerde uygulanmıştır.

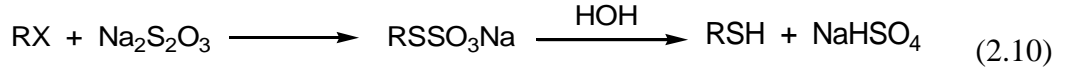
Grignard reaktiflerinin kükürt ile etkileşmesi sonucunda tiyoller elde edilebilirler. Kükürt, grignard reaktiflerine katılabilir ve halomagnezil tiyol tuzları oluşur. Bunların asitli ortamda hidrolizi tiyolleri verir [1].



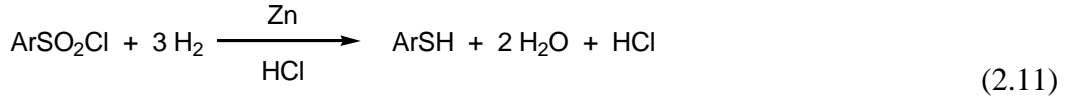
Reaktif halojen bileşikleri, potasyum etil ksantat, S-alkil etil ksantatlar ile tiyollere hidrolize olurlar [14].



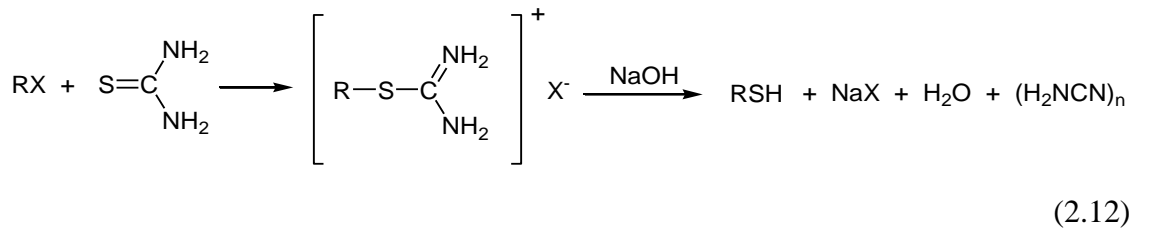
Bu reaksiyonda herhangi bir tiyoasit tuzu kullanıldığında, ksantatlar bu türün en kolay bulunan bileşikleridir ve her zaman laboratuvar deneylerinde kullanım bulmaktadır. Sodyum tiyosülfat da kullanılmaktadır fakat; daha yavaş reaksiyona girer ve disülfid oluşumundan kaçınmak için dikkat gerektirir [15].



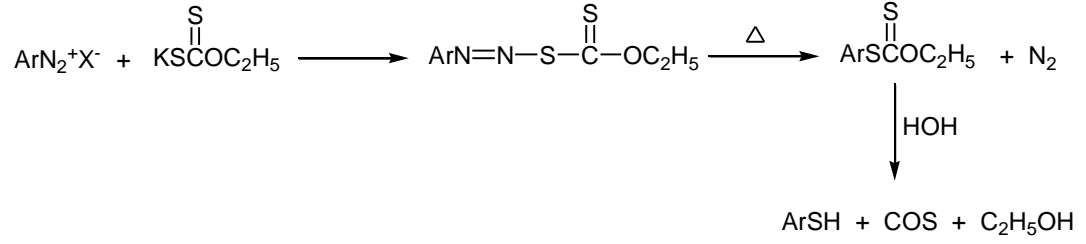
Aromatik sülfonil klorürlerin çinko, sulu asitler ve kalay klorür ile indirgenmesi tiyofenollerin hazırlanması için en yaygın yöntemdir. Nitro ya da diğer kolay indirgenebilen grupların varlığı olmadıkça, verimin oldukça yüksek olduğu (% 90 civarında) bir yöntemdir [14].



Alkil halojenürler ve alkil sülfatlar S-alkiltiyöüre tuzu vermek üzere tiyöüre ile kolayca reaksiyon verirler. Alkali katılması serbest izotiyöüre tuzu açığa çıkarır fakat; bunlar kararlı değildir ve tiyolleri vermek üzere (%80-90) ayrıştırılır. Alkil klorürler, bromürler ve iyodürlere göre daha yavaş reaksiyon verirler ve daha uzun karıştırma gerektirirler [14].



Diazonyum tuzunun soğuk çözeltilerinin potasyum etil ksantat ile reaksiyonu diazonyum ksantat oluşumunu sağlar. Bu reaksiyon sıcaklık ile S-aril etil ksantat oluşumuna izin verir ve alkali hidrolizi ile tiyofenol oluşur. Reaksiyon genellikle ılımlıdır fakat; diazonyum çözeltisi ve ksantat karıştırıldığında nadiren patlama oluşur [15].



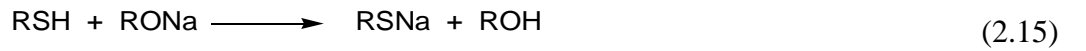
(2.13)

2.1.6 Tiyollerin Reaksiyonları

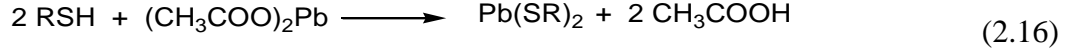
Sülfidril bileşikleri oksijen analogu olan hidroksil bileşiklerinden önemli ölçüde daha asidiktir (tiyoller alkollerden daha asidiktir). Tiyofenoller merkaptanlara göre daha asidiktir. Düşük molekül ağırlığına sahip merkaptanlar ve tiyofenoller sulu alkaliler içerisinde hidrolize olmuş merkaptidler şeklinde dağılmaktadırlar. Yüksek molekül ağırlıklı merkaptanların sudaki çözünmesi ise oldukça azdır ve bu durum dengeyi sola kaydırır. Bu nedenle bu tiyoller sulu alkalilerde çözünmezler [16].



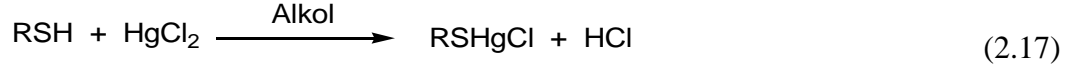
Alkollü alkaliler, sulu alkalilerde çözünmeyen tiyollerden merkaptidlerin elde edilmesinde kullanılabilirler. Susuz şartlar gerektiren reaksiyonlarda, merkaptanların sodyum alkoksit ile reaksiyonundan merkaptidler elde edilebilmektedir.



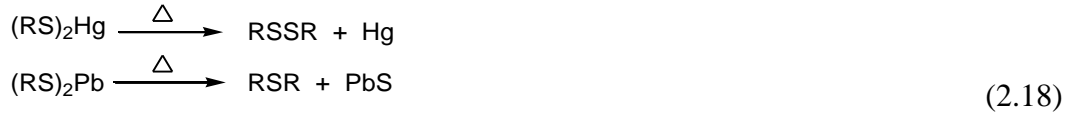
Tiyollerin ya da tiyofenollerin, ağır metal tuzlarının sulu çözeltileri ile reaksiyonları da büyük ölçüde çözünmeyen merkaptidleri vermektedir. Merkaptidler suda çözünmeyip organik çözücülerde çözünen kovalent yapılu bileşiklerdir. Civa, kurşun, çinko ve bakır merkaptidler bu türün en çok çalışılan bileşiklerindedir. Fakat; gümüş, altın, platin gibi birçok diğer türler de çalışılmıştır [17].



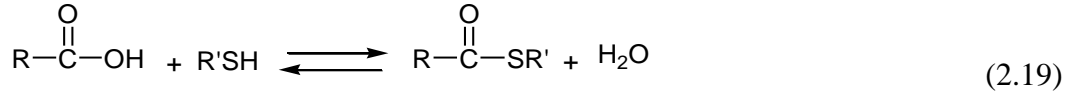
Polivalent metaller kullanıldığında, tiyoller bu metallerin tuzlarıyla yavaş bir şekilde reaksiyon verebilmektedirler. Örneğin; tiyollerin civa klorür ile alkollü ortamdaki reaksiyonundan alkilmerkaptocivaklorür elde edilebilmektedir [14].



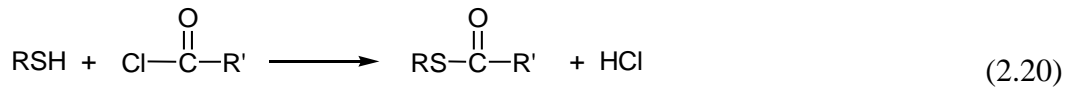
Kurşun merkaptidler (yüksek tiyollerden) benzinde çözünebilmektedirler fakat; atmosferik oksijen tarafından peroksitlere dönüştürülürler ve bunlar benzinde çözünmemektedir. Civa ve kurşun merkaptidler pirolize olup disülfite ve sülfite dönüşürler [18].



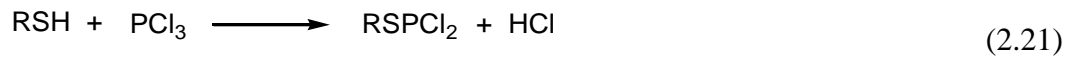
Tiyollerin ve tiyofenollerin karboksilik asitler ile reaksiyonları, ester ve hidrojen sülfür yerine tiyoester ve su oluşumu ile sonuçlanır [13].



Tiyoller ayrıca açıl halojenürler ile de tiyoester vermek üzere reaksiyon vermektedirler [13].



Hidroksil gruba zıt olarak merkaptido grubu kolayca yerdeğiştirmez. Örneğin; fosfortriklorür tiyollerle reaksiyon vererek tiyoester oluşturur [13].

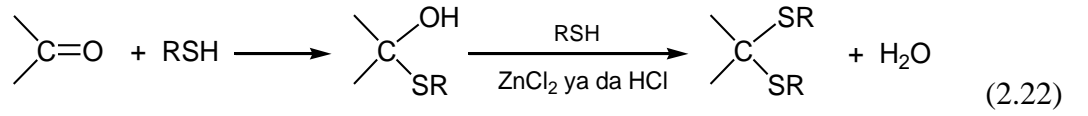


Sülfidril bileşiklerinin karbonil grupları ile reaksiyonları, alkol analoglarında olduğu gibi alkolden asetal oluşumuna benzer şekilde sonuçlanır. Fakat; iki önemli fark vardır.

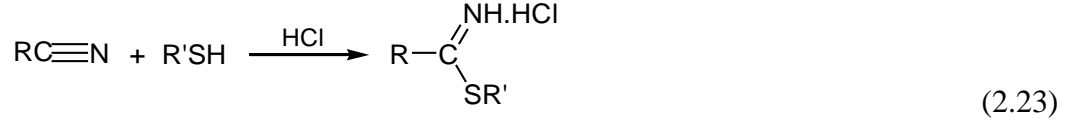
1) Sülfidril bileşikleri katılma reaksiyonlarında hidroksil bileşiklerinden çok daha fazla

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

Tiyoller hidrojen klorür ya da çinko klorür varlığında, aldehit ve ketonların her ikisiyle de kolayca reaksiyon vererek tiyoasetalleri oluştururlar. Aldehitlerden elde edilen ürünler '*merkaptal*', ketonlardan elde edilen ürünler ise '*merkaptol*' olarak adlandırılmaktadır [14].



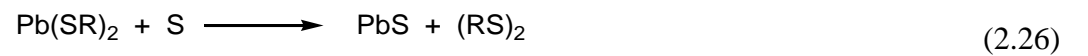
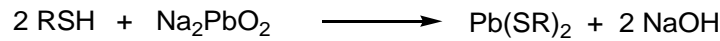
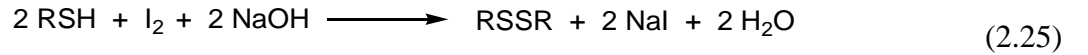
Tiyollerin ve tiyofenollerin kuru hidrojen klorür varlığında, nitriller ile verdiği reaksiyon imino tiyolesterler'in oluşumu ile sonuçlanır [19].



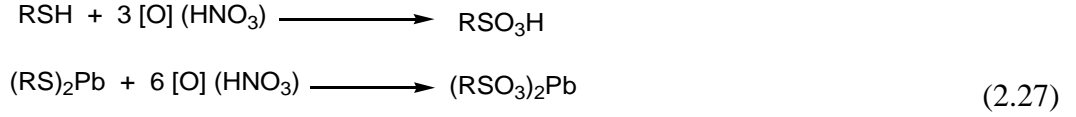
Tiyollerin en karakteristik reaksiyonu, oksidasyon sonucu disülfid bileşiklerini vermeleridir. Tiyoller hava oksijeni veya hidrojen peroksit gibi ılımlı yükseltgenlerle yavaşça disüfidlere yükseltgenbilir. Hava ile oksidasyon alkali çözeltilerde oldukça kolay gerçekleşmektedir [20].



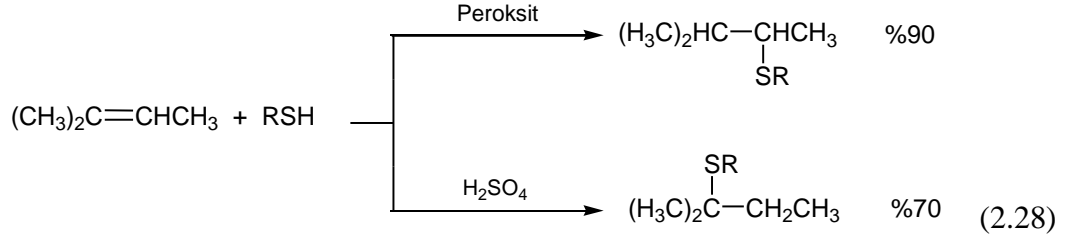
Tiyollerin disüfidlere oksidasyonunda iyodür, elementel sulfur, halojenler, nitrik asit, potasyum permanganat, sülfür dioksit gibi oksidasyon ajanları da kullanılmaktadır [13].



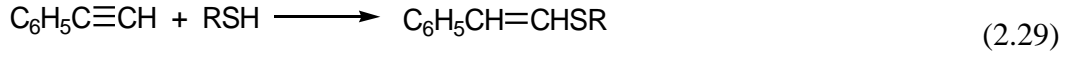
Tiyoller ısıtıldığında ya da derişik nitrik asitteki kurşun merkaptid gibi tuzlar ile sülfonik asitlere okside olurlar [13].



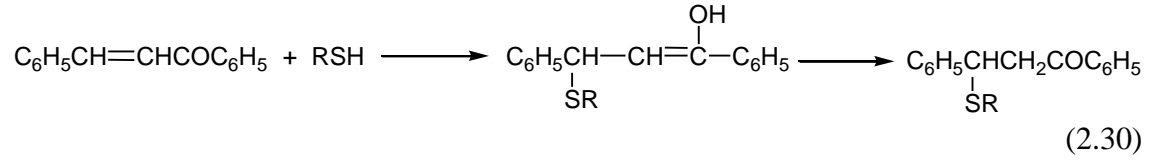
Hidrojen sülfürün olefinlere katılması markovnikov kuralına uygun (normal katılma) olmasına rağmen, tiyoller ve tiyofenoller için bir çok katılma reaksiyonu bu davranışın tam tersi (anormal katılma) şeklindedir [21].



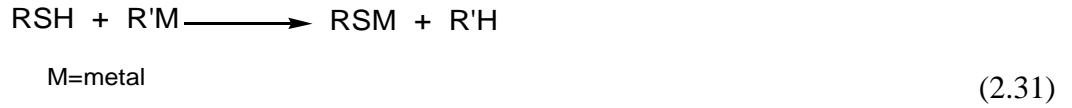
Olefinlerdeki kadar kolay olmasa da asetilenlere katılma da söz konusudur.



Tiyoller ve tiyofenollerin α , β doymamış ketonlar, asitler ve esterler ile reaksiyonu β -alkiltiy türevlerini vermektedir ki büyük ölçüde 1,4-katılması ile gerçekleşir [21].



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



Tiyoller ve tiyofenoller trietilbismut ve tetraetilkurşun ile reaksiyon verir. Bu iki organometalik bileşik güçlü karboksilik asitler ile sınırlı reaksiyon vermektedir fakat; =NH, -OH, -N=N- ya da -NO₂ grupları ile reaksiyon vermezler [21].

2.1.7. Tiyollerin Kullanım Alanları

II. Dünya savaşı sırasında tiyollerin tuz oluşturan özellikteki bir uygulaması geliştirildi. 2,3-Dimerkapto-1-propanol bileşiği, lewisite ve diğer savaş gazlarının sebep olduğu

arsenik zehirlenmelerinde panzehiri (antidote) olarak kullanılmıştır. BAL (British anti-Lewisite) olarak bilinen bu bileşikteki –SH grubunun varlığı onu etkili kılmaktadır. Ayrıca; arsenik ile kompleks tuz oluşturarak bu bileşiğin hayvan organizmalarına karşı nontoksik olmasını sağlamaktadır [22].

Kauçuğun vulkanizasyonu, ham kauçuğa kükürt katıp ısıtmak suretiyle yapılır. Vulkanizasyonda kükürt, polimer zincirlerini çapraz bağlar; böylece daha büyük ve dayanıklı moleküller meydana gelir. Vulkanizasyonu hızlandırmak için, tiyoüre ve bazı merkaptanlar kullanılabilir. %1-5 kükürtle yapılan vulkanizasyonla yumuşak lastik elde edilir; bu esnek ve dayanıklı bir malzemedir, birçok kullanım alanı vardır. %30-50 kükürt ile sert lastik elde edilir. Oto lastiği sert lastiktir. % 50 den daha yüksek kükürt ile yapılan vulkanizasyonla ebonit elde edilir; bundan, tarak, diş fırçası, alet sapları gibi sert eşyalar yapılır [2].

Tiyoller tıbbi amaçlarla da kullanılır. Yara tedavisinde dezenfektan olarak rol oynarlar. Bazı sülfonik asit türevleri ve özellikle N-sübstitüe p-aminobenzen sülfonik asit amidler son zamanlarda ilaç kimyasında önem kazanmışlardır. Merkaptaminoasit ve türevleri ağrı kesici özelliğine sahiptirler. Diaminoditiyoller radyoaktif teşhislerde kullanılırlar [2].

Merkaptoasetik asit ve merkaptoglikoasitler saçta dalga veren perma kimyasalında kullanılır. 2-Piridintiyol-1-oksit'in çinko tuzu şampuanlarda kepek önleyici olarak kullanılır.

Metil, etil, ter-butil merkaptan doğal ve likit gazlara koku vermek için kullanılır. Bu tiyollerin çok etkin kötü kokuları olmasından dolayı gazların tanınmasında çok düşük konsantrasyonda bile kullanılırlar.

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

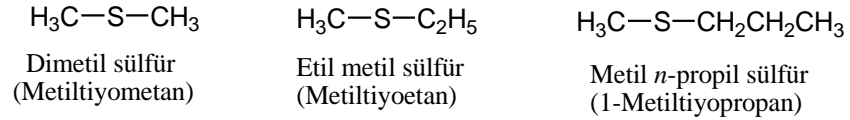
Tiyoller zararlı böceklerle mücadele amacıyla da kullanılmaktadır. Örneğin, laurilmerkaptan insektisit (böcek öldürücü), fungusit (mantar öldürücü) özellik gösterir. α -tiyonaftol sivrisinek larvalarına karşı etkilidir [1].

2.2. TİYOETERLER

2.2.1. Tiyoterler Hakkında Genel Bilgiler

Tiyoterler, eterlerin oksijeni yerine kükürt geçmiş benzerleridir. Tiyoterler (dialkil sülfürler) alkilendirilmiş alkantiyoller veya iki defa alkilendirilmiş hidrojen sülfür olarak düşünülebilirler. Genel formülleri R-S-R' şeklindedir. 'Sülfidler' olarak da adlandırılabilirler [23].

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



Dialkil sülfürler oda sıcaklığında sıvı haldedirler ve saf halde iken alkantiyollerin aksine kötü kokulu değildirler. Kaynama noktaları molekül ağırlığını izleyerek yükselir ve izomerleri olan alkantiyollerinkilere çok yakındır. Aynı molekül büyüklüğüne sahip tiyollerle tiyoterlerin kaynama noktaları yaklaşık birbirine eşittir. Bu durum, moleküller arasında hidrojen bağları bulunmadığını ama moleküllerarası diğer etkileşimlerin aynı olduğunu gösterir. Pratikte suda ve bazda çözünmeyip, organik çözücülerde çözünürler [23]. Zayıf bazdırlar, sülfirik asitte çözünerek sülfonyum tuzlarını verirler.

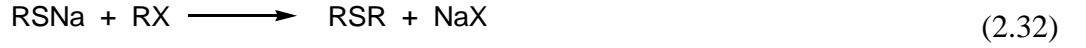
Tablo 2.5: Bazı tiyoeterlerin fiziksel özellikleri

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

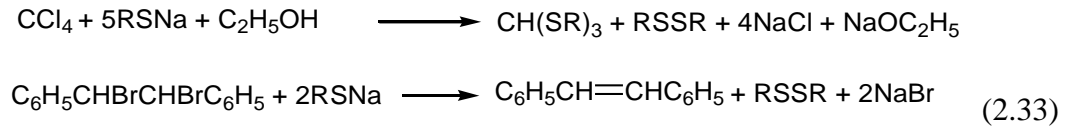
Diallil sülfidler soğan yağında bulunan önemli bir bileşendir [24]. γ -Hidroksipropil metil sülfid ($\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) soya sosundan izole edilmiştir [25]. Doğal yolla oluşan α -amino asidi metiyonin ve dijenkolik asit bileşikleri de tiyoeter yapısına sahiptir.

2.2.2. Tiyoeterlerin Genel Sentez Yöntemleri

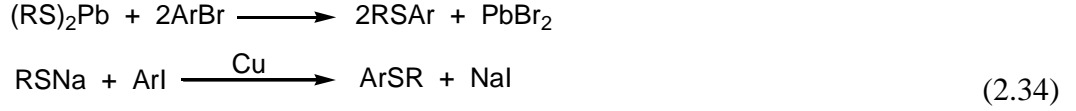
Merkaptidlerin alkilleme ajanları (alkil halojenler, alkil sülfatlar, sodyum alkil sülfatlar ya da alkil sülfonatlar) ile reaksiyonları eterlerin Williamson sentezinin benzeridir fakat; onlardan daha kolay gerçekleşmektedir. Alkol genellikle reaktanlar için iyi bir çözücüdür ve reaksiyonlarda sıkça kullanılmaktadır [26].



Polihalojen bileşikleri (örneğin; kloroform, dikloroasetamid, 1,1,2-triklorotan, etilen halojenür v.b.) bu reaksiyonda, halojenlerin alkiltiyo gruplarıyla yerdeğiştirmesini sağlar. Karbontetraklorür ve alkil halojenürler merkaptidlerin disülfidlere oksidasyonuna sebep olur [27].



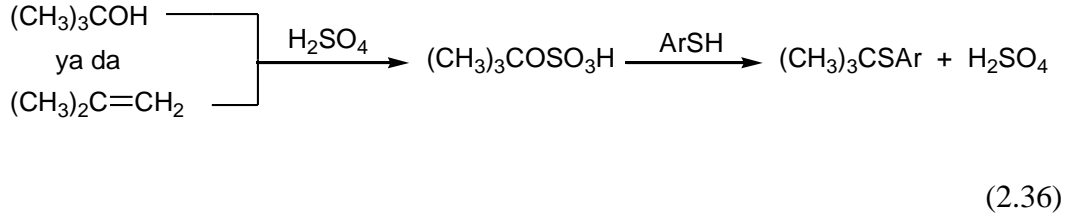
Tiyoeterler, aril bromürlerin kurşun merkaptidler ile reaksiyonundan ve aril iyodürlerin sodyum merkaptidler ile bakır varlığında gerçekleşen reaksiyonlarından da elde edilmektedirler [28].



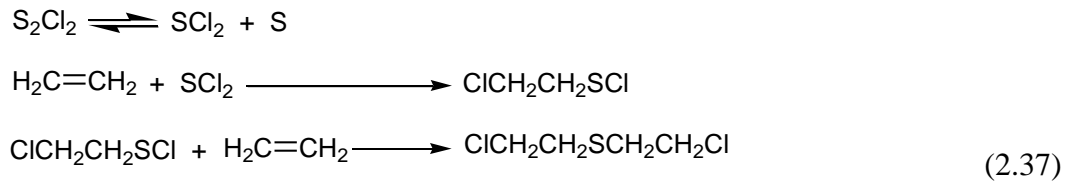
Simetrik sülfidlerin hazırlanması; alkilleme ajanlarının sodyum ya da potasyum sülfid üzerine hareketi ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir [29].



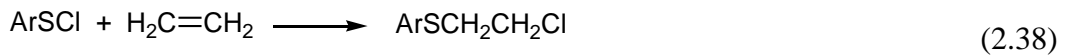
Tiyofenollerin sülfidlere dönüşümü sülfirik asit varlığında, alkilleme ajanı olarak tert-butilalkol ya da olefinler kullanılarak başarıyla gerçekleştirilebilmektedir [30].



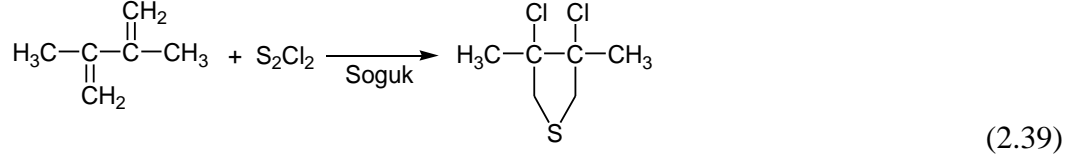
Hydrojen sülfürün, tiyollerin ve tiyofenollerin olefinlere katılması ile sülfidlerin elde edilmesi bilinmektedir. Doymamış iki eş bileşiğe katılma ile sülfür klorit (S_2Cl_2) olefinlerle reaksiyon vermektedir. Reaksiyon mekanizması karışık olmasına rağmen iki basamaklı olduğu görülmektedir ve sülfür klorit (S_2Cl_2) muhtemel reaktif ajandır. Fazla sülfürün akıbeti belirsizdir fakat; bunun bazıları disülfid ve trisülfid olarak görülür. Bu reaksiyon 1914-1918 savaşında müttefikler tarafından etilen'i hardal gazına (mustard gas) dönüştürmek için kullanıldı [31].



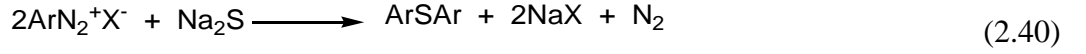
Mekanizma bu reaksiyon için, sülfenil kloritlerin olefinler ile reaksiyon vermesi gerektiğini belirtmektedir. Bununla ilgili örnekler bildirilmiştir fakat geniş boyutta araştırılmamıştır [31].



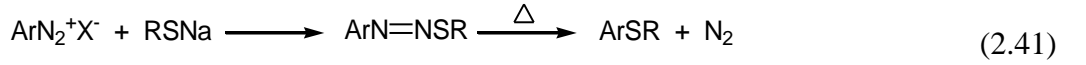
Sülfür kloritin (S_2Cl_2) dimetilbutadien ve izopren ile reaksiyonu 1,4-katılması ile oluşur [32].



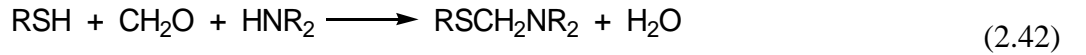
Simetrik aril sülfidler, diazonyum tuzlarının sodyum sülfid ya da sodyum tiyosülfat ile reaksiyonundan elde edilebilmektedir.



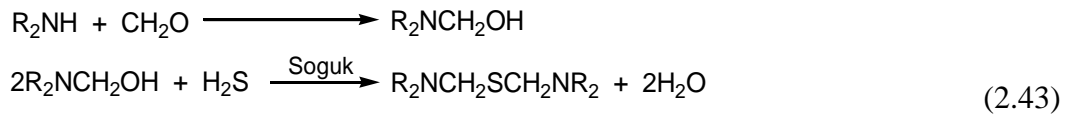
Simetrik olmayan diaril sülfidler ya da alkil aril sülfidler, diazonyum tuzları ile tiyofenollerin ya da tiyollerin sodyum tuzlarının reaksiyonundan elde edilebilmektedirler. Ürünler, sülfidleri vermek üzere sıcakta alkol çözeltisinde ayrılan diazosülfidlerdir [33].



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

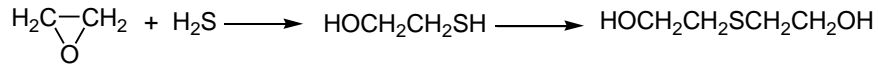
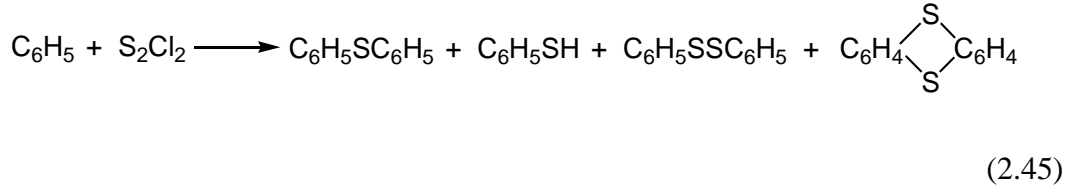
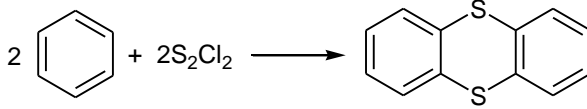


α,α' -Di-(dialkilamino)-sülfidler formaldehit ve sekonder aminlerden elde edilen hidrojen sülfürün metilol aminler ile olan reaksiyonundan elde edilir.



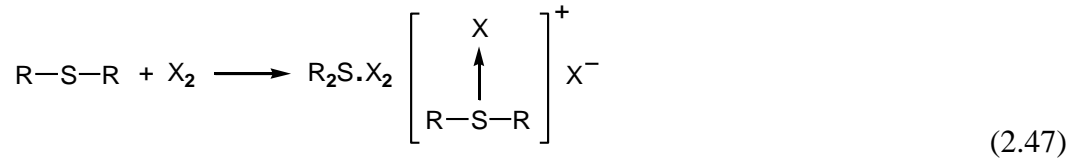
Sülfidler, kurşun merkaptidlerin termal bozunması ile (belirli aromatik sülfonatlarıdaki $-\text{SO}_3\text{Na}$ grubunun yerdeğiştirilmesi ile) ve tiyolsülfonik esterlerin ya da sülfenil kloritlerin kullanılmasıyla aktif metilen bileşiklerine $\text{RS}-$ gruplarının tanıtılması ile oluşabilmektedir. Sülfidler ayrıca; 1) metalik sülfid katalizör varlığında yüksek sıcaklıkta

tiyollerden katalitik olarak, 2) aromatik hidrokarbonlar ve sülfürlerin klorürleri ile [34] ve 3) etilen oksitin hidrojen sülfür, tiyoller ya da tiyofenoller ile reaksiyonundan elde edilebilmektedirler [35].



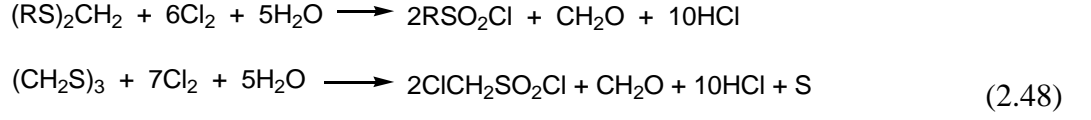
2.2.3. Tiyoterlerin Reaksiyonları

Susuz şartlar altında tiyoeterler klorin, bromin ve iyodin ile dihalojenür katılma ürünleri oluşturmak üzere reaksiyon verir. Bu ürünler moleküler bileşikler olarak düşünülebilirler ya da sülfonyum tuzları ile benzer yapı gösterirler [36].



Sülfür'e komşu olan metil ya da metilen grupları varsa dihalojenürün oluşması çok rahat bir şekilde gerçekleşir. Brominler ile reaksiyon çok kolay gerçekleşir ve bu reaksiyon sülfidlerin belirlenmesinde kullanılan kantitatif bir metottür. Halojenlerin aril sülfidler ile reaksiyonu nükleer halojenasyondan kaçınmak için 0°C'nin altında gerçekleştirilmelidir.

Su varlığında sülfidler halojenler ile sülfoksitlere okside olurlar [36]. Eğer reaksiyon sonuna kadar götürülürse sülfonlar oluşur.



Sülfidler civa, platin, palladyum ve altın gibi ağır metallerin tuzları ile katılma bileşikleri oluştururlar. Bu bileşikler, sülfürün donör aktivitesinin bir sonucu olarak oluşurlar ve ürünler civa iyodürden elde edilir [37].

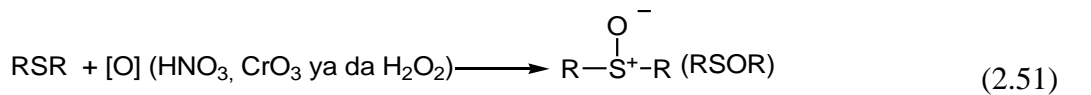


Bu katılma ürünleri genellikle katıdır. Civa klorürden elde edilen ürünler, sülfidler petrol distilatlarından izole edilmesinde oldukça yararlıdır. Alkil sülfidler, katılma ürünlerinin hidrojen sülfür ile muamelesinden geri kazanılabilirler. Palladyum klorür ile olan reaksiyondan elde edilen katı ürünler sülfidler tanınmasında kullanılmaktadırlar.

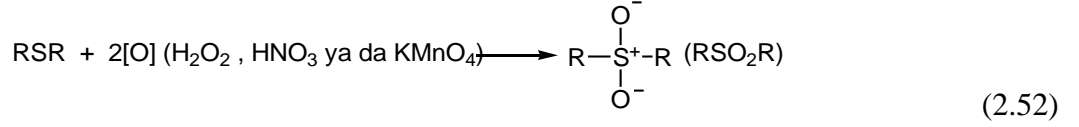
Sülfidler eterlere göre yarıma reaksiyonlarında daha karardır. Sülfidin bromosiyanyür ile yarıması aminlerin bu reaktif ile olan yarımasına benzerdir [38]. Simetrik olmayan sülfidlerden elde edilen ürünler grupların bağıl elektronegativitesine bağıdır. Eğer ikisi de doymuş alkil grubuysa daha küçük olan radikal bromür gibi baskın görünür.



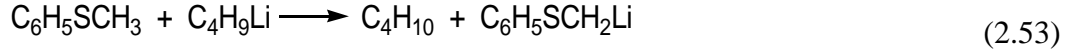
Sülfidler oda sıcaklığında nitrik asit, kromyum trioksit ya da hidrojen peroksit ile reaksiyon vererek sülfoksitlere okside olurlar.



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



Sülfidler heksafeniletan ile katılma ürünleri oluşturur [38]. Hidrojen, sülfidin onun analogu olan eterlere göre daha asidik olan α -karbonuna saldırır.

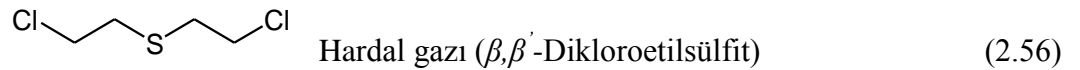


Merkaptollerin pirolizinin vinil sülfidler ve polimerlerini verdiği bilinmektedir. Son aşamanın allenler ile gerçekleştiği bildirilmiştir [39].



Hardal Gazı

İlk kimyasal silahlardan olan hardal gazı (*mustard gas*), ilk olarak I.Dünya Savaşında Almanlar tarafından kullanılmıştır. Hardal gazı (β, β' -Dikloroetilsülfid) deriyi kabartan çok güçlü ve zehirli bir gazdır. Bu maddeye olan hassasiyet kişiden kişiye bir hayli farklılık göstermektedir ancak; yaklaşık olarak 0.5 mg hardal gazı vücudun her santimetrelik alanında su kabarcıkları üretir [40].



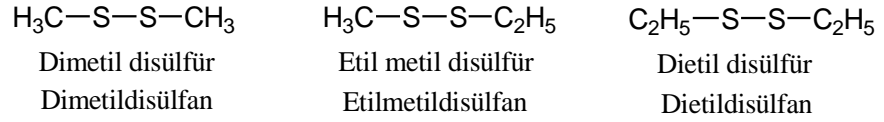
Moleküle kimyasal olarak bakıldığında, pek fazla reaktif değilmiş gibi gözükse de, kükürt atomunun komşu grup etkisi (*neighbouring group participation*) ile klor atomunun kolayca yer değiştirme tepkimesi vermesine neden olmaktadır. Bu da, hardal gazının önüne gelen herşeyle tepkimeye girmesine neden olmaktadır. Kimyasal silahların genel özelliği olarak oldukça reaktif olmalarını söyleyebiliriz. Hardal gazı öncelikle vücutta nemli olan ortamlarda etkili olmaktadır. Suda çok az çözünüyor olması da, yıkayıp da kurtulma ihtimalini ortadan kaldırıyor. Deride su toplama, körlük ve de solunması durumunda da akciğerlerde ödem oluşturarak maruz kalan insanı ölüme doğru götürüyor. Su ile tepkimesinden oluşan HCl'nin de bulunduğu dokuda tahriş edici etkisi görülmektedir. Yapılan araştırmalarda beyaz kan hücrelerini öldürdüğü

gözlenmiştir. DNA'ya bağlanma özelliği de bulunduğundan, ölümle sonuçlanmayan maruziyetlerde kanser vakalarının görülmesi oldukça olasıdır. Aslında kokusuz ve renksiz olan hardal gazı oda sıcaklığında sıvıdır. Hardal ismini de, saf olmayan halinin kokusunun, hardal-sarımsak kokusuna benzemesinden dolayı almıştır.

2.3. DİSÜLFİTLER

2.3.1. Disüfitler (Dialkil Disüflürler) Hakkında Genel Bilgiler

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



Disüfitler ilgili tiyollerden daha yüksek kaynama noktasına sahiptirler ve kokuları hoş olmamalarına rağmen, sülfidril bileşiklerinin kadar keskin değildir. Allilpropil disüfit soğanda ve diallil disüfit ve allil süflit sarımsak yağında bulunmaktadır [41]. 1-propenil *sec*-butil disüflit şeytanterisi otunun yağından izole edilmiştir [42]. Disüfitler sarmaşık zehirlenmesinde gözlenenlere benzer semptomlar üretirler. Bireysel tepkilerde çok çeşitlilik gözlenir fakat, bu etkiler insan cildinin defalarca disüfitler ile direkt teması sonrası kaydedilmiştir.

Tablo 2.6: Bazı disüfitlerin fiziksel özellikleri

Disüflit	E.N.	K.N.	d
Me_2S_2	-84.72 °C	109.75 °C	1.0647
Et_2S_2	-101.42 °C	153.5 °C	0.9882
n-Pr ₂ S ₂	-85.59 °C	194 °C	0.9599
n-Bu ₂ S ₂	-	226 °C	0.928
Ph ₂ S ₂	61 °C	-	-

2.3.2. Disüfitlerin Genel Sentez Yöntemleri

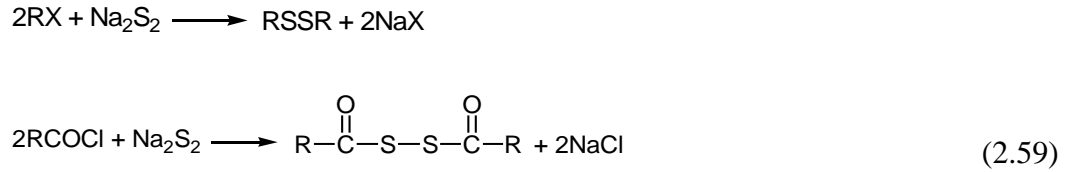
Disüfitlerin elde edilmelerinde disüfiti okside etmeyecek oksidasyon ajanının seçilmesi önemlidir. Uygun laboratuvar metodları sülfidril bileşiğinin sulu alkalide ya da kurşun merkaptid ile iyodürde olan reaksiyonlarıdır [43].



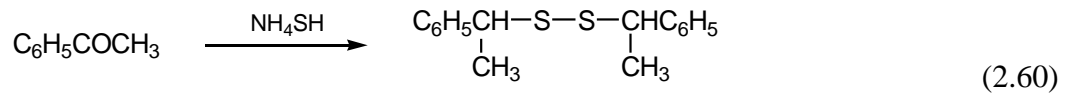
Alkil halojenlerin sodyum tiyosülfat ile reaksiyonundan kazanılan sodyum alkiltiyosülfatlar ısıtma ile disüfitlere dönüştürülebilirler [44].



Disüfitler, alkil halojenürlerin ya da sodyum alkilsülfatların sodyum sülfid çözeltisi (eş miktarda serbest sülfürün dağıldığı) ile reaksiyonundan elde edilebilirler. Bu reaktif açıl klorürler ile de açıl disüfitleri vermektedir [45].



Amonyum hidrosülfid'in ketonlar üzerine etkisi ile ilgili disüfitin oluşumu için karbonil grubu indirgenir [45].

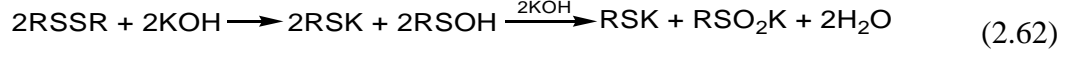


2.3.3. Disüfitlerin Reaksiyonları

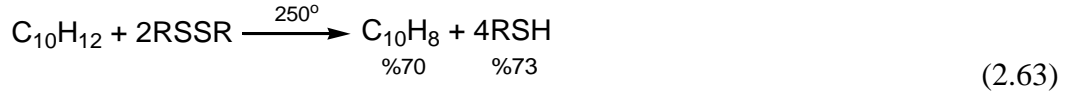
Diaril disüfitler susuz ortamda halojenler ile (bromür ya da klorür) sülfenil halojenlere dönüştürülürler [46]. Alifatik sülfenilhalojenürler bu metod ile elde edilemezler. Su varlığında hem aril hem de alkil disüfitler klorür ve bromür ile sülfonil halojenürlere okside olurlar.



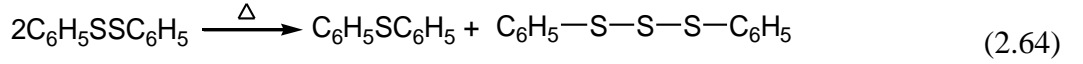
Disülfidler sulu alkalilere karşı kararlıyken güçlü potasyum hidroksit ile parçalanabilirler. İlk ürünler genellikle merkaptid ve sülfenik asitlerdir, fakat bu ürünler merkaptitler ve sülfinatlar olarak ayrılırlar [46].



Düsülfidler tetralin ve diğer hidroaromatik bileşiklerin dehidrojenasyonu için de kullanılabilirler.



Difenil disülfid'in zorlayıcı pirolizi disproporsiyonlaşmaya sebep olur [46].



2.3.4. Sülfidler, Disülfidler ve Polisülfidler Kullanım Alanları

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

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

2.4. HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLER

2.4.1. Halojenli Organik Bileşikler Hakkında Genel Bilgiler

Karbon atomuna bağlı bir veya daha fazla halojen atomu bulunduran organik bileşiklere halojenli organik bileşikler denir. Halojenli organik bileşikler, alifatik ve aromatik halojenli bileşikler olmak üzere iki grupta toplanırlar [34]. Alifatik halojen bileşikleri de kendi aralarında primer ($R-CH_2-X$), sekonder (R_2CH-X) ve tersiyer (R_3C-X) olarak sınıflandırılabilir [47]. Flor, klor, brom ve iyot içeren halojenürlerin reaktiviteleri birbirinden farklıdır. Florlu halojenürlerin reaktivitesi diğer halojenürlere göre çok çok düşüktür. Bu durum ise atom çapı ve karbon-halojen bağının gücü ile ilgilidir.

2.4.2. Halojenli Organik Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri

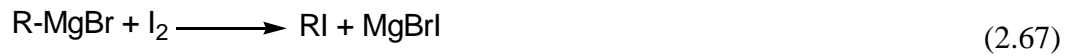
Alkanlar ısı, ışık ve katalizör etkisi ile halojenlendirilebilirler [48].



Alkollerin HCl , HBr , HI , $ZnCl_2$, PI_3 , PBr_3 , PCl_5 $SOCl_2$ ile reaksiyonu sonucu halojenli bileşiklerin eldesi ($R-X$) mümkündür [23].



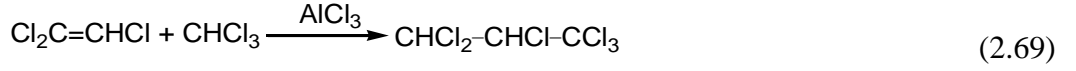
Organometalik bileşiklerin halojenler ile reaksiyonundan da halojenli bileşikler elde edilebilmektedirler [49].



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



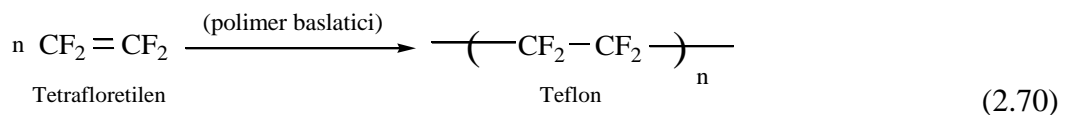
Halojenoalkanların halojenoalkenlere katılması ile de halojenli bileşikler elde edilebilmektedirler.



2.4.3. Halojenli Organik Bileşiklerin Kullanım Alanları

Halojenli organik bileşikler pek çok alanda kullanıma sahiptir. Sentetik reçine, ilaç, boyarmadde olarak yararlandığımız pek çok organik halojen bileşiği vardır. Örneğin; etil klorür ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) lokal anesteziye, özellikle diş sağaltımında önemli narkotiktir, püskürtme ile soğuk anestezi için kullanılır [49]. Metilen klorür (CH_2Cl_2) de narkotik etkilidir, ilaç endüstrisinde şişe yıkamada temizleyici ajan olarak kullanılmaktadır. Kauçuk, metal ve tekstil sanayiinde de kullanılır. Kloroform (CHCl_3) çözücü olarak özellikle bazı maddeleri ekstrakte etmek için kullanılır. Tıpta uzun yıllar lokal anestetik olarak kullanılmıştır. Narkotik olarak kloroform, solunumu eterden daha az etkiler fakat toksik etkisi kalp ve karaciğer bozukluklarına neden olabilmektedir. Karbon tetraklorür (CCl_4) organik çözücü olarak kullanılır. Mum ve yağları iyi çözdüğünden dolayı kuru temizlemede kullanılır. Belirli bir narkotik etkisi vardır; fakat kronik zehirlenme sonucu karaciğer harabiyeti oluşur. Bromoform (CHBr_3) eczacılıkta alkol ile karıştırılarak kullanılır. Süt ile birlikte boğmaca öksürüğüne karşı etkilidir. İyodoform (CHI_3) sarı pul şeklindeki kristalleri ve karakteristik kokusu ile tanınır, antiseptik etkilidir. Halotan ($\text{F}_3\text{C}-\text{CHClBr}$) bayıltıcı etkilidir, ameliyat için narkoz olarak kullanılır. Bu bileşiklerin zehirleyici özellikleri ve çoğunun biyosferdeki kararlılığından dolayı kullanılmaları beraberinde çevresel ve sağlık sorunlarını da getirmektedir.

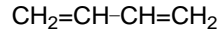
Polihaloalkenler polimer sanayiinde büyük öneme sahiptirler. Hidrokarbonların polihalojen bileşikleri haşerata karşı olarak kullanılmaktadır. Hidrokarbonların polifluorlu bileşiklerinden, trifluormetan, trifluorklorometan, tetrafluormetan gibi bileşikler “Freon” olarak tanınırlar. Bunlar saç spreyi, lavanta, boya, krema, diş macunu ile beraber aerosol spreylere konarak musluk açıldığında içindeki maddelerin akmasını sağlar. Ayrıca soğutucu sistemlerde de kullanılırlar. Tetrafluoretilen, bir polimer başlatıcı ile polimerleştiğinde, politetrafluoretilen meydana gelir. Bunun özel adı teflondur ve plastik maddenin sentezinde kullanılır. Teflon kızartma tavalarının yüzeyini kaplamada ve daha başka birçok yerde kullanılan önemli bir malzemedir.



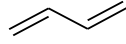
2.5. 1,3-BUTADİENLER

2.5.1 Giriş

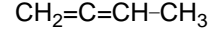
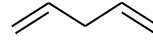
Dienler iki tane C=C çifte bağı içeren basit alkenlerdir. Temelde alkenlerle aynı özelliklere sahiptirler. Dienler IUPAC sistemi tarafından alkenler ile aynı şekilde adlandırılırlar fakat, adlandırmada sonda –dien eki kullanılır ve çifte bağların pozisyonunu belirtmek için bu bağların numaraları ile belirtilir [50].



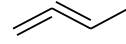
1,3-Butadien



1,4-Pentadien



1,2-Butadien



Dienler çifte bağların düzenlenmesine göre üç önemli sınıfa ayrılırlar:

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

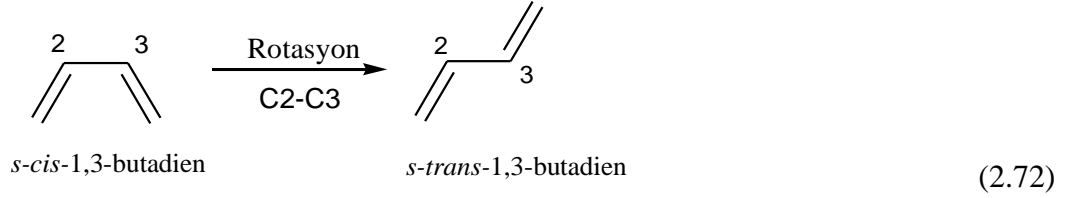
İzole Dienler: İzole dienler çifte bağlarının arasında birden fazla doymuş karbon atomlarına sahiptir. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,4-pentadien bileşiği izole dienlere örnek oluşturur.

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

2.5.2. 1,3-Butadien'in Yapısı ve Geometrisi

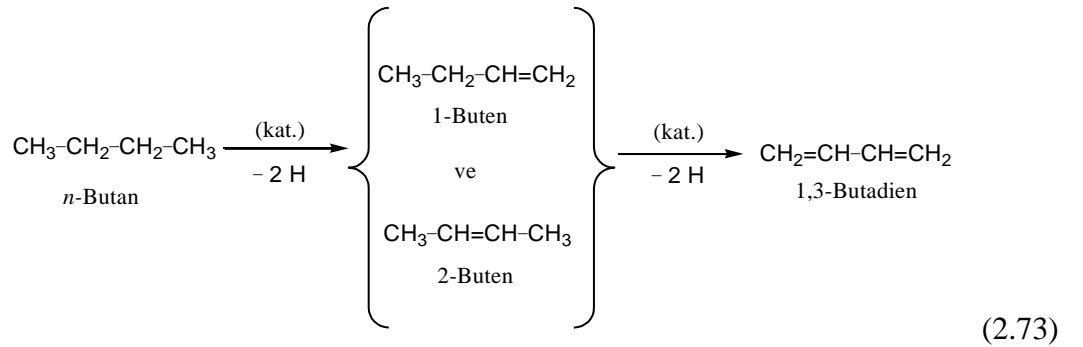
Konjuge dienlerin en basit temsilcisi 1,3-butadien'dir. Bu bileşik için Lewis kuralı içinde $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (2) formülü yazılabilirse de, bu bileşik hidrojenasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarında (1) formülüne ve halojen katılmasında da (3) formülüne sahipmiş gibi hareket eder. Bu durum gerçekte, bir rezonans varlığını akla getirir. 1,3-butadien'in üç rezonans yapısı (2.71)'de gösterilmiştir. 1. Rezonans hali diğer ikisine nazaran daha az enerjili olup daha kararlı halde bulunmaktadır ve 'temel

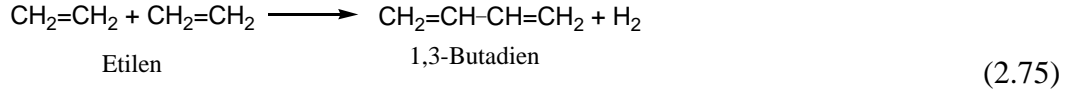
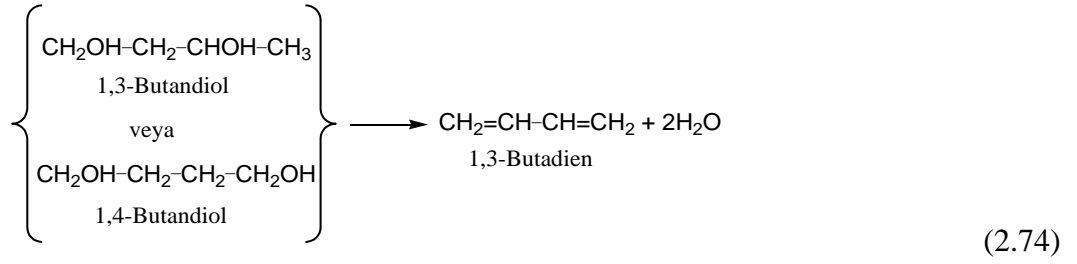
1,3-Butadien'in yapısı çeşitli teoriksel metotlar kullanılarak geniş bir şekilde incelenmiştir. Bu molekül için, C-C tekli bağının rotasyonu ile meydana gelen olası iki adet konformasyon mevcuttur ve bunlar '*cisoid*' ve '*transoid*' konformerler olarak tanımlanırlar. Siterik etki ve kalabalıklaşma nedeniyle *cisoid* konformerin enerjisi diğerinkinden 2.3 Kcal/mol daha fazladır ve bu nedenle bileşik moleküllerinin büyük çoğunluğu *transoid* konformasyona sahiptir. Deneysel bulgular da en kararlı konformasyonunun düzlemsel *s-trans* konformasyonu olduğunu göstermektedir ve oda sıcaklığında %99 oranında *s-trans* konformasyon hakimdir [51]. Konjuge 1,3-butadien'in C2-C3 tekli bağ etrafındaki rotasyonu sonucu oluşan *s-trans* konformasyonu (2.72)'de gösterilmiştir.



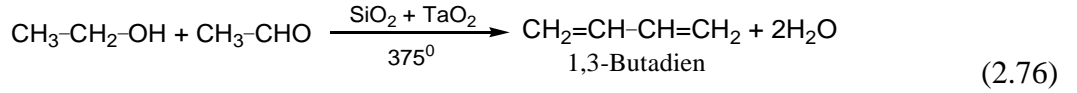
2.5.3. 1,3-Butadien'in Bazı Sentez Yöntemleri

Dienler genellikle basit alkenlerin elde edilmelerine benzer yöntemlerle elde edilirler. Sentetik kauçuk yapımı bakımından önemli bir bileşik olan 1,3-butadien, A.B.D.'de *n*-butan'ın katalitik kraking'inden, Almanyada ise butandiol'lerin dehidrasyonundan ya da etilen'in kraking'inden elde edilir [51].





Önce Rusyada bulunup daha sonra A.B.D.'de geliştirilmiş şekli ile kullanılan bir başka yöntem de etil alkol ve bunun oksidasyonundan ele geçen asetaldehitin 375°'de ve SiO₂ + TaO₂ katalizörü üzerindeki reaksiyonudur [51].

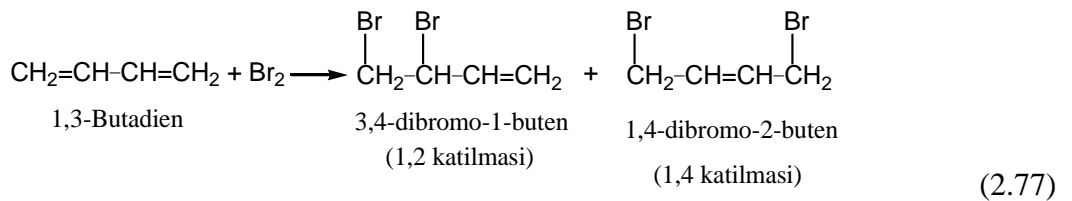


2.5.4. 1,3-Butadien'in Bazı Reaksiyonları

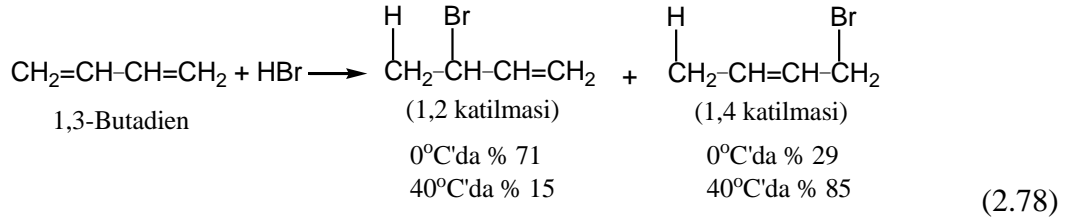
Konjuge dienlerin birçok reaksiyonu mevcuttur: Elektrofilik katılma, nükleofilik katılma, siklokatılma, fotoperisiklik reaksiyonlar, organometalik kompleks oluşturma, indirgenme reaksiyonu gibi [52].

2.5.4.1. Katılma reaksiyonları

Konjuge dienlerin tipik özellikleri daha reaktif olmaları ve kolaylıkla 1,4- katılması yapmalarıdır ki, çoğu kez 1,4- katılma ürünü ana ürünü oluşturur. Örneğin, 1,3-butadien'e elektrofilik katılma ile bir mol brom katıldığı zaman, beklenen 3,4-dibromo-1-buten (1,2-katılması) ile beklenilmeyen 1,4-dibromo-2-buten (1,4-katılması) yanyana oluşur. 1,2- katılması kimyacılar için beklenen bir durumdu, ancak 1,4-katılması alışılmadık bir durum değildi. Daha sonra anlaşıldı ki bu durum kararlılıkla ve π-elektronlarının delokalizasyonu ile gerçekleşmekteydi [53].



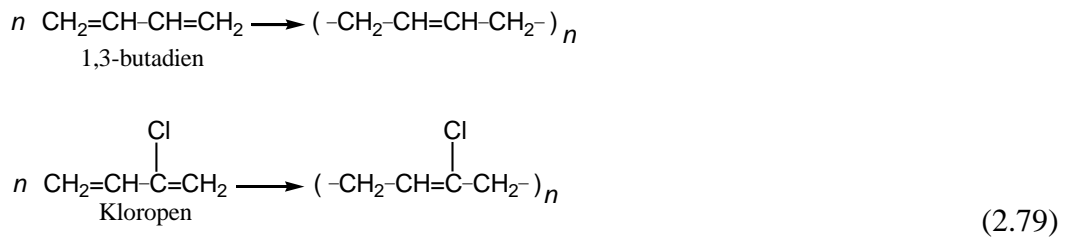
1,3-butadien'e HBr katılması reaksiyonunda ürünlerin dağılımı reaksiyon şartlarına bağlıdır. Düşük sıcaklıkta reaksiyon kinetik kontrol altındadır, geri dönüşümsüzdür, 2° allilik karbokasyon üzerinden gerçekleşir ve ana ürün 1,2- katılma ürünüdür. Oda sıcaklığında reaksiyon termodinamik kontrol altındadır, geri dönüşümlüdür, 1° allilik karbokasyon üzerinden gerçekleşir ve ana ürün ise 1,4- katılma ürünüdür. $E_{a_{1,2}} < E_{a_{1,4}}$ olduğundan $\text{hız}_{1,2} > \text{hız}_{1,4}$ şeklindedir. Genellikle 1,2- ürünü daha kolay oluşur fakat, 1,4- ürünü daha kararlıdır.



Konjuge dienler'e radikalik katılmalar da benzer şekilde yürür. 1,2- ve 1,4- katılma ürünleri yanyana meydana gelir. 1,3-butadien'e klor katılması 1,2- ve 1,4- katılma ürünlerinin karışımını vermektedir [52].

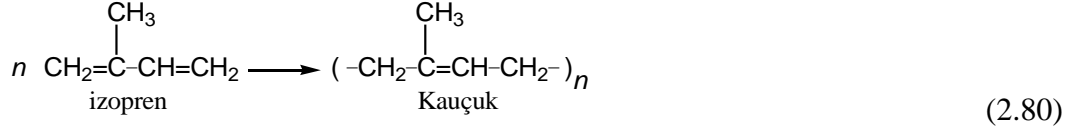
Konjuge dienler ve alkenler kolaylıkla polimerizasyon reaksiyonları vererek teknik bakımdan çok önemli ürünler meydana getirirler. Konjuge dienlerin polimerizasyonu bir 1,4-katılması şeklinde gerçekleşir. Polimerizasyon, ya organik peroksitlerden doğan serbest radikaller veya oksijen tarafından katalize edilir ve radikal mekanizması ile yürür ya da asitler veya bazlar tarafından katalize edilir ve iyonik mekanizma üzerinden yürür. Hepsi de zincir reaksiyonlarıdır [51].

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



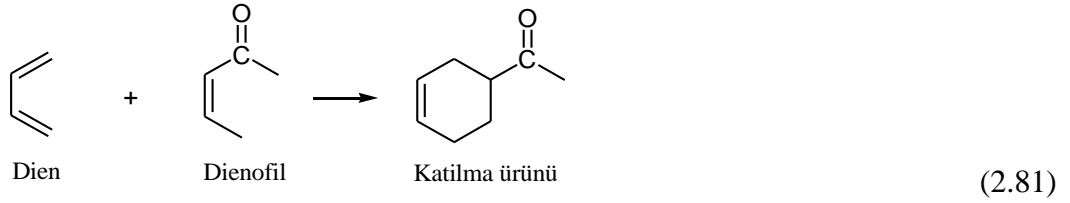
Doğal kauçuk, tropik bölgelerde yetişen bazı ağaç cinslerinin kabuğu kesildiği zaman akan ve 'lateks' adı ile bilinen likid içinde emülsiyon halinde bulunur ve buradan,

seyreltik asitlerle muamele ile, elektroforez ile ya da tütsüleme ile çöktürülerek elde edilir. Doğal kauçuk, 'izopren' adı ile bilinen 2-metil-1,3-butadien'in 1,4-katılmasıyla oluşmuş bir polimeridir ve ısıtıldığında depolimerize olarak izopren verir [51].

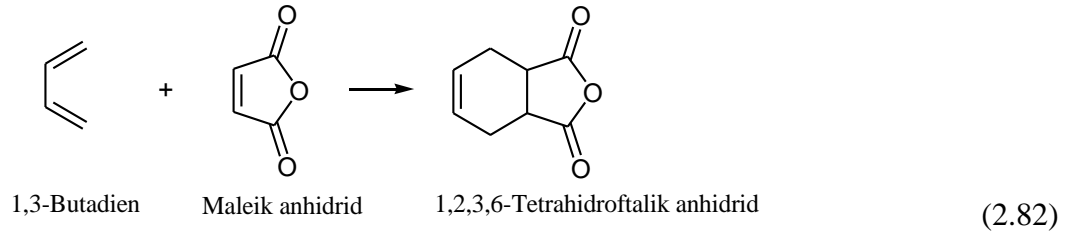


2.5.4.2. Diels-Alder reaksiyonları

Konjuge dienler, bir karbonil C=O veya nitril $-\text{C}\equiv\text{N}$ grubu ile konjuge durumda bir C=C veya $\text{C}\equiv\text{C}$ bağı içeren bileşikler (α,β -doymamış bileşikler) ile önemli bir katılma reaksiyonu verirler ki, bu reaksiyon iki maddenin eylemsiz bir çözücüdeki çözeltilerinin karıştırılmasıyla ısı salınarak gerçekleşir. Bu reaksiyonda dien ile reaksiyon veren bileşik 'dienofil' ve oluşan bileşik 'katılma ürünü' olarak tanımlanır. Halka yapısı ara ürün içermez. Yüksek derecede regio- ve stereo- selektiflikten dolayı Diels-Alder reaksiyonları oldukça güçlüdür ve geniş çapta sentetik organik kimyada kullanılmaktadır. Dienler Diels-Alder reaksiyonlarında s-cis konformasyonunda reaksiyon verirler [51].



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



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

2.6. DENEMELERDE KULLANILAN BAZI ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.6.1. Heksaklor-1,3-butadien

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

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

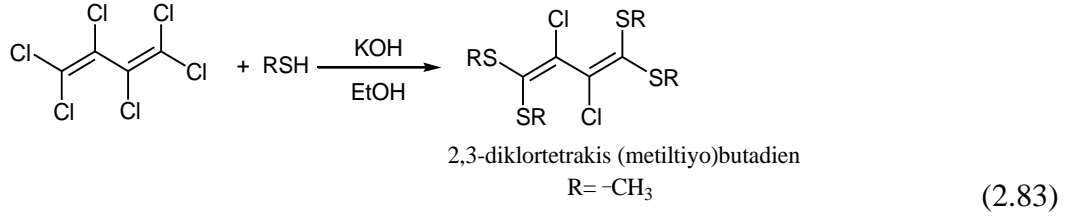
Heksaklor-1,3-butadien, perkloretilen ve CCl_4 üretiminde yer alan bütün klorlama proseslerinde yan ürün olarak oluşur. Direkt olarak hazırlamak istenirse, butan'ın klorlanmış türevleri başlangıç maddesi olarak seçilir ve 400-500 °C'de aşırı klorlanırsa, %75 verimle Heksaklorbutadien elde edilir.

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

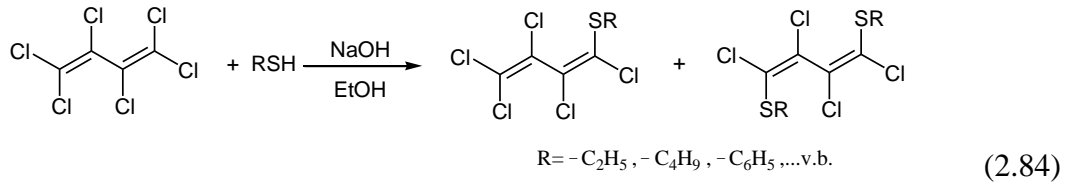
Heksaklor1,3-butadien'in eldesindeki diğer bir yöntem ise CCl_4 üretiminde oluşan %60 oranında 1,1,2,3,4,4-heksaklorbutan içeren artıktan faydalanmaktır. Bu madde 70-80 °C'de Demir (II) klorür yanında defalarca klorlanır ve bundan sonra 170 °C'de dehidroklorlanır [2].

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

Heksaklor1,3-butadien'in KOH ve etanollü ortamda metil tiyol ile reaksiyonundan sentezlenen diklortetrakis(metil tiyo)butadien bileşiği US patentli olup ayrıca fungisit, insektisit, herbisit, nematosit gibi biyolojik aktivite göstermektedir [54].

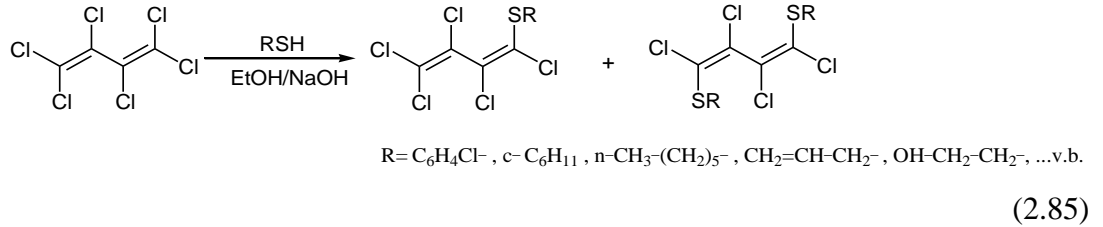


Ekimolar miktarda heksaklor-1,3-butadien ve tiyol'ün bazik etanol çözeltisi içinde kaynatılmasıyla yüksek verimle perklorbutadienilsülfür ve disülfürleri oluşturulur. Bu sülfürler eterlere göre daha kararlıdır [49].

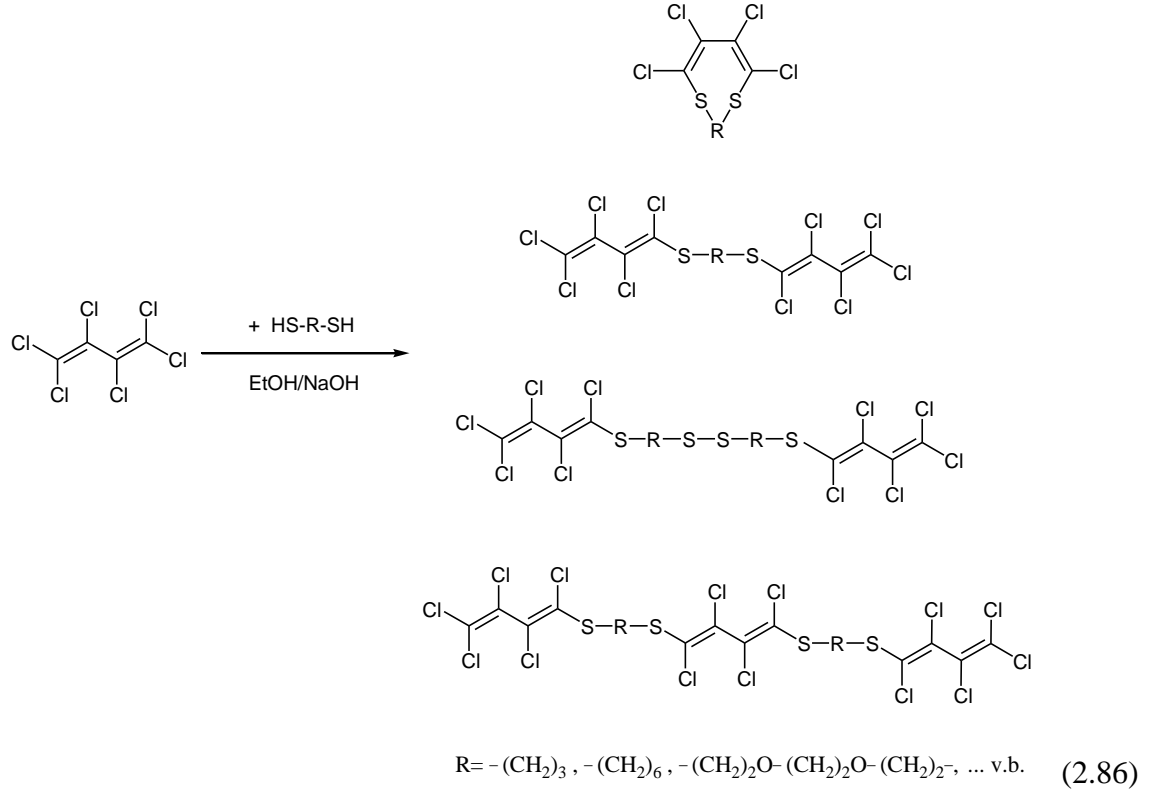


Heksaklor-1,3-butadien'in bazı tiyoller ve ditiyoller ile olan reaksiyonları literatürde bilinmektedir.

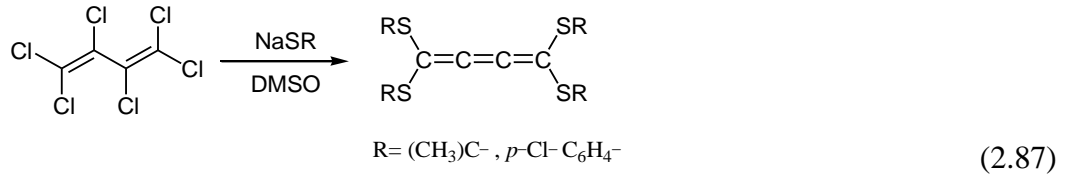
Gerçekleştirilen çalışmalarda heksaklor-1,3-butadien bileşiğinin tiyoller ile olan reaksiyonlarından mono- ve bis- tiyoeter yapısına sahip bileşikler kazanılmıştır [55-57].



Heksaklor-1,3-butadien bileşiğinin bazı ditiyoller ile gerçekleştirilen reaksiyonlarından da uzun zincirli tiyoeter yapılarının kazanıldığı bilinmektedir [4, 56, 58, 59].



Heksaklor-1,3-butadien bileşiginden yola çıkarak tetrakis(tiyosübstitüe-1,2,3-butatrien bileşiklerinin elde edildiği de bilinmektedir. [60].



2.6.2. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien bileşigi karakteristik, keskin bir kokuya sahip açık sarı renkli bir sıvıdır. Organik çözücülerde iyi çözünür ve kararlı bir yapıya sahiptir [61,62]. Bileşigin fiziksel özellikleri; k.n. 68-70 °C (1 mm Hg), d_4^{20} : 1.7017, n_D^{20} : 1.585. Bu bileşik bir çok maddenin sentezi için çıkış maddesi olarak kullanılır. Elektrofilik reaktiviteye sahip olması nedeniyle nükleofilik katılma reaksiyonlarını kolayca verir.

2.6.2.1. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'in Eldesi

2H-Pentaklor-1,3-butadien'in %57-68'lik HNO_3 ile 80-95 °C'de nitrolanması sonucu yüksek kimyasal reaktivite gösteren 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien bileşigi elde edilir. Bu reaksiyonda diklorovinil grubundaki H atomu nitro grubu ile elektrofilik

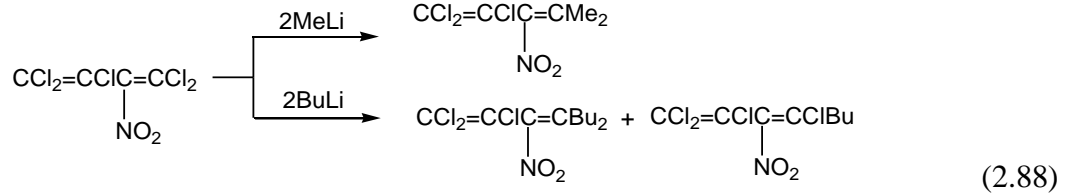
sübstitüsyona uğramıştır [61]. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'in eldesi daha ayrıntılı olarak bölüm 4. Bulgular kısmında anlatılmıştır.

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien bileşiği 2H-pentaklor-1,3-butadien'in HNO₃ ve H₂SO₄ (H₃PO₄) karışımıyla nitrolanmasıyla da elde edilebilir [62].

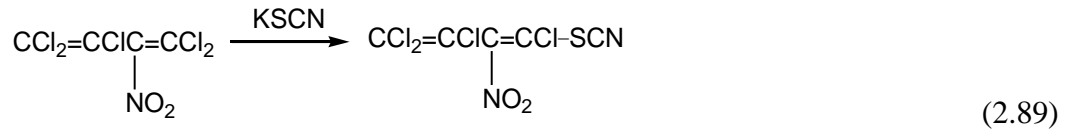
2.6.2.2. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'in Reaksiyonları

Butadien'in klorlu türevlerinin nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarının oluşumu moleküldeki Cl atomlarının sayısına ve uç grupların doğasına ve bazen de zorlayıcı koşullara bağlıdır. Yüksek oranda elektrophilik olan halonitrobutadienleri sentezlemek için geliştirilen metotlar, onların nükleofilik vinilik sübstitüsyon reaksiyonlarındaki davranışlarının detaylı olarak incelenmesine olanak sağlar. Bu çalışmaların önemi ve gerekliliği kimyasal-kuantum hesaplamaları ile kanıtlanmıştır.

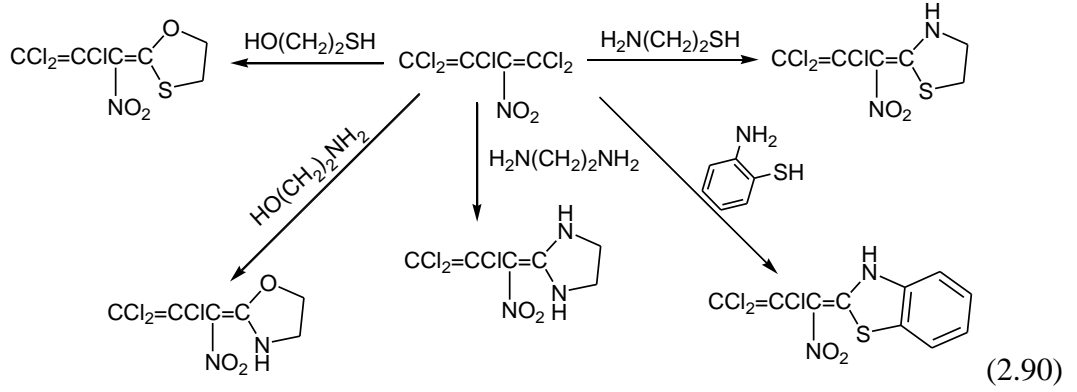
Halonitrobutadienler'in organolityum bileşikleri ile olan reaksiyonları sert-yumuşak asit-baz prensibine göre sadece monohalonitrobutadienler için çalışılmıştır. Burada organolityum bileşikleri ılımlı nükleofil olarak tanımlanmaktadır [63, 64].



2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien bileşiğinin potasyum tiyosiyanat ile reaksiyon verdiği de bilinmektedir. Burada nitrodien'in KSCN ile reaksiyonu, nitro grubuna yakın β-pozisyonundaki bir halojen(Cl) atomunun tiyosiyanat grubu ile yerdeğiştirmesi şeklinde sonuçlanır. Reaksiyon sonunda %70-75 verimle ürün meydana gelir [65].



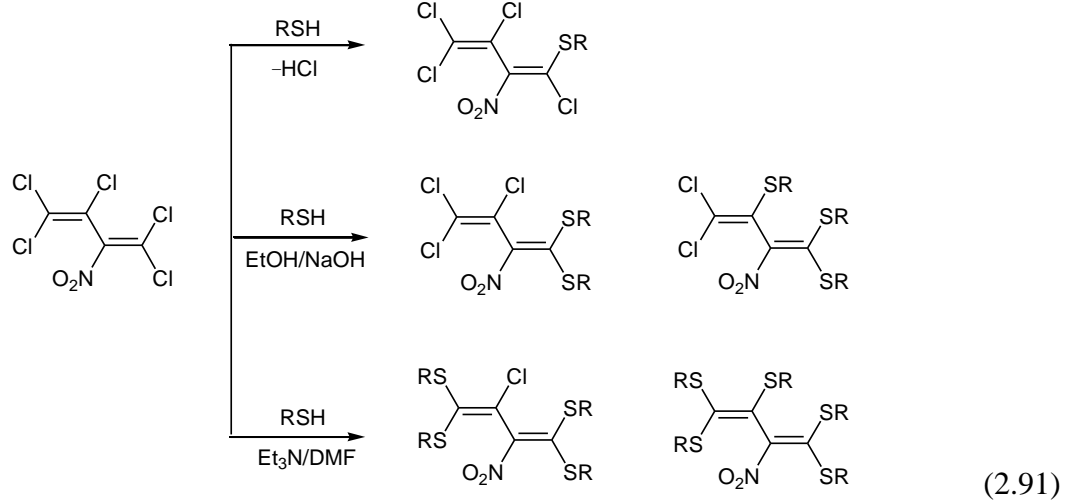
2-Nitro-pentaklor-1,3-butadienler'in ılımlı şartlarda çeşitli difonksiyonel nükleofiller ile kolayca reaksiyon vererek oksazolin, benzoksazol, imidazolin, benzimidazolin gibi heterosiklik bileşikleri verdiği bilinmektedir [65].



Halonitrobutadienler'in ılımlı nükleofil olan tiyoller ile etkileşimi uç ve iç nitro gruplu pentahalodienlerin kullanılmasıyla incelenmiştir. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'in farklı tiyollerle ılımlı koşullardaki reaksiyonları nitrodiklorvinil kısmındaki geminal Cl atomunun sübstitüsyonu ile gerçekleşir [66].

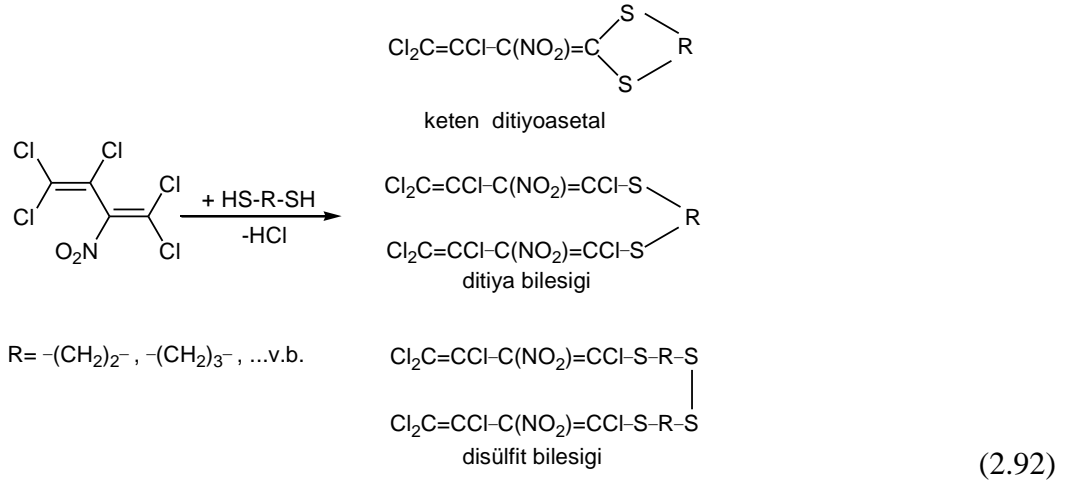
2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien bileşiğinin tiyollerle olan reaksiyonları oda sıcaklığında ve katalizörsüz ortamda gerçekleşebilir. Ortamın bazikliğine ve reaktanların oranına göre mono-, bis-, tris-, tetrakis(tiy) ürünler elde edilebilmektedir. Başlangıçta tipik bir S_N2 reaksiyonuna benzemesine rağmen aslında sırasıyla katılma-eliminasyon reaksiyonudur. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien'in tiyollerle olan reaksiyon mekanizması S_NVin (nükleofilik vinil sübstitüsyon)'dir [67].

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien bileşiğinin tiyoller ile direkt reaksiyonlarından mono(tiy)sübstitüe butadien bileşikleri, EtOH'de NaOH varlığında farklı mol oranlarında gerçekleşen reaksiyonlarından bis- ve tris(tiy)sübstitüe butadien bileşikleri, DMF ve TEA varlığında ise tetrakis- ve pentakis(tiy)sübstitüe butadien bileşikleri sentezlenmiştir [68].

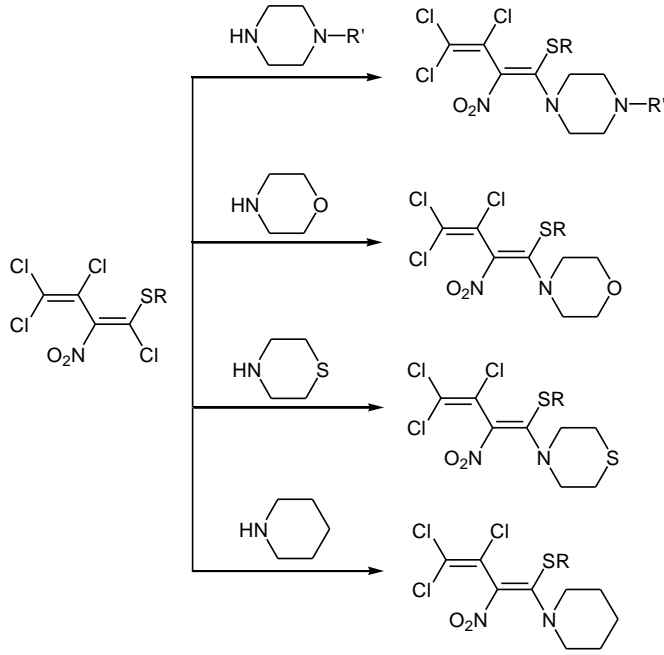


2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien bileşiğinin tiyoller ile reaksiyonlarından çeşitli bileşikler kazanılmıştır [69-73].

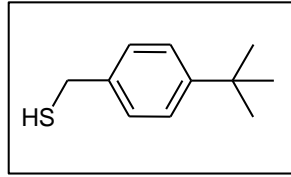
Halonitrobutadienlerin ditiyoller ile doğrudan reaksiyonlarından ketenditiyoasetal, ditiya ve disülfid yapısında çeşitli bileşikler de kazanılmıştır [74].



Mono(tiyosübstitüe nitrodien bileşiklerinin dietil eter ya da diklorometan ortamında çeşitli amin türevleri ile reaksiyonları da gerçekleştirilmiştir. Özellikle piperazin ve türevleri, morfolin, piperidin v.b. gibi bileşiklerle yapılan birçok çalışma mevcuttur [75-81]. Elde edilen bu bileşiklerin bazılarının tek (singlet) kristal yapıları X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatılmıştır [82-86].

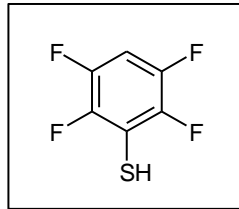


2.6.3. 4-(*t*-butil)benzilmerkaptan



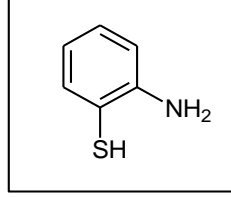
Molekül formülü $C_{11}H_{16}S$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 180.31 g/mol'dür. Renksiz bir sıvıdır. K.n.: 102-103 °C, d_4^{20} : 0.966 g/ml, n_D^{20} : 1.5430, Parlama noktası: 72 °C.

2.6.4. 2,3,5,6-tetraflortiyofenol



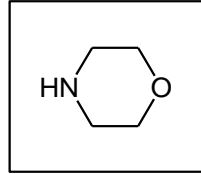
Molekül formülü $C_6H_2F_4S$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 182.14 g/mol'dür. Açık yeşil renkli bir sıvıdır. K.n.: 152-153 °C, d_4^{20} : 1.53 g/ml, n_D^{20} : 1.4870, Parlama noktası: 48 °C.

2.6.5. 2-Aminotiyofenol



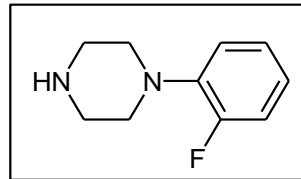
Molekül formülü C_6H_7NS olan bileşiğin molekül ağırlığı 125.19 g/mol'dür. Sarı-turuncu renkli bir sıvıdır. K.n.: 234 °C, E.n.: 23-26 °C, d_4^{20} : 1.16 g/ml, n_D^{20} : 1.64, Parlama noktası: 79 °C. Suda çözünmeyip etanol, kloroform, diklorometan gibi organik çözücülerde çözünür.

2.6.6. Morfolin



Molekül formülü C_4H_9NO olan bileşiğin molekül ağırlığı 87.12 g/mol'dür. Açık sarı renkli ve yağmsı bir sıvıdır. Karakteristik bir amin kokusuna sahiptir. K.n.: 129 °C, E.n.: -5 °C, d_4^{20} : 0.999g/ml, n_D^{20} : 1.4541. Higroskopik bir sıvı olan morfolin su ve birçok organik çözücü ile karışabilir. Morfolin; reçine, boya vb. ürünlerde çözücü olarak kullanılabilirdiği gibi alkil türevleri, poliüretan köpüklerinin üretiminde katalizör olarak kullanılır. Klinik kimyasında da önemli bir yere sahiptir. Morfolin halkasının dört yeni formu bilimadamlarınca keşfedilmiştir. Bunların *in vivo* ve *in vitro* ortamda gram-pozitif organizmalara karşı etkili olduğu bilinmektedir.

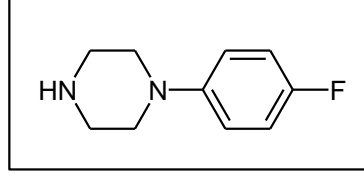
2.6.7. 1-(2-Florfenil)piperazin



Molekül formülü $C_{10}H_{13}N_2F$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 180.22 g/mol'dür. Renksiz ve kendine özgü kokusu olan yağmsı bir sıvıdır. K.n.: 150 °C, d_4^{20} : 1.141 g/ml, n_D^{20} :

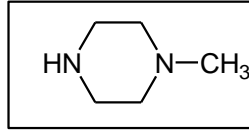
1.556. Metanol, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünür. Nörolojik aktif bileşiklerin sentezinde ara ürün olarak kullanılır.

2.6.8. 1-(4-Florfenil)piperazin



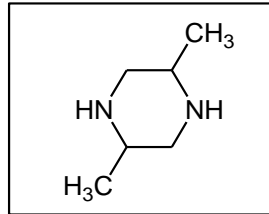
Molekül formülü $C_{10}H_{13}N_2F$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 180.22 g/mol'dür. Turuncu-kahve renkli ve kendine özgü kokusu olan bir sıvıdır. K.n.: 118-123 °C, E.n.: 30-33 °C, d_4^{20} : 1.0 g/ml, n_D^{20} : 1.5585. Metanol, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünür. 1982 yılında hipnotik antihistamin niaprazinin bir ara ürünü olarak keşfedilmiştir. Ayrıca yasal olarak satılan keyif verici ilaçların etken maddesidir.

2.6.9. N-Metilpiperazin



Molekül formülü $C_5H_{12}N_2$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 100.16 g/mol'dür. Renksiz bir sıvıdır. K.n.: 138 °C, E.n.: -6 °C, n_D^{20} : 1.4655, parlama noktası: 42 °C. Su ile karışabilir. Metanol, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünür.

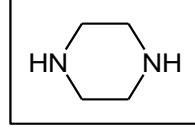
2.6.10. 2,5-Dimetilpiperazin



Molekül formülü $C_6H_{14}N_2$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 114.19 g/mol'dür. Sarı renkli bir katıdır ve kendine has bir amin kokusuna sahiptir. K.n.: 162-165 °C, E.n.: 115-118

$^{\circ}\text{C}$, d_4^{20} : 0.53 g/ml, parlama noktası: 38°C . Su ile karışabilir. Metanol, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünür.

2.6.11. Piperazin



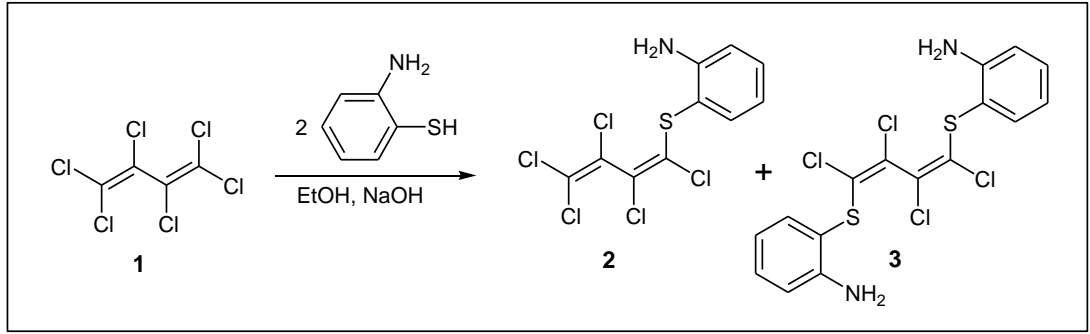
Molekül formülü $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 86.14 g/mol'dür. Saf halde beyaz, higroskopik ve kristal yapıda olan kokusuz bir katıdır. K.n.: $145-146^{\circ}\text{C}$, E.n.: $109-112^{\circ}\text{C}$, parlama noktası: 109°C . Suda ve gliserolde tamamen çözünürken alkolde kısmen çözünür, eterde ise çözünmez.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. YENİ S- VE N,S- SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

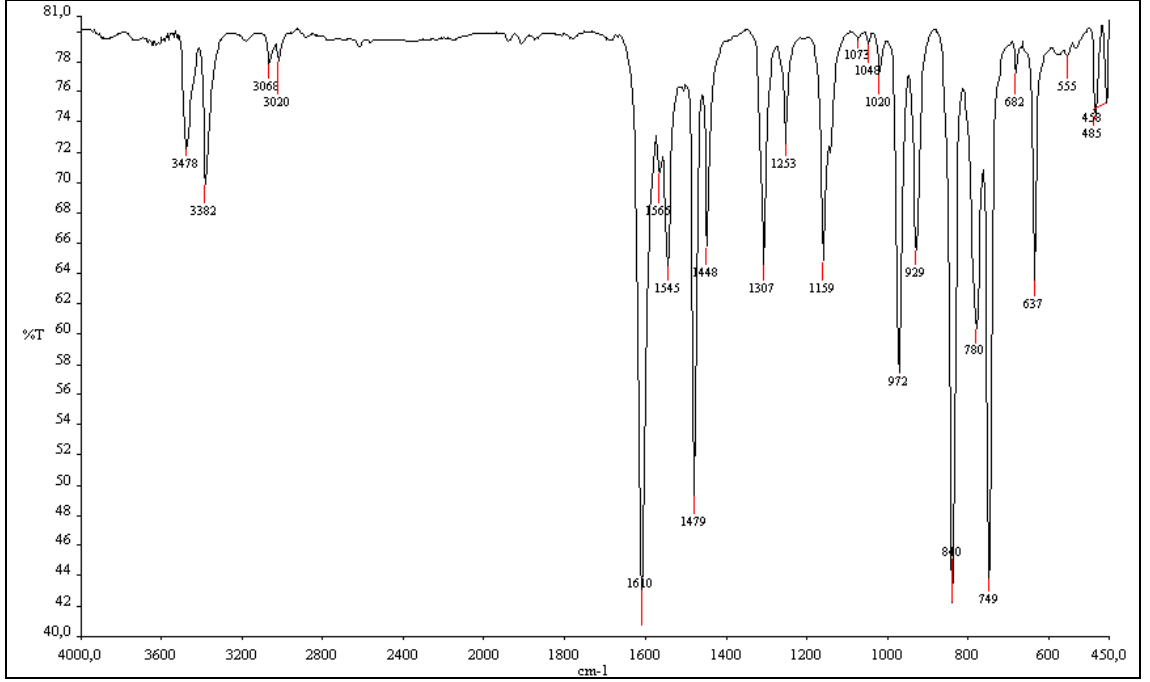
3.1.1. 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien (1) ile 2-Aminotiyofenol'ün Reaksiyonu

1,1,2,3,4,4-heksaklor-1,3-butadien (1) ile 2-aminofeniltiyol'ün Etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-(2-aminofeniltiyo)-1,2,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (2) ve yeni 1,4-bis(2-aminofeniltiyo)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-butadien (3) bileşikleri elde edildi.



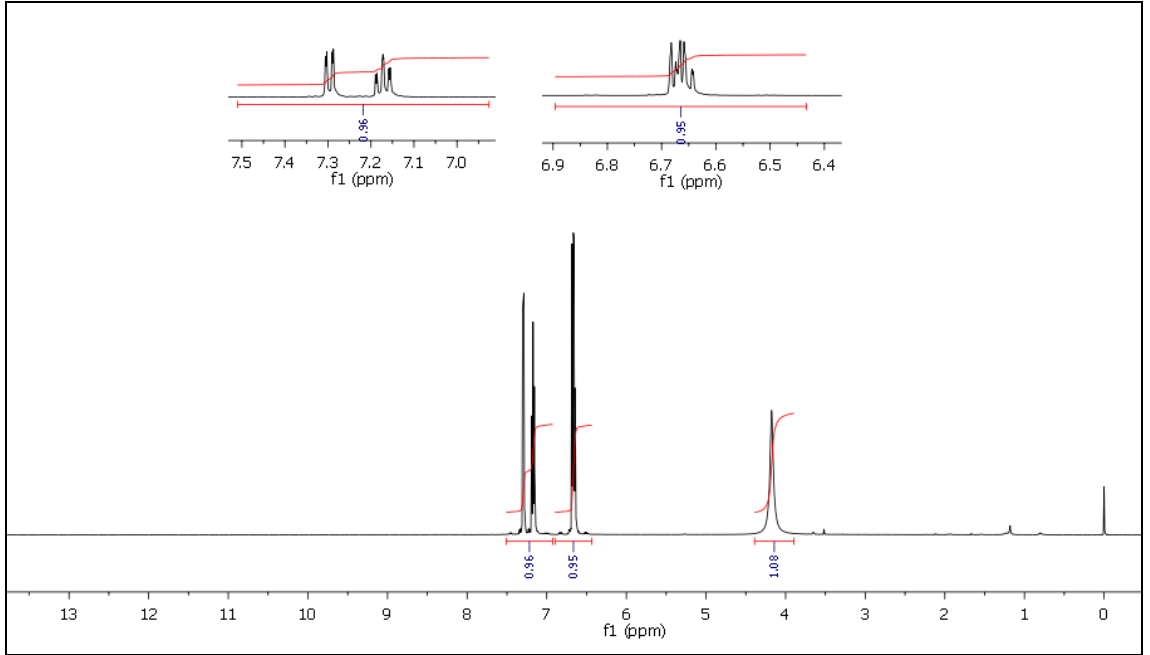
(3.1)

2 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3068, 3020 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak çıkmıştır. $\nu = 1610, 1545 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen biri kuvvetli biri zayıf bantlar yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir. Aromatik yapıya bağlı $-\text{NH}_2$ bağına ait gerilme bantları ise $\nu = 3478, 3382 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür (Şekil 3.1).



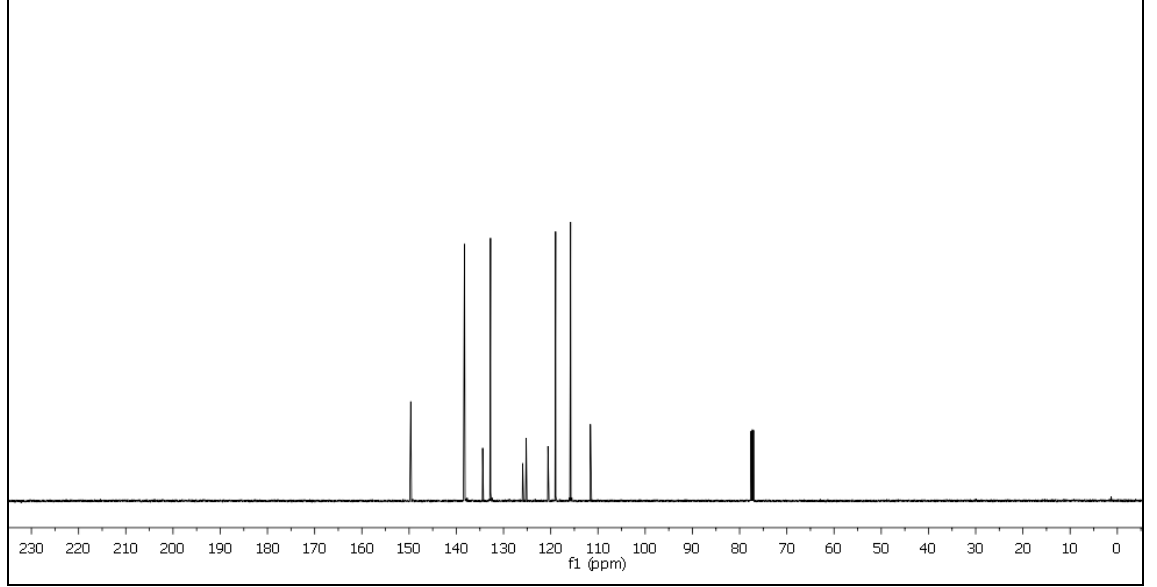
Şekil 3.1: **2** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

2 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta = 7.31$ - 7.29 ppm'de dubletin dubleti, $\delta = 7.20$ - 7.15 ppm'de triplet ve $\delta = 6.68$ - 6.64 ppm'de multipler şeklinde gözlenmiştir. Aromatik halkaya bağlı bulunan NH_2 - grubuna ait protonlar ise $\delta = 4.17$ ppm'de singlet olarak görülmüştür (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: **2** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

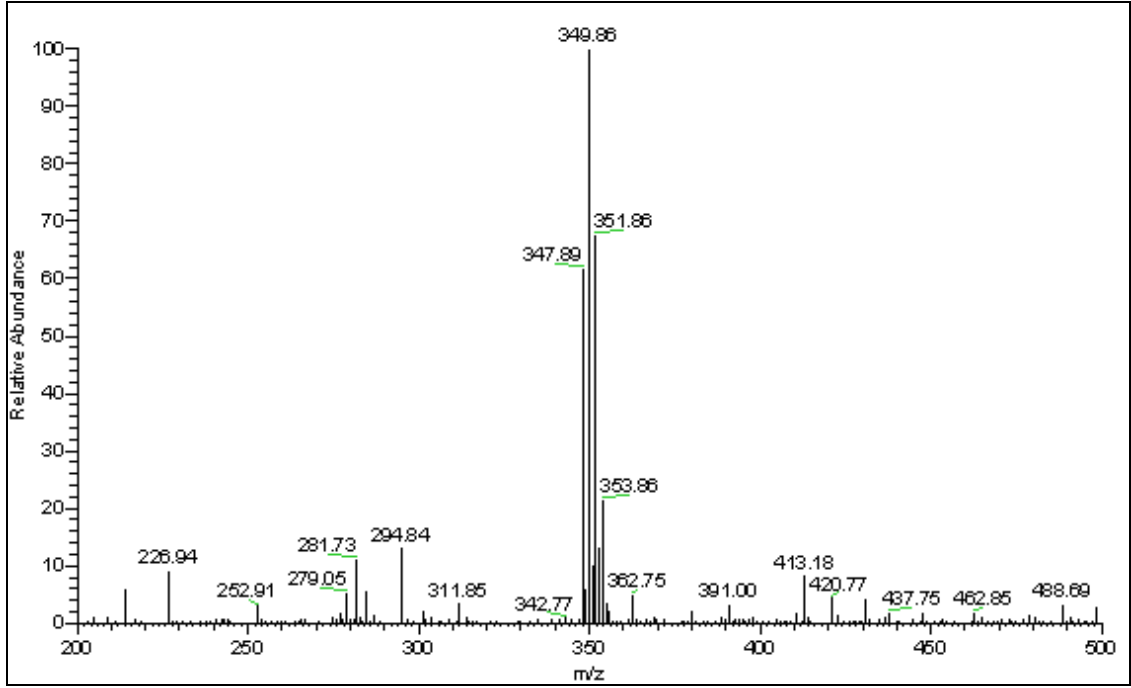
2 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik yapıya ait karbonlar $\delta=$ 149.66, 138.27, 132.76, 118.98, 115.81, 111.61 ppm'de görülmektedir. Butadien yapısına ait karbonlar ise $\delta=$ 134.43, 125.97, 125.21, 120.60 ppm'de görülmektedir (Şekil 3.3).



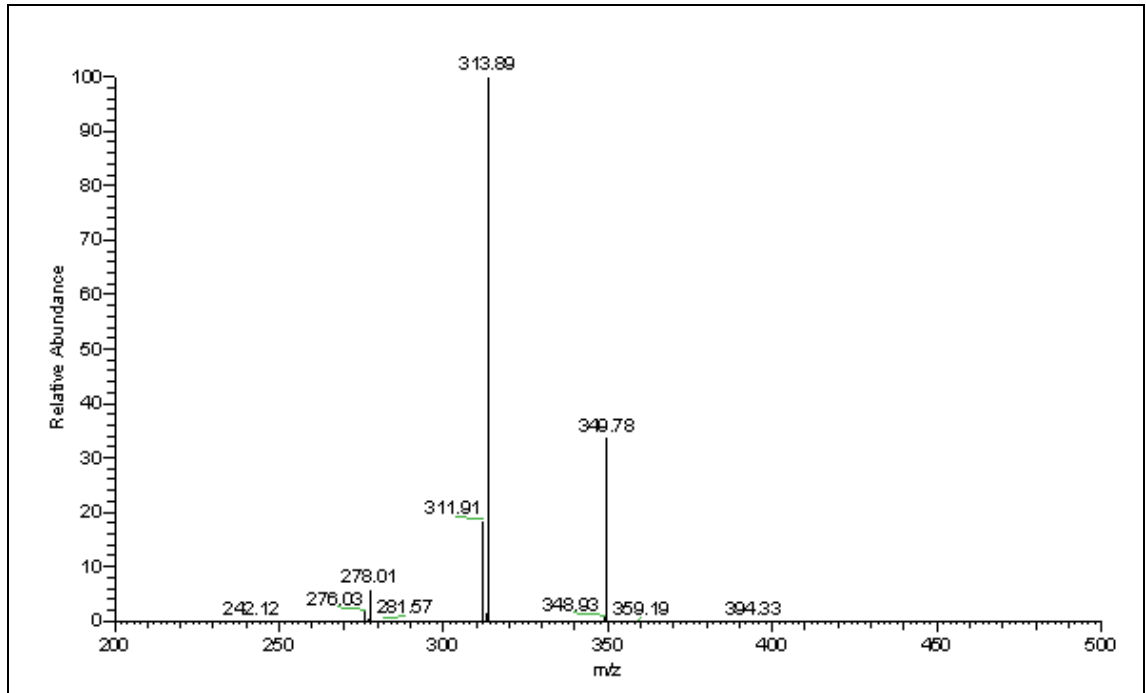
Şekil 3.3: **2** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

2 bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 34.37, H: % 1.73, S: % 9.17, N: % 4.01; Bulunan: C: % 34.57, H: % 1.93, S: % 10.28, N: % 3.94.

Kapalı formülü $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_5\text{N}$ ($M_A= 349.49$ g/mol) olan **2** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **2** bileşiğinin moleküler iyon piki m/z : 349.86 $[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak belirlendi. **2** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen m/z : 313.89 piki yapıdan bir klor atomu ayrıldıktan sonra kalan (M-Cl) iyonunu gösterdi (Şekil 3.4).



(a)

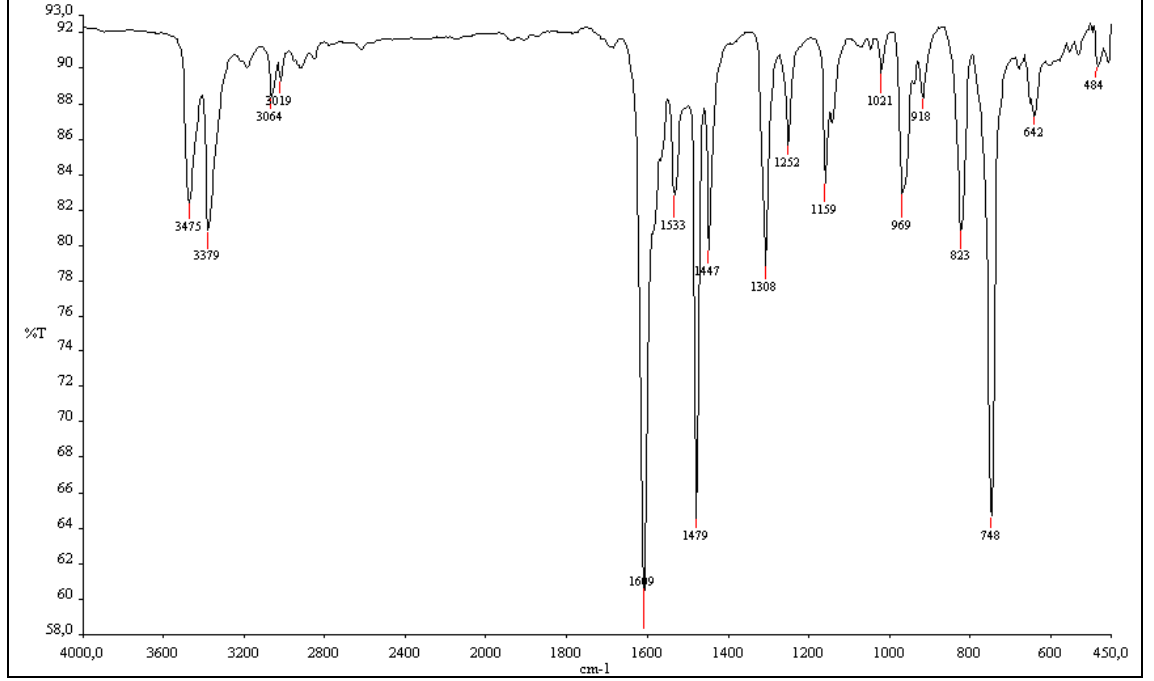


(b)

Şekil 3.4: 2 bileşinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) Spektrumları

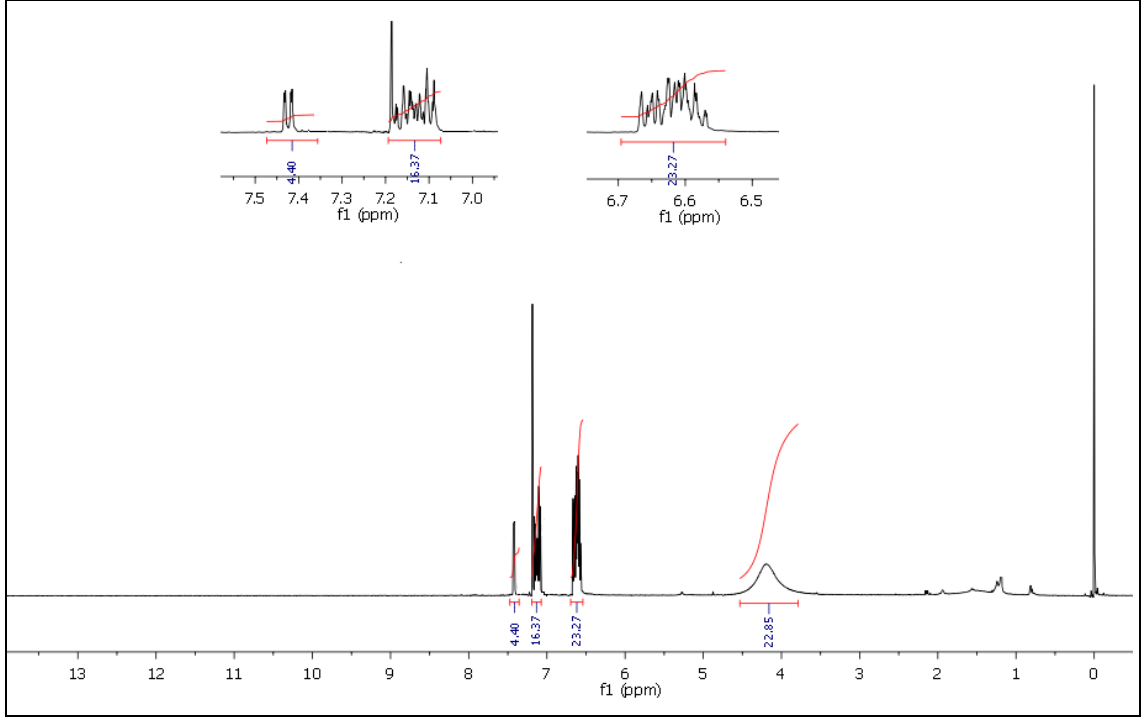
3 bileşinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3064, 3019 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak çıkmıştır. $\nu = 1609, 1533 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen biri kuvvetli biri zayıf bantlar yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir.

Aromatik yapıya bağlı $-NH_2$ bağına ait gerilme bantları ise $\nu = 3475, 3379 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: **3** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

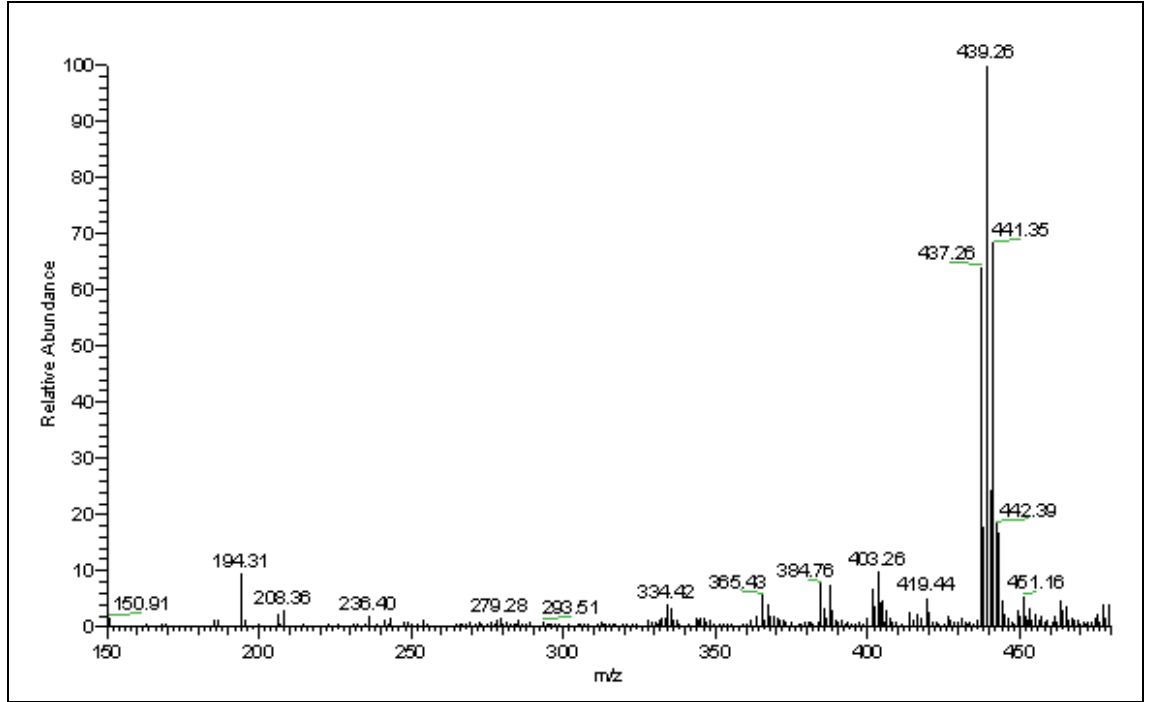
3 bileşiğinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta = 7.47$ - 7.36 ppm'de dubletin dubleti, $\delta = 7.20$ - 7.07 ppm ve $\delta = 6.70$ - 6.54 ppm'de birer multiplet şeklinde gözlenmiştir. Aromatik halkaya bağlı bulunan NH_2 - grubuna ait protonlar ise $\delta = 4.55$ - 3.80 ppm'de broad singlet olarak görülmüştür (Şekil 3.6).



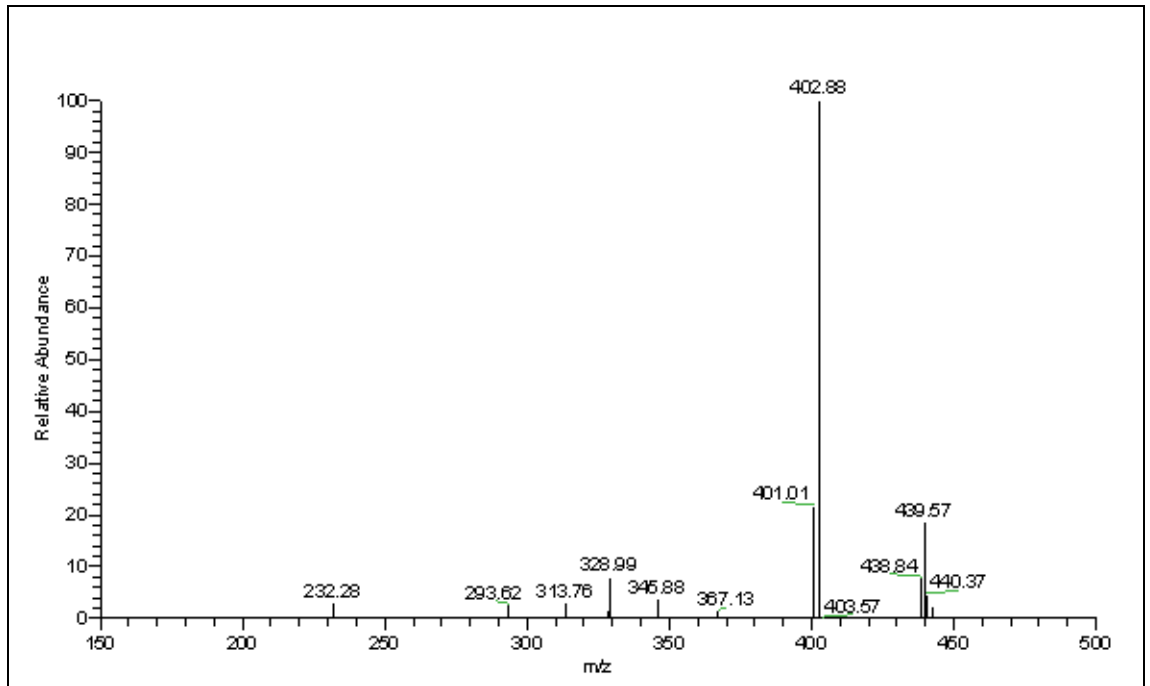
Şekil 3.6: **3** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

3 bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 43.85, H: % 2.76, S: % 14.63, N: % 6.39; Bulunan: C: % 43.99, H: % 2.61, S: % 12.88, N: % 6.18.

Kapalı formülü C₁₆H₁₂Cl₄N₂S₂ (M_A= 438.22 g/mol) olan **3** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **3** bileşiğinin moleküler iyon piki *m/z*: 439.26 [M+H]⁺ olarak belirlendi. **3** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Elde edilen *m/z*: 402.88 piki yapıdan bir klor atomu ayrıldıktan sonra kalan (M-Cl) iyonunu gösterdi (Şekil 3.7).



(a)

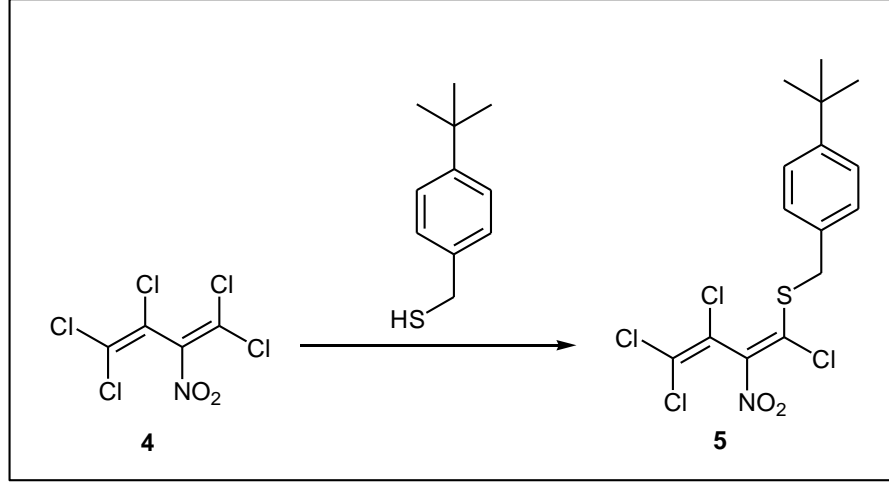


(b)

Şekil 3.7: **3** bileşiğinin +ESI modundaki MS (a) ve MS/MS (b) Spektrumları

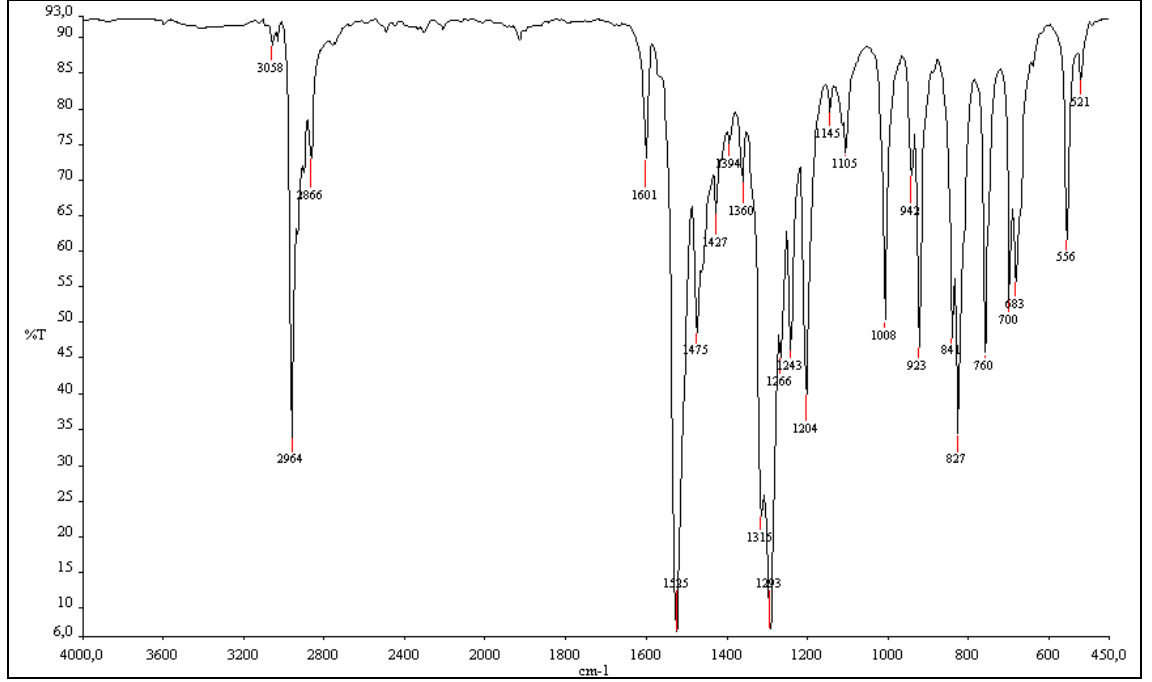
3.1.2. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (4) ile 4-(*t*-butil)benzilmerkaptan'ın Reaksiyonu

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (4) ile 4-(*t*-butil)benzilmerkaptan'ın oda sıcaklığındaki direkt reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (5) bileşiği elde edildi.



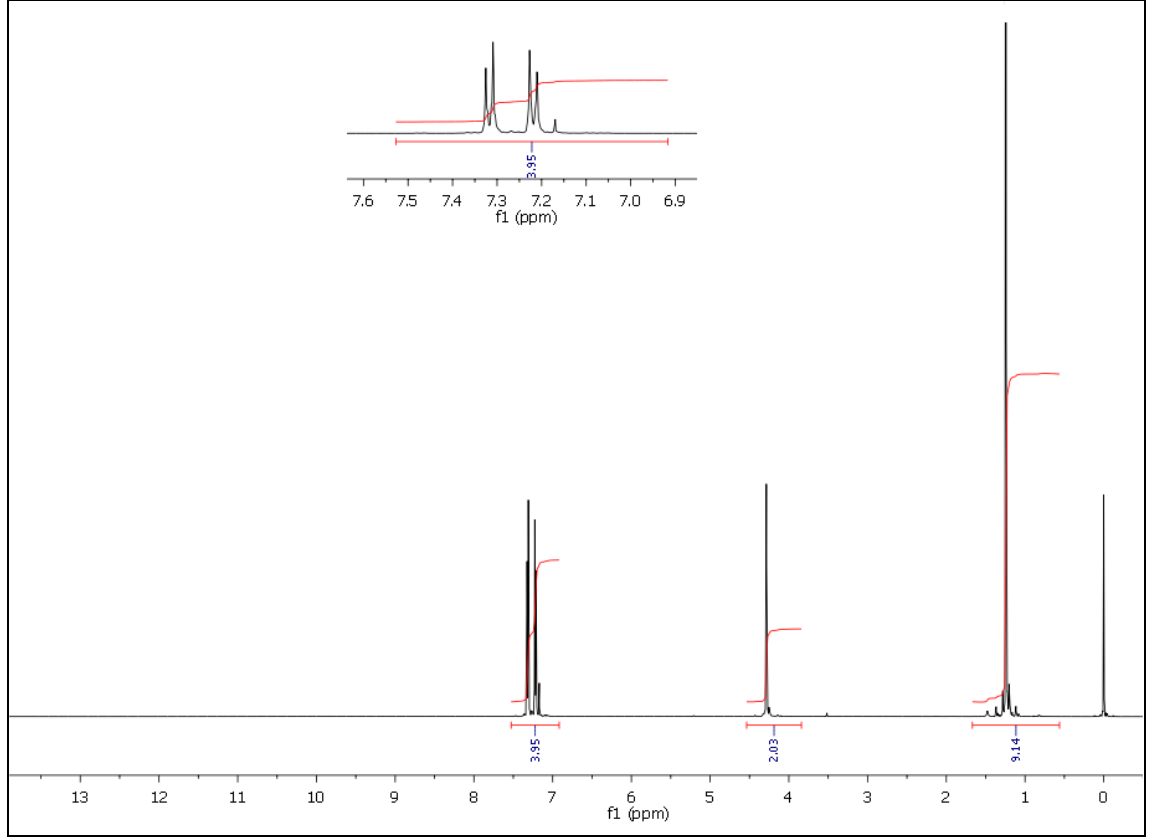
(3.2)

5 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3058 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak gözlenirken, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2964, 2866 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak gözlenmiştir. $\nu = 1601 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir. Yapıdaki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1293 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1525 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir (Şekil 3.8).



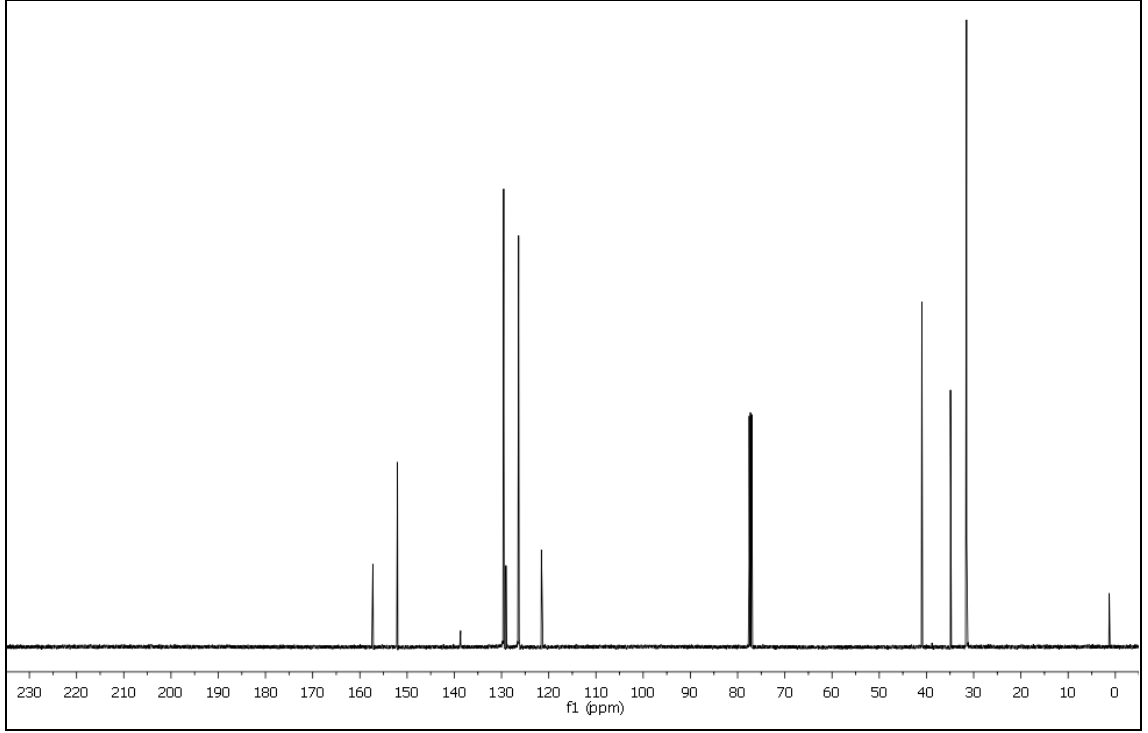
Şekil 3.8: **5** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

5 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta = 7.33$ - 7.31 ppm'de ve $\delta = 7.23$ - 7.21 ppm'de birer dublet vermiştir. S atomuna bağlı olan metilen protonları (S-CH_2) $\delta = 4.29$ ppm'de singlet göstermiştir. Aromatik halkaya *para*-konumdan bağlı bulunan (*t*-butil)- grubuna ait metil protonlarının ise $\delta = 1.24$ ppm'de singlet verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9: **5** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

5 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; aromatik halkaya ait C-H karbonları ve kuarterner karbonlar $\delta = 128.27, 125.11, 150.78$ ppm'de görülmektedir. Butadien yapısına ait kuarterner karbonlar ise $\delta = 120.29, 127.93, 137.40, 155.98$ ppm'de gözlenmektedir. (*t*-butil)- grubuna ait kuarterner karbon $\delta = 33.64$ ppm'de gözlenmektedir. S atomuna bağlı metilen karbonu (S-CH₂) $\delta = 39.70$ ppm'de gözlenirken, aromatik halkaya *para*- konumdan bağlı bulunan (*t*-butil)- grubuna ait metil karbonları $\delta = 30.23$ ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.10).

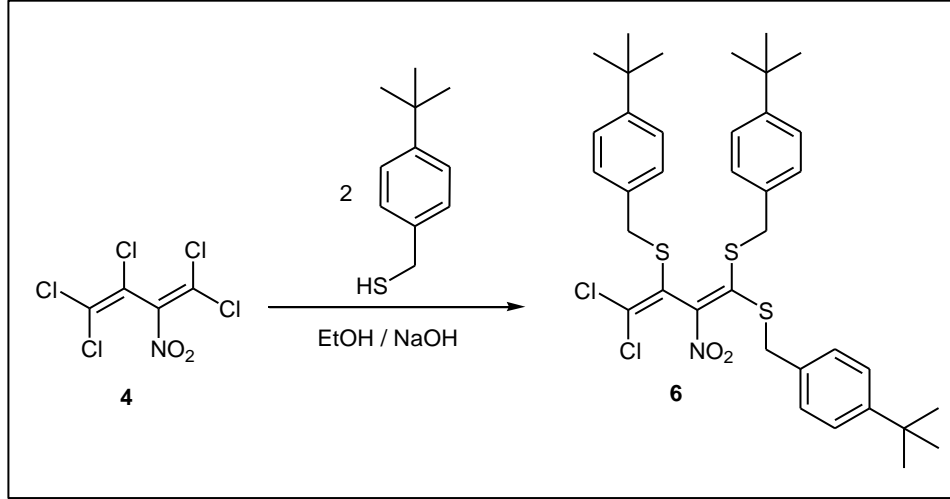


Şekil 3.10: **5** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

5 bileşiğinin elemental analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 43.40, H: % 3.64, S: % 7.72, N: % 3.37; Bulunan: C: % 43.77, H: % 3.69, S: % 7.03, N: % 3.0.

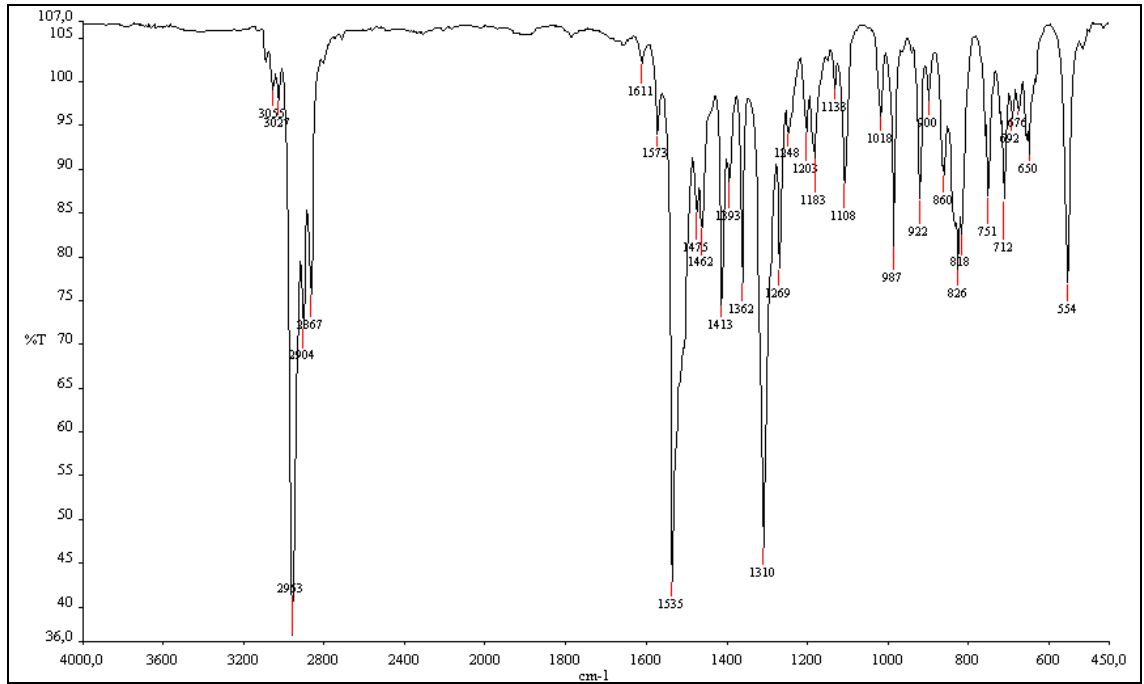
3.1.3. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (**4**) ile 4-(*t*-butil)benzilmerkaptan'ın Reaksiyonu

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (**4**) ile 4-(*t*-butil)benzilmerkaptan'ın Etanolde NaOH varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4,4-diklor-2-nitro-1,1,3-tris[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3-butadien (**6**) bileşiği elde edildi.

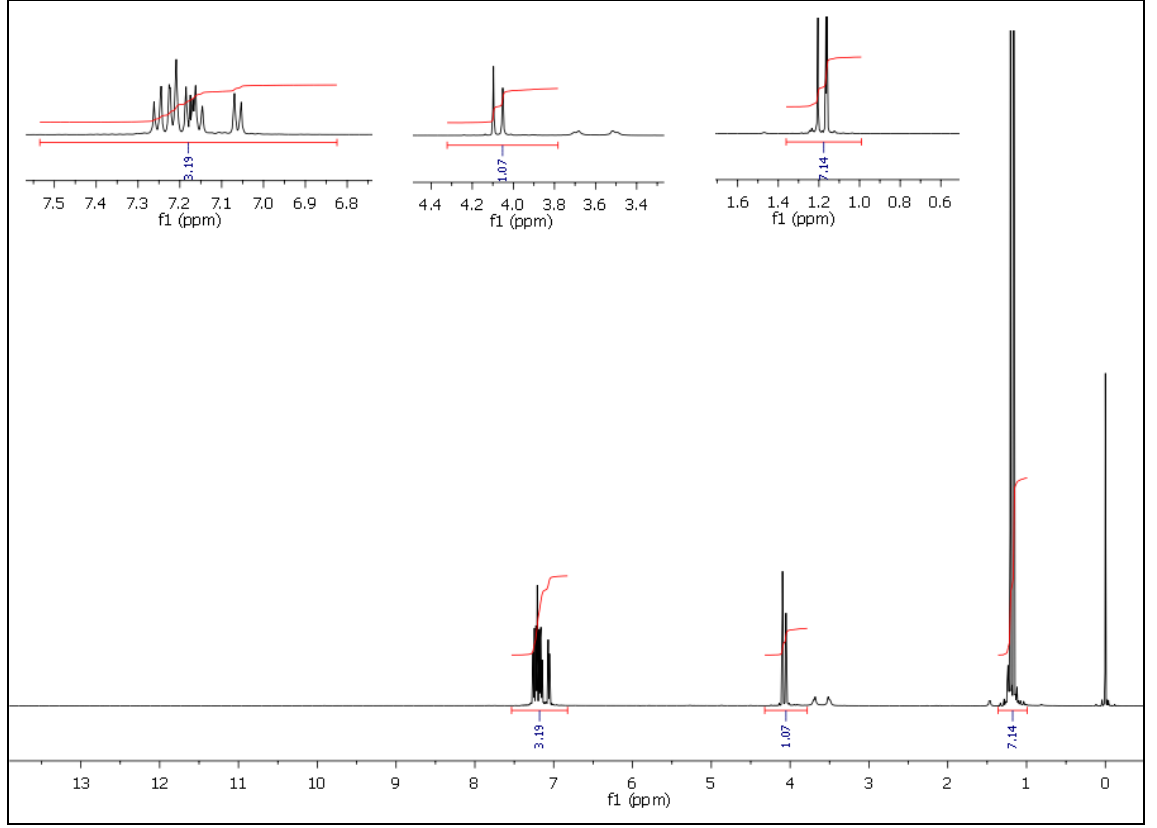


(3.3)

6 bileşinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3055, 3027 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak gözlenirken, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2963, 2904, 2867 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak gözlenmiştir. $\nu = 1611, 1573 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir. Yapıdaki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1310 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1535 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir (Şekil 3.11).

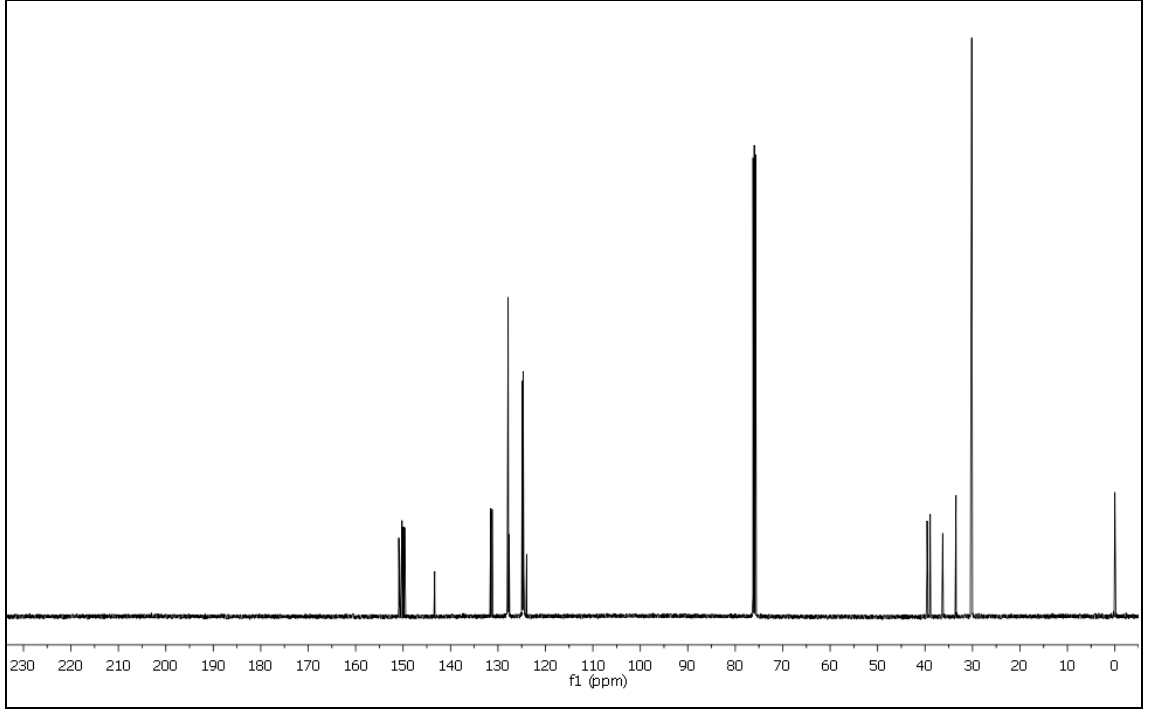
Şekil 3.11: **6** bileşinin IR spektrumu (KBr)

6 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta=7.26-7.05$ ppm'de multipler göstermiştir. S atomuna bağlı olan metilen protonları (S-CH_2) $\delta=4.09, 4.05$ ppm'de iki adet singlet göstermiştir. Aromatik halkaya *para*- konumdan bağlı bulunan (*t*-butil)- grubuna ait metil protonlarının $\delta=1.21, 1.16$ ppm'de iki adet singlet verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.12).



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

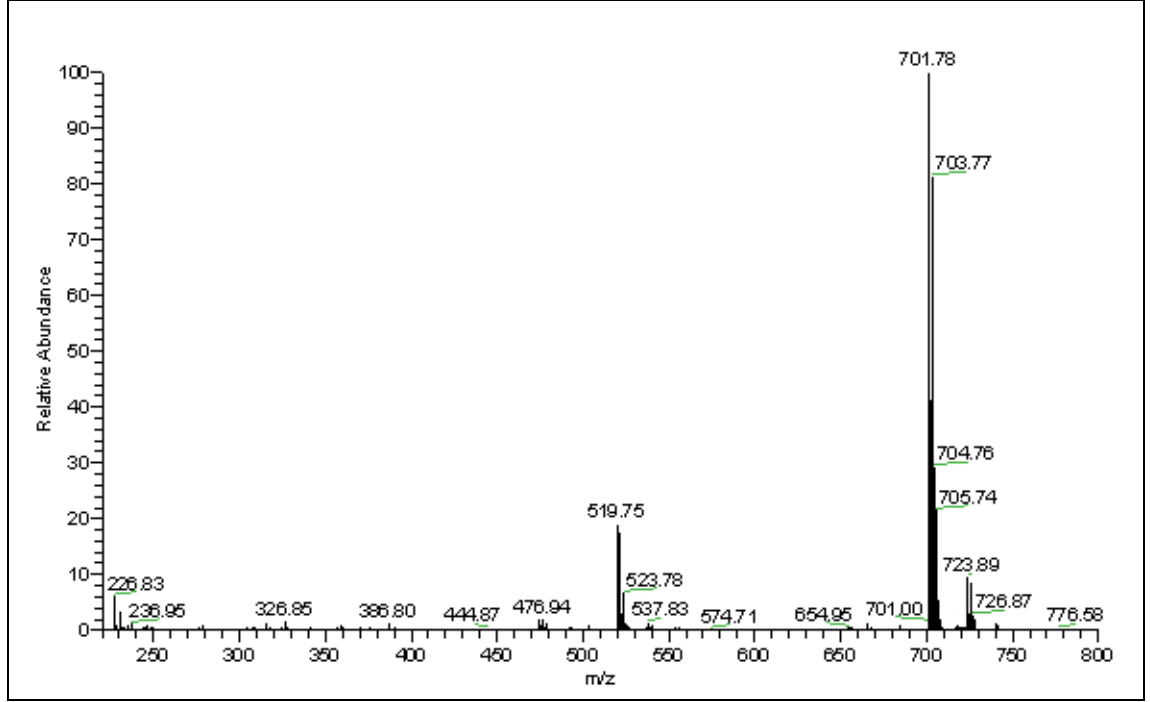
6 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait C-H karbonları ve kuarterner karbonlar $\delta=124.59, 124.71, 124.88, 127.87, 127.89, 127.97, 131.18, 131.39, 131.52, 149.70, 149.98, 150.24$ ppm'de görülmektedir. Butadien yapısına ait kuarterner karbonlar $\delta=123.98, 127.67, 143.36, 150.92$ ppm'de gözlenmektedir. S atomuna bağlı metilen karbonları (S-CH_2) $\delta=36.29, 38.91, 39.57$ ppm'de gözlenirken, aromatik halkaya *para*- konumdan bağlı bulunan (*t*-butil)- grubuna ait metil karbonları $\delta=30.17, 30.26$ ppm'de gözlenmiştir. (*t*-butil)- grubundaki kuarterner karbonlar ise $\delta=33.48, 33.50, 33.53$ ppm'de görülmüştür (Şekil 3.13).



Şekil 3.13: **6** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

6 bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 63.23, H: % 6.45, S: % 13.69, N: % 1.99; Bulunan: C: % 63.36, H: % 6.62, S: % 12.21, N: % 2.88.

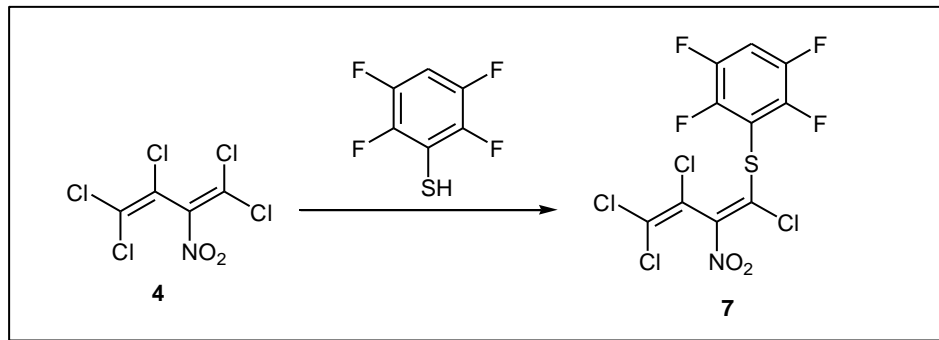
Kapalı formülü $\text{C}_{37}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}_3$ ($M_A = 702.86$ g/mol) olan **6** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **6** bileşiğinin moleküler iyon piki m/z : 701.78 $[\text{M}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.14).



Şekil 3.14: 6 bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu

3.1.4. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (4) ile 2,3,5,6-tetraflorotiyofenol'ün Reaksiyonu

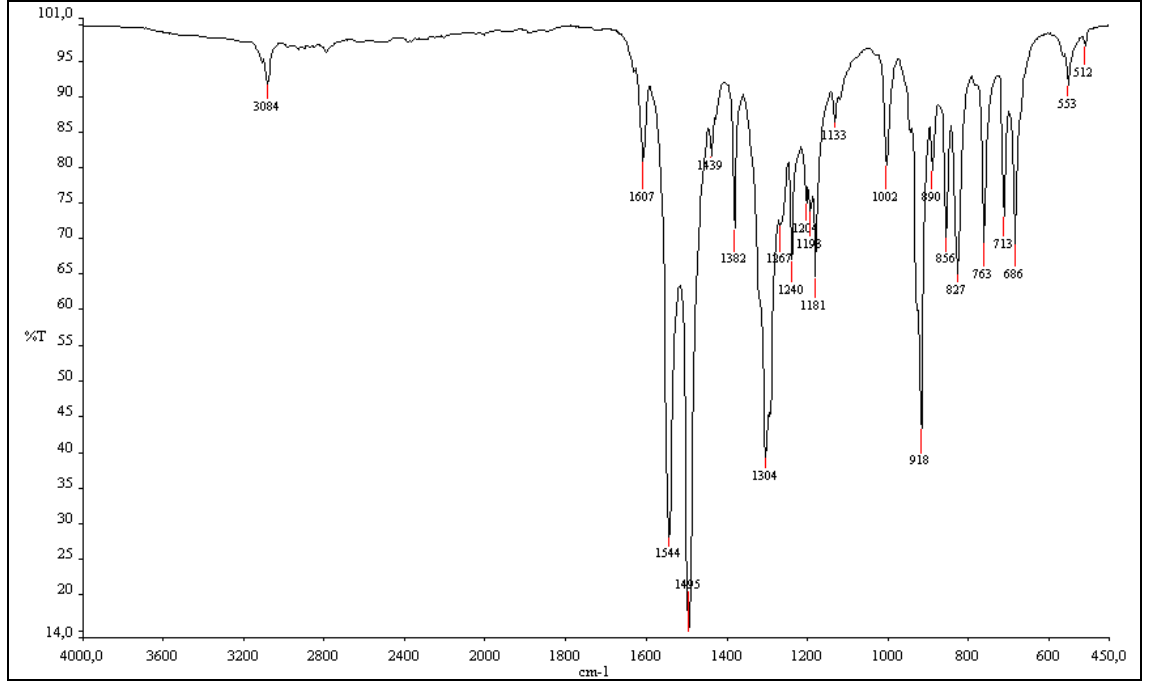
2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (4) ile 2,3,5,6-tetraflorotiyofenol'ün oda sıcaklığındaki direkt reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (7) bileşiği elde edildi.



(3.4)

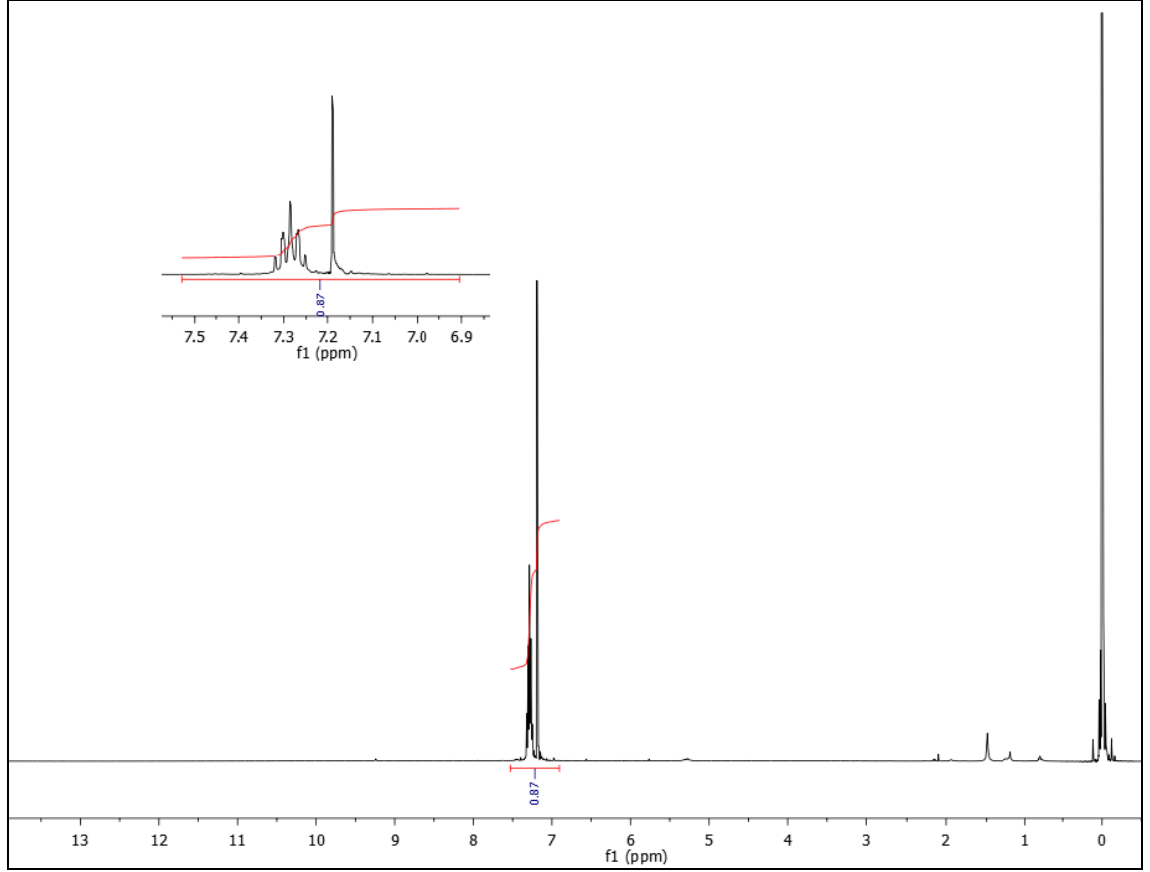
7 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağına ait gerilme bandı $\nu = 3084 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. $\nu = 1607 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir. Yapıdaki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi

$\nu = 1304 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1544 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir (Şekil 3.15).



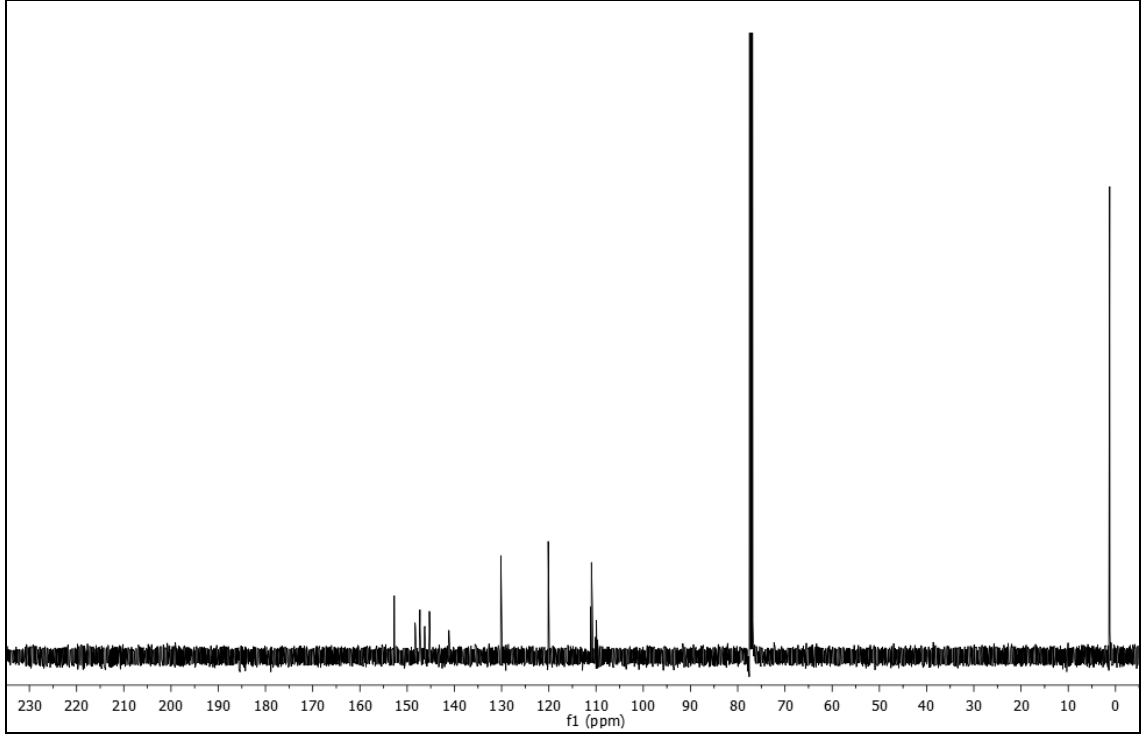
Şekil 3.15: 7 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

7 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojen $\delta = 7.33$ - 7.23 ppm 'de multiplet vermiştir (Şekil 3.16).



Şekil 3.16: **7** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

7 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik yapıya ait karbonlardan $-\text{CH}$ grubu karbonu ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) $\delta= 109.72\text{-}110.10$ ppm'de multipler olarak gözlenirken, kuvarterner karbonlardan ($\text{S-C}_{\text{arom.}}$) karbonu $\delta= 110.67\text{-}111.20$ ppm'de triplet olarak gözlenmiştir. ($\text{F-C}_{\text{arom.}}$) karbonları ise $\delta= 148.11\text{-}148.40$ ppm, $\delta= 147.11\text{-}147.44$ ppm, $\delta= 146.16\text{-}146.40$ ppm ve $\delta= 145.12\text{-}145.42$ ppm'de birer multipler şeklinde gözlenmiştir. Butadien yapısına ait kuvarterner karbonlar da $\delta= 120.14, 130.18, 141.18, 152.75$ ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.17).

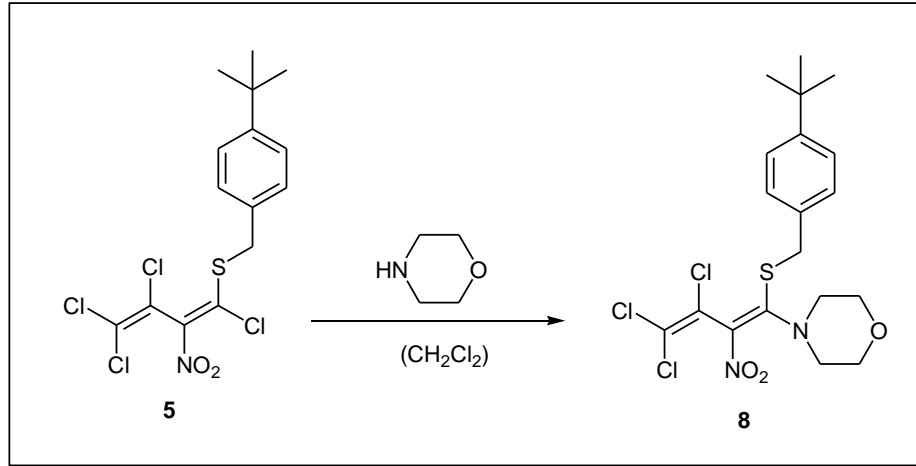


Şekil 3.17: 7 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

7 bileşiğinin elemental analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 28.80, H: % 0.24, S: % 7.69, N: % 3.36; Bulunan: C: % 29.49, H: % 0.56, S: % 7.83, N: % 2.95.

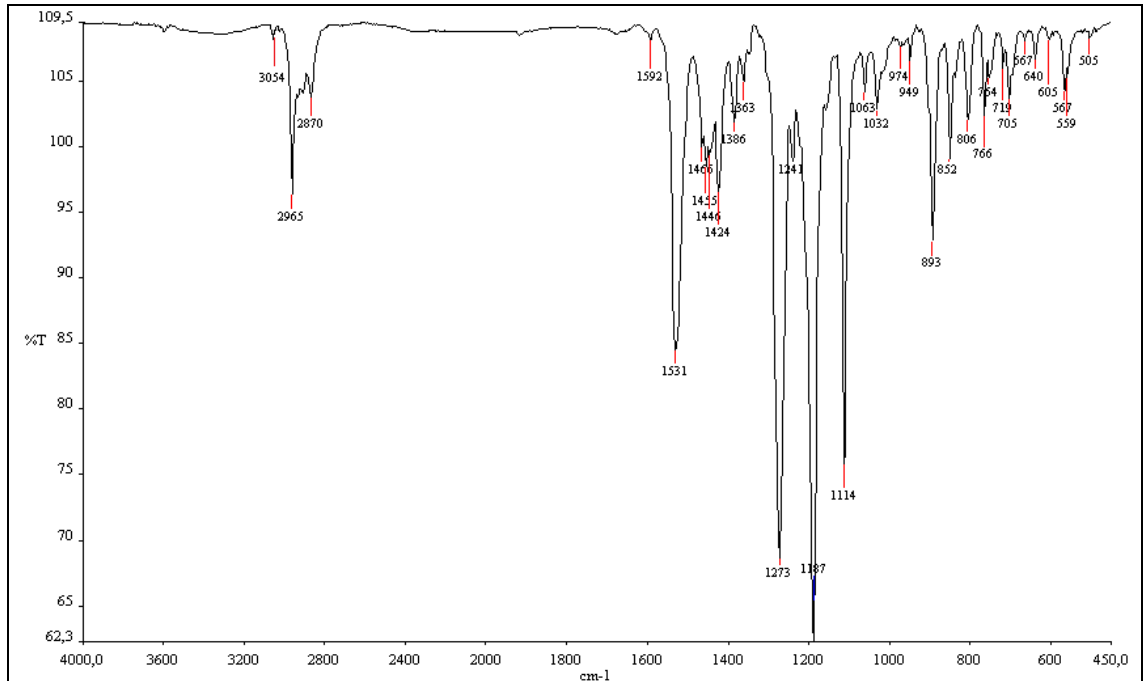
3.1.5. 2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (5) ile Morfolin'in Reaksiyonu

2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (5) bileşiği ile Morfolin'in oda sıcaklığında diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-morfolino-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (8) bileşiği elde edildi. Elde edilen 8 bileşiği bir N,S-disüstitüe bileşiğidir.



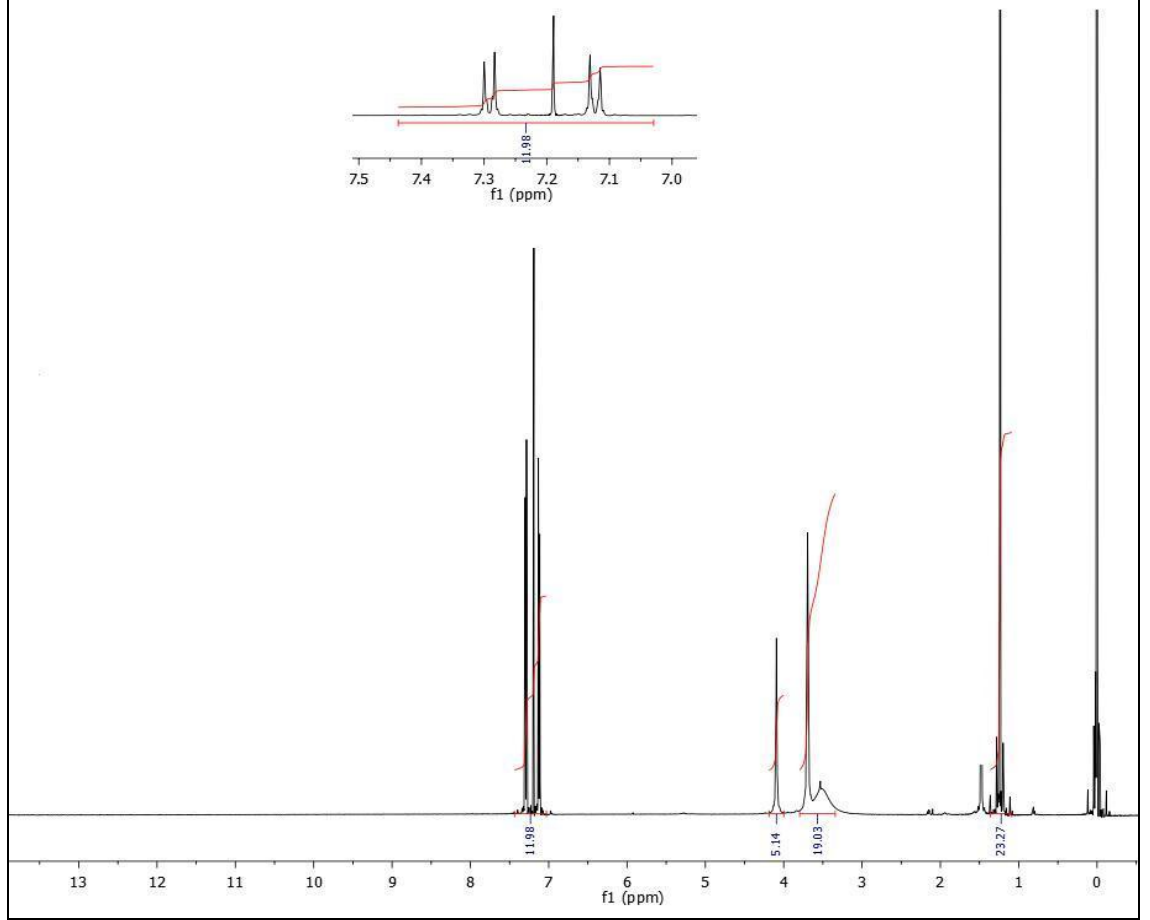
(3.5)

8 bileşğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3054 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak gözlenirken, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları ise $\nu = 2965, 2870 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bant yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir. Yapıdaki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1273 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1531 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir (Şekil 3.18).

Şekil 3.18: **8** bileşğinin IR spektrumu (KBr)

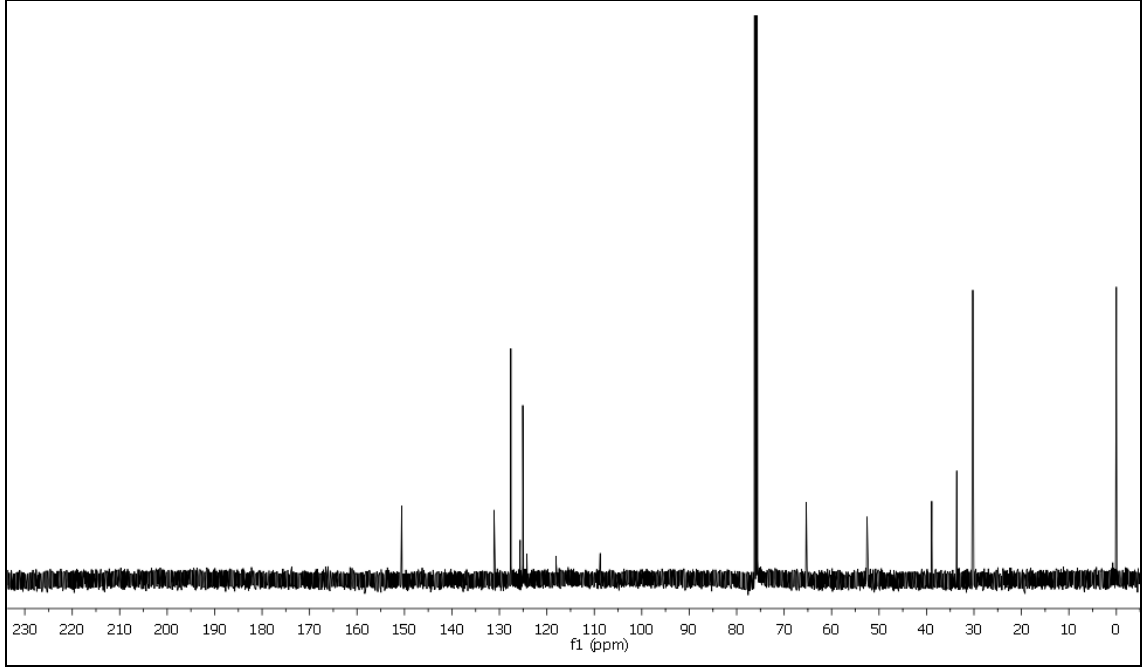
8 bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta = 7.30\text{-}7.28 \text{ ppm}$ 'de ve $\delta = 7.13\text{-}7.11 \text{ ppm}$ 'de birer dublet vermiştir. Morfolin halkasındaki

metilen protonları $\delta = 3.63-3.33$ ppm'de bir broad singlet ve $\delta = 3.69$ ppm'de bir singlet olarak gözlenmiştir. S atomuna bağlı olan metilen protonları ise (S-CH₂) $\delta = 4.10$ ppm'de singlet göstermiştir. Aromatik halkaya *para*- konumdan bağlı bulunan (*t*-butil)- grubuna ait metil protonlarının $\delta = 1.24$ ppm'de singlet verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.19).



Şekil 3.19: **8** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

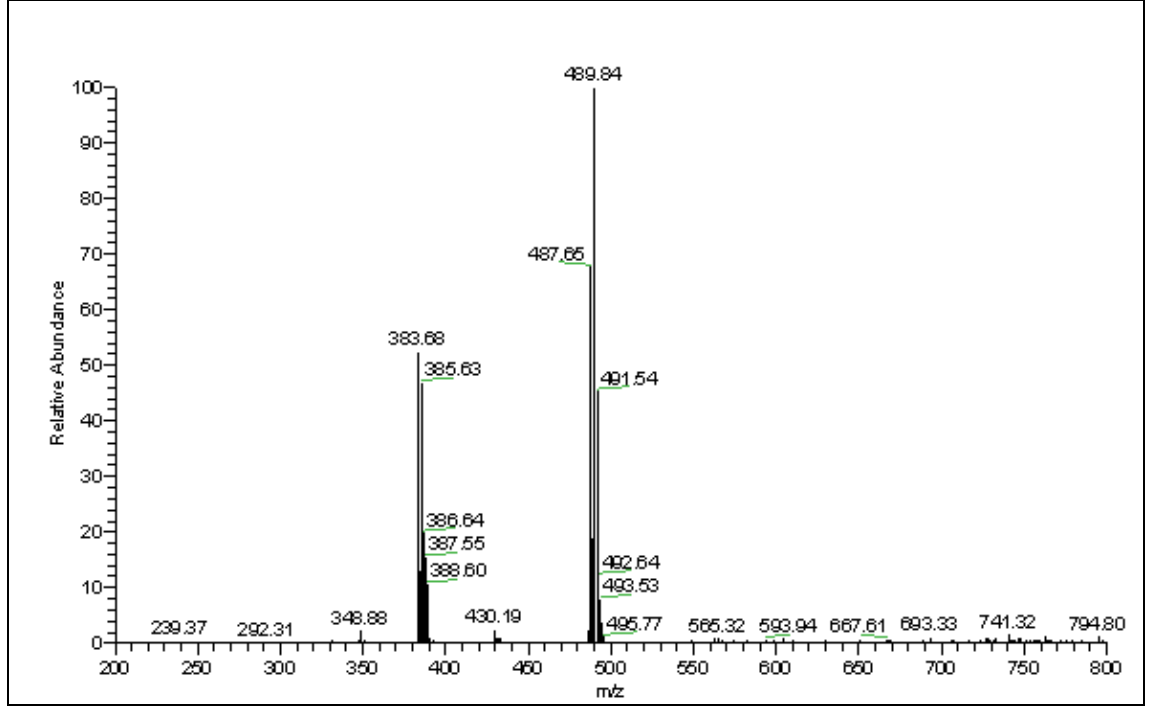
8 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; aromatik halkaya ait –CH grubu karbonları ve kuarterner karbonlar $\delta = 125.08, 125.64, 127.61, 131.15$ ppm'de görülmektedir. Butadien yapısına ait kuarterner karbonlar ise $\delta = 108.76, 118.08, 124.23, 150.60$ ppm'de gözlenmektedir. S atomuna bağlı metilen karbonu (S-CH₂) $\delta = 38.90$ ppm'de gözlenirken, aromatik halkaya *para*- konumdan bağlı bulunan (*t*-butil)- grubuna ait metil karbonları $\delta = 30.25$ ppm'de gözlenmiştir. (*t*-butil)- grubundaki kuarterner karbon ise $\delta = 33.64$ ppm'de görülmüştür. Morfolin halkasına ait metilen karbonları ise (N-CH₂ ve O-CH₂) $\delta = 52.55$ ve 65.35 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20: **8** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

8 bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 48.99, H: % 4.98, S: % 6.88, N: % 6.01; Bulunan: C: % 49.12, H: % 4.59, S: % 6.59, N: % 6.11.

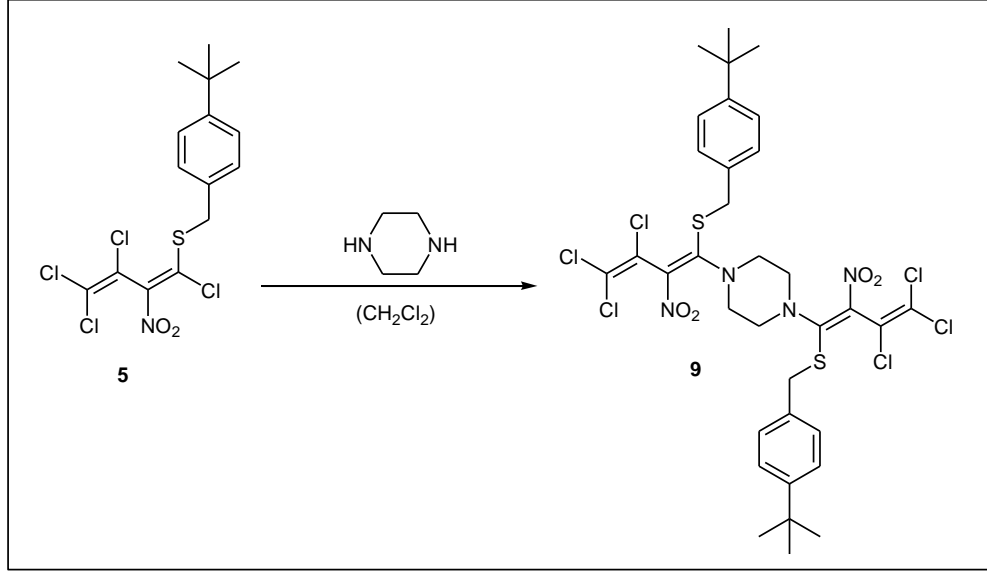
Kapalı formülü $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ ($M_A = 465.82$ g/mol) olan **8** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **8** bileşiğinin moleküler iyon piki m/z : 489.84 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi. Aynı MS spektrumundan elde edilen m/z : 383.68 piki yapıdan bir klor atomu ve 3 metil grubunun ayrılmasından kalan $(\text{M}-\text{Cl}-3\text{CH}_3)^+$ iyonunu göstermektedir (Şekil 3.21).



Şekil 3.21: **8** bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu

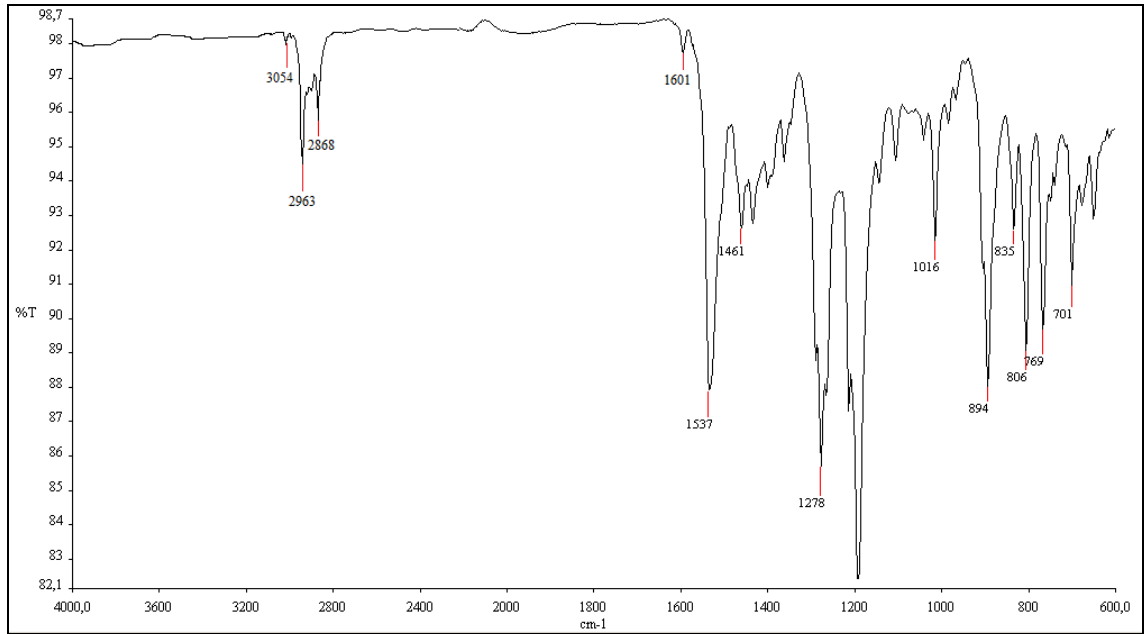
3.1.6. 2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) ile Piperazin'in Reaksiyonu

2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) bileşiği ile Piperazin'in oda sıcaklığında diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni N,N-bis[2-nitro-1-[4-(*t*-butil)-benziltiyo]-3,4,4-trikloro-1,3-butadienil]-piperazin(**9**) bileşiği elde edildi. Elde edilen **9** bileşiği bir N,S-disüstitüe bileşiğidir.

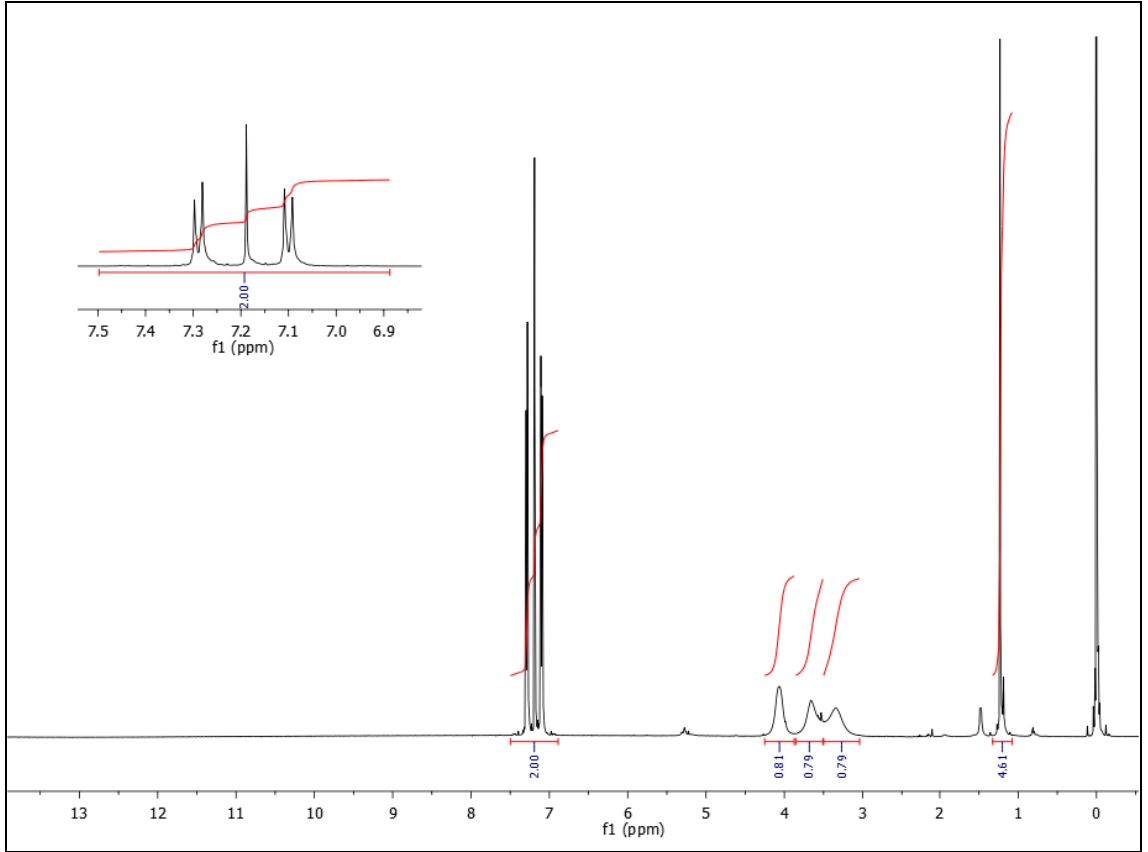


(3.6)

9 bileşğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3054 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak gözlenirken, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2963, 2868 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $\nu = 1601 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bant yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir. Yapıdaki NO₂ grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1278 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1537 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir (Şekil 3.22).

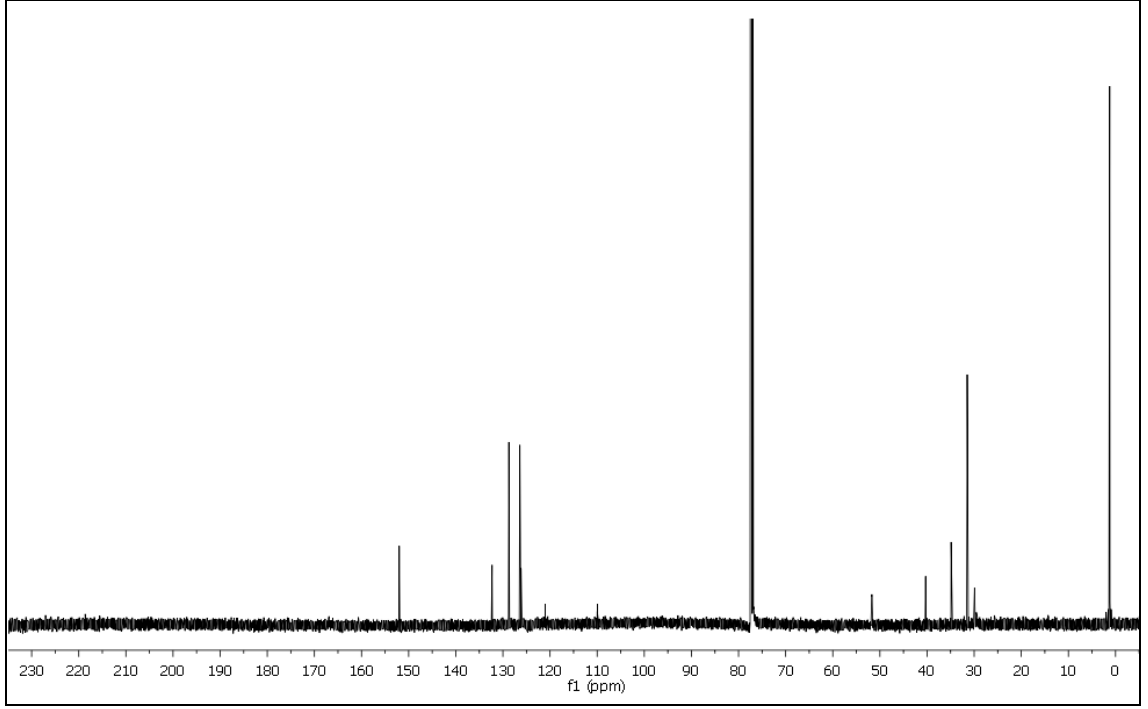
Şekil 3.22: **9** bileşğinin IR spektrumu (KBr)

9 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta = 7.29$ - 7.28 ppm ve $\delta = 7.11$ - 7.09 ppm'de birer dublet olarak gözlenmiştir. Piperazin halkasındaki metilen protonları (N-CH_2) $\delta = 3.85$ - 3.51 ppm ve $\delta = 3.50$ - 3.04 ppm'de birer broad singlet olarak gözlenmiştir. S atomuna bağlı olan metilen protonları ise (S-CH_2) $\delta = 4.25$ - 3.87 ppm'de bir broad singlet göstermiştir. Aromatik halkaya *para*-konumdan bağlı bulunan (*t*-butil)- grubuna ait metil protonlarının $\delta = 1.23$ ppm'de singlet verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.23).



Şekil 3.23: **9** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

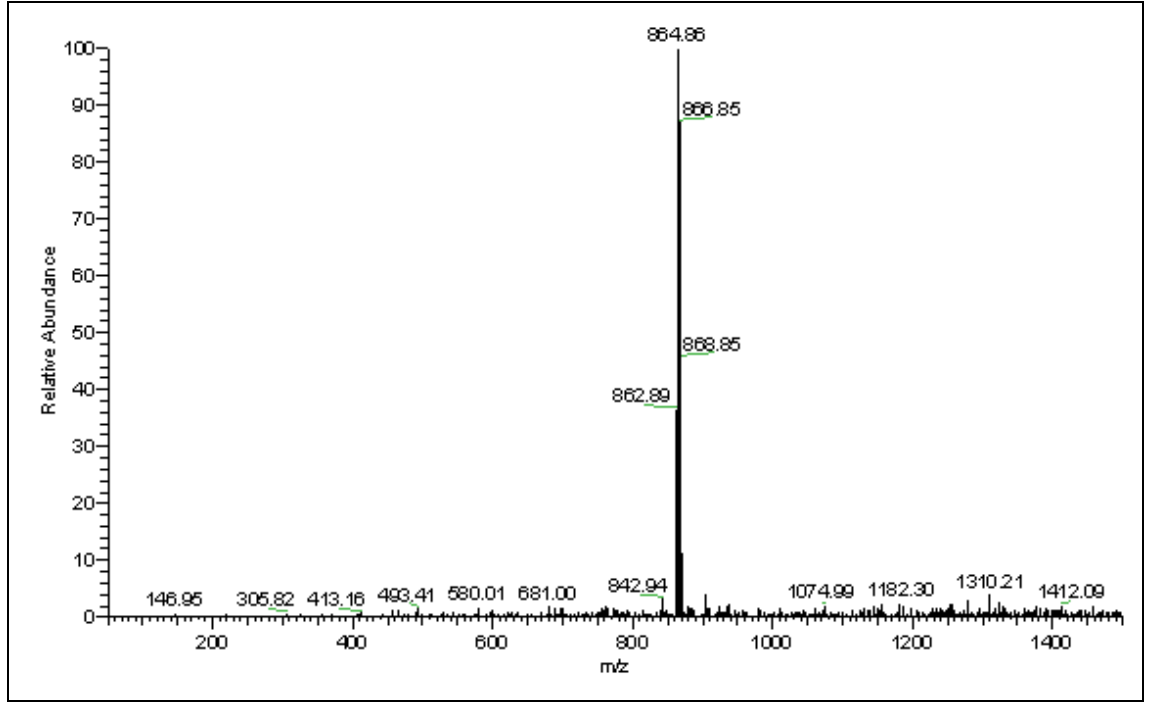
9 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait $-\text{CH}$ grubu karbonları ve kuarterner karbonlar $\delta = 126.42$, 128.75 , 132.31 ppm'de görülmektedir. Butadien yapısına ait kuarterner karbonlar ise $\delta = 109.98$, 121.37 , 126.17 , 152.02 ppm'de gözlenmektedir. S atomuna bağlı metilen karbonları (S-CH_2) $\delta = 40.30$ ppm'de gözlenirken, aromatik halkaya *para*-konumdan bağlı bulunan (*t*-butil)- grubuna ait metil karbonları $\delta = 31.48$, 29.92 ppm'de gözlenmiştir. (*t*-butil)- grubundaki kuarterner karbonlar $\delta = 34.89$ ppm'de görülmüştür. Piperazin halkasına ait metilen karbonları ise (N-CH_2) $\delta = 51.71$ ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.24).



Şekil 3.24: **9** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

9 bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 48.41, H: % 4.54, S: % 7.60, N: % 6.64; Bulunan: C: % 48.81, H: % 4.53, S: % 6.24, N: % 6.70.

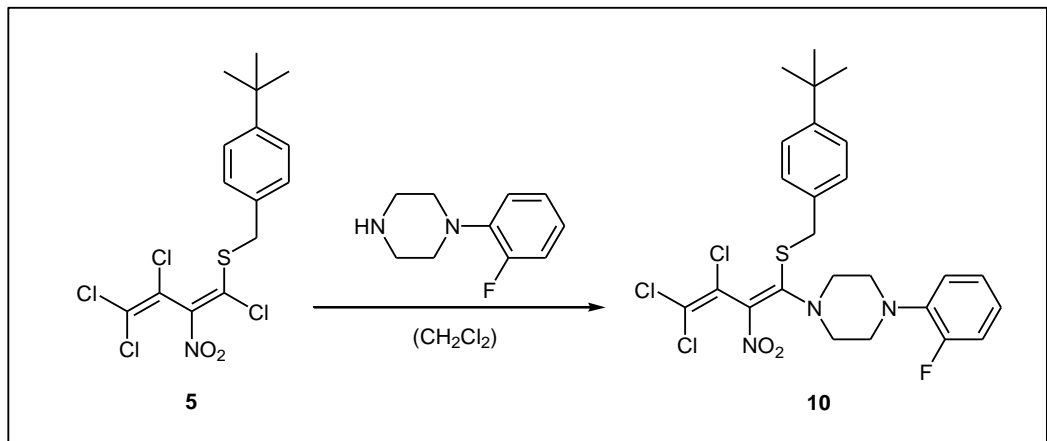
Kapalı formülü $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ ($M_A = 843.54$ g/mol) olan **9** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **9** bileşiğinin moleküler iyon piki m/z : 864.86 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.25).



Şekil 3.25: **9** bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu

3.1.7. 2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) ile 1-(2-florfenil)piperazin'in Reaksiyonu

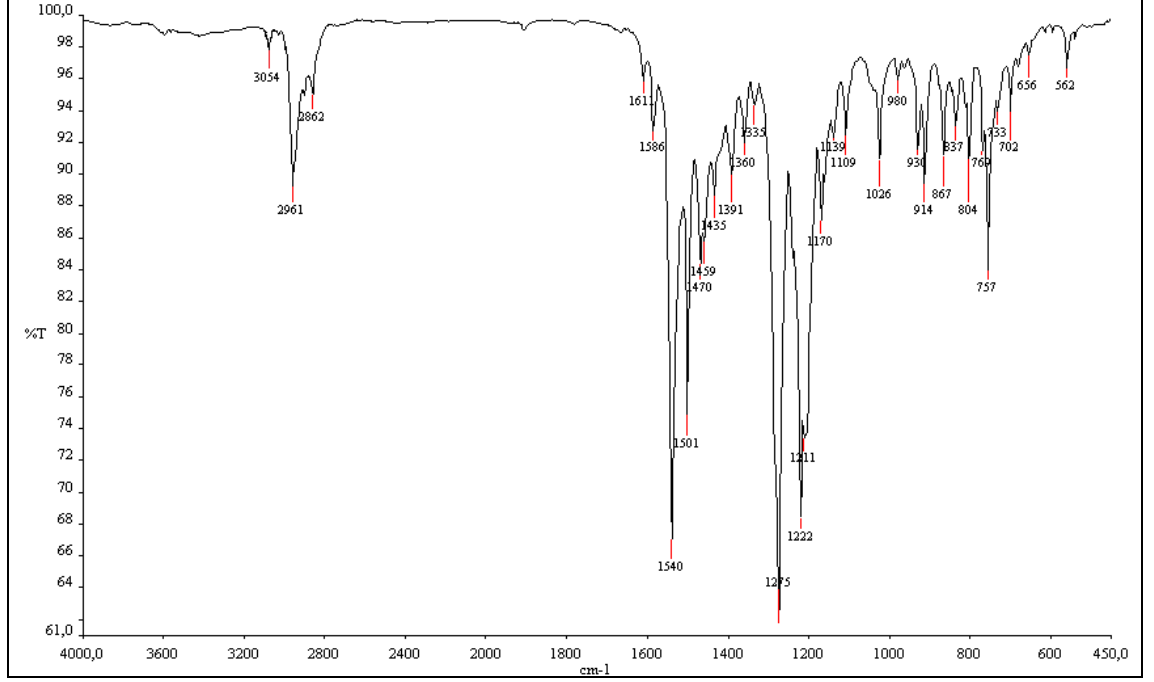
2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) bileşiği ile 1-(2-florfenil)piperazin'in oda sıcaklığında diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[(2-florfenil)piperazinil]-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**10**) bileşiği elde edildi. Elde edilen **10** bileşiği bir N,S-disüstitüe bileşiğidir.



(3.7)

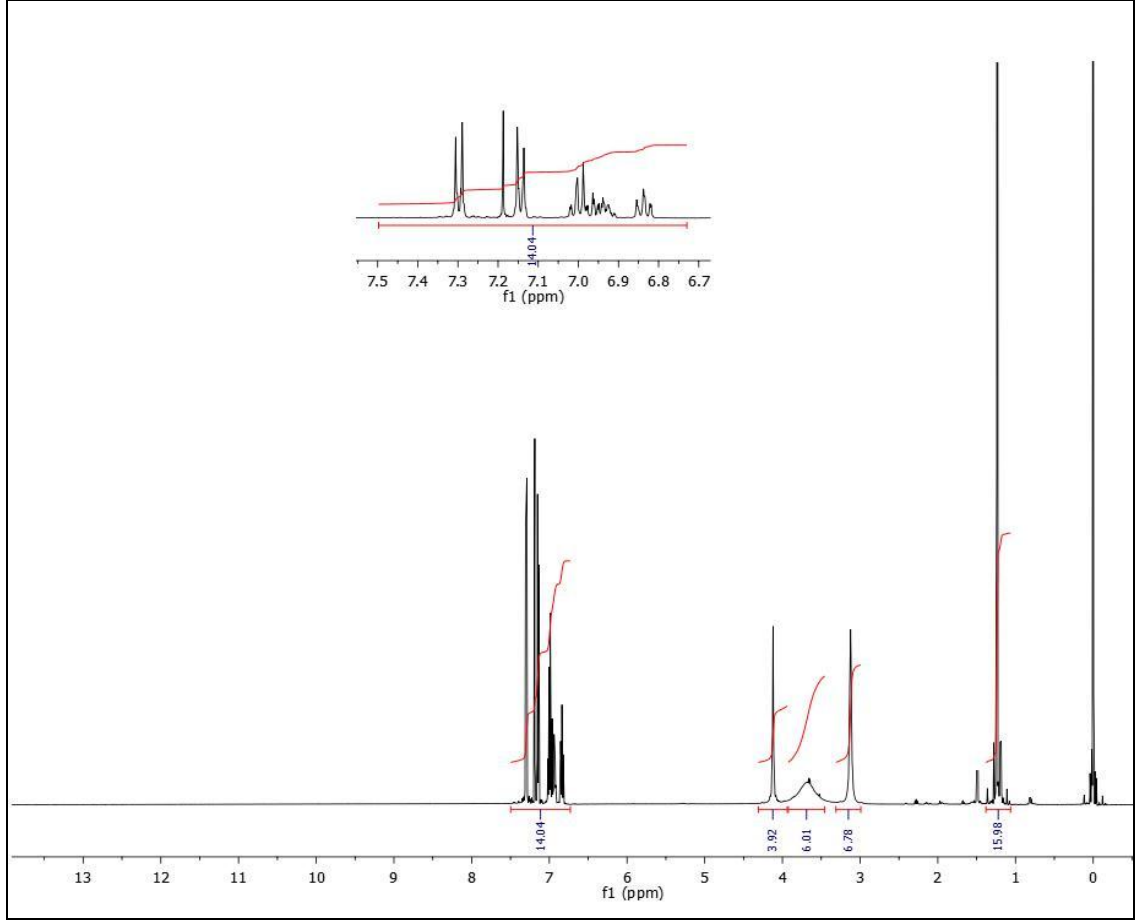
10 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3054 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak gözlenirken, alifatik C-H bağlarına ait gerilme

bantları $\nu = 2961, 2862 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak gözlenmiştir. $\nu = 1611, 1586 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir. Yapıdaki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1275 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1540 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir (Şekil 3.26).



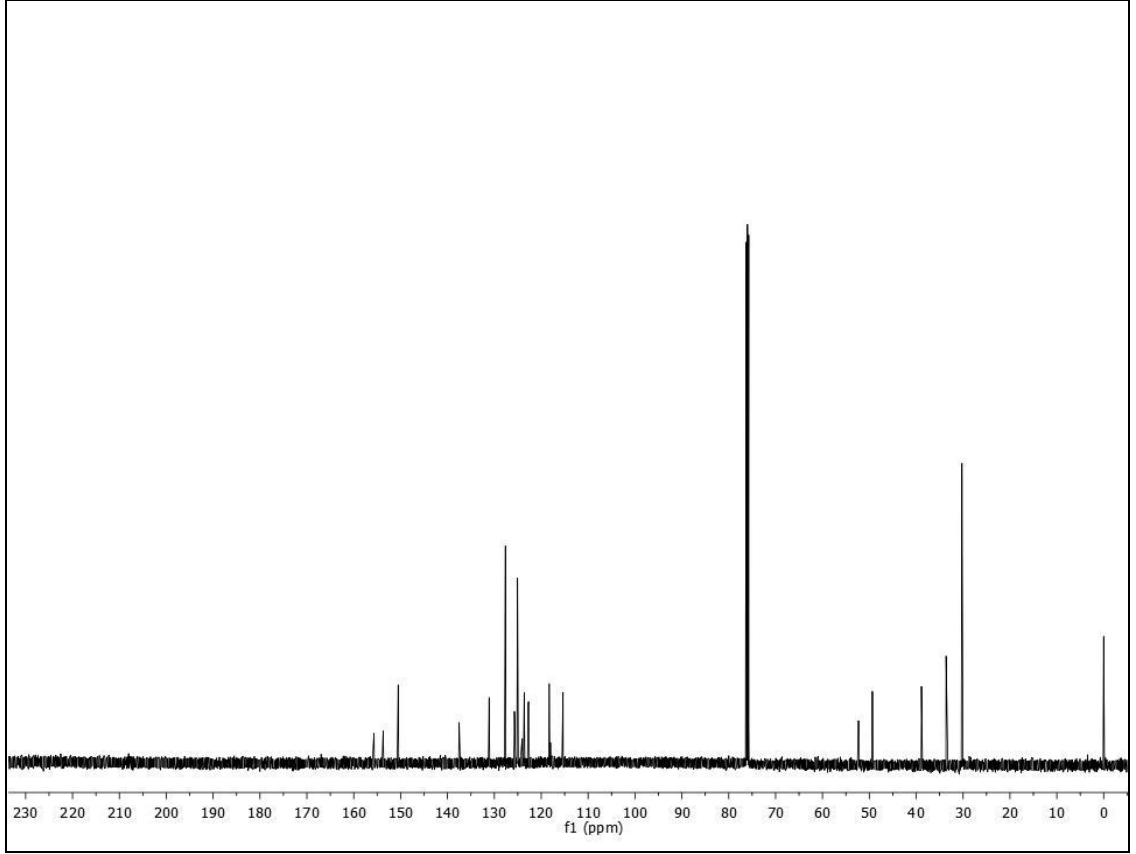
Şekil 3.26: **10** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

10 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta = 7.31-7.28 \text{ ppm}$ 'de ve $\delta = 7.15-7.13 \text{ ppm}$ 'de birer dublet, $\delta = 7.02-6.91 \text{ ppm}$ 'de bir multipler ve $\delta = 6.86-6.82 \text{ ppm}$ 'de bir triplet olarak gözlenmiştir. Piperazin halkasındaki metilen protonları (N-CH_2) $\delta = 3.12 \text{ ppm}$ 'de bir singlet ve $\delta = 3.92-3.45 \text{ ppm}$ 'de bir broad singlet olarak gözlenmiştir. S atomuna bağlı olan metilen protonları ise (S-CH_2) $\delta = 4.12 \text{ ppm}$ 'de singlet göstermiştir. Aromatik halkaya *para*- konumdan bağlı bulunan (*t*-butil)- grubuna ait metil protonlarının $\delta = 1.24 \text{ ppm}$ 'de singlet verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.27).



Şekil 3.27: **10** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu(CDCl_3)

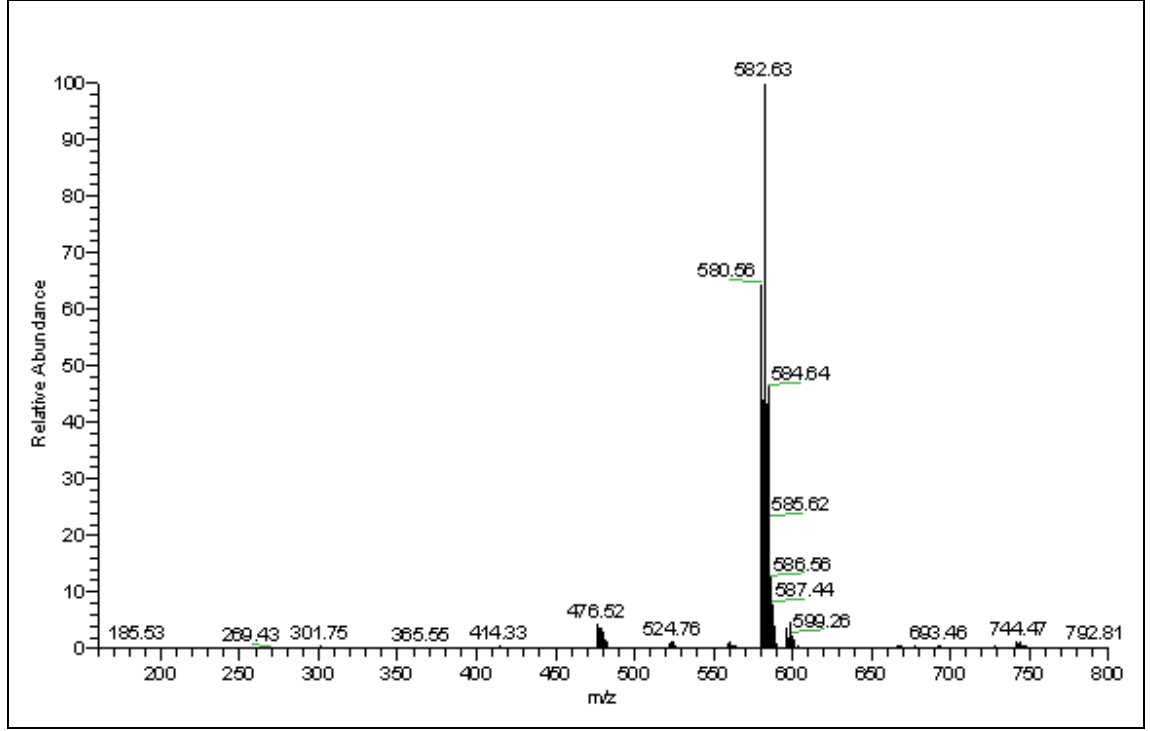
10 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait $-\text{CH}$ grubu karbonları ve kuarterner karbonlar $\delta= 118.28, 118.30, 122.72, 122.78, 123.61, 123.64, 125.07, 125.73, 127.65, 131.12, 137.46, 137.53, 153.73, 155.69$ ppm'de görülmektedir. Butadien yapısına ait kuarterner karbonlar ise $\delta= 115.36, 115.52, 124.07, 150.53$ ppm'de gözlenmektedir. S atomuna bağlı metilen karbonu (S-CH_2) $\delta= 38.88$ ppm'de gözlenirken, aromatik halkaya *para*- konumdan bağlı bulunan (*t*-butil)- grubuna ait metil karbonları $\delta= 30.24$ ppm'de gözlenmiştir. (*t*-butil)- grubundaki kuarterner karbon ise $\delta= 33.63$ ppm'de görülmüştür. Piperazin halkasına ait metilen karbonları (N-CH_2) $\delta= 49.35$ ve 52.32 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.28).



Şekil 3.28: **10** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

10 bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 53.72, H: % 4.87, S: %5.74, N: % 7.52; Bulunan: C: % 53.34, H: % 4.80, S: % 6.12, N: % 7.99.

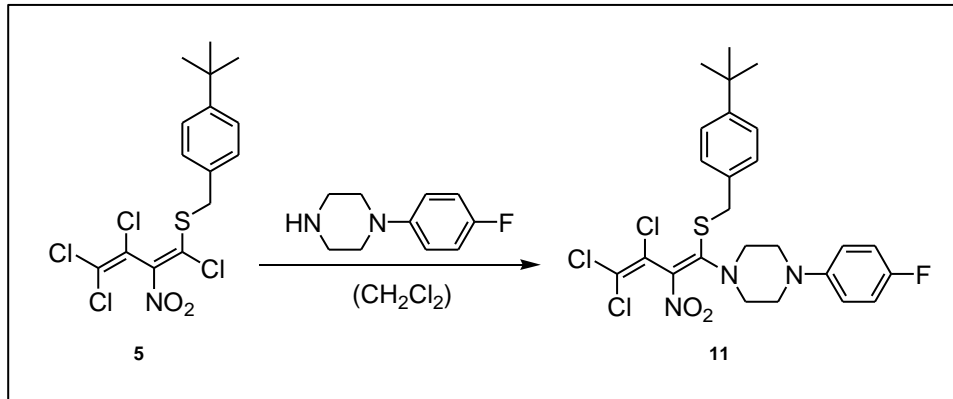
Kapalı formülü $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 558.92$ g/mol) olan **10** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **10** bileşiğinin moleküler iyon piki m/z : 582.63 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.29).



Şekil 3.29: **10** bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu

3.1.8. 2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) ile 1-(4-florfenil)piperazin'in Reaksiyonu

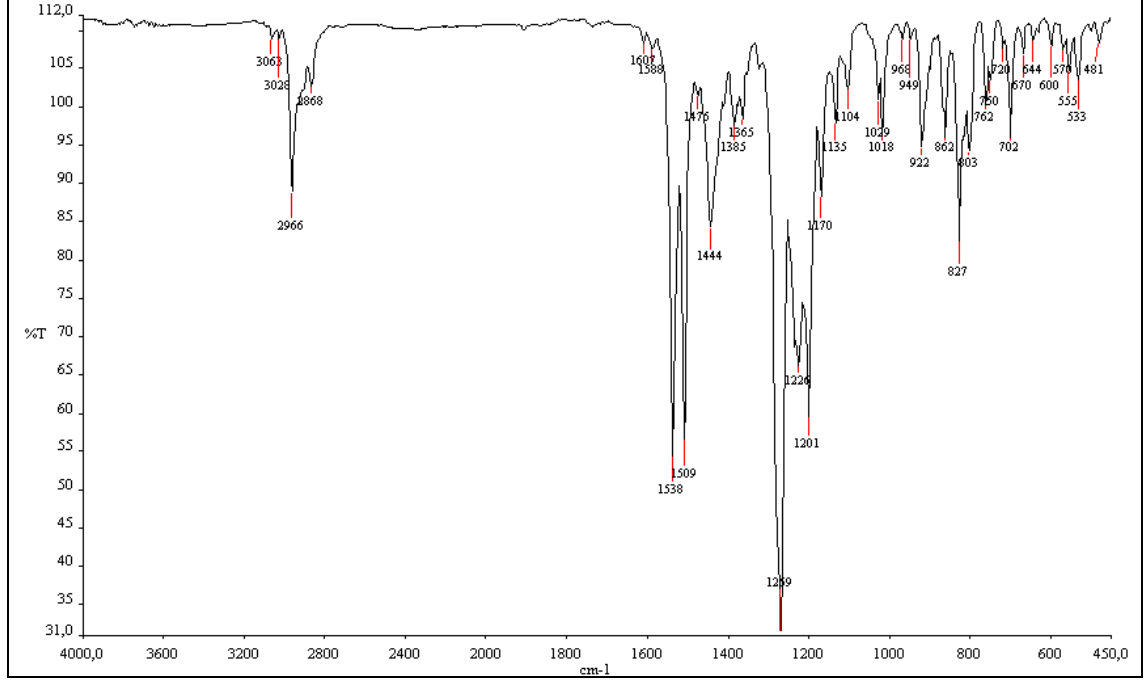
2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) bileşiği ile 1-(4-florfenil)piperazin'in oda sıcaklığında diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[(4-florfenil)piperazinil]-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**11**) bileşiği elde edildi. Elde edilen **11** bileşiği bir N,S-disübstitüe bileşiğidir.



(3.8)

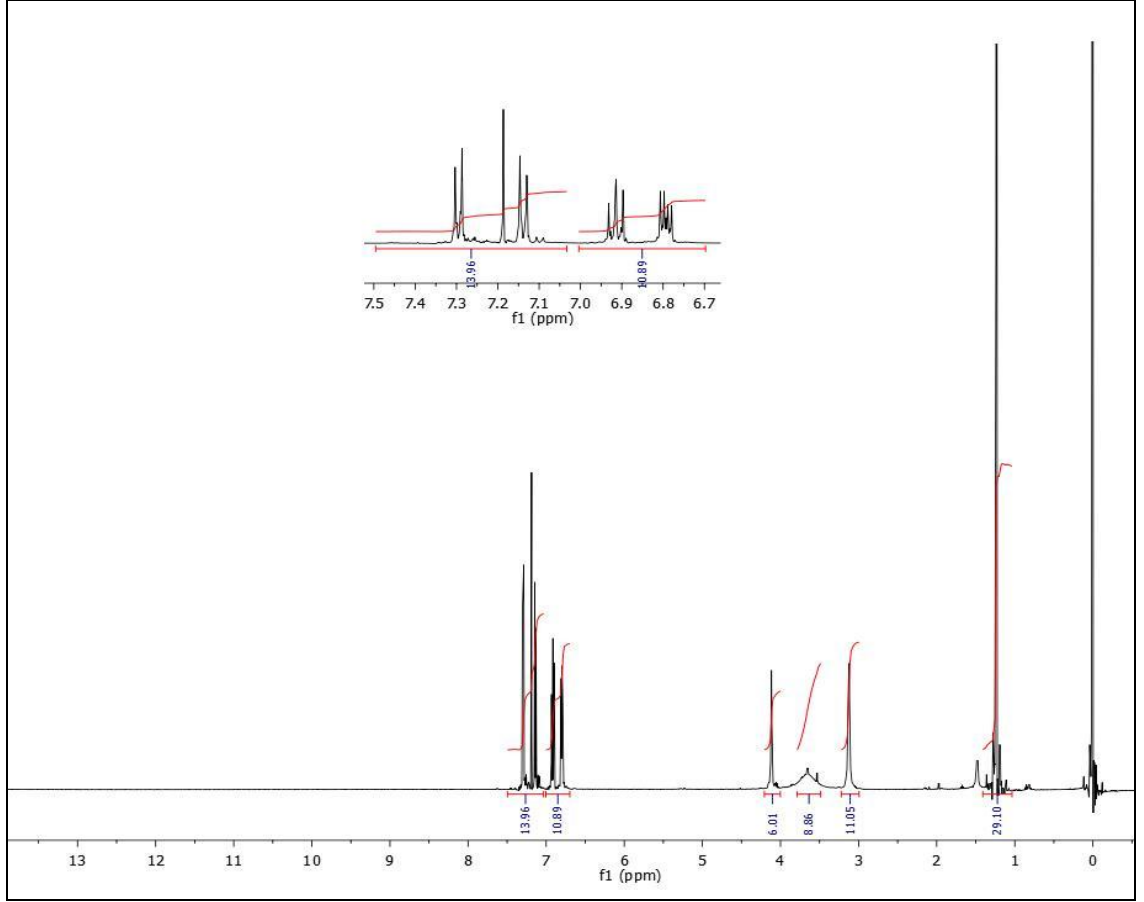
11 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3063, 3028 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak gözlenirken, alifatik C-H bağlarına ait

gerilme bantları $\nu = 2966, 2868 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak gözlenmiştir. $\nu = 1607, 1588 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir. Yapıdaki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1269 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1538 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir (Şekil 3.30).



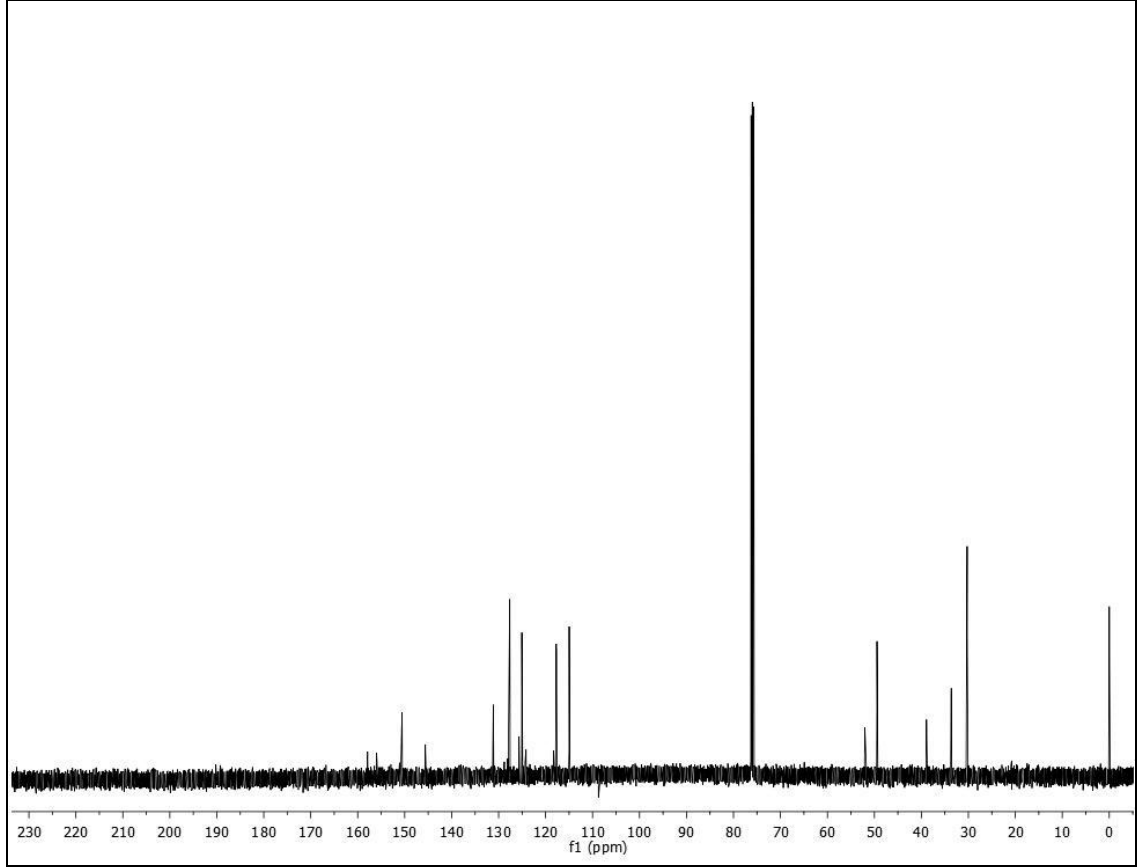
Şekil 3.30: **11** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

11 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta = 7.30\text{-}7.29 \text{ ppm}$ 'de ve $\delta = 7.15\text{-}7.13 \text{ ppm}$ 'de birer dublet, $\delta = 6.93\text{-}6.89 \text{ ppm}$ 'de bir triplet ve $\delta = 6.81\text{-}6.78 \text{ ppm}$ 'de bir multipler olarak gözlenmiştir. Piperazin halkasındaki metilen protonları (N-CH_2) $\delta = 3.12 \text{ ppm}$ 'de bir singlet ve $\delta = 3.79\text{-}3.48 \text{ ppm}$ 'de bir broad singlet olarak gözlenmiştir. S atomuna bağlı olan metilen protonları ise (S-CH_2) $\delta = 4.12 \text{ ppm}$ 'de singlet göstermiştir. Aromatik halkaya *para*- konumdan bağlı bulunan (*t*-butil)- grubuna ait metil protonlarının $\delta = 1.24 \text{ ppm}$ 'de singlet verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.31).



Şekil 3.31: **11** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

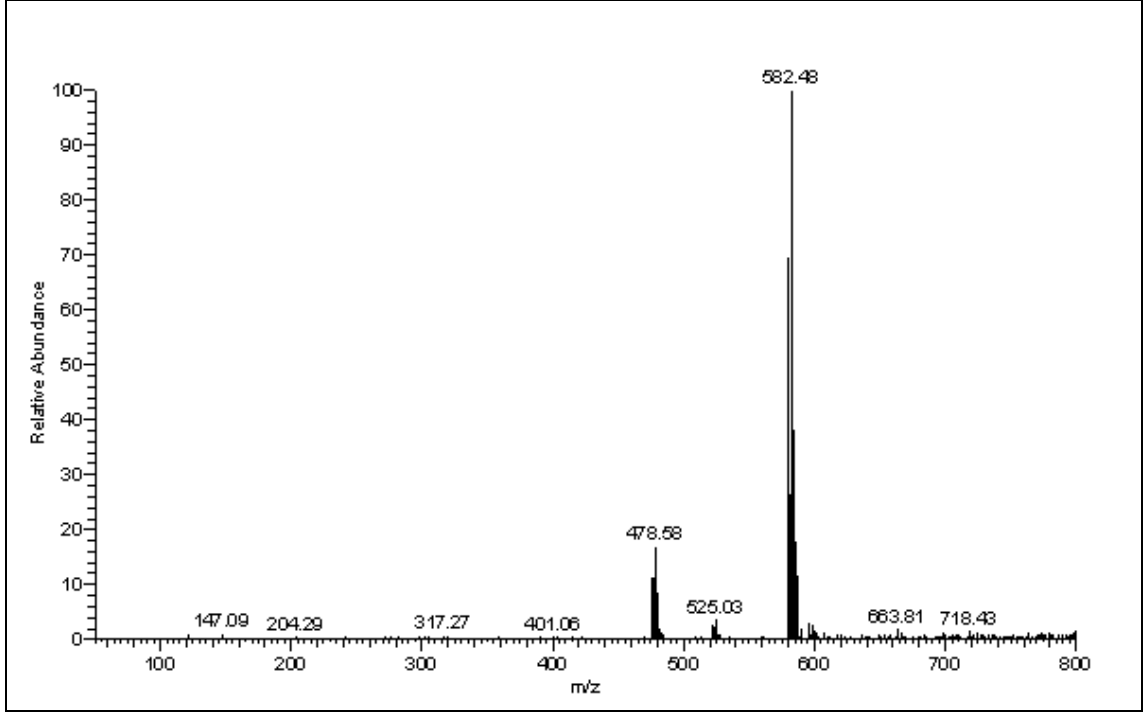
11 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait $-\text{CH}$ grubu karbonları ve kuarterner karbonlar $\delta= 114.81, 114.98, 117.69, 117.75, 118.30, 125.07, 125.67, 127.64, 131.14, 155.99, 157.92$ ppm'de görülmektedir. Butadien yapısına ait kuarterner karbonlar $\delta= 124.17, 128.08, 145.63, 150.57$ ppm'de gözlenmektedir. S atomuna bağlı metilen karbonu (S-CH_2) $\delta= 38.92$ ppm'de gözlenirken, aromatik halkaya *para*- konumdan bağlı bulunan (*t*-butil)- grubuna ait metil karbonları $\delta= 30.25$ ppm'de gözlenmiştir. (*t*-butil)- grubundaki kuarterner karbon ise $\delta= 33.64$ ppm'de görülmüştür. Piperazin halkasına ait metilen karbonları (N-CH_2) $\delta= 49.45$ ve 52.04 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.32).



Şekil 3.32: **11** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

11 bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 53.72, H: % 4.87, S: % 5.74, N: % 7.52; Bulunan: C: % 53.98, H: % 5.00, S: % 7.45, N: % 7.39.

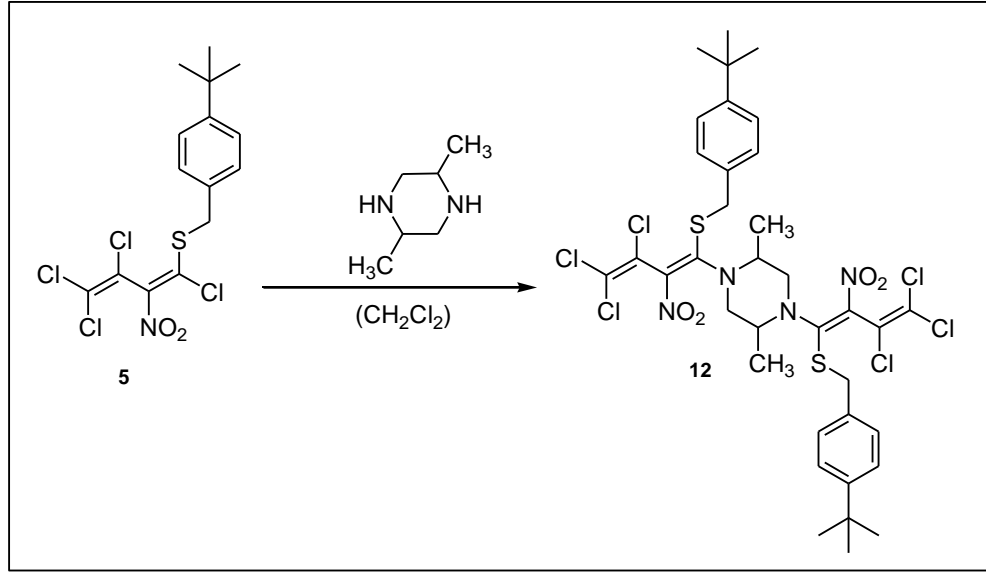
Kapalı formülü $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 558.92$ g/mol) olan **11** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **11** bileşiğinin moleküler iyon piki m/z : 582.48 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi. Aynı MS spektrumundan elde edilen m/z : 478.58 piki yapıdan bir klor atomu ve 3 metil grubunun ayrılmasından kalan $(\text{M}-\text{Cl}-3\text{CH}_3)^+$ iyonunu göstermektedir (Şekil 3.33).



Şekil 3.33: **11** bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu

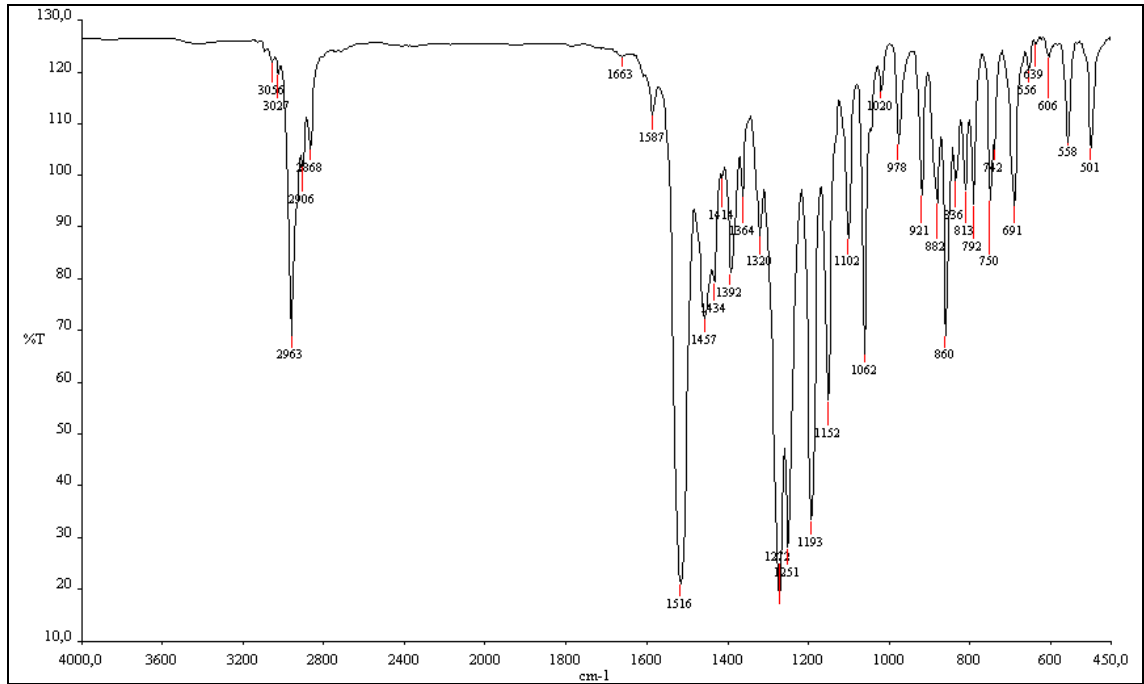
3.1.9. 2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) ile 2,5-dimetilpiperazin'in Reaksiyonu

2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) bileşiği ile 2,5-dimetilpiperazin'in oda sıcaklığında diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni N,N-bis[2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-trikloro-1,3-butadienil]-2,5-dimetilpiperazin (**12**) bileşiği elde edildi. Elde edilen **12** bileşiği bir N,S-disüstitüe bileşiğidir.

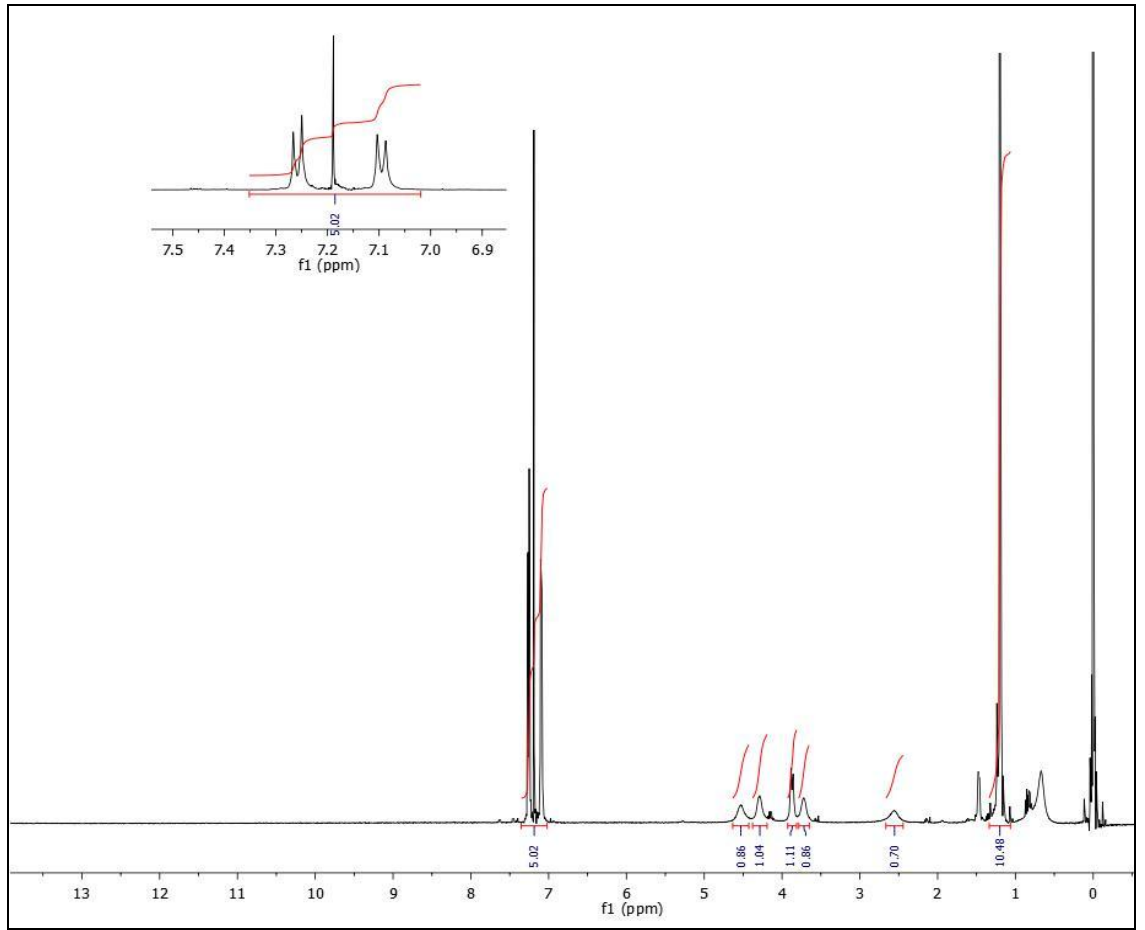


(3.9)

12 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3056, 3027 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak gözlenirken, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2963, 2906, 2868 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak gözlenmiştir. $\nu = 1663, 1587 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir. Yapıdaki NO₂ grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1272 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1516 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir (Şekil 3.34).

Şekil 3.34: **12** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

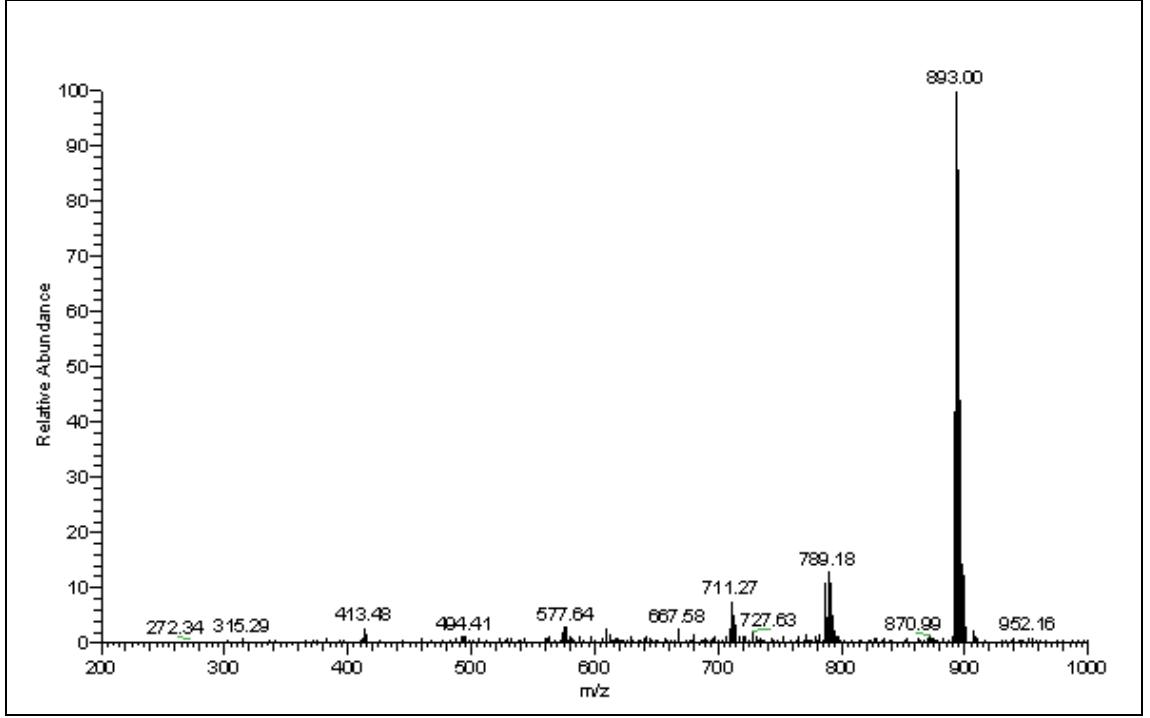
12 bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta=7.27-7.25$ ppm'de ve $\delta=7.10-7.09$ ppm'de birer dublet vermiştir. Piperazin halkasındaki metilen protonları (N-CH_2) $\delta=3.93-3.81$ ppm'de bir broad dublet ve $\delta=3.78-3.65$ ppm'de bir broad singlet, (N-CH) protonları ise $\delta=2.67-2.44$ ppm'de bir broad singlet olarak gözlenmiştir. S atomuna bağılı olan metilen protonları ise (S-CH_2) $\delta=4.63-4.43$ ppm'de bir broad singlet ve $\delta=4.38-4.19$ ppm'de bir broad singlet göstermiştir. Yapıdaki tüm metil (CH_3) protonlarının $\delta=1.20$ ppm'de singlet verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.35).



Şekil 3.35: **12** bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

12 bileşğinin elementel analiz sonucu beklendiğı gibidir. Hesaplanan: C: % 49.61, H: % 4.86, S: % 7.36, N: % 6.43; Bulunan: C: % 49.93, H: % 4.53, S: % 7.33, N: % 6.29.

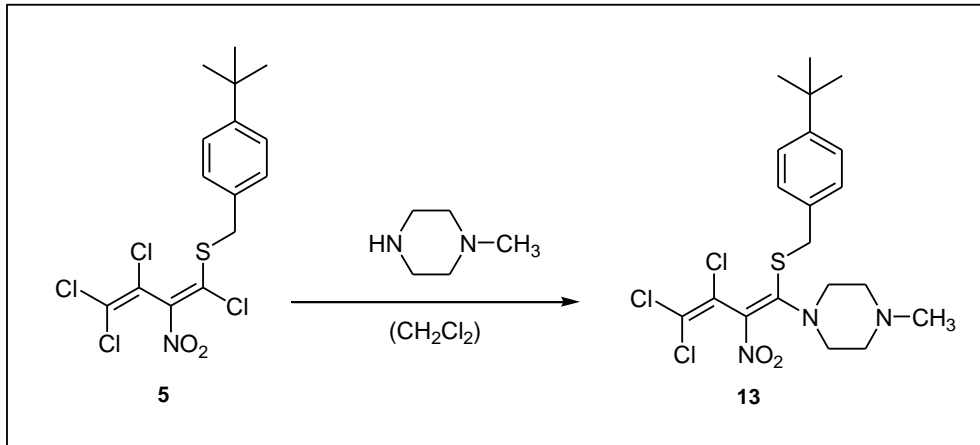
Kapalı formülü $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ ($M_A=871.59$ g/mol) olan **12** bileşğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniğı kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **12** bileşğinin moleküler iyon piki m/z : 893.00 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.36).



Şekil 3.36: **12** bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu

3.1.10. 2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) ile N-metilpiperazin'in Reaksiyonu

2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) bileşiği ile N-metilpiperazin'in oda sıcaklığında diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-(N-metilpiperazinil)-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**13**) bileşiği elde edildi. Elde edilen **13** bileşiği bir N,S-disübstitüe bileşiğidir.



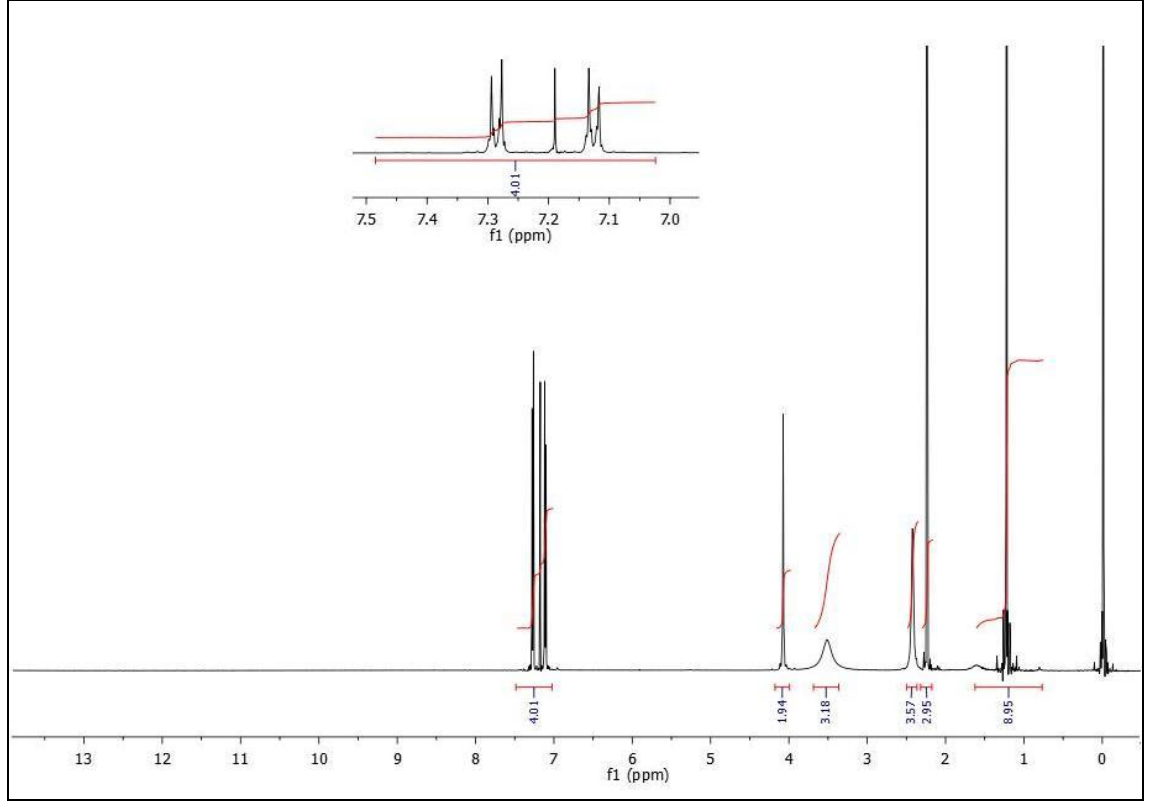
(3.10)

13 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3054, 3026 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak gözlenirken, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2966, 2870, 2801 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak gözlenmiştir. $\nu = 1591 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir. Yapıdaki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1275 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1534 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir (Şekil 3.37).



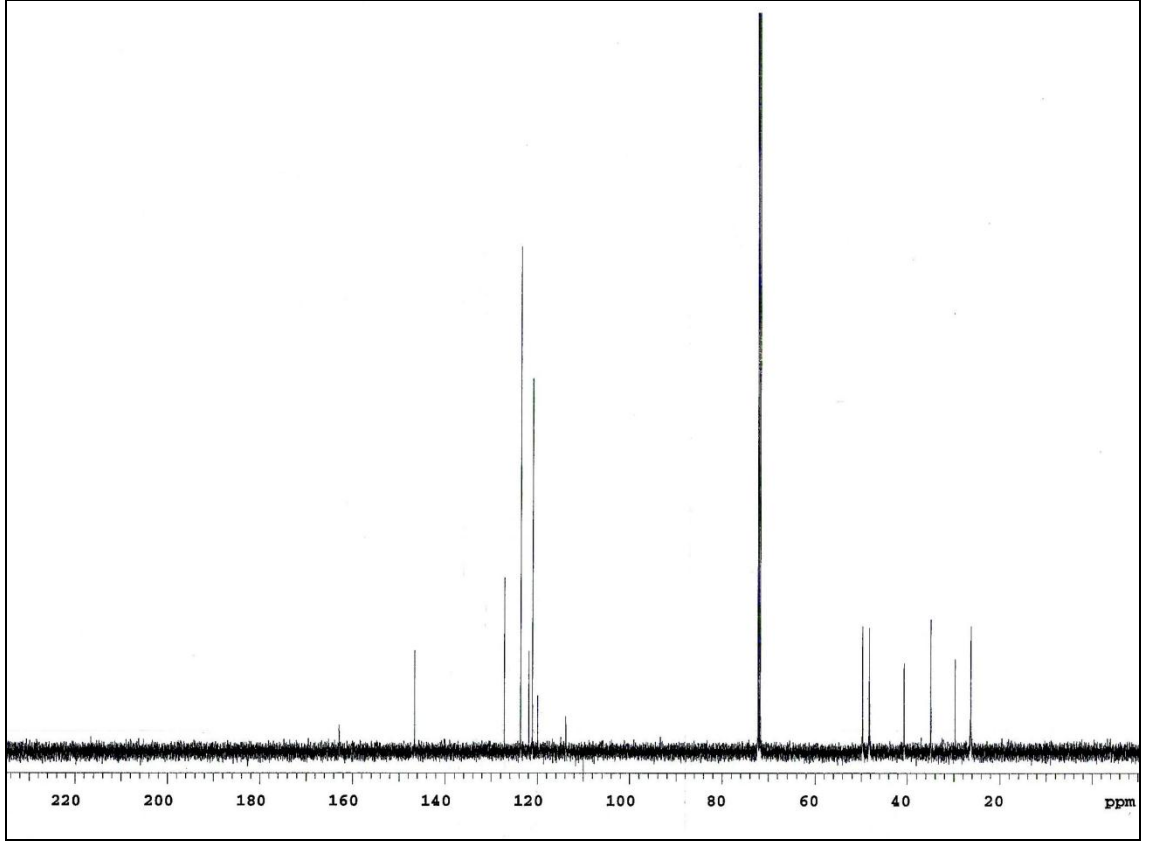
Şekil 3.37: **13** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

13 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta = 7.29-7.28 \text{ ppm}$ 'de ve $\delta = 7.13-7.12 \text{ ppm}$ 'de birer dublet vermiştir. Piperazin halkasındaki metilen protonları (N-CH_2) $\delta = 2.44 \text{ ppm}$ 'de bir singlet ve $\delta = 3.68-3.36 \text{ ppm}$ 'de bir broad singlet olarak gözlenmiştir. S atomuna bağlı olan metilen protonları ise (S-CH_2) $\delta = 4.09 \text{ ppm}$ 'de singlet göstermiştir. Aromatik halkaya *para*- konumdan bağlı bulunan (*t*-butil)- grubuna ait metil protonlarının $\delta = 1.24 \text{ ppm}$ 'de singlet, piperazin halkasına bağlı metil grubu protonlarının (N-CH_3) ise $\delta = 2.25 \text{ ppm}$ 'de singlet verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.38).



Şekil 3.38: **13** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

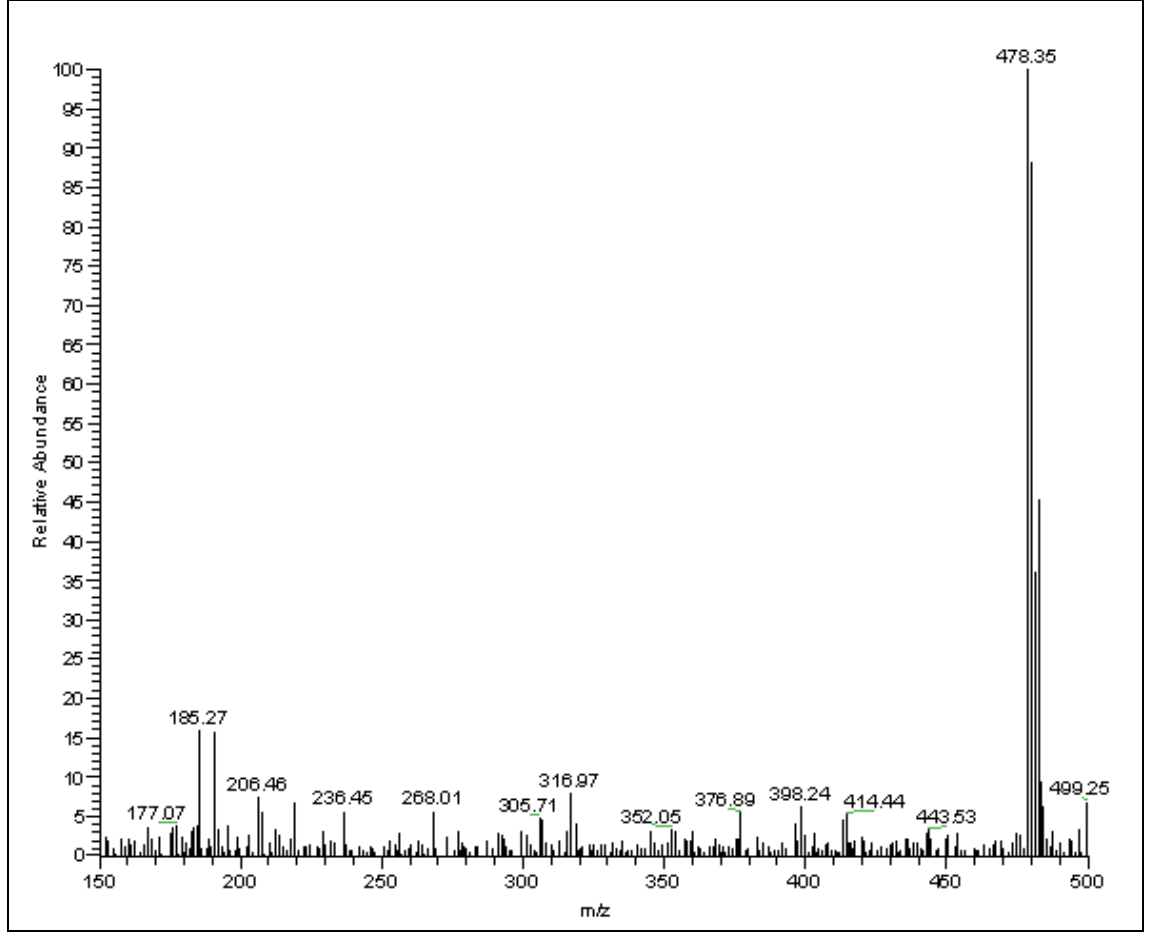
13 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait $-\text{CH}$ grubu karbonları ve kuarterner karbonlar $\delta = 121.08, 121.89, 123.70, 127.21$ ppm'de görülmektedir. Butadien yapısına ait kuarterner karbonlar $\delta = 113.80, 119.94, 146.53, 162.91$ ppm'de gözlenmektedir. S atomuna bağlı metilen karbonu (S-CH_2) $\delta = 40.62, 40.68$ ppm'de gözlenirken, aromatik halkaya *para*- konumdan bağlı bulunan (*t*-butil)- grubuna ait metil karbonları $\delta = 26.24, 26.37$ ppm'de gözlenirken, piperazin halkasına bağlı metil karbonları (N-CH_3) $\delta = 29.67$ ppm'de gözlenmiştir. (*t*-butil)- grubundaki kuarterner karbon ise $\delta = 34.89$ ppm'de görülmüştür. Piperazin halkasına ait metilen karbonları (N-CH_2) $\delta = 48.22$ ve 49.70 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.39).



Şekil 3.39: **13** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃)

13 bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 50.16, H: % 5.47, S: % 6.70, N: % 8.77; Bulunan: C: % 50.22, H: % 5.11, S: % 7.22, N: % 8.46.

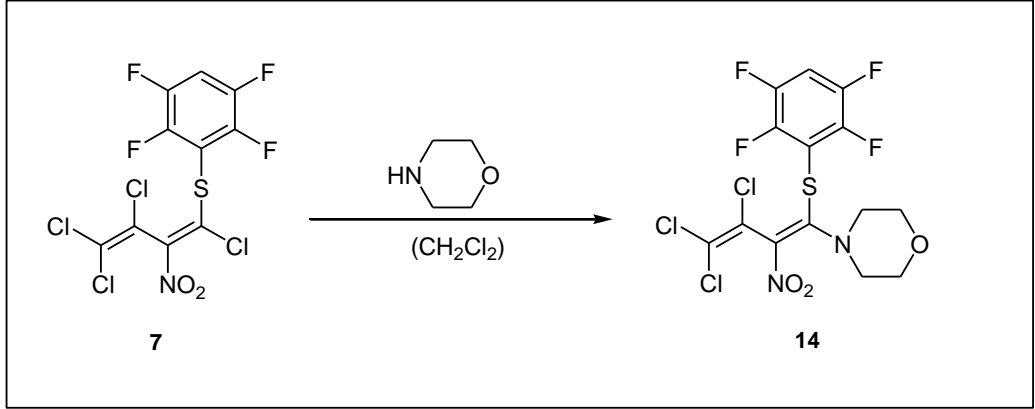
Kapalı formülü C₂₀H₂₆Cl₃N₃O₂S (M_A= 478.86 g/mol) olan **13** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **13** bileşiğinin moleküler iyon piki m/z : 478.35 [M]⁺ olarak belirlendi (Şekil 3.40).



Şekil 3.40: **13** bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu

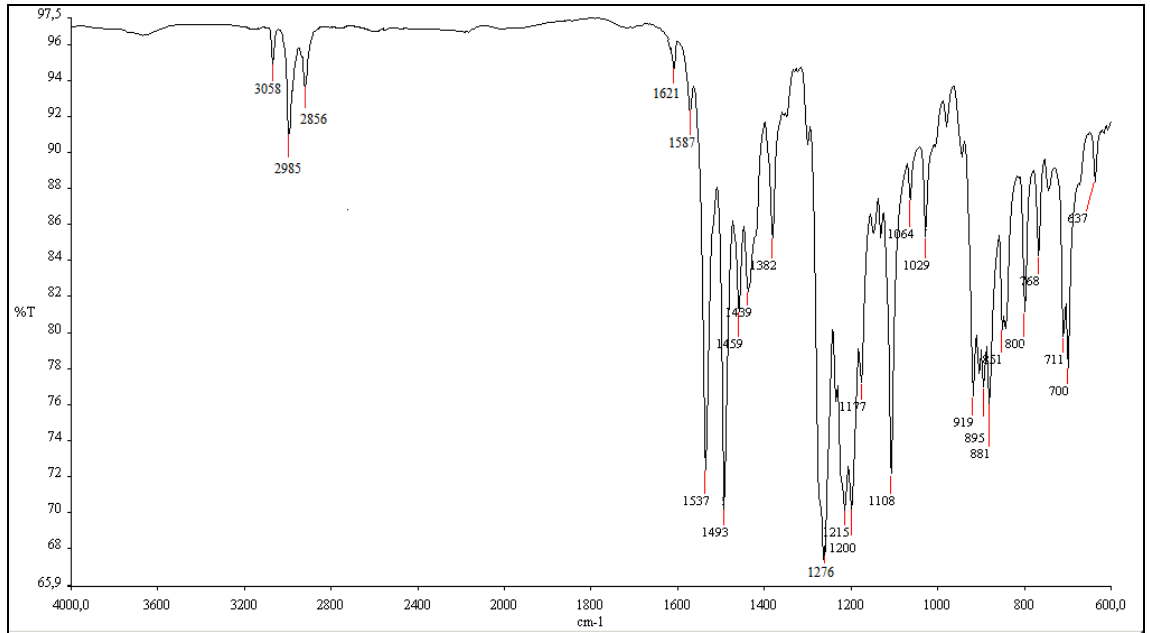
3.1.11. 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) ile Morfolin'in Reaksiyonu

2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) bileşiği ile Morfolin'in oda sıcaklığında diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-morfolino-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**14**) bileşiği elde edildi. Elde edilen **14** bileşiği bir N,S-disüstitüe bileşiğidir.



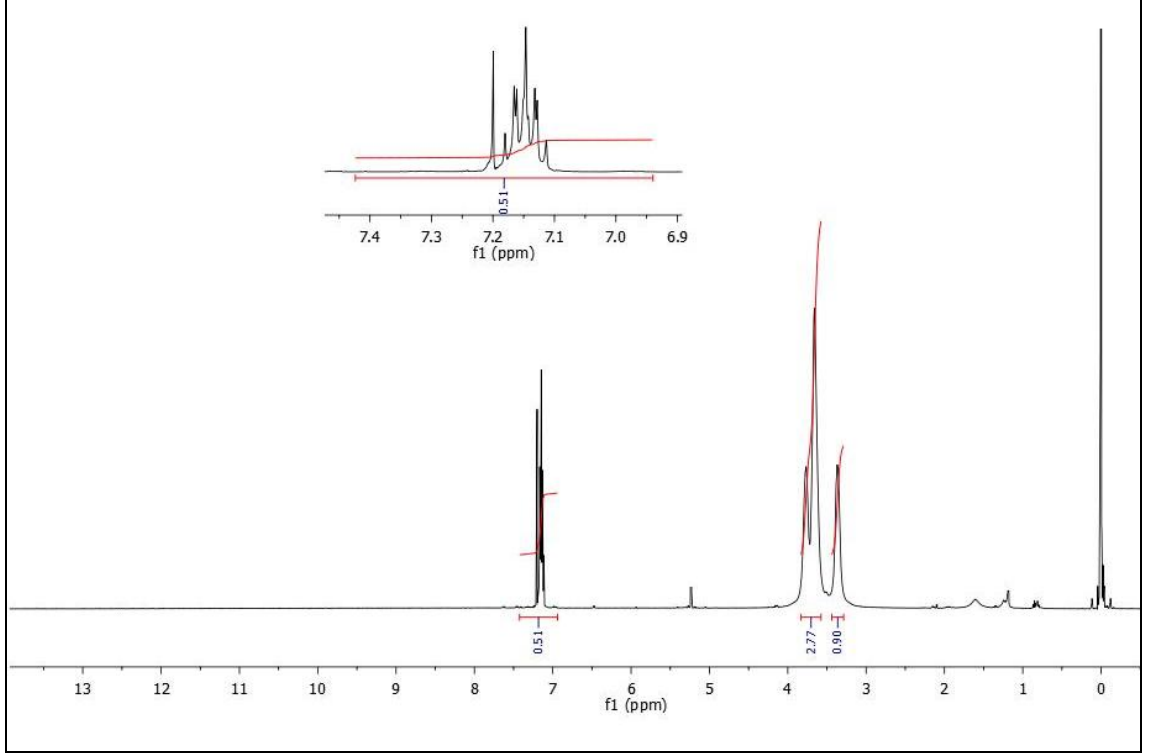
(3.11)

14 bileşğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağına ait gerilme bandı $\nu = 3058 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak gözlenirken, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2985, 2856 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $\nu = 1621, 1587 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir. Yapıdaki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1276 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1537 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir (Şekil 3.41)

Şekil 3.41: **14** bileşğinin IR spektrumu (KBr)

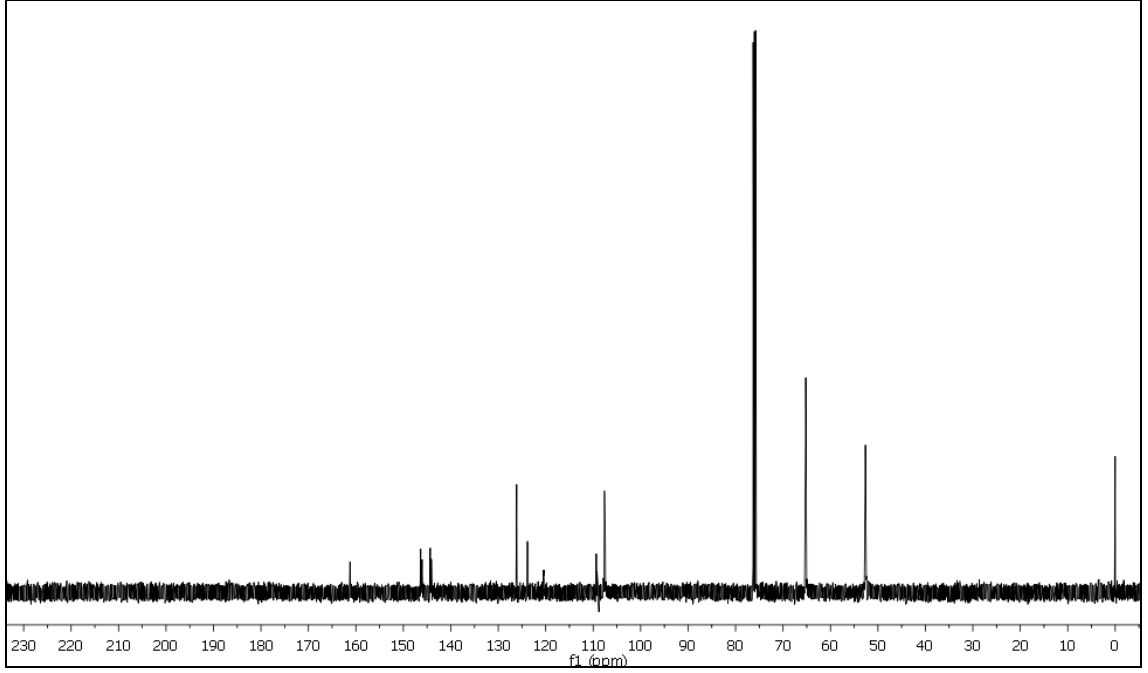
14 bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojen $\delta = 7.18\text{-}7.11 \text{ ppm}$ 'de multiyet vermiştir. Morfolin halkasındaki metilen protonları (O- CH_2 ve N-

CH₂) δ = 3.85-3.72 ppm'de bir broad singlet, δ = 3.71-3.57 ppm'de bir broad singlet ve δ = 3.44-3.28 ppm'de bir broad singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.42).



Şekil 3.42: **14** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

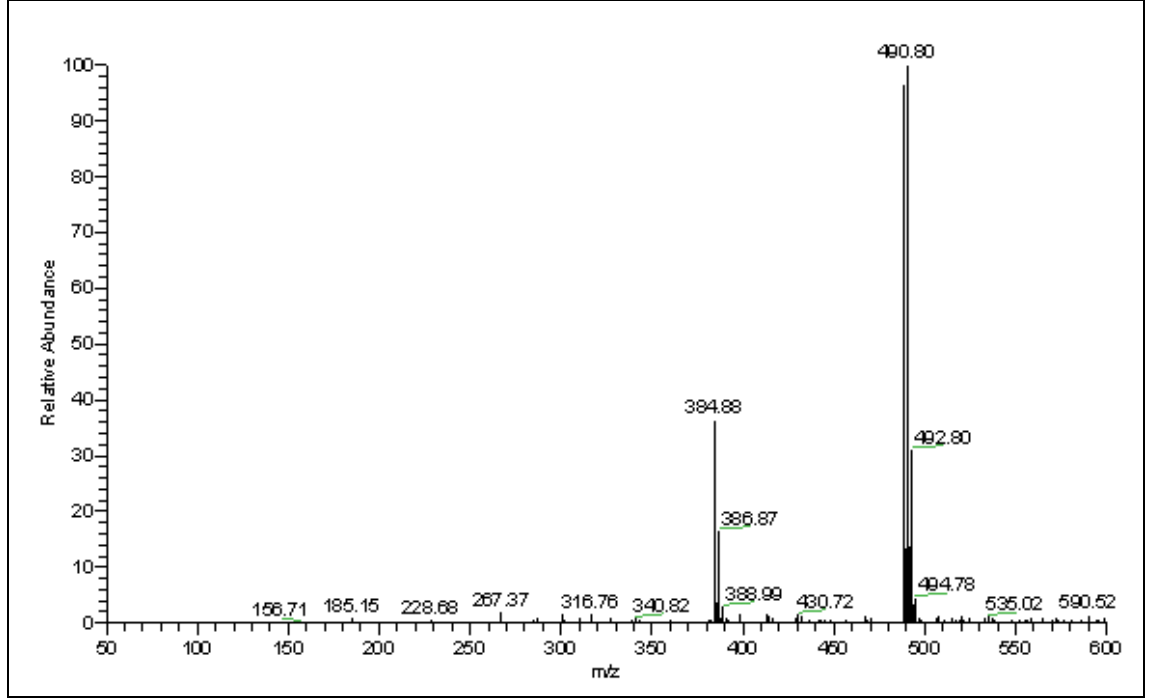
14 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; aromatik halkaya ait –CH grubu karbonu (CH_{arom.}) δ = 107.81-107.45 ppm'de triplet şeklinde gözlenirken; kuarterner karbonlardan (C_{arom.-S}) karbonu δ = 109.51-109.20 ppm'de triplet şeklinde, (C_{arom.-F}) karbonları da δ = 146.47-145.97 ppm'de bir multipler ve δ = 144.46-143.97 ppm'de bir multipler şeklinde görülmektedir. Butadien yapısına ait kuarterner karbonlar δ = 161.26, 126.13, 123.87, 120.45 ppm'de gözlenmektedir. Morfolin halkasına metilen karbonları (O-CH₂ ve N-CH₂) δ = 65.21, 52.65 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.43).



Şekil 3.43: **14** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

14 bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 35.96, H: % 1.94, S: % 6.86, N: % 5.99; Bulunan: C: % 35.46, H: % 1.86, S: % 7.28, N: % 5.96.

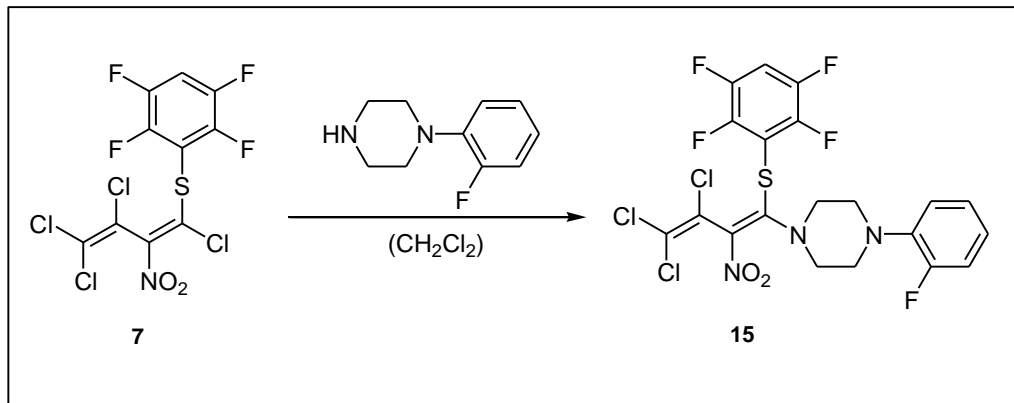
Kapalı formülü $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ ($M_A = 467.65$ g/mol) olan **14** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **14** bileşiğinin moleküler iyon piki m/z : 490.80 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi. Aynı MS spektrumundan elde edilen m/z : 384.88 piki yapıdan bir klor atomu ve nitro grubunun ayrılmasından kalan $(\text{M}-\text{Cl}-\text{NO}_2)^+$ iyonunu göstermektedir (Şekil 3.44).



Şekil 3.44: **14** bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu

3.1.12. 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) ile 1-(2-florfenil)piperazin'in Reaksiyonu

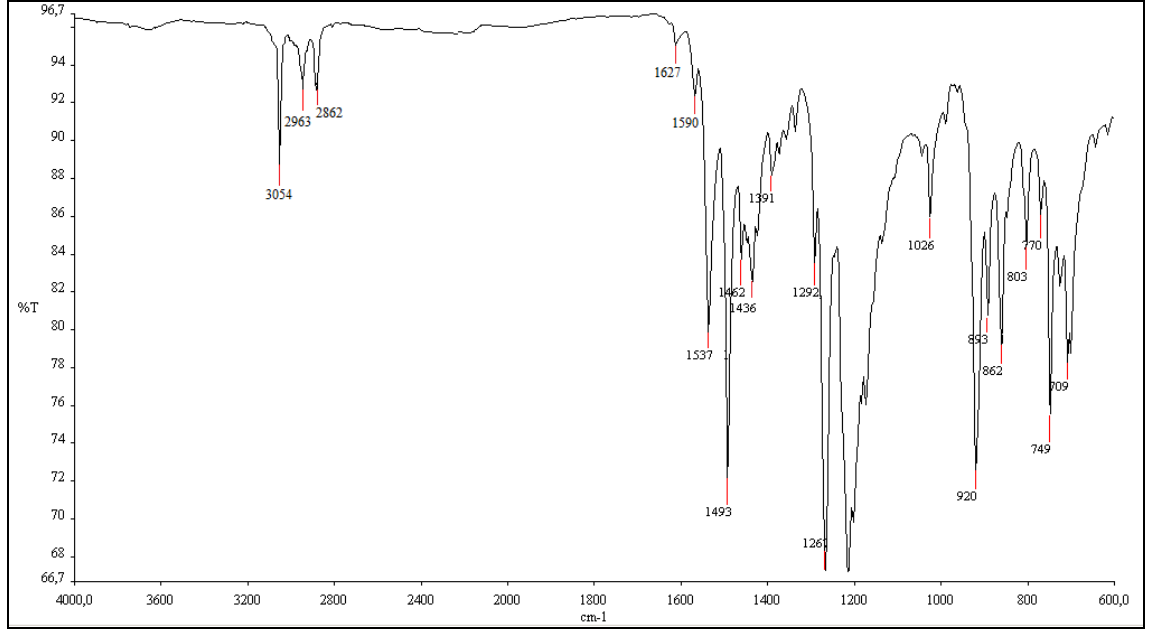
2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) bileşiği ile 1-(2-florfenil)piperazin'in oda sıcaklığında diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[(2-florfenil)piperazinil]-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**15**) bileşiği elde edildi. Elde edilen **15** bileşiği bir N,S-disübstitüe bileşiğidir.



(3.12)

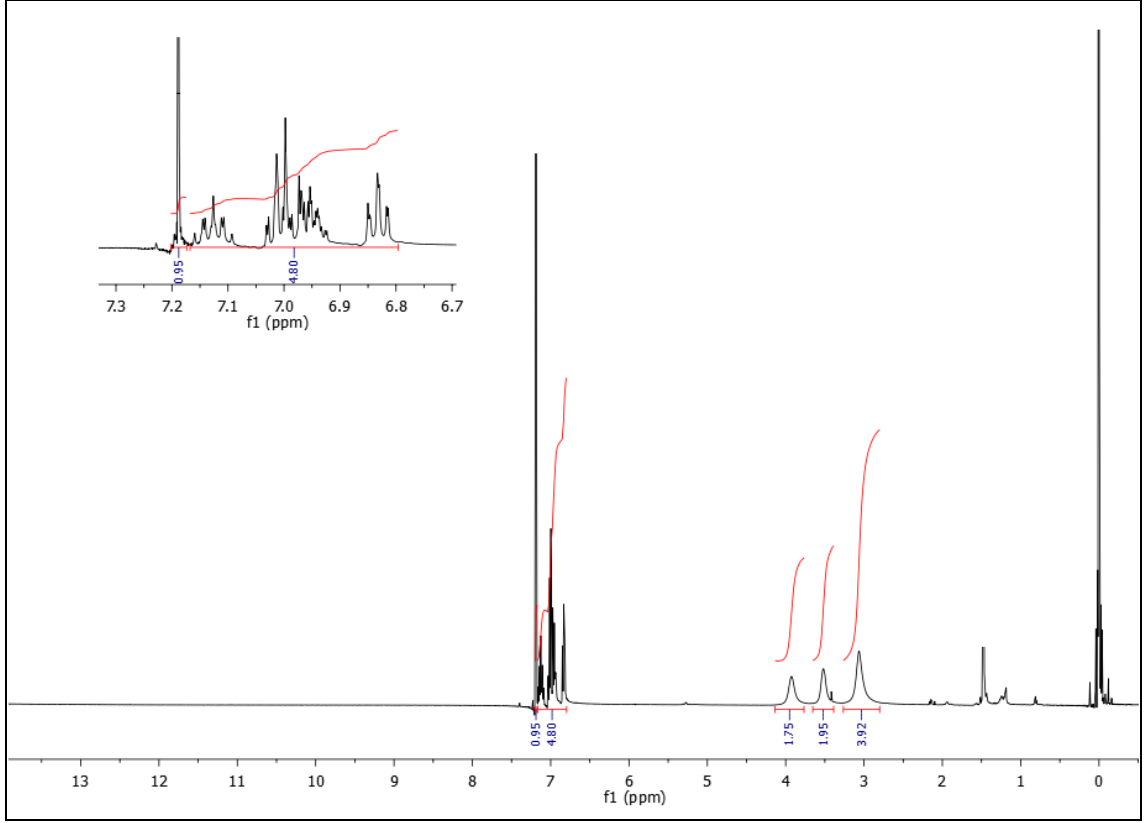
15 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3054 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak gözlenirken, alifatik C-H bağlarına ait gerilme

bantları $\nu = 2963, 2862 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $\nu = 1627, 1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir. Yapıdaki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1267 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1537 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir (Şekil 3.45).



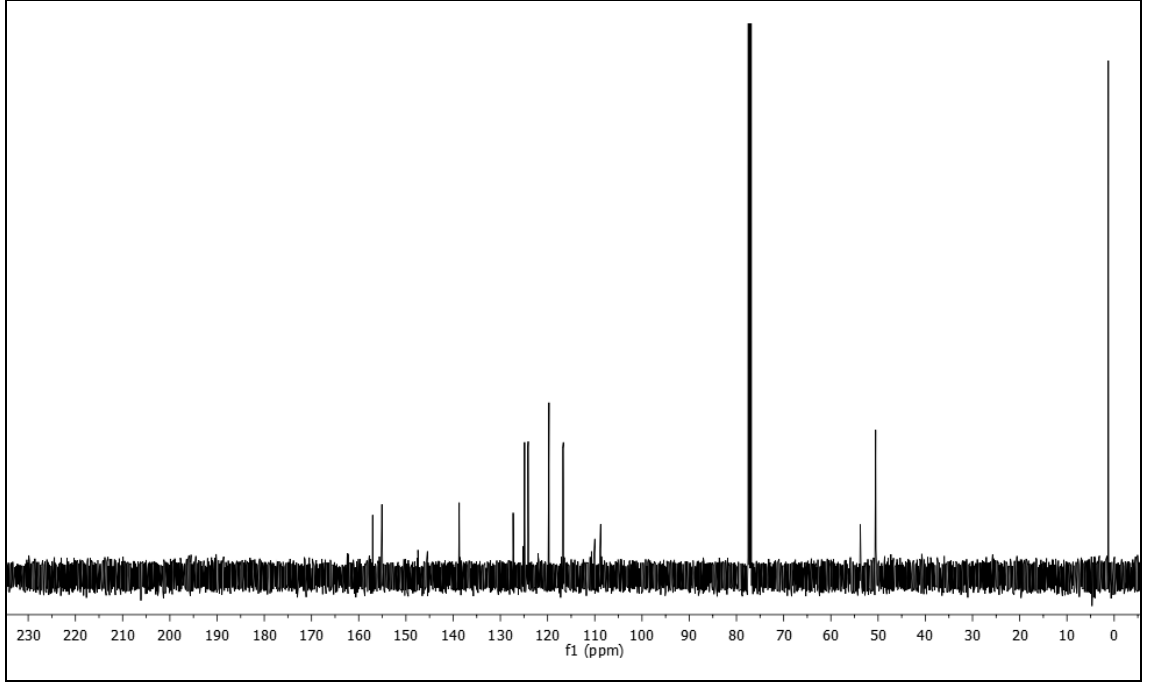
Şekil 3.45: **15** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

15 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta = 7.17\text{-}7.08 \text{ ppm}$ 'de bir multiplet, $\delta = 7.04\text{-}6.91 \text{ ppm}$ 'de bir multiplet ve $\delta = 6.86\text{-}6.80 \text{ ppm}$ 'de bir triplet olarak gözlenmiştir. Piperazin halkasındaki metilen protonları (N-CH_2) $\delta = 4.14\text{-}3.76 \text{ ppm}$ 'de bir broad singlet, $\delta = 3.65\text{-}3.39 \text{ ppm}$ 'de bir broad singlet ve $\delta = 3.26\text{-}2.80 \text{ ppm}$ 'de bir broad singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.46).



Şekil 3.46: **15** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

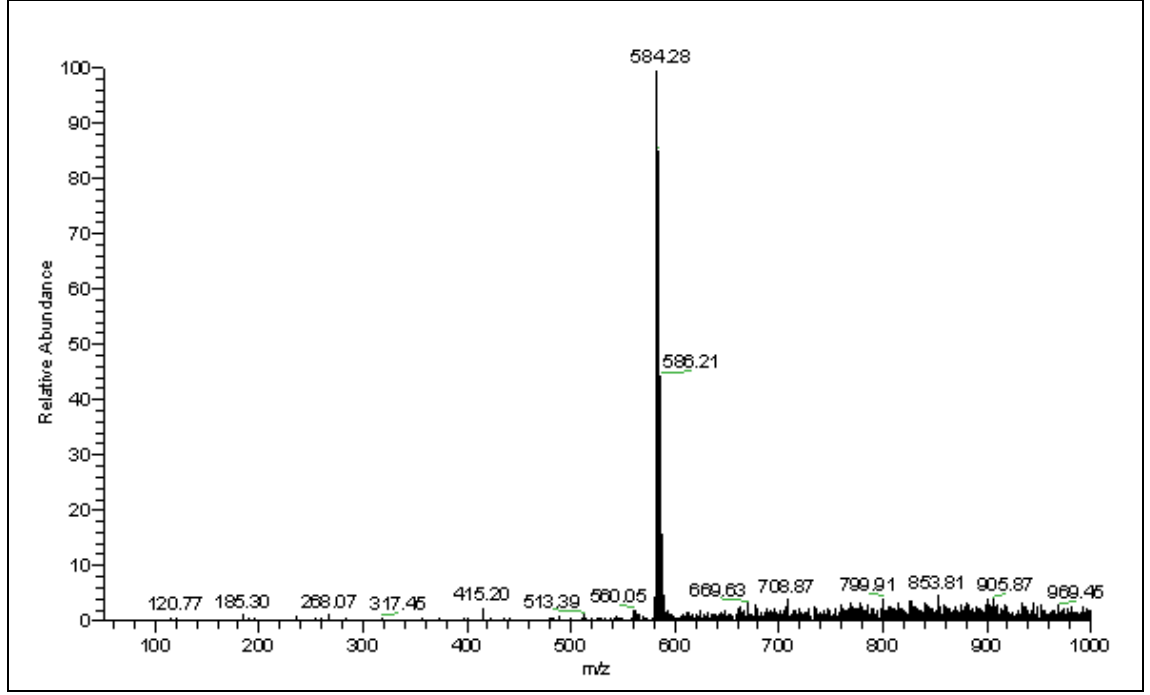
15 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik yapıya ait karbonlardan $-\text{CH}$ grubu karbonları ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) $\delta = 108.54-108.98$ ppm'de triplet, $\delta = 118.48-118.49$ ppm ve $\delta = 123.65-123.68$ ppm'de birer dublet, $\delta = 115.43, 115.59, 122.88, 122.95$ ppm'de ise singlet olarak gözlenirken; kuvarterner karbonlardan ($\text{S-C}_{\text{arom.}}$) karbonu $\delta = 109.98$ ppm'de, ($\text{N-C}_{\text{arom.}}$) karbonu $\delta = 137.43, 137.49$ ppm'de, ($\text{F-C}_{\text{arom.}}$) karbonları da $\delta = 147.19-147.64$ ppm ve $\delta = 145.18-145.70$ ppm'de birer multipler ve $\delta = 155.84, 153.87$ ppm'de singlet şeklinde gözlenmiştir. Butadien yapısına ait kuvarterner karbonlar $\delta = 121.84, 123.96, 126.07, 162.19$ ppm'de gözlenmiştir. Piperazin halkasına ait metilen karbonları (N-CH_2) ise $\delta = 49.29, 52.54$ ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.47).



Şekil 3.47: **15** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

15 bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 42.84, H: % 2.34, S: % 5.72, N: % 7.49; Bulunan: C: % 42.51, H: % 2.12, S: % 6.28, N: % 7.63.

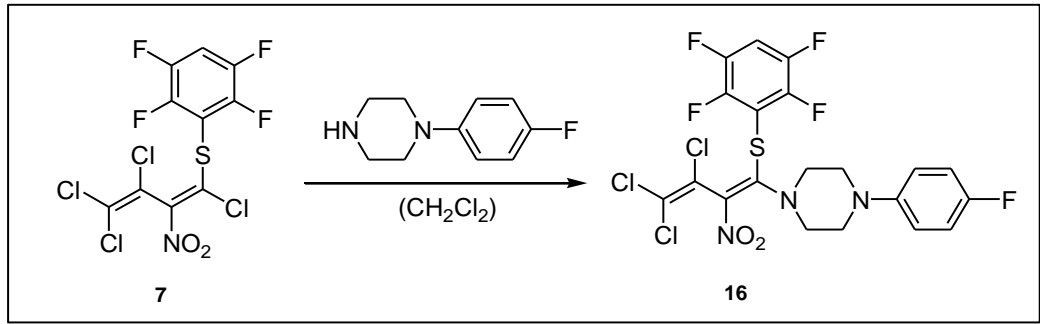
Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{F}_5\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 560.75$ g/mol) olan **15** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **15** bileşiğinin moleküler iyon piki m/z : 584.28 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.48).



Şekil 3.48: **15** bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu

3.1.13. 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) ile 1-(4-florfenil)piperazin'in Reaksiyonu

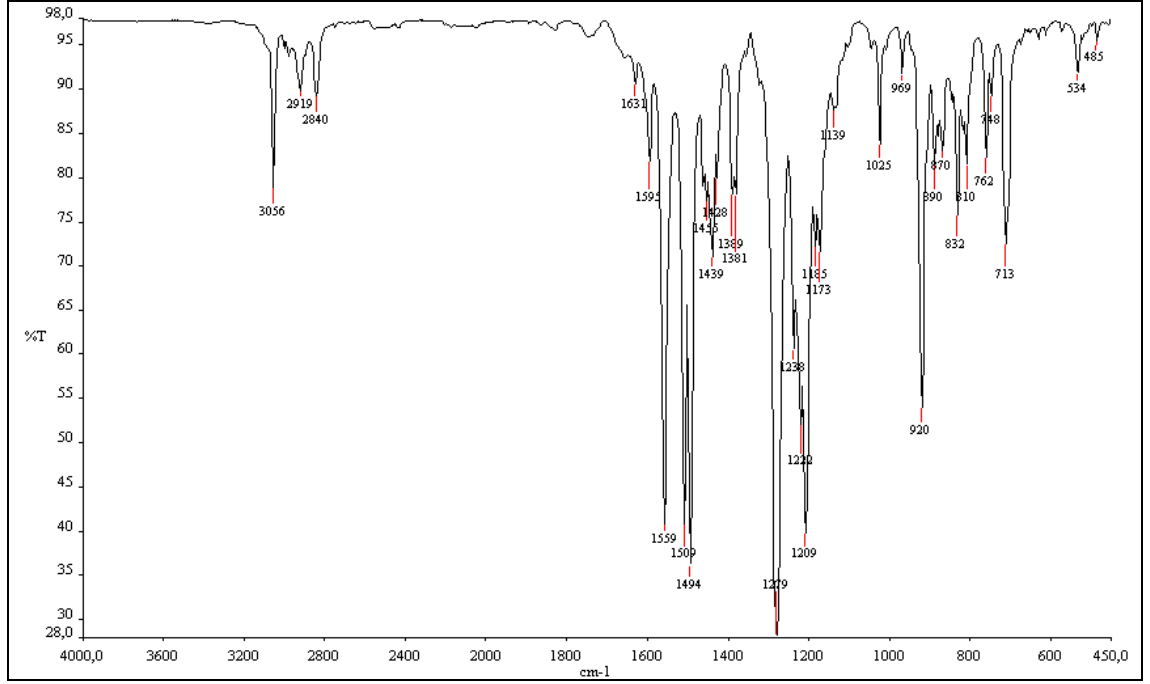
2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) bileşiği ile 1-(4-florfenil)piperazin'in oda sıcaklığında diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[(4-florfenil)piperazinil]-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**16**) bileşiği elde edildi. Elde edilen **16** bileşiği bir N,S-disüstitüe bileşiğidir.



(3.13)

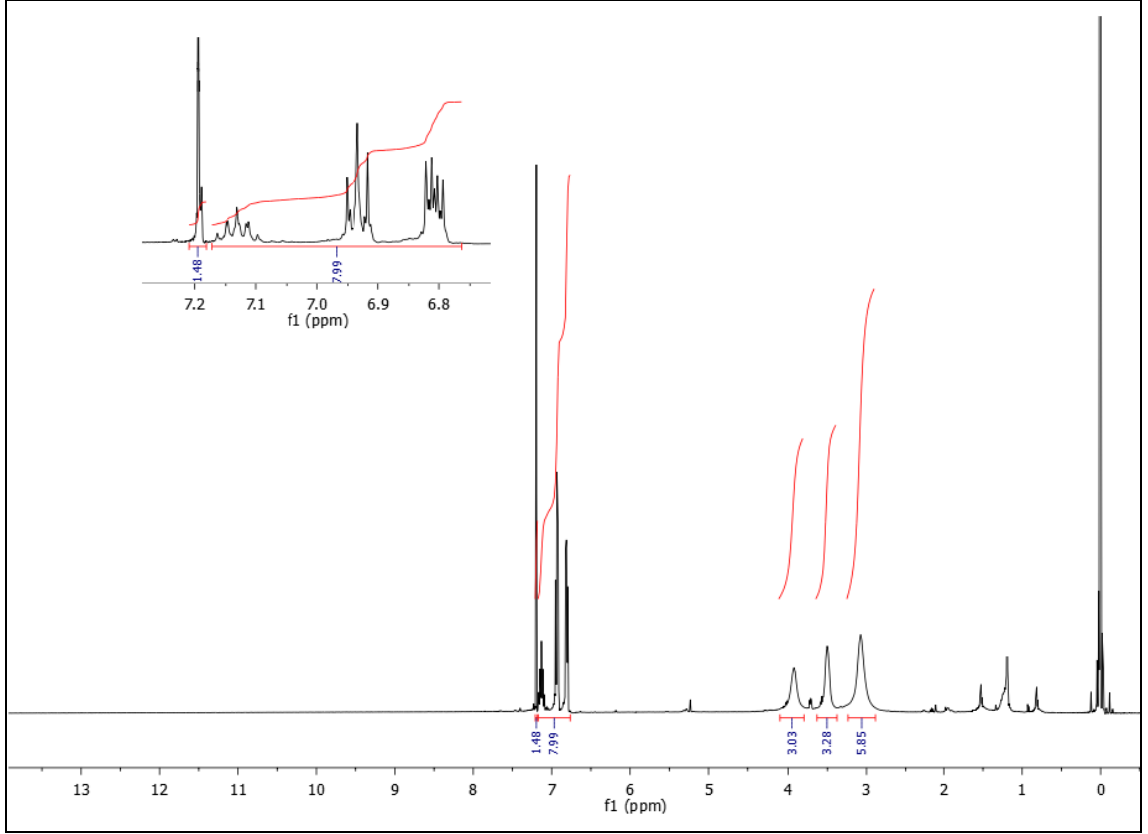
16 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3056 \text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli olarak gözlenirken, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2919, 2840 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $\nu = 1631, 1595 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bantlar yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir. Yapıdaki NO_2 grubuna ait

simetrik gerilme titreşimi $\nu=1279\text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu=1559\text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir (Şekil 3.49).



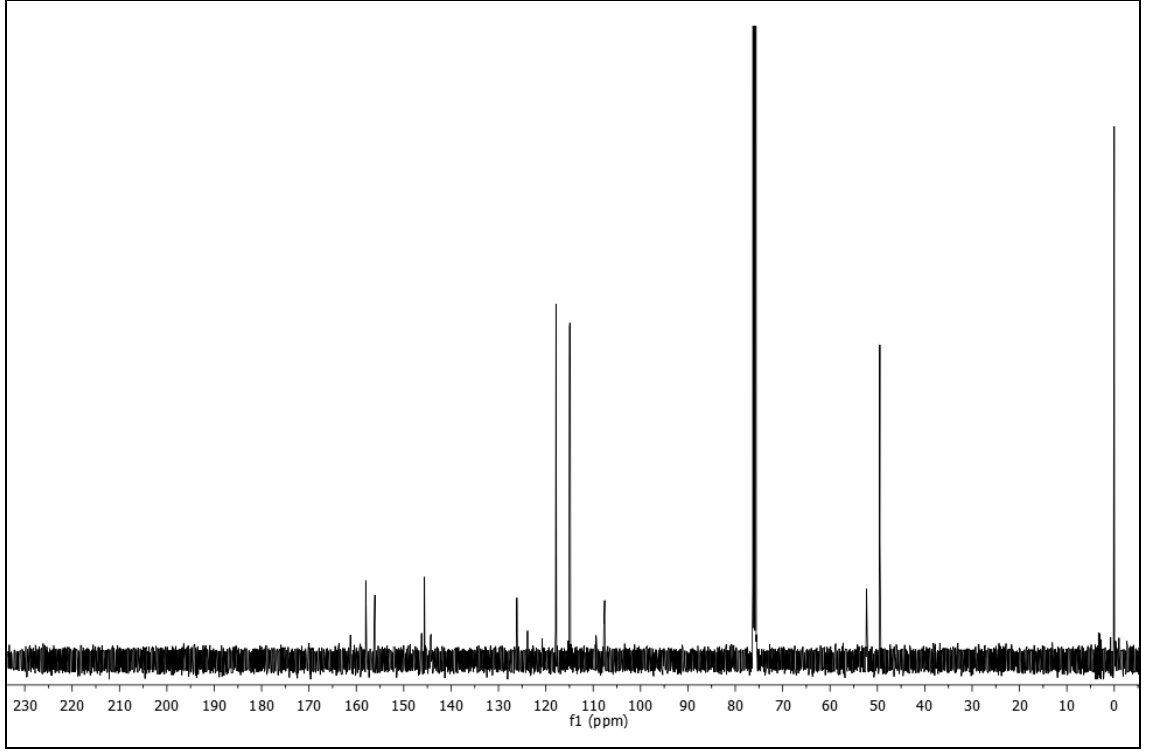
Şekil 3.49: **16** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

16 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $\delta=7.17\text{-}7.08\text{ ppm}$ 'de bir multipler, $\delta=6.97\text{-}6.90\text{ ppm}$ 'de bir multipler ve $\delta=6.84\text{-}6.76\text{ ppm}$ 'de bir multipler olarak gözlenmiştir. Piperazin halkasındaki metilen protonları (N-CH_2) $\delta=4.11\text{-}3.80\text{ ppm}$ 'de bir broad singlet, $\delta=3.63\text{-}3.37\text{ ppm}$ 'de bir broad singlet ve $\delta=3.24\text{-}2.88\text{ ppm}$ 'de bir broad singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 3.50).



Şekil 3.50: **16** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃)

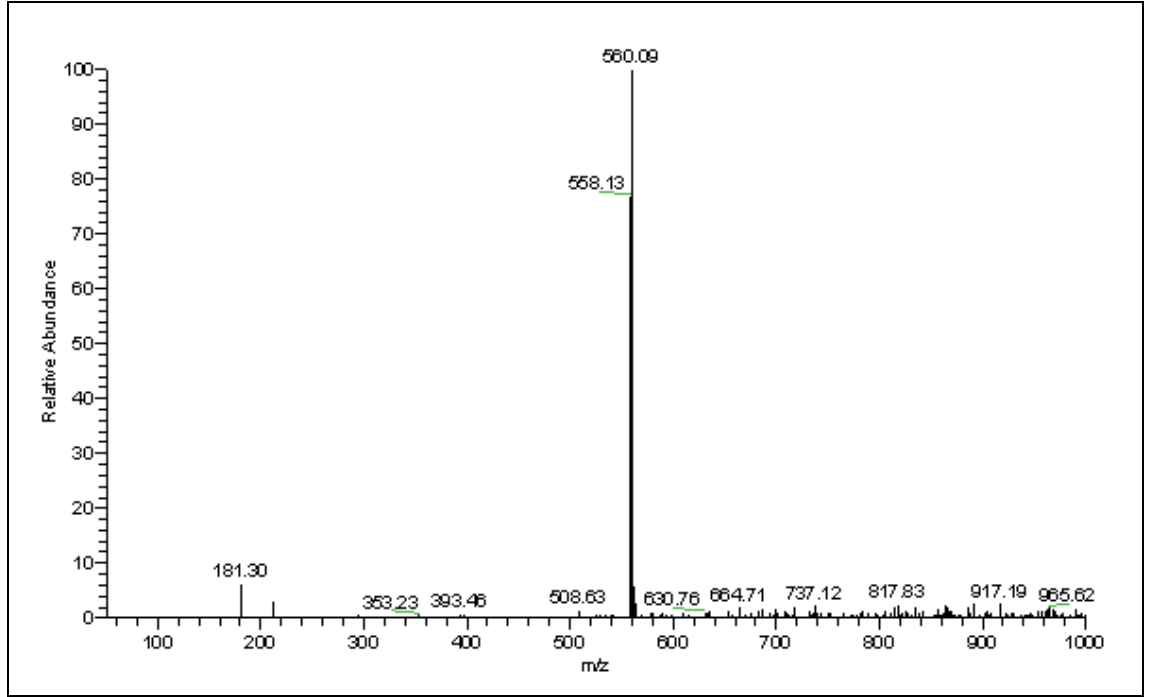
16 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; aromatik yapıya ait karbonlardan –CH grubu karbonları (CH_{arom.}) δ= 107.32-107.82 ppm’de triplet, δ= 117.86-117.92 ppm’de dublet ve δ= 114.85, 115.03 ppm’de singlet olarak gözlenirken; kuarterner karbonlardan (S-C_{arom.}) karbonu δ= 109.40 ppm’de, (N-C_{arom.}) karbonu δ= 145.61, 145.63 ppm’de, (F-C_{arom.}) karbonları da δ= 146.01-146.58 ppm ve δ= 143.97-144.60 ppm’de birer multipllet ve δ= 156.10-158.02 ppm’de singlet şeklinde gözlenmiştir. Butadien yapısına ait kuarterner karbonlar δ= 120.77, 123.88, 126.12, 161.26 ppm’de gözlenmiştir. Piperazin halkasına ait metilen karbonları (N-CH₂) ise δ= 49.48, 52.29ppm’de gözlenmiştir (Şekil 3.51).



Şekil 3.51: **16** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

16 bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 42.84, H: % 2.34, S: % 5.72, N: % 7.49; Bulunan: C: % 42.63, H: % 2.37, S: % 5.74, N: % 7.61.

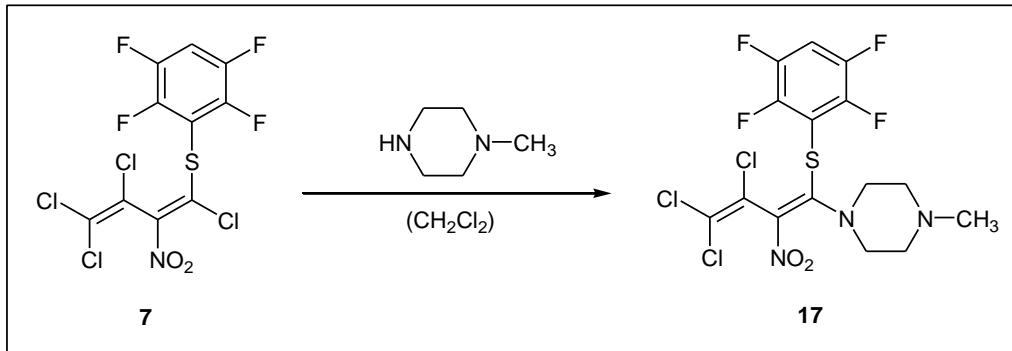
Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{F}_5\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 560.75$ g/mol) olan **16** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **16** bileşiğinin moleküler iyon piki m/z : 560.09 $[\text{M}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.52).



Şekil 3.52: **16** bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu

3.1.14. 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) ile N-metilpiperazin'in Reaksiyonu

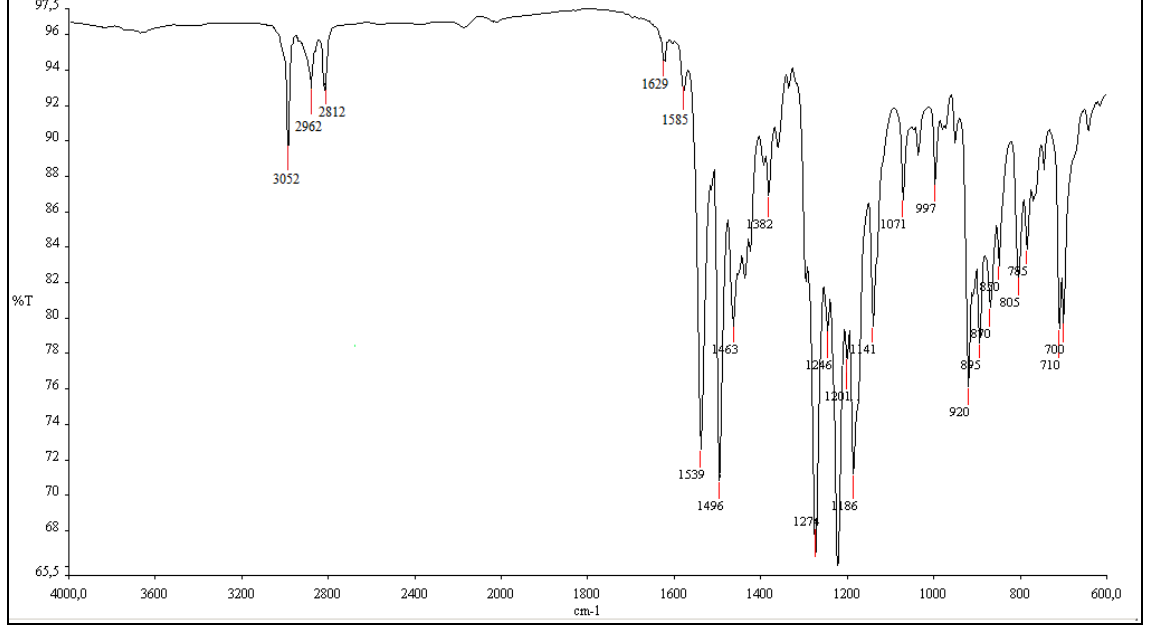
2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) bileşiği ile N-metilpiperazin'in oda sıcaklığında diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-(N-metilpiperazinil)-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**17**) bileşiği elde edildi. Elde edilen **17** bileşiği bir N,S-disübstitüe bileşiğidir.



(3.14)

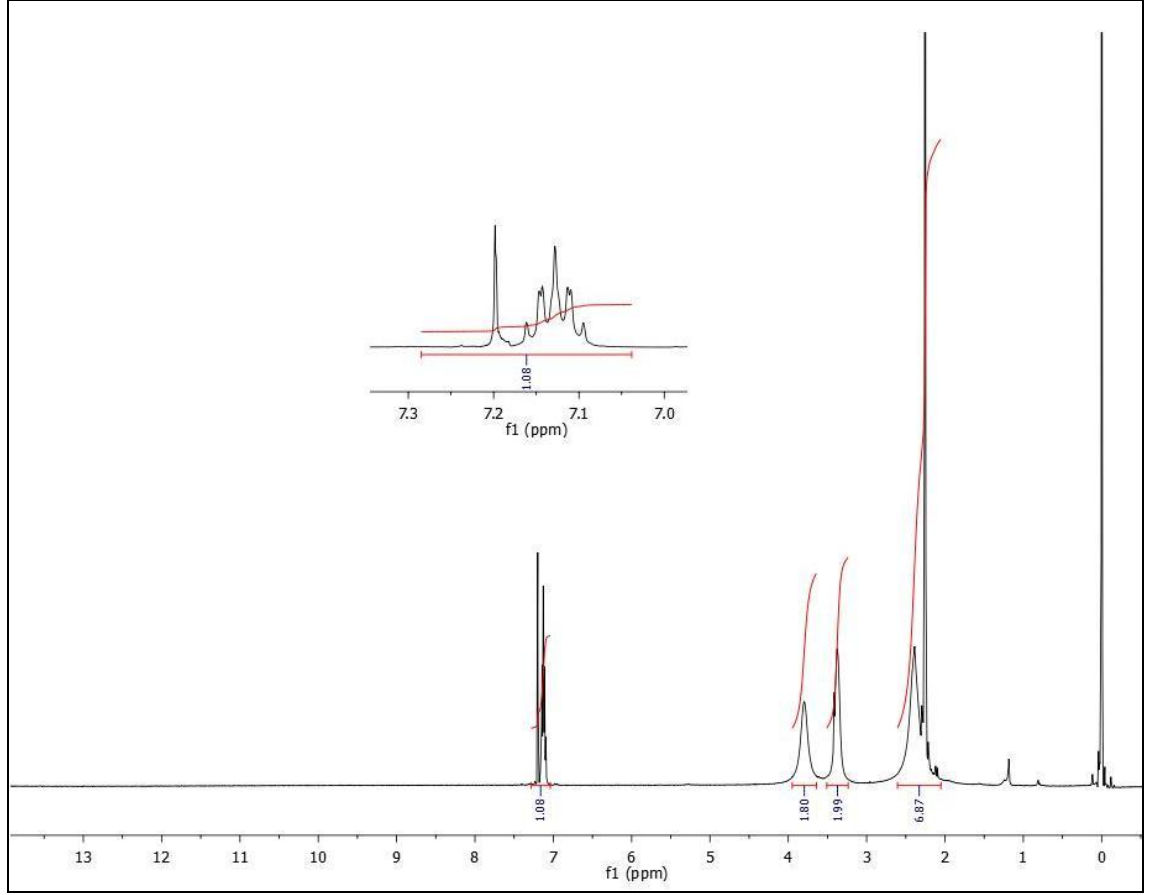
17 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki aromatik C-H bağına ait gerilme bandı $\nu = 3052 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak gözlenirken, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2962, 2812 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $\nu = 1629, 1585 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar

yapıdaki konjuge C=C bağının varlığını göstermektedir. Yapıdaki NO₂ grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu= 1274 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu= 1539 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir (Şekil 3.53).



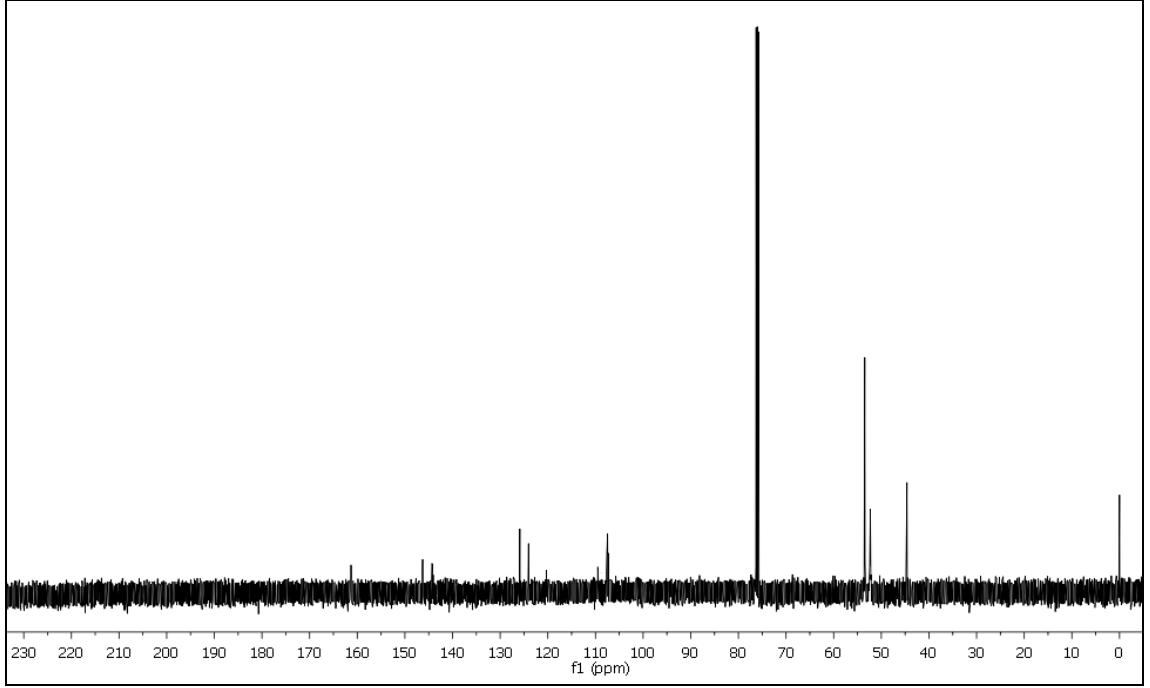
Şekil 3.53: **17** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

17 bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojen (Ar-H) $\delta= 7.16-7.09 \text{ ppm}$ 'de multiplet vermiştir. Piperazin halkasındaki metilen protonları (N-CH₂) $\delta= 3.95-3.64 \text{ ppm}$ 'de bir broad singlet, $\delta= 3.51-3.23 \text{ ppm}$ 'de bir broad singlet ve $\delta= 2.60-2.05 \text{ ppm}$ 'de bir broad singlet olarak gözlenmiştir. Piperazin halkasına bağlı metil grubu protonlarının (N-CH₃) ise $\delta= 2.26 \text{ ppm}$ 'de singlet verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.54).



Şekil 3.54: **17** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

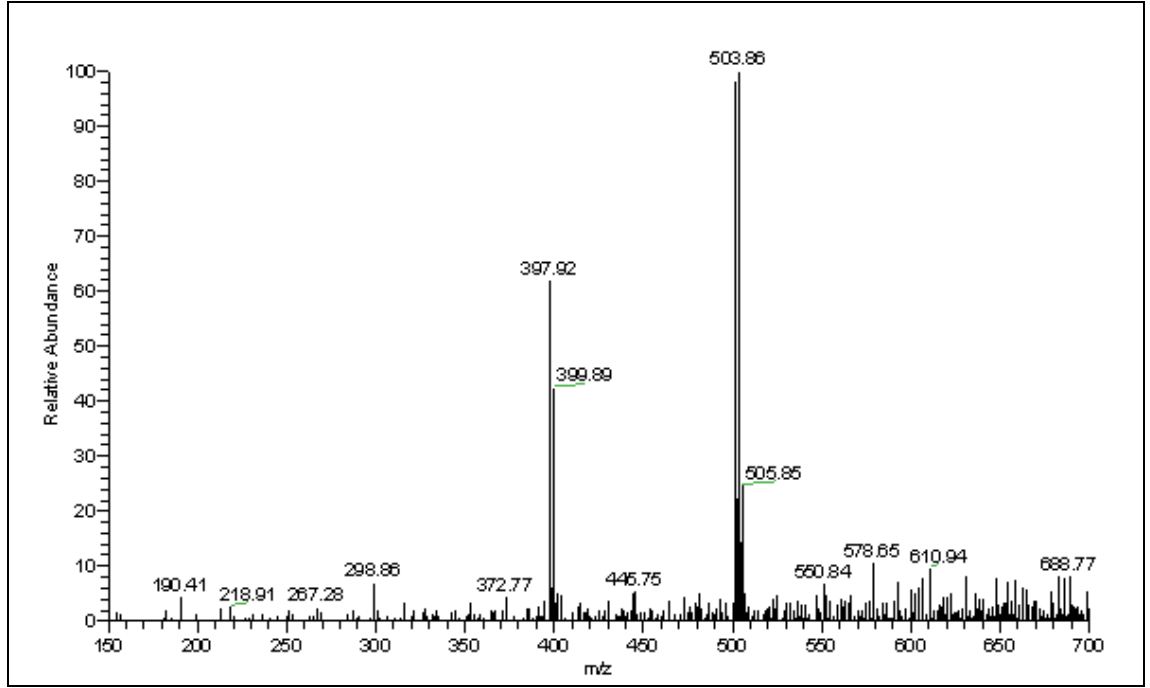
17 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait $-\text{CH}$ grubu karbonu ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) $\delta= 107.63\text{-}107.29$ ppm'de triplet şeklinde gözlenirken; kuvarterner karbonlardan ($\text{C}_{\text{arom.-S}}$) karbonu $\delta= 109.53$ ppm'de, ($\text{C}_{\text{arom.-F}}$) karbonları da $\delta= 146.47\text{-}145.98$ ppm ve $\delta= 144.52\text{-}144.02$ ppm'de birer multipler şeklinde görülmektedir. Butadien yapısına ait kuvarterner karbonlar $\delta= 161.32, 125.89, 124.06, 120.17$ ppm'de gözlenmektedir. Piperazin halkasına bağlı metil karbonu (N-CH_3) $\delta= 44.64$ ppm'de gözlenirken, metilen karbonları (N-CH_2) $\delta= 53.48, 52.32$ ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.55).



Şekil 3.55: **17** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

17 bileşiğinin elementel analiz sonucu beklendiği gibidir. Hesaplanan: C: % 37.48, H: % 2.52, S: % 6.67, N: % 8.74; Bulunan: C: % 37.27, H: % 2.48, S: % 6.67, N: % 8.61.

Kapalı formülü $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{F}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 480.69$ g/mol) olan **17** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **17** bileşiğinin moleküler iyon piki m/z : 503.86 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi. Aynı MS spektrumundan elde edilen m/z : 397.92 piki yapıdan bir klor atomu ve nitro grubunun ayrılmasından kalan $(\text{M}-\text{Cl}-\text{NO}_2)^+$ iyonunu göstermekteydi (Şekil 3.56).



Şekil 3.56: **17** bileşiğinin +ESI modundaki Full MS Spektrumu

4. BULGULAR

4.1. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER

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

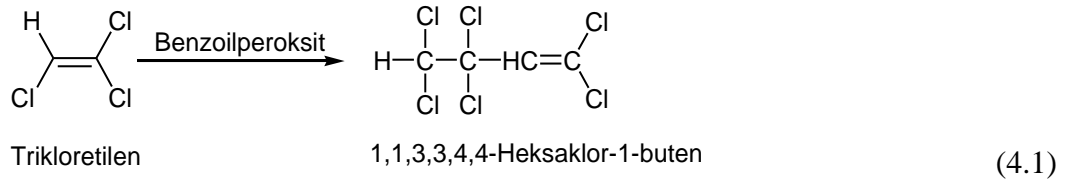
Heksan, petrol eteri, kloroform, metilen klorür , etil asetat ve etanol literatüre (kurutucu olarak P₂O₅ kullanılmıştır) uygun olarak saflaştırılıp kullanılmıştır. Trikloretilen teknik olarak kullanılmıştır. Sentezlerde kullanılan diğer bütün kimyasal maddelerin belirtilen markaları kullanılmıştır: Benzoil peroksit (Merck), KOH (Merck), NaOH (Merck), MeOH (Merck), HNO₃ (Merck), Na₂S₂O₅ (Merck), CaCl₂ (Merck), MgSO₄ (Merck), Na₂SO₄ (Merck), 2-Aminotiyofenol (Merck), 4-(*t*-butil)benzilmerkaptan (Aldrich), 2,3,5,6-tetraflorotiyofenol (Alfa-Aesar), Piperazin (Merck), 2,5-dimetilpiperazin (Merck), N-metilpiperazin (Merck), 1-(2-Florfenil)piperazin (Aldrich), 1-(4-Florfenil)piperazin (Aldrich), Morfolin (Merck).

4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

Çalışmada kullanılan polihalobutadien başlangıç maddeleri 1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-butadien (**1**) ve 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (**4**)'dir. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien bileşiğinin sentezi için sırasıyla; 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten ve 2H-Pentaklor-1,3-butadien bileşikler de sentezlenmektedir.

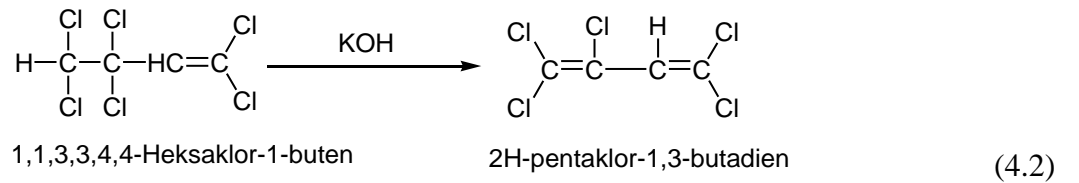
4.2.1. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten Eldesi

358 ml Trikloretilen ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$) 11.616 g benzoil peroksit ile beraber iki boyunlu bir balona konup geri soğutucu altında 96 saat boyunca karıştırılarak kaynatıldı. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra reaksiyona girmeyen trikloretilen normal destilasyonla 87°C 'da alındı. Geriye kalan kaynama noktası yüksek koyu kahverenkli balon kalıntısına vakum destilasyonu yapılarak açık renkli dimer ürünü olan 1,3-Di-H-Heksaklor-1-buten ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}_2-\text{CHCl}_2$) elde edildi. K.n.: $102-108^\circ\text{C}$, Verim: 315 g, %60 [87].



4.2.2. 2H-1,1,3,4,4-Pentaklor-1,3-Butadien Eldesi

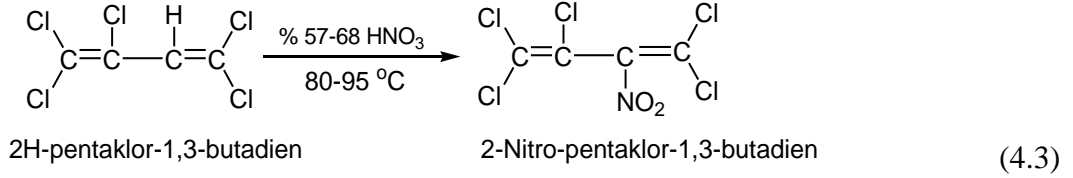
6g KOH'in sudaki çözeltisi 50 ml etil alkole ilave edildi. Soğutulan karışım 26.3 g 1,3-Di-H-Heksaklor-1-buten ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}_2-\text{CHCl}_2$) üzerine yarım saatte ilave edildi ve 6 saat karıştırıldı. Çöken tuz süzülerek ayrıldıktan sonra süzüntü kloroform ile ekstrakte edildi. Kloroform rotavaporda geri kazanıldıktan sonra, geri kalan sıvı vakumda destillenerek renksiz bir sıvı olan 2H-Pentaklor-1,3-butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) elde edildi. K.n.: $76-78^\circ\text{C}$, Verim: 8.52 g, % 75 [88].



4.2.3. 2-Nitro-1,1,3,4,4-Pentaklor-1,3-Butadien (4) Eldesi

22.7 g 2H-Pentaklor-1,3-butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) 90°C de karıştırılırken 50 ml %58'lik HNO_3 yarım saatte ilave edildi. Karışım $90-93^\circ\text{C}$ 'de karıştırılarak 12 saat tutuldu, soğutuldu ve 150 ml suyla seyreltildi. Ayrılan yağ eterle ekstrakte edildi. Eter fazı önce su ile yıkandı, % 3 lük KOH çözeltisiyle çalkalandıktan sonra tekrar suyla yıkandı, MgSO_4 ile kurutuldu ve süzüldü. Eter rotavaporda geri kazanıldıktan sonra, geri kalan sıvı vakumda destillenerek sarı renkli bir yağ olan 2-Nitro-pentaklor-1,3-

butadien (4) ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{NO}_2)\text{-CCl}=\text{CCl}_2$) elde edildi. K.n.: 90-96°C, Verim: 10.05 g, %44.3 [65].



4.3. ÇALIŞMA METODLARI

4.3.1. Çalışma Metodu 1

1,1,2,3,4,4-Heksaklor-1,3-Butadien (1) ile tiyol bileşiği 1:1 veya 1:2 mol oranlarında alınarak etanol ve sodyum hidroksit ortamında (EtOH/NaOH), oda sıcaklığında 6-8 saat karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kloroform veya metilen klorür ve 100 ml destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla birkaç kez yıkandı, Na_2SO_4 veya MgSO_4 ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde geri kazanıldıktan sonra ham ürün karışımı kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

4.3.2. Çalışma Metodu 2

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (4) ve tiyol bileşiği eşit mol oranlarında (1:1) alındı, oda sıcaklığında ve çözücüsüz ortamda direkt olarak 12-24 saat karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kloroform veya metilen klorür ve 100 ml destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla birkaç kez yıkandı, Na_2SO_4 veya MgSO_4 ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde geri kazanıldıktan sonra ham ürün karışımı kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

4.3.3. Çalışma Metodu 3

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (4) ve tiyol bileşiği 1:1 veya 1:2 mol oranlarında alınarak etanol ve sodyum hidroksit ortamında (EtOH/NaOH), oda sıcaklığında 4-6 saat

karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kloroform veya metilen klorür ve 100 ml destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla birkaç kez yıkandı, Na₂SO₄ veya MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde geri kazanıldıktan sonra ham ürün karışımı kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

4.3.4. Çalışma Metodu 4

Mono(tiyosüstitüe nitrodien bileşiği ve N- nükleofil bileşiği (morfolin, piperazin ve türevleri) eşit mol oranlarında (1:1) alınarak metilenklorürde çözüldü ve oda sıcaklığında 2-4 saat karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kloroform veya metilen klorür ve 100 ml destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla birkaç kez yıkandı, Na₂SO₄ veya MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde geri kazanıldıktan sonra ham ürün karışımı kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

4.4. DENEMELER

4.4.1. Deneme 1: 1-(2-aminofeniltiyosüstitüe)-1,2,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (2) ve 1,4-bis(2-aminofeniltiyosüstitüe)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-butadien (3)

1,1,2,3,4,4-heksaklor-1,3-butadien (1) (2 g, 7.75 mmol) ile 2-aminotiyofenol'ün (1.94 g, 15.5 mmol) Çalışma Metodu 1'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-(2-aminofeniltiyosüstitüe)-2,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (2) ve 1,4-bis(2-aminofeniltiyosüstitüe)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-butadien (3) bileşikleri elde edildi.

2: Kahverengi kristal. Verim: % 24 (0.66 g). E.N.: 46.5-47.0 °C. R_f (1PET:1CHCl₃): 0.84. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3020, 3068 (C-H_{arom.}), 1545, 1610 (C=C), 3382, 3478 (NH₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.29-7.31(dd, J₁= 7.81 Hz, J₂= 1,47 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.15-7.20 (t, J= 7,32 Hz, 1H, H_{arom.}), 6.64-6.68 (m, 2H, H_{arom.}), 4.17 ppm (s, 2H, NH₂). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 149.66, 138.27, 132.76, 118.98, 115.81, 111.61 (CH_{arom.} ve C_{arom.}), 134.43, 125.97, 125.21, 120.60 ppm (C_{butadien}). MS (+ESI): m/z= 349.86 [M+H]⁺, MS/MS (+ESI): m/z= 313.89 (M-Cl). C₁₀H₆Cl₅N (M_A= 349.49 g/mol).

Hesaplanan: C: % 34.37, H: % 1.73, S: % 9.17, N: % 4.01; Bulunan: C: % 34.57, H: % 1.93, S: % 10.28, N: % 3.94.

3: Sarı yağ. Verim: % 47 (1.60 g). R_f (1PET:1CHCl₃): 0.59. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3019, 3064 (C-H_{arom.}), 1533, 1609 (C=C), 3379, 3475 (NH₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.36-7.47 (dd, J_1 = 7.81 Hz, J_2 = 1,46 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.07-7.20 (m, 3H, H_{arom.}), 6.54-6.70 (m, 4H, H_{arom.}), 3.80-4.55 ppm (bs, 4H, NH₂). MS (+ESI): m/z = 439.26 [M+H]⁺, MS/MS (+ESI): m/z = 402.88 (M-Cl). C₁₆H₁₂Cl₄N₂S₂ (M_A= 438.22 g/mol). Hesaplanan: C: % 43.85, H: % 2.76, S: % 14.63, N: % 6.39; Bulunan: C: % 43.99, H: % 2.61, S: % 12.88, N: % 6.18.

4.4.2. Deneme 2: 2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (5)

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (**4**) (1g, 3.72 mmol) ile 4-(*t*-butil)benzilmerkaptan'ın (0.67 g, 3.72 mmol) Çalışma Metodu 2'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) bileşiği elde edildi.

5: Sarı kristal. Verim: % 95 (1.46 g). E.N.: 110.2-111.0 °C. R_f (2PET:1CHCl₃): 0.6. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3058 (C-H_{arom.}), 2866, 2964 (C-H_{alifatik}), 1601 (C=C), 1293, 1525 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.31-7.33 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{arom.}), 7.21-7.23 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{arom.}), 4.29 (s, 2H, S-CH₂), 1.24 ppm (s, 9H, CH₃). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 30.23 (CH₃), 33.64 (C_q-*t*-butil), 39.70 (S-CH₂), 120.29, 127.93, 137.40, 155.98 (C_{butadien}), 125.11, 128.27, 150.78 ppm (CH_{arom.} ve C_{arom.}). C₁₅H₁₅Cl₄NO₂S (M_A= 415.16 g/mol). Hesaplanan: C: % 43.40, H: % 3.64, S: % 7.72, N: % 3.37; Bulunan: C: % 43.77, H: % 3.69, S: % 7.03, N: % 3.0.

4.4.3. Deneme 3: 4,4-diklor-2-nitro-1,1,3-tris[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3-butadien (6)

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (**4**) (1g, 3.71 mmol) ile 4-(*t*-butil)benzilmerkaptan'ın (1.34 g, 7.43 mmol) Çalışma Metodu 3'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4,4-diklor-2-nitro-1,1,3-tris[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3-butadien (**6**) bileşiği elde edildi.

6: Sarı kristal. Verim: % 75 (1.95 g). E.N.: 91.1-92.0 °C. R_f (1PET:1CHCl₃): 0.56. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3027, 3055 (C-H_{arom.}), 2867, 2904, 2963 (C-H_{alifatik}), 1573, 1611 (C=C), 1310, 1535 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.05-7.26 (m, 12H, H_{arom.}), 4.09 (s, 4H, S-CH₂), 4.05 (s, 2H, S-CH₂), 1.21 (s, 9H, CH₃), 1.16 ppm (s, 18H, CH₃). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 30.17, 30.26 (CH₃), 33.48, 33.50, 33.53 (C_q-*t*-butil), 36.29, 38.91, 39.57 (S-CH₂), 123.98, 127.67, 143.36, 150.92 (C_{butadien}), 124.59, 124.71, 124.88, 127.87, 127.89, 127.97, 131.18, 131.39, 131.52, 149.70, 149.98, 150.24 ppm (CH_{arom.} ve C_{arom.}). MS (+ESI): m/z= 701.78 [M]⁺. C₃₇H₄₅Cl₂NO₂S₃ (M_A= 702.86 g/mol). Hesaplanan: C: % 63.23, H: % 6.45, S: % 13.69, N: % 1.99; Bulunan: C: % 63.36, H: % 6.62, S: % 12.21, N: % 2.88.

4.4.4. Deneme 4: **2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (7)**

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (**4**) (1.92g, 7.14 mmol) ile 2,3,5,6-tetraflorotiyofenol'ün (1.3 g, 7.14 mmol) Çalışma Metodu 2'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) bileşiği elde edildi.

7: Sarı kristal. Verim: % 89 (2.03 g). E.N.: 78.0-79.0 °C. R_f (2PET:1CHCl₃)= 0.57. IR(KBr): ν (cm⁻¹)= 3084 (C-H_{arom.}), 1607 (C=C), 1304, 1544 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.23-7.33 ppm (m, 1H, H_{arom.}). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 120.14, 130.18, 141.18, 152.75 (C_{butadien}), 148.11-148.40 (m, F-C_{arom.}), 147.11-147.44 (m, F-C_{arom.}), 146.16-146.40 (m, F-C_{arom.}), 145.12-145.42 (m, F-C_{arom.}), 110.67-111.20 (t, S-C_{arom.}), 109.72-110.10 ppm (m, CH_{arom.}). C₁₀HCl₄F₄NO₂S (M_A= 416.84 g/mol). Hesaplanan: C: % 28.80, H: % 0.24, S: % 7.69, N: % 3.36; Bulunan: C: % 29.49, H: % 0.56, S: % 7.83, N: % 2.95

4.4.5. Deneme 5: **1-morfolino-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (8)**

2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) (0.1 g, 0.24 mmol) ile Morfolin'in (0.022 g, 0.24 mmol) Çalışma Metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-morfolino-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**8**) bileşiği elde edildi.

8: Sarı kristal. Verim: %32 (0.036 g). E.N.: 154.0-155.0 °C. R_f (CH₂Cl₂): 0.35. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3054 (C-H_{arom.}), 2870, 2965 (C-H_{alifatik}), 1592 (C=C), 1273, 1531 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.28-7.30 (d, *J*= 8.3 Hz, 2H, H_{arom.}), 7.11-7.13 (d, *J*= 8.3 Hz, 2H, H_{arom.}), 4.10 (s, 2H, S-CH₂), 3.33-3.63 (bs, 4H, CH_{2morfolin}), 3.69 (s, 4H, CH_{2morfolin}), 1.24 ppm (s, 9H, CH₃). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 30.25 (CH₃), 33.64 (C_{q-t}-butil), 38.90 (S-CH₂), 52.55 (N-CH₂), 65.35 (O-CH₂), 108.76, 118.08, 124.23, 150.60 (C_{butadien}), 125.08, 125.64, 127.61, 131.15 ppm (CH_{arom.} ve C_{arom.}). MS (+ESI): *m/z*= 489.84 [M+Na]⁺. C₁₉H₂₃Cl₃N₂O₃S (M_A= 465.82 g/mol). Hesaplanan: C: % 48.99, H: % 4.98, S: % 6.88, N: % 6.01; Bulunan: C: % 49.12, H: % 4.59, S: % 6.59, N: % 6.11.

4.4.6. Deneme 6: N,N-bis[2-nitro-1-[4-(*t*-butil)-benziltiyo]-3,4,4-trikloro-1,3-butadienil]-piperazin (9)

2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (5) (0.1 g, 0.24 mmol) ile Piperazin'in (0.021 g, 0.24 mmol) Çalışma Metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni N,N-bis[2-nitro-1-[4-(*t*-butil)-benziltiyo]-3,4,4-trikloro-1,3-butadienil]-piperazin (9) bileşiği elde edildi.

9: Sarı kristal. Verim: % 46 (0.093 g). E.N.: 228.0-228.6 °C. R_f (CH₂Cl₂): 0.4. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3054 (C-H_{arom.}), 2868, 2963 (C-H_{alifatik}), 1601 (C=C), 1278, 1537 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.28-7.29 (d, *J*= 8.3 Hz, 4H, H_{arom.}), 7.09-7.11 (d, *J*= 8.3 Hz, 4H, H_{arom.}), 3.87-4.25 (bs, 4H, S-CH₂), 3.51-3.85 (bs, 4H, CH_{2piperazin}), 3.04-3.50 (bs, 4H, CH_{2piperazin}), 1.23 ppm (s, 18H, CH₃). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 29.92, 31.48 (CH₃), 34.89 (C_{q-t}-butil), 40.30 (S-CH₂), 51.71 (N-CH₂), 109.98, 121.37, 126.17, 152.02 (C_{butadien}), 126.42, 128.75, 132.31 ppm (CH_{arom.} ve C_{arom.}). MS (+ESI): *m/z*= 864.86 [M+Na]⁺. C₃₄H₃₈Cl₆N₄O₄S₂ (M_A= 843.54 g/mol). Hesaplanan: C: % 48.41, H: % 4.54, S: % 7.60, N: % 6.64; Bulunan: C: % 48.81, H: % 4.53, S: % 6.24, N: % 6.70.

4.4.7. Deneme 7: 1-[(2-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (10)

2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (5) (0.1 g, 0.24 mmol) ile 1-(2-florofenil)piperazin'in (0.04 g, 0.24 mmol) Çalışma Metodu 4'e göre

gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[(2-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**10**) bileşiği elde edildi.

10: Sarı kristal. Verim: % 83 (0.113 g). E.N.: 160.0-160.3 °C. R_f (CH₂Cl₂): 0.53. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3054 (C-H_{arom.}), 2862, 2961 (C-H_{alifatik}), 1586, 1611 (C=C), 1275, 1540 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.28-7.31 (d, *J*= 8.3 Hz, 2H, H_{arom.}), 7.13-7.15 (d, *J*= 8.3 Hz, 2H, H_{arom.}), 6.91-7.02 (m, 3H, H_{arom.}), 6.82-6.86 (t, 1H, H_{arom.}), 4.12 (s, 2H, S-CH₂), 3.45-3.92 (bs, 4H, CH₂piperazin), 3.12 (s, 4H, CH₂piperazin), 1.24 ppm (s, 9H, CH₃). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 30.24 (CH₃), 33.63 (Cq-*t*-butil), 38.88 (S-CH₂), 49.35, 52.32 (N-CH₂), 115.36, 115.52, 124.07, 150.53 (C_{butadien}), 118.28, 118.30, 122.72, 122.78, 123.61, 123.64, 125.07, 125.73, 127.65, 131.12 (CH_{arom.} ve C_{arom.}), 153.73, 155.69 (F-C_{arom.}), 137.46, 137.53 ppm (N-C_{arom.}). MS (+ESI): *m/z*= 582.63 [M+Na]⁺. C₂₅H₂₇Cl₃FN₃O₂S (M_A= 558.92 g/mol). Hesaplanan: C: % 53.72, H: % 4.87, S: % 5.74, N: % 7.52; Bulunan: C: % 53.34, H: % 4.80, S: % 6.12, N: % 7.99.

4.4.8. Deneme 8: 1-[(4-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**11**)

2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) (0.1 g, 0.24 mmol) ile 1-(4-florofenil)piperazin'in (0.04 g, 0.24 mmol) Çalışma Metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[(4-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**11**) bileşiği elde edildi.

11: Kırmızı kristal. Verim: % 86 (0.115 g). E.N.: 176.4-177.0 °C. R_f (CH₂Cl₂): 0.53. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3028, 3063 (C-H_{arom.}), 2868, 2966 (C-H_{alifatik}), 1588, 1607 (C=C), 1269, 1538 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.29-7.30 (d, *J*= 8.3 Hz, 2H, H_{arom.}), 7.13-7.15 (d, *J*= 8.3 Hz, 2H, H_{arom.}), 6.89-6.93 (t, 2H, H_{arom.}), 6.78-6.81 (m, 2H, H_{arom.}), 4.12 (s, 2H, S-CH₂), 3.48-3.79 (bs, 4H, CH₂piperazin), 3.12 (s, 4H, CH₂piperazin), 1.24 ppm (s, 9H, CH₃). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 30.25 (CH₃), 33.64 (Cq-*t*-butil), 38.92 (S-CH₂), 49.45, 52.04 (N-CH₂), 124.17, 128.08, 145.63, 150.57 (C_{butadien}), 114.81, 114.98, 117.69, 117.75, 118.30, 125.07, 125.67, 127.64, 131.14 (CH_{arom.} ve C_{arom.}), 157.92, 155.99 ppm (F-C_{arom.}). MS (+ESI): *m/z*= 582.48 [M+Na]⁺. C₂₅H₂₇Cl₃FN₃O₂S (M_A= 558.92 g/mol). Hesaplanan: C: % 53.72, H: % 4.87, S: % 5.74, N: % 7.52; Bulunan: C: % 53.98, H: % 5.00, S: % 7.45, N: % 7.39.

4.4.9. Deneme 9: N,N-bis[2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-trikloro-1,3-butadienil]-2,5-dimetilpiperazin (12)

2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) (0.1 g, 0.24 mmol) ile 2,5-dimetilpiperazin'in (0.027 g, 0.24 mmol) Çalışma Metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni N,N-bis[2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-trikloro-1,3-butadienil]-2,5-dimetilpiperazin (**12**) bileşiği elde edildi.

12: Sarı kristal. Verim: % 81 (0.71 g). E.N.: 226.0 °C. R_f (CH₂Cl₂): 0.62. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3027, 3056 (C-H_{arom.}), 2868, 2906, 2963 (C-H_{alifatik}), 1587, 1663 (C=C), 1272, 1516 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.25-7.27 (d, *J*= 8.3 Hz, 4H, H_{arom.}), 7.09-7.10 (d, *J*= 8.3 Hz, 4H, H_{arom.}), 4.43-4.63 (bs, 2H, S-CH₂), 4.19-4.38 (bs, 2H, S-CH₂), 3.81-3.93 (bd, 2H, CH₂piperazin), 3.65-3.78 (bs, 2H, CH₂piperazin), 2.44-2.67 (bs, 2H, CH_{piperazin}), 1.20 ppm (s, 24H, CH₃). MS (+ESI): *m/z*= 893.00 [M+Na]⁺. C₃₆H₄₂Cl₆N₄O₄S₂ (M_A= 871.59 g/mol). Hesaplanan: C: % 49.61, H: % 4.86, S: % 7.36, N: % 6.43; Bulunan: C: % 49.93, H: % 4.53, S: % 7.33, N: % 6.29.

4.4.10. Deneme 10: 1-(N-metilpiperazinil)-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (13)

2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**5**) (0.1 g, 0.24 mmol) ile N-metilpiperazin'in (0.024 g, 0.24 mmol) Çalışma Metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-(N-metilpiperazinil)-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**13**) bileşiği elde edildi.

13: Sarı kristal. Verim: % 69 (0.08 g). E.N.: 125.4-126.3 °C. R_f (MeOH): 0.60. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3026, 3054 (C-H_{arom.}), 2801, 2870, 2966 (C-H_{alifatik}), 1591 (C=C), 1275, 1534 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.28-7.29 (d, *J*= 8.3 Hz, 2H, H_{arom.}), 7.12-7.13 (d, *J*= 8.3 Hz, 2H, H_{arom.}), 4.09 (s, 2H, S-CH₂), 3.36-3.68 (bs, 4H, CH₂piperazin), 2.44 (s, 4H, CH₂piperazin), 2.25 (s, 3H, N-CH₃), 1.24 ppm (s, 9H, CH₃). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 26.24, 26.37 (CH₃), 29.67 (N-CH₃), 34.89 (C_q-*t*-butil), 40.62, 40.68 (S-CH₂), 48.22, 49.70 (N-CH₂), 113.80, 119.94, 146.53, 162.91 (C_{butadien}), 121.08, 121.89, 123.70, 127.21 ppm (CH_{arom.} ve C_{arom.}). MS (+ESI): *m/z*= 478.35 [M]⁺. C₂₀H₂₆Cl₃N₃O₂S (M_A= 478.86 g/mol). Hesaplanan: C: % 50.16, H: % 5.47, S: % 6.70, N: % 8.77; Bulunan: C: % 50.22, H: % 5.11, S: % 7.22, N: % 8.46.

4.4.11. Deneme 11: 1-morfolino-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (14)

2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (7) (0.1 g, 0.24 mmol) ile Morfolin'in (0.021 g, 0.24 mmol) Çalışma Metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-morfolino-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (14) bileşiği elde edildi.

14: Sarı kristal. Verim: % 86 (0.097 g). E.N.: 172.0-173.0 °C. R_f (CH₂Cl₂): 0.40. IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3058 (C-H_{arom.}), 2856, 2985 (C-H_{alifatik}), 1587, 1621 (C=C), 1276, 1537 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.11-7.18 (m, 1H, H_{arom.}), 3.72-3.85 (bs, 2H, CH_{2morfolin}), 3.57-3.71 (bs, 4H, CH_{2morfolin}), 3.28-3.44 ppm (bs, 2H, CH_{2morfolin}). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 52.65 (N-CH₂), 65.21 (O-CH₂), 120.45, 123.87, 126.13, 161.26 (C_{butadien}), 146.06-146.47 (m, F-C_{arom.}), 144.05-144.46 (m, F-C_{arom.}), 109.20-109.51 (t, S-C_{arom.}), 107.45-107.81 ppm (t, CH_{arom.}). MS (+ESI): m/z= 490.80 [M+Na]⁺. C₁₄H₉Cl₃F₄N₂O₃S (M_A= 467.65 g/mol). Hesaplanan: C: % 35.96, H: % 1.94, S: % 6.86, N: % 5.99; Bulunan: C: % 35.46, H: % 1.86, S: % 7.28, N: % 5.96.

4.4.12. Deneme 12: 1-[(2-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (15)

2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (7) (0.1 g, 0.24 mmol) ile 1-(2-florofenil)piperazin'in (0.04 g, 0.24 mmol) Çalışma Metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[(2-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (15) bileşiği elde edildi.

15: Turuncu kristal. Verim: % 44 (0.060 g). E.N.: 176.4-177.0 °C. R_f (CHCl₃): 0.56. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3054 (C-H_{arom.}), 2862, 2963 (C-H_{alifatik}), 1590, 1627 (C=C), 1267, 1537 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.08-7.17 (m, 1H, H_{arom.}), δ = 6.91-7.04 (m, 3H, H_{arom.}), δ = 6.80-6.86 (t, 1H, H_{arom.}), 3.76-4.14 (bs, 2H, CH_{2piperazin}), 3.39-3.65 (bs, 2H, CH_{2piperazin}), 2.80-3.26 ppm (bs, 4H, CH_{2piperazin}). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 49.29, 52.54 (N-CH₂), 121.84, 123.96, 126.07, 162.19 (C_{butadien}), 147.19-147.64 (m, F-C_{arom.}), 145.18-145.70 (m, F-C_{arom.}), 153.87, 155.84 (F-C_{arom.}), 137.43, 137.49 (N-C_{arom.}), 109.98 (S-C_{arom.}), 115.43, 115.59, 122.88, 122.95 (CH_{arom.}), 118.48-118.49 (d, CH_{arom.}), 123.65-123.68 (d, CH_{arom.}), 108.54-108.98 ppm (t, CH_{arom.}). MS (+ESI): m/z=

584.28 [M+Na]⁺. C₂₀H₁₃Cl₃F₅N₃O₂S (M_A= 560.75 g/mol). Hesaplanan: C: % 42.84, H: % 2.34, S: % 5.72, N: % 7.49; Bulunan: C: % 42.51, H: % 2.12, S: % 6.28, N: % 7.63.

4.4.13. Deneme 13: 1-[(4-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (16)

2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) (0.1 g, 0.24 mmol) ile 1-(4-florfenil)piperazin'in (0.043 g, 0.24 mmol) Çalışma Metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[(4-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**16**) bileşiği elde edildi.

16: Turuncu kristal. Verim: % 53 (0.072 g). E.N.: 177.1-178.0 °C. R_f (CHCl₃):0.5. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3056 (C-H_{arom.}), 2840, 2919 (C-H_{alifatik}), 1595, 1631 (C=C), 1279, 1559 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.08-7.17 (m, 1H, H_{arom.}), δ = 6.90-6.97 (m, 2H, H_{arom.}), δ = 6.76-6.84 (m, 2H, H_{arom.}), 3.80-4.11 (bs, 2H, CH₂piperazin), 3.37-3.63 (bs, 2H, CH₂piperazin), 2.88-3.24 ppm (bs, 4H, CH₂piperazin). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 49.48, 52.29 (N-CH₂), 120.77, 123.88, 126.12, 161.26 (C_{butadien}), 143.97-144.60 (m, F-C_{arom.}), 146.01-146.58 (m, F-C_{arom.}), 156.10, 158.02 (F-C_{arom.}), 145.61, 145.63 (N-C_{arom.}), 109.40 (S-C_{arom.}), 114.85, 115.03 (CH_{arom.}), 117.86-117.92 (d, CH_{arom.}), 107.32-107.82 ppm (t, CH_{arom.}). MS (+ESI): m/z= 560.09 [M]⁺. C₂₀H₁₃Cl₃F₅N₃O₂S (M_A= 560.75 g/mol). Hesaplanan: C: % 42.84, H: % 2.34, S: % 5.72, N: % 7.49; Bulunan: C: % 42.63, H: % 2.37, S: % 5.74, N: % 7.61.

4.4.14. Deneme 14: 1-(N-metilpiperazinil)-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (17)

2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) (0.1 g, 0.24 mmol) ile N-metilpiperazin'in (0.024 g, 0.24 mmol) Çalışma Metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-(N-metilpiperazinil)-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**17**) bileşiği elde edildi.

17: Sarı kristal. Verim: % 61 (0.71g). E.N.: 119.2-120.0 °C. R_f (1CH₂Cl₂:1EtAc): 0.40. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3052 (C-H_{arom.}), 2812, 2962 (C-H_{alifatik}), 1585, 1629 (C=C), 1274, 1539 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.09-7.16 (m, 1H, H_{arom.}), 3.64-3.95 (bs, 2H, CH₂piperazin), 3.23-3.51 (bs, 2H, CH₂piperazin), 2.05-2.60 (bs, 4H, CH₂piperazin), 2.26

ppm (s, 3H, CH₃). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ= 44.64 (N-CH₃), 52.32, 53.48 (N-CH₂), 120.17, 124.06, 125.89, 161.32 (C_{butadien}), 145.98-146.47 (m, F-C_{arom.}), 144.02-144.52 (m, F-C_{arom.}), 109.53 (S-C_{arom.}), 107.29-107.63 ppm (t, CH_{arom.}). MS (+ESI): m/z= 503.86 [M+Na]⁺. C₁₅H₁₂Cl₃F₄N₃O₂S (M_A= 480.69 g/mol). Hesaplanan: C: % 37.48, H: % 2.52, S: % 6.67, N: % 8.74; Bulunan: C: % 37.27, H: % 2.48, S: % 6.67, N: % 8.61.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

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

Bu tez çalışmamızda öncelikle güçlü elektrofil olan polihalo-1,3-butadien bileşikleri ile güçlü nükleofil olan tiyollerin reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlar neticesinde mono-, bis-, tris(tiyosübstitüe 1,3-butadien yapısına sahip tiyoeter bileşikleri elde edilmiştir. Yeni bileşiklerin sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak heksaklor-1,3-butadien (**1**) ve 2-nitro-pentaklor-1,3-butadien (**4**) bileşikleri kullanılmıştır. (**1**) bileşiği hazır olarak, (**4**) bileşiği laboratuvarında sentezlenerek kullanılmıştır. Elde ettiğimiz mono(tiyosübstitüe-2-nitro-polihalo-1,3-butadien bileşikleri de başlangıç maddeleri olarak kullanılmış, morfolin ve bazı piperazin türevleri ile uygun şartlarda reaksiyona sokulmuş ve yeni N,S-disübstitüe 2-nitro-polihalo-1,3-butadien bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşikler kristalizasyon ve kolon kromatografisi gibi saflaştırma yöntemleriyle saflaştırılmış, yapıları mikro analiz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) aydınlatılmıştır.

Bu bölümde (Tartışma ve Sonuç) sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, MS analizleri daha detaylı olarak yorumlanmıştır.

Başlangıç maddelerinden heksaklor-1,3-butadien (**1**) ile 2-aminotiyofenol'ün etanolde sodyum hidroksit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni 1-(2-aminofeniltiyosübstitüe)-1,2,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**) ve 1,4-bis(2-aminofeniltiyosübstitüe)-1,2,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**3**) bileşikleri elde edildi. (**2**) bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda -NH₂ grubuna ait karakteristik N-H gerilme bantları $\nu = 3382, 3478 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenirken, (**3**) bileşiği için bu karakteristik bantlar $\nu = 3379, 3475 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. (**2**) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde -NH₂ grubuna ait protonlar $\delta = 4.17 \text{ ppm}$ 'de singlet,

olarak gözlenirken, **(3)** bileşiği için bu değer $\delta = 3.80-4.55$ ppm'de broad singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik halkaya ait protonlar ($CH_{arom.}$) **(2)** bileşiği için $\delta = 7.29-7.31$ ppm'de dubletin dubleti, $\delta = 7.15-7.20$ ppm'de triplet ve $\delta = 6.64-6.68$ ppm'de multipllet olarak gözlenirken, **(3)** bileşiği için bu değerler $\delta = 7.36-7.47$ ppm'de dubletin dubleti, $\delta = 7.07-7.20$ ppm'de multipllet ve $\delta = 6.54-6.70$ ppm'de multipllet olarak gözlenmiştir.

Başlangıç maddelerinden 2-nitro-pentaklor-1,3-butadien **(4)** bileşiği ile 4-(*t*-butil)benzilmerkaptan'ın direkt reaksiyonundan yeni 2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien **(5)** bileşiği, etanolde sodyum hidroksit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan ise 4,4-diklor-2-nitro-1,1,3-tris[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3-butadien **(6)** bileşiği elde edildi. 1H -NMR spektrumları incelendiğinde $-CH_3$ grubuna ait protonlar **(5)** bileşiği için $\delta = 1.24$ ppm ve **(6)** bileşiği için $\delta = 1.16$ ppm ve $\delta = 1.21$ ppm'de birer singlet olarak gözlenirken, aromatik yapıya ait protonlar ($CH_{arom.}$) **(5)** bileşiği için $\delta = 7.31-7.33$ ppm ve $\delta = 7.21-7.23$ ppm'de birer dublet olarak gözlenmiş olup, **(6)** bileşiği için $\delta = 7.05-7.26$ ppm'de multipllet olarak gözlenmiştir. $S-CH_2$ protonları **(5)** bileşiği için $\delta = 4.29$ ppm'de singlet, **(6)** bileşiği için ise $\delta = 4.05$ ppm ve $\delta = 4.09$ ppm'de birer singlet vermiştir.

Yeni 2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien **(5)** bileşiği sırasıyla morfolin, piperazin, 1-(2-florfenil)piperazin, 1-(4-florfenil)piperazin, 2,5-dimetilpiperazin ve N-metilpiperazin ile reaksiyona sokuldu ve sırasıyla yeni 1-morfolino-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien **(8)**, N,N-bis[2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-trikloro-1,3-butadienil]-piperazin **(9)**, 1-[(2-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien **(10)**, 1-[(4-florofenil)piperazinil]-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien **(11)**, N,N-bis[2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-trikloro-1,3-butadienil]-2,5-dimetilpiperazin **(12)** ve 1-(N-metilpiperazinil)-2-nitro-1-[4-(*t*-butil)benziltiyo]-3,4,4-triklor-1,3-butadien **(13)** bileşikleri elde edildi. **(5)** bileşiğine 1. karbondan bağlanan N-nükleofillerinin **(5)** bileşiğinin yapısına kattığı yeni kısımlar dikkate alınarak 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde; **(8)** bileşiğinin morfolin halkasına ait CH_2 protonları 1H -NMR spektrumunda $\delta = 3.33-3.63$ ppm'de bir broad singlet ve $\delta = 3.69$ ppm'de bir singlet olarak gözlenirken, CH_2 karbonları ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta = 52.55$ ppm ($N-CH_2$) ve $\delta = 65.35$ ppm'de ($O-CH_2$) gözlenmiştir. Kapalı formülü

$C_{19}H_{23}Cl_3N_2O_3S$ ($M_A= 465.82$ g/mol) olan **(8)** bileşiğinin (+ESI)'deki MS spektrumunda m/z : 489.84'de $[M+Na]^+$ iyon piki şeklinde görülmüştür. **(9)** bileşiğinin piperazin halkasına ait CH_2 protonları 1H -NMR spektrumunda $\delta= 3.51$ - 3.85 ppm ve $\delta= 3.04$ - 3.50 ppm'de birer broad singlet olarak gözlenirken, CH_2 karbonları ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta= 51.71$ ppm'de (N- CH_2) gözlenmiştir. Kapalı formülü $C_{34}H_{38}Cl_6N_4O_4S_2$ ($M_A= 843.54$ g/mol) olan **(9)** bileşiğinin (+ESI)'deki MS spektrumunda m/z : 864.86'da $[M+Na]^+$ iyon piki olarak görülmüştür. **(10)** bileşiğinin piperazin halkasına ait CH_2 protonları 1H -NMR spektrumunda $\delta= 3.45$ - 3.92 ppm'de bir broad singlet ve $\delta= 3.12$ ppm'de bir singlet olarak gözlenirken, CH_2 karbonları ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta= 49.35$, 52.32 ppm'de (N- CH_2) gözlenmiştir. Kapalı formülü $C_{25}H_{27}Cl_3FN_3O_2S$ ($M_A= 558.92$ g/mol) olan **(10)** bileşiğinin (+ESI)'deki MS spektrumunda m/z : 582.63'de $[M+Na]^+$ iyon piki olarak görülmüştür. **(11)** bileşiğinin piperazin halkasına ait CH_2 protonları 1H -NMR spektrumunda $\delta=3.48$ - 3.79 ppm'de bir broad singlet ve $\delta= 3.12$ ppm'de bir singlet olarak gözlenirken, CH_2 karbonları ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta= 49.45$, 52.04 ppm'de (N- CH_2) gözlenmiştir. Kapalı formülü $C_{25}H_{27}Cl_3FN_3O_2S$ ($M_A= 558.92$ g/mol) olan **(11)** bileşiğinin (+ESI)'deki MS spektrumunda m/z : 582.48'de $[M+Na]^+$ iyon piki şeklinde görülmüştür. **(12)** bileşiğinin piperazin halkasına ait CH_2 protonları 1H -NMR spektrumunda $\delta= 3.81$ - 3.93 ppm'de bir broad dublet, $\delta= 3.65$ - 3.78 ppm ve $\delta= 2.44$ - 2.67 ppm'de birer broad singlet olarak gözlenmiştir. Kapalı formülü $C_{36}H_{42}Cl_6N_4O_4S_2$ ($M_A= 871.59$ g/mol) olan **(12)** bileşiğinin (+ESI)'deki MS spektrumunda m/z : 893.00'de $[M+Na]^+$ iyon piki şeklinde görülmüştür. **(13)** bileşiğinin piperazin halkasına ait CH_2 protonları 1H -NMR spektrumunda $\delta= 3.36$ - 3.68 ppm'de bir broad singlet ve $\delta= 2.44$ ppm'de bir singlet olarak gözlenirken, piperazin halkasına bağlı metil protonları (N- CH_3) yapıya ait diğer metil protonlarından farklı bir bölgede $\delta= 2.25$ ppm'de gözlenmiştir. Burada N atomu, metil grubu protonlarını spektrumda olması gereken bölgeden daha büyük bölgeye kaydırmıştır [$\delta= 2.25$ ppm (s, 3H, N- CH_3), $\delta= 1.24$ ppm (s, 9H, CH_3)]. **(13)** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda piperazin halkasına ait CH_2 karbonları $\delta= 48.22$, 49.70 ppm'de (N- CH_2) gözlenmiş olup, piperazin halkasına bağlı metil karbonu (N- CH_3) yapıya ait diğer metil karbonlarından daha büyük bölgede $\delta= 29.67$ ppm'de gözlenmiştir [$\delta= 26.24$, 26.37 ppm (CH_3), $\delta= 29.67$ ppm (N- CH_3)]. Burada da N atomu etkisi mevcuttur. Kapalı formülü $C_{20}H_{26}Cl_3N_3O_2S$ ($M_A= 478.86$ g/mol) olan **(13)** bileşiğinin (+ESI)'deki MS spektrumunda m/z : 478.35'de moleküler iyon piki $[M]^+$ görülmüştür.

Başlangıç maddelerinden 2-nitro-pentaklor-1,3-butadien (**4**) bileşiği ile 2,3,5,6-tetraflortiyofenol'ün direkt reaksiyonundan yeni 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) bileşiği elde edildi. (**7**) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde aromatik yapıya ait hidrojen atomunun $\delta = 7.23-7.33$ ppm'de multipler ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) verdiği gözlenmiştir. (**7**) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, moleküldeki flor atomlarının yapıdaki diğer atomları etkilediği ve böylece $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda çeşitli yarılımların meydana geldiği gözlenmiştir. Aromatik gruba ait C-F karbonları $\delta = 148.11-148.40$ ppm'de multipler ($\text{F-C}_{\text{arom.}}$), $\delta = 147.11-147.44$ ppm'de multipler ($\text{F-C}_{\text{arom.}}$), $\delta = 146.16-146.40$ ppm'de multipler ($\text{F-C}_{\text{arom.}}$) ve $\delta = 145.12-145.42$ ppm'de multipler ($\text{F-C}_{\text{arom.}}$) şeklinde yarılımlar gösterirken, aromatik C-H karbonu $\delta = 109.72-110.10$ ppm'de multipler ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) ve ($\text{S-C}_{\text{arom.}}$) karbonu da $\delta = 110.67-111.20$ ppm'de triplet şeklinde yarılma göstermiştir.

Yeni 2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**7**) bileşiği sırasıyla morfolin, 1-(2-florfenil)piperazin, 1-(4-florfenil)piperazin, ve N-metilpiperazin ile reaksiyona sokuldu ve sırasıyla yeni 1-morfolino-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**14**), 1-[(2-florfenil)piperazinil]-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**15**), 1-[(4-florfenil)piperazinil]-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**16**) ve 1-(N-metilpiperazinil)-2-nitro-1-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**17**) bileşikler elde edildi. (**7**) bileşiğine 1. karbondan bağlanan N-nükleofillerinin (**7**) bileşiğinin yapısına kattığı yeni kısımlar dikkate alınarak $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları incelendiğinde; (**14**) bileşiğinin morfolin halkasına ait CH_2 protonları $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta = 3.72-3.85$ ppm, $\delta = 3.57-3.71$ ppm ve $\delta = 3.28-3.44$ ppm'de birer broad singlet olarak gözlenirken, CH_2 karbonları $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda $\delta = 52.65$ ppm (N-CH_2) ve $\delta = 65.21$ ppm'de (O-CH_2) gözlenmiştir. Moleküldeki flor atomlarının yapıdaki diğer atomları etkilemesi üzerine $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda çeşitli yarılımlar görülmüştür. Aromatik gruba ait C-F karbonları $\delta = 146.06-146.47$ ppm'de multipler ($\text{F-C}_{\text{arom.}}$) ve $\delta = 144.05-144.46$ ppm'de multipler ($\text{F-C}_{\text{arom.}}$) şeklinde yarılırken, aromatik C-H karbonları $\delta = 107.45-107.81$ ppm'de triplet ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) ve ($\text{S-C}_{\text{arom.}}$) karbonu da $\delta = 109.20-109.51$ ppm'de triplet şeklinde yarılma göstermiştir. (**15**) bileşiğinin piperazin halkasına ait CH_2 protonları $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $\delta = 3.76-4.14$

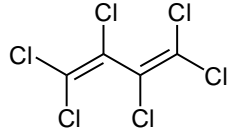
ppm, $\delta = 3.39-3.65$ ppm ve $\delta = 2.80-3.26$ ppm'de birer broad singlet olarak gözlenirken, CH_2 karbonları ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta = 49.29, 52.54$ ppm'de (N- CH_2) gözlenmiştir. Moleküldeki flor atomlarının yapıdaki diğer atomları etkilemesi üzerine ^{13}C -NMR spektrumunda çeşitli yarılımlar görülmüştür. Aromatik gruba ait C-F karbonları $\delta = 153.87, 155.84$ ppm'de singlet (F- $\text{C}_{\text{arom.}}$) olarak gözlenirken $\delta = 147.19-147.64$ ppm'de multiplet (F- $\text{C}_{\text{arom.}}$) ve $\delta = 145.18-145.70$ ppm'de multiplet (F- $\text{C}_{\text{arom.}}$) şeklinde yarılmıştır. Yapıdaki (S- $\text{C}_{\text{arom.}}$) karbonu $\delta = 109.98$ ppm'de singlet gösterirken, aromatik C-H karbonları singlet, dublet ve triplet şeklinde yarılımlar göstermiştir [$\delta = 115.43, 115.59, 122.88, 122.95$ ppm (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $\delta = 118.48-118.49$ ppm (d, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $\delta = 123.65-123.68$ ppm (d, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $\delta = 108.54-108.98$ ppm (t, $\text{CH}_{\text{arom.}}$)]. Yapıdaki flor etkisi ile piperazin halkasına N atomundan bağlı aromatik halka karbonu (N- $\text{C}_{\text{arom.}}$) da $\delta = 137.43, 137.49$ ppm'de iki adet singlet'e yarılmıştır. (16) bileşiğinin piperazin halkasına ait CH_2 protonları ^1H -NMR spektrumunda $\delta = 3.80-4.11$ ppm, $\delta = 3.37-3.63$ ppm ve $\delta = 2.88-3.24$ ppm'de birer broad singlet olarak gözlenirken, CH_2 karbonları ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta = 49.48, 52.29$ ppm'de (N- CH_2) gözlenmiştir. Moleküldeki flor atomlarının yapıdaki diğer atomları etkilemesi üzerine ^{13}C -NMR spektrumunda çeşitli yarılımlar görülmüştür. Aromatik gruba ait C-F karbonları $\delta = 156.10, 158.02$ ppm'de singlet (F- $\text{C}_{\text{arom.}}$) olarak gözlenirken $\delta = 143.97-144.60$ ppm'de multiplet (F- $\text{C}_{\text{arom.}}$) ve $\delta = 146.01-146.58$ ppm'de multiplet (F- $\text{C}_{\text{arom.}}$) şeklinde yarılmıştır. Yapıdaki (S- $\text{C}_{\text{arom.}}$) karbonu $\delta = 109.40$ ppm'de singlet gösterirken, aromatik C-H karbonları singlet, dublet ve triplet şeklinde yarılımlar göstermiştir [$\delta = 114.85, 115.03$ ppm ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), $\delta = 117.86-117.92$ ppm (d, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), $\delta = 107.32-107.82$ ppm (t, $\text{CH}_{\text{arom.}}$)]. Yapıdaki flor etkisi ile piperazin halkasına N atomundan bağlı aromatik halka karbonu (N- $\text{C}_{\text{arom.}}$) da $\delta = 145.61, 145.63$ ppm'de iki adet singlet'e yarılmıştır. (17) bileşiğinin piperazin halkasına ait CH_2 protonları ^1H -NMR spektrumunda $\delta = 3.64-3.95$ ppm, $\delta = 3.23-3.51$ ppm ve $\delta = 2.05-2.60$ ppm'de birer broad singlet olarak gözlenirken, CH_2 karbonları ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta = 52.32, 53.48$ ppm'de (N- CH_2) gözlenmiştir. Moleküldeki flor atomlarının yapıdaki diğer atomları etkilemesi üzerine ^{13}C -NMR spektrumunda çeşitli yarılımlar görülmüştür. Aromatik gruba ait C-F karbonları $\delta = 145.98-146.47$ ppm'de multiplet (F- $\text{C}_{\text{arom.}}$) ve $\delta = 144.02-144.52$ ppm'de multiplet (F- $\text{C}_{\text{arom.}}$) şeklinde yarılmıştır. Yapıdaki (S- $\text{C}_{\text{arom.}}$) karbonu $\delta = 109.53$ ppm'de singlet gösterirken, aromatik C-H karbonu $\delta = 107.29-107.63$ ppm'de triplet ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) şeklinde yarılmıştır. Yapıdaki metil protonları (N- CH_3) $\delta = 2.26$ ppm'de, metil karbonları (N- CH_3) $\delta = 44.64$ ppm'de gözlenmiştir.

Burada N atomu, metil grubu protonlarını ve karbonlarını spektrumlarında olması gereken bölgeden daha düşük bölgelere kaydırmıştır.

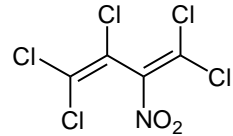
Bu çalışmada sentezlenen yeni bileşiklerin, organik kimya literatürü için yararlı olacağını ve çok sayıda uygulama alanı bulacağını ummaktayız.

5.1. BAŞLANGIÇ BİLEŞİKLERİ VE SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU

Başlangıç Bileşikleri

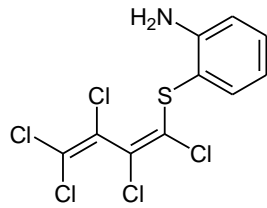


(1)

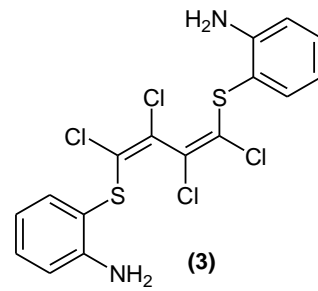


(4)

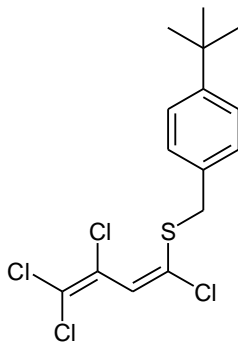
Sentezlenen Bileşikler



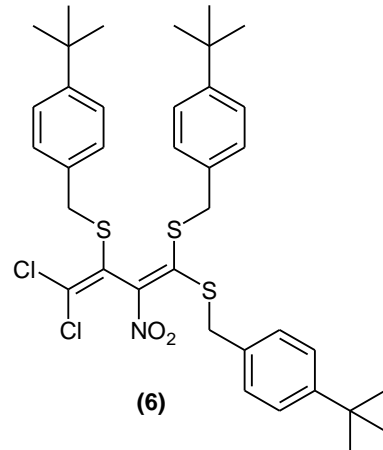
(2)



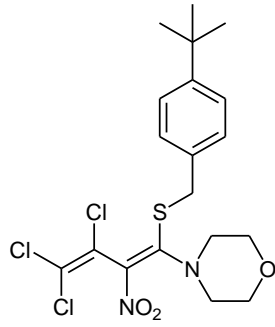
(3)



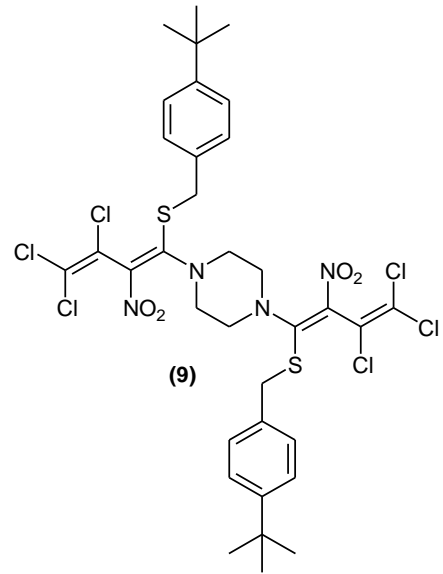
(5)



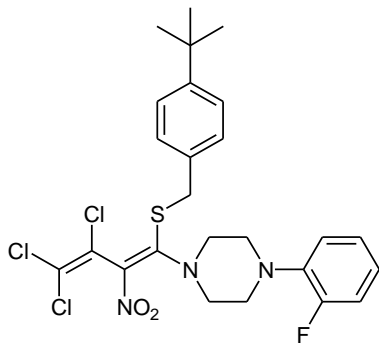
(6)



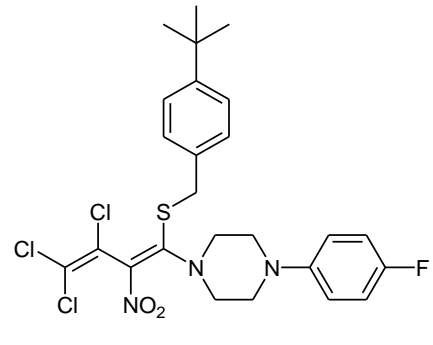
(8)



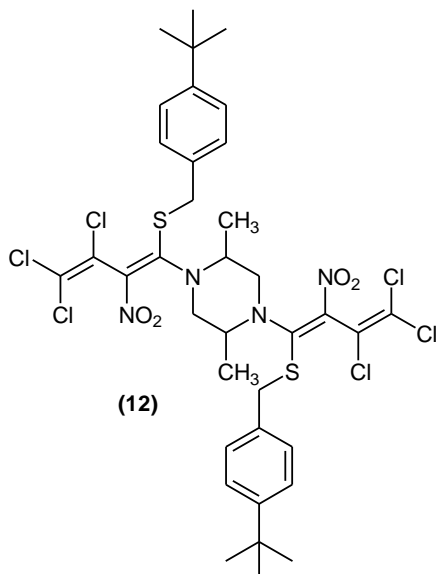
(9)



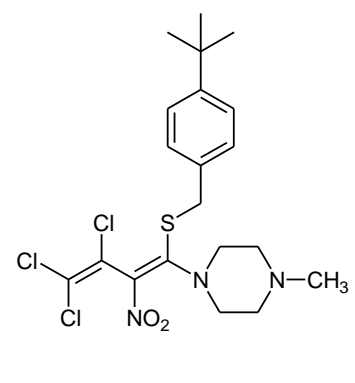
(10)



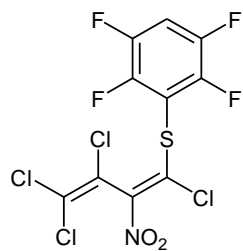
(11)



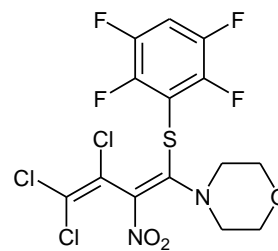
(12)



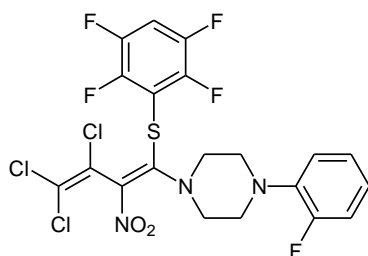
(13)



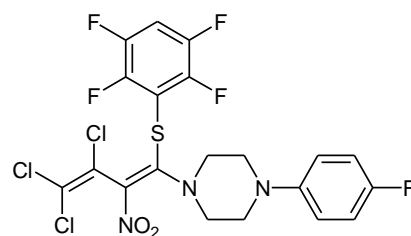
(7)



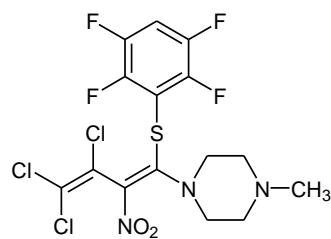
(14)



(15)



(16)



(17)

KAYNAKLAR

1. RODD, E. H., and COFFEY S., 1964, *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds: a modern comprehensive treatise, Second Edition*, Elsevier Pub. Co., Netherlands.
2. ULLMAN, F., FOERST, W., 1986, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. AG, VCH Verlagsgesellschaft, mbH, Germany.
3. OL'DEKOP, Yu. A., KABERDIN, R. V., 1986, Synthesis and properties of mixed perhalo-2-nitro-1,3-butadiene, *Zh. Org. Khim.*, 22 (7), 1389-1393.
4. İBİŞ, C., GÖKSEL, F. S., SAYIL, Ç., 1995, Neue offenkettige oder cyclische thioether mit dien-, tetraen- und hexaenstruktur aus hexachlorbutadien, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 107, 227-233.
5. İBİŞ, C., 1996, Neue thioether und disulfidverbindungen aus mono(arylthio)substituiertem 2-nitrotetrachlor-1,3-butadien und neue mit butadiene-, butin- und butenin struktur aus hexachlorbuten, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 118, 49-60.
6. MITCHELL, S.C., 1996, *Biological Interactions of Sulfur Compounds*; Taylor & Francis: London.
7. MITCHELL, S.C., NICKSON, R.M., 1993, Metabolism of sulfur-containing Xenobiotics, *Sulfur Reports*, 13, 161.
8. CAPPOZI, G., MODENA, G., 1974, *The Chemistry of the Thiol Group*; Wiley: London, 792.
9. KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1969, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 20, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons., Inc., Newyork, 20, 205-215.
10. JENSEN, K.A., 1989, *The Early History of Organic Sulfur Chemistry*, Centaurus, 32 (3), 324-335.
11. YOUNG L., MAW G. A., 1958, *The Metabolism of Sulfur Compounds*, John Wiley&Sons, Inc., New York.

12. (a) FORE and BOST, 1937, *ibid*, 59, 2557; (b) ELLIS AND REID, 1932, *ibid.*, 54, 1686; (c) HOFMANN AND CAHOURS, 1858, *J. Chem. Soc.*, 10, 320.
13. NOLLER R. C., 1957, *Chemistry of Organic Compounds Second edition*, W. B. Saunders Company, London.
14. GILMAN H., 1943, *Organic Chemistry: An advanced treatise*, John Wiley&Sons, Inc., New York.
15. OTTO and TROEGER, 1893, Nichtexistenz der phenylunterschwefligen Saure von Stenhouse nebst Notizen über eine Mono- und Disulfonsaure des Phenylsulfids und die Darstellung des sogen. Bunte'schen Salzes, *Ber.*, 26, 993-996.
16. YABROFF, D. L., 1940, Extraction of Mercaptans with Alkaline Solutions, *Ind. Eng. Chem.*, 32 (2), 257-262.
17. WERTHEIM, 1929, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 3661; SACHS, SCHLESINGER AND ANTOINE, 1923, *Ann.*, 433, 154; BERTRAM, 1892, *Ber.*, 25, 63; KLASON, 1887, *Ber.*, 20,3412.
18. OTTO, 1880, *Ber.*, 13, 1289.
19. AUTENRIETH and BRUNING, 1903, *Ber.*, 36, 3464; PINNER and KLEIN, 1878, *Ber.*, 11, 762.
20. XAN, J., WILSON, E. A., ROBERTS, L. D., HARTON, N. H., 1941, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1139.
21. MAYO and WALLING, 1940, The Peroxide Effect in the Addition of Reagents to Unsaturated Compounds and in Rearrangment Reactions, *Chem. Rev.*, 27 (2), 351-412.
22. ENGLISH, J., and CASSIDY, H.G., 1956, *Principles of Organic Chemistry, Second Edition*, McGraw-Hill Book Company, USA.34 (4), A172.
23. ENGLISH, J., CASSIDY, H.G., and BAIRD, R.L., *Principles of Organic Chemistry*, 4. Bask₁, McGraw-Hill Book Company, U.S.A, 76-137125.
24. WERTHEIM, 1844, *Ann.*, 51, 289; 1845, *Ann.*, 55, 302; PLESS, 1846, *Ann.*, 58, 37; LUDWIG, 1866, *Ann.*, 139, 121; SEMMLER, 1887, *Ann.*, 241, 117.
25. AKABORI, S., 1936, On the flavor components of shoyu. II. Isolation and synthesis of a sulfur containing flavor compound from shoyu, *J. Chem. Soc. Japan*, 57, 832 [C. A., 1937, 31, 1355].

26. GILMAN, H., and BEABER, N. J., 1925, Preparation of carboranyl sulfides, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, 1449.
27. BACKER and STEDEHOUDER, 1935, *Biol. Chem.*, 52, 437.
28. MAUTHNER, F., 1906, Ueber eine allgemeine Darstellungsweise der Arylsulfide, *Ber.*, 39, 3593.
29. CAHOURS and HOFMANN, 1857, Ueber eine neue klasse von alkoholen, *Ann.*, 102, 291.
30. LEE, U.S. Pat. 2,020,421 [C. A., 1936, 30, 489].
31. FELSING and ARENSON, 1920, *Ind. Eng. Chem.*, 12, 1065; GIBSON and POPE, 1920, *J. Chem. Soc.*, 117, 271; GREEN, 1919, *J. Soc. Chem. Ind.*, 38, 469; *Ibid.*, 1920, 39, 363.
32. BACKER, H. J., and STRATING, J., 1935, *Rec. trav. Chim.*, 54, 52.
33. STADLER, 1884, *Ber.*, 17, 2075; ZIEGLER, 1890, *Ber.*, 23, 2469; U. S. Pat. 2,011,582 [C. A., 1936, 30, 489].
34. KRAFFT and LYONS, 1896, *Ber.*, 29, 435; SCHMIDT, 1878, *Ber.*, 11, 1168; FRIEDLANDER and SIMON, 1922, *Ber.*, 55, 3969; WOOD and FIESER, 1940, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2674.
35. FROMM, E., and JÖRG, H., Abkömmlinge des monothio-athylenglykols, 1925, *Ber.*, 58, 304.
36. FRIES, K., and VOGT, W., 1911, *Ann.*, 381, 337.
37. PHILLIPS, 1901, *J. Am. Chem. Soc.*, 23, 250.
38. V. BRAUN and ENGEBERTZ, 1923, *Ber.*, 56, 1573.
39. SPORZYNSKI, 1936, *Arch. Chem. Farm.*, 3, 59 [C. A., 1938, 32, 8359].
40. MARSHALL and LYNCH, 1918, *J. Pharmacol.*, 12, 291; MARSHALL, 1919, *J. Am. Med. Assoc.*, 73, 684.
41. SEMMLER, 1892, *Arch. Pharm.*, 230, 434.
42. MANNICH and FRESENIUS, 1936, *Ibid.*, 274, 461.
43. SMYTHE, 1909, *J. Chem. Soc.*, 95, 349.
44. OTTO and TROEGER, 1893, *Ber.*, 26, 996; PRICE and TWISS, 1909, *J. Chem. Soc.*, 95, 1489; STUTZ and SHRINER, 1933, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1242.
45. BINZ and MARX, 1920, *Ber.*, 40, 3855; BERGMANN, 1920, *Ber.*, 53, 979.
46. WARREN and SMILES, 1932, *J. Chem. Soc.*, 1040.

47. CAFFEY. S., 1964, 'Halogenated Aliphatic Hydrocarbons' *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 1 Parts A, Elsevier Publishing Company, Newyork, Second edition, Chp. 3-5, 73-92, 478-522.
48. GROLL, H. P., HEOERNE, G., 1939, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 1530.
49. HEGENBERG, P., MAAHS, G., 1966, *Angw. Chem. Int. Ed.*, 5, 895.
50. MORRISON and BOYD, *Organic Chemistry, Third Edition*.
51. SOLOMONS, T.W.G., 1996, *Organic Chemistry, Sixth Edition*, John Wiley & Sons., Inc.U.S.A.
52. RAPPOPORT, Z., 2000, *The Chemistry of Dienes and Polyenes, Volume 2*, John Wiley & Sons, Ltd., England, 0-471-72054-2.
53. J. MARCH, 1985, *Advanced Organic Chemistry; Reactions, Mechanism and Structure, Third Edition.*, Wiley, New York, s. 668– 670.
54. Diamond Alkali Company (ERT, H. BLUESTONE), U.S.Patent 3021370 (13 Febr. 1962), 1962, *Chem. Abst.*, 57, 3293c.
55. ROEDIG, A., İBİŞ, C., ZABY, G., 1981, Reactionen von Polychlor-1,3-butadienen und Polychlorbutenen mit Thiolaten, *Chem. Ber.*, 114, 684-698.
56. İBİŞ, C., GÖKMEN, Z., YILMAZ BOZKURT, N., 2002, N,S-Substituted dienes from mono(arylthio)substituted- and S-, S,S-substituted dienes, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 177, 2907-2914.
57. İBİŞ, C., GÖKMEN, Z., 2009, New Perchlorobutadienyl Sulfanes, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 184, 1-9.
58. İBİŞ, C., GÜRÜN, Ç., 1992, Reaktionen von perchlorbutadien mit dithiolen, *Phosporus, Sulfur, and Silicon*, 72, 225-228.
59. İBİŞ, C., YILMAZ, N., 2004, The Novel Macrocyclic and Linear-Chain Thioethers from Perchlorobutadiene and Dithioles, *Phosporus, Sulfur, and Silicon*, 179, 2543-2548.
60. İBİŞ, C., SAYIL, Ç., DENİZ, N.G., 2006, Crystal Structure of Tetrakis-(4-chlorophenylthio)-butatriene and Tetrakis-(*ter*-butylthio)-butatriene, *Spectroscopy Letters*, 39, 299-309.
61. OL'DEKOP, Yu. A., KABERDIN, R. V., 1976, 2-Nitropentachloro-1,3-butadiene, *Zh. Org. Khim.*, 83, 119, 12 (9), 2039-2040.

62. KABERDIN, R. V., POTKIN, V. I., ZAPLASKY, V. A., 1996, Synthesis of polifunctional heterocyclic derivatives of nitrohalogenbutadienes, *Dokl. Akcd. Navuk Belarusi.*, 40 (1), 68.
63. OL'DEKOP, Yu., POTKIN, V. I., DUBOVA, E. Yu., 1991, *Ser. Khim. Navuk.*, 4, 113.
64. KABERDIN, R. V., POTKIN, V. I., SUBOCH, V. P., 1993, *Zh. Org. Khim.*, 2 (5), 1069.
65. KABERDIN, R. V., POTKIN, V. I., ZAPOL'SKII, V. A., 1997, Nitrobutadienes and their halogen derivatives: synthesis and reactions, *Russian Chemical Reviews*, 66 (10), 827-842.
66. OL'DEKOP, Yu. A., KABERDIN, R. V., POTKIN, V. I., The synthesis and some reactions of alkyl(2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadienyl)sulfides, 1980, *Zh. Org. Khim.*, 16, 543.
67. B. A. SHAINYAN, 1986, *Russian Chemical Reviews*, 55 (6), 511-530.
68. İBİŞ, C., GÖKSEL, F. S., 1994, Neue thioether aus 2-nitro-pentachlor-1,3-butadien und sulfonyl- und sulfinyl-1,3-butadiene aus tetrakis(organylthio)- und tris(organylthio)-1,3-butadienen, *Phosporus, Sulfur, and Silicon*, 97, 165-171.
69. İBİŞ, C., AYDINLI, G., 2007, Novel N, S-and S, S-substituted Dienes Synthesized from Mercapto Triazole and Some Amine Derivatives, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 182, 1427-1436.
70. İBİŞ, C., AYDINLI, G., KIRBAŞLAR, G. F., 2004, Some new S- S,S- ve N,S-Substituted 2-Nitrodienes and Butadienyl-Substituted Piperazines, *Phosporus, Sulfur, and Silicon*, 179, 1975-1982.
71. İBİŞ, C., ONUL, M., 2003, Einige neue N,S-Substituierte 2-Nitrodienverbindungen aus Reaktionen von Mono(p-fluorarylthio)substituierten Dienen mit Aminen, *Phosporus, Sulfur, and Silicon*, 178, 1881-1889.
72. İBİŞ, C., DIB BRIMO, W. M., AYDINLI, G., 2001, Die synthese von einigen neuen S-, S,S- und N,S-substituierten 1,3-Halonitrodienen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 170, 221-231.
73. İBİŞ, C., YILMAZ, N., 1999, Neue N,S-Substituierte Dienverbindungen aus Reaktionen von Mono(Arylthio)substituierten Polyhalo-2-Nitrodienen mit Aminen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 159, 87-98.

74. İBİŞ, C., SAYIL, Ç., 1994, Heterocyclic Compounds from Perhalo-2-Nitro-1,3-butadienes and Dithiols, *Synthetic Communications*, 24 (19), 2797-2804.
75. İBİŞ, C., YILDIRIM, H., 2009, New N,S-Substituted Nitrobutadienes from Mono(Arylthio)Substituted Nitrobutadienes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 184, 369-378.
76. İBİŞ, C., DENİZ, N. G., 2008, The Reactions of polyhalogenated-2-Nitro-1,3-butadiene with alkylthio, thiomopholine and piperazine derivatives, *Indian Journal of Chemistry.*, 47B, 1407-1413.
77. İBİŞ, C., GÖKMEN, Z., 2007, The Reactions of Naphthyl and Ethyl Thio Substituted 2-Nitrodiene with Amines, *Rev. Roum. Chim.*, 52 (10), 957-960.
78. İBİŞ, C., ONUL, N., 2006, New N,S-Derivatives of Nitrodienes from Thioallyl- and Thiodibromopropyl Nitrodienes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 181, 2411-2417.
79. İBİŞ, C., GÖKSEL, F., S., and AYDINLI, G., 2003, New N,S-Substituted Dienes from The Reactions of Some Aliphatic Mono(thio)-substituted Nitrodienes with Aromatic Primary Amines and Cyclic Amines, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 178, 777-783.
80. İBİŞ, C., GÖKMEN, Z., 1998, S,N-Substituierte Diene und S,N- Substituierte Tetraene aus Mono(Thio)Substituierten 2-Nitrodienverbindungen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 143, 67-75.
81. İBİŞ, C., YILDIRIM, H., The Synthesis of Novel S-, S,S-, S,S,S- and N,S-Substituted Nitrodienes from Polyhalonitrodienes and Thiols, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, (Baskıda).
82. İBİŞ, C., GÖKMEN, Z., 2006, 3,4,4-trichloro-1-(4-chlorophenylsulfanyl)-1-[4-(2-fluorophenyl)piperazinyl]-2-nitro-buta-1,3-diene, *Acta Crystall.*, E62, o2932-o2933.
83. İBİŞ, C., SAYIL, M. Ç., ÖZKÖK, F., 2006, 3,4,4-trichloro-1-[4-(2-fluorophenyl)-piperazinyl]-1-(n-hexadecylsulfanyl)-2-nitrobuta-1,3-diene, *Acta Crystall.*, E62, o1147-o1148.
84. İBİŞ, C., DENİZ, N. G., 2006, 3,4,4-trichloro-2-nitro-1-propylsulfanyl-1-(4-thiomorpholinyl)-buta-1,3-diene, *Acta Crystall.*, E62, o5373-o5374.
85. İBİŞ, C., DENİZ, N. G., 2007, 3,4,4-trichloro-1-[4-(diphenylmethyl)-piperazin-1-yl]-2-nitro-1-(propylsulfanyl)-buta-1,3-diene, *Acta Crystall.*, E63, o1091-o1092.

86. İBİŞ, C., SAYIL, Ç., AYDINLI, S. G., 2010, *Spectroscopy Letters*, 43, 44-50.
87. FRANK, C., BLACKHAM, A.U., 1950, Free-radical initiated dimerizations, *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 3283-3285.
88. ROEDIG, A., KLASS, R., 1958, Über tetra chlor- und Pentachlor butadiene(1,3), *Liebigs Ann. Chem.*, 612, 1.

ÖZGEÇMİŞ

Zerrin ÇETİN, 1984 yılında İstanbul Bakırköy’de doğdu. İlköğrenimini Yeşilköy Hamdullah Suphi Tanrı Över İlköğretim Okulu’nda, ortaöğrenimini Bahçeşehir Süleyman Demirel İlköğretim Okulu’nda ve lise öğrenimini Bahçeşehir Atatürk Süper Lisesi’nde tamamladı. 2003 yılında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’ne girdi. 2007 yılında Kimya Bölümü lisans eğitimini başarıyla tamamladı. 2008 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı.