



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**1,3-BUTADİENİL GRUPLU BAZI YENİ TİYOETERLERİN  
SENTEZİ**

**Yük. Kimyager Funda ÖZKÖK  
Kimya Anabilim Dalı  
Organik Kimya Programı**

**Danışman  
Prof.Dr. Cemil İBİŞ**

**Kasım, 2010**

**İSTANBUL**



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**1,3-BUTADİENİL GRUPLU BAZI YENİ TİYOETERLERİN  
SENTEZİ**

**Yük. Kimyager Funda ÖZKÖK  
Kimya Anabilim Dalı  
Organik Kimya Programı**

**Danışman  
Prof.Dr. Cemil İBİŞ**

**Kasım, 2010**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 08/12/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

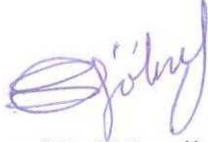
Tez Jürisi



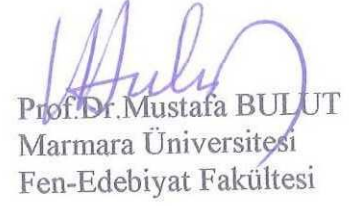
Danışman  
Prof.Dr.Cemil İBİŞ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr.Oya ATICI  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi



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



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



Prof.Dr.Süleyman TANYOLAÇ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin T-861/02062006 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Cemil İBİŞ'e en içten dileklerle teşekkür ederim.

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

Çalışmalarım boyunca her türlü yardımlarıyla yanımda olan değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Nihal ONUL'a, Yrd. Doç. Dr. Zeliha Gökmen'e, Doç. Dr. M. Çiğdem Sayıl'a ve Yrd. Doç. Dr. Serdar Gökşin Aydınli'ya; yardımlarını esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Dr. Ayşecik Kaçmaz'a, Arş. Gör. Dr. N. Gülşah Deniz'e, Arş. Gör. Dr. Hatice Yıldırım'a, Arş. Gör. Dr. Neslihan Beyazıt'a, Arş. Gör. Dr. Sibel Şahinler Ayla'ya ve manevi desteklerini fazlaca hissettiğim, İleri Analizler Laboratuvarı değerli çalışma arkadaşlarım Kimya. Yük. Müh. Dr. H. Özlem Bor'a, Tıbbi Biyolog Selda Taşdemir'e, Yüksek Kimyager Julide Başalan'a, Yüksek Kimyager Semih Sezer'e, Biyolog Şermin Garip'e ve Kimya. Yük. Müh. Hakan Bahar'a teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde yüksek özverileri olan ve tezimin tamamlanma sürecinde gösterdikleri sabır ve manevi destekle bana güç veren değerli ailemin fertleri olan annem Ayfer ÖZKÖK'e, babam Soner ÖZKÖK'e ve kardeşim Onur ÖZKÖK'e sonsuz minnettarlığımı sunarım.

**Kasım, 2010**

**Funda ÖZKÖK**

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER .....	III
ŞEKİL LİSTESİ.....	IX
TABLO LİSTESİ .....	XIV
ÖZET.....	XV
SUMMARY .....	XVIII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIM.....	3
2.1. ORGANİK KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLER.....	3
2.1.1. Tiyoller hakkında genel bilgi .....	3
2.1.1.1. Tiyollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	3
2.1.1.2. Tiyollerin Genel Sentez Yöntemleri.....	4
2.1.1.3. Tiyollerin Reaksiyonları.....	5
2.1.1.4. Tiyollerin Kullanım Alanları.....	7
2.1.2. Tiyoterler hakkında genel bilgi.....	8
2.1.2.1. Tiyoterlerin Reaksiyonları.....	10
2.1.2.2. Dialkil disülfürler ve Alkilpolisülfürler.....	11
2.1.2.3. Tiyoterlerin Kullanım Alanları.....	12
2.2. AMİNLER.....	13
2.2.1. Aminlerin Genel Sentez Yöntemleri.....	13
2.2.2. Aminlerin Reaksiyonları .....	15
2.2.3. Aminlerin Kullanım Alanları.....	16
2.3. HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLER.....	17
2.3.1. Halojenli Organik Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	17
2.3.2. Halojenli Organik Bileşiklerin Sentezi.....	17
2.3.3. Halojenli Organik Bileşiklerin Kullanım Alanları .....	19

2.4. NİTRO BUTADİEN BİLEŞİKLERİ .....	20
2.5. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER.....	24
2.5.1. Trikloretilen.....	24
2.5.2. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten .....	25
2.5.3. 2H-Pentaklor-1,3-butadien.....	25
2.5.4. 4-Brom-2H-Tetraklorbutadien .....	27
2.5.5. 2-Nitropentaklor-1,3-butadien.....	28
2.5.6. 2-Hidroksitiyofenol (2-Merkaptofenol).....	31
2.5.7. 2-Merkaptobenzoik asit (2-Tiyosalisilik asit) .....	31
2.5.8. 2-Metil-tiyofenol (o-tiyokresol) .....	31
2.5.9. 1-(2-Florfenil)piperazin .....	32
2.5.10. 1-(2-Metoksifenil)piperazin.....	32
2.5.11. 1-(4-Florfenil)piperazin .....	33
2.5.12. N-fenilpiperazin.....	33
2.5.13. N-(Difenilmetil)-piperazin .....	33
2.5.14. 1-(4-nitrofenil)-piperazin.....	34
2.5.15. 1-(4-hidroksifenil)-piperazin .....	34
2.5.16. N-morfolin.....	34
2.5.17. 4-(2-aminoetil)morfolin .....	35
2.5.18. 2,4-dimetilbenzentiylol.....	35
2.5.19. Butil-3-Merkaptopropiyonat.....	36
2.5.20. 4,4'-Tiyobisbenzentiylol.....	36
2.5.21. N-piperidin.....	36
2.5.22. 1-(4-Metil)-piperidin .....	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	38
3.1. DENEMELER .....	38
3.1.1. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile 2-Merkaptofenol'ün Reaksiyonu.....	38
3.1.1.1 X-Işını Kırınımı Tekniği ile 4 Bileşiğinin Tek Kristal Yapısının Aydınlatılması .....	42
3.1.2. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile Tiyosalisilikasit'in Reaksiyonu.....	45
3.1.3. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile o-tiyokresol'ün Reaksiyonu.....	49
3.1.3.1. X-Işını Kırınımı Tekniği ile 6 Bileşiğinin Tek Kristal Yapısının Aydınlatılması .....	57

3.1.4. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile 2-Florfenilpiperazin'in Reaksiyonu .....	61
3.1.5. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile 4-Florfenilpiperazin'in Reaksiyonu .....	65
3.1.6. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile N-fenilpiperazin'in Reaksiyonu .....	69
3.1.7. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile 1-(2-Metoksifenil)piperazin'in Reaksiyonu .....	73
3.1.7.1. X-Işını Kırınımı Tekniği ile 11 Bileşiğinin Tek Kristal Yapısının Aydınlatılması .....	77
3.1.8. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile 1-(Difenilmetil)piperazin'in Reaksiyonu .....	80
3.1.9. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile 1-(4-nitrofenil)piperazin'in Reaksiyonu .....	84
3.1.10. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile 1-(4-hidroksifenil)piperazin'in Reaksiyonu.....	88
3.1.11. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile N-morfolin'in Reaksiyonu .....	92
3.1.12. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile 4-(2-aminoetil)morfolin'in Reaksiyonu.....	96
3.1.13. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile o-tiyokresol'ün Reaksiyonu.....	100
3.1.14. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile 2,4-Dimetilbenzentiylol'ün.....	104
Reaksiyonu.....	104
3.1.15. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile 2,4-Dimetilbenzentiylol'ün.....	108
Reaksiyonu.....	108
3.1.16. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile 3-Tiyometil-3-Propiyonat'ın Reaksiyonu .....	112
3.1.17. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien ile 1-(4-Florfenil)piperazin'in Reaksiyonu.....	116
3.1.18. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien ile 1-(2-Metoksifenil)piperazin'in Reaksiyonu .....	120



3.1.19.	2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien ile 1-(4-Nitrofenil)piperazin'in Reaksiyonu.....	124
3.1.20.	2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien ile N-fenilpiperazin'in Reaksiyonu.....	128
3.1.21.	2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien ile 1-(2-Florfenil)piperazin'in Reaksiyonu.....	132
3.1.22.	2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien ile N-morfolin'in Reaksiyonu.....	136
3.1.23	2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien ile N-piperidin'in Reaksiyonu.....	140
3.1.24.	2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile 1-(4-Metil)piperidin'in Reaksiyonu.....	144
3.1.25.	1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile 4,4'-Tiyobisbenzentiyo'l'ün Reaksiyonu.....	148
3.1.26.	1,1,3,4,4-Pentaklor-2H-1,3-butadien ile 4,4'-Tiyobisbenzentiyo'l'ün Reaksiyonu.....	152
3.1.27.	1,1,3,4-Tetraklor-4-brom-2H-1,3-butadien ile 4,4'-Tiyobisbenzentiyo'l'ün Reaksiyonu.....	156
<b>4.</b>	<b>BULGULAR.....</b>	<b>159</b>
4.1.	DENEYSSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER.....	159
4.2.	BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ.....	160
4.2.1.	1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten Eldesi.....	160
4.2.2.	2-H-1,1,3,4,4-Pentaklor-1,3-Butadien (1) Eldesi.....	160
4.2.3.	2-Nitro-1,1,3,4,4-Pentaklor-1,3-Butadien (2) Eldesi.....	161
4.2.4.	2H-1,1,3,4-Tetraklor-4-Brom-1,3-Butadien Eldesi.....	161
4.3.	GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	163
4.3.1.	2-Nitro-Pentaklor-1,3-butadien Bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemi.....	163
4.3.1.1	Genel Çalışma Metodu 1.....	163
4.3.1.2.	Genel Çalışma Metodu 2.....	163
4.3.2.	2-H-pentaklor-1,3-butadien Bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemi.....	163
4.3.2.1.	Genel Çalışma Metodu 3.....	163
4.3.3.	N,S-sübstitüe-1,3-Butadien Bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemi.....	164

4.3.3.1. Genel Çalışma Metodu 4.....	164
<b>4.3.4. 4-Brom-2H-Tetraklor-1,3-Butadien Bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemi</b> .....	<b>164</b>
4.3.4.1. Genel Çalışma Metodu 5.....	164
<b>4.4. DENEMELER</b> .....	<b>165</b>
4.4.1. Deneme 1: 3,4,4-Triklor-1-[benzo(1,3-oksatiya)]-2-nitro-1,3-butadien (4)	165
4.4.2. Deneme 2: 1,1-Bis(2-Karboksifeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien (5).....	165
4.4.3. Deneme 3: 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadien (6) ve 1,1-Bis(2-Metilfeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien (7).....	166
4.4.4. Deneme 4: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-florfenil)piperazin (8).....	166
4.4.5. Deneme 5: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-florfenil)piperazin (9).....	167
4.4.6. Deneme 6: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(1-fenil)piperazin (10).....	168
4.4.7. Deneme 7: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-metoksifenil)piperazin (11).....	168
4.4.8. Deneme 8: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(1-Difenilmetil)piperazin (12) .....	169
4.4.9. Deneme 9: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-Nitrofenil)piperazin (13).....	169
4.4.10. Deneme 10: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-Hidroksifenil)piperazin (14).....	170
4.4.11. Deneme 11: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-morfolin (15).....	170
4.4.12. Deneme 12: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-aminoetil)morfolin (16).....	171
4.4.13. Deneme 13: 1,1,4-Tris(2-Metilfeniltiyo)-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (17).....	171
4.4.14. Deneme 14: 1,1-Bis(2,4-Dimetilfeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien (18).....	172

4.4.15. Deneme 15:	1,1,4-Tris(2,4-Dimetilfeniltiyo)-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (19).....	172
4.4.16. Deneme 16:	2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (20).....	173
4.4.17. Deneme 17:	1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-florfenil)piperazin (21).....	173
4.4.18. Deneme 18:	1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-Metoksifenil)piperazin (22).....	174
4.4.19. Deneme 19:	1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-nitrofenil)piperazin (23).....	175
4.4.20. Deneme 20:	1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(1-Fenil)piperazin (24).....	175
4.4.21. Deneme 21:	1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-Florfenil)piperazin (25).....	176
4.4.22. Deneme 22:	1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-morfolin (26).....	177
4.4.23. Deneme 23:	1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-piperidin (27).....	177
4.4.24. Deneme 24:	1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-Metil)piperidin (28).....	178
4.4.25. Deneme 25:	Benzen-1,1'-tiyobis[4-(1,3,4,4-tetraklor-2-nitro-1,3-butadienil)tiyo] (29).....	178
4.4.26. Deneme 26:	Benzen-1,1'-tiyobis[4-(3,4,4-triklor-1-butenil)tiyo] (30).....	179
4.4.27. Deneme 27:	Benzen-1,1'-tiyobis[4-(3,4-diklor-4-brom-1-butenil)tiyo] (31).....	179
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....		<b>181</b>
<b>5.1. ELDE EDİLEN SONUÇLAR</b> .....		<b>181</b>
<b>5.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN VE SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN</b> .....		<b>186</b>
<b>TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU</b> .....		<b>186</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....		<b>192</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....		<b>199</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3. 1: 4 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr) .....	39
Şekil 3. 2: 4 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu .....	39
Şekil 3. 3: 4 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	40
Şekil 3. 4: 4 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	41
Şekil 3. 5: 4 bileşiğinin UV Spektrumu .....	41
Şekil 3. 6: 4 bileşiğinin ORTEP III Diyagramı .....	42
Şekil 3. 7: 4 bileşiğinin Birim Hücre Diyagramı .....	44
Şekil 3. 8: 5 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr) .....	46
Şekil 3. 9 : 5 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu .....	46
Şekil 3. 10: 5 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	47
Şekil 3. 11: 5 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	48
Şekil 3. 12: 5 bileşiğinin DEPT Spektrumu .....	48
Şekil 3. 13: 5 bileşiğinin UV Spektrumu .....	49
Şekil 3. 14: 6 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr) .....	50
Şekil 3. 15: 6 bileşiğinin MS[+APCI] Spektrumu .....	50
Şekil 3. 16: 6 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	51
Şekil 3. 17: 6 bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	52
Şekil 3. 18: 6 bileşiğinin DEPT Spektrumu .....	52
Şekil 3. 19: 6 bileşiğinin UV Spektrumu .....	53
Şekil 3. 20: 7 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr) .....	53
Şekil 3. 21: 7 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu .....	54
Şekil 3. 22: 7 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	55
Şekil 3. 23: 7 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	56
Şekil 3. 24: 7 bileşiğinin DEPT Spektrumu .....	56
Şekil 3. 25: 7 bileşiğinin UV Spektrumu .....	57
Şekil 3. 26: 6 bileşiğinin ORTEP III Diyagramı .....	58
Şekil 3. 27: 6 bileşiğinin birim hücre diyagramı .....	59

Şekil 3. 28: 8 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	62
Şekil 3. 29: 8 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	62
Şekil 3. 30: 8 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	63
Şekil 3. 31: 8 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	64
Şekil 3. 32: 8 bileşiğinin UV Spektrumu.....	64
Şekil 3. 33: 9 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	66
Şekil 3. 34: 9 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	66
Şekil 3. 35: 9 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	67
Şekil 3. 36: 9 bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	68
Şekil 3. 37: 9 bileşiğinin UV Spektrumu.....	68
Şekil 3. 38: 10 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	70
Şekil 3. 39: 10 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	70
Şekil 3. 40: 10 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	71
Şekil 3. 41: 10 bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	72
Şekil 3. 42: 10 bileşiğinin UV Spektrumu.....	72
Şekil 3. 43: 11 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	74
Şekil 3. 44: 11 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	74
Şekil 3. 45: 11 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	75
Şekil 3. 46: 11 bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	76
Şekil 3. 47: 11 bileşiğinin UV Spektrumu.....	76
Şekil 3. 48: 11 bileşiğinin ORTEP III Diyagramı .....	77
Şekil 3. 49: 11 bileşiğinin Birim Hücre Diyagramı.....	79
Şekil 3. 50: 12 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	81
Şekil 3. 51: 12 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	81
Şekil 3. 52: 12 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	82
Şekil 3. 53: 12 bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	83
Şekil 3. 54: 13 bileşiğinin UV Spektrumu.....	83
Şekil 3. 55: 13 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	85
Şekil 3. 56: 13 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	85
Şekil 3. 57: 13 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	86
Şekil 3. 58: 13 bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	87
Şekil 3. 59: 13 bileşiğinin UV Spektrumu.....	87
Şekil 3. 60: 14 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	89

Şekil 3. 61: 14 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	89
Şekil 3. 62: 14 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	90
Şekil 3. 63: 14 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	91
Şekil 3. 64: 14 bileşiğinin UV Spektrumu.....	91
Şekil 3. 65: 15 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	93
Şekil 3. 66: 15 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	93
Şekil 3. 67: 15 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	94
Şekil 3. 68: 15 bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	95
Şekil 3. 69: 15 bileşiğinin UV Spektrumu.....	95
Şekil 3. 70: 16 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	97
Şekil 3. 71: 16 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	97
Şekil 3. 72: 16 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	98
Şekil 3. 73: 16 bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	99
Şekil 3. 74: 16 bileşiğinin UV Spektrumu.....	99
Şekil 3. 75: 17 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	101
Şekil 3. 76: 17 bileşiğinin MS[-ESI] Spektrumu.....	101
Şekil 3. 77: 17 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	102
Şekil 3. 78: 17 bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	103
Şekil 3. 79: 17 bileşiğinin UV Spektrumu.....	103
Şekil 3. 80: 18 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	105
Şekil 3. 81: 18 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	105
Şekil 3. 82: 18 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	106
Şekil 3. 83: 18 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	107
Şekil 3. 84: 18 bileşiğinin UV Spektrumu.....	107
Şekil 3. 85: 19 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	109
Şekil 3. 86: 19 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	109
Şekil 3. 87: 19 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	110
Şekil 3. 88: 19 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	111
Şekil 3. 89: 19 bileşiğinin UV Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	111
Şekil 3. 90: 20 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	113
Şekil 3. 91: 20 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	113
Şekil 3. 92: 20 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	114
Şekil 3. 93: 20 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	115

Şekil 3. 94: 20 bileşiğinin UV Spektrumu.....	115
Şekil 3. 95: 21 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	117
Şekil 3. 96: 21 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	117
Şekil 3. 97: 21 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	118
Şekil 3. 98: 21 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	119
Şekil 3. 99: 21 bileşiğinin UV Spektrumu.....	119
Şekil 3. 100: 22 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	121
Şekil 3. 101: 22 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	121
Şekil 3. 102: 22 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	122
Şekil 3. 103: 22 bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....	123
Şekil 3. 104: 22 bileşiğinin UV Spektrumu.....	123
Şekil 3. 105: 23 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	125
Şekil 3. 106: 23 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	125
Şekil 3. 107: 23 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	126
Şekil 3. 108: 23 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	127
Şekil 3. 109: 23 bileşiğinin UV Spektrumu (CHCl <sub>3</sub> ) .....	127
Şekil 3. 110: 24 bileşiğinin IR Spektrumu .....	129
Şekil 3. 111: 24 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	129
Şekil 3. 112: 24 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	130
Şekil 3. 113: 24 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	131
Şekil 3. 114: 24 bileşiğinin UV Spektrumu.....	131
Şekil 3. 115: 25 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	133
Şekil 3. 116: 25 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	133
Şekil 3. 117: 25 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	134
Şekil 3. 118: 25 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	135
Şekil 3. 119: 25 bileşiğinin UV Spektrumu.....	135
Şekil 3. 120: 26 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	137
Şekil 3. 121: 26 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	137
Şekil 3. 122: 26 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	138
Şekil 3. 123: 26 bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	139
Şekil 3. 124: 26 bileşiğinin UV Spektrumu.....	139
Şekil 3. 125: 27 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	141
Şekil 3. 126: 27 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	141

Şekil 3. 127: 27 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	142
Şekil 3. 128: 27 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	143
Şekil 3. 129: 27 bileşiğinin UV Spektrumu.....	143
Şekil 3. 130: 28 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	145
Şekil 3. 131: 28 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	145
Şekil 3. 132: 28 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	146
Şekil 3. 133: 28 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	147
Şekil 3. 134: 28 bileşiğinin UV Spektrumu.....	147
Şekil 3. 135: 29 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	149
Şekil 3. 136: 29 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu.....	149
Şekil 3. 137: 29 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	150
Şekil 3. 138: 29 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	151
Şekil 3. 139: 29 bileşiğinin UV Spektrumu.....	151
Şekil 3. 140: 30 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	153
Şekil 3. 141: 30 bileşiğinin MS[+APCI] Spektrumu.....	153
Şekil 3. 142: 30 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....	154
Şekil 3. 143: 30 bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	155
Şekil 3. 144: 30 bileşiğinin UV Spektrumu.....	155
Şekil 3. 145: 31 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr).....	156
Şekil 3. 146: 31 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	157
Şekil 3. 147: 31 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....	158
Şekil 3. 148: 31 bileşiğinin UV Spektrumu.....	158



## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 3. 1:</b> 4 nolu bileşiğe ait kristal data ve yapı arıtım değerleri.....	43
<b>Tablo 3. 2:</b> 4 nolu bileşiğe ait bağ uzunlukları ( $\text{Å}$ ) .....	44
<b>Tablo 3. 3:</b> 4 nolu bileşiğe ait bağ açıları ( $^{\circ}$ ) .....	45
<b>Tablo 3. 4:</b> 6 nolu bileşiğe ait kristal data ve yapı arıtım değerleri.....	60
<b>Tablo 3. 5:</b> 6 nolu bileşiğe ait bağ uzunlukları ( $\text{Å}$ ) .....	60
<b>Tablo 3. 6:</b> 6 nolu bileşiğe ait bağ açıları ( $^{\circ}$ ) .....	61
<b>Tablo 3. 7:</b> 11 nolu bileşiğe ait kristal data ve yapı arıtım değerleri.....	78
<b>Tablo 3. 8:</b> 11 nolu bileşiğe ait bağ uzunlukları ( $\text{Å}$ ) .....	78
<b>Tablo 3. 9:</b> 11 nolu bileşiğe ait bağ açıları ( $^{\circ}$ ) .....	79

## ÖZET

### 1,3-BUTADİENİL GRUPLU BAZI YENİ TİYOETERLERİN SENTEZİ

Çalışmamızda başlangıç maddeleri olarak 2H-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien **(1)**, 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien **(2)** ve 4-Brom-2H-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien **(3)** bileşikleri kullanıldı.

2H-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien **(1)**'in 4,4'-Tiyobisbenzentiylol ile etanollü ortamda NaOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen yeni Benzen-1,1'-tiyobis[4-(3,4,4-triklor-1-butenil)tiyo] **(30)** bileşiği elde edildi.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien **(2)**'in 2-merkaptofenol ile çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen yeni 3,4,4-Triklor-1-[benzo(1,3-oksatiya)]-2-nitro-1,3-butadien **(4)** bileşiği elde edildi.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien **(2)**'in Tiyosalisilik asit ile çözücüsüz ortamdaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni 1,1-Bis(2-Karboksifeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien **(5)** bileşiği elde edildi.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien **(2)**'in o-tiyokresol ile çözücüsüz ortamdaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadien **(6)** ve 1,1-Bis(2-Metilfeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien **(7)** bileşiği elde edildi.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien **(2)**'in o-tiyokresol ile etanollü ortamda NaOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen yeni 1,1,4-Tris(2-Metilfeniltiyo)-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien **(17)** bileşiği elde edildi.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**)'in 2,4-dimetilbenzentiyoil ile etanollü ortamda NaOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen yeni 1,1-Bis(2,4-Dimetilfeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien (**18**) bileşiği ve 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**)'in 2,4-dimetilbenzentiyoil ile etanollü ortamda NaOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen yeni 1,1,4-Tris(2,4-Dimetilfeniltiyo)-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (**19**) bileşiği elde edildi.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**)'in 3-Tiyometil-3-propiyonat ile çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (**20**) bileşiği ve 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**)'in 4,4'-Tiyobisbenzentiyoil ile çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen yeni Benzen-1,1'-tiyobis[4-(1,3,4,4-tetraklor-2-nitro-1,3-butadienil)tiyo] (**29**) bileşiği elde edildi.

4-Brom-2H-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**3**)'in 4,4'-Tiyobisbenzentiyoil ile etanollü ortamda NaOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen yeni Benzen-1,1'-tiyobis[4-(3,4-diklor-4-brom-1-butenil)tiyo] (**31**) bileşiği elde edildi.

Çalışmamızın ikinci aşamasında, elde edilen mono(tiyo)süstitüe nitrodien bileşiklerinin bazı piperazin türevleri, morfolin türevleri ve piperidin türevleri ile reaksiyonları incelendi.

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadien (**6**) bileşiği, sırasıyla 1-(2-Florfenil)piperazin, 1-(4-Florfenil)piperazin, N-fenilpiperazin, 1-(2-Metoksifenil)piperazin, 1-(Difenilmetil)piperazin, 1-(4-Nitrofenil)piperazin, 1-(4-Hidroksifenil)piperazin, N-morfolin, 4-(2-Aminoetil)morfolin ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyonlar sonucunda sırasıyla bilinmeyen yeni 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-florfenil)piperazin (**8**), 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-florfenil)piperazin (**9**), 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(1-fenil)piperazin (**10**), 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-metoksifenil)piperazin (**11**), 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(1-Difenilmetil) piperazin (**12**), 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-Nitrofenil)piperazin (**13**),

1- [2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil] -4-(4-hidroksifenil) piperazin (**14**), 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-morfolin (**15**), 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-aminoetil)morfolin (**16**) bileşikleri sentezlendi.

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (**20**) bileşiği, sırasıyla 1-(4-Florfenil)piperazin, 1-(2-Metoksifenil)piperazin, 1-(4-nitrofenil)piperazin, N-fenilpiperazin, 1-(2-Florfenil)piperazin, N-morfolin, N-piperidin, 1-(4-Metil)piperidin ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyonlar sonucunda sırasıyla bilinmeyen yeni 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-florfenil)piperazin (**21**), 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-Metoksifenil)piperazin (**22**), 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-nitrofenil)piperazin (**23**), 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(1-Fenil)piperazin (**24**), 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-Florfenil)piperazin (**25**), 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-morfolin (**26**), 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-piperidin (**27**), 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-Metil)piperidin (**28**) bileşikleri kazanıldı.

Sentezlenen bu yeni bileşikler kristallendirme veya kolon kromatografisi yöntemleri ile saflaştırıldı. Bileşiklerin yapısı mikro analiz ve spektroskopik yöntemlerle (-IR, -<sup>1</sup>H-NMR, -<sup>13</sup>C-NMR veya -APT-NMR, -UV ve -MS) ile aydınlatıldı. Bazı yeni bileşiklerin X-ışınları kristalografisi ile konformasyonel yapısı aydınlatıldı.

## SUMMARY

### THE SYNTHESIS OF SOME NEW THIOETHERS HAVING 1,3-BUTADIENYL GROUPS

In our study, 2H-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**1**), 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**2**) and 4-Bromo-2H-1,1,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**3**) compounds were used as starting compounds.

The unknown, new compound Benzene-1,1'-thiobis[4-(3,4,4-trichloro-1-butenyl)thio] (**30**) was obtained from the reaction of 2H-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**1**) with 4,4'-thiobisbenzenethiol in the presence of NaOH in ethanol.

The unknown, new compound 3,4,4-Trichloro-1-[benzo(1,3-oxathia)]-2-nitro-1,3-butadiene (**4**) was obtained from the reaction of 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**2**) with 4,4'-thiobisbenzenethiol.

The unknown, new compound 1,1-Bis(2-Carboxyphenylthio)-3,4,4-trichloro-2-nitro-1,3-butadiene (**5**) was obtained from the reaction of 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**2**) with thiosalicylic acid.

The unknown, new compounds 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-(2-Methylphenylthio)-1,3-butadiene (**6**) and 1,1-Bis(2-Methylphenylthio)-3,4,4-trichloro-2-nitro-1,3-butadiene (**7**) was obtained from the reaction of 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**2**) with o-thiocresol.

The unknown, new compound 1,1,4-Tris(2-Methylphenylthio)-3,4-dichloro-2-nitro-1,3-butadiene (**17**) was obtained from the reaction of with 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**2**) with o-thiocresol in the presence of NaOH in ethanol.

The unknown, new compound 1,1-Bis(2,4-Dimethylphenylthio)-3,4,4-trichloro-2-nitro-1,3-butadiene (**18**) was obtained from the reaction of with 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**2**) with 2,4-dimethylbenzenethiol in the presence of NaOH in ethanol.

The unknown, new compound 1,1,4-Tris(2,4-Dimethylphenylthio)-3,4-dichloro-2-nitro-1,3-butadiene (**19**) was obtained from the reaction of with 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**2**) with 2,4-dimethylbenzenethiol in the presence of NaOH in ethanol.

The unknown, new compound 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-(3-butyl-3-propionyl)-1,3-butadiene (**20**) was obtained from the reaction of 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**2**) with 3-Thiomethyl-3-propionate.

The unknown, new compound Benzene-1,1'-thiobis[4-(1,3,4,4-tetrachloro-2-nitro-1,3-butadienyl)thio] (**29**) was obtained from the reaction of 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**2**) with 4,4'-Thiobisbenzenethiol.

The unknown, new compound Benzene-1,1'-thiobis[4-(3,4-dichloro-4-bromo-1-butenyl)thio] (**31**) was obtained from the reaction of 4-Bromo-2H-1,1,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**3**) with 4,4'-Thiobisbenzenethiol in the presence of NaOH in ethanol.

In the second step, reactions of derivatives of some piperazine, morpholine and piperidine with the mono(thio)substituted nitrodiene compounds were investigated.

The unknown, new compounds 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(2-Methylphenylthio)-1,3-butadienyl]-4-(2-florophenyl)piperazine (**8**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(2-Methylphenylthio)-1,3-butadienyl]-4-(4-florophenyl)piperazine (**9**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(2-Methylphenylthio)-1,3-butadienyl]-4-(1-phenyl)piperazine (**10**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(2-Methylphenylthio)-1,3-butadienyl]-4-(2-metoxyphenyl)piperazine (**11**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(2-Methylphenylthio)-1,3-

butadienyl]-4-(1-Diphenylmethyl) piperazine (**12**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(2-Methylphenylthio)-1,3-butadienyl]-4-(4-Nitrophenyl) piperazine (**13**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(2-Methylphenylthio)-1,3-butadienyl]-4-(4-Hydroxyphenyl)piperazine (**14**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(2-Methylphenylthio)-1,3-butadienyl]-4-morfoline (**15**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(2-Methylphenylthio)-1,3-butadienyl]-4-(2-aminoethyl)morfoline (**16**) were synthesized from the reactions of 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-(2-Methylphenylthio)-1,3-butadiene (**6**) with the 1-(2-Florophenyl)piperazine, 1-(4-Florophenyl)piperazine, N-phenylpiperazine, 1-(2-Metoxyphenyl)piperazine, 1-(Diphenylmethyl)piperazine, 1-(4-Nitrophenyl)piperazine, 1-(4-Hydroxyphenyl)piperazine, N-morfoline, 4-(2-Aminoethyl)morfoline, respectively.

The unknown, new compounds 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(3-butyl-3-propionylthio)-1,3-butadienyl]-4-(4-florophenyl)piperazine (**21**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(3-butyl-3-propionylthio)-1,3-butadienyl]-4-(2-Metoxyphenyl)piperazine (**22**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(3-butyl-3-propionylthio)-1,3-butadienyl]-4-(4-nitrophenyl)piperazine (**23**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(3-butyl-3-propionylthio)-1,3-butadienyl]-4-(1-Phenyl)piperazine (**24**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(3-butyl-3-propionylthio)-1,3-butadienyl]-4-(2-Florophenyl)piperazine (**25**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(3-butyl-3-propionylthio)-1,3-butadienyl]-4-morfoline (**26**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(3-butyl-3-propionylthio)-1,3-butadienyl]-4-piperidine (**27**), 1-[2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-(3-butyl-3-propionylthio)-1,3-butadienyl]-4-(4-Methyl)piperidine (**28**) were synthesized from the reactions of 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-(3-butyl-3-propionylthio)-1,3-butadiene (**20**) with the 1-(4-Florophenyl)piperazine, 1-(2-Metoxyphenyl)piperazine, 1-(4-nitrophenyl)piperazine, N-phenylpiperazine, 1-(2-Florophenyl)piperazine, N-morfoline, N-piperidine, 1-(4-Methyl)piperidine, respectively.

Synthesized the new compounds were purified either crystallization or via column chromatography. Structure of these new compounds were characterized by microanalysis and spectroscopic methods (-IR, -<sup>1</sup>H-NMR, -<sup>13</sup>C-NMR or APT-NMR, -UV and -MS). Some new compounds of conformational structure were characterized by X-Ray crystallography.

## 1. GİRİŞ

Reaktivitesi yüksek bileşikler olan tiyollerin yapılarında bulunan –SH grubu alkollerde bulunan –OH grubuna göre daha güçlü nükleofildir. Bu sebeple tiyoller alken ve dien yapılı halojenli organik bileşiklerle kolay reaksiyon verirler. Bu reaksiyonlar sonucunda monoen, dien ve trien yapısında bileşikler meydana gelir [1]. Oluşan tiyosüstitüe butadien bileşiklerinin insektisit (böcek öldürücü), fungusit (mantar öldürücü), herbisit..vb. gibi biyolojik aktivite özelliği gösterdikleri USA patentinden bilinmektedir [2].

Çalışmalarımızda başlangıç maddesi olarak kullanılan 2-Nitro-Pentaklor-1,3-butadien (2) bileşiği nükleofillere karşı oldukça reaktiftir. Bileşiğin yapısındaki nitrovinil grubu yanındaki –C=C- bağı, nitro grubunun eksi indüktif etkisinden dolayı kuvvetle polarlaşmıştır. Bu aktivite sebebiyle 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien bileşiği tiyollerle kolay reaksiyon verir [3]. Reaksiyonlar sonucunda sentezlenen tiyosüstitüe nitro butadien bileşiklerine ait çeşitli çalışmalar literatürde mevcuttur [4]. Çalışmamızda kullanılan diğer başlangıç maddeleri 2H-Pentaklor-1,3-butadien (1) ve 4-Brom-2H-Tetraklor-1,3-butadien (3) amin, alkol ve tiyol gibi bileşiklerle kolayca reaksiyona girebilirler [5, 6].

Reaksiyonlarımızda kullanılan morfolin, organik sentezler için aktif bir bileşiktir. Bu bileşiğin ilaç kimyasında da kullanım alanı mevcuttur. Örneğin, bir antibiyotik olan linezolid ve antikanser ajanı olan gefitinib'in hazırlanmasında yapılandırma bloğu görevi görür.

Tiyosüstitüe polihalonitro-1,3-butadien bileşiklerinin amin türevleri gibi N-nükleofillerle reaksiyonlarından –N,S-disüstitüe nitrodien bileşikleri sentezlendiği literatürden bilinmektedir [7].



Tez çalışmamızın ilk aşamasında başlangıç maddesi olarak kullanılan polihalo-1-3-butadienlerin çeşitli aromatik ve alifatik tiyollerle reaksiyonlarından bilinmeyen, yeni tiyosüstitüe-1,3-butadien ve tiyosüstitüe butenin bileşikleri kazanılmıştır.

Çalışmamızın ikinci aşamasında sentezlenen bazı mono(tiyosüstitüe)-1,3-butadien bileşiklerinin çeşitli amin türevleri (piperazin, morfolin..vb) ile reaksiyonlarından , yeni -N,S-süstitüe-1,3-butadien bileşikleri elde edilmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları; mikroanaliz ve spektroskopik yöntemlerle ( -FT-IR, -<sup>1</sup>H-NMR, -<sup>13</sup>C-NMR, -MS, -UV) aydınlatılmıştır. Ayrıca bu analizleri destekleyici olarak, 3 yeni bileşiğin yapıları X-Işınları Kristalografisi ile belirlenmiştir.

Daha önceki literatürlerin ışığında, elde ettiğimiz bu bileşiklerin de biyolojik aktivite göstereceğini beklemekteyiz. Bu sebeple de çalışmamızın organik kimya literatürüne yeni bir değer katacağını ümit ediyoruz.

## 2. GENEL KISIM

### 2.1. ORGANİK KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLER

#### 2.1.1. Tiyoller hakkında genel bilgi

Tiyoller alkollerin kükürt analoglarıdır. Genel formülleri R-SH'dir. Endüstride merkaptan olarak bilinirler. Küçük molekül ağırlıklı tiyollerin kaynama noktaları tekabül eden alkollerden daha düşüktür çünkü hidrojen sülfürün oksijenli analogu olan sudan daha düşük sıcaklıkta kaynaması ve sudan daha asidik olması şeklindeki özellikleri, hidrojen sülfürün alkil türevleri olan tiyollere de yansımış yani kükürtün hidrojen ile bağ oluşturması zorlaşmış ve buna bağlı olarak da asosiye olma yeteneği zayıflamıştır [8]. IUPAC'a göre adlandırılması yapılırken alkan isminin sonuna "tiyol" eki getirilerek yapılır. Birden fazla tiyol varsa bu durumda ditiyol, tritiyol vb. şekilde isimlendirilir. Eğer yapıda öncelikli bir substitüent bulunuyorsa tiyol adı yerine "merkapt" ön eki getirilir [9]. Bileşikteki R-grubu aromatik ise bu bileşikler tiyo türevi olarak adlandırılır [10]. -SH grubu ve yapısında di sülfid bağı içeren bileşikler hayvansal ve bitkisel kaynaklı olabilir ve aynı zamanda da biyolojik süreçlerde önem arzederler. Bitkisel kaynaklı maddelerde düşük molekül ağırlıklı merkaptanlar bulunur. 2-propen-1-tiyol (alil merkaptan) sarımsakta ve soğanda bulunur [11].

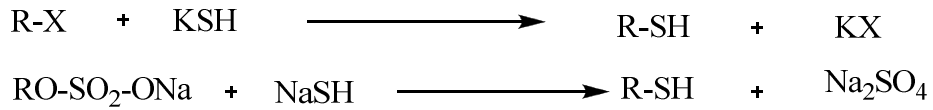
##### 2.1.1.1. Tiyollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Tiyollerin en karakteristik özellikleri kokularıdır. Düşük molekül ağırlıklı alkantiyoller ağır bir kokuya sahiptir. Molekül ağırlığı arttıkça koku azalır. Küçük molekülü tiyollerin yüz milyonda bir derişimini (~0,01 ppm) insan burnu farkedebilir. Bu özellikten yararlanarak, sızıntı olması durumunda gaz kaçaklarının anlaşılabilmesi için küçük molekülü tiyoller LPG ve doğal gaza katılır. Yalnız metantiyol oda sıcaklığında gazdır, 16 karbon atomluya kadar olan alifatik tiyoller renksiz veya sarı

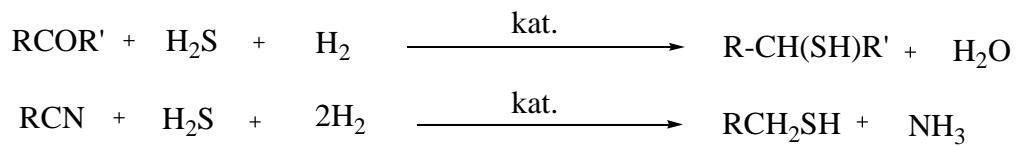
renkli sıvıdırlar [12]. Tiyollerin su ile hidrojen bağı oluşturamamaları onların sudaki çözünürlüklerini de etkilemektedir. Bu sebeple suda tekabül eden alkollere göre daha az çözünürler. Asidlikleri alkollerinkinden fazla olduğundan sodyum hidroksitde sodyum tuzu vererek çözünürler. Kükürdün elektronegatifliği oksijenden daha az olduğu halde tiyollerin alkollerden daha fazla asidik karakter göstermesi ilk bakışta yadırgayıcı gibi gelmektedir. Fakat S-H bağının O-H bağından daha zayıf ve bağ uzunluğunun daha büyük olması sülfür iyonuna ait negatif yükün daha kolay yerleşmesini sağladığından durum normal sayılmaktadır [8]. Tiyollerin infrared spektrumlarında S-H gerilme bandı  $2590-2550 \text{ cm}^{-1}$  de, C-S gerilme bandı ise  $705-570 \text{ cm}^{-1}$  de zayıf bandlar olarak ortaya çıkar. NMR spektrumlarında SH pikleri  $\delta$  1.2-1.6 ppm arasında sinyal vermekte ancak çözücüyle konsantrasyona bağlı olarak kimyasal kaymalar görülmektedir. Tiyollerin SH absorpsiyonu dilüsyonla daha yüksek alan şiddetine kaymakta, SH protonu komşu karbon üzerindeki proton ile etkileşebilmekte ayrıca da dötere çözücülerin döteryumu ile yer değiştirebilmektedir [8].

#### 2.1.1.2. Tiyollerin Genel Sentez Yöntemleri

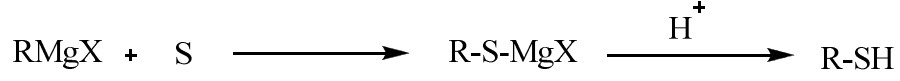
Tiyoller alkil halojenürlerin sodyum veya potasyum tuzlarının hidrojen sülfür ile reaksiyonu sonucu elde edilebilirler [13].



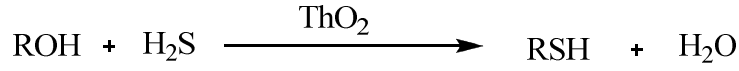
Merkaptanların sentez metodlarından birisi de; aldehit, keton ve nitrillerin sülfaktif hidrojenleme katalizörü denilen kobaltpolisülfür, nikelsülfür, demirsülfür gibi katalizörler ile indirgeme tiyolasyonudur



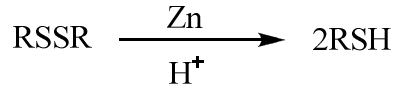
Grignard reaktiflerinin kükürt ile etkileşmesi sonucunda tiyoller elde edilebilir. Kükürt grignard reaktiflerine katılabilir ve halomagnezil tiyol tuzları oluşur. Bunların asitli ortamda hidrolizi tiyolleri verir [14].



Tiyoller alkollerden elde edilebilmektedir ve bu amaçla alkol ve hidrojen sülfür buharları 400°C de toryum oksit katalizörü üzerinden geçirilmektedir [15].

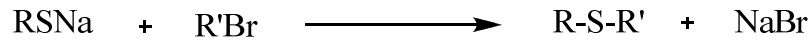


Disülfürlerin indirgenmesiyle tiyoller elde edilebilir. LiAlH<sub>4</sub>, NaHSO<sub>3</sub> ve Ph<sub>3</sub>P gibi indirgenler kullanılabilir [16].

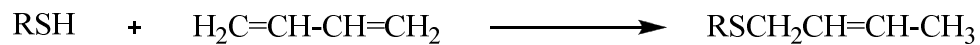


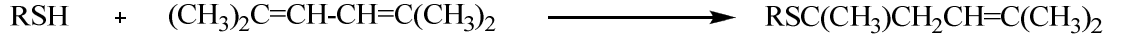
### 2.1.1.3. Tiyollerin Reaksiyonları

Tiyoller kuvvetli nükleofildirler ve birçok reaksiyonlarında tiyolat yapısından yararlanılır. Tiyoller alkil ve aril halojenürlerle tiyoeterleri oluştururlar [17].

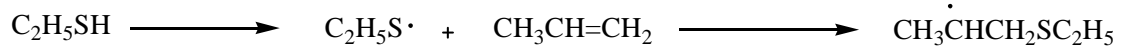


Tiyoller serbest radikal mekanizması üzerinden butadienlere ya da 1,3-sustitüe butadienlere katılarak 1,4-katılma ürününü verir. Tiyoller, bazı konjuge dienlerle (dış substitue gruplu) örneğin 2,5-dimetil-2,4-hekzadienle 1,2- katılma ürünü verir [18].





Tiyollerin olefinlere katılması sonucu tiyoeterler (organik monosülfürler) elde edilir. Bu reaksiyon uygun şartlarda (peroksit, azonitril ya da UV) serbest radikal mekanizması üzerinden yürür. Reaksiyon Anti-Markovnikov katılmasının bir sonucudur. Örneğin etantiyolün, propilene katılması sonucu etil n-propil sülfürleri verir.

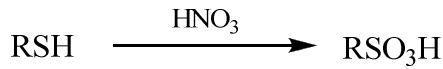


Tiyollerin aldehitlerle birlikte asit-katalizli reaksiyonlarından merkaptaller elde edilir. Bu reaksiyonda ara ürün olarak oluşan hemimerkaptal kararlı değildir.

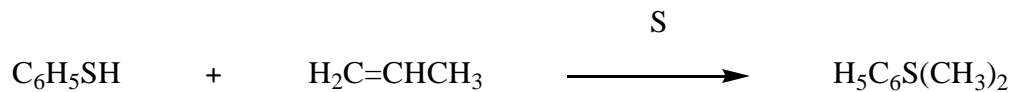


Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılırlar. Alkilasetilenle birlikte Anti-Markovnikov mono ürünü ve 1,2-dikatılma ürününü verir [19].

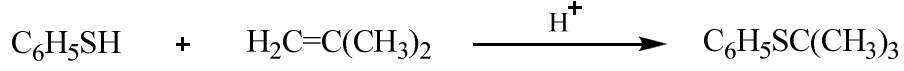
$\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  gibi bileşikler güçlü yükseltgendirler ve bunlar tiyolleri sülfonik asitlere yükseltgerler.



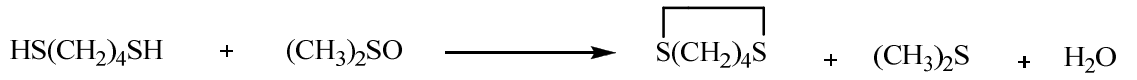
Tiyofenol, propilenle birlikte elementel kükürt varlığında ısıtıldığında reaksiyon Markovnikov katılma mekanizmasına göre yürür [20].



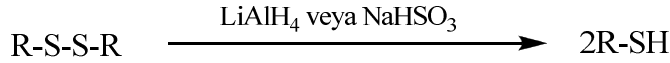
Tiyollerin olefinlere katılması iyonik mekanizmayla da mümkündür. Bu mekanizmaya göre tiyofenol il isobutilen sülfirik asit beraberinde fenil ter-butyl sülfürleri verir [21].



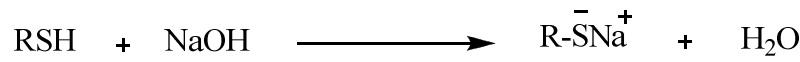
Tiyollerin oksidasyonu sonucunda disülfidler meydana gelir ve hidrojen yerdeğıştirir. Tiyoller hava oksijeni veya hidrojen peroksit gibi ılımlı yükseltgenlerle yavaşça disülfidlere yükseltgenebilirler [22].



Disülfürler, lityum alüminyum hidrür ( $\text{LiAlH}_4$ ), sodyum bisülfid ( $\text{NaHSO}_3$ ) gibi indirgenlerle tiyollere indirgenebilirler.



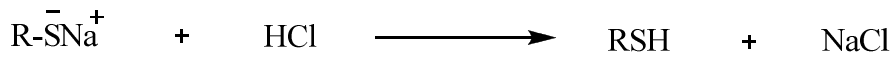
Tiyollerin asitlik sabitleri yaklaşık  $10^{-11}$ , alkollerinki ise yaklaşık  $10^{-16}$  civarındadır. Tiyoller alkollerden yüzbin kat daha asidiktirler. Alkoller alkali hidroksitlerle tuz oluşturamamaları tiyoller oluşturabilirler.



Tiyol

Sodyum tiyolat

Tiyolatlar, suda çözünen katı maddelerdir. Asitli ortamda tiyollere dönüşürler.



#### 2.1.1.4. Tiyollerin Kullanım Alanları

Düşük molekül ağırlıklı alkantiyoller (etantiyol, propantiyol) ve p-klorbenzentiyyoller insektisit, herbisit ve tarım kimyasallarının üretiminde ara madde olarak kullanılır.

Merkaptoasit esterleri ve alkantiyoller reçine stabilizasyonu için kullanılan bazı sülfürlerin hazırlanmasında görev yapan ara maddelerdir. Merkaptoasetik asidin amonyum ve alkanolamin tuzları yumuşak dokulu saçlarda perma-kıvrım formülasyonu olarak kullanılır. Diğer bir tiyol olan 2-piridintiyol-1-oksit ise şampuanlar içerisinde kepek önleyici olarak kullanılır. Arentiyollerin en önemli endüstriyel uygulamaları, eczacılıkta, boya üretiminde ara ürün olarak, pigment olarak ve elektronik endüstrisinde kimyasal olarak kullanılmalarıdır. Aromatik ditiyoller plastik endüstrisinde monomer ve modifiyer olarak kullanılır. Tiyofenoller lastik endüstrisinde polimerizasyon düzenleyicisi, plastik yapıcı ve stabilizör olarak kullanılır. Tiyoller tıbbi kullanım alanına da sahiptir. 2-Merkaptoetil amin iyonu radyasyonun etkisine karşı hayvanlarda biraz koruma sağlar. Tiyoller zararlı böceklerle mücadele amacıyla da kullanılmaktadır. Örneğin; Laurilmerkaptan insektisit (böcek öldürücü) ve fungusit (mantar öldürücü) özellik gösterir [23].

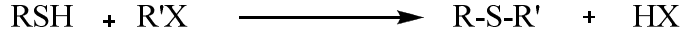
### 2.1.2. Tiyoterler hakkında genel bilgi

Genel formülleri, R-S-R olarak gösterilen, özellikleri eterlere benzeyen tiyoterlere genel isim olarak organik sülfürler denir. Yapılarındaki R ve R' aynı, farklı, alifatik, aromatik ya da heterosiklik olabilir [24].

Tiyoterler, eterlerin oksijen yerine kükürt geçmiş benzerleridir. Çok saf oldukları için kokusuzdurlar. Suda ve bazda çözünmezler, organik çözücülerde çözünürler. Eterler gibi zayıf bazdırlar ve saf sülfirik asit içerisinde çözelti vermek üzere çözünürler. Bu durumda sulu çözeltilerde sülfonyum tuzu oluşur. Eterlere benzemelerine rağmen daha reaktiftirler. Düşük molekül ağırlıklı olan tiyoterler kötü kokuludurlar. Soğan ve sarımsak yağında bu bileşiklerden bulunur. Tiyoterler genellikle eterlere benzer bir yöntemle adlandırılırlar. I.U.P.A.C sisteminde ise hidrokarbonların sübtitüsyon ürünleri gibi düşünülerek metiltiyotan adı kullanılır. Sülfür zincirinin biyolojik önem taşıdığı bilinmektedir. Örneğin; vitamin olan biotin, aminoasit olarak metiyonin ve lantiyonin gösterilebilir.

### 2.1.2.1. Tiyoterlerin Sentez Yöntemleri

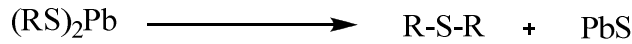
Tiyoller, Williamson yöntemine göre, tiyollerin ya da tiyolat tuzlarının alkil halojenürlerle etkileşmesiyle elde edilebilirler.



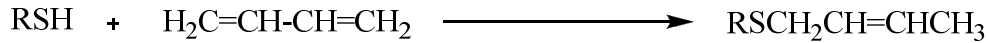
Grignard bileşiklerinin kükürt ile etkileşmesinden tiyoterler sentezlenebilir.



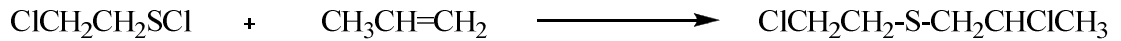
Kurşun veya civa merkaptürlerin ısıtılmasıyla tiyoterler elde edilir.



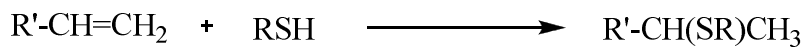
Tiyollerin, butadien veya 2,3-substitüe butadienlere katılmasından genelde 1,4 katılma ürünü oluşur.



Sülfenil halojenürler doymamış yapılarla reaksiyona girerek tiyoterleri verirler.

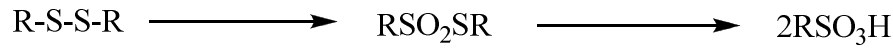
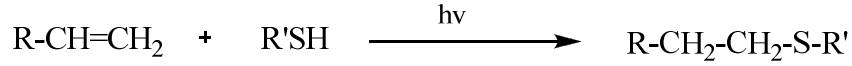


Tiyollerin olefinlere katılması sonucu tiyoterler elde edilir. Katılma reaksiyonları elektrofilik, nükleofilik ya da serbest radikal mekanizmasıyla mümkündür. Basit alkenlere katılma, Markovnikov kurallarına uygun olarak gerçekleşir. Ortamda ışık veya peroksit olmamalıdır. Fakat bu reaksiyon genelde yavaştır. Bu yüzden bu tip reaksiyonlarda asit katalizörlerini kullanmak gerekir.

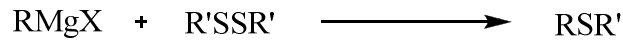




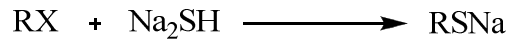
Peroksit veya UV ışığı varlığında tiyoller, olefinlere Anti-Markovnikov ürünü vermek üzere katılırlar.



Disülfürler, grignard bileşiklerinin yardımıyla tiyoeterlere dönüştürülebilir.

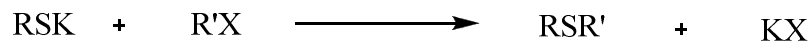


Alkali metal sülfürler, alkil halojenürlerle reaksiyona girerek tiyoeterleri oluştururlar.

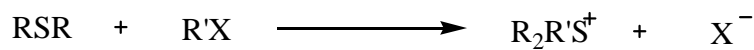


### 2.1.2.1. Tiyoterlerin Reaksiyonları

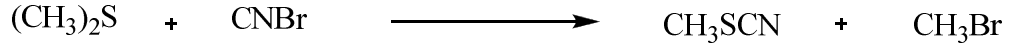
Tiyoterlerin en genel sentez yönetim merkaptidlerin alkilendirilmesidir [25].



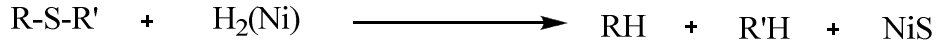
Tiyoterler halojenlerle ve birçok metal tuzlarıyla katılma bileşikleri oluştururlar. Alkil ve aril halojenürlerle sülfonyum tuzu kristallerini oluştururlar [24].



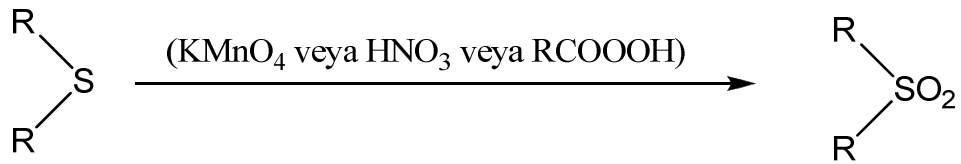
Tiyoterler kuvvetli asitlerle eterlerden daha yavaş olsa dahi parçalanırlar. Alkil sülfürler siyanbromür ile yarılabılır [24].



Sülfitler Raney Nikeli ile desülfürize olurlar. Bu reaksiyon sülfitlerin yapısının tayin edilmesinde ve organik sentezlerde kullanılan bir metottur [24].



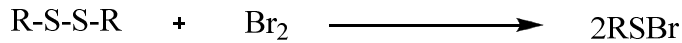
Tiyoeterler  $\text{KMnO}_4$ , nitrik asit, perasitler gibi güçlü yükseltgenlerle sülfonlara kadar yükseltgenebilirler [26].



#### 2.1.2.2. Dialkil disülfürler ve Alkilpolisülfürler

Dialkil disülfürler  $\text{R-S-S-R}$  genel formülüyle gösterilir. Özellikleri dialkil sülfitlere benzer ve elde edilişi de benzer şekildedir [24].

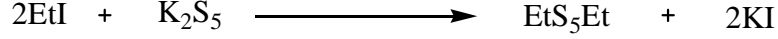
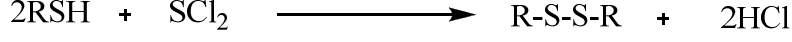
Disülfürlerin halojenürlerle bölünmesi sonucu sülfenil halojenürler elde edilir.



Disülfürlerin yükseltgenmesiyle alkan sülfonik asit tiyo esterler elde edilir [25].

Alkilpolisülfürlerin genel formülleri  $\text{R-S}_n\text{-R}$  olarak gösterilir. Bunların genellikle düz zincirli kükürt atomları içerdiği farz edilir. Dialkilsülfürler tiyollerin ve kükürt

diklorürün reaksiyonundan elde edilir. Tetra- ve pentasülfürler alkil halojenürler ve alkalimetal polisülfürlerden hazırlanır [27].



### 2.1.2.3. Tiyoeterlerin Kullanım Alanları

Nitrofenil, nitrofenil nitroenil ve bis(nitrofenil) sülfürlerin yanısıra bir çok aromatik sülfür bileşiğinin antibakteriyel etkinliği test edilmiştir. Fenil sülfür ve pek çok metil ve halojen sübtitüe türevlerinin insektisidlerde kullanılan nikotin ile sinerji etkisi gösterdiği tespit edilmiştir. Bir çok sülfür bileşikleri ve bunların bulunduğu karışımların insektisid, fungusid, fumigantlar ve dezenfektanlar olarak kullanıldığı görülmüştür. PhSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SPh disülfürünün, culicine türü sivrisinek larvalarına karşı hafif bir zehirlilik gösterdiği tespit edilmiştir. Allil sülfür, antiseptik özelliklere sahiptir. Erişilebilir tüberküloz lezyonlarında etkili olduğu görülmüştür. Polivinil sülfürler, güçlü bakterisid araçlardır. Çeşitli sınıflardan sülfür bileşiklerinin platin ve nikel dehidrojenasyon katalizörleri üzerine katalizör zehiri olabilme etkinliği incelenmiş olup, metil ve etil sülfürün katalizör zehiri olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir. Bazı sülfürlerin vulkanizasyon hızlandırıcısı, bazılarının sabun ve kremlerde, bazılarının tekstil terbiyesinde ve bazılarının da kauçuk benzeri polimerlerin veya reçinelerin yapısında kullanıldığı bilinmektedir. Fenil sülfür, odunun yüksek sıcaklıkta suyla yapılan sindirme işleminde kullanılmakta ve plastik özelliklerini arttırmaktadır. Alifatik sülfürler polimetil metakrilat polimerlerinde ısıya bağlı stabilizatör olarak kullanılmaktadır. Pek çoğundan emülsiyon polimerleşmesinde fayda görülmektedir. Etil fenil sülfürün poli sülfon reçinelerin dayanıklılığını arttırdığı bulunmuştur. Bir uçta karboksil ya da sülfonat grubu ihtiva eden yüksek molekül ağırlıklı sülfürlerin yüzey aktif madde olarak faydalı olduğu belirtilmiştir. %1 konsantrasyonda metil, etil ve propil sülfürün, furfural bileşiğinin oksijen içinde

yükseltgenmesini engellemektedir. Sübstitüe difenil sülfürler kauçuk bileşiklerinde yaşanmaya direnç gösteren bileşikler olarak bilinir.

## 2.2. AMİNLER

Amonyanın hidrojen atomlarının bir veya daha fazlasının alifatik veya aromatik gruplarla yerdeğiştirmesiyle oluşan türevlerine amin denir. Yerdeğiştiren hidrojen atom sayısına göre primer ( $RNH_2$ ), sekonder ( $R_2NH$ ) ve tersiyer ( $R_3N$ ) aminler olarak sınıflandırılırlar. Aminler ayrıca taşıdığı amino grup sayısına göre; diamin, triamin şeklinde ayrılırlar. En az bir aril grubu taşıyorsa aril amin, bir alkil grubu taşıyorsa alkil amin olarak sınıflandırılırlar [28]. Aminler bazik bileşiklerdir. Aminlerin küçük molekülü üyeleri gazdır. Bunlar suda çözünebilirler, 3-7 karbonlu olanlar sıvı ve daha büyük molekülü aminler ise katıdır. Karbon atomu sayısı arttıkça suda çözünlük azalır, ancak hepsi eter, alkol, kloroform gibi organik çözücülerde çözümler. Bu tuzlara amonyum tuzları denir. Aminlerin kaynama noktaları, aynı molekül ağırlıklı polar olmayan bileşiklerin (örneğin alkanların) kaynama noktasından daha yüksek, alkollerinkinden ve karboksilli asitlerinkinden daha düşüktür.

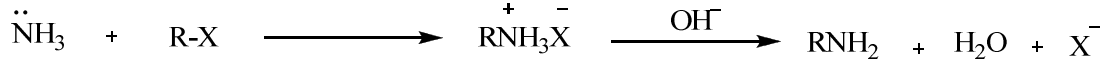
Primer ve sekonder aminler birbirleriyle ve su ile moleküllerarası hidrojen bağları oluştururlar. Tersiyer amin molekülleri birbirleriyle hidrojen bağı oluşturmazlar fakat su molekülleri ile hidrojen bağı oluştururlar. Elektrofilik farkı nedeniyle N-H----N bağları, O-H-----N ve F-H-----F bağlarından daha zayıftır.

Trietilamin, asetonitril ve etanol ile; asetonitril ve su ile; su ve etanol ile üçlü azeotrop oluştururlar. N-butilamin, etanol ve su ile; isopropil alkol ve su ile üçlü azeotrop oluştururlar [28].

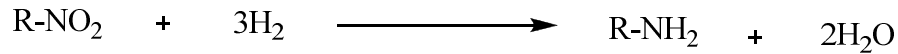
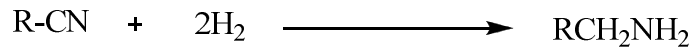
### 2.2.1. Aminlerin Genel Sentez Yöntemleri

Primer amin tuzları nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları ile amonyak ve alkil halojenürlerden elde edilebilirler. Bu reaksiyonda sentezlenen amonyum tuzu, NaOH ile muamele edilirse primer amin elde edilebilir. Alkil halojenür aşırısı durumunda,

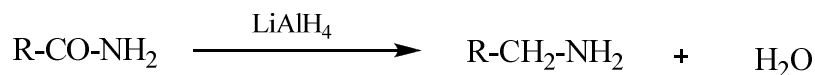
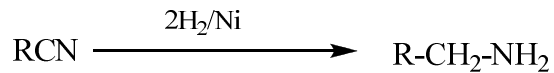
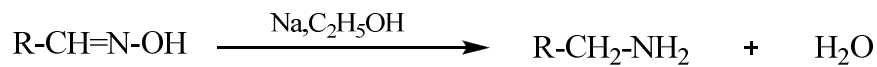
asid-baz ve alkillenme reaksiyonlarının tekrarlanması sonucu sekonder ve tersiyer aminler de oluşmaktadır [29].



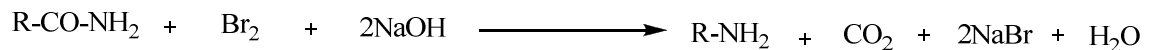
Organik azotlu bileşiklerin indirgenmesi primer alifatik aminleri, bazen sekonder alifatik aminleri ve yan ürün olarak tersiyer aminleri verir [28].



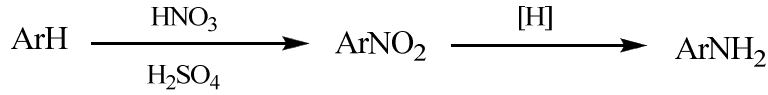
Oksim, nitril ve amit gibi azot atomu içeren organik bileşikler indirgenerek primer aminlere dönüştürülebilirler [30].



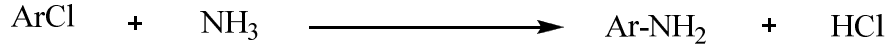
Düşük molekül ağırlıklı aminlerin eldesi için amidlerin brom ve sodyum hidroksit ile reaksiyonundan yararlanılır [31].



Aromatik aminlerin elde edilmesinde kullanılan en yaygın yöntemlerden birisi de nitro grubunun amino grubuna indirgenmesidir [32].

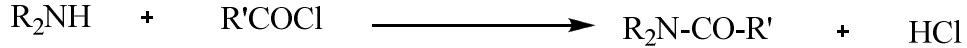
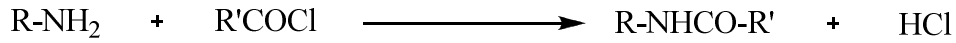


Aril halojenürlerde halojen atomları kolayca yerdeğiştirir [28].



### 2.2.2. Aminlerin Reaksiyonları

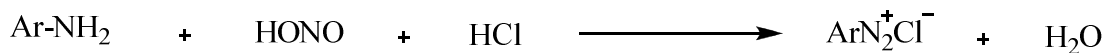
Aminlerin özelliklerini hidrokarbon yapısındaki amino grubu etkiler. Primer ve sekonder alifatik aminler asit klorürleri veya asit anhidritleriyle açillenmeleri sonucu N-sübstitüe amidleri verirler. Tersiyer alifatik aminler bu maddelerle açillenmez fakat asit klorürleriyle kararsız kuvaterner bileşiklerini verir.



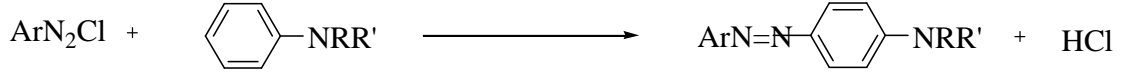
Amin türevlerinin monosübstitüe nitrodien bileşikleri ile çeşitli reaksiyonları literatürden bilinmektedir [33].

Alifatik primer ve sekonder aminler karbondisülfür ile alkilditiyokarbamik asit tuzlarını oluştururlar. Tersiyer aminler reaksiyon vermezler.

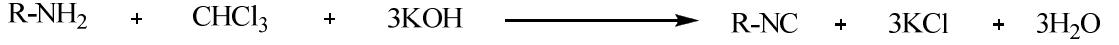
Aromatik primer aminler, 0°C nitroz asidiyle diazonyum tuzları denen ara ürünleri verirler. Çok reaktif olan bu tuzlar çeşitli reaksiyonlarda kullanılırlar.



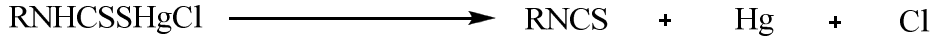
Aromatik aminler diazonyum bileşikleri ile azoboyalarını verirler. Sübstitüsyonun para pozisyonunda gerçekleştiği bu reaksiyon aromatin aminlerin en karakteristik reaksiyonudur.



Primer aminler kloroform ve alkollü potasyum hidroksit ile ısıtıldığında keskin, kötü kokulu izonitrillere dönüşürler. Bu koku sayesinde primer aminler tanınabilir [28].



Primer alifatik aminlerden oluşan ditiyokarbamik asitlerin bazı metal tuz çözeltileri kaynatılırsa alkilzotiyosiyanatları vermek üzere bozunurlar. Aminlerin ayırt edilmesinde kullanılan bu teste “Hoffman hardal yağı” testi denir.



### 2.2.3. Aminlerin Kullanım Alanları

Piperazin türevlerinin oldukça geniş kullanım alanı bulunduğu literatürlerden bilinmektedir. Örneğin; N-Metil piperazin, zeolite yapılarda anyon-değiştirici olarak kullanılabilir [34]. Piperazin ve türevleri, içme sularında insan ve hayvanlara karşı tehlike oluşturan toksik maddelerin uzaklaştırılmasını içeren bazı proseslerde polimer bileşenleri formunda kullanılmaktadır [35]. Piperazin ve türevleri klinik çalışmalar açısından da oldukça önem arz etmektedir [36]. Bazı piperazin türevleri vasıtasıyla elde edilen ilaçların öldürücü malaria hastalığına karşı önemli etki gösterdiği saptanmıştır [37]. Benzer şekilde piperazin türevlerinin antihistaminik aktivite testlerinde olumlu sonuçlar gösterdiğine dair bulguları içeren çalışmalar mevcuttur [38]. Piperazin ve homopiperazin türevleri koordinasyon kimyasında da kullanım alanı bulmaktadır. Bu bileşiklerin difosfin türevleri ve bu türevlerin çeşitli metal kompleksleri ile oluşturdukları bileşikler koordinasyon kimyası açısından değerlidir [39]. Arilpiperazin’in 5-HT<sub>1A</sub> reseptörü için diğer seretonerjik reseptörlere göre yüksek seçici ligand olarak tespit edildiğine dair bulgular çalışmalarda yer almıştır [40].

## 2.3. HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLER

Karbon atomuna bağlı bir veya daha fazla halojen atomu içeren organik bileşiklere halojenli organik bileşikler denir. Doğal bileşiklerden halojen içerenler yok denecek kadar azdır. Fakat, sentetik reçine, ilaç, boyarmadde v.b. gibi yararlandığımız pek çok organik halojen bileşiği vardır. Halojenli organik bileşikler, alifatik ve aromatik halojenli bileşikler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Alifatik halojenli organik bileşikler de primer ( $RCH_2X$ ), sekonder ( $R_2CHX$ ) ve tersiyer ( $R_3CX$ ) alkil halojenürler olmak üzere üç grupta toplanırlar. Halojenli bileşiklerde C-X bağı kovalenttir ve polar karakteri vardır. Çünkü hetero atomlar karbondan daha fazla elektronegatifdir ve elektronlar halojen atomu etrafında yoğunlaşmıştır.

### 2.3.1. Halojenli Organik Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

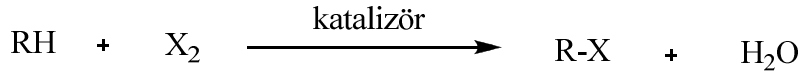
Alifatik halojenli organik bileşiklerin kaynama noktaları benzer hidrokarbonlardan daha yüksektir. Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler oda sıcaklığında gaz, düşük molekül ağırlıklı olanlar ise sıvıdır. Zincir uzunluğuyla orantılı olarak bileşiklerin kaynama noktaları yükselir. Dallanmış alifatik halojenli organik bileşikler düşük kaynama noktasına sahiptirler. Alifatik halojenürler suda çok az çözünürler. Organik çözücülerde ise iyi çözünürler [41].

Bu tip bileşiklerin reaksiyonlarında reaktivite iyodür > bromür > klorür > florür, tersiyer > sekonder > primer sırasını izler. Bu bileşikler, nükleofilik süstitüsyon ve eliminasyon reaksiyonlarını verirler. Vinil halojenürler alkil halojenürlerden daha etkisizdir. Çünkü halojendeki elektron çifti, çifte bağdaki  $\pi$  elektronları ile daha güçlü C-X bağı yapar [41].

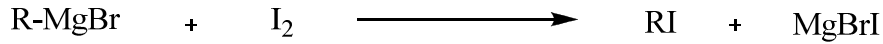
### 2.3.2. Halojenli Organik Bileşiklerin Sentezi

Alkanların ısı, katalizör, ışık gibi yardımcı etkenler vasıtasıyla halojenlendirilmesiyle elde edilebilirler.

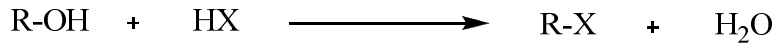




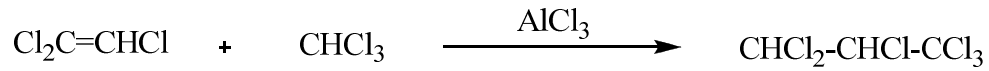
Organometalik bileşikler halojenlerle reaksiyona girerek organik halojenli bileşikleri verirler [29].



Alkollerin HBr, HI, HCl + ZnCl<sub>2</sub>, PI<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub> (PCl<sub>5</sub>) ve SOCl<sub>2</sub> ile muamelesiyle elde edilebilirler [42].



Halojenoalkanların halojenoalkenlere katılmasıyla polihalojenli organik bileşikler elde edilebilirler.



Trikloretilen

1,1,1,2,3,3-Heksaklorpropan

Halojen değiştirme yöntemiyle alkil halojenürler elde edilebilirler. Bu yöntem özellikle iyot ve klor bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılır. Klorür veya bromürler asetonda sodyum iyodürle ısıtılarak alkil iyodürlere dönüştürülür.



Alkenlerin α-karbon atomunun yüksek sıcaklıkta hidrojenlenmesiyle alkenlerin halojen türevleri elde edilir [43].



### 2.3.3. Halojenli Organik Bileşiklerin Kullanım Alanları

Polialkanlar ve küçük moleküllü alkil halojenürler çözücü olarak kullanılır. Örneğin kabontetraklorür yağ ve mum için iyi bir çözücü olduğundan kuru temizlemede kullanılır. Bu çözücü yangın söndürücü olarak da uygulanır. Etilklorür lokal anestetik olarak kullanılan ve oda sıcaklığında gaz olan bir maddedir. Metanın florlu bileşikleri denizaltılar, uçaklar, kayıklar ve otomobillerde yani kapalı alanlarda güvenle kullanılabilir. Aslında karbontetraklorür sıcakta hidroliz olarak çok zehirli bir gaz olan fosgeni verir. Metanın üç klorlu türevi olan kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), ağır, tatlı, yanmaz ve uçucu bir sıvıdır. Tıpta uzun yıllar genel anesteziye kullanılmıştır. Gerekli miktardan biraz fazla alındığında öldürücü olduğundan, karaciğer üzerindeki zehirli etkisinden ve kansere yol açtığı şüphesinden artık bu amaçla kullanımından vazgeçilmiştir [29].

Polihaloalkenler polimer sanayinde çokça kullanılır. Hidrokarbonların polihalojen bileşiklerinin bir başka kullanım alanı da haşarata karşıdır. Çok uzun zamandan beri pestisit olarak kullanılmış ve başarılı sonuçlar vermişlerdir [29].

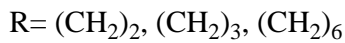
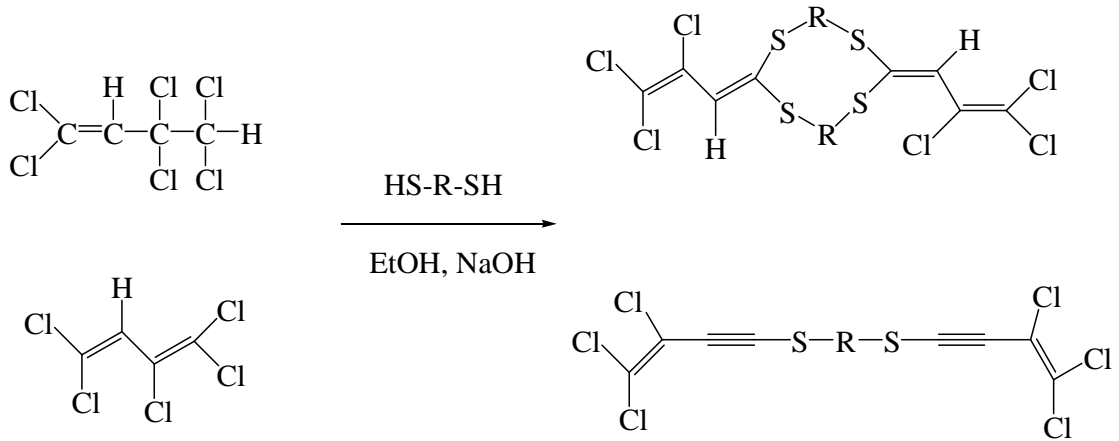
Tetrafluoretilen, bir polimer başlatıcı ile polimerleştiğinde, politetrafluoretilen meydana gelir. Bunun özel adı teflondur. Teflon, erime ve bozunma sıcaklığı çok yüksek olan bir polimerdir. Yüzeyinin sürtünme katsayısı çok düşüktür ve çok kaygandır. Teflondan, kimyasal aşınmaya dayanıklı tüpler ve borular, tıplar yapılabilmektedir. Kızartma tavalarının yüzeyini kaplamada ve daha başka birçok yerde kullanılan önemli bir malzemedir.

DDT,  $\gamma$ -benzenheksaklorür gibi küçük moleküllü polihalojenli bileşikler uzun zamandan beri pestisit olarak kullanılmaktaydı. DDT [1,1,1-triklor-2,2-bis(paraklorfenil)] etan 1939'dan beri kullanılmakta olup şu anda yasaklanmıştır. Bu bileşik sıtma hastalığı ile mücadelede çok iyi sonuçlar vermekle birlikte balık ve kuşların yağ dokularında birikerek zehir etkisi gösterir. İnsanlar için ölüm dozu kilogram başına 500 mg dır.

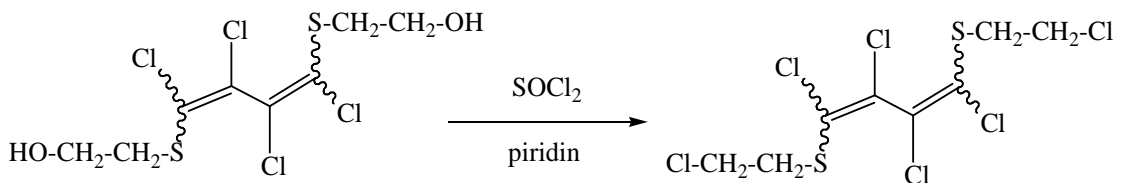
## 2.4. NİTRO BUTADİEN BİLEŞİKLERİ

Nitrobutadien bileşiklerinin reaksiyonlarda yüksek reaktivite gösterdiği bilinmektedir [44]. Bazı Nitrobutadien bileşiklerinin kanser tedavisinde antitümör özelliği gösterdiği literatürde belirtilmiştir [45]. 2-Nitro-1,3-Butadien'in çeşitli sentetik uygulamalarda değerli bir reaksiyon ajanı olduğunu kanıtlayan çalışmalar literatürde mevcuttur [46].

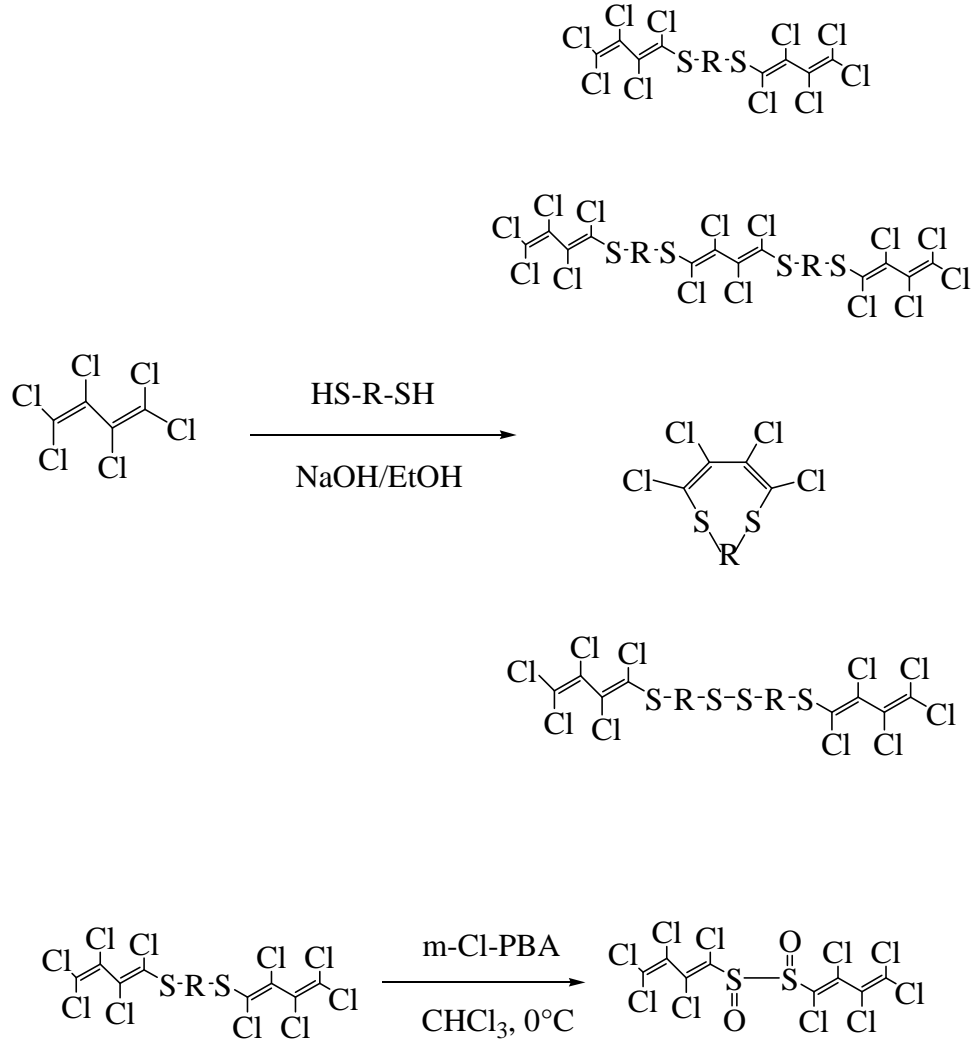
Nitro butadienlerle ilgili, çalışma grubumuz tarafından sentezlenen bir çok yeni bileşik literatüre kazandırılmıştır. İbiş ve Gürün tarafından 1993 yılında literatüre kazandırılan bir çalışmada, ditiyollerle yapılan reaksiyonlar sonucunda butenin yapısı ve halka kapanma ürünü elde edilmiştir [47].



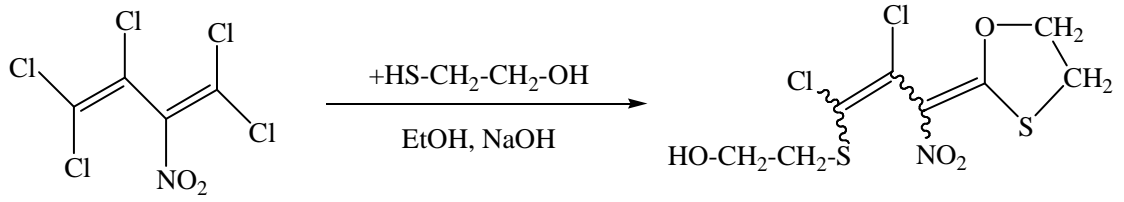
Gokmen ve İbiş tarafından yapılan bir diğer çalışmada, OH- grubu içeren disüstitüe butadien ürününden yola çıkarak yeni bir disüstitüe butadien ürünü kazanılmıştır [48].



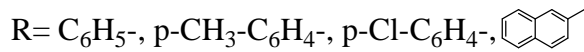
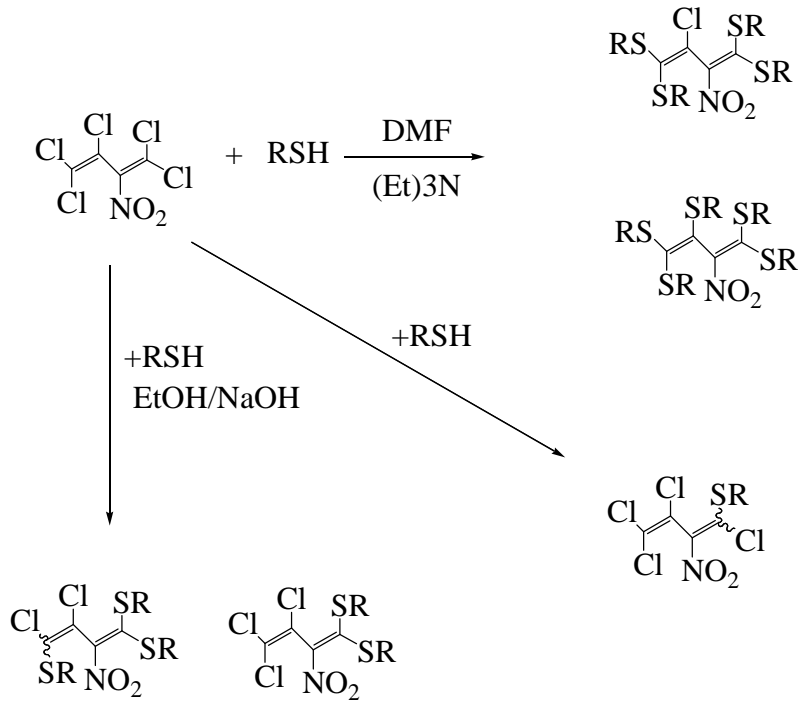
İbiş ve Yılmaz tarafından 2004 yılında yayınlanan, ditiyollerle yapılan başka bir çalışmada, uzun zincirli tiyoeter yapıları kazanılmış ve bu yapılardan bir tanesinin oksidasyonu sonucu yeni bir oksidasyon ürünü elde edilmiştir [49].



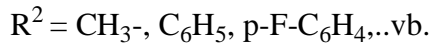
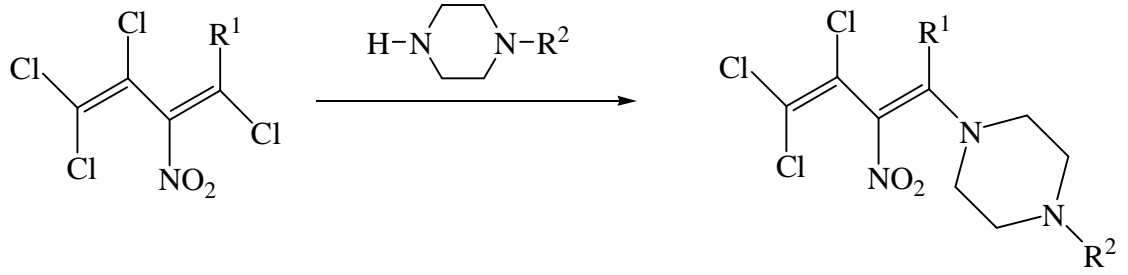
İbiş ve Sayıl tarafından yapılan bir çalışmada, OH grubu içeren bir tiyolle yeni bir halka kapanması ürünü elde edilmiştir [50].



İbiş ve Göksel'in çeşitli tiyollerle yapılan bir çalışmasında da mono, di, tris, tetrakis ve pentakis ürünleri kazanılmıştır [51].

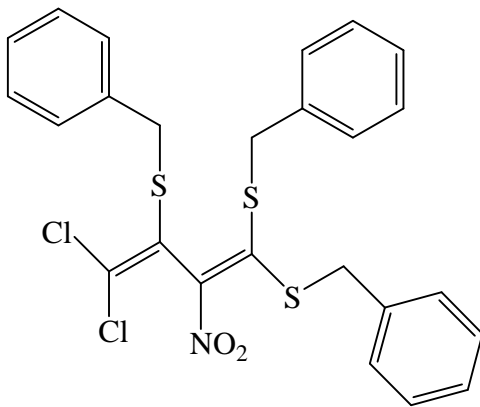


İbiş, Sayıl ve Özkök tarafından yapılan bir çalışmada mono(tiyosübstitüe) butadien bileşiğinin çeşitli amin türevleri ile reaksiyonundan -N,S-sübstitüe butadien bileşikleri sentezlenmiştir [33].



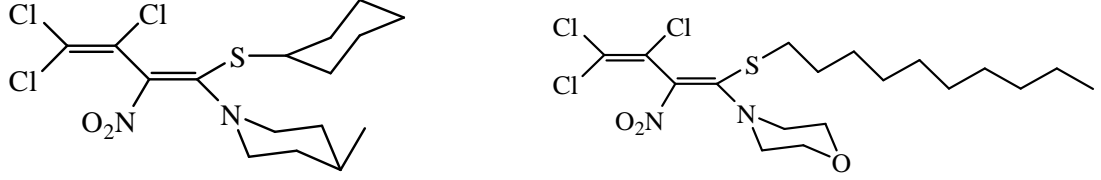
Bu çalışmada elde edilen, *3,4,4-triklor-1-(dodesiltiyo)-1-[4-(2-florfenil)piperazin-1-yl]-2-nitro-1,3-butadien* bileşiğinin tek kristali elde edilmiştir. Elde edilen uygun tek kristal X-Işınları Tek Kristal Difraktometresi cihazında incelenmiş ve bileşiğin yapısı aydınlatılmıştır.

Grubumuz tarafından yapılan başka bir çalışmada, *2,4,4-Tris(benzilsülfanil)-1,1-diklor-3-nitrobuta-1,3-dien* bileşiğinden elde edilen tek kristal numunesi incelenmiş ve bileşiğin üçboyutlu yapısı aydınlatılmıştır. Yapı çözümünden elde edilen sonuçlar, bileşiğe ait bağ açıları, bağ uzunlukları..vb. veriler hakkında bilgi vermektedir [52].



Grubumuz tarafından yapılan bir diğer çalışmada da, *4-Metil-1-(3,4,4-triklor-1-sikloheksilsülfanil)-2-nitro-but-1,3-dienil)piperidin* ve *4-(3,4,4-triklor-1-desilsülfanil-*

*2-nitro-buta-1,3-dienil)morfolin* bileşiklerinin kristal yapıları aydınlatılmıştır. Cihazdan elde edilen veriler bize bileşiklere ait bağ uzunlukları, bağ açıları, torsiyon açıları..vb bilgileri vermektedir [53].



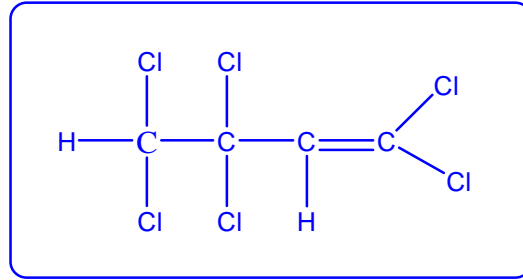
## 2.5. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER

### 2.5.1. Trikloretilen



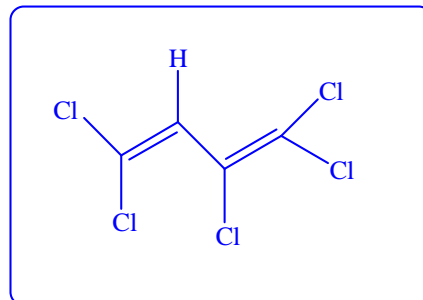
$\text{C}_2\text{HCl}_3$ ,  $K_n(760 \text{ mm-Hg})$ :  $86.9^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{15}$ : 1.47240,  $n_D^{20}$ : 1.4773. Renksiz, uçucu ve tatlı kokulu bir sıvıdır. Normal şartlar altında tutuşmaz ve zehirli bir maddedir. Trikloretilen'in havayla bozunmasını önlemek için piyasada satılan trikloretilen'e stabilizatör ilave edilir [54]. Trikloretilen'in çözücü özelliği yüksek olduğundan dolayı katı ve madeni yağlar, mumlar için iyi bir çözücüdür. Pas önleyici maddelerin bileşiminde ve anestezi ilaç kimyasında kullanılmaktadır [54]. Trikloretilen 1,1,1,2-Tetrakloretilen'in  $350-600^\circ\text{C}$ 'de ısıtılmasıyla veya  $\text{FeCl}_3$  ile  $87^\circ\text{C}$ 'de ısıtılmasıyla elde edilir. Ayrıca 1,1-dikloretilen içinden  $450^\circ\text{C}$ 'de klor gazı geçirilmesiyle de sentezlenebilir. Trikloretilen kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda, klorlu katalizörlerle klorlanarak penta- ve heksakloretilen'a dönüşebilir [54].

### 2.5.2. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten



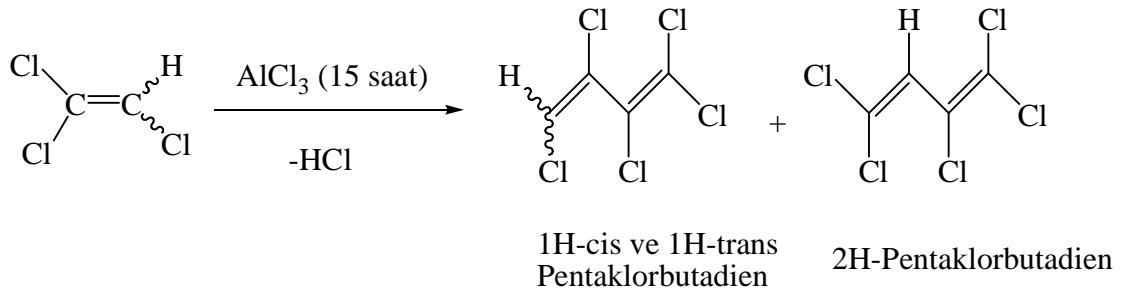
Hekzaklor-1-buten; trikloretilenin dibenzoilperoksit varlığında serbest radikal dimerleşmesi sonucunda kazanılır. 358 ml trikloretilen, 12 g benzoil peroksit ile geri soğutucu altında 96 saat boyunca kaynatılır. Reaksiyon sonucunda dönüşmeyen trikloretilen normal destilasyon ile 87°C'de alınır. Koyu kahve renkli balon kalıntısına daha sonra vakum destilasyonu yapılır. Açık renkli dimer (1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten) %60 verimle kazanılır [55]. Triklor etilen ve dikloretilen gibi bazı doymamış bileşikler yüksek molekül ağırlıklı ürünler vermezler fakat dimer verebilirler. Dimerleşmede radikallerin reaktivitesi arttığında yüksek molekül ağırlıklı ürünlerin rolü artar. Dimerin verimini arttıran bir diğer faktörde ısıdır [55]. Maddenin elde yöntemlerinden birisi de; 1,1,3,4-Tetraklor-3-buten-2-on ve 1H, 4H-tetraklor-1-buten-3-on'un  $\text{PCl}_5$  ile 130-140°C'ye ısıtılmasıdır. Heksaklorbuten'in etanollü ortamda aromatik tiyolatlarla reaksiyonundan mono süstitüe butin, di ve trien bileşikleri elde edilir. Mono süstitüe butin ve tri süstitüe dien bileşikleri kararsızdır ve yapıdan bir mol HCl ayrılmasıyla kararlı yapıda butin ve trien yapısında bileşikler oluşur [60].

### 2.5.3. 2H-Pentaklor-1,3-butadien

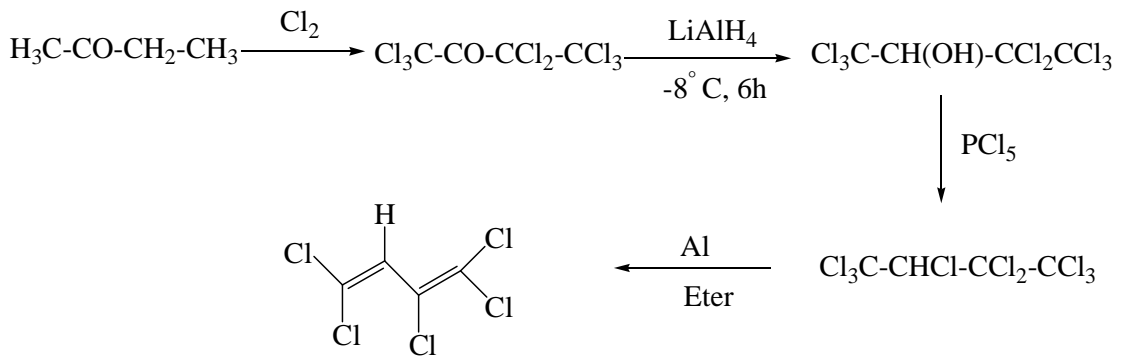




26.3 g 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten içine; 5-6 g KOH'in 50 ml etanoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatılır. Reaksiyon 5-6 saat karıştırılır. Çöken tuz süzülerek ayrıldıktan sonra süzüntü saf su ve kloroform ile ekstrakte edilir. Organik faz  $\text{CaCl}_2$  ile kurutulur. Kloroform rotavaporda uzaklaştırılır. Geri kalan sıvıya vakum destilasyonu yapılır ve bu destilasyondan %75 verimle 2H-Pentaklor-1,3-Butadien elde edilir [56]. Trikloretilen  $\text{AlCl}_3$  ile  $60^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde 15 saat kaynatılırsa kondensasyon-dimerizasyonu sonucu üç izomer oluşur. Bunlardan birisi ve yüksek verimle elde edilen 2H-Pentaklor-1,3-butadiendir [57].



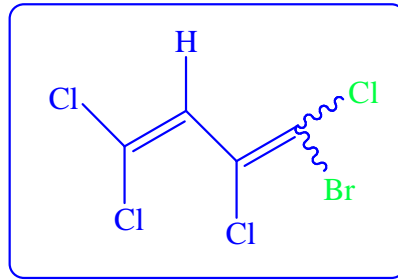
2H-Pentaklor-butadien, eter çözeltisindeki perklorbutanona yine eterde  $\text{LiAlH}_4$  ilavesiyle,  $-8^\circ\text{C}$ 'de 6 saatde sentezlenir [58].



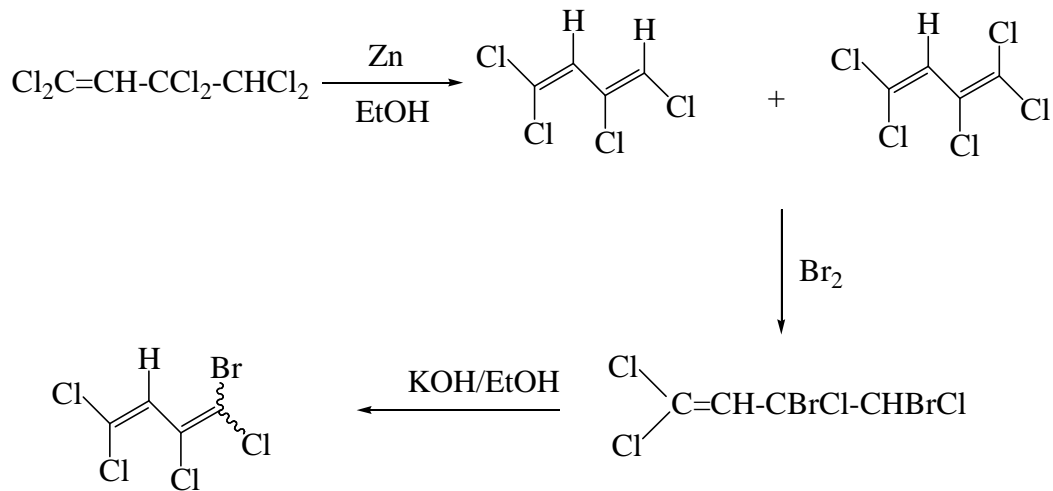
Kn:  $80^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{20}$ : 1.6159,  $n_D^{20}$ : 1.5627 (%64.5) [58].

2H-Pentaklor-butadien, 2,3-Di-H-Heksaklor-1-buten'in alkollü ortamda potasyum hidroksit varlığında HCl eliminasyonu ile elde edilir. Trikloretilen'in 900-1270 atm'de, 200-250°C'de ısıtılmasından [59] ve 1,2,4-Tri-H-Hepta-klorbutan'ın dehidroklorlanmasıyla da 2H-pentaklorbutadien elde edilir [58].

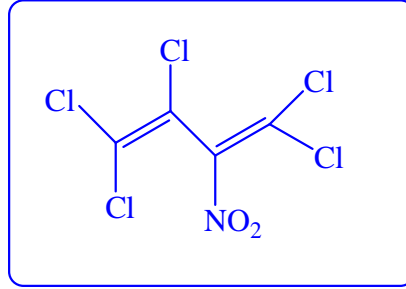
#### 2.5.4. 4-Brom-2H-Tetraklorbutadien



1,3-Di-H-heksaklorbuten-3'in etanollü ortamda Zn tozu ile dehidroklorlanması reaksiyonu ile yüksek verimde E ve Z 1,3-Di-H-tetraklorbutadien izomerleri elde edilir. Bu izomerler bromlandırıldığında 3,4-Dibrom-tetraklorbuten-1 elde edilir. Elde edilen bu bileşik etanollü KOH ile dehidrobromlandırıldığında 4-Brom-2-H-tetraklorbutadien sentezlenir [32].

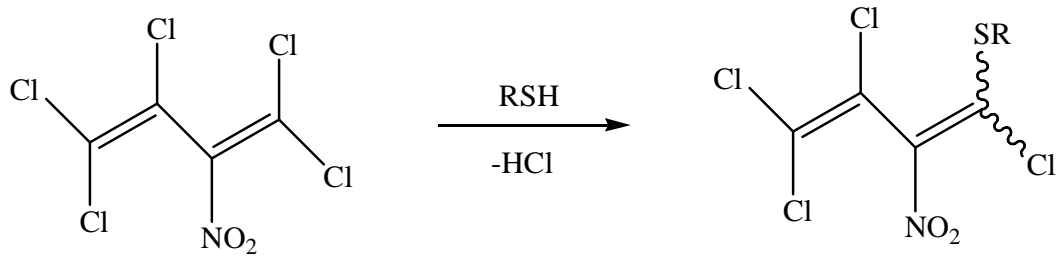


### 2.5.5. 2-Nitropentaklor-1,3-butadien

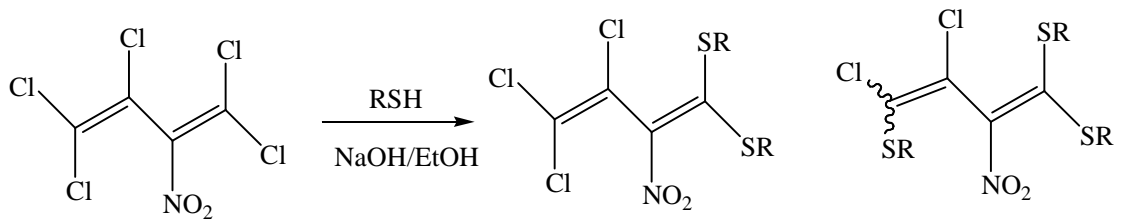


22.7 g 2H-Pentaklor-1,3-Butadien tartılıp iki boyunlu bir balona alınır. Üzerine 50 ml %58'lik  $\text{HNO}_3$  ( $90^\circ\text{C}$ 'lik bir banyoda) yarım saat damla damla ilave edilir. Reaksiyon 12 saat geri soğutucu altında ısıtılır. Saf su ve eter ilavesiyle ekstraksiyon yapılır. Organik faz %3'lük KOH ile yıkanır. Organik faz tekrar su ile yıkanarak  $\text{MgSO}_4$  ile kurutulur. Çözücü rotavaporda uzaklaştırılır ve vakum destilasyonu ile 2-Nitro-Pentaklor-1,3-Butadien saf olarak elde edilir [61]. Polihalojenonitrobutadienlerin sentezi için dienlerin nitrolanmasından yararlanır. 2-Nitropentaklor-1,3-butadien bileşiği karakteristik, keskin bir kokuya sahip açık sarı renkli bir sıvıdır. Kararlı bir yapıya sahiptir ve organik çözücülerde çözünür. Bileşiğin fiziksel özellikleri; k.n.  $68-70^\circ\text{C}$  (1 mm Hg),  $d_4^{20}$  : 1.7017,  $n_D^{20}$  : 1.585. 2-Nitro-pentaklor bileşiğinin IR spektrumunda  $\nu$ :  $1617$  ve  $1550\text{ cm}^{-1}$  de konjuge dien sistemine ve  $\nu$ :  $1570-1330\text{ cm}^{-1}$  de konjuge nitro grubuna ait karakteristik bantlar bulunmaktadır. Bununla beraber IR spektrumunda  $\text{HC}=\text{CCl}_2$  grubuna ait  $\nu$ :  $3042\text{ cm}^{-1}$  de karakteristik bant yoktur. Bu bileşik elektrofilik reaktiviteye sahip olduğundan nükleofilik katılma reaksiyonlarını kolayca verir. 2-Nitrodiendeki nitrodiklor vinil grubuna ait  $\text{C}=\text{C}$  bağının çok elektrofil olduğunu göstermektedir. Bu sebeple molekül nükleofillere karşı fazla ilgilidir [62]. 2-Nitropentaklor-1,3-butadienden çıkılarak birçok organik dien bileşiği sentezlenebilir. Bu bileşiğin aminlerle olan çeşitli reaksiyonları mevcuttur. Çok düşük sıcaklıklarda ( $50^\circ\text{C}$  civarında) 2-Nitrodien'den primer aromatik aminlerle 2-Nitro-2-triklor-vinil asetamid türevleri, alifatik primer aminlerle ise trans-1,1-diamino-2-nitrodien dipolar bileşikleri elde edilir. Ayrıca piperidin, dietilamin ve morfolin gibi aminlerle 2-nitrodieninden iyonik yapıda bileşikler meydana gelir. Halojenli nitrobutadienlerin tiyollerle reaksiyonları incelendiğinde, ılımlı bir nükleofil olan tiyollerin pentahalodienlerin uç ve iç nitro gruplarına sahip olan bileşikleriyle reaksiyonları

yapılmıştır. 2-Nitrodien ile farklı tiyollerin ılımlı koşullardaki etkileşimi moleküldeki nitrodiklorvinil parçasındaki bir geminal klor atomunun süstitüsyonuyla sonuçlanır. [63] 2-Nitropentaklor-1,3-butadien bileşiği değişik reaksiyon ortamlarına bağlı olarak tiyollerle farklı ürünler meydana getirir. RS- grubunun Cl ile süstitüsyonu çözücüye bağlı olarak değişmektedir. 2-Nitropentaklor-1,3-butadien bileşiğinin tiyollerle direkt reaksiyonu sonucu mono(tiyosüstitüe) butadien bileşikleri elde edilmiştir [50].

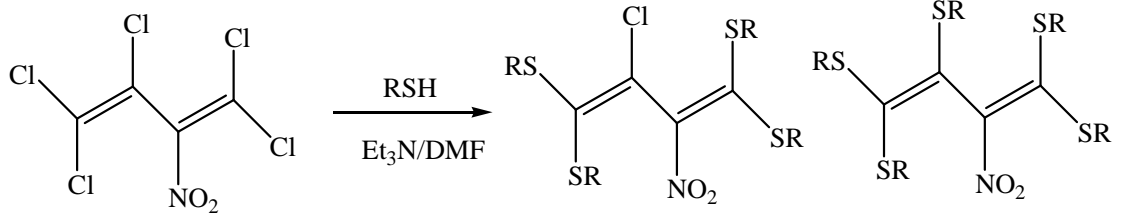


2-Nitropentaklor-1,3-butadienin çeşitli tiyollerle etanol ve sodyumhidroksit varlığındaki reaksiyonu sonucu, bis(tiyosüstitüe) ve tris(tiyosüstitüe) nitrodien bileşiklerinin elde edildiği literatürden bilinmektedir [51, 63, 67].

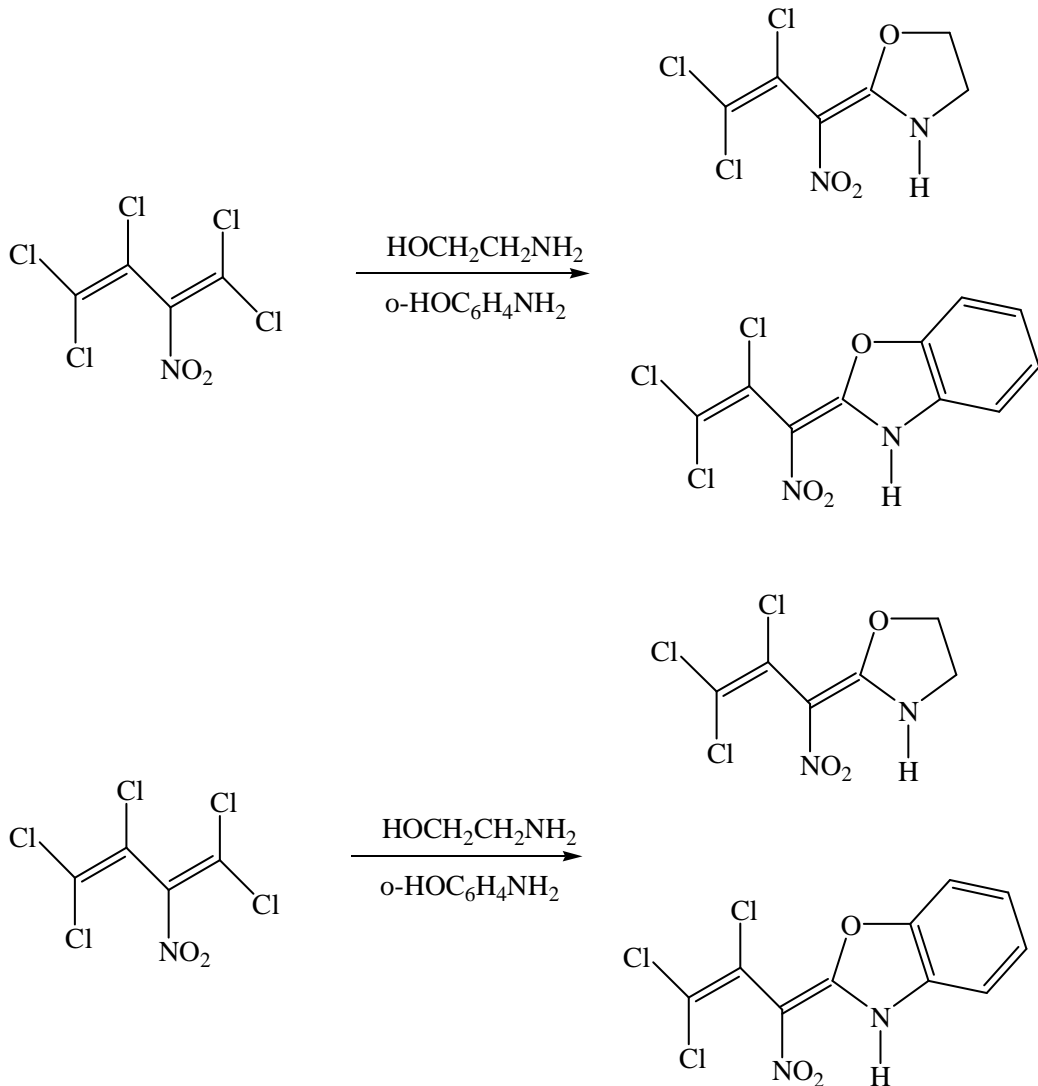


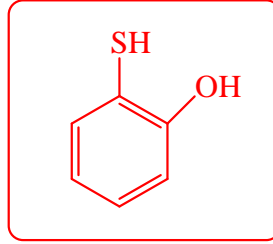
Monosüstitüe nitrodien bileşiklerinin çeşitli amin türevleri ile reaksiyonları da literatürden bilinmektedir. Özellikle piperazin, morfolin, piperidin..vb gibi bileşiklerle yapılan birçok çalışma mevcuttur [68-73].

Dimetilformamid ve trietilamin varlığında 2-Nitropentaklor-1,3-butadienin tiyofenol, p-metiltiyofenol, p-klortiyofenol ve 2-naftiltiyolle reaksiyonlarından tetrakis(tiyo)- ve pentakis(tiyo)süstitüe nitrodien bileşikleri sentezlenmiştir [64].

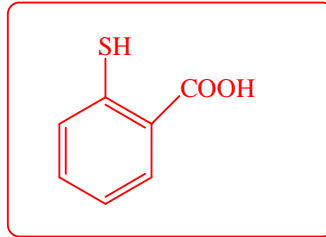


2-Nitropentaklor-1,3-butadien bileşiği ılımlı şartlar altında difonksiyonel nükleofillerle reaksiyona girerek oksazolin, benzoksazolin, imidazolin, benzimidazolin..vb. bileşikler verir.

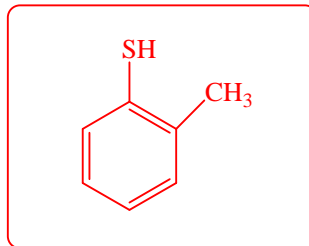


**2.5.6. 2-Hidroksitiyofenol (2-Merkaptofenol)**

126.18 g/mol, açık sarı renkli ve keskin kokulu bir maddedir. E.n.: 19°C. K.n.: 88-90 °C.  $d_{20}$ : 1.22 g/ml. 2-Merkaptofenol'ün çift dişli ligand olarak geçiş metal kompleksleri ile çeşitli reaksiyonları koordinasyon kimyası açısından önem teşkil etmektedir [65].

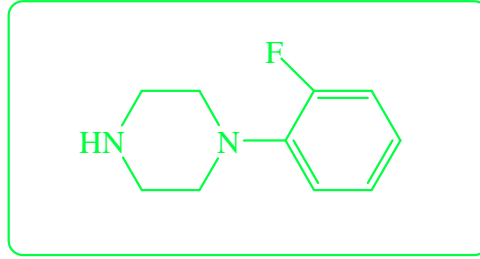
**2.5.7. 2-Merkaptobenzoik asit (2-Tiyosalisilik asit)**

$\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{SH}$ , 154.18 g/mol, açık sarı renkli katıdır. E.n.: 164-168 °C. Suda çözünmez fakat alkolde, eterde ve asetik asitte çözünür.

**2.5.8. 2-Metil-tiyofenol (o-tiyokresol)**

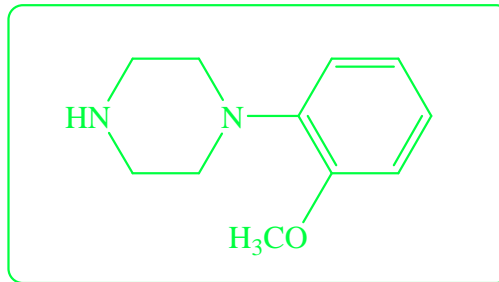
124.20 g/mol, açık kahve renkli ve karakteristik keskin kokuya sahip bir maddedir. K.n.: 194-196°C, E.n.: 10-12 °C.  $d_4^{20}$ : 1.054 g/ml. Suda çözünmemesine karşın eterde iyi çözünür.

### 2.5.9. 1-(2-Florfenil)piperazin

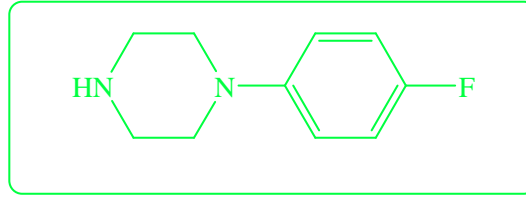


$C_{10}H_{13}N_2F$ , 180.22 g/mol, renksiz ve kendine özgü kokusu olan bir sıvıdır. K.n.: 150 °C, d: 1.141 g/cm<sup>3</sup>. Metanol, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünür.

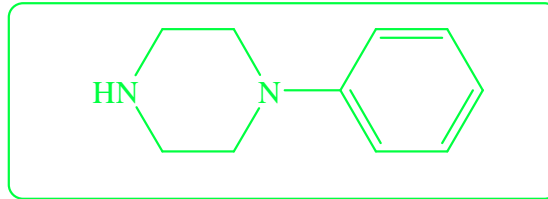
### 2.5.10. 1-(2-Metoksifenil)piperazin



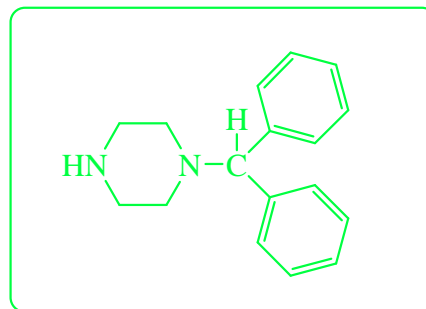
$C_{11}H_{16}N_2O$ , 192.26 g/mol, K.n.: 130-133 °C, renksiz bir sıvıdır.

**2.5.11. 1-(4-Florfenil)piperazin**

$C_{10}H_{13}N_2F_1$ , 180.22 g/mol, renksiz ve kendine özgü kokusu olan bir sıvıdır. Metanol, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünür.

**2.5.12. N-fenilpiperazin**

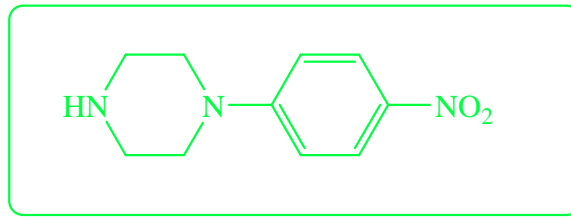
$C_{10}H_{14}N_2$ , 162.23 g/mol, açık sarımsı bir sıvıdır. K.n.: 268 °C, kırılma indisi: 1.588.

**2.5.13. N-(Difenilmetil)-piperazin**



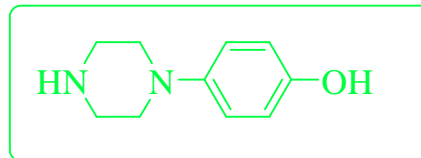
$C_{17}H_{20}N_2$ , E.n: 90-93°C. Beyaz renkli ve kokusuz bir katıdır. Suda çözünmemesine karşın, metanol, kloroform, diklormetan, eter, aseton, benzen ve etilasetatta çözünür. Karbondioksit gazına karşı hassasiyet gösteren bu bileşik diğer piperazin türevlerinin kullanım alanları ile benzer özellikler gösterir. Alerji önleyici, bağırsaklarda kurt düşürme ilacı ..vb. alanlarda kullanımları mevcuttur.

#### 2.5.14. 1-(4-nitrofenil)-piperazin



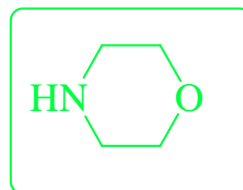
$C_{10}H_{13}N_3O_2$ , 207.23 g/mol. Açık sarı renkli bir katıdır. E.n.: 130-134°C.

#### 2.5.15. 1-(4-hidroksifenil)-piperazin



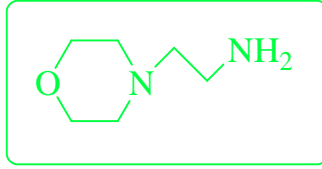
$C_{10}H_{14}N_2O$ , 178.23 g/mol. Açık kahve renkli bir katıdır. E.n.: 220°C.

#### 2.5.16. N-morfolin



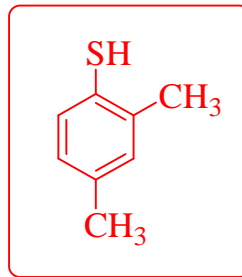
$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ , 87.12 g/mol, renksiz ve yağmsı bir sıvıdır. E.n.:  $-5^\circ\text{C}$ , K.n.:  $129^\circ\text{C}$ , kırılma indisi: 1.4541. Morfolin; reçine, boya vb. ürünlerde çözücü olarak kullanılır. Alkali çözeltilerde çözünürlüğü sınırlı olmasına karşın suda, metanol, etanol, aseton, eter gibi organik çözücülerde çözünür.

#### 2.5.17. 4-(2-aminoetil)morfolin



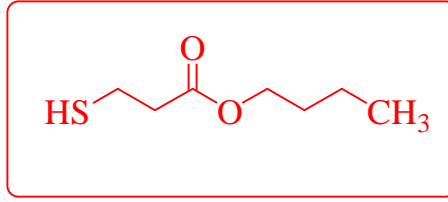
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ , 130.18 g/mol. K.n.:  $205^\circ\text{C}$ , E.n.:  $24^\circ\text{C}$ ,  $d_{25}$ : 0.992 g/ml. Suda çözünen, renksiz bir sıvıdır.

#### 2.5.18. 2,4-dimetilbenzentiylol



$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}$ , 138.23 g/mol, renksiz ve karakteristik keskin kokulu bir sıvıdır. K.n.: 207-208  $^\circ\text{C}$ .  $d_4^{20}$ : 1.022 g/cm<sup>3</sup>.

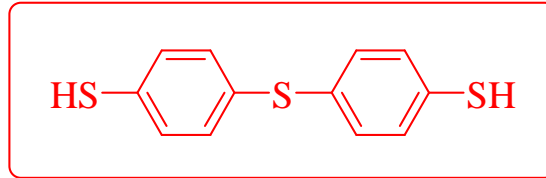
### 2.5.19. Butil-3-Merkaptopropiyonat



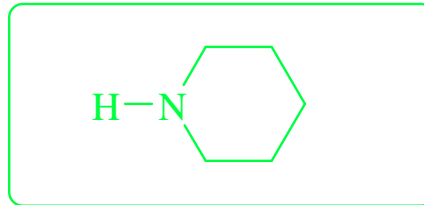
$C_7H_{14}O_2S$ , 162.25 g/mol, renksiz ve keskin kokulu bir sıvıdır. K.n.:  $101^\circ C_{12mmHg}$ , d: 0.999.

### 2.5.20. 4,4'-Tiyobisbenzentiylol

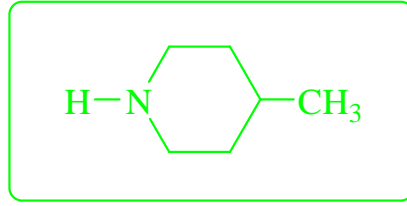
$C_{12}H_{10}S_3$ , 250.40 g/mol, açık sarı renkli, suda çok az çözünen katı bir maddedir. E.n.:  $112-114^\circ C$ , K.n.:  $148^\circ C / 12mmHg$ . 4,4'-Tiyobisbenzentiylol'ün (TBBT) proton değiştirici membranlarda kullanıldığı bilinmektedir.



### 2.5.21. N-piperidin



$C_5H_{10}NH$ , 85.15 g/mol, K.n.:  $106^\circ C$ , çok açık sarı renkli bir sıvıdır. Kimyada sıklıkla kullanılan bir sekonder amindir. Özellikle ilaç kimyasında yapılandırıcı blok olarak tercih edilen Ayrıca bu bileşik kimyasal bozulma reaksiyonlarında da kullanılmaktadır.

**2.5.22. 1-(4-Metil)-piperidin**

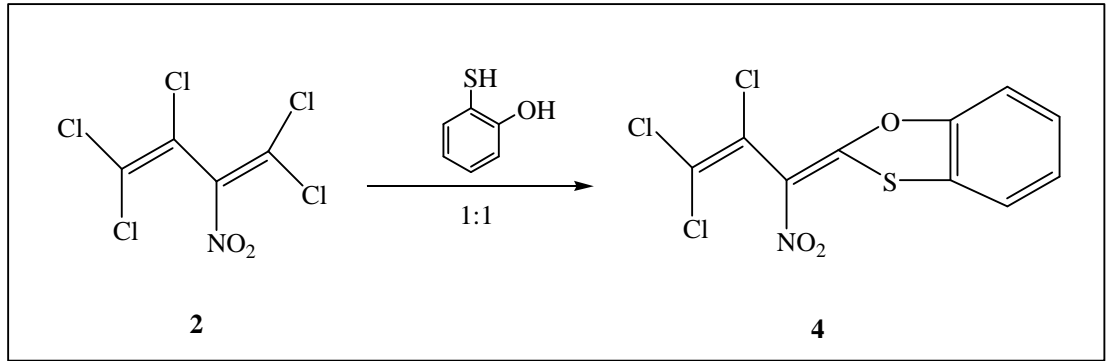
$C_6H_{13}N$ , 99.17 g/mol, K.n.: 122°C, renksiz bir sıvıdır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. DENEMELER

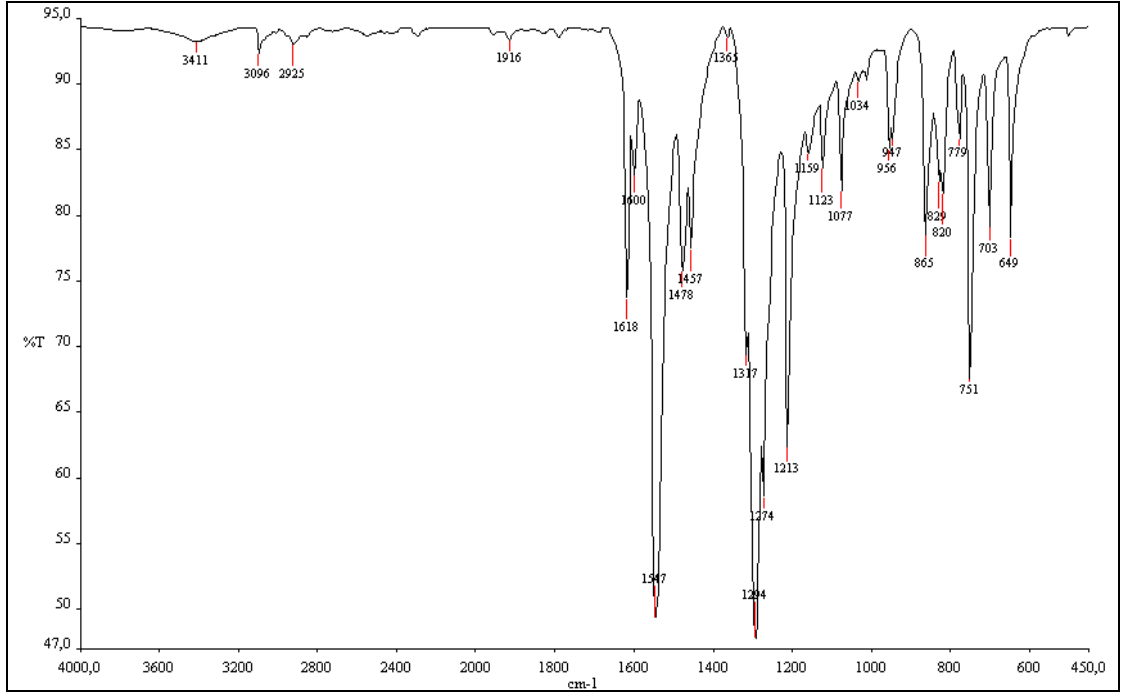
##### 3.1.1. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile 2-Merkaptofenol'ün Reaksiyonu

2-Nitro-Pentaklorbutadien-1,3 (**2**) ile 2-merkaptofenol'ün direkt reaksiyonundan bilinmeyen, yeni mono(tiyosübstitüe) butadien (**4**) bileşiği elde edildi.



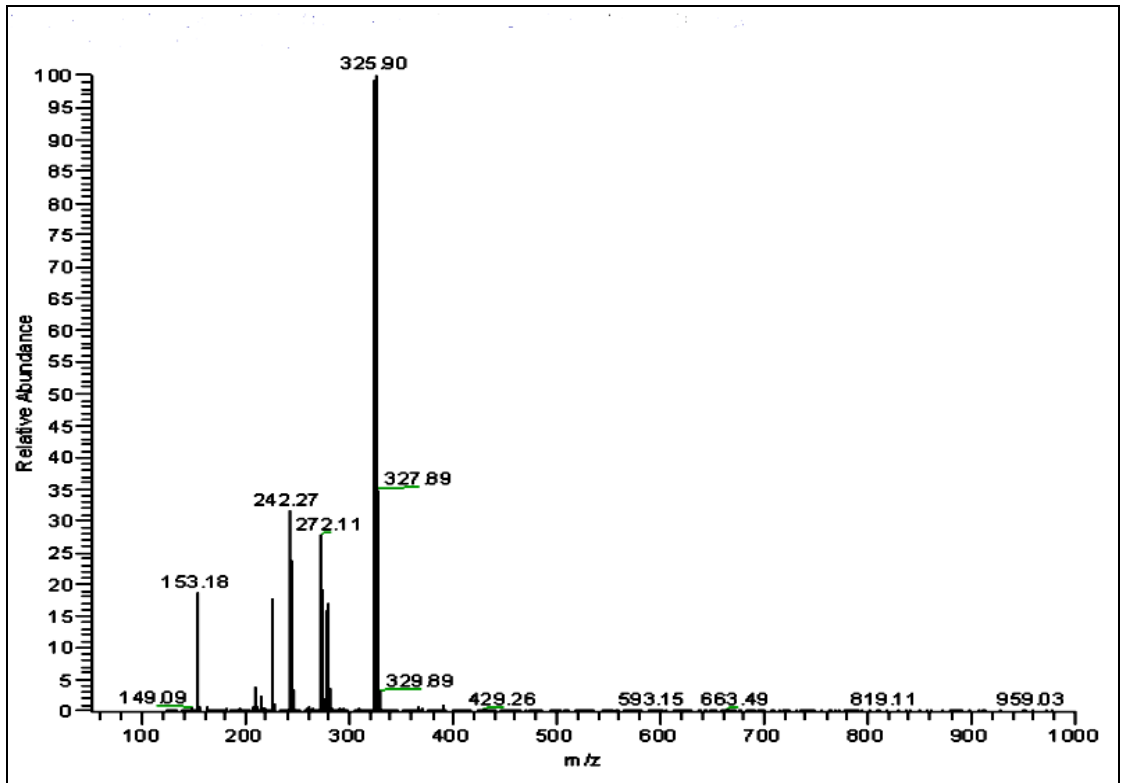
(3.1)

**4** Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3096 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağlarına ait karakteristik gerilme bantları  $\nu = 1600, 1618 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1294, 1547 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.1).



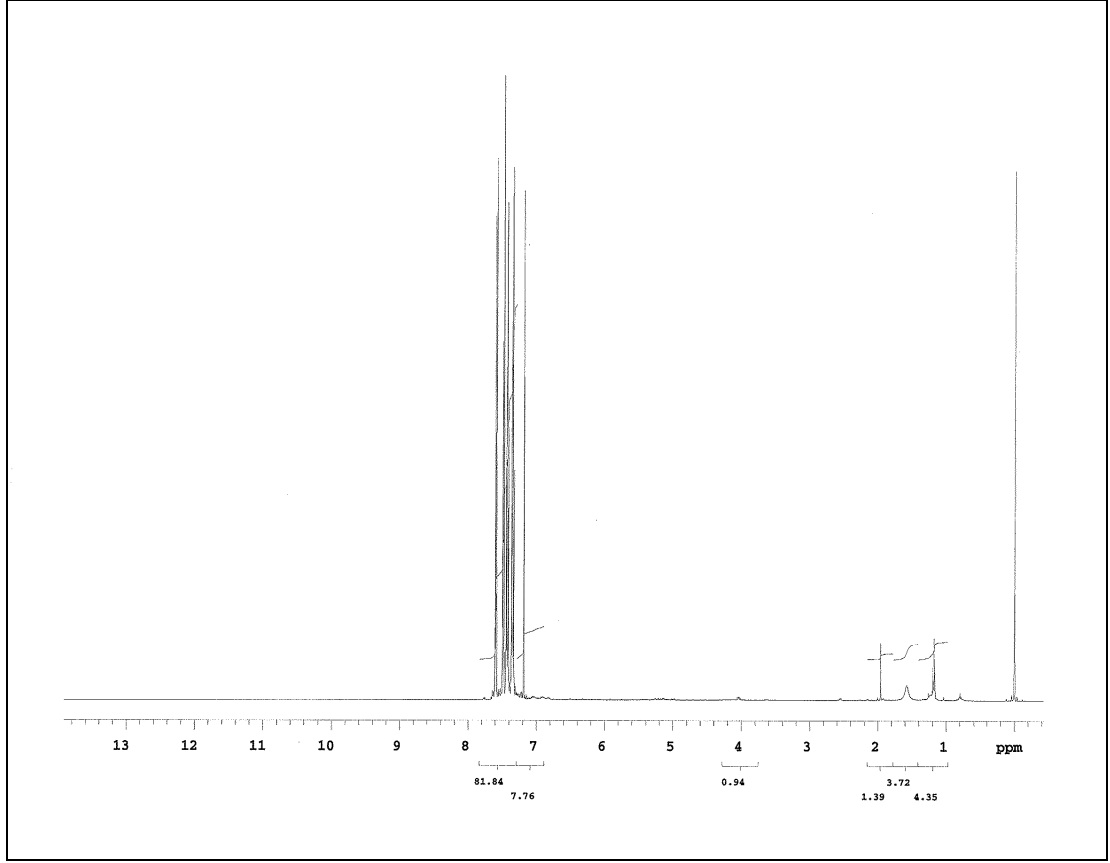
Şekil 3. 1: 4 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

4 Bileşiğinin ( $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{S}$ ,  $M = 324.57 \text{ g/mol}$ ) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 325.90 [\text{M}+\text{H}]^+$  olarak bulundu (Şekil 3.2).



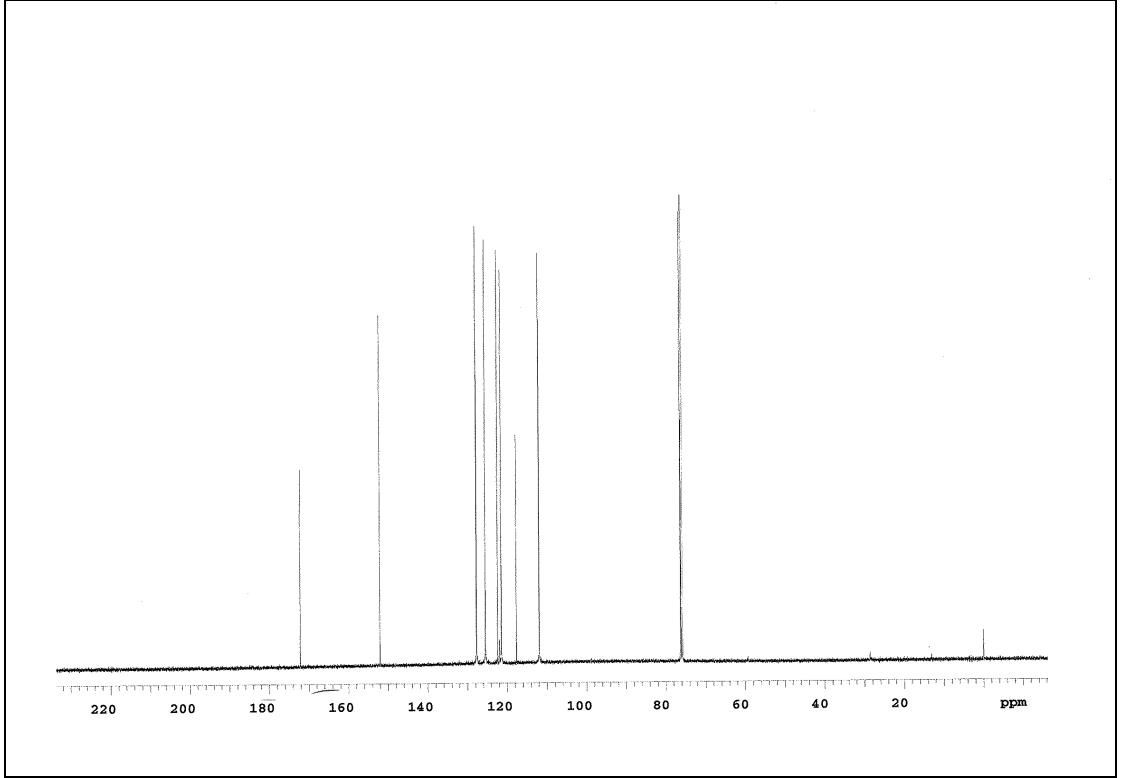
Şekil 3. 2: 4 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

**4** bileşğinin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; aromatik halkadaki metin protonları  $\delta = 7.42, 7.50, 7.56, 7.66$  ppm'de multipler vermektedir (Şekil 3.3).



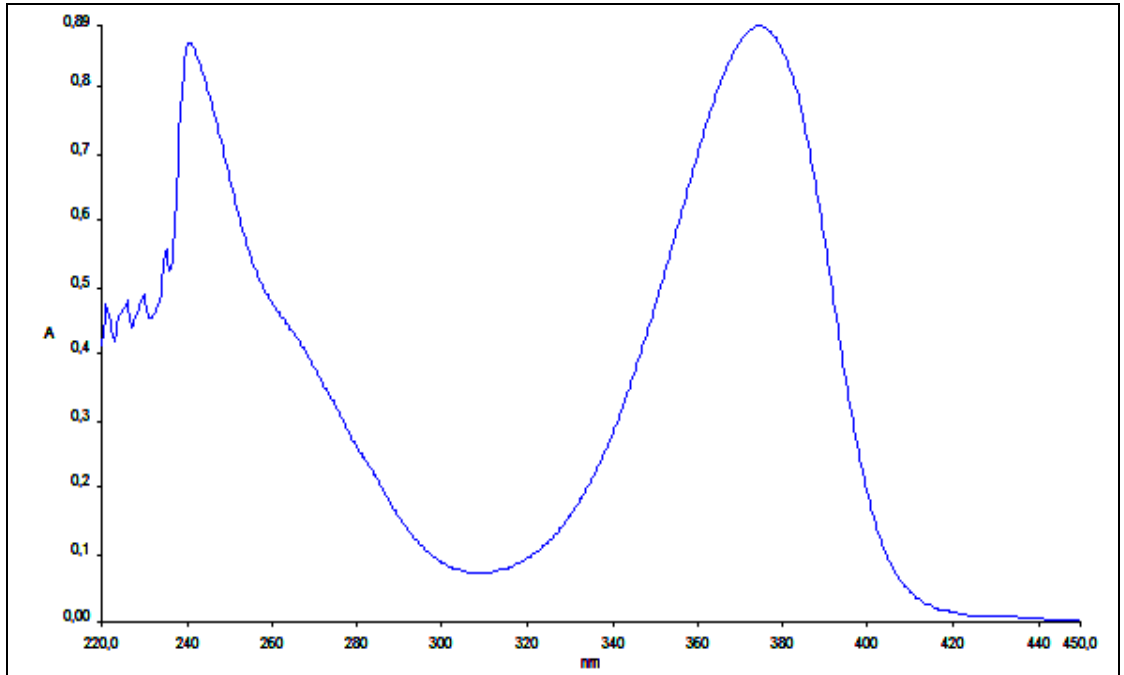
Şekil 3. 3: **4** bileşğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**4** bileşğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; aromatik halkadaki quaterner karbon atomlarının ve butadien iskeletindeki karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 110.82, 111.95, 121.44, 122.54, 125.43, 126.74, 127.67, 132.23, 152.11, 160.87$  ppm'dir (Şekil 3.4).



Şekil 3. 4: **4** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**4** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 240.88 (4.76), 374.52 (4.77) nm olarak bulundu. (Şekil 3.5)



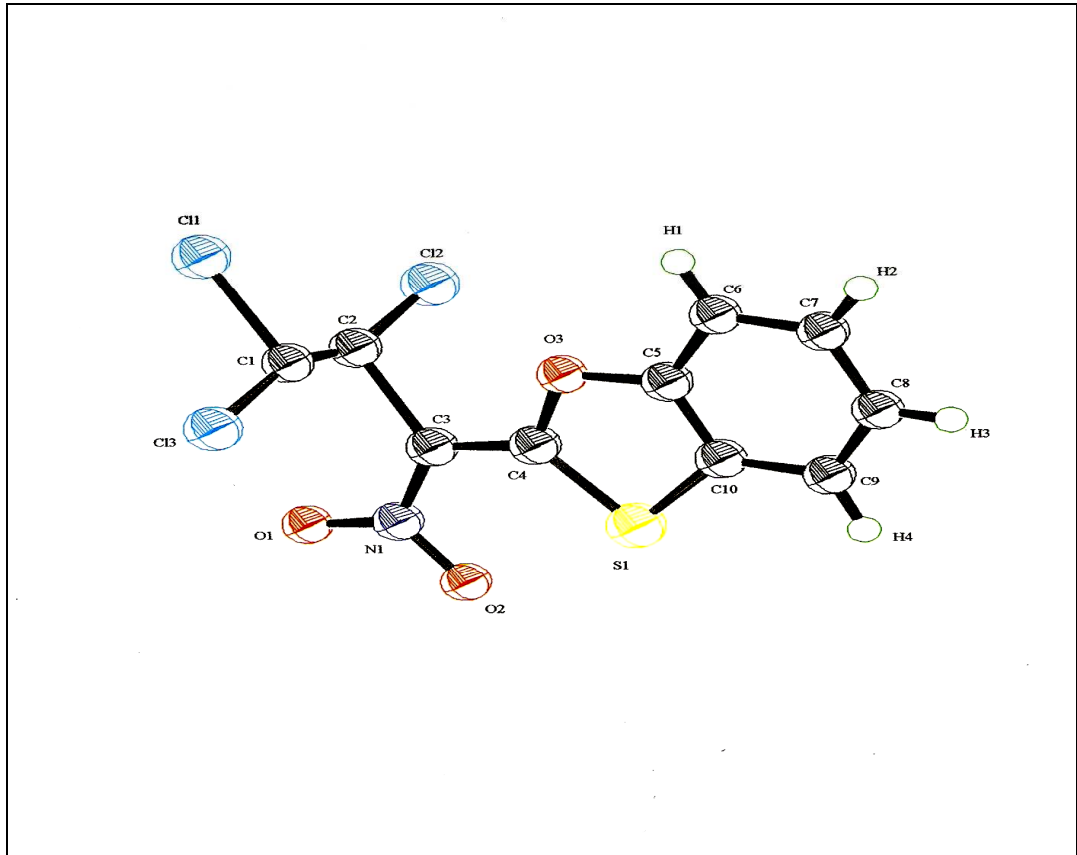
Şekil 3. 5: **4** bileşiğinin UV Spektrumu



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

### 3.1.1.1 X-Işını Kırınımı Tekniği ile 4 Bileşiğinin Tek Kristal Yapısının Aydınlatılması

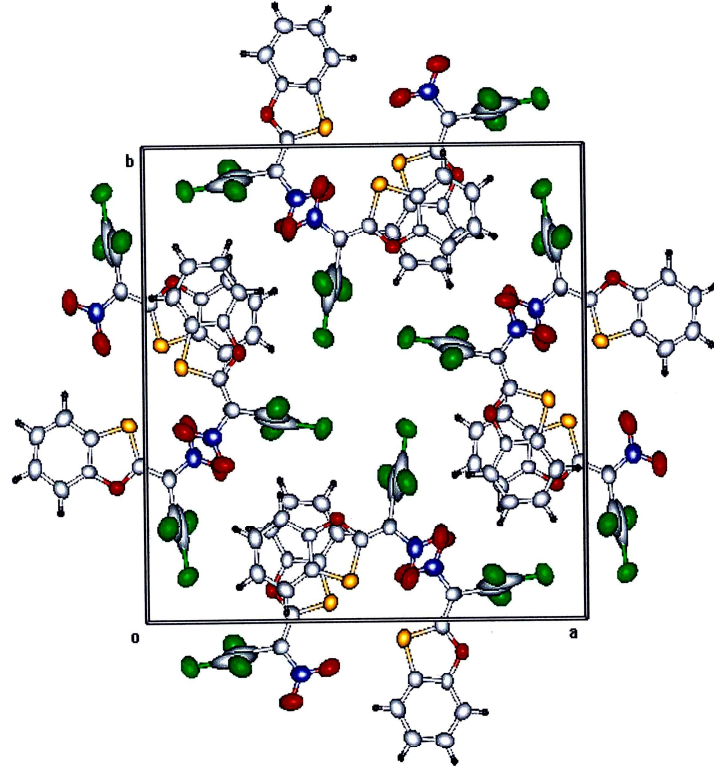
4 bileşiğinden uygun tek kristal elde edilmesi amacıyla etanolden oda sıcaklığında yeniden kristallendirme işlemi gerçekleştirildi. Kristaller mikroskop altında incelendikten sonra seçilen uygun sarı tek kristal Rigaku R-Axis Rapid-S Tek Kristal Difraktometresi cihazına yerleştirildi. Crystal Clear [74] programı ile data toplandı. Kristale ait toplanan datanın yapı çözümünde SIR92 [75] programı kullanıldı. Kristalin yapı arıtılmasında CRYSTALS [76] ve yapıya ait molekül modellemesinde ORTEP [77] programları kullanıldı. Kristale ait deneysel ve arıtım değerleri Tablo 3 de verilmiştir.



Şekil 3. 6: 4 bileşiğinin ORTEP III Diyagramı

Tablo 3. 1: 4 nolu bileşiğe ait kristal data ve yapı arıtım değerleri

Kimyasal Formülü	$C_{10}H_4NO_3SCl_3$
Molekül Ağırlığı	324.57
Kristal Sistemi	Tetragonal
Uzay Grubu	P-42 <sub>1</sub> c
Birim Hücre Parametreleri	a= 19.0558(2) Å c= 7.38970(10) Å
V	2683.37(5) Å <sup>3</sup>
Z	8
D <sub>calc</sub>	1.607 g/cm <sup>3</sup>
M(MoK <sub>α</sub> )	8.3 cm <sup>-1</sup>
Radyasyon, λ(MoK <sub>α</sub> )	0.71070 Å
Kristal rengi	Sarı
Kristal büyüklüğü	0.20 x 0.20 x 0.20 mm
Toplanan yansıma sayısı [ $I > 3\sigma(I)$ ]	154432
Kullanılan yansıma sayısı [ $I > 3\sigma(I)$ ]	2299
GOF	0.934
R [ $F^2 > R$ , wR]	0.097, 0.140



Şekil 3. 7: 4 bileşiğinin Birim Hücre Diyagramı

Tablo 3. 2: 4 nolu bileşiğe ait bağ uzunlukları (Å)

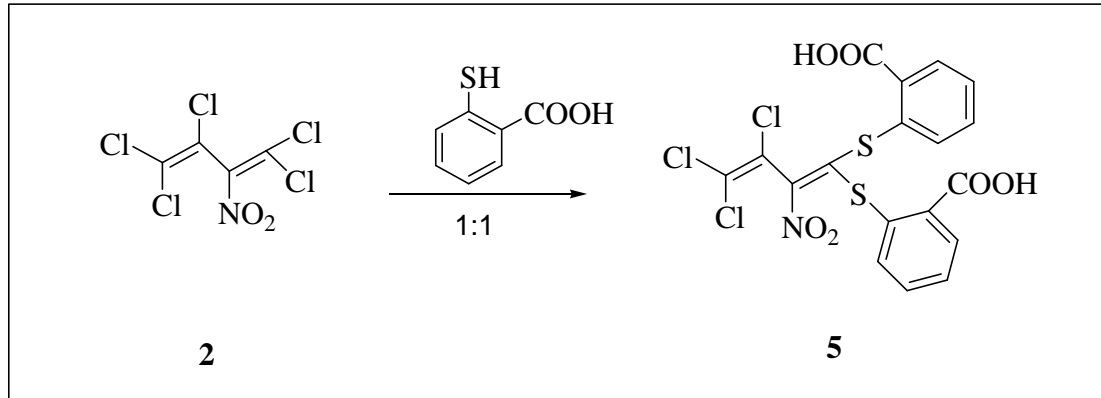
Cl (1) C (1) 1.97 (3)	C (3) C (4) 1.371 (8)	O (3) C (4) 1.334 (7)
Cl (3) C (1) 1.69 (1)	C (5) C (10) 1.378 (7)	N (1) C (3) 1.40 (1)
S (1) C (10) 1.730 (6)	C (7) C (8) 1.40 (1)	C (2) C (3) 1.81 (2)
O (2) N (1) 1.25 (1)	Cl (2) C (2) 1.66 (1)	C (5) C (6) 1.402 (8)
O (3) C (5) 1.373 (6)	S (1) C (4) 1.725 (6)	C (6) C (7) 1.395 (9)
C (1) C (2) 0.99 (2)	O (1) N(1) 1.21 (1)	C (8) C (9) 1.37 (1)

Tablo 3. 3: 4 nolu bileşiğe ait bağ açıları (°)

C11-C1-C13	109(1)	O3-C4-C3	117.9(5)	C7-C6-C5	115.5(6)
C2-C1-C11	97(2)	S1-C4-C3	127.5(5)	C8-C7-C6	121.0(6)
C12-C2-C1	153(2)	C4-O3-C5	111.2(4)	C9-C8-C7	123.0(7)
C3-C2-C1	96(2)	S1-C4-O3	114.6(4)	C10-C9-C8	116.8(6)
C3-N1-O1	121.1(8)	C4-S1-C10	89.1(3)	C5-C10-C9	119.9(5)
C4-C3-C2	117.8(6)	S1-C10-C5	110.8(4)	S1-C10-C9	129.3(5)
C4-C3-N1	119.8(6)	C6-C5-C10	123.7(5)	C6-C5-O3	122.0(4)

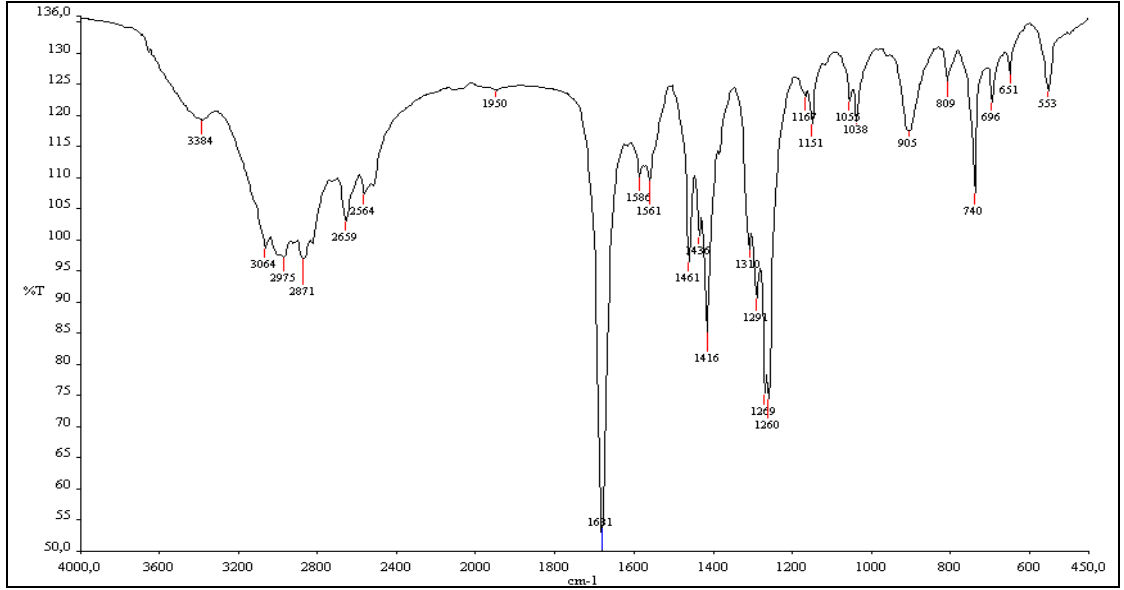
### 3.1.2. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile Tiyosalisilikasit'in Reaksiyonu

2-Nitro-Pentaklorbutadien-1,3 (2) ile tiyosalisilik asit'in direkt reaksiyonundan bilinmeyen yeni di(tiyosüstitüe) butadien (5) bileşiği elde edildi.



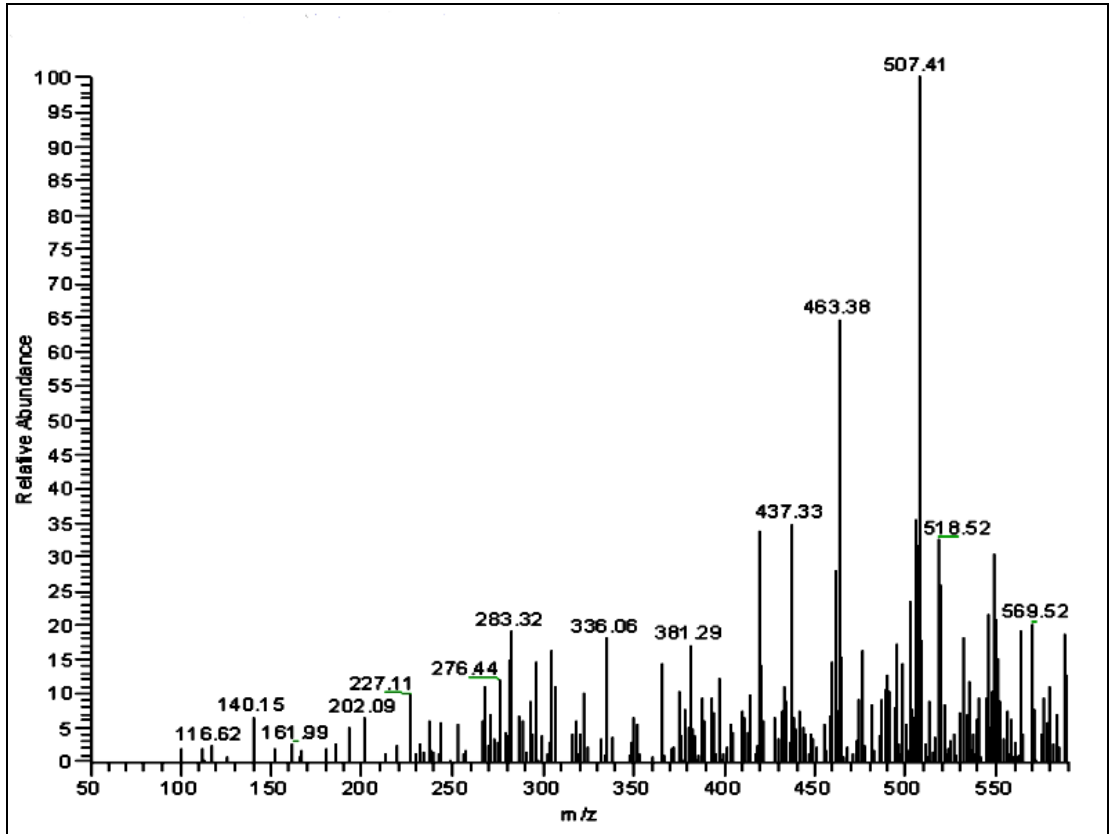
(3.3)

5 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 2871, 2975, 3064 \text{ cm}^{-1}$  de, (COOH) bağına ait geniş bant  $3384 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=O) bağına ait karakteristik şiddetli bant  $1681 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1269, 1416 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.8).



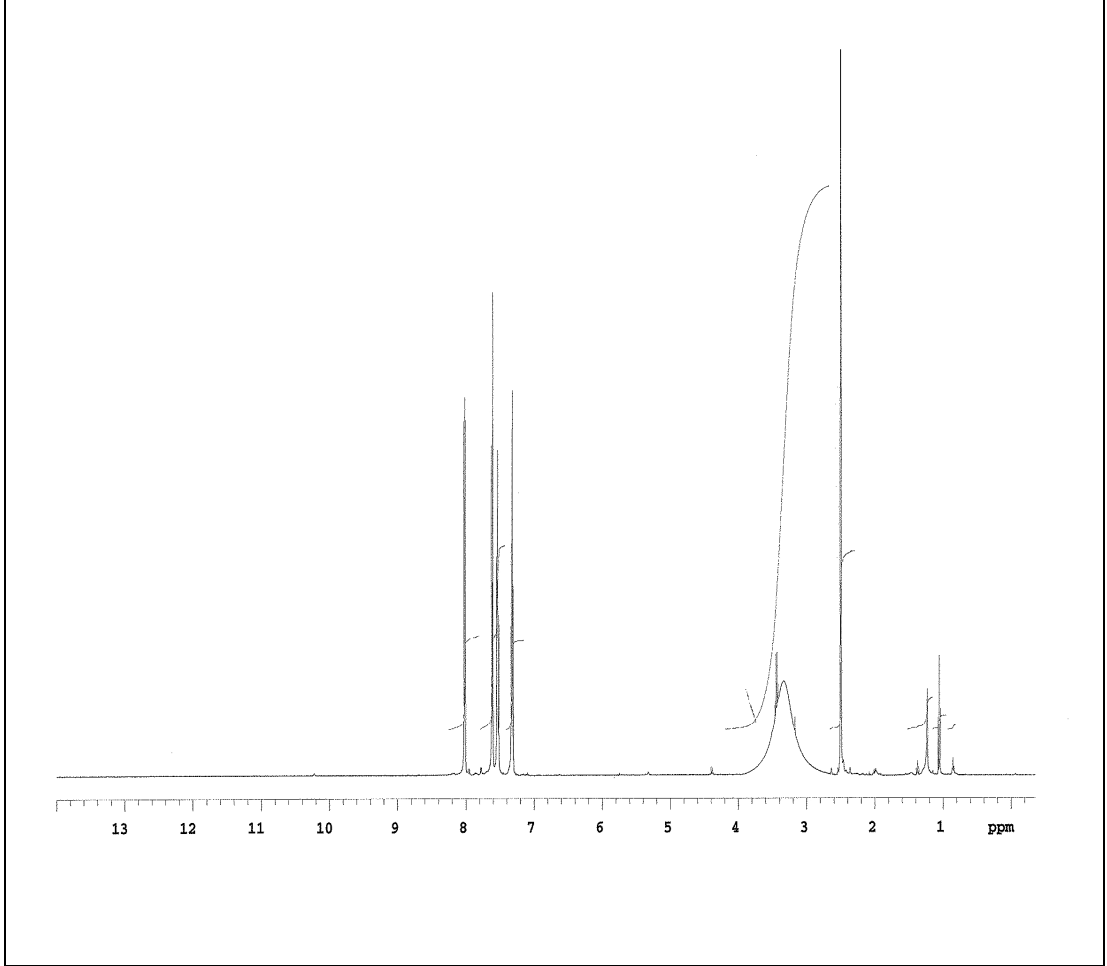
Şekil 3. 8: **5** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

**5** Bileşiğinin ( $C_{18}H_{10}S_2NO_6Cl_3$ , M: 506.77 g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 507.41 [M+H]^+$  olarak bulundu (Şekil 3.9).



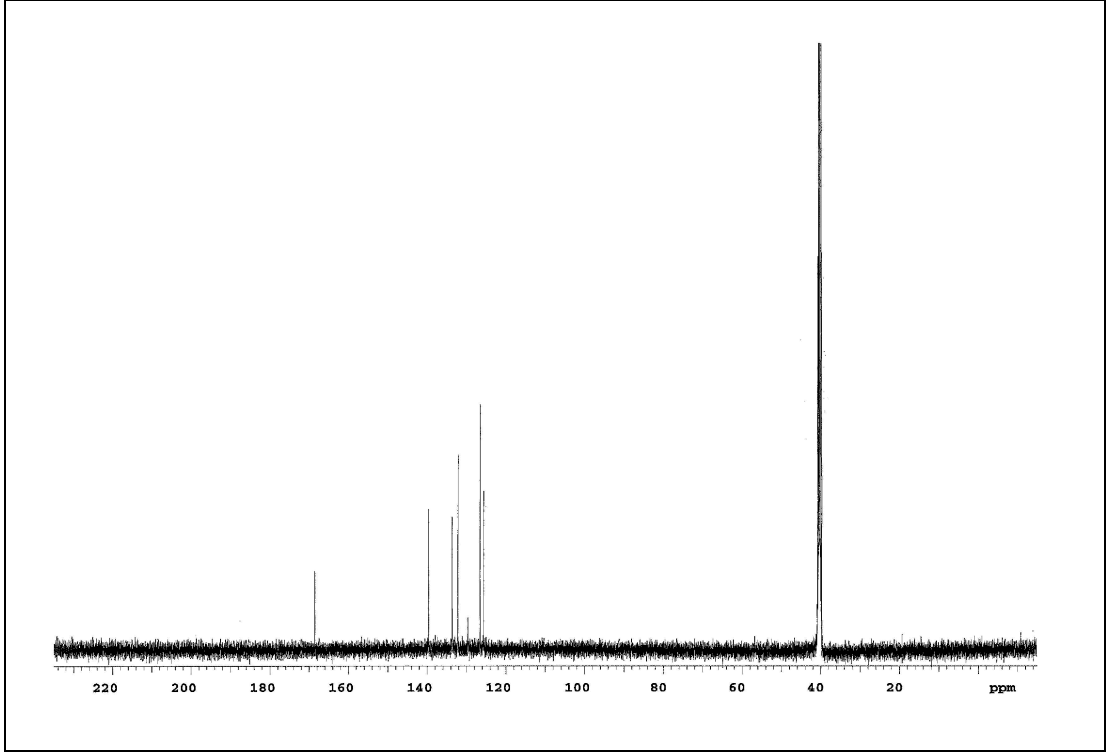
Şekil 3. 9 : **5** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

**5** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkadaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 8.01$  ppm'de dublet, 7.61 ppm'de dublet, 7.51-7.54 ppm'de triplet, 7.30-7.33 ppm'de triplet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.10).



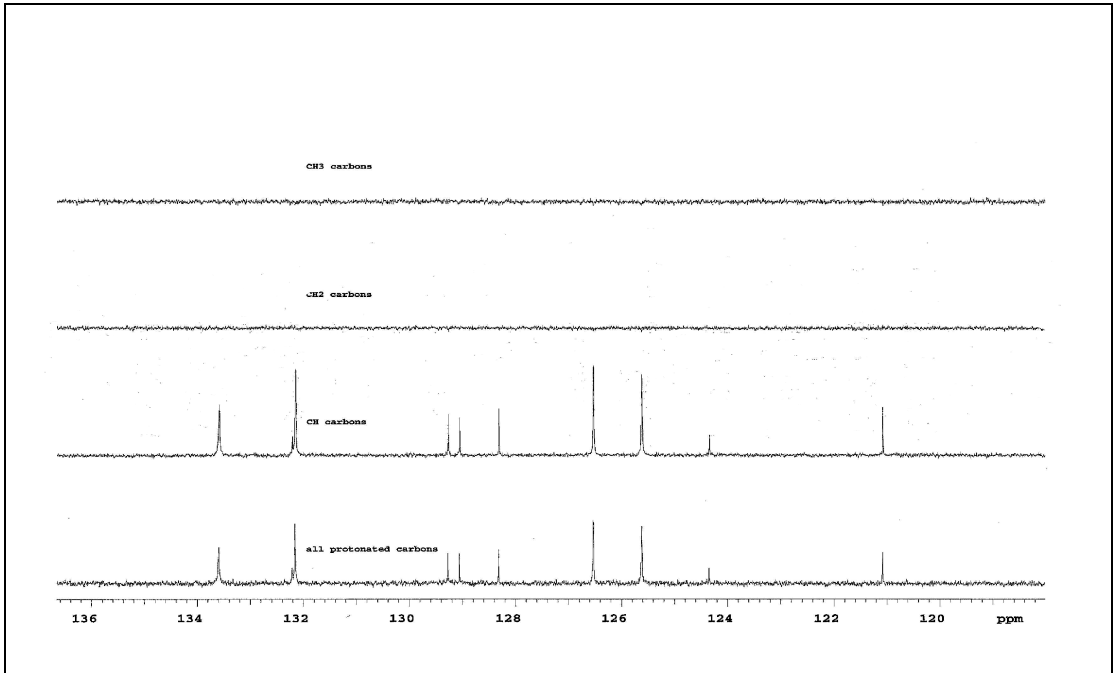
Şekil 3. 10: **5** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**5** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halka karbonlarının ve butadien iskeletindeki karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 125.63, 126.53, 129.60, 132.15, 133.60, 139.60$  ppm'de gözlenmiş ve  $-\text{COOH}$  grubuna ait karbon atomu da 168.52 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.11).



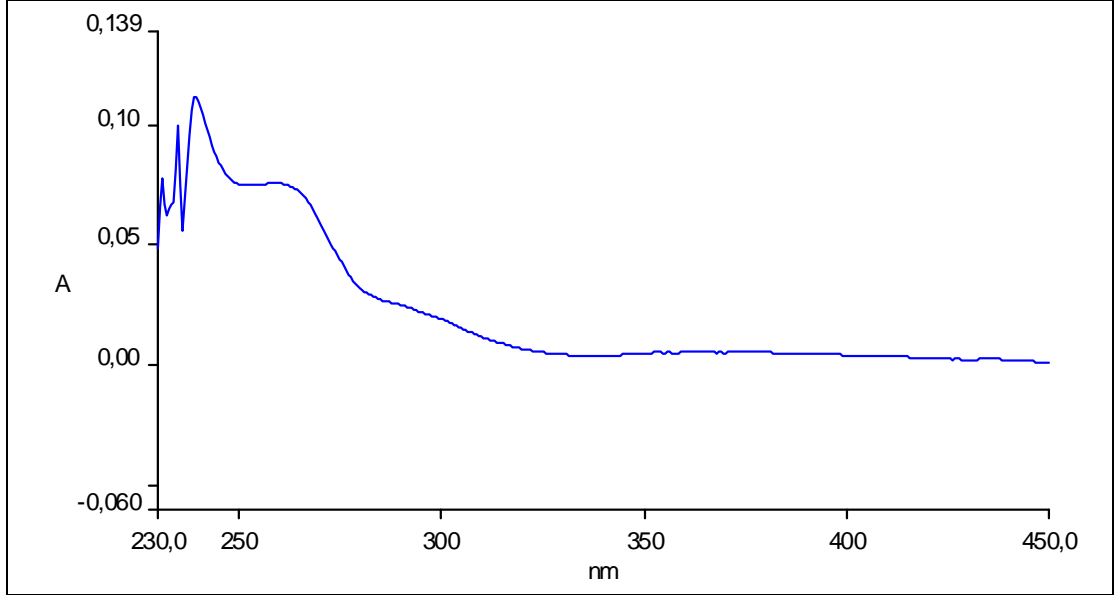
Şekil 3. 11: 5 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

Bileşiğe ait DEPT analizi de bileşiğin yapısını doğrulamakta ve diğer analizleri desteklemektedir (Şekil 3.12).



Şekil 3. 12: 5 bileşiğinin DEPT Spektrumu

**5** Bileşiğinin UV-vis(CHCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\lambda$  (log $\epsilon$ ) = 239.16 (3), 262.64 (2.8) nm olarak bulundu. (Şekil 3.13)

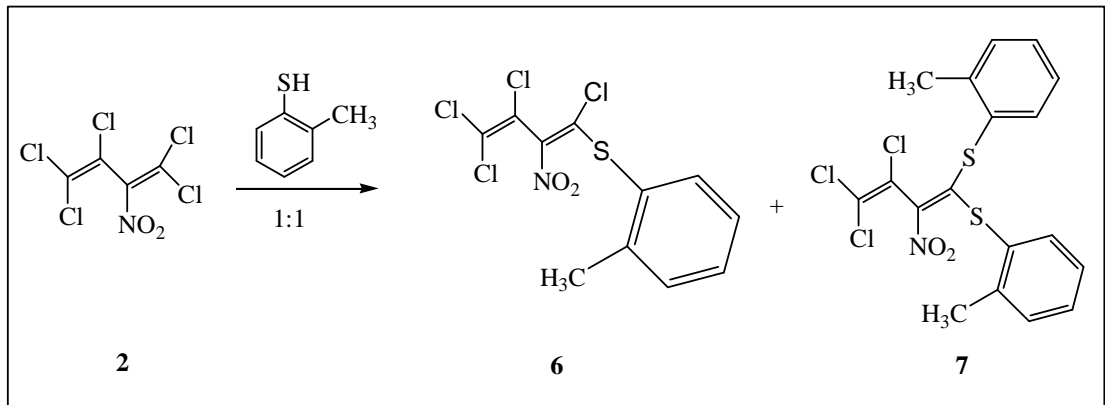


Şekil 3. 13: **5** bileşiğinin UV Spektrumu

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

### 3.1.3. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile o-tiyokresol'ün Reaksiyonu

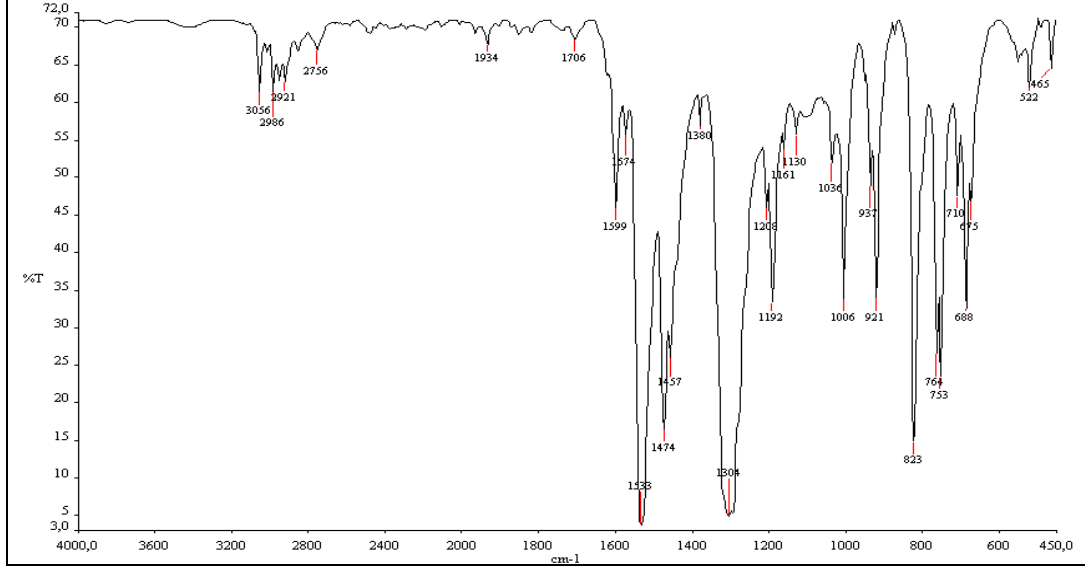
2-Nitro-Pentaklorbutadien-1,3 (**2**) ile o-tiyokresol'ün direkt reaksiyonundan bilinmeyen yeni mono(tiyosüstitüe) (**6**) ve di(tiyosüstitüe) butadien (**7**) bileşikleri elde edildi.



(3.4)

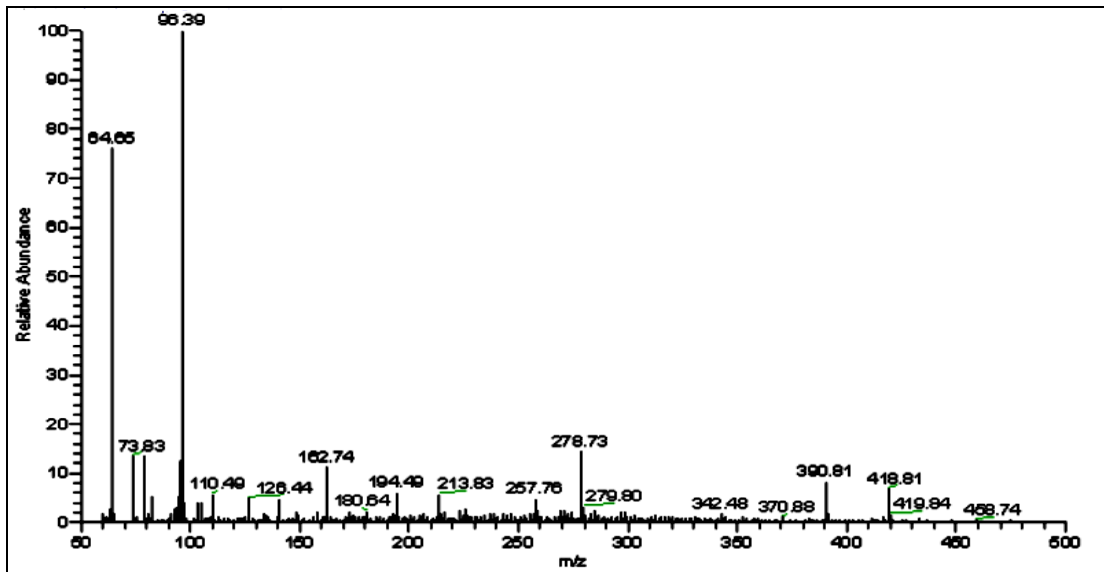


**6** Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3056 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2921, 2986 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağına ait karakteristik gerilme bandı  $1599 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1304, 1533 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.14).



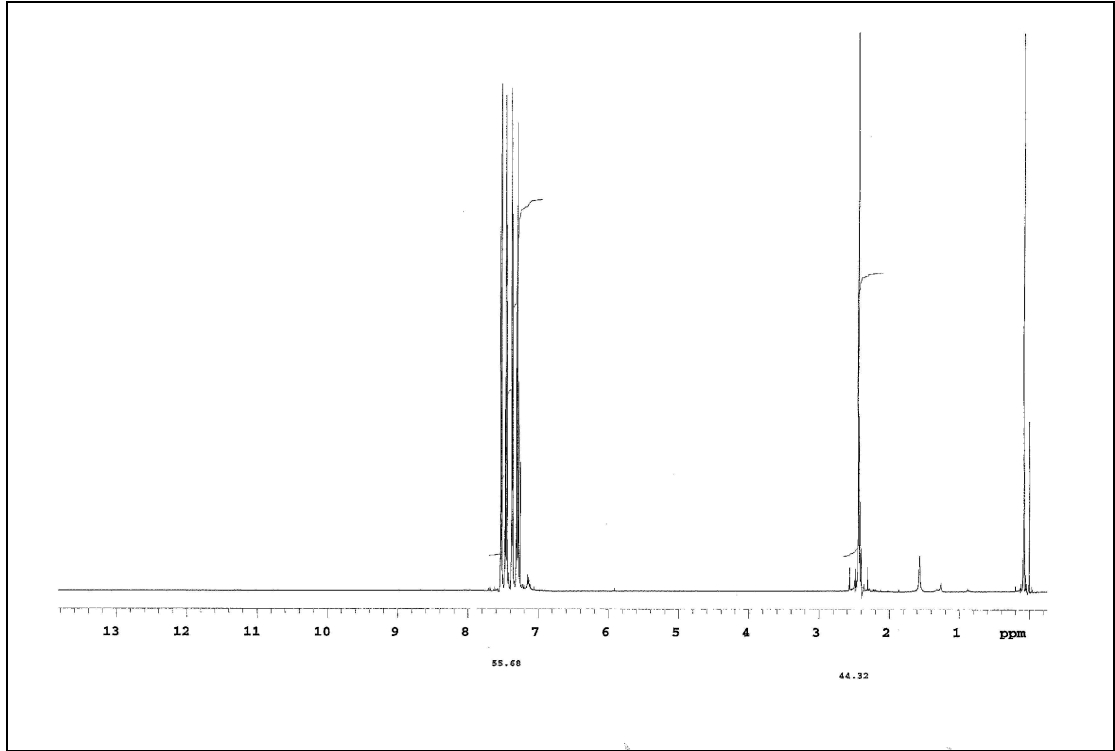
Şekil 3. 14: **6** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

**6** bileşiğinin (C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>NCl<sub>4</sub>, M: 359.06 g/mol) kütle spektrumunda; yapıdan bir klor atomu ve bir nitro grubunun ayrılmasıyla beklenen moleküler iyon piki; MS [+APCI]:  $m/z = 277$  [M-Cl-NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ve [M+H]<sup>+</sup> = 278 olarak bulundu (Şekil 3.15).



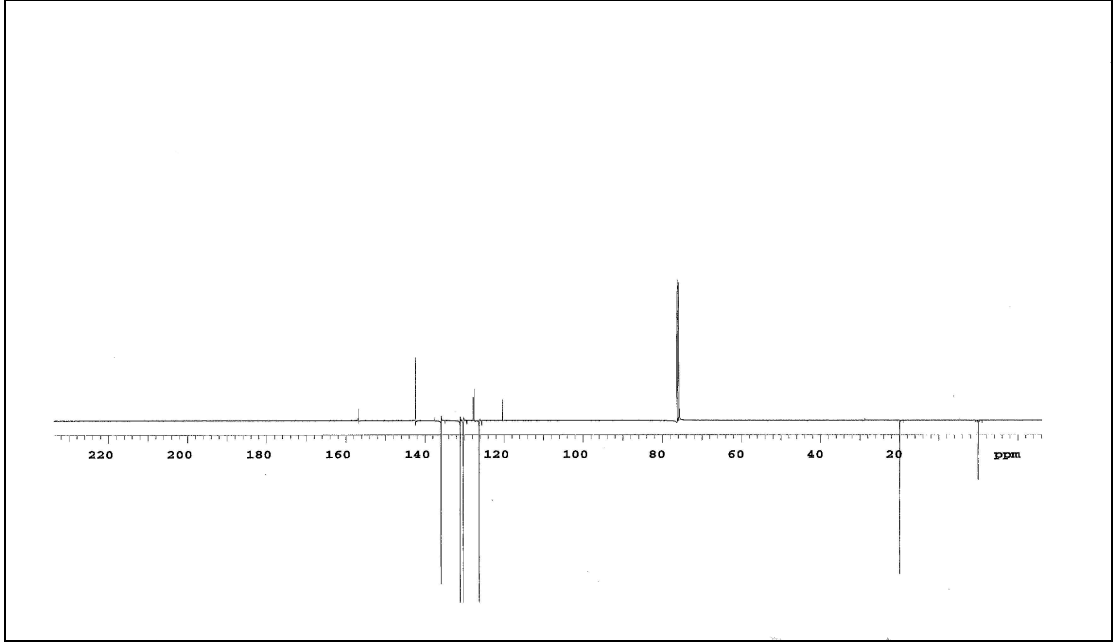
Şekil 3. 15: **6** bileşiğinin MS[+APCI] Spektrumu

**6** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkadaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 7.52$  ppm'de dublet, 7.45 ppm'de triplet, 7.36 ppm'de dublet, 7.29 ppm'de triplet vermektedir. Aromatik halkaya bağlı  $-\text{CH}_3$  karbonuna ait proton 2.43 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.16).



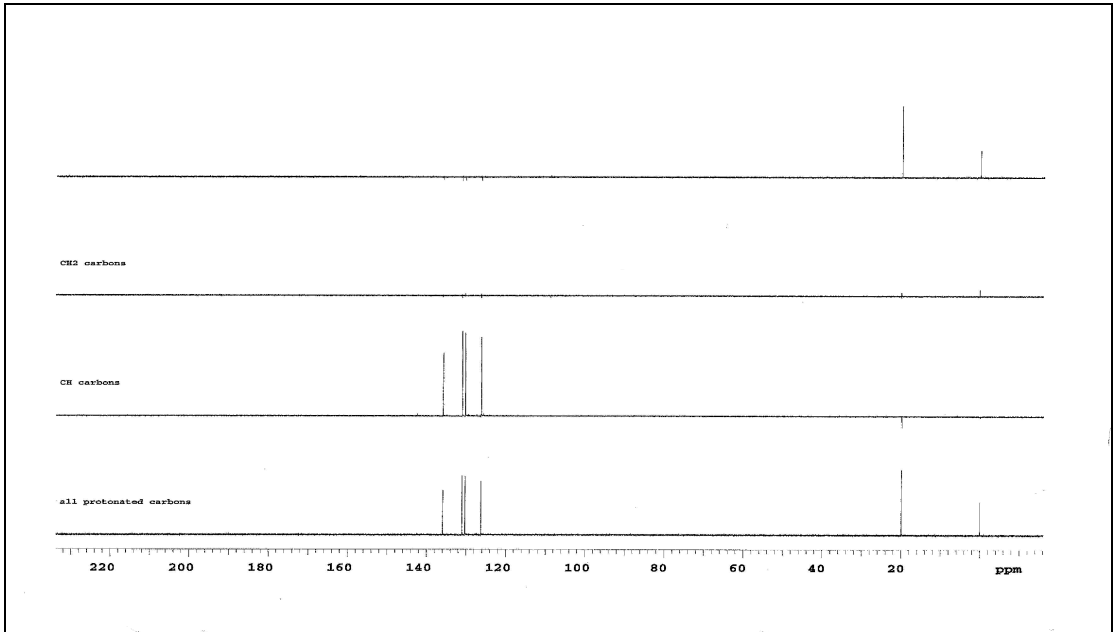
Şekil 3. 16: **6** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**6** bileşiğinin APT-NMR( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; butadien iskeletindeki karbonların ve aromatik halkalardaki kuvaterner karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 120.35$ , 127.36, 127.37, 127.76, 142.35, 156.81 ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkalardaki  $-\text{CH}$  karbonları 126.26, 130.26, 131.04, 135.87 ppm'de görülmüştür ve aromatik halkalardaki  $-\text{CH}_3$  karbonuna ait protonlarında 19.5 ppm'de sinyal verdiği anlaşılmıştır (Şekil 3.17).



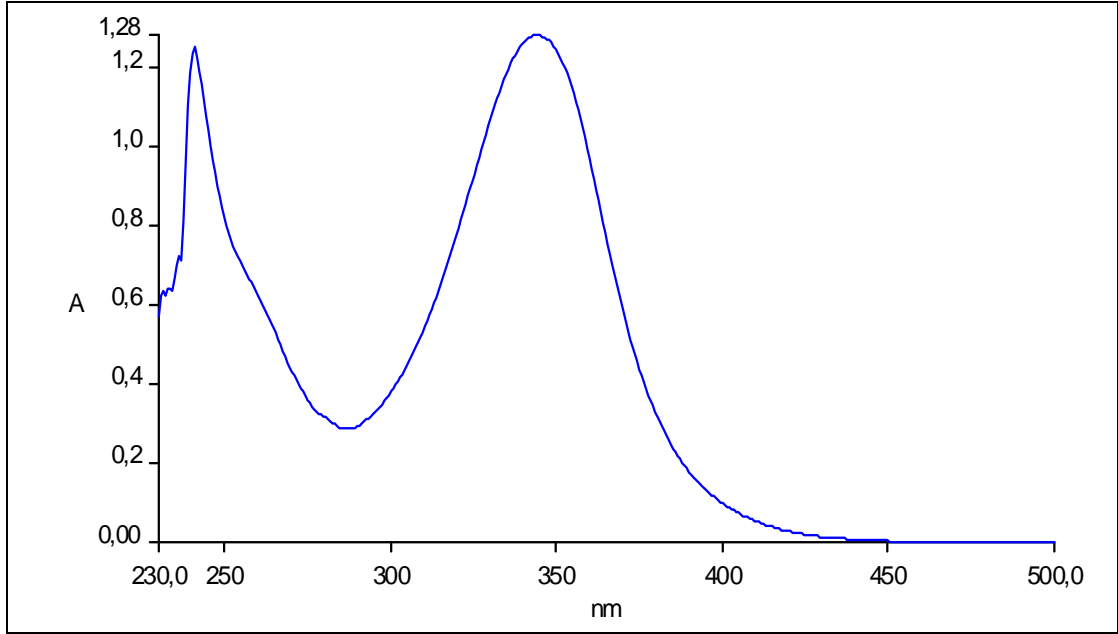
Şekil 3. 17: **6** bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

Bileşiğe ait DEPT analizi de bileşiğin yapısını doğrulamakta ve diğer analizleri desteklemektedir (Şekil 3.18).



Şekil 3. 18: **6** bileşiğinin DEPT Spektrumu

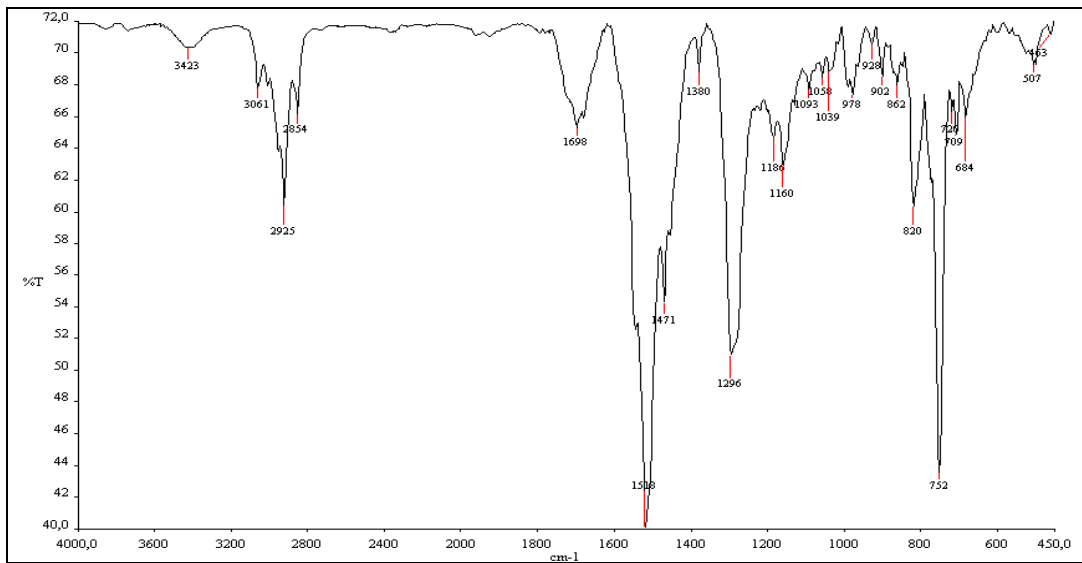
**6** Bileşiğinin UV-vis(CHCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\lambda$  (log $\epsilon$ ) = 240.88 (4.1), 344.27 (4.2) nm olarak bulundu. (Şekil 3.19).



Şekil 3. 19: 6 bileşiğinin UV Spektrumu

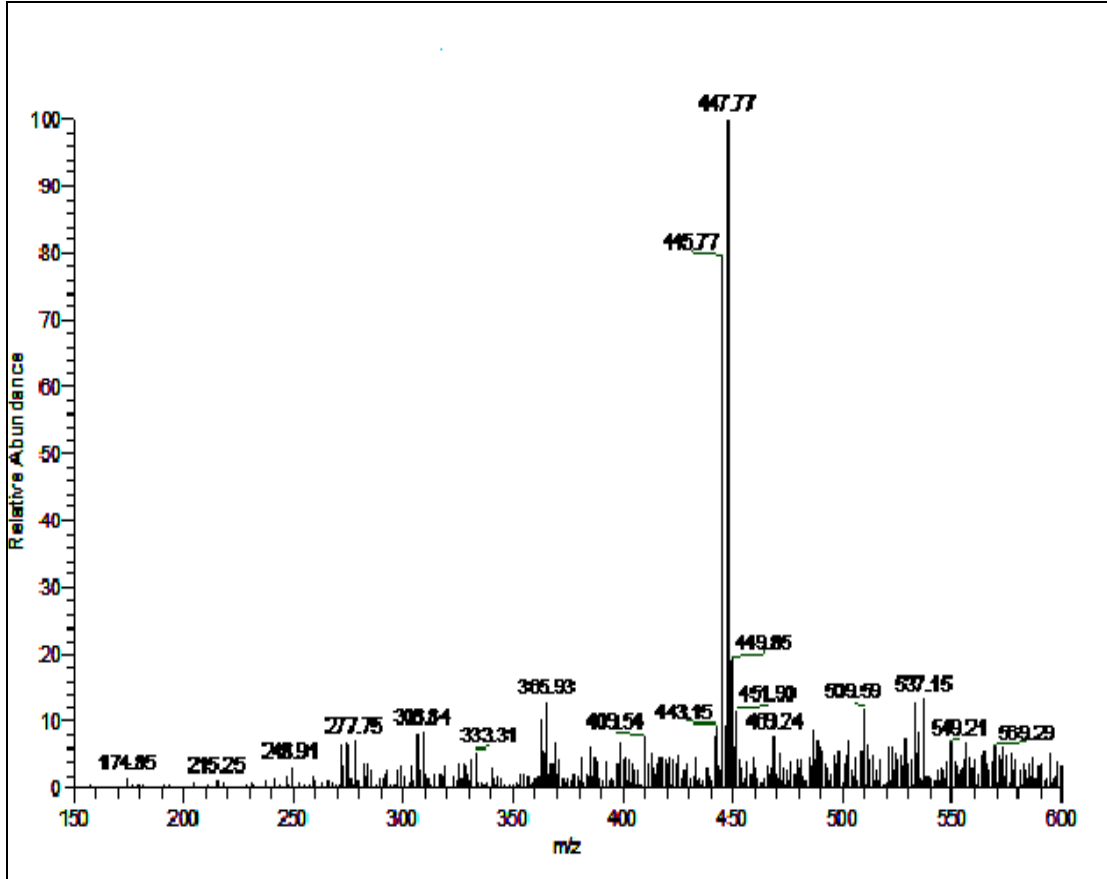
6 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

7 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3061 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2854, 2925 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1296, 1518 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü. (Şekil 3.20)



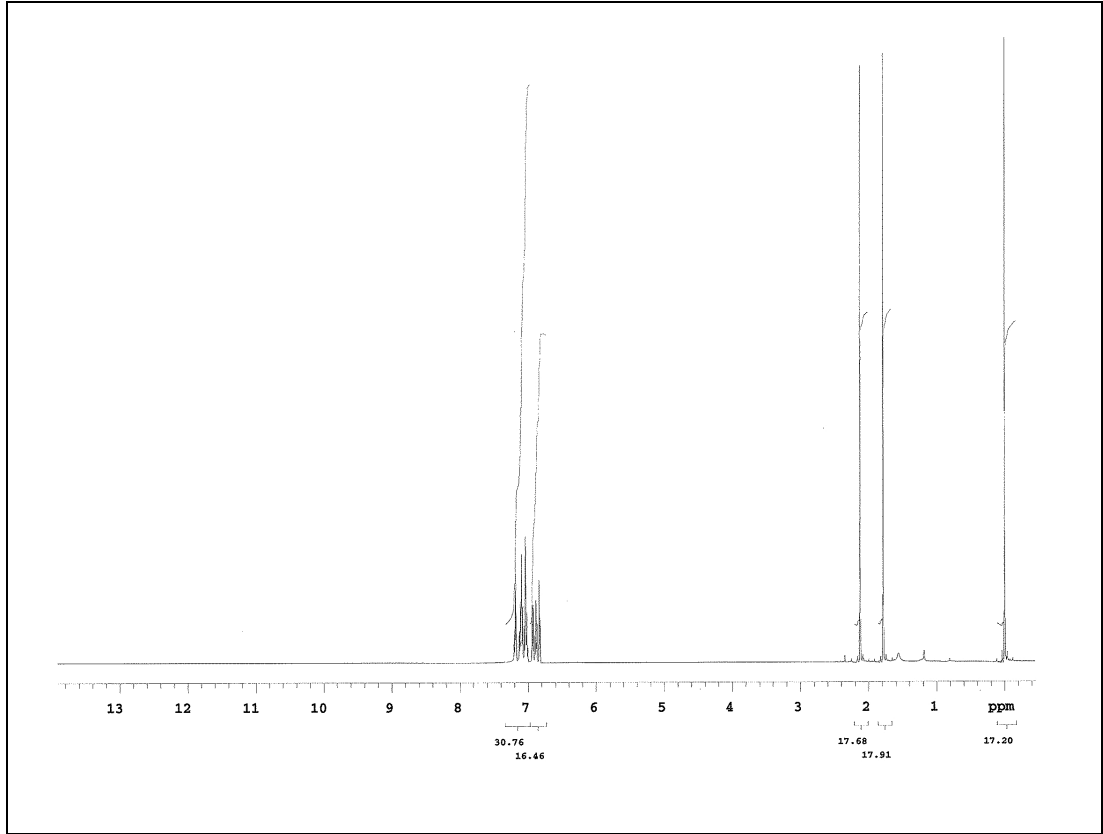
Şekil 3. 20: 7 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

7 bileşiğinin ( $C_{18}H_{14}Cl_3NO_2S_2$ , M: 446.80 g/mol) kütle spektrumunda; protonlanmış moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 447.80 [M+H]^+$  olarak bulundu. (Şekil 3.21)



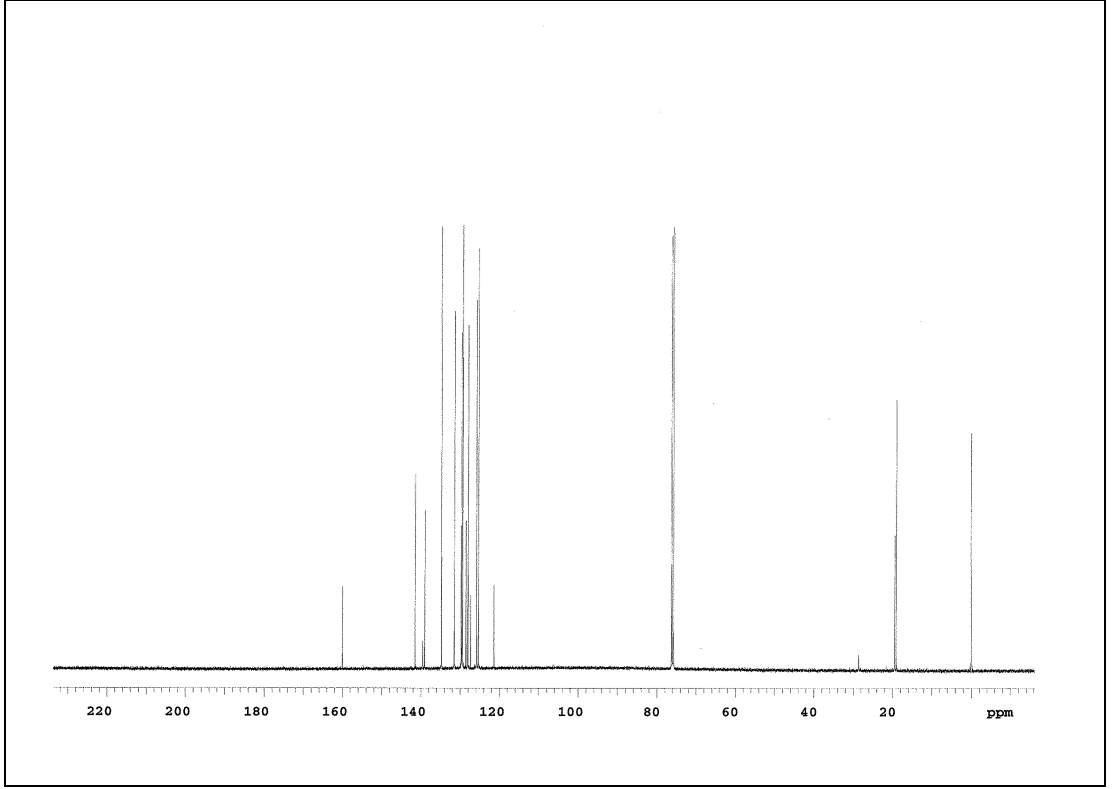
Şekil 3. 21: 7 bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

7 bileşiğinin  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ) spektrumunda; aromatik halkalardaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.97$ - $7.56$  ppm'de multiyet vermektedir. Aromatik halkalara bağlı  $-CH_3$  karbonuna ait proton  $2.48$  ppm'de görülmüştür. (Şekil 3.22).



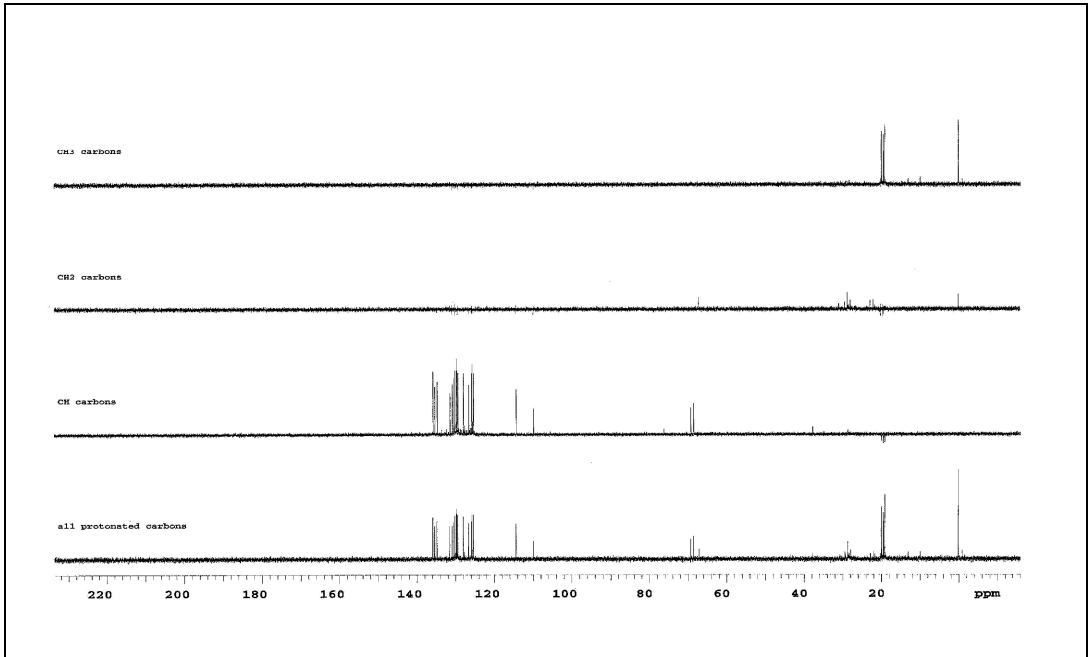
Şekil 3. 22: **7** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**7** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; butadien iskeletindeki karbonların, aromatik halkalardaki kuvaterner karbonların ve aromatik halkadaki  $-\text{CH}$  karbonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 125.39, 125.77, 125.88, 126.67, 128.06, 128.14, 129.45, 129.51, 129.68, 129.82, 130.21, 130.56, 130.88, 131.53, 154.78, 159.0$  ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkalardaki  $-\text{CH}_3$  karbonlarına ait protonların da 19.86, 19.94 ppm'de sinyal verdiği anlaşılmıştır (Şekil 3.23).



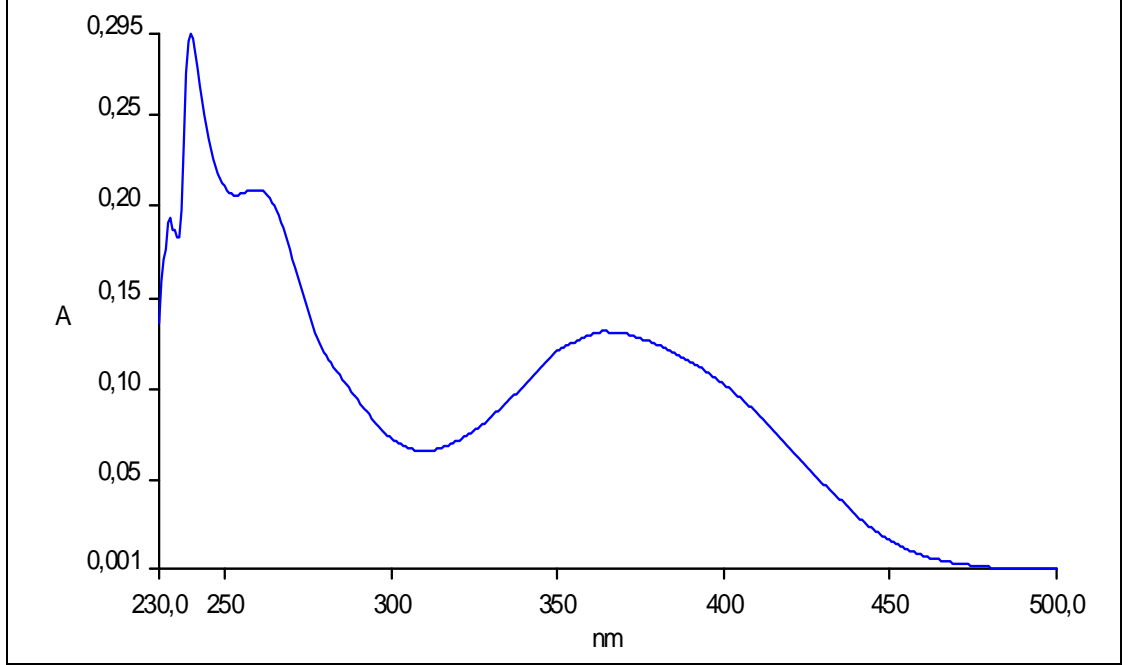
Şekil 3. 23: 7 bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

Bileşiğin DEPT spektrumu da bileşiğin yapısını doğrulamakta ve diğer analizleri desteklemektedir (Şekil 3.24).



Şekil 3. 24: 7 bileşiğinin DEPT Spektrumu

7 Bileşiğinin UV-vis(CHCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\lambda$  (log $\epsilon$ ) = 239.35 (4.1), 259.92 (4.1), 366.70 (3.8) nm olarak bulundu. (Şekil 3.25)



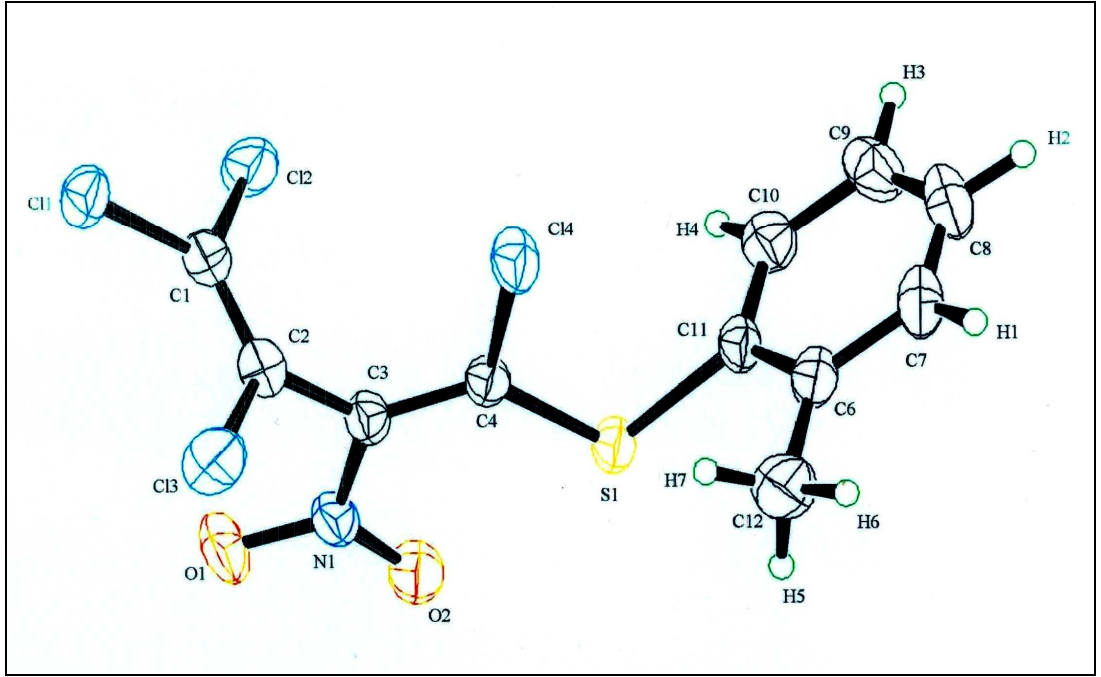
Şekil 3. 25: 7 bileşiğinin UV Spektrumu

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

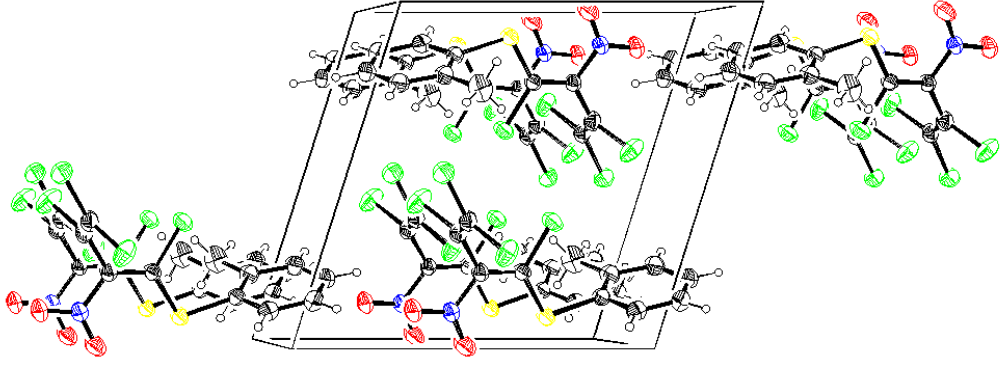
### 3.1.3.1. X-Işını Kırınımı Tekniği ile 6 Bileşiğinin Tek Kristal Yapısının Aydınlatılması

6 bileşiğinden uygun tek kristal elde edilmesi amacıyla etanolden oda sıcaklığında yeniden kristallendirme işlemi gerçekleştirildi. Kristaller mikroskop altında incelendikten sonra seçilen uygun sarı tek kristal Rigaku R-Axis Rapid-S Tek Kristal Difraktometresi cihazına yerleştirildi. Crystal Clear [74] programı ile data toplandı. Kristale ait toplanan datanın yapı çözümünde SIR92 [75] programı kullanıldı. Kristalin yapı arıtılmasında CRYSTALS [76] ve yapıya ait molekül modellemesinde ORTEP III [77] programları kullanıldı. Kristale ait deneysel ve arıtım değerleri Tablo 3.4'de verilmiştir.





Şekil 3. 26: 6 bileşiğinin ORTEP III Diyagramı



Şekil 3. 27: 6 bileşiğinin birim hücre diyagramı

Tablo 3. 4: 6 nolu bileşiğe ait kristal data ve yapı arıtım değerleri

Kimyasal Formülü	$C_{11}H_7Cl_4NO_2S$
Molekül Ağırlığı	359.05
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
Birim Hücre Parametreleri	a= 6.6525(7) Å b= 10.7906(5) Å c= 10.8339(4) Å
V	719.03(9) Å <sup>3</sup>
Z	2
D <sub>x</sub>	1.658 g/cm <sup>3</sup>
M(MoK <sub>α</sub> )	9.6 cm <sup>-1</sup>
Radyasyon, λ(MoK <sub>α</sub> )	0.71070 Å
Kristal rengi	Sarı
Kristal büyüklüğü	0.20 x 0.20 x 0.20 mm
Toplanan yansıma sayısı [ $I > 3\sigma(I)$ ]	19678
Kullanılan yansıma sayısı [ $I > 3\sigma(I)$ ]	2547
GOF	1.014
R [ $F^2 > R$ , wR]	0.039, 0.053

Tablo 3. 5: 6 nolu bileşiğe ait bağ uzunlukları (Å)

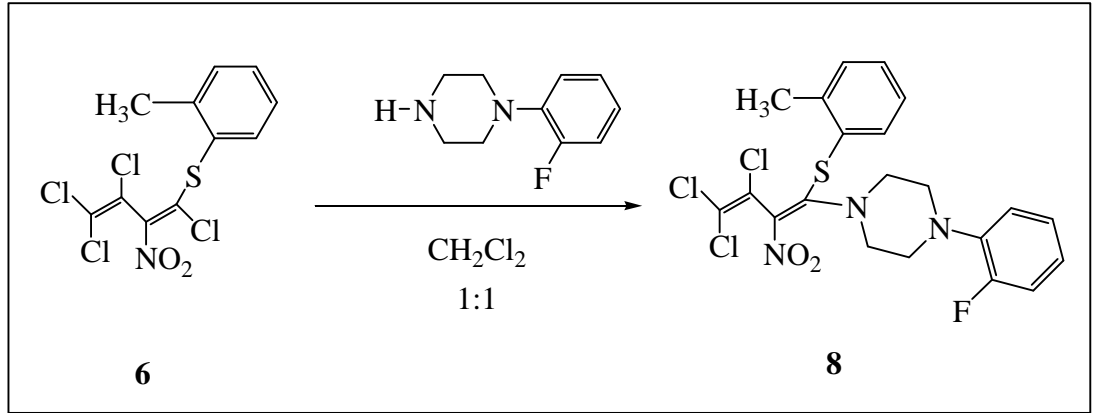
Cl (4) C (4) 1.720 (3)	Cl (3) C (2) 1.727 (3)	C(1) C(2) 1.305 (4)
Cl (2) C (1) 1.727 (2)	Cl (1) C (1) 1.706 (3)	C (10) C (11) 1.493 (5)
S (1) C (4) 1.731(2)	S (1) C (4) 1.731 (2)	C (8) C (9) 1.355 (5)
O (2) N (1) 1.228 (3)	O (1) N (1) 1.217 (3)	C (10) C (9) 1.394 (4)
N (1) C (3) 1.437 (4)	C (3) C (4) 1.356 (3)	C (6) C (7) 1.383 (5)
C (3) C (2) 1.467 (3)	C (5) C (10) 1.393 (3)	C (8) C (7) 1.371 (5)

Tablo 3. 6: 6 nolu bileşiğe ait bağ açıları (°)

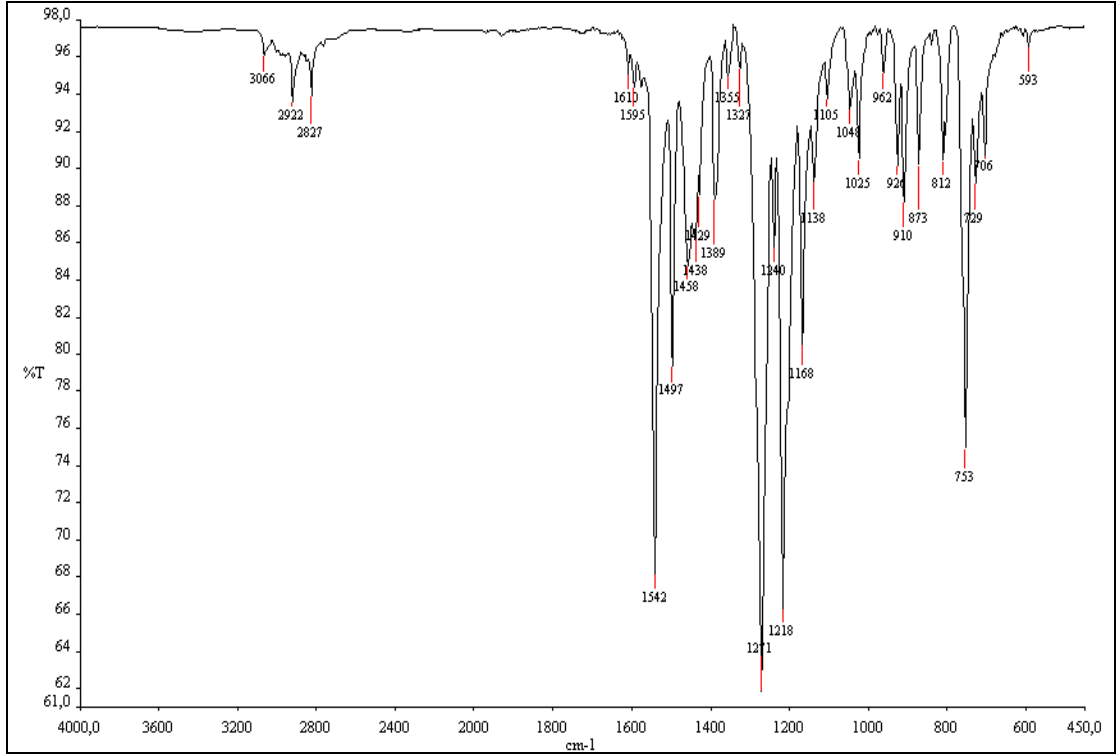
C (5) S (1) C (4) 104.2 (1)	C (10) C (5) S (1) 121.3 (2)	C (6) C (5) S (1) 116.7 (2)
C (3) N (1) O (1) 119.3 (2)	C (2) C (1) Cl (2) 123.4 (2)	C (3) N (1) O (2) 117.5 (2)
C (4) C (3) N (1) 113.9 (2)	C (6) C (7) C (8) 119.1 (4)	O (2) N (1) O (1) 123.2 (3)
C (2) C (3) N (1) 113.9 (2)	Cl (3) C (2) C (3) 117.0 (2)	C (4) C (3) N (1) 120.2 (2)

### 3.1.4. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiy)-1,3-butadien ile 2-Florfenilpiperazin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(o-metilfeniltiy)-1,3-butadien (6) ile 2-florfenilpiperazin'in diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe butadien (8) bileşiği elde edildi.

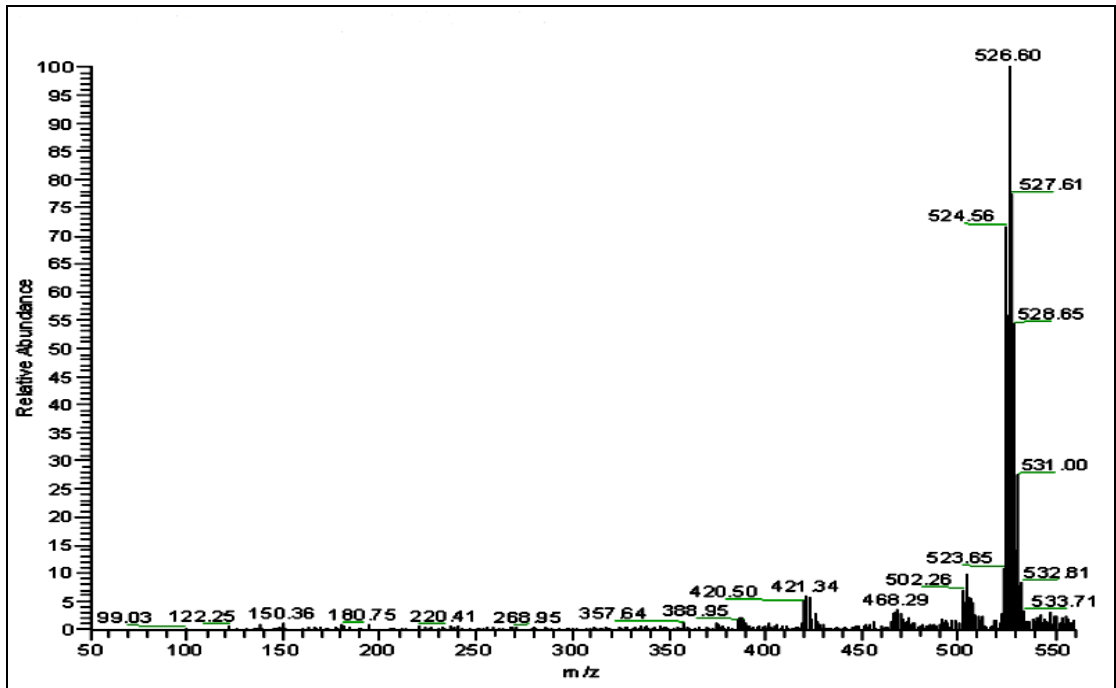


8 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3066 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2827, 2922 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağına ait karakteristik gerilme bandı  $1595, 1610 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1271, 1542 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.28).



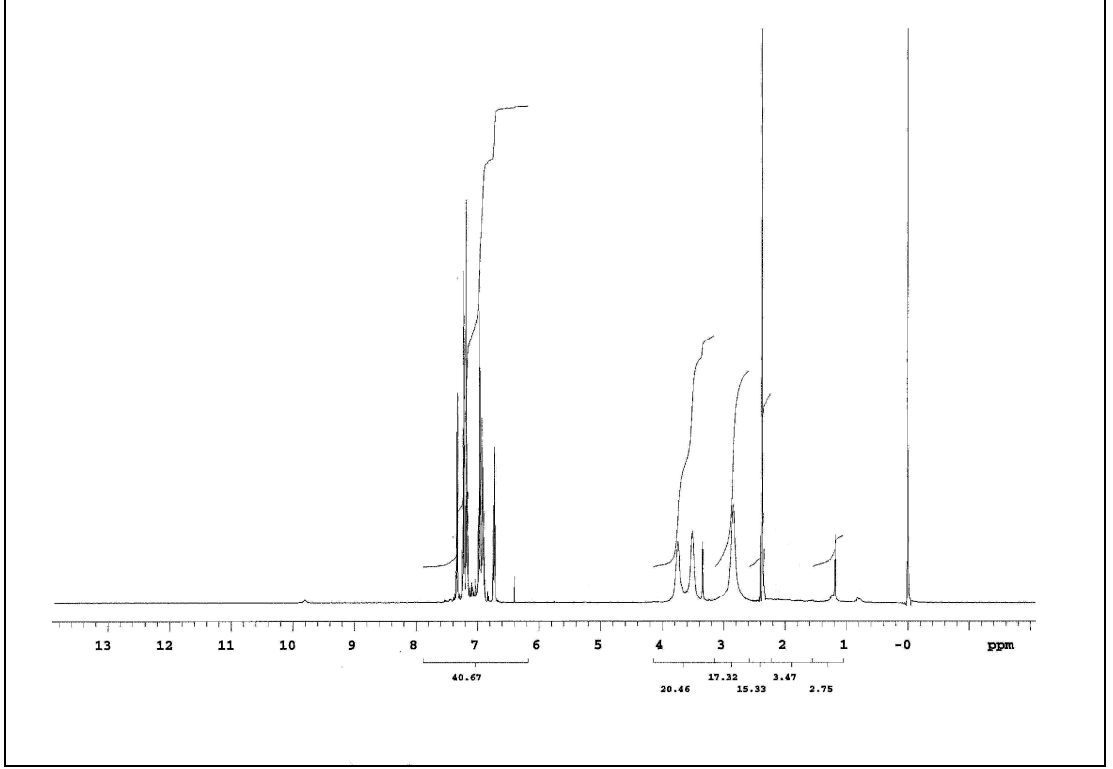
Şekil 3. 28: **8** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

**8** bileşiğinin (C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>SN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>FCl<sub>3</sub>, M: 502.82 g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki MS [+ESI]:  $m/z = 526.58$  [M+Na]<sup>+</sup> olarak gözlemlendi (Şekil 3.29).



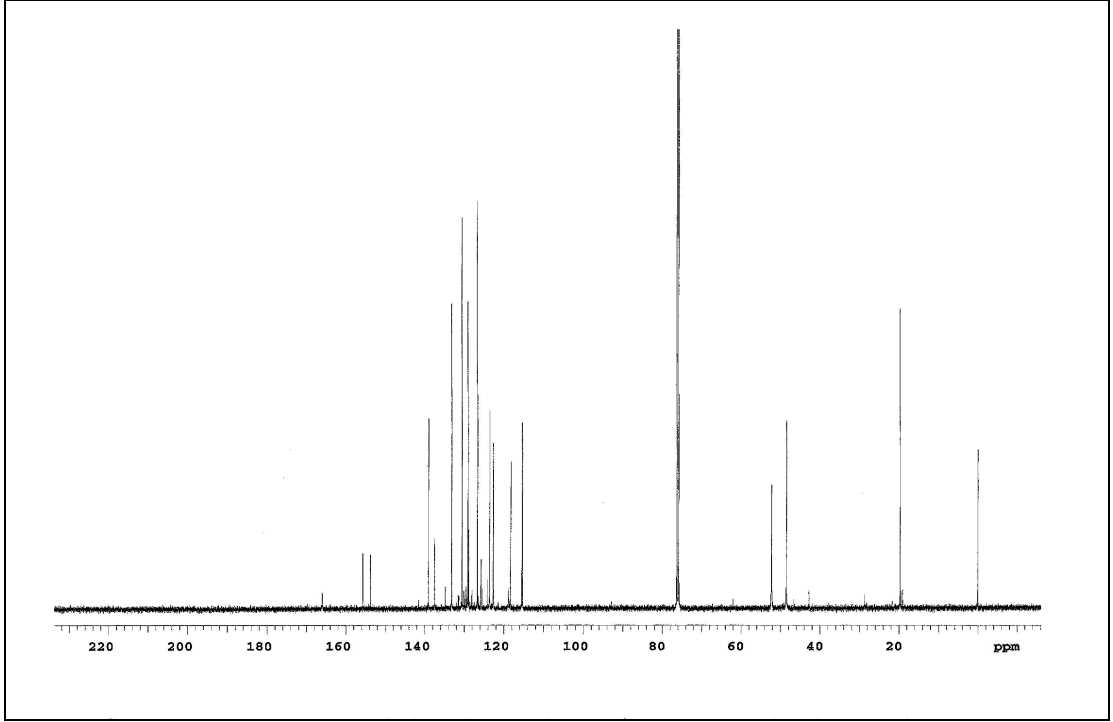
Şekil 3. 29: **8** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

**8** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkalardaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.71\text{-}7.34$  ppm'de multiplerdir. Aromatik halkaya bağlı  $-\text{CH}_3$  karbonuna ait proton 2.37 ppm'de gözlenirken, piperazin halkasına ait protonlar 2.85-3.74 ppm'de tekli geniş bant olarak görülmektedir (Şekil 3.30).



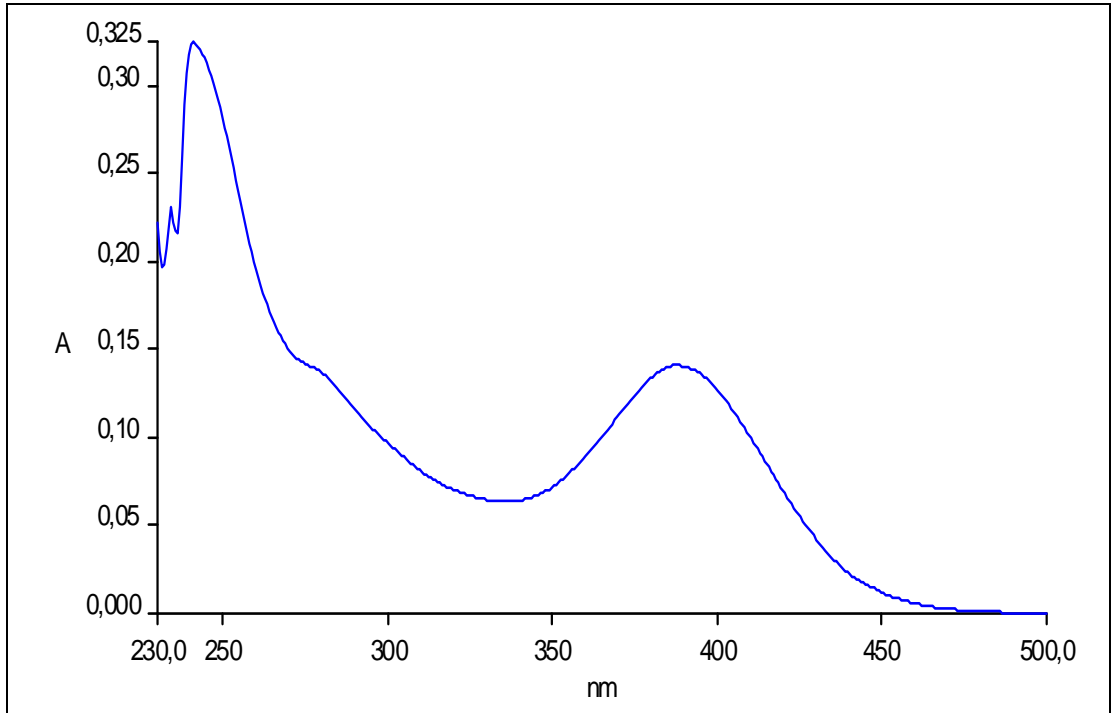
Şekil 3. 30: **8** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**8** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; butadien iskeletindeki karbonların, aromatik halkalardaki kvaterner karbonların ve aromatik halkadaki  $-\text{CH}$  karbonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 115.31, 115.48, 118.28, 122.69, 123.60, 126.68, 128.87, 129.07, 130.55, 133.15, 134.80, 137.49, 137.56, 153.73, 155.69, 165.99$  ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkadaki  $-\text{CH}_3$  karbonu 19.72 ppm'de görülürken, piperazin halkasındaki karbonların 48.49, 52.23 ppm'de sinyal verdiği anlaşılmıştır (Şekil 3.31).



Şekil 3. 31: **8** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**8** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 242.24 (2.9), 282.37 (2.5), 389.39 (2.8) nm olarak bulundu. (Şekil 3.32)

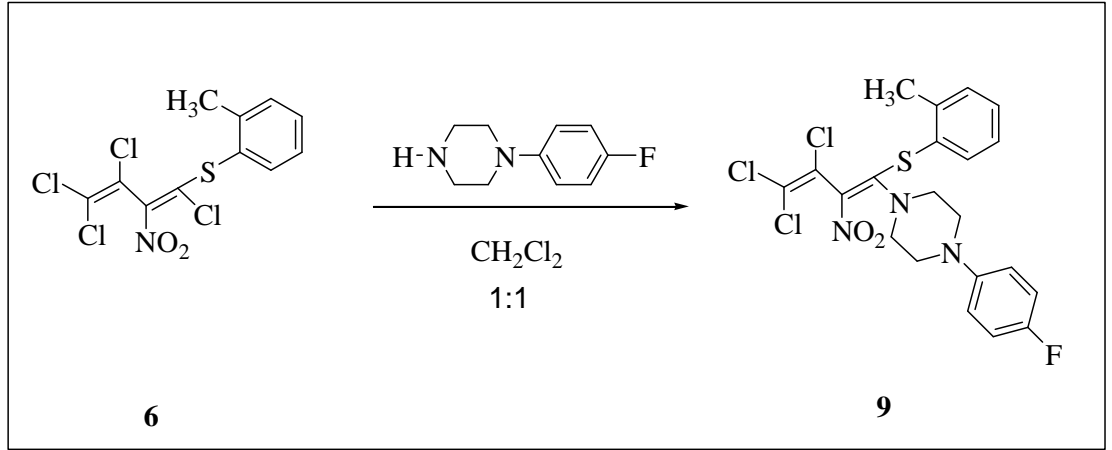


Şekil 3. 32: **8** bileşiğinin UV Spektrumu

**8** bileşiğinin elemental analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

### 3.1.5. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile 4-Florfenilpiperazin'in Reaksiyonu

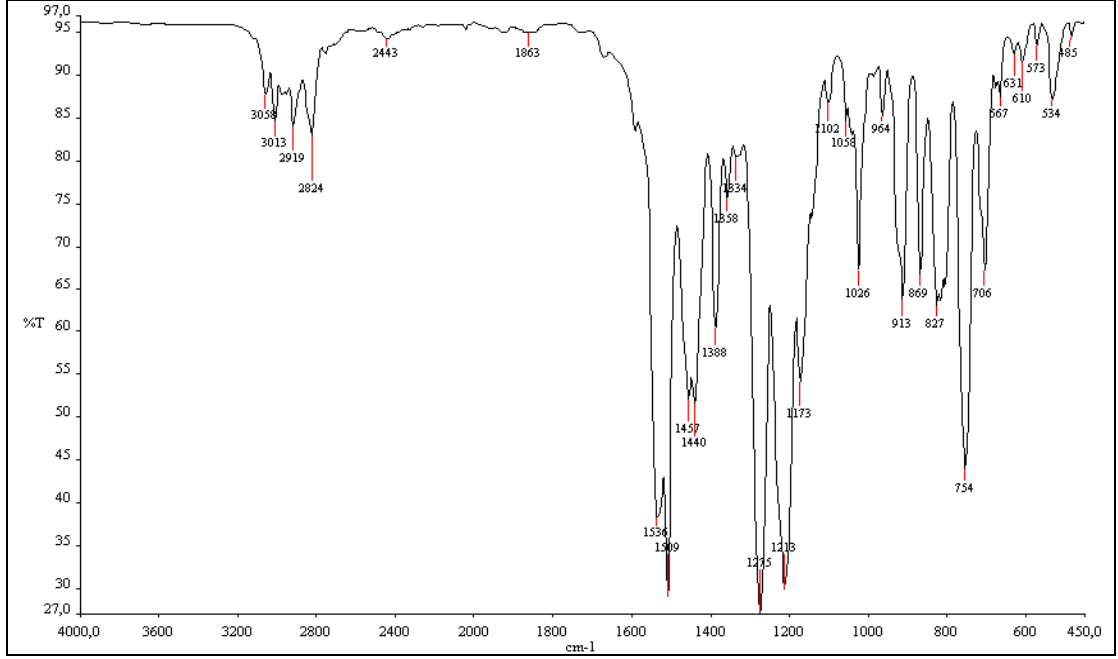
2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-mono(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien (**6**) ile 4-(florfenil)piperazin'in diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe butadien (**9**) bileşiği elde edildi.



(3.6)

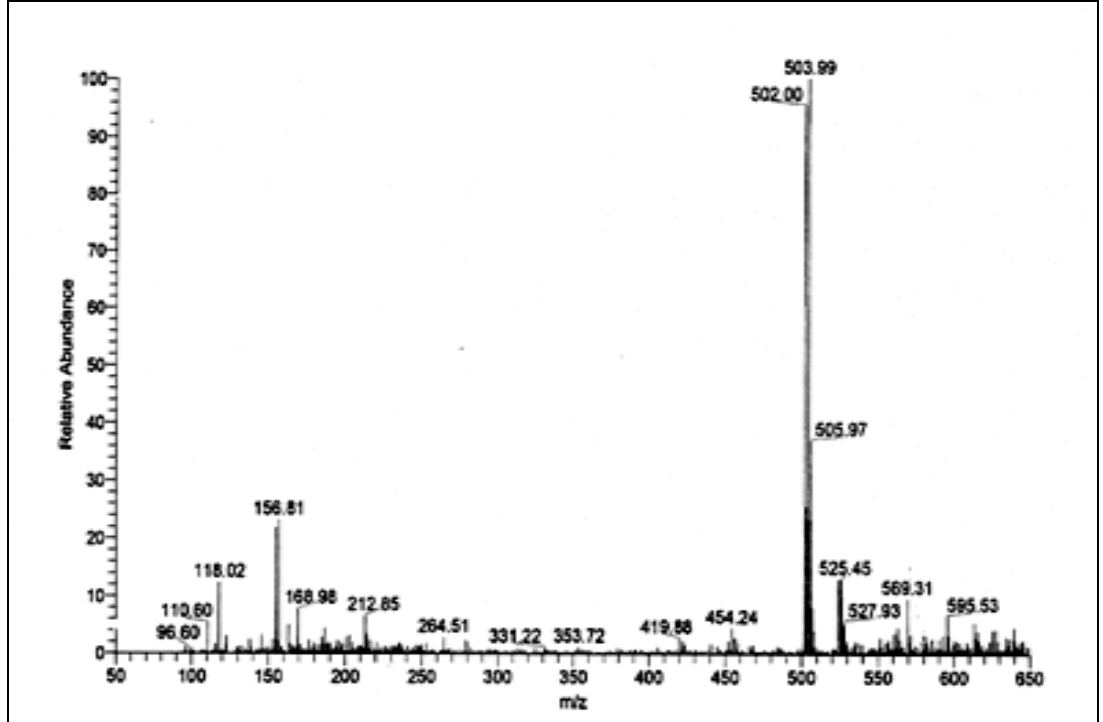
**9** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3066 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2827, 2922 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağına ait karakteristik gerilme bandı  $1595, 1610 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1271, 1542 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.33).





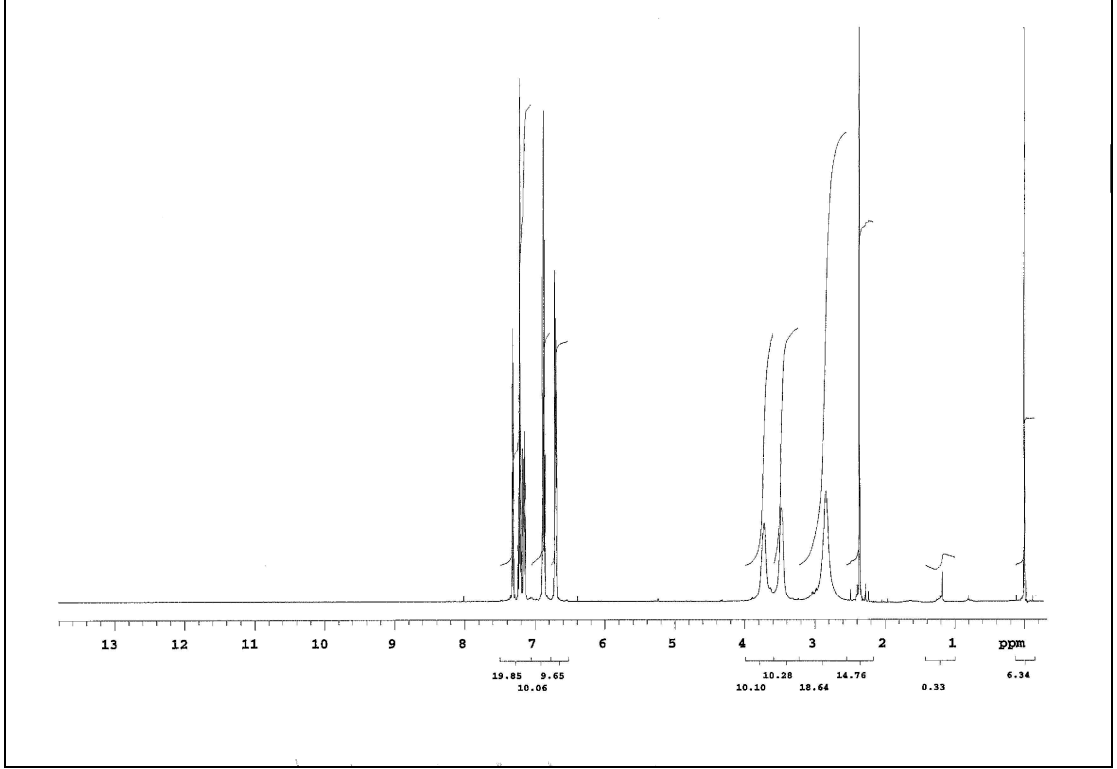
Şekil 3. 33: **9** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

**9** bileşiğinin ( $C_{21}H_{19}SN_3O_2FCl_3$ , M: 502.82 g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 503.99 [M+H]^+$  olarak bulundu (Şekil 3.34).



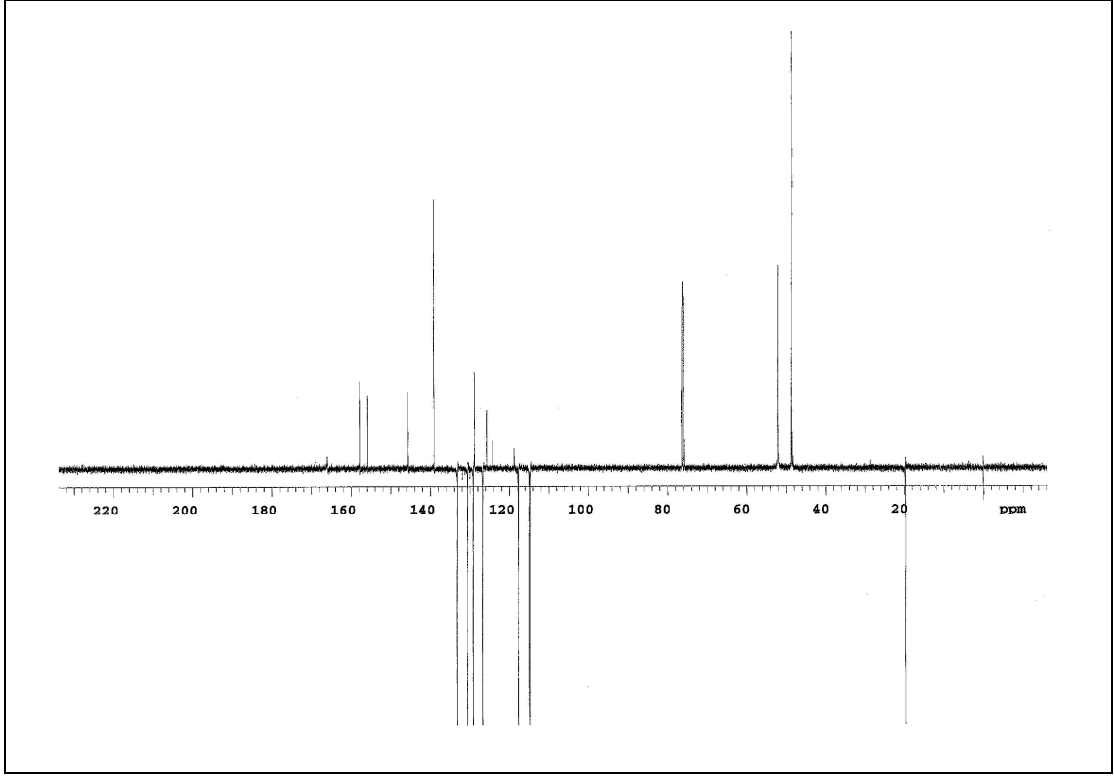
Şekil 3. 34: **9** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

**9** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkalardaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.69\text{-}7.32$  ppm'de görülmüştür. Aromatik halkaya bağlı  $-\text{CH}_3$  karbonuna ait proton  $\delta = 2.36$  ppm'de gözlenirken, piperazin halkasına ait protonlar  $\delta = 2.84\text{-}3.72$  ppm'de görülmüştür (Şekil 3.35).



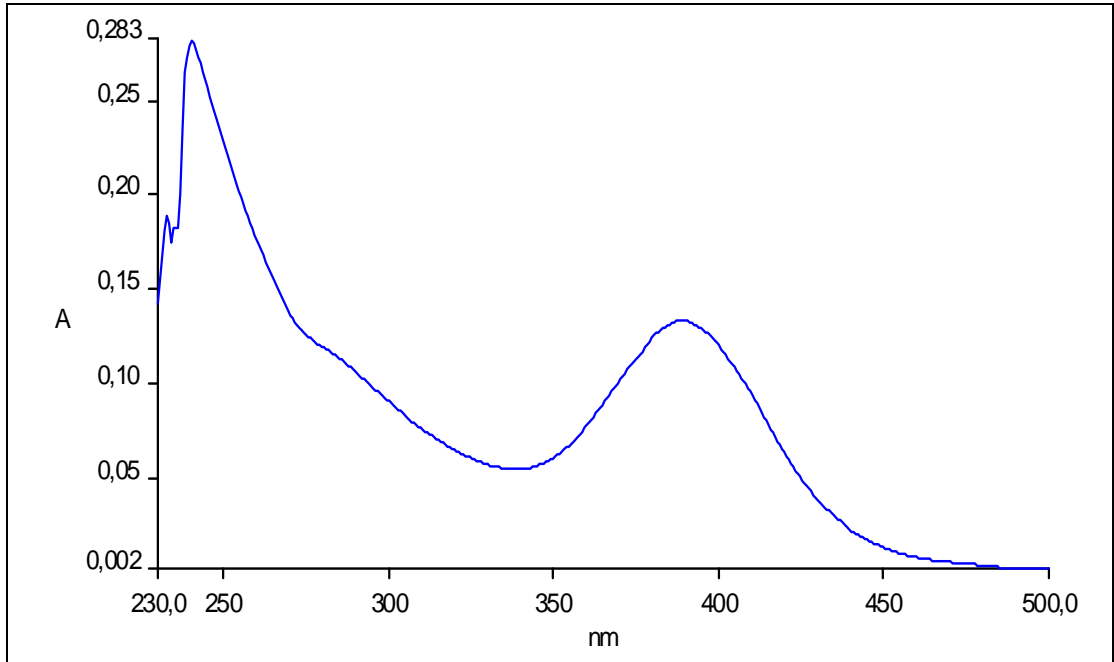
Şekil 3. 35: **9** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**9** bileşiğinin APT-NMR( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; butadien iskeletindeki karbonların ve aromatik halkalardaki quaterner karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 118.77, 124.2, 125.67, 139.04, 145.66, 155.89, 157.80, 166.07$  ppm'de görülürken, aromatik halkadaki  $-\text{CH}$  karbonları  $\delta = 114.72, 114.90, 117.64, 117.70, 126.69, 129.12, 130.56, 133.16$  ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkadaki  $-\text{CH}_3$  karbonunun  $\delta = 19.73$  ppm'de ve piperazin halkasındaki karbonların  $\delta = 48.56, 51.98$  ppm'de sinyal verdiği anlaşılmıştır (Şekil 3.36).



Şekil 3. 36: **9** bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

**9** Bileşiğinin UV-vis(CHCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\lambda$  (log $\epsilon$ ) = 245.89 (3.4), 293.05 (2.7), 389.13 (3.2) nm olarak bulundu. (Şekil 3.37)

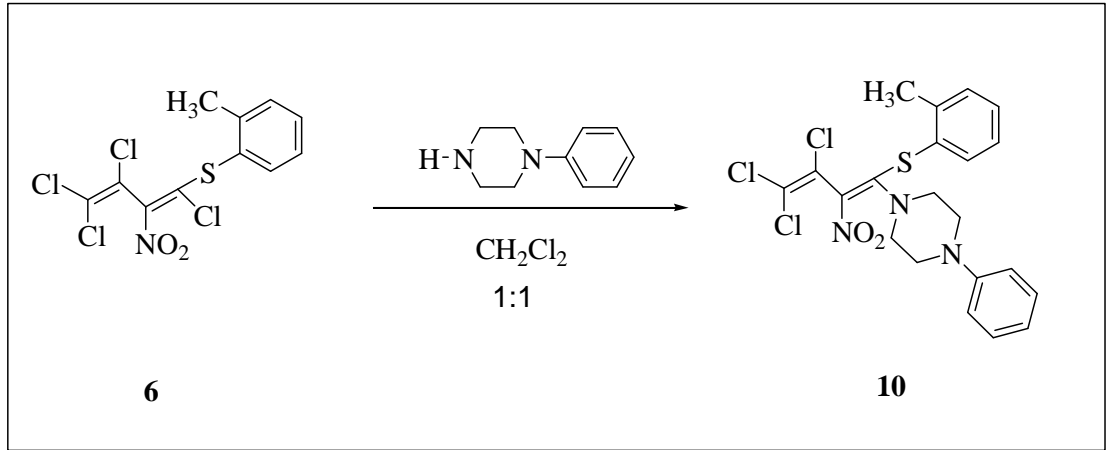


Şekil 3. 37: **9** bileşiğinin UV Spektrumu

9 bileşiminin elemental analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

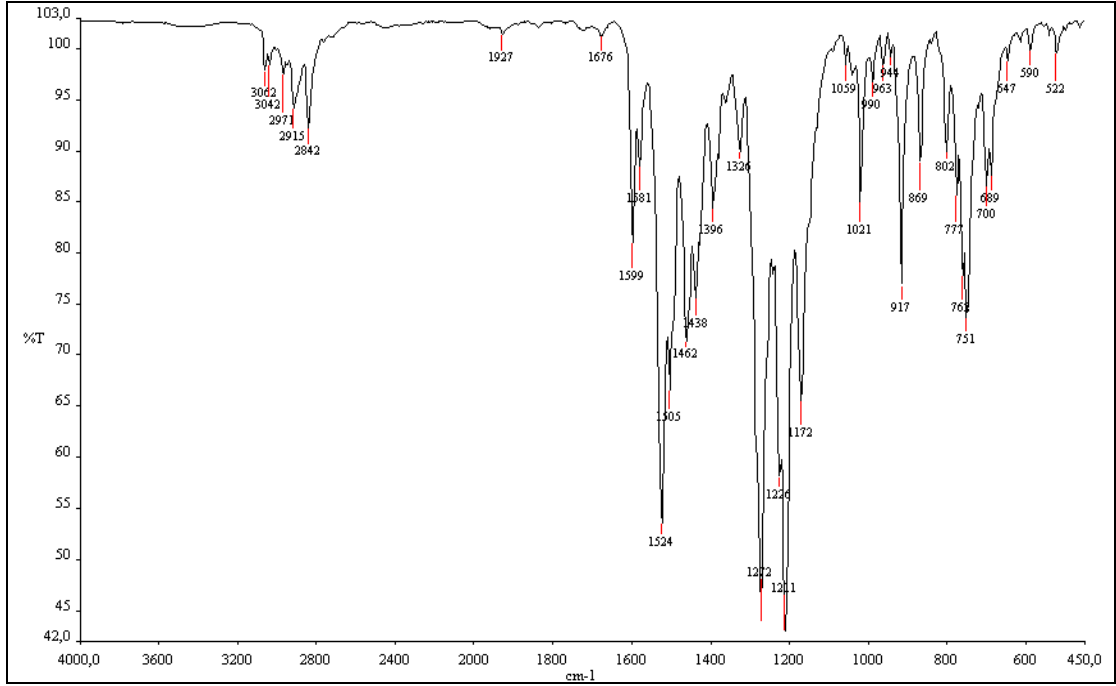
### 3.1.6. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile N-fenilpiperazin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-mono(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien (6) ile N-fenilpiperazin'in diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe butadien (10) bileşiği elde edildi.



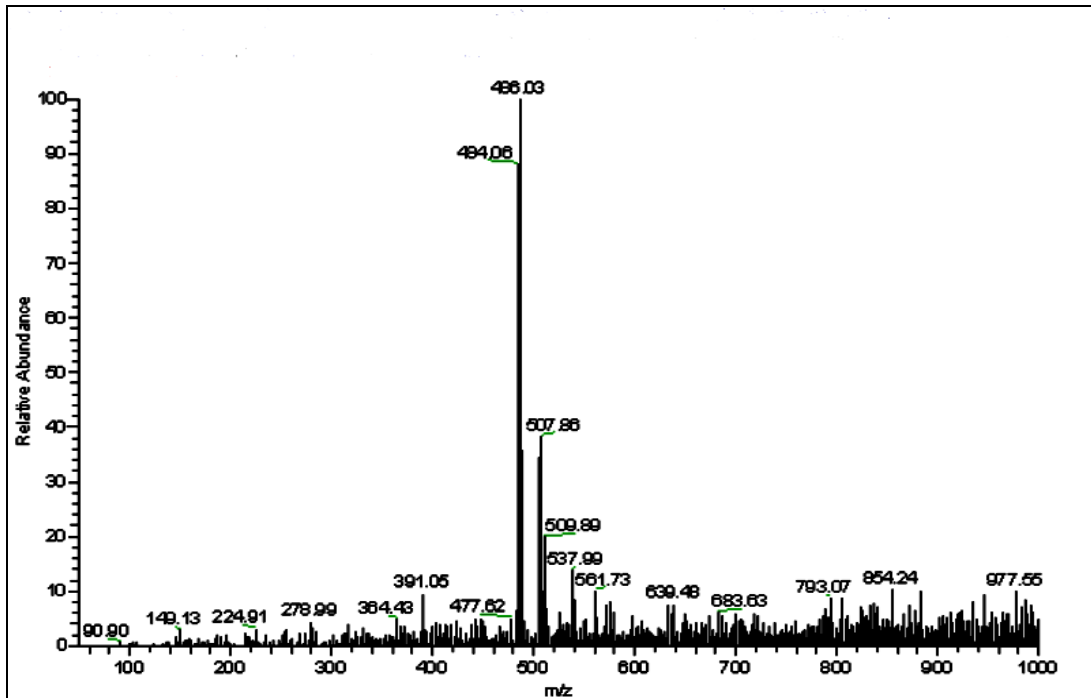
(3.7)

10 bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3062, 3042 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2971, 2915, 2842 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağına ait karakteristik gerilme bandı  $1581, 1618 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1272, 1524 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü. (Şekil 3.38)



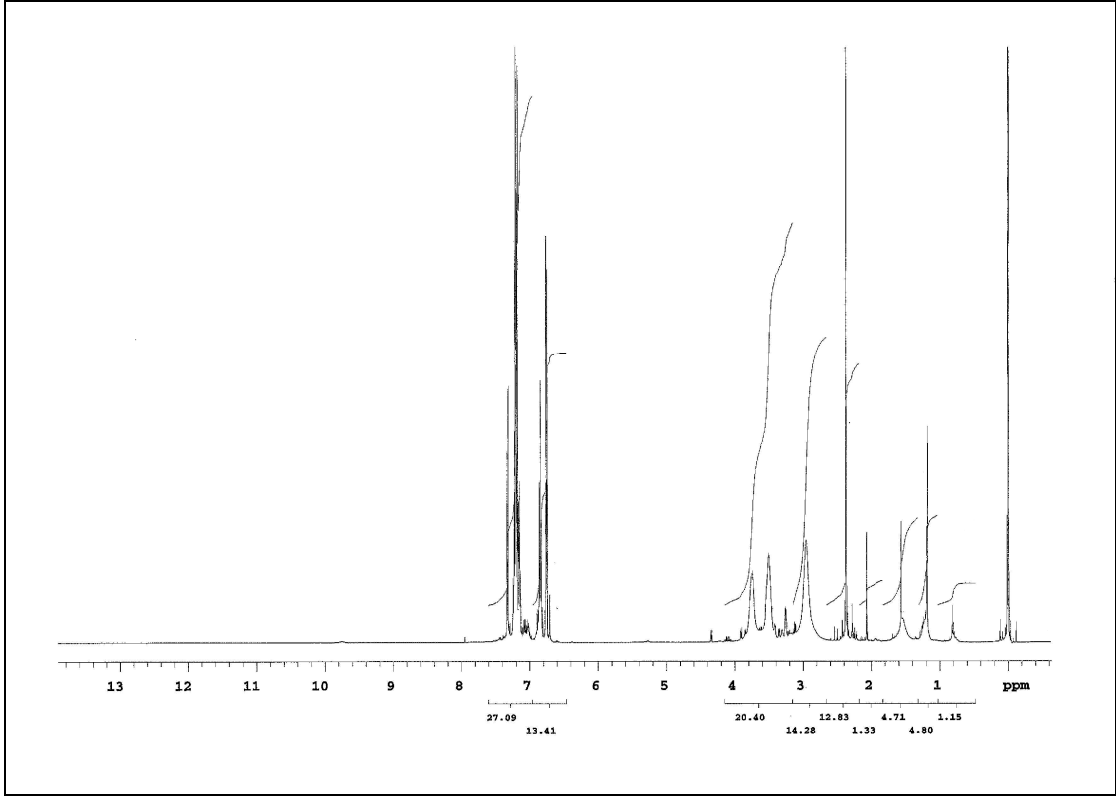
Şekil 3. 38: **10** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

**10** Bileşiğinin ( $C_{21}H_{20}SN_3O_2Cl_3$ ),  $M = 484.835$  g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 507.86$   $[M+Na]^+$  olarak bulundu. (Şekil 3.39)



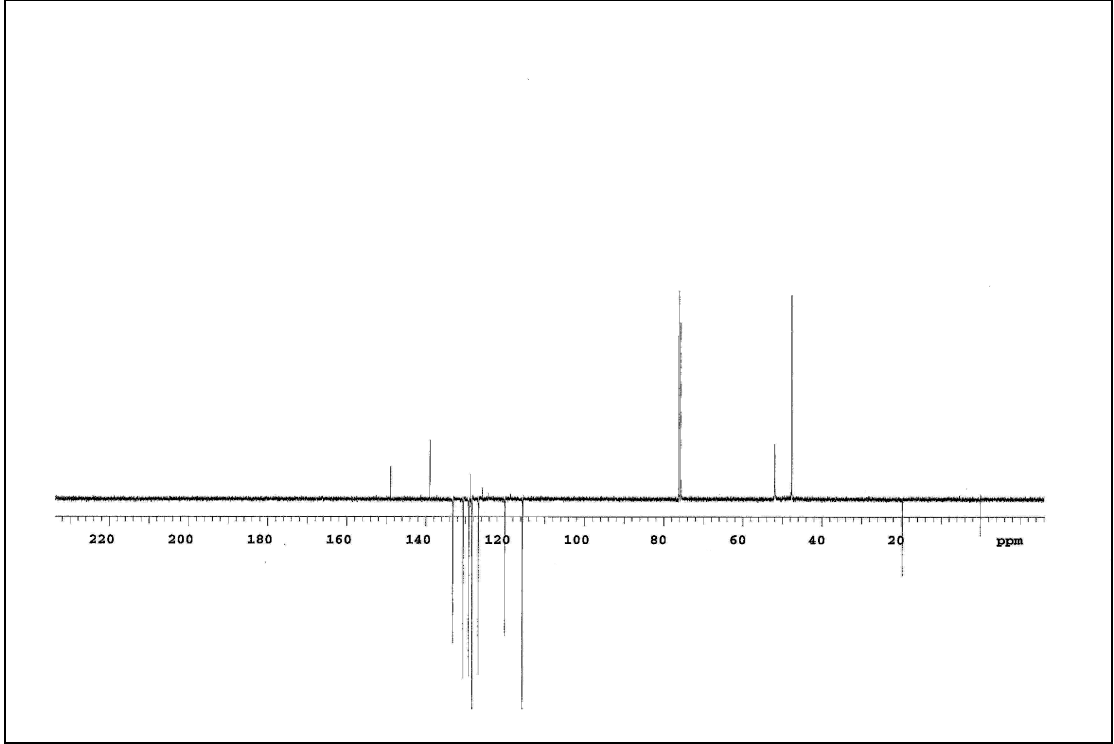
Şekil 3. 39: **10** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

**10** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkalardaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.70\text{-}7.33$  ppm'de gözlenirken, piperazin halkasındaki  $-\text{CH}_2$  gruplarına ait protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 2.95\text{-}3.74$  ppm'de ve  $-\text{CH}_3$  grubuna ait protonların kimyasal kayma değeri  $\delta = 2.37$  ppm'de görülmüştür (Şekil 3.40)



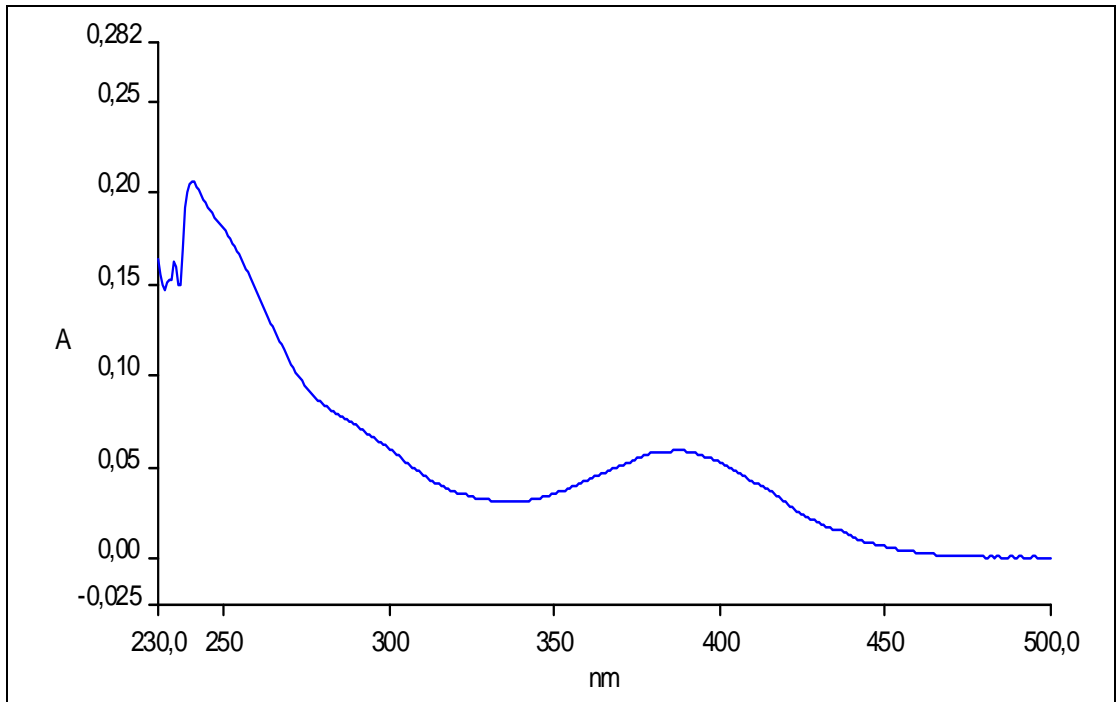
Şekil 3. 40: **10** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**10** bileşiğinin APT-NMR( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; butadien iskeletindeki karbonların ve aromatik halkalardaki kuvaterner karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 116.22, 124.91, 126.40, 128.27, 139.01, 141.85, 148.98$  ppm'de görüldü. Aromatik halkaya ait  $-\text{CH}$  karbonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 115.63, 120.03, 126.69, 128.33, 129.12, 130.54, 133.14$  ppm'de gözlenirken, piperazin halkasındaki  $-\text{CH}_2$  grubuna ait karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 47.61, 51.95$  ppm'de ve  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonların kimyasal kayma değeri  $\delta = 19.74$  ppm'de görüldü (Şekil 3.41).



Şekil 3. 41: **10** bileşiğinin APT-NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**10** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 243.17 (1.7), 387.14 (1.7) nm olarak bulundu. (Şekil 3.42)

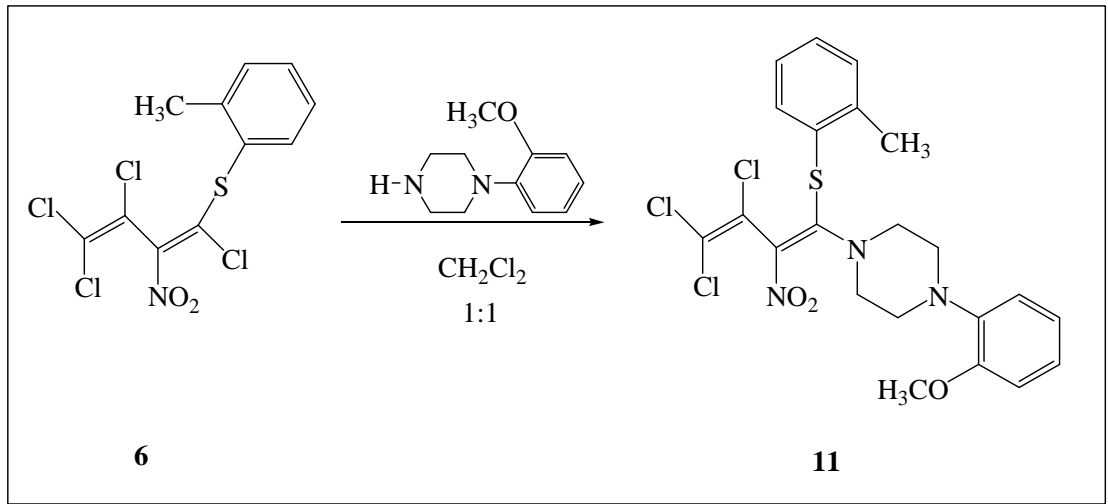


Şekil 3. 42: **10** bileşiğinin UV Spektrumu

**10** bileşiminin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

### 3.1.7. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile 1-(2-Metoksifenil)piperazin'in Reaksiyonu

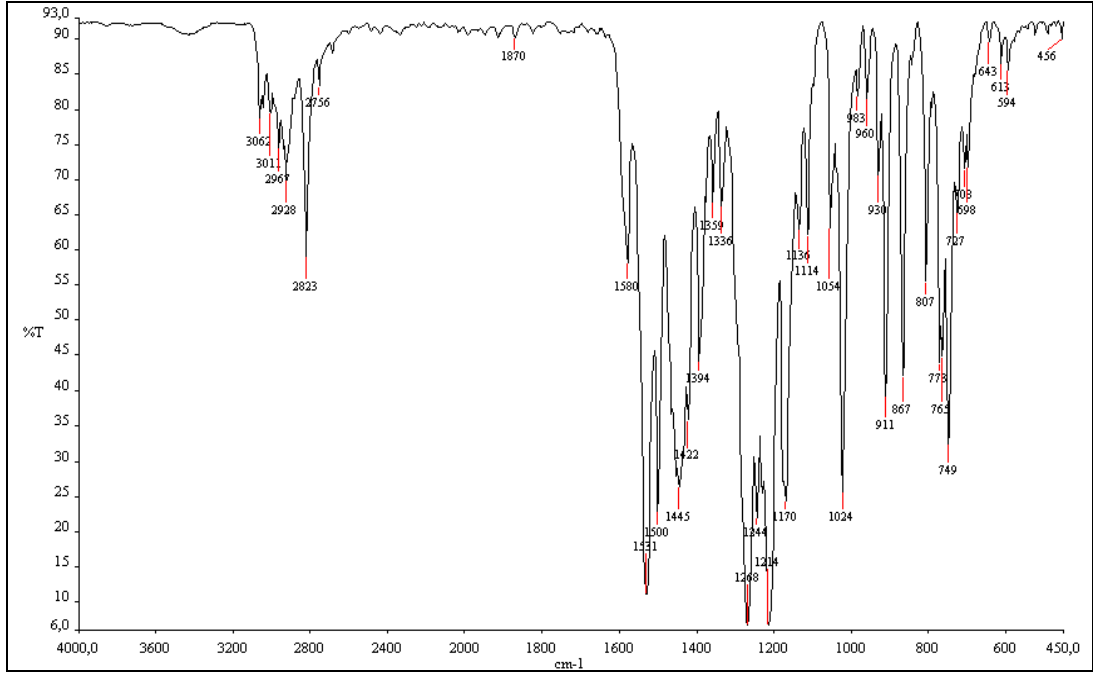
2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien (**6**) ile (2-metoksi)fenilpiperazin'in diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe butadien (**11**) bileşiği elde edildi.



(3.8)

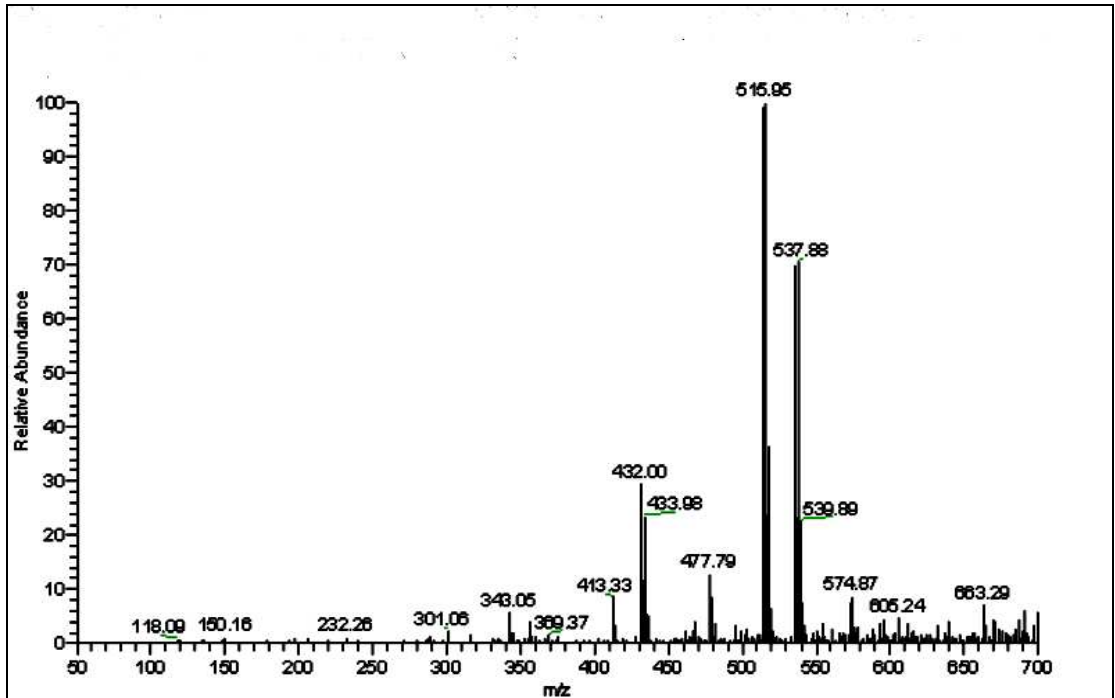
**11** bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3011, 3062 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2823, 2928, 2967 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağına ait karakteristik gerilme bandı  $1580 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1268, 1531 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü. (Şekil 3.43)





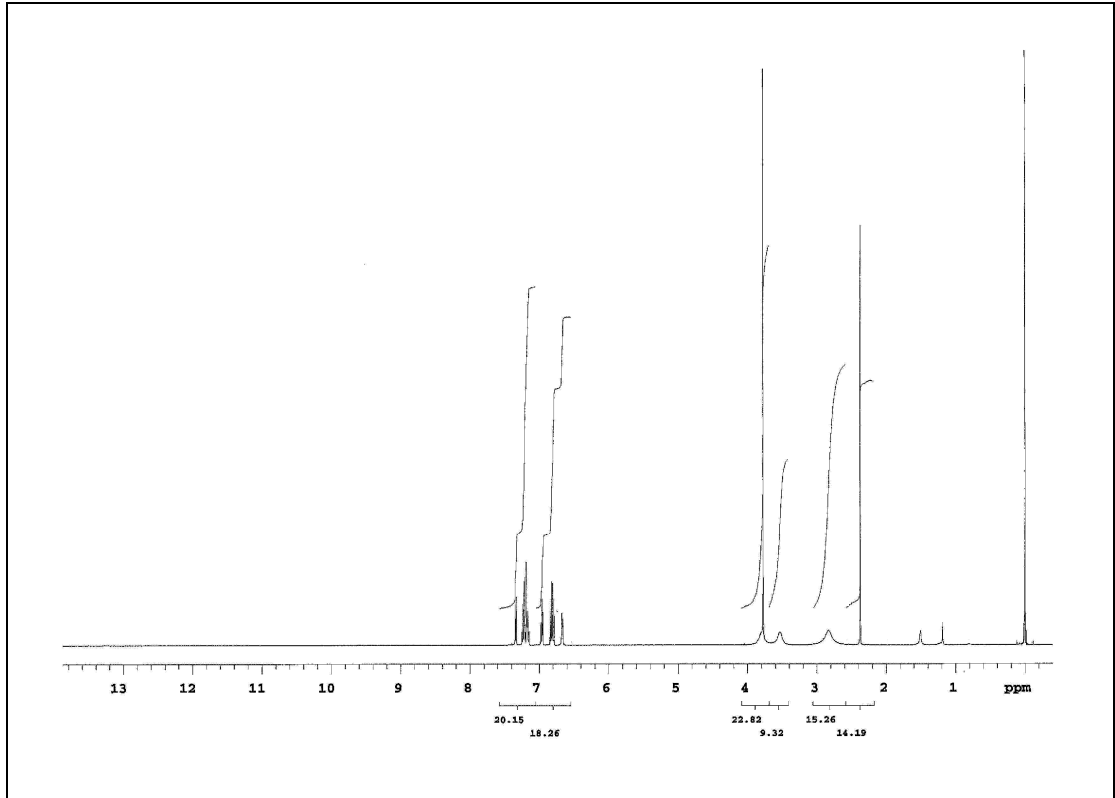
Şekil 3. 43: **11** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

**11** Bileşiğinin ( $C_{22}H_{22}N_3O_3SCl_3$ ),  $M = 514.861$  g/mol) kütle spektrumunda; protonlanmış moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 515.95$   $[M+H]^+$  olarak bulundu (Şekil 3.44).



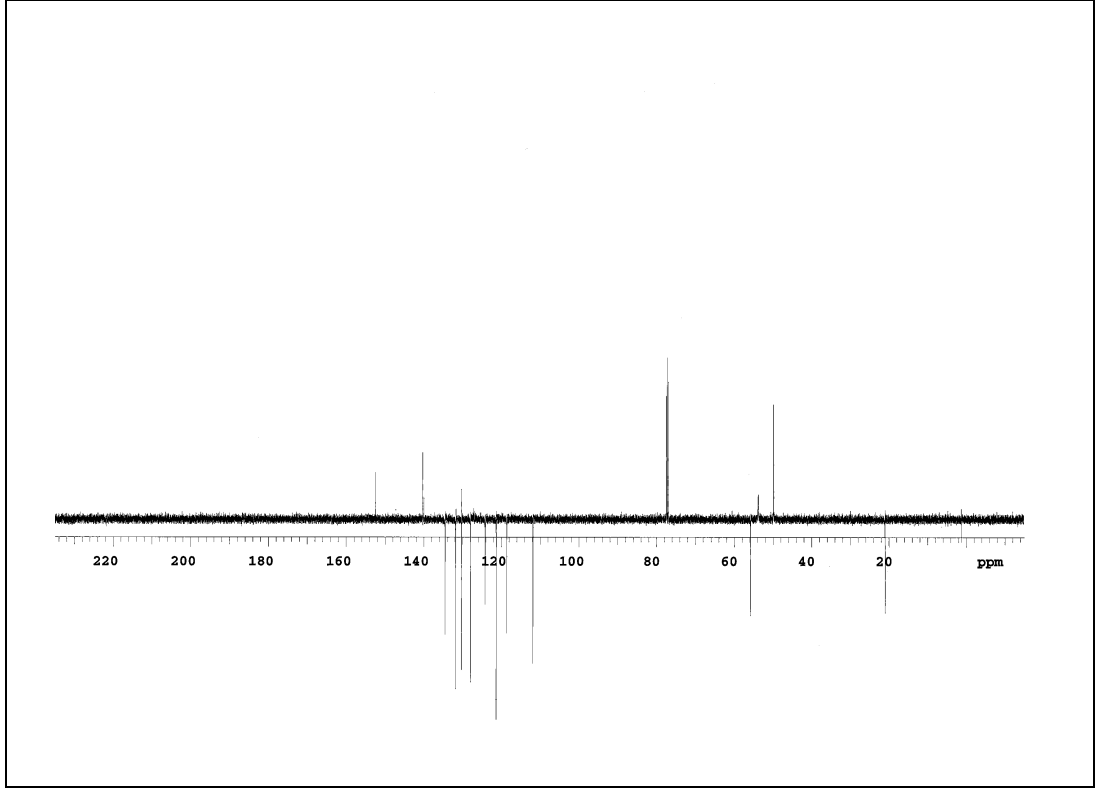
Şekil 3. 44: **11** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

**11** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkadaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.66-6.67, 6.78-6.84, 6.94-6.97, 7.14-7.25, 7.33-7.34$  ppm'de multipler olarak gözlenirken, aromatik halkaya bağlı  $-\text{OCH}_3$  grubuna ait protonlar  $\delta = 3.82$  ppm'de ve aromatik halkaya bağlı  $-\text{CH}_3$  grubuna ait protonlar  $\delta = 2.37$  ppm'de singlet olarak görülmüştür (Şekil 3.45).



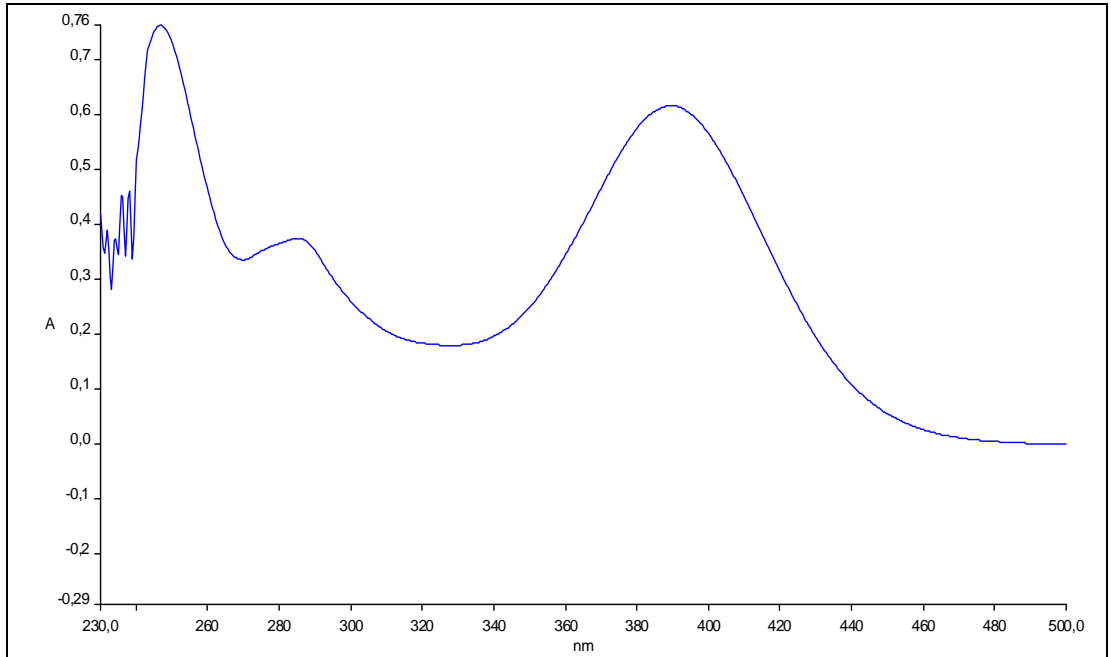
Şekil 3. 45: **11** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**11** bileşiğinin APT-NMR( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; aromatik halkadaki karbon atomlarının ve butadien iskeletindeki karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 122.0, 126.1, 130.2, 133.6, 135.3, 139.94, 140.25, 152.48$  ppm'de gözlemlendi. Piperazin halkasındaki  $-\text{CH}_2$  grubuna ait karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 49.78, 53.77$  ppm'de görülürken, aromatik halkaya bağlı  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbon atomlarının kimyasal kayma değeri  $\delta = 20.98$  ppm'de ve  $-\text{OCH}_3$  grubuna ait karbon kimyasal kayma değeri  $\delta = 55.72$  ppm'de gözlemlenmiştir (Şekil 3.46).



Şekil 3. 46: **11** bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

**11** Bileşiğinin UV-vis(CHCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\lambda$  (log $\epsilon$ ) = 246.87 (3.1), 285.84 (2.8), 389.56 (3) nm olarak bulundu. (Şekil 3.47)

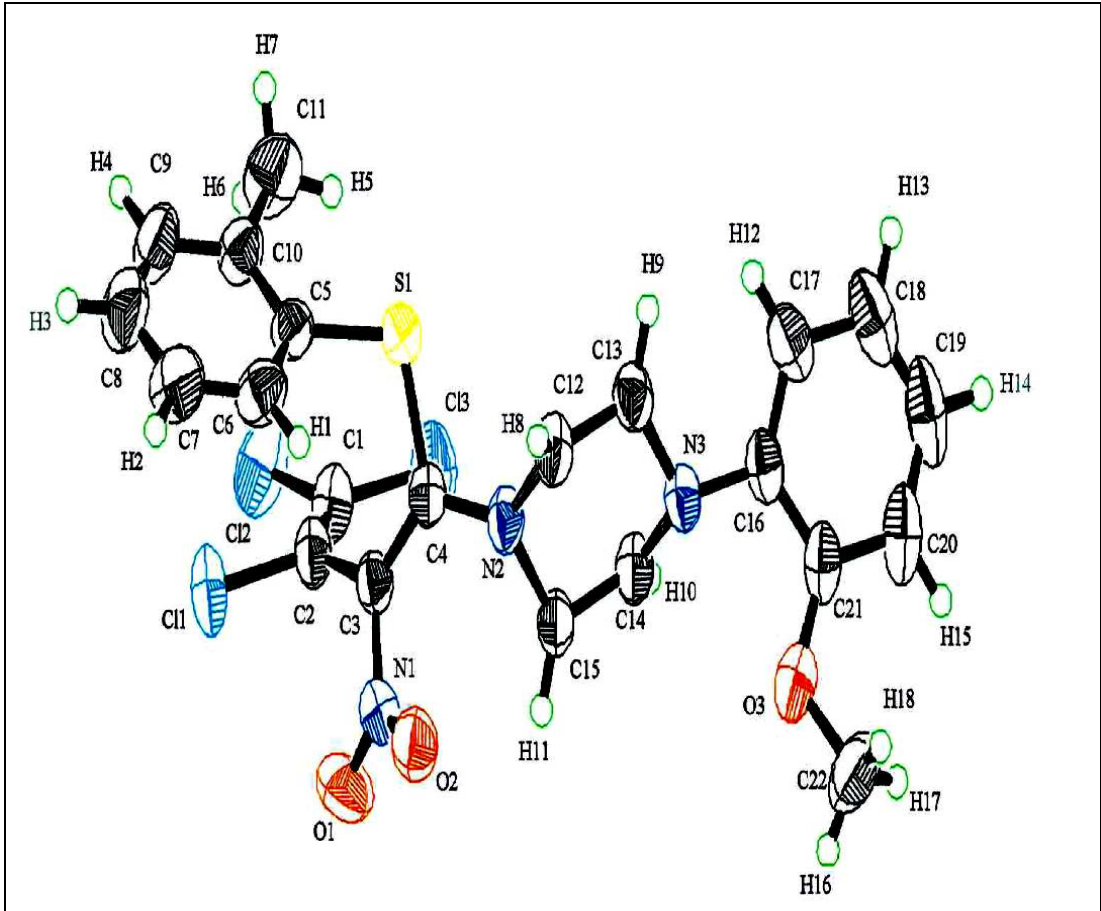


Şekil 3. 47: **11** bileşiğinin UV Spektrumu

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

### 3.1.7.1. X-Işını Kırınımı Tekniği ile **11** Bileşiğinin Tek Kristal Yapısının Aydınlatılması

**11** bileşiğinden uygun tek kristal elde edilmesi amacıyla etanolden oda sıcaklığında yeniden kristallendirme işlemi gerçekleştirildi. Kristaller mikroskop altında incelendikten sonra seçilen uygun sarı tek kristal Rigaku R-Axis Rapid-S Tek Kristal Difraktometresi cihazına yerleştirildi. Crystal Clear [74] programı ile data toplandı. Kristale ait toplanan datanın yapı çözümünde SIR92 [75] programı kullanıldı. Kristalin yapı arıtılmasında CRYSTALS [76] ve yapıya ait molekül modellemesinde ORTEP [77] programları kullanıldı. Kristale ait deneysel ve arıtım değerleri Tablo 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3. 48: **11** bileşiğinin ORTEP III Diyagramı

Tablo 3. 7: **11** nolu bileşiğe ait kristal data ve yapı arıtım değerleri

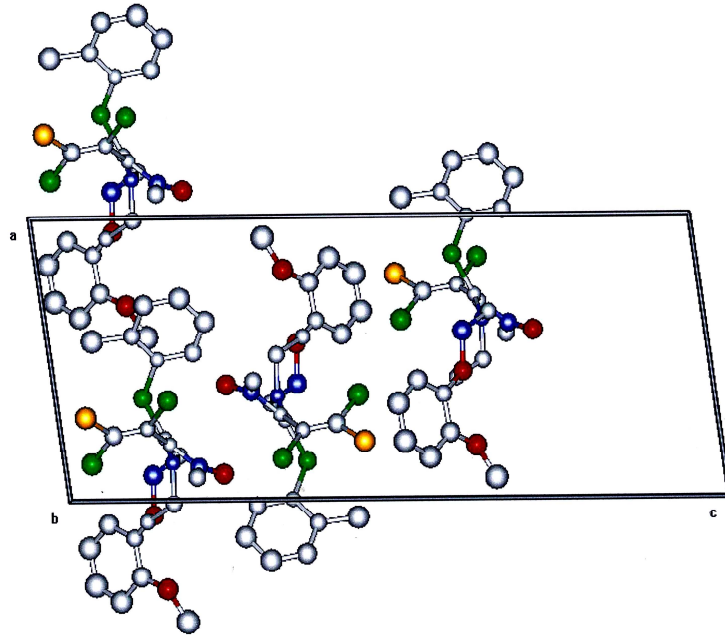
Kimyasal Formülü	$C_{22}H_{22}N_3O_3SCl_3$
Molekül Ağırlığı	514.85
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/n$
Birim Hücre Parametreleri	a = 10.2354(4) Å b = 9.4588(3) Å c = 24.820(2) Å $\beta = 98.221(3)^\circ$
V	2378.2(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
$D_{calc}$	1.438 g/cm <sup>3</sup>
$\mu(MoK\alpha)$	5.02 cm <sup>-1</sup>
Radyasyon, $\lambda(MoK\alpha)$	0.71070 Å
Kristal rengi	Turuncu
Kristal büyüklüğü	0.50 x 0.30 x 0.10 mm
Toplanan yansımaya sayısı [ $I > 3\sigma(I)$ ]	142974
Kullanılan yansımaya sayısı [ $I > 3\sigma(I)$ ]	7397
GOF	1.117
R [ $F^2 > R$ , wR]	0.076, 0.060

Tablo 3. 8: **11** nolu bileşiğe ait bağ uzunlukları (Å)

<b>Cl(1) C(2) 1.740(2)</b>	<b>O(2) N(1) 1.227(2)</b>	<b>C(13) C(12) 1.517(3)</b>
<b>Cl(3) C(1) 1.709(2)</b>	<b>N(3) C(16) 1.420(2)</b>	<b>C(5) C(6) 1.390(3)</b>
<b>S(1) C(4) 1.762(2)</b>	<b>N(1) C(3) 1.417(3)</b>	<b>C(16) C(17) 1.388(3)</b>
<b>O(3) C(21) 1.370(3)</b>	<b>N(2) C(4) 1.327(2)</b>	<b>C(2) C(1) 1.328(3)</b>
<b>C(4) C(3) 1.391(2)</b>	<b>O(3) C(22) 1.403(4)</b>	<b>C(6) C(7) 1.381(3)</b>
<b>C(20) C(19) 1.375(5)</b>	<b>C(17) C(18) 1.407(4)</b>	<b>N(2) C(15) 1.471(2)</b>

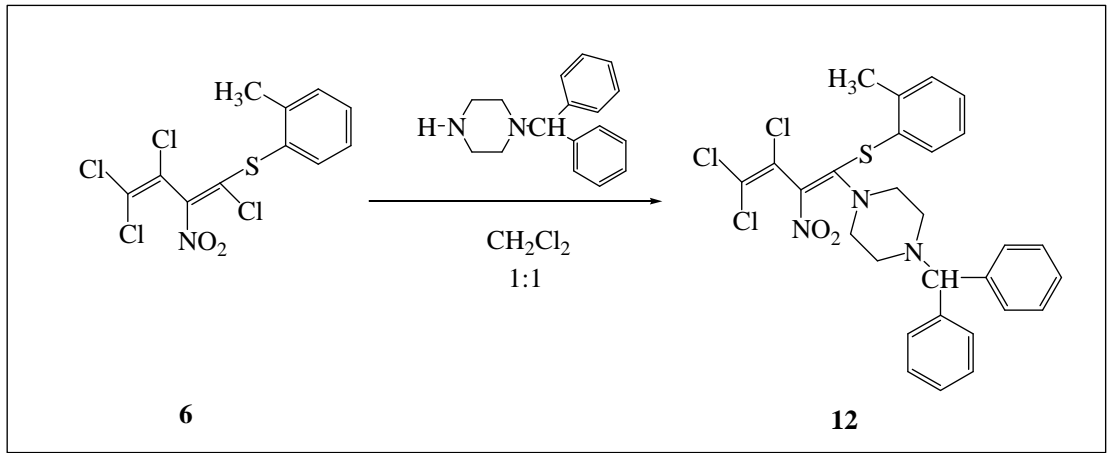
Tablo 3. 9: **11** nolu bileşiğe ait bağ açıları (°)

<b>C(5)</b>	<b>S(1)</b>	<b>C(4)</b>	<b>105.96(9)</b>	<b>C(6)</b>	<b>C(5)</b>	<b>S(1)</b>	<b>120.5(2)</b>
<b>C(2)</b>	<b>C(3)</b>	<b>C(4)</b>	<b>124.2(2)</b>	<b>C(17)</b>	<b>C(16)</b>	<b>N(3)</b>	<b>122.5(2)</b>
<b>N(2)</b>	<b>C(15)</b>	<b>C(14)</b>	<b>108.7(2)</b>	<b>C(18)</b>	<b>C(17)</b>	<b>C(16)</b>	<b>119.9(3)</b>
<b>Cl(3)</b>	<b>C(1)</b>	<b>C(2)</b>	<b>122.0(2)</b>	<b>C(18)</b>	<b>C(19)</b>	<b>C(20)</b>	<b>120.3(3)</b>
<b>C(19)</b>	<b>C(20)</b>	<b>C(21)</b>	<b>120.4(3)</b>	<b>C(21)</b>	<b>O(3)</b>	<b>C(22)</b>	<b>118.2(2)</b>

Şekil 3. 49: **11** bileşiğinin Birim Hücre Diyagramı

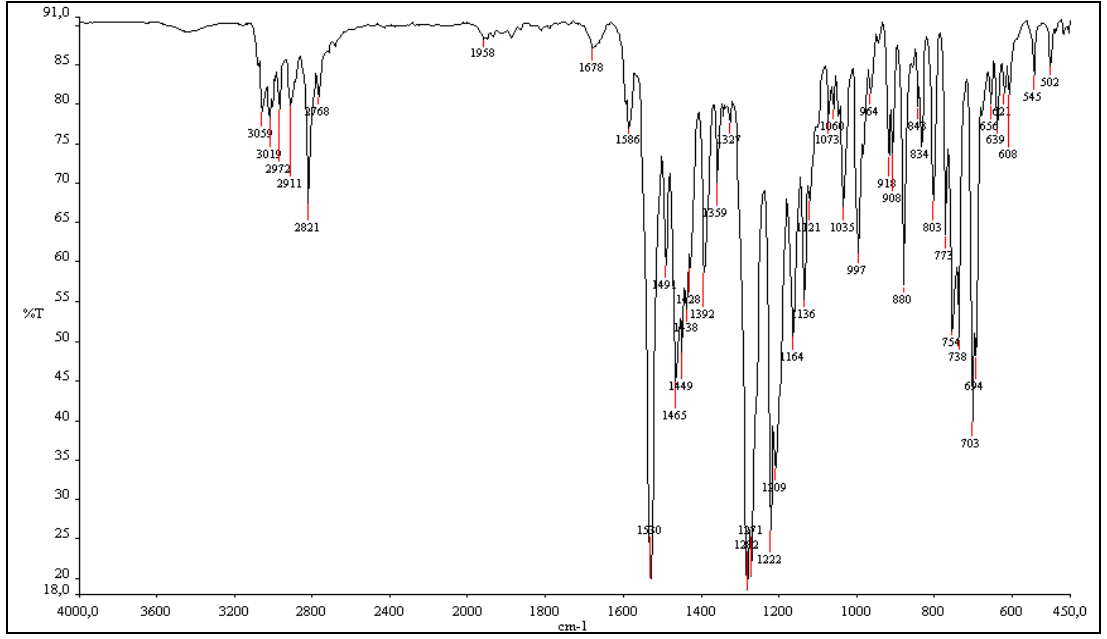
### 3.1.8. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile 1-(Difenilmetil)piperazin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien (6) ile dimetilfenilpiperazin'in diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-sübstitüe butadien (12) bileşiği elde edildi.



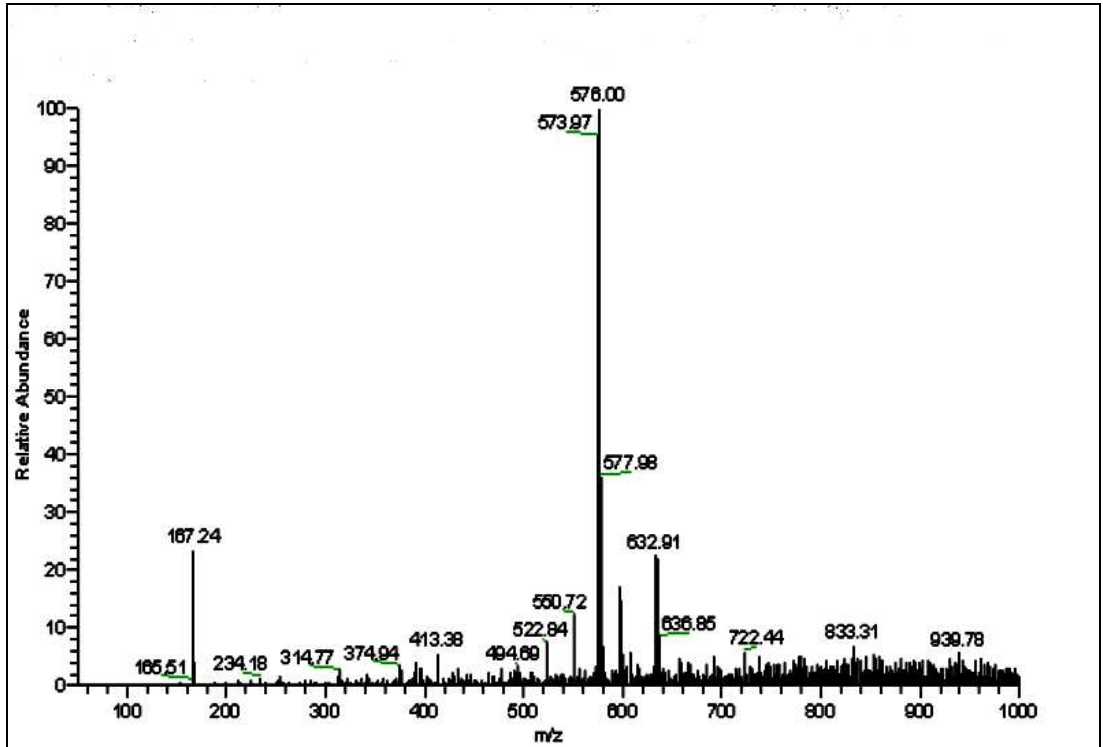
(3.9)

12 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3019, 3059 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2821, 2911, 2972 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağına ait karakteristik gerilme bandı  $1586$ 'da , (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1282, 1530 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü. (Şekil 3.50)



Şekil 3. 50: **12** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

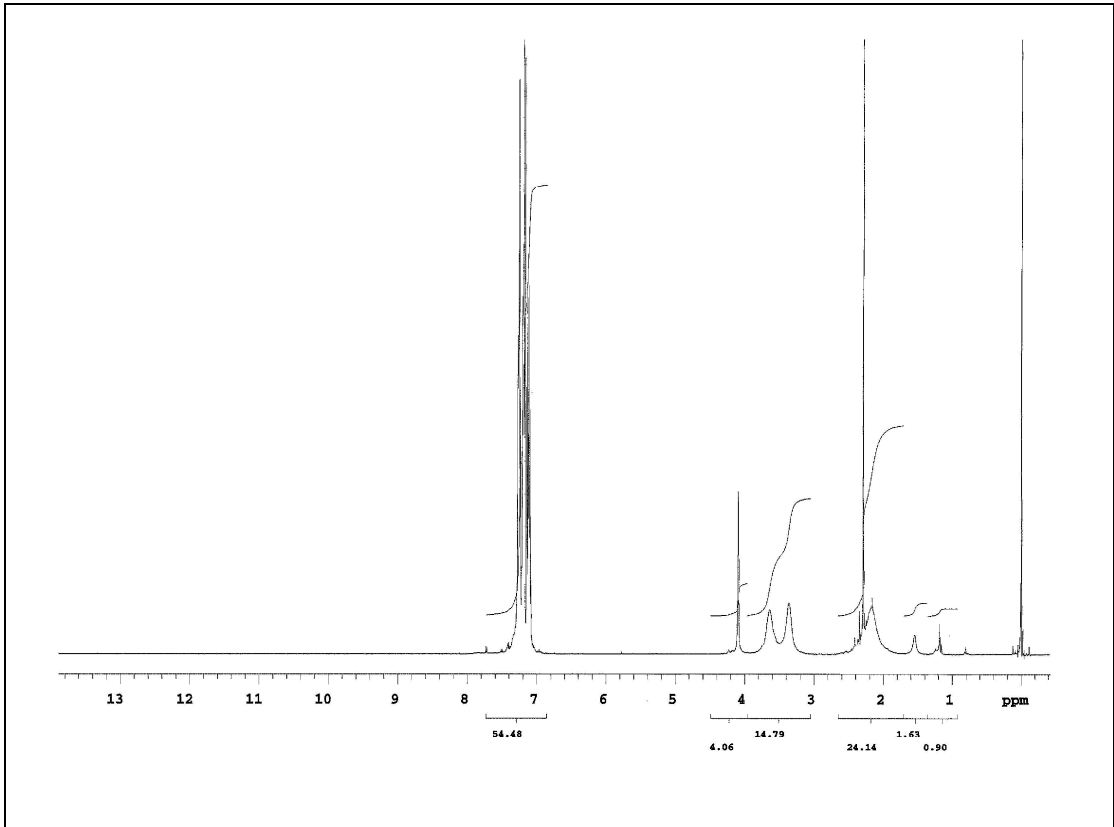
**12** Bileşiğinin ( $C_{28}H_{26}Cl_3N_3O_2S$ ,  $M = 574.95$  g/mol) kütle spektrumunda; protonlanmış moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 576.0$   $[M+H]^+$  olarak bulundu. (Şekil 3.51).



Şekil 3. 51: **12** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

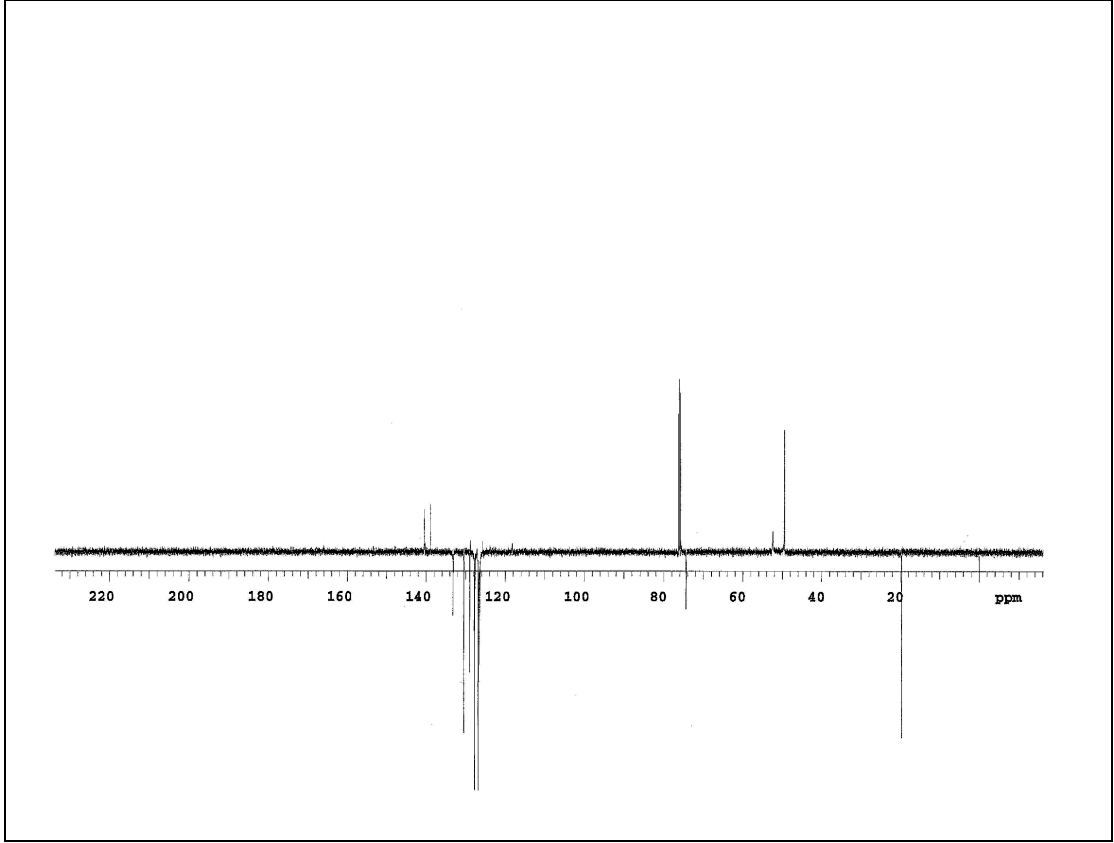


**12** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkadaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 7.08 - 7.27$  ppm'de multipler olarak gözlenir. Aromatik halkaya bağlı  $\text{CH}_3$  grubuna ait protonlar  $\delta = 2.29$  ppm'de singlet olarak görülürken fenil halkalarının bağlı olduğu  $\text{CH-}$  grubuna ait proton  $\delta = 4.09$  ppm'de singlet olarak gözlenir. Piperazin halkasındaki  $-\text{CH}_2$  gruplarına ait protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 3.36-3.63$  ppm'de geniş pik olarak gözlenir. (Şekil 3.52)



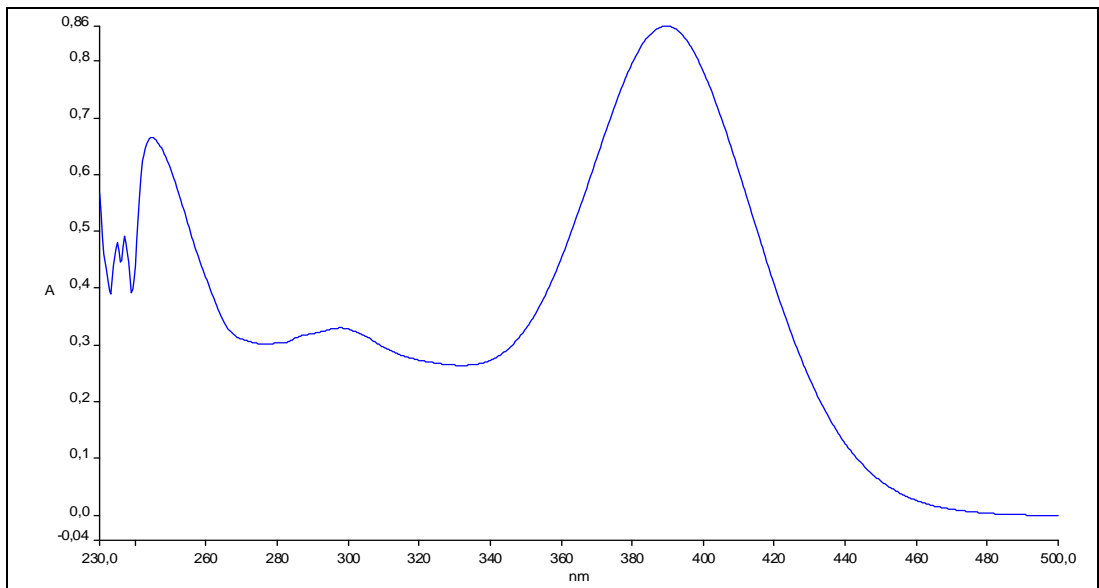
Şekil 3. 52: **12** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**12** bileşiğinin  $\text{APT-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; butadien zincirindeki karbon atomlarının ve aromatik halkadaki kuaterner karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 126.3, 131.5, 128.91, 126.7, 138.9, 142, 140.37$  ppm'de ve aromatik halkadaki karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 126.38, 126.56, 126.75, 127.69, 128.91, 130.42, 133.15$  ppm'de gözlemlendi. Piperazin halkasındaki  $-\text{CH}_2$  grubuna ait karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 49.48$  ppm'de görülürken, aromatik halkaya bağlı  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbon atomlarının kimyasal kayma değeri  $\delta = 19.66$  ppm'de ve fenil halkalarına bağlı  $-\text{CH}$  grubuna ait karbonun kimyasal kayma değeri  $\delta = 74.33$  ppm'de gözlemlenmiştir. (Şekil 3.53)



Şekil 3. 53: **12** bileşiğinin APT-NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**12** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 245.24 (3.5), 296.98 (3.1), 389.59 (3.6) nm olarak bulundu. (Şekil 3.54)

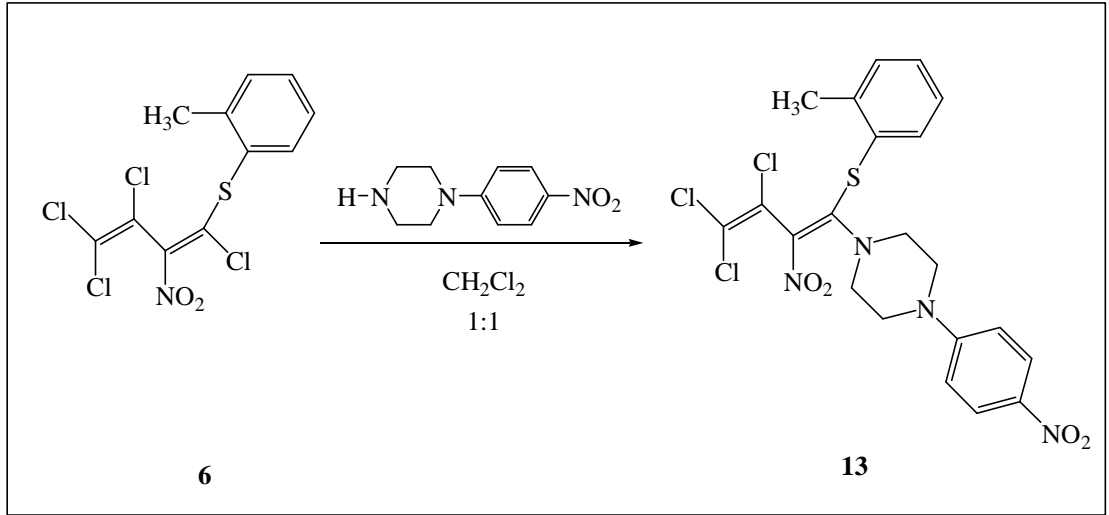


Şekil 3. 54: **13** bileşiğinin UV Spektrumu

**12** bileşğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşğın yapısını doğrulamaktadır.

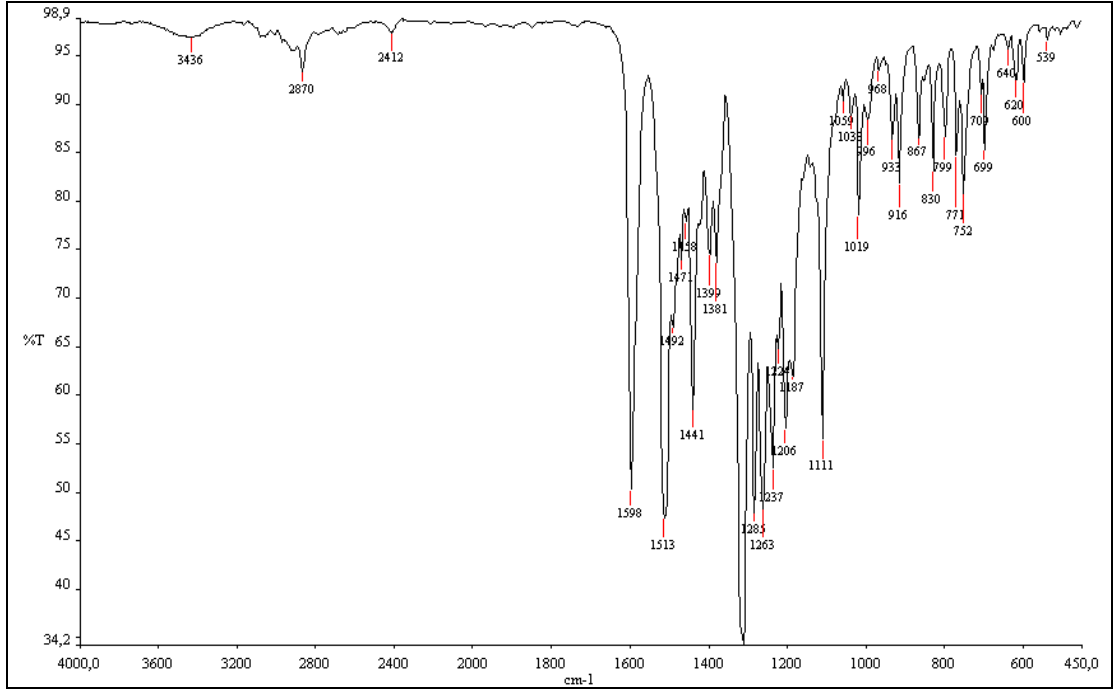
### 3.1.9. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile 1-(4-nitrofenil)piperazin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien (**6**) ile 1-(4-nitrofenil)piperazin'in diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-sübstitüe butadien (**13**) bileşği elde edildi.



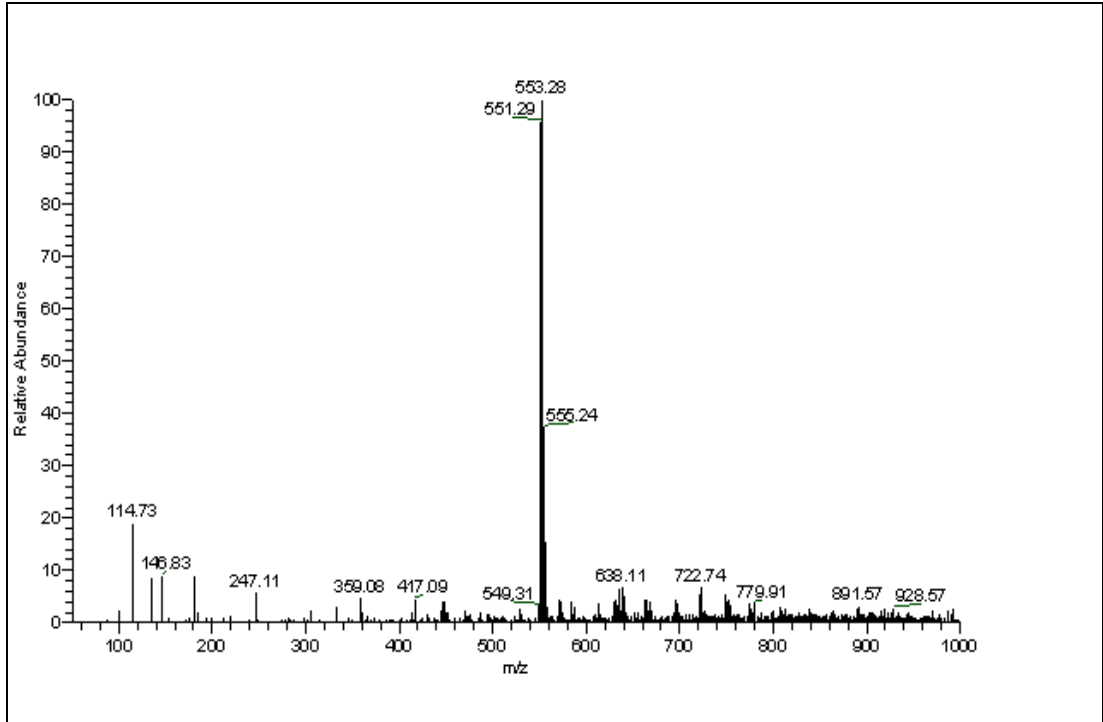
(3.10)

**13** bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3436 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2870 \text{ cm}^{-1}$  de, (Ar-NO<sub>2</sub>) bağlarına ait gerilme bandı  $1598 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1285, 1513 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.55).



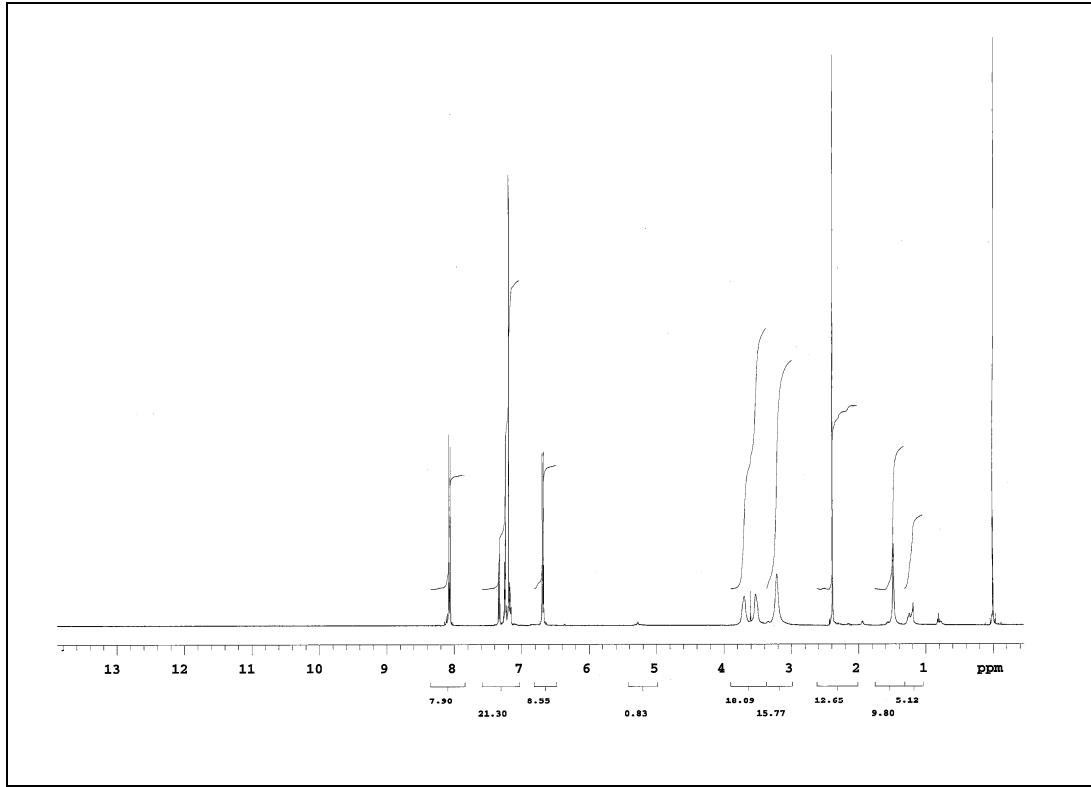
Şekil 3. 55: **13** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

**13** Bileşiğinin ( $C_{21}H_{19}Cl_3N_4O_4S$ ,  $M = 529.82$  g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 553.28$   $[M+Na]^+$  olarak bulundu. (Şekil 3.56)



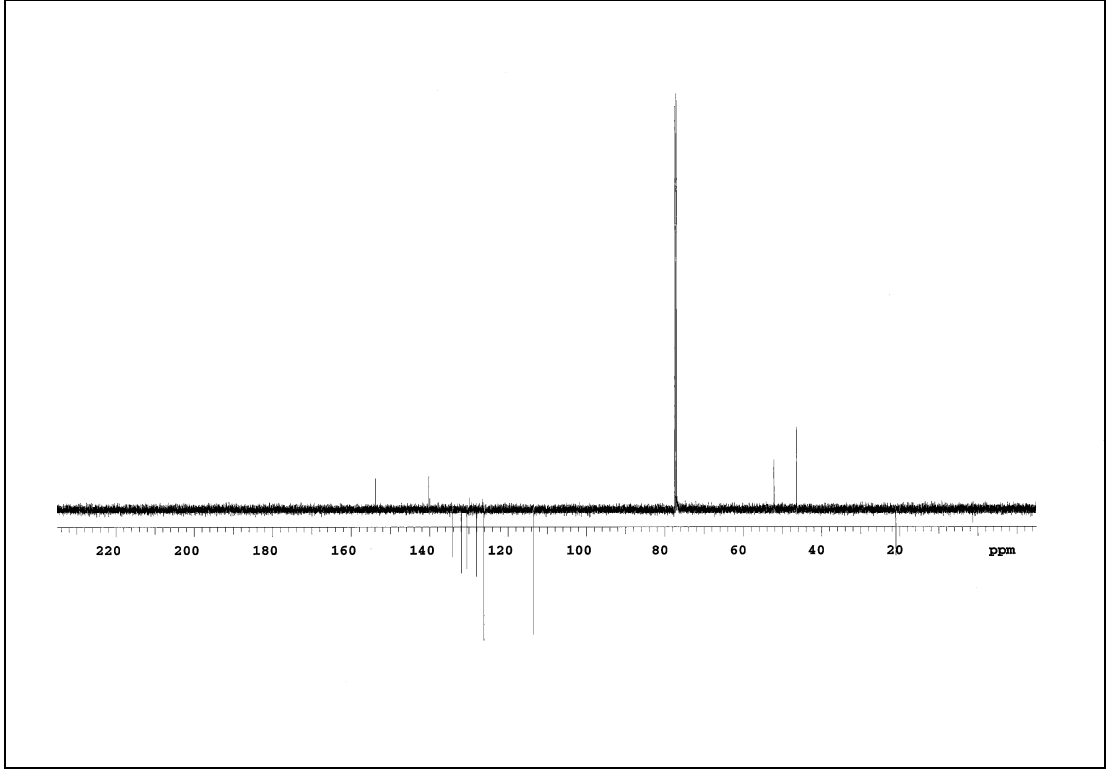
Şekil 3. 56: **13** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

**13** bileşiminin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkadaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.67-6.69, 7.15-7.26, 7.32-7.33, 8.05-8.08$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik halkaya bağlı  $-\text{CH}_3$  protonları ppm de görülürken piperazin halkasına ait protonlar 3.21-3.69 ppm de gözlenmiştir (Şekil 3.57).



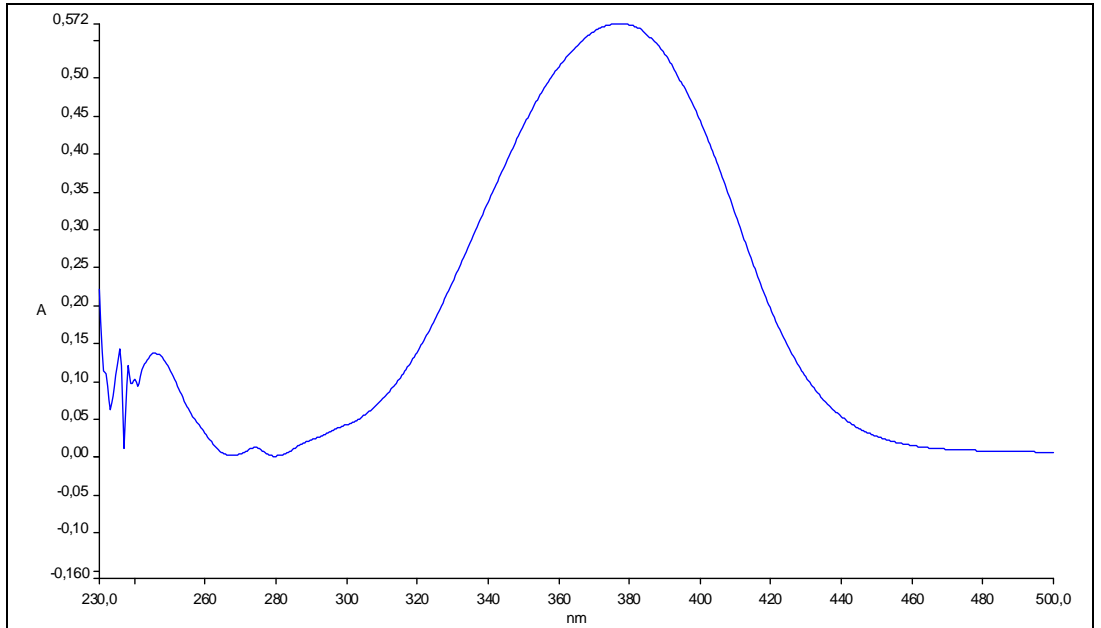
Şekil 3. 57: **13** bileşiminin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**13** bileşiminin APT-NMR( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; aromatik halkadaki karbonlara ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 113.44, 126.16, 128.0, 130.5, 131.91, 134.10, 134.84$  ppm'de gözlenirken, butadien zincirine ait karbon atomları ve kuaterner karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 126.58, 129.84, 139.96, 140.23, 153.87, 184.30, 191.09$  ppm de görülmüştür. Piperazin halkasındaki karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 46.31, 52.10$  ppm'de görülürken, aromatik halkadaki metil grubuna ait karbon atomlarının kimyasal kayma değeri  $\delta = 20.97$  ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.58).



Şekil 3. 58: **13** bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

**13** Bileşiğinin UV-vis(CHCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\lambda$  (log $\epsilon$ ) = 245.5 (2.4), 377.08 (3.1) nm olarak bulundu. (Şekil 3.59)

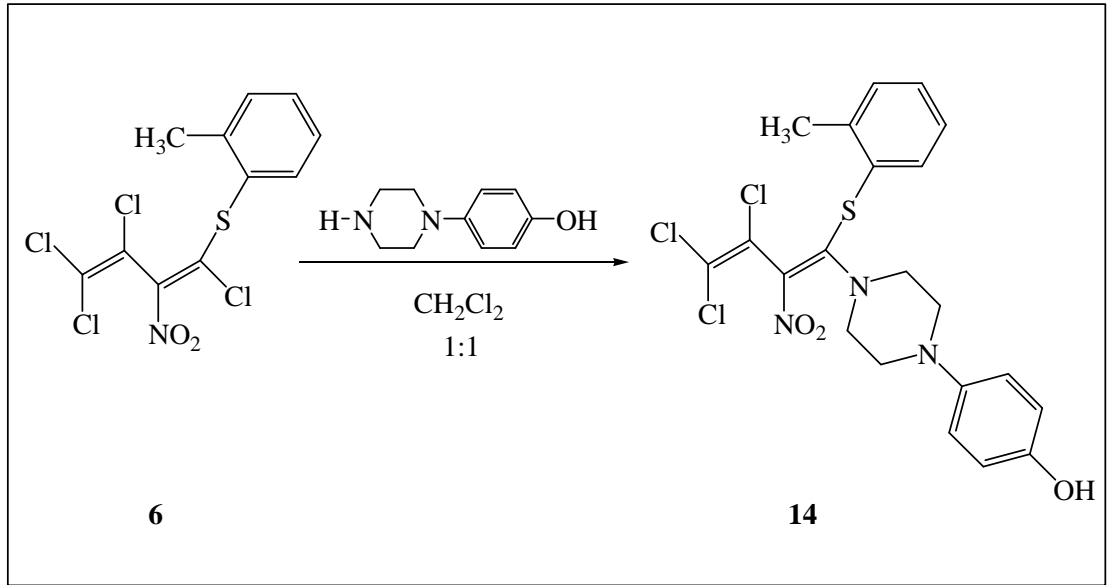


Şekil 3. 59: **13** bileşiğinin UV Spektrumu

**13** bileşiminin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

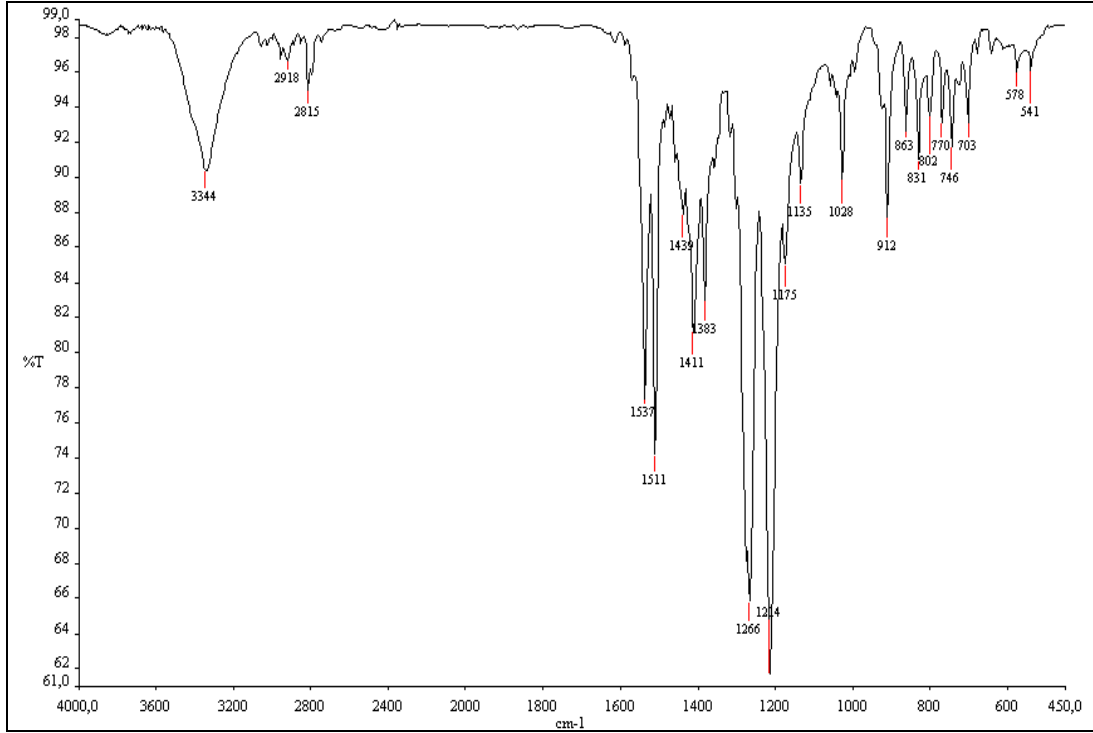
### 3.1.10. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile 1-(4-hidroksifenil)piperazin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien (**6**) ile 1-(4-hidroksifenil)piperazin'in diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe butadien (**14**) bileşiği elde edildi.



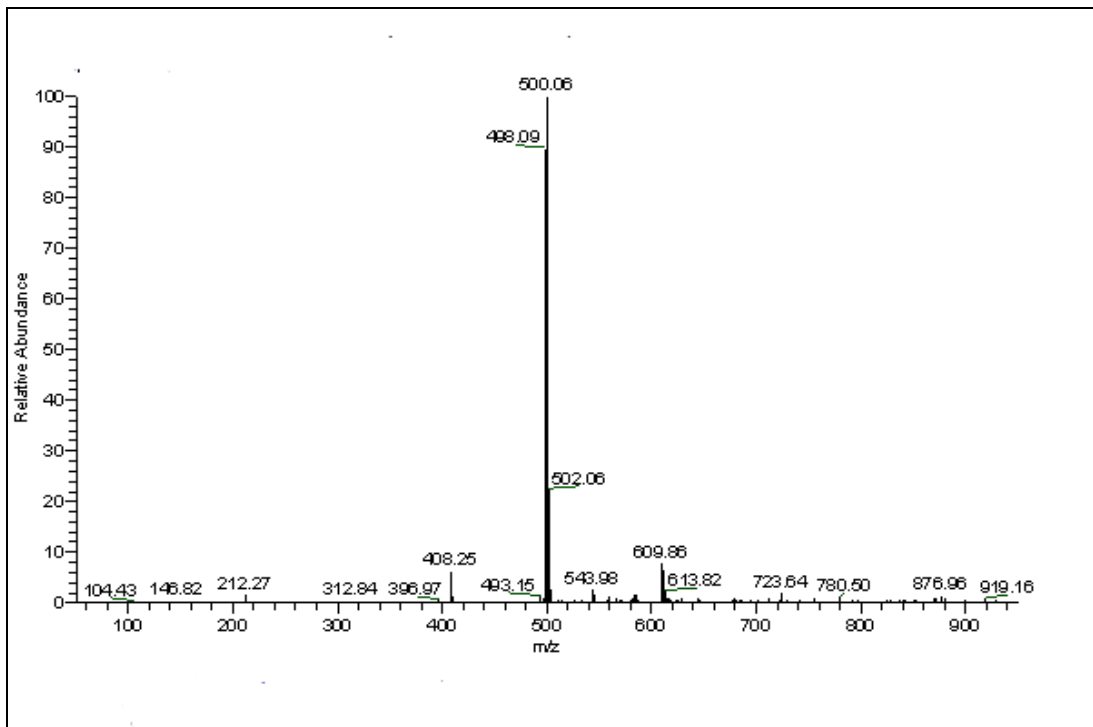
(3.11)

**14** bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; aromatik O-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3344 \text{ cm}^{-1}$  de, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $2918 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2815 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1214, 1511 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.60).



Şekil 3. 60: **14** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

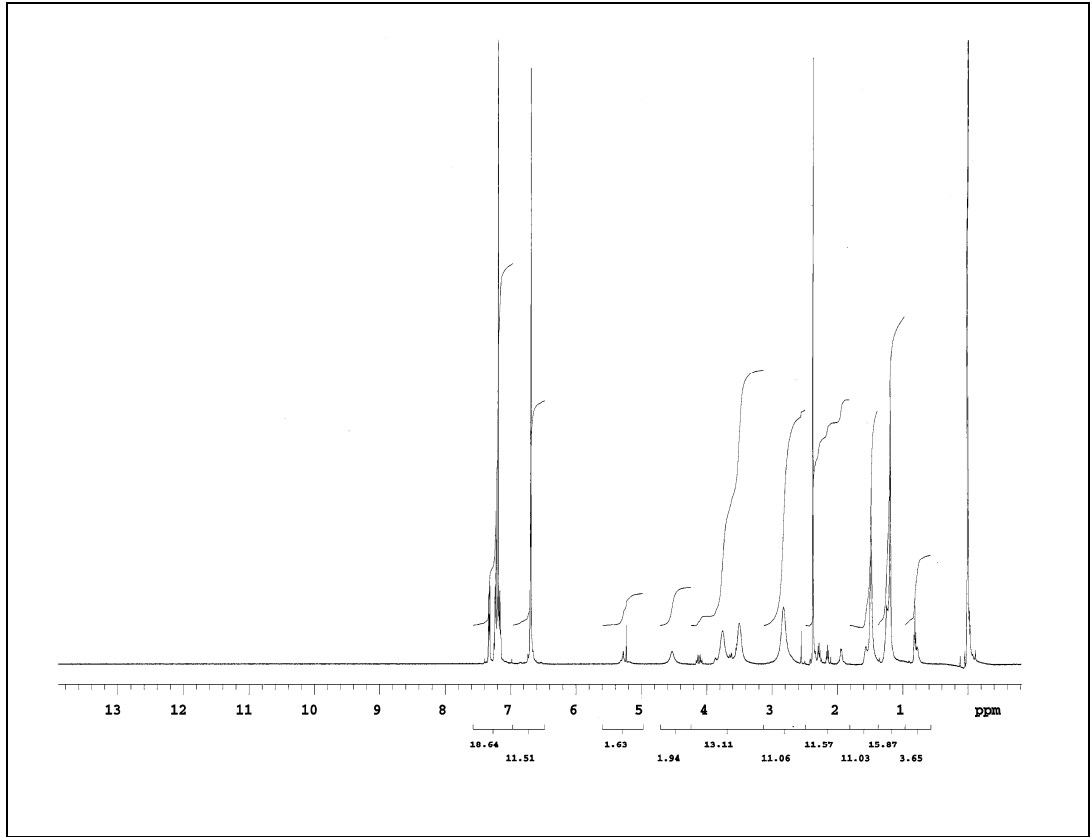
**14** Bileşiğinin ( $C_{21}H_{20}Cl_3N_3O_3S$ ,  $M = 500.83$  g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 500.06$   $[M]^+$  olarak bulundu (Şekil 3.61).



Şekil 3. 61: **14** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

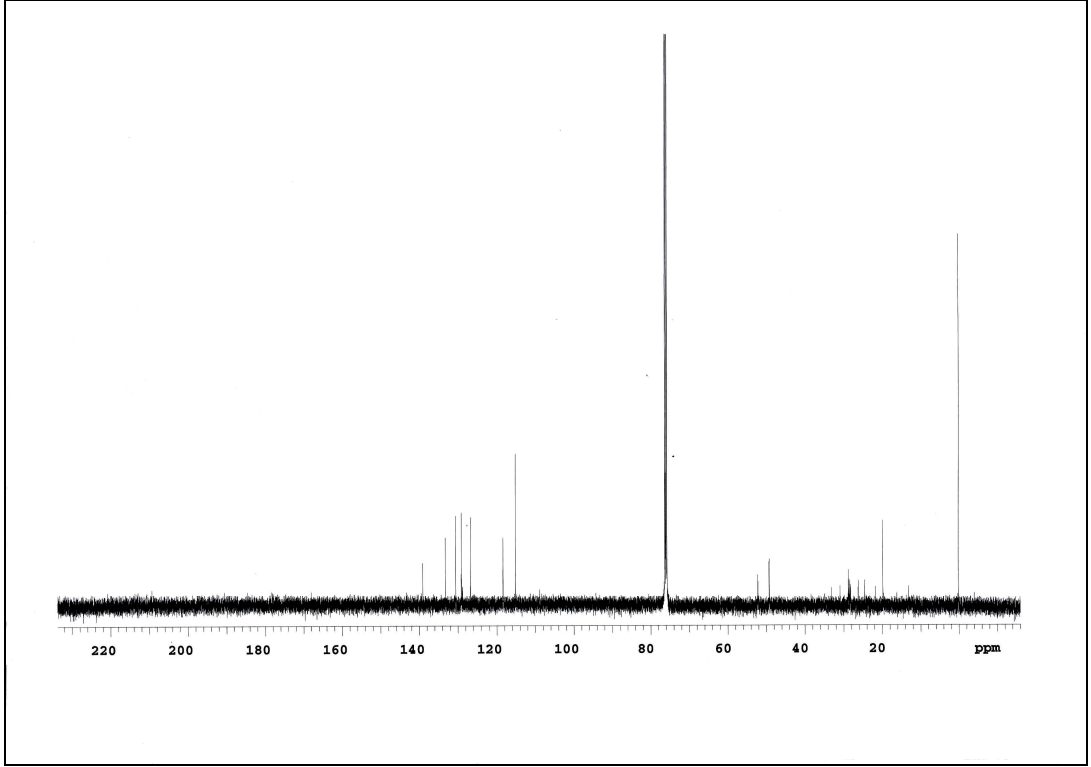


**14** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkadaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 7.15-7.33$  ppm'de multiplet olarak gözlenirken, aromatik halkaya bağlı -OH grubuna ait protonlar  $\delta = 6.68$  ppm'de ve aromatik halkaya bağlı  $-\text{CH}_3$  grubuna ait protonlar  $\delta = 2.37$  ppm'de singlet olarak görülmüştür. Piperazin halkasındaki  $-\text{CH}_2$  protonlarının kimyasal kayma değerlerinin  $\delta = 3.5-3.7$  ppm'de gözleendiği tespit edilmiştir. (Şekil 3.62)



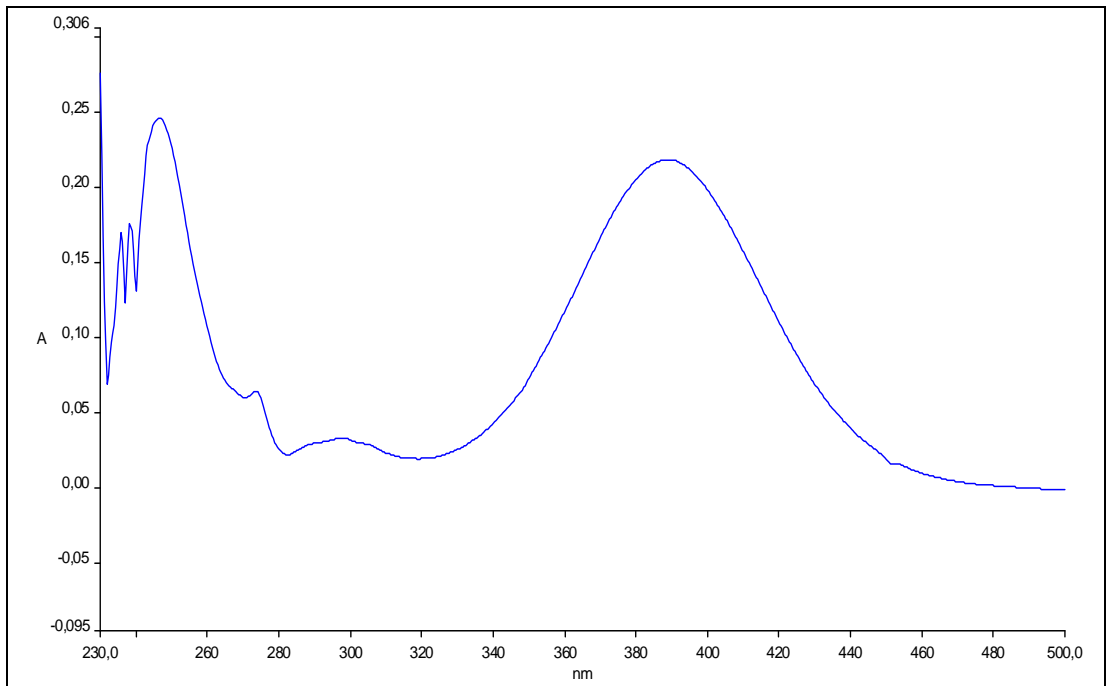
Şekil 3. 62: **14** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**14** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkadaki karbon atomlarının ve butadien iskeletindeki karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 108.78, 115.04, 118.28, 126.68, 128.72, 128.82, 129.02, 129.08, 133.18, 139.02$  ppm'de gözleendi. Piperazin halkasındaki  $-\text{CH}_2$  grubuna ait karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 49.21, 52.17$  ppm'de görülürken, aromatik halkaya bağlı  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbon atomlarının kimyasal kayma değeri  $\delta = 19.73$  ppm'de gözleendiği tespit edilmiştir (Şekil 3.63).



Şekil 3. 63: **14** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**14** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 246.83 (2.5), 274.06 (2), 388.72 (2.5) nm olarak bulundu. (Şekil 3.64)

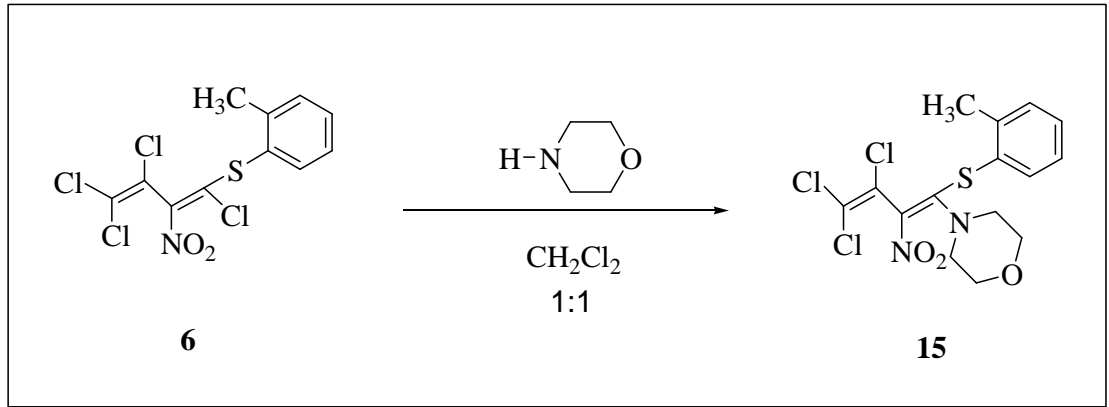


Şekil 3. 64: **14** bileşiğinin UV Spektrumu

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

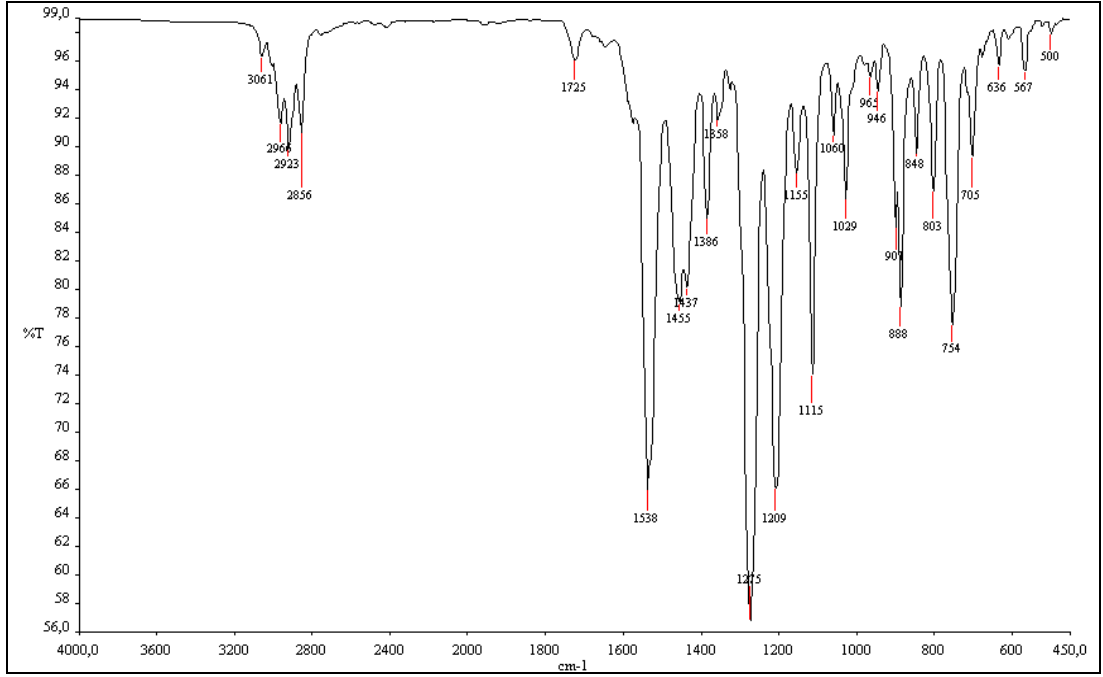
### 3.1.11. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile N-morfolin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien (**6**) ile N-morfolin'in diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe butadien (**15**) bileşiği elde edildi.



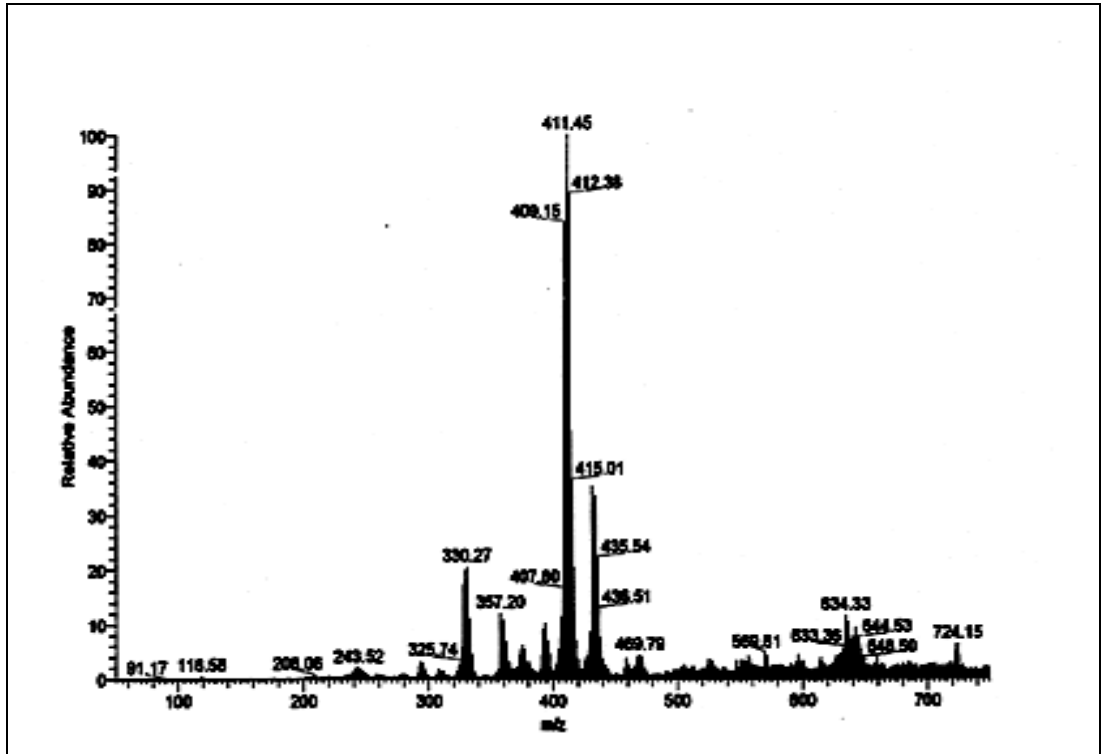
(3.12)

**15** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3061 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2966, 2856, 2923 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1275, 1538 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü. (Şekil 3.65)



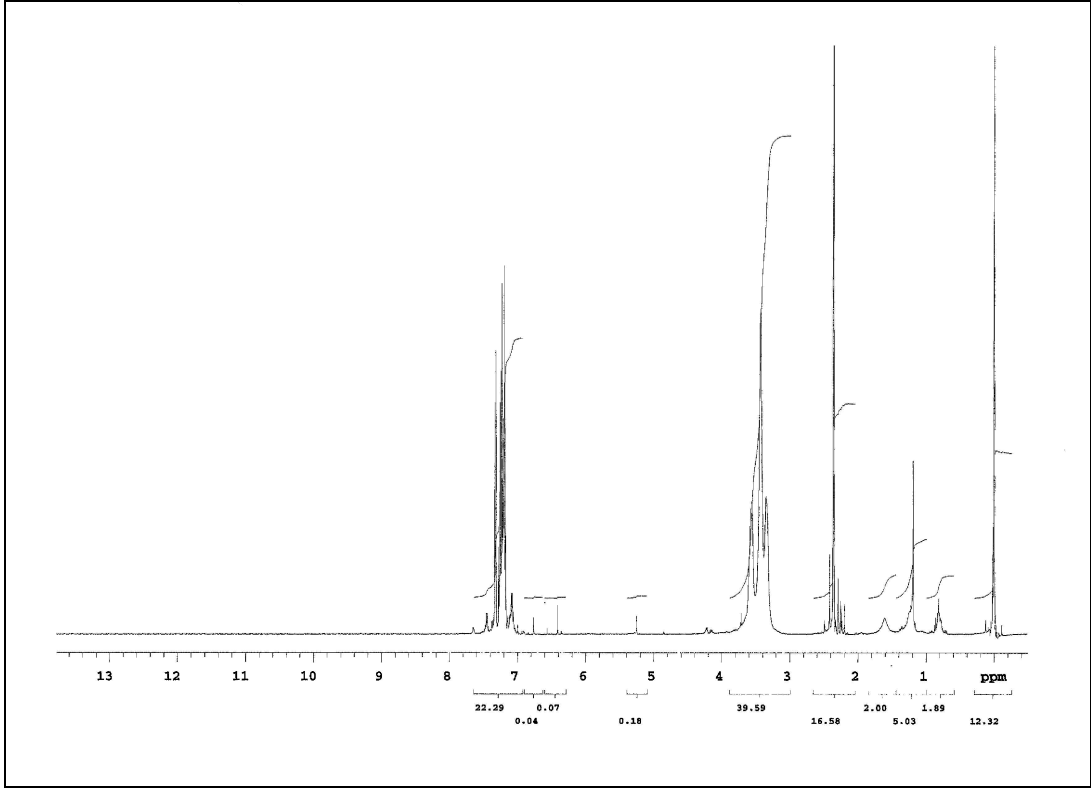
Şekil 3. 65: **15** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

**15** bileşiğinin ( $C_{15}H_{15}Cl_3N_2O_3S$ , M: 409.72 g/mol) kütle spektrumunda; protonlanmış moleküler iyon piki beklenildiği gibi -MS: [+ESI]: m/z:  $[M+H]^+$ : 411.45 olarak bulundu (Şekil 3.66).



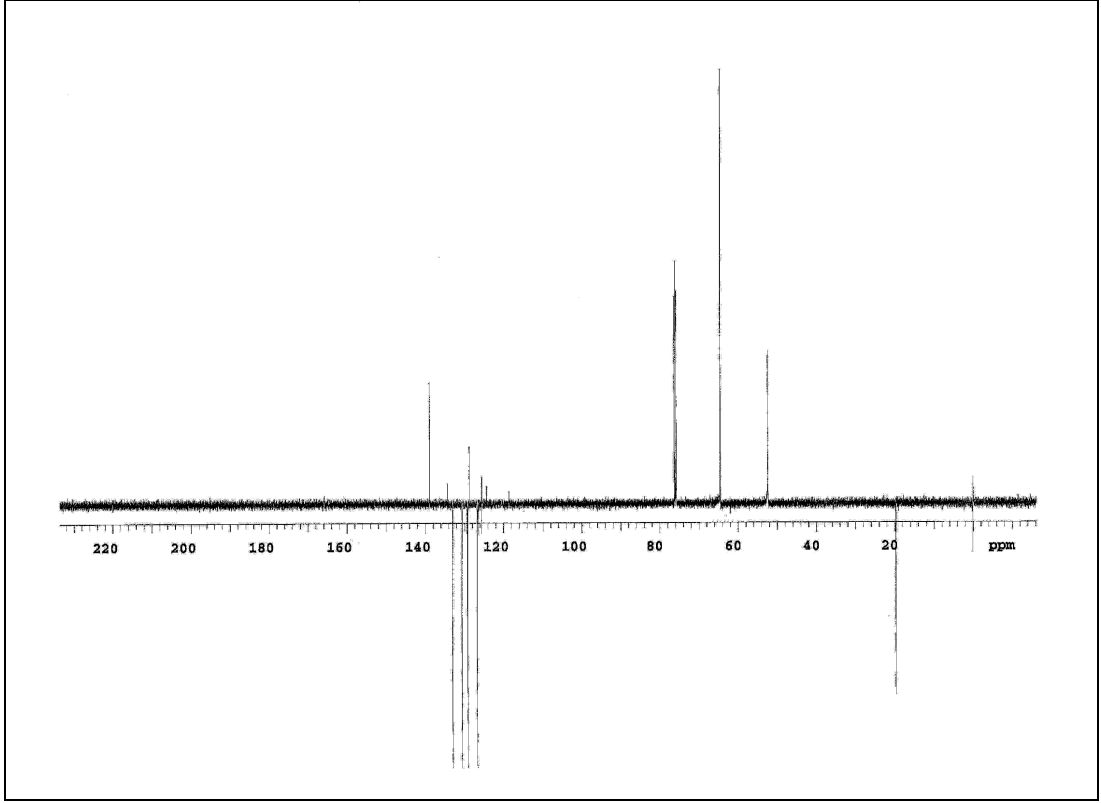
Şekil 3. 66: **15** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

**15** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkadaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 7.17 - 7.33$  ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkaya bağlı  $-\text{CH}_3$  karbonuna ait proton  $\delta = 2.35$  ppm'de görülürken, morfolin halkasına ait protonların  $\delta = 3.35 - 3.55$  ppm'de gözlendiği tespit edilmiştir (Şekil 3.67).



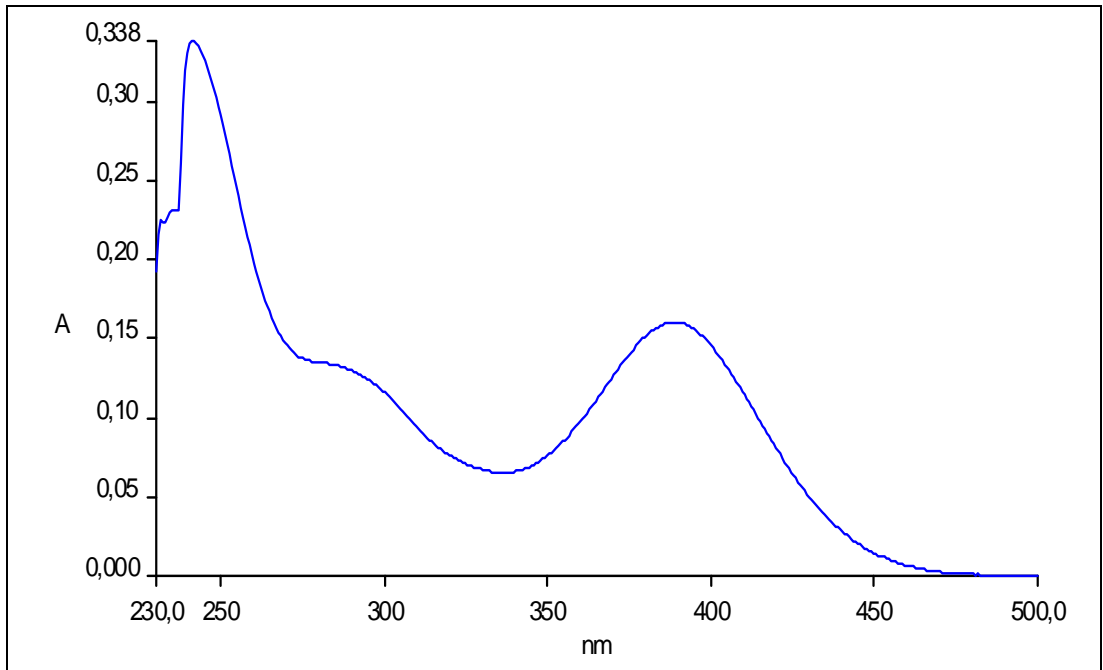
Şekil 3. 67: **15** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**15** bileşiğinin APT-NMR( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; butadien iskeletindeki karbonların ve aromatik halkadaki kuvaterner karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 119.35, 128.85, 134.01, 126.80, 130.01, 140.16$  ppm'de görülürken, aromatik halkadaki  $-\text{CH}$  karbonları  $\delta = 126.70, 129.14, 130.58, 133$  ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkadaki  $-\text{CH}_3$  karbonunun  $\delta = 19.69$  ppm'de ve morfolin halkasındaki karbonların  $\delta = 52.40, 64.52$  ppm'de sinyal verdiği anlaşılmıştır (Şekil 3.68).



Şekil 3. 68: **15** bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

**15** Bileşiğinin UV-vis(CHCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\lambda$  (log $\epsilon$ ) = 245.84 (3.6), 293.38 (3.1), 389.26 (3.6) nm olarak bulundu. (Şekil 3.69)

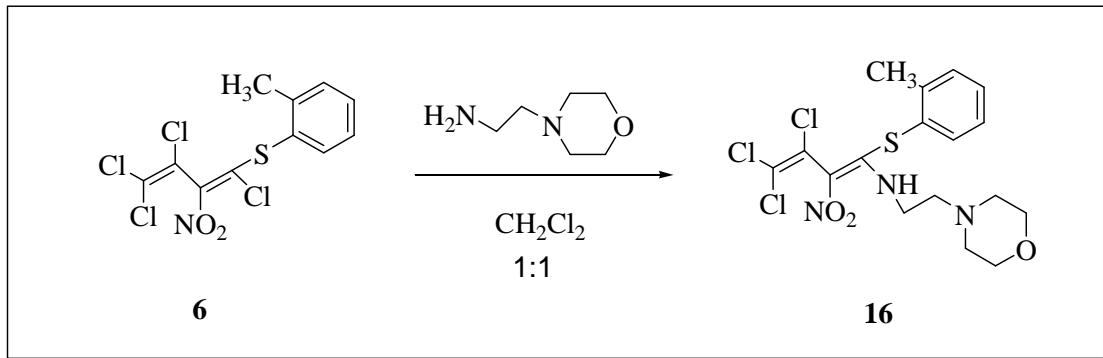


Şekil 3. 69: **15** bileşiğinin UV Spektrumu

**15** bileşiminin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

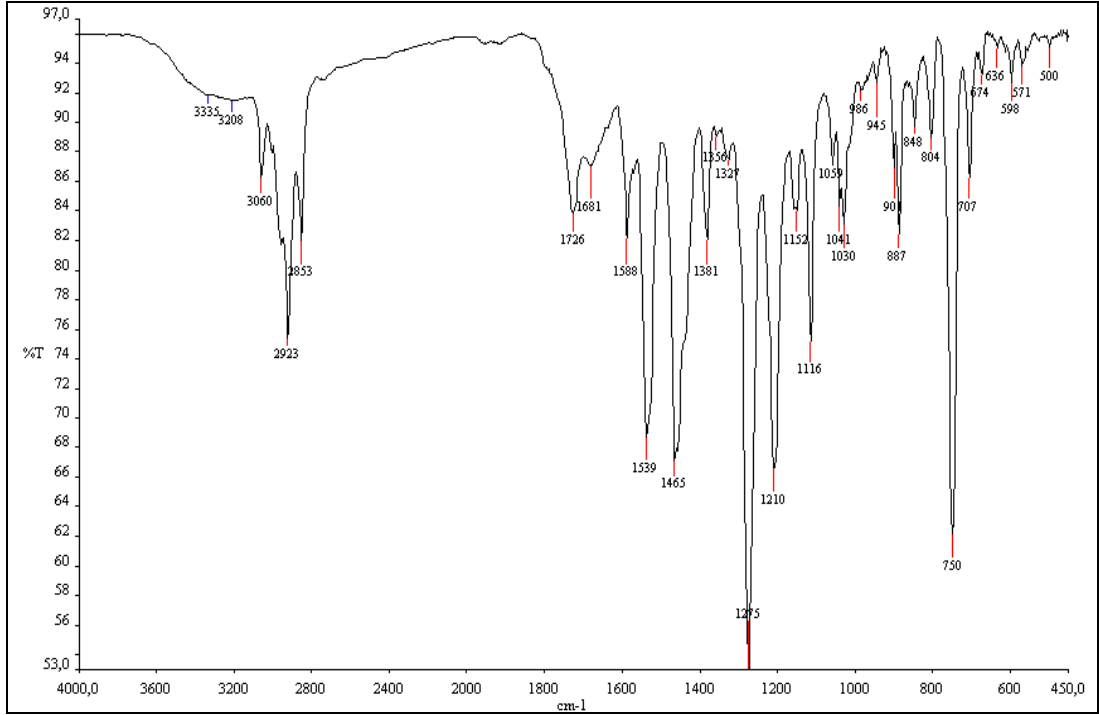
### 3.1.12. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiy)-1,3-butadien ile 4-(2-aminoetil)morfolin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiy)-1,3-butadien (**6**) ile 4-(2-aminoetil)morfolin'in diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe butadien (**16**) bileşiği elde edildi.



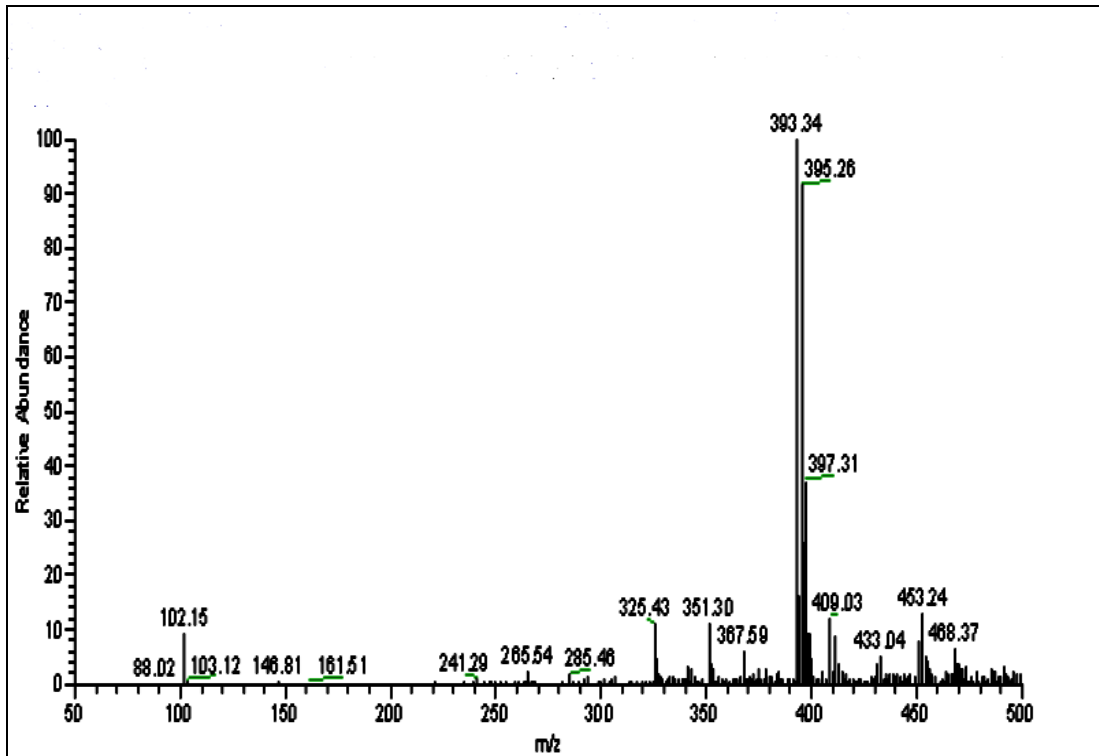
(3.13)

**16** bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 2923 \text{ cm}^{-1}$  de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı  $3060 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2853 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağlarına ait gerilme bantları  $1539, 1588 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1275, 1465 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.70).



Şekil 3. 70: **16** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

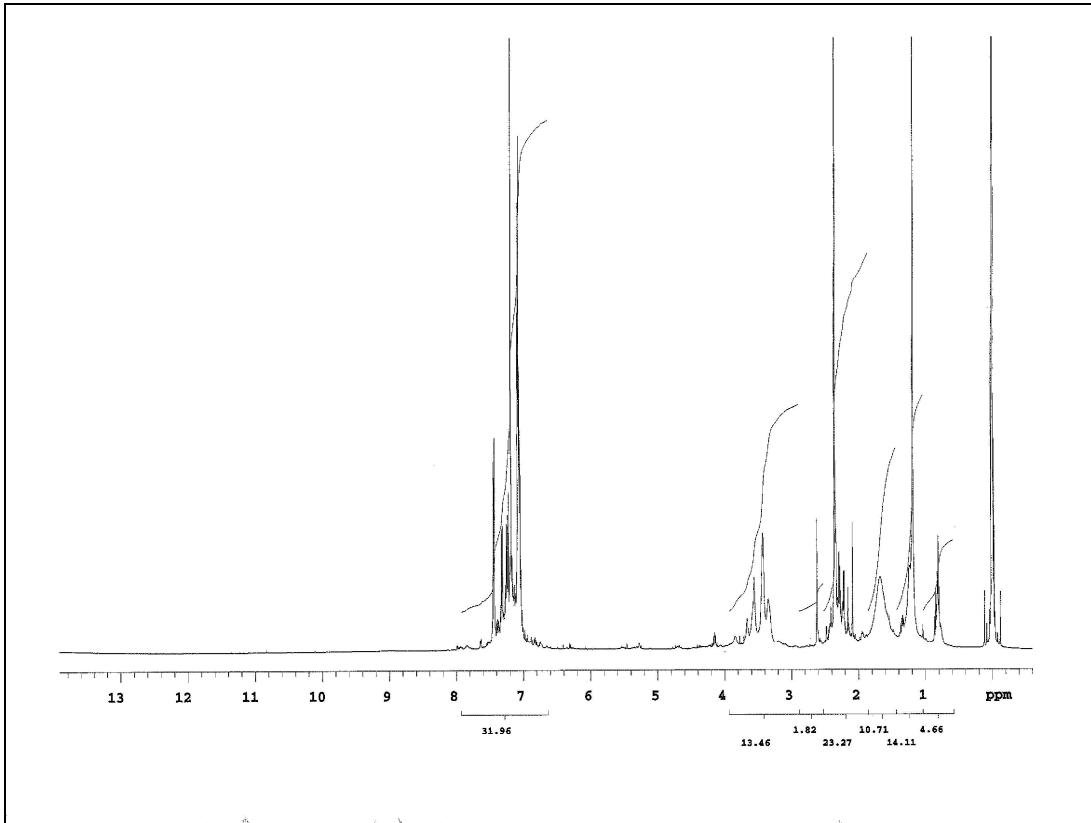
**16** Bileşiğinin ( $C_{16}H_{18}Cl_3N_3O_3S$ ,  $M=438.762$  g/mol) kütle spektrumunda; yapıdan nitro grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 393.34$   $[M-NO_2]^+$  olarak bulundu. (Şekil 3.71)



Şekil 3. 71: **16** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

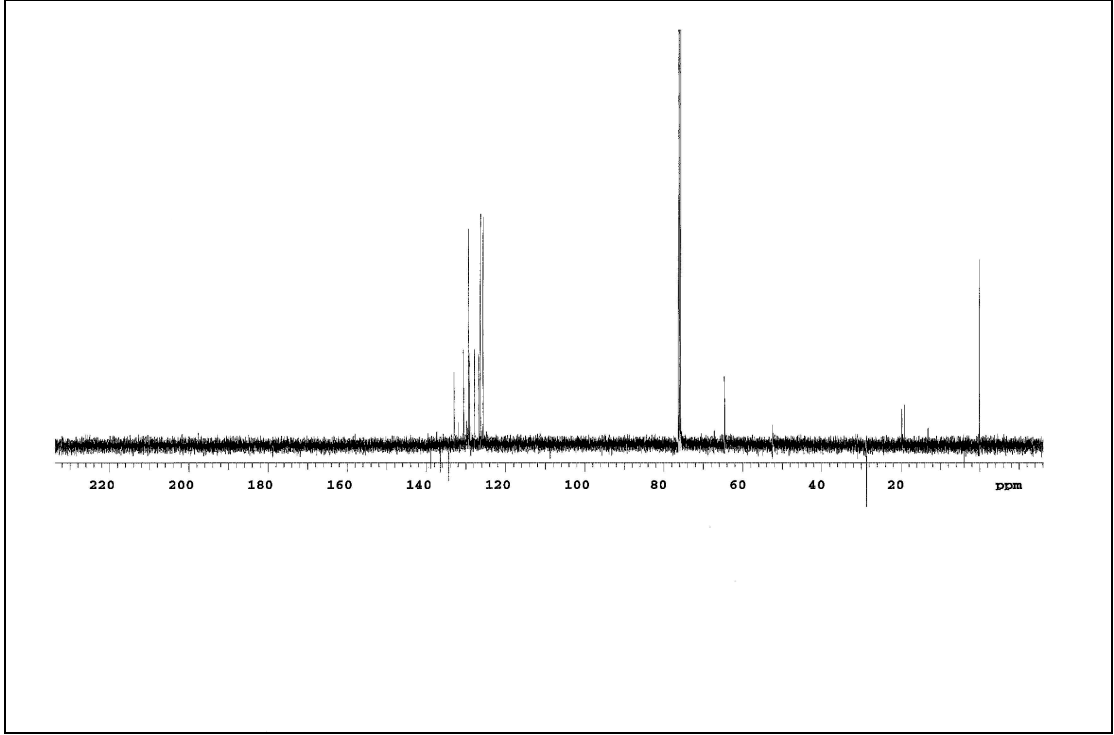


**16** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkadaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 7.01\text{-}7.46$  ppm'de gözlenmiştir. Bileşiğin yapısındaki N-H bandı  $\delta = 1.68$  ppm'de geniş bir pik şeklinde gözlenirken, N-H bandına komşu olan  $-\text{CH}_2$  grubuna ait protonların kimyasal kayma değerlerinin  $\delta = 2.35$  ppm'de görüldüğü tespit edilmiştir. Aromatik halkaya bağlı  $-\text{CH}_3$  karbonuna ait protonlar  $\delta = 1.18$  ppm'de ve morfolin halkasına ait protonlar  $\delta = 3.35 - 3.48$  ppm ve  $\delta = 3.51 - 3.66$  ppm'de multipler olarak gözlenmiştir (Şekil 3.72).



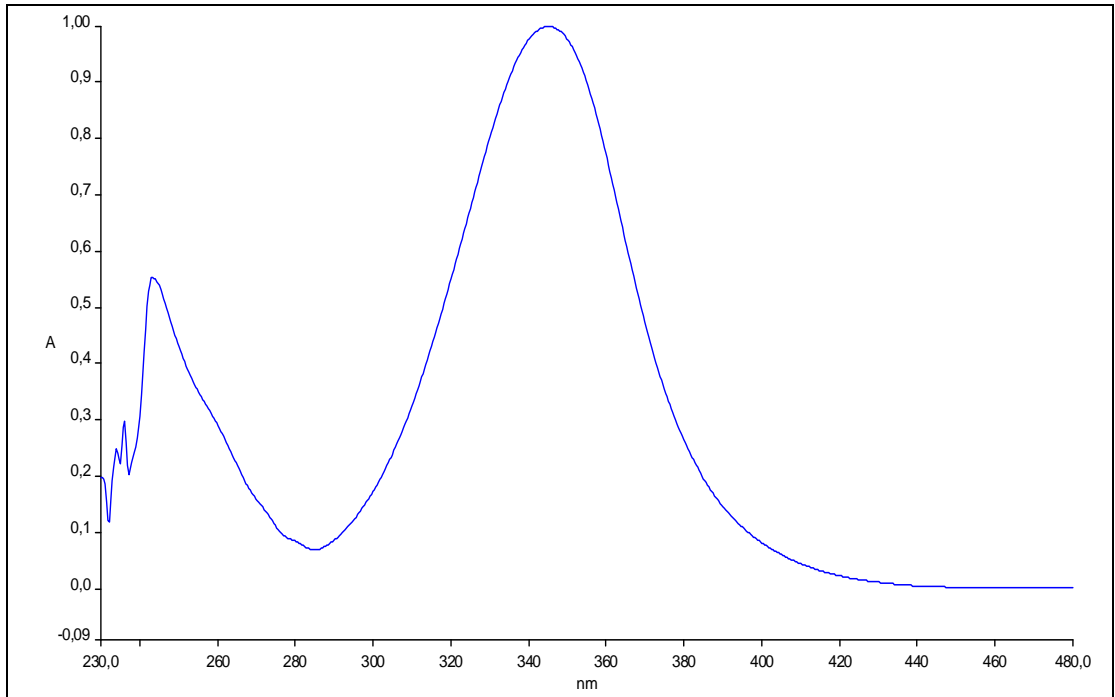
Şekil 3. 72: **16** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**16** bileşiğinin APT-NMR( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; butadien iskeletindeki karbonların ve aromatik halkadaki kuvaterner karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 125.66, 126.70, 130.58, 131.83, 133.01, 137.04$  ppm'de görülürken, aromatik halkadaki  $-\text{CH}$  karbonları  $\delta = 134.44, 136.46, 138.93$  ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkadaki  $-\text{CH}_3$  karbonunun kimyasal kayma değerinin  $\delta = 28.69$  ppm'de ve N-H grubuna bağlı olan  $-\text{CH}_2$  grubu karbonlarının kimyasal kayma değerinin  $\delta = 18.98$  ppm'de gözleendiği tespit edilmiştir. Morfolin halkasındaki karbonların da  $\delta = 52.37, 64.54$  ppm'de sinyal verdiği anlaşılmıştır (Şekil 3.73).



Şekil 3. 73: **16** bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

**16** Bileşiğinin UV-vis(CHCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\lambda$  (log $\epsilon$ ) = 243.93 (3), 345.41 (3.2) nm olarak bulundu. (Şekil 3.74)

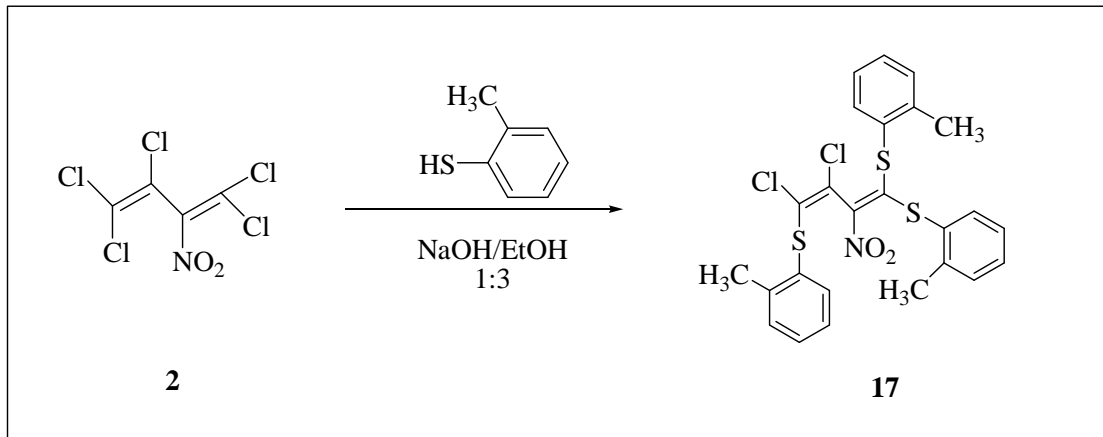


Şekil 3. 74: **16** bileşiğinin UV Spektrumu

**16** bileşinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşin yapısını doğrulamaktadır.

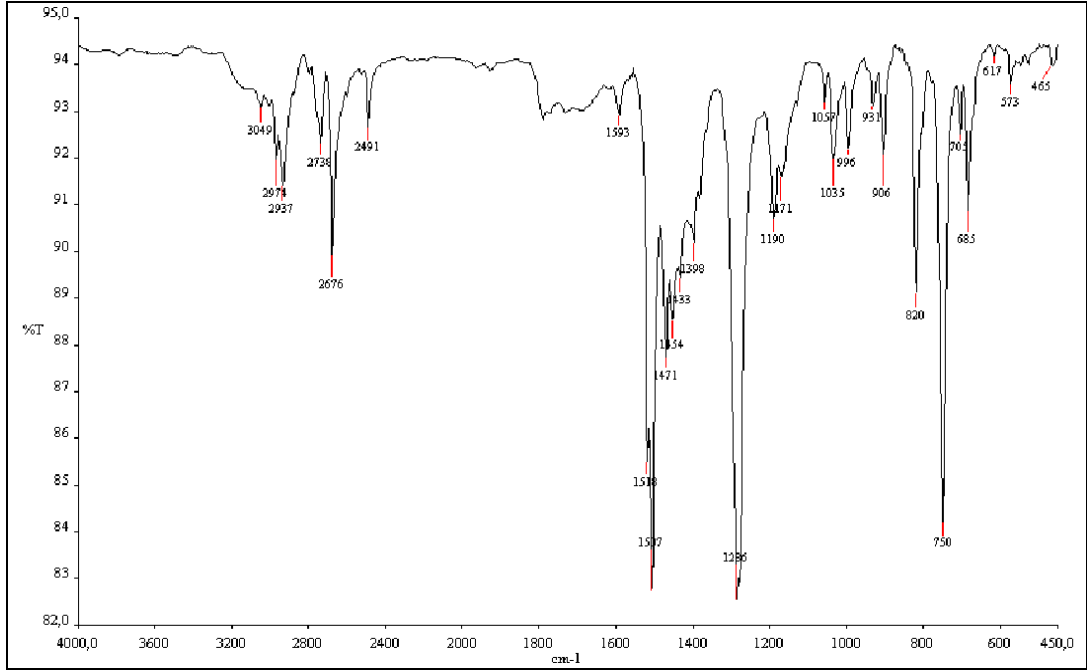
### 3.1.13. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile o-tiyokresol'ün Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-Pentaklor-1,3-butadien (**2**) ile 2-metil-tiyofenolün NaOH/EtOH ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni S-süstitüe butadien (**17**) bileşiği elde edildi.



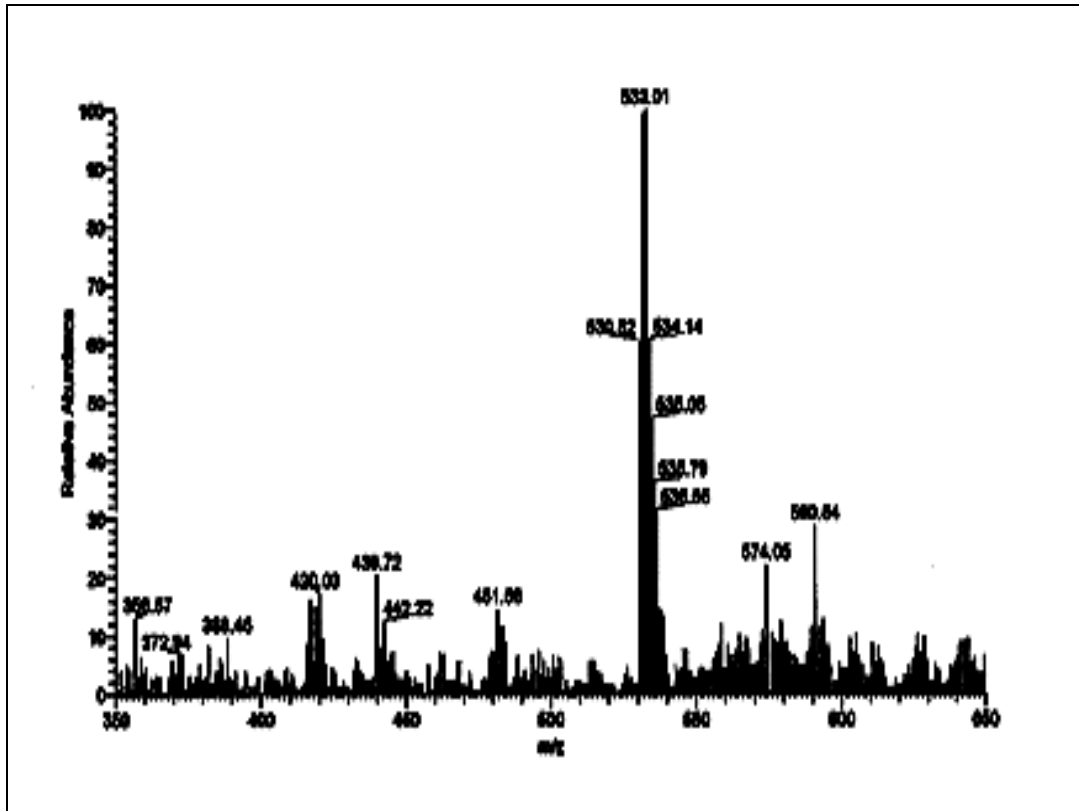
(3.14)

**17** bileşinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3049, 2974, 2937 \text{ cm}^{-1}$  de,  $2738, 2676, 2491 \text{ (C-H)}$   $\text{cm}^{-1}$  de, (C=C) bağlarına ait gerilme bantları  $1593 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $1286, 1537 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.75).



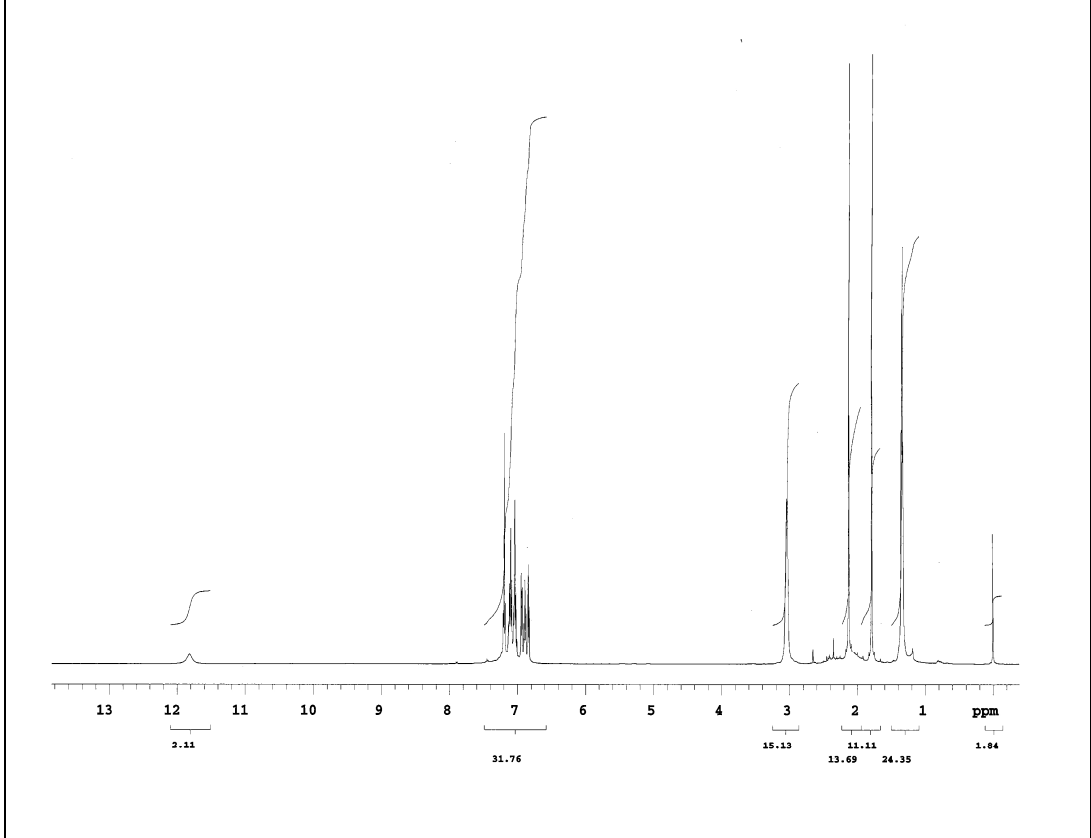
Şekil 3. 75: 17 bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

17 Bileşiğinin ( $C_{25}H_{21}Cl_2NO_2S_3$ ,  $M= 534.54$  g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [-ESI]:  $m/z = 533.01$   $[M-H]^-$  olarak bulundu (Şekil 3.76).



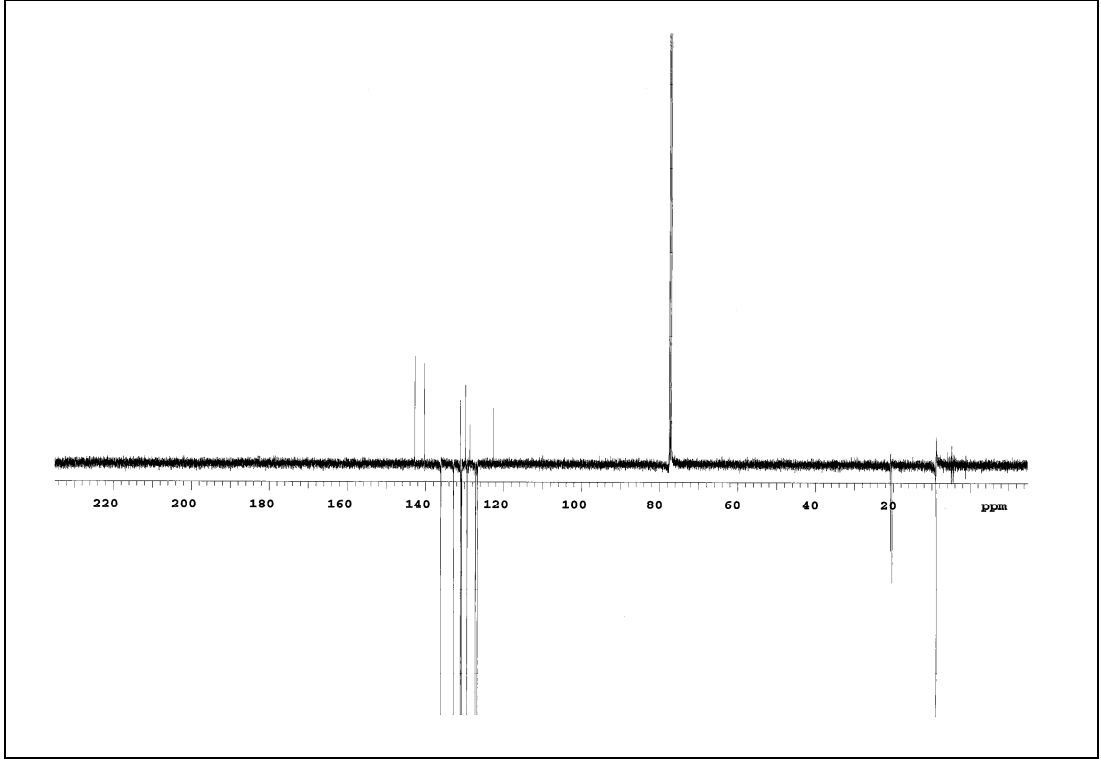
Şekil 3. 76: 17 bileşiğinin MS[-ESI] Spektrumu

**17** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; halkadaki metin protonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.82\text{-}7.20$  ppm'de görüldü. Aromatik halkalara bağlı  $-\text{CH}_3$  grubuna ait protonların kimyasal kayma değerleri 1.79 ppm'de ve 2.13 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.77).



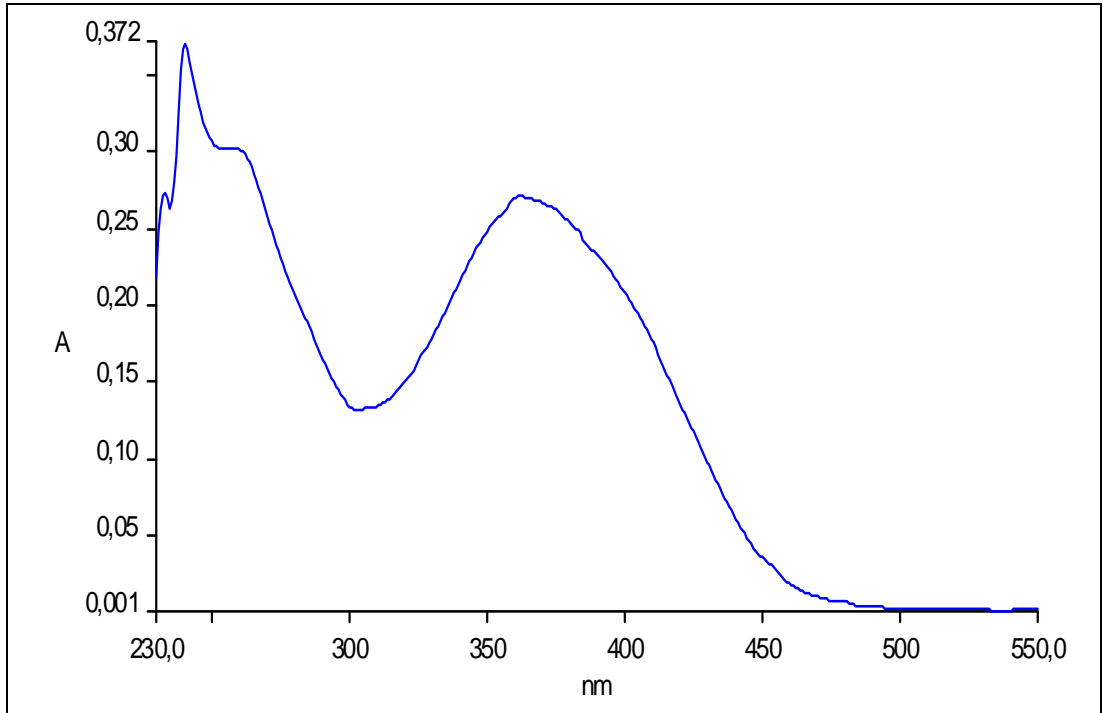
Şekil 3. 77: **17** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**17** bileşiğinin APT-NMR( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; aromatik halkadaki quaterner karbon atomlarının ve butadien iskeletindeki karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 122.64, 128.62, 129.76, 131.06, 140.29, 142.72$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik halkadaki  $-\text{CH}$  grubu karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 126.64, 127.12, 129.31, 130.68, 130.76, 130.93, 132.75, 136.04$  ppm'de görülürken, aromatik halkalara bağlı  $-\text{CH}_3$  grubu karbonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 20.28, 20.69$  ppm'de görülmüştür (Şekil 3.78).



Şekil 3. 78: **17** bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

**17** Bileşiğinin UV-vis(CHCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\lambda$  (log $\epsilon$ ) = 241.18 (3.1), 260.76 (3), 362.43 (2.9) nm olarak bulundu. (Şekil 3.79)



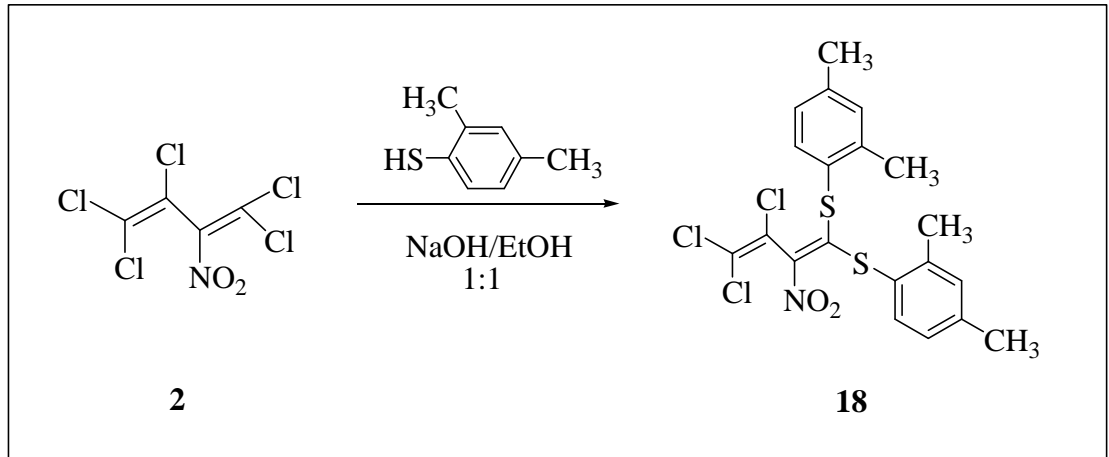
Şekil 3. 79: **17** bileşiğinin UV Spektrumu

17 bileşğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşğın yapısını doğrulamaktadır.

### 3.1.14. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile 2,4-Dimetilbenzentiyl'ün

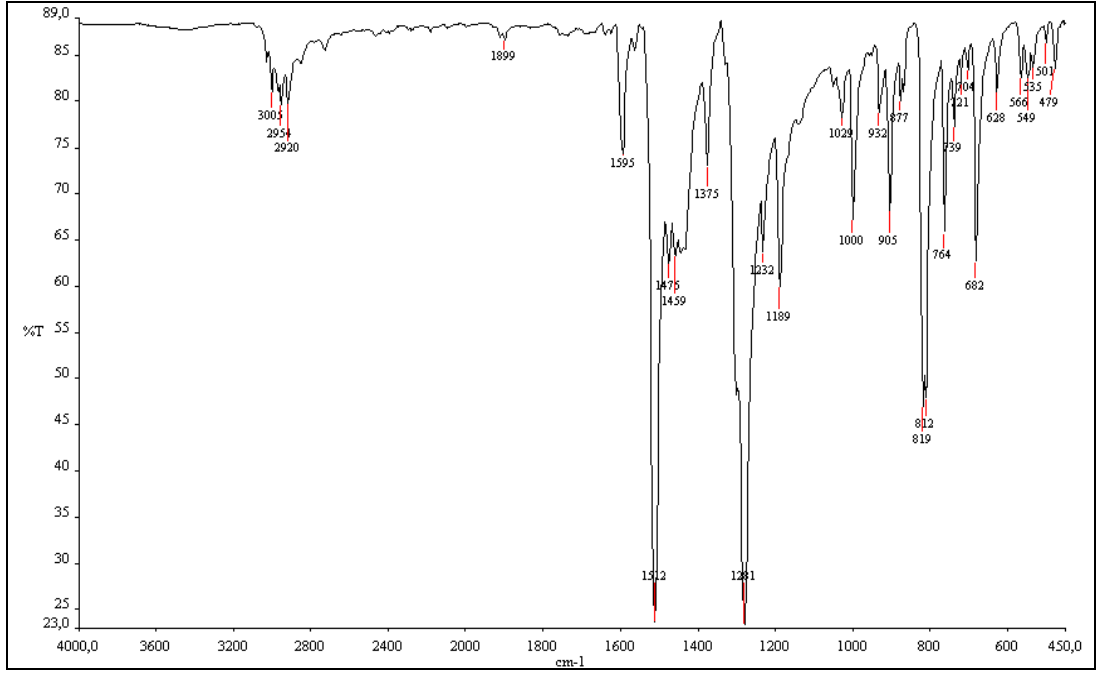
#### Reaksiyonu

2-Nitro-Pentaklorbutadien-1,3 (2) ile 2,4-dimetilbenzentiyl'ün NaOH/EtOH ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni di(tiyosübstitüe) butadien (18) bileşğı elde edildi.



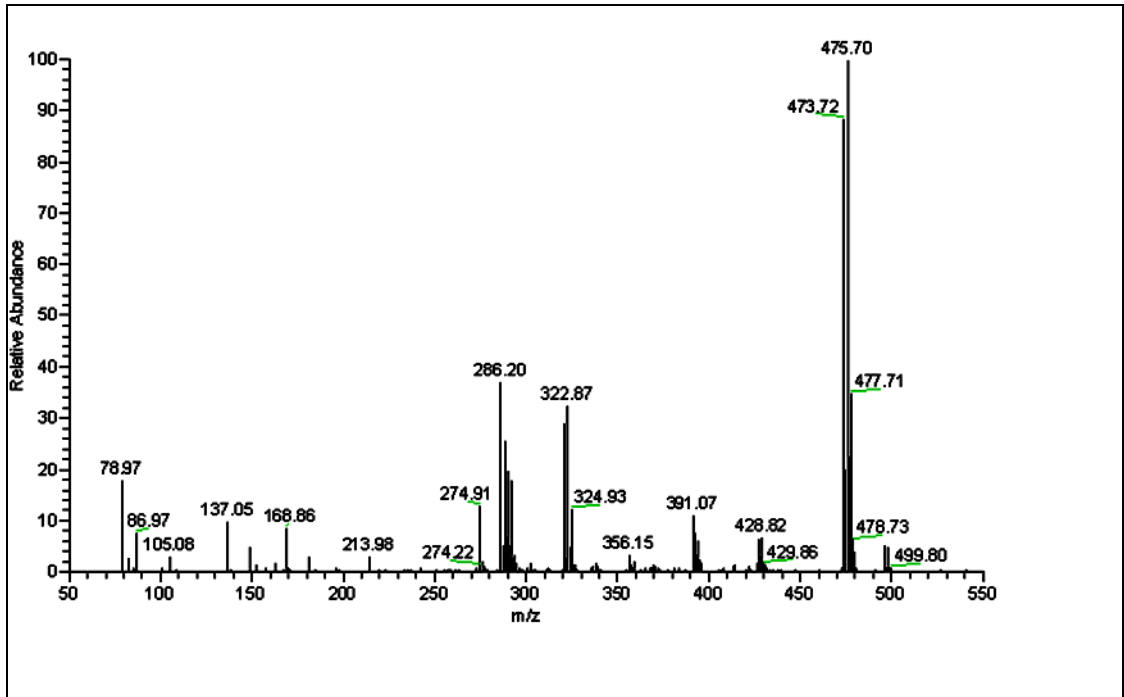
(3.15)

18 Bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3005 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2730, 2920, 2954 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağlarına ait karakteristik gerilme bantları  $1564, 1595 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1281, 1512 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü. (Şekil 3.80)



Şekil 3. 80: **18** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

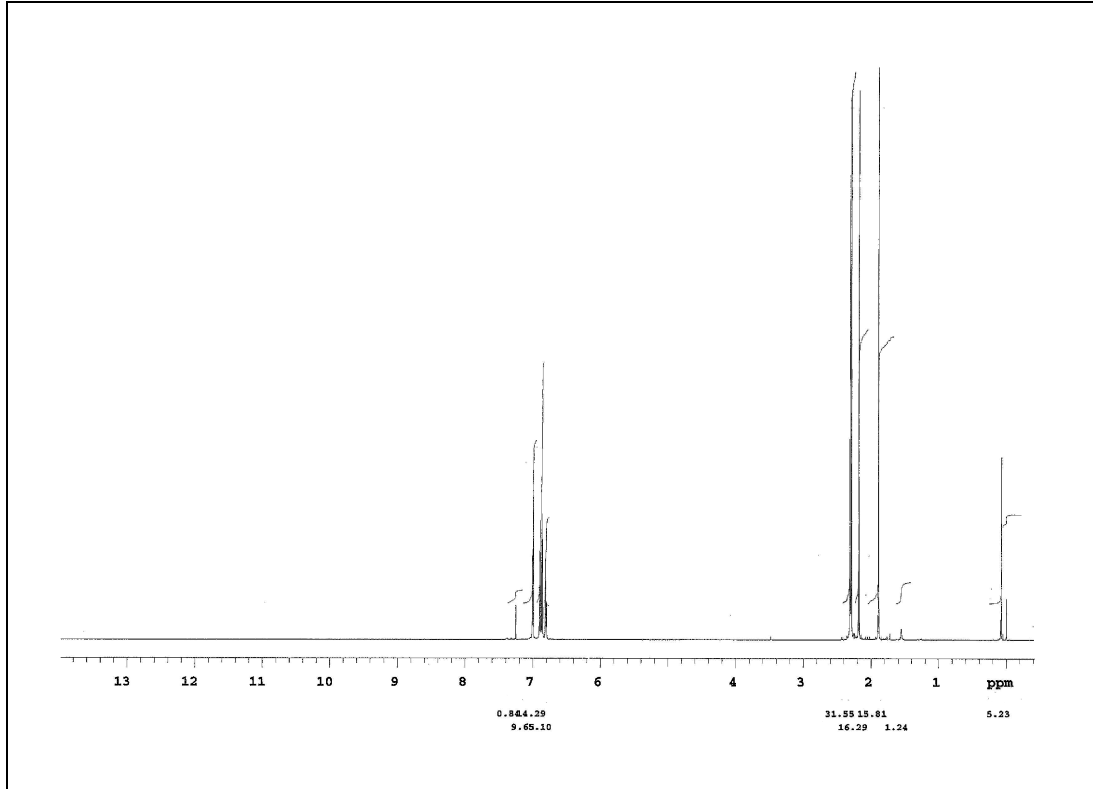
**18** bileşiğinin ( $C_{20}H_{18}Cl_3NO_2S_2$ , M: 474.85 g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 475.70 [M+H]^+$  olarak bulundu (Şekil 3.81)



Şekil 3. 81: **18** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

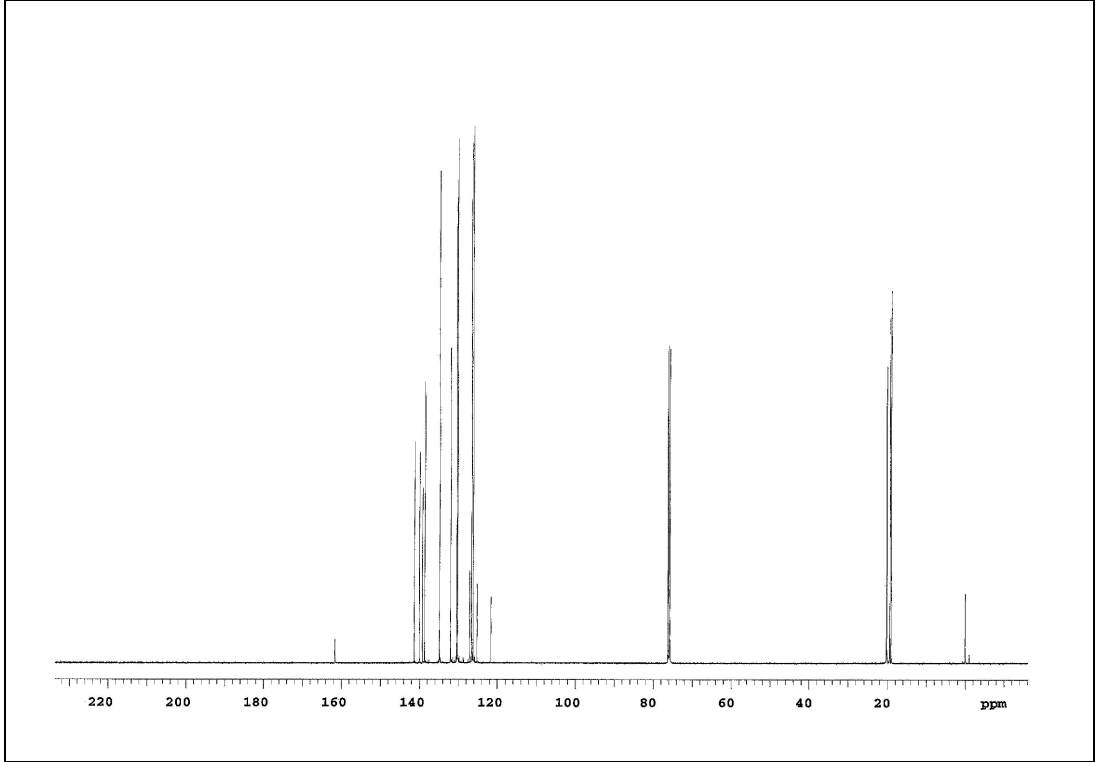


**18** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkalardaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.79 - 6.81$  ppm'de dublet,  $\delta = 6.85 - 6.90$  ppm'de multipler ve  $\delta = 6.99-7.0$  ppm'de dublet vermektedir. Aromatik halkalara bağlı  $-\text{CH}_3$  karbonuna ait proton 2.48 ppm'de görülmüştür. (Şekil 3.82)



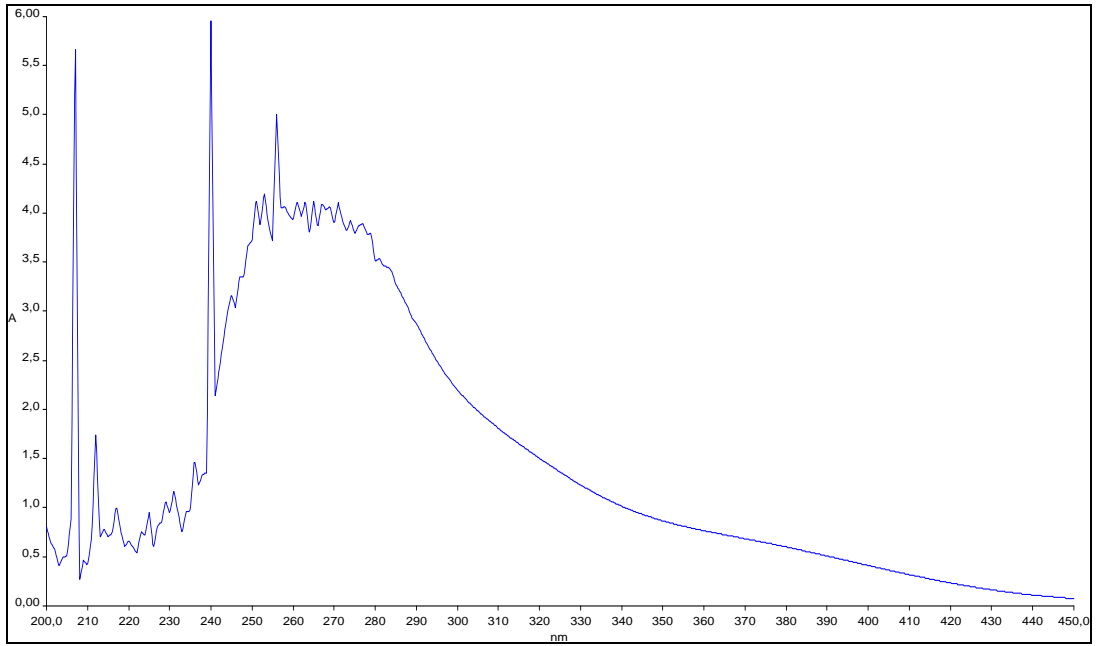
Şekil 3. 82: **18** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**18** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; butadien zincirindeki, karbon atomlarının, aromatik halkalardaki kuarterner karbonların ve aromatik halkalardaki  $-\text{CH}$  karbonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 121.66, 125.21, 126.23, 126.25, 126.46, 126.64, 127.13, 130.17, 130.26, 130.47, 131.98, 134.87, 138.64, 139.23, 140.04, 141.32$  ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkalardaki  $\text{CH}_3$  karbonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 19.01, 19.35, 20.06, 20.19$  ppm'de görülmüştür. (Şekil 3.83)



Şekil 3. 83: **18** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**18** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 239.51 (4.2), 263.32 (3.9), 384.38 (3.7) nm olarak bulundu. (Şekil 3.84)



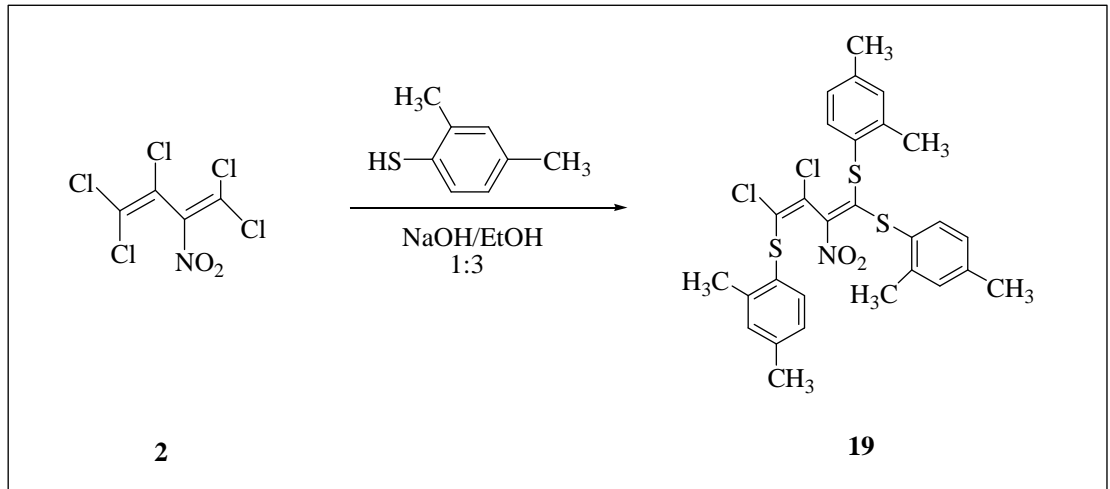
Şekil 3. 84: **18** bileşiğinin UV Spektrumu

**18** bileşinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşin yapısını doğrulamaktadır.

### 3.1.15. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile 2,4-Dimetilbenzentiyoil'ün

#### Reaksiyonu

2-Nitro-pentaklorbutadien-1,3 (**2**) ile 2,4-dimetilbenzentiyoil'ün NaOH/EtOH ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni di(tiyosüstitüe) butadien (**19**) bileşiği elde edildi.



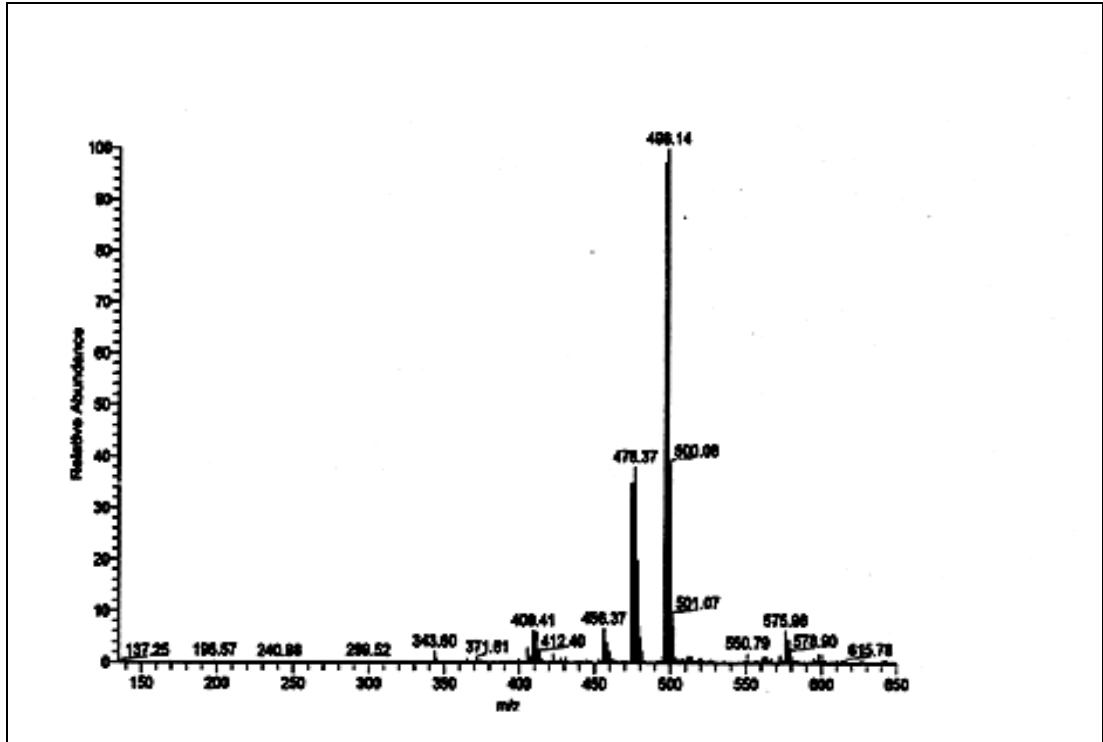
(3.16)

**19** Bileşinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3005 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2730, 2920, 2954 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağlarına ait karakteristik gerilme bantları  $1564, 1595 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1281, 1512 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.85).



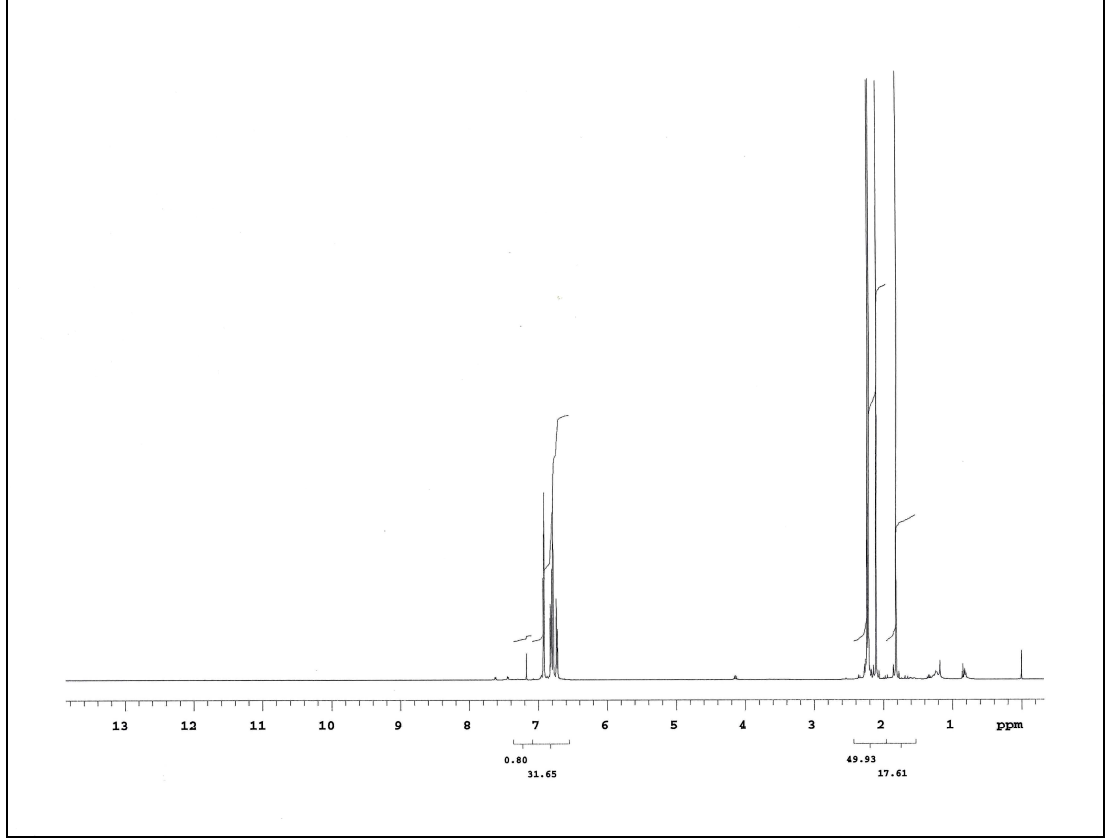
Şekil 3. 85: **19** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

**19** bileşiğinin ( $C_{28}H_{27}Cl_2NO_2S_3$ , M: 576.62 g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z$   $[M]^+$  = 575.96 olarak bulundu. (Şekil 3.86)



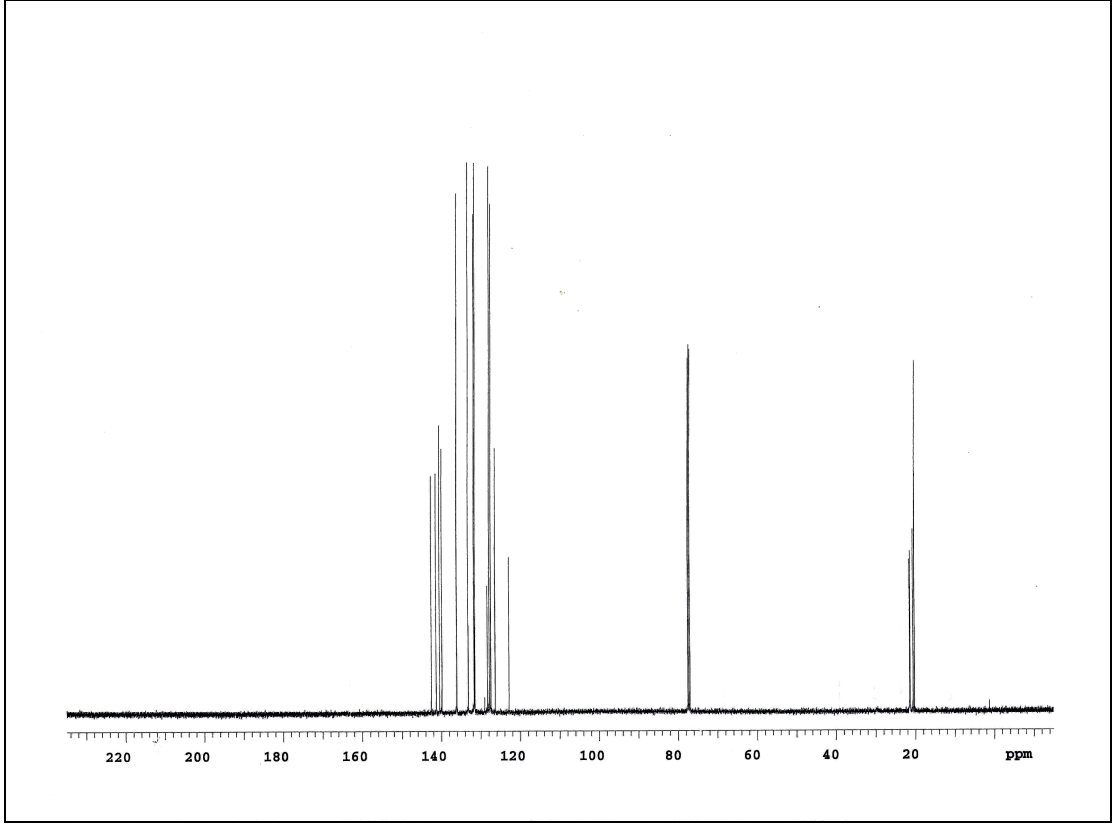
Şekil 3. 86: **19** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

**19** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkadaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.72\text{-}6.92$  ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkaya bağlı  $-\text{CH}_3$  grubu protonları 1.81, 2.10, 2.21, 2.23 ppm'de görülmüştür (Şekil 3.87).



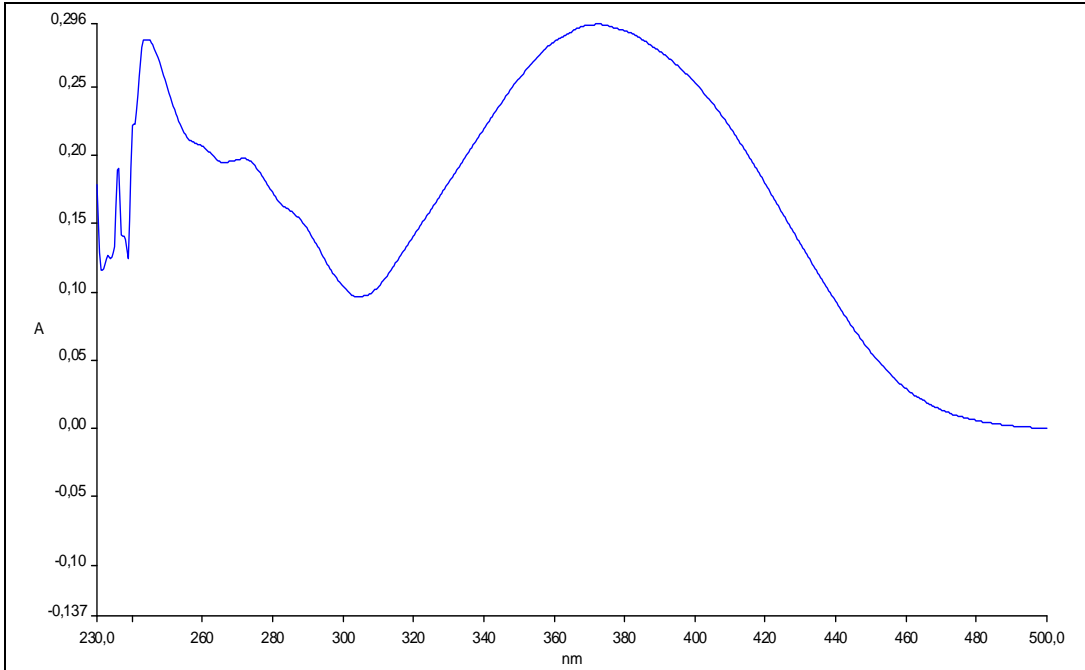
Şekil 3. 87: **19** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**19** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkadaki butadien karbonlarının, quaterner karbonların ve  $\text{CH-}$  grubu karbonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 122.88, 126.38, 127.44, 127.51, 127.89, 128.36, 129.04, 131.5, 131.72, 133.19, 136.11, 139.81, 139.89, 140.45, 141.32, 142.56$  ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkadaki  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonların kimyasal kayma değerleri de  $\delta = 20.27, 20.61, 21.35, 21.48$  ppm'de görülmüştür (Şekil 3.88).



Şekil 3. 88: **19** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**19** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log\epsilon$ ) = 244.58 (2.8), 272.75 (2.6), 372.9 (2.8) nm olarak bulundu. (Şekil 3.89)

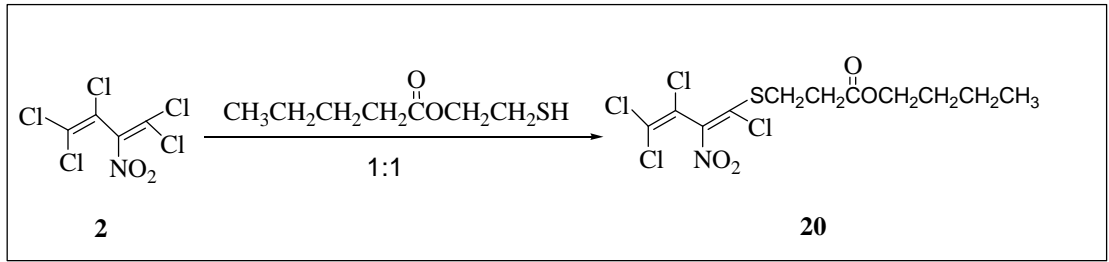


Şekil 3. 89: **19** bileşiğinin UV Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**19** bileşğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşğın yapısını doğrulamaktadır.

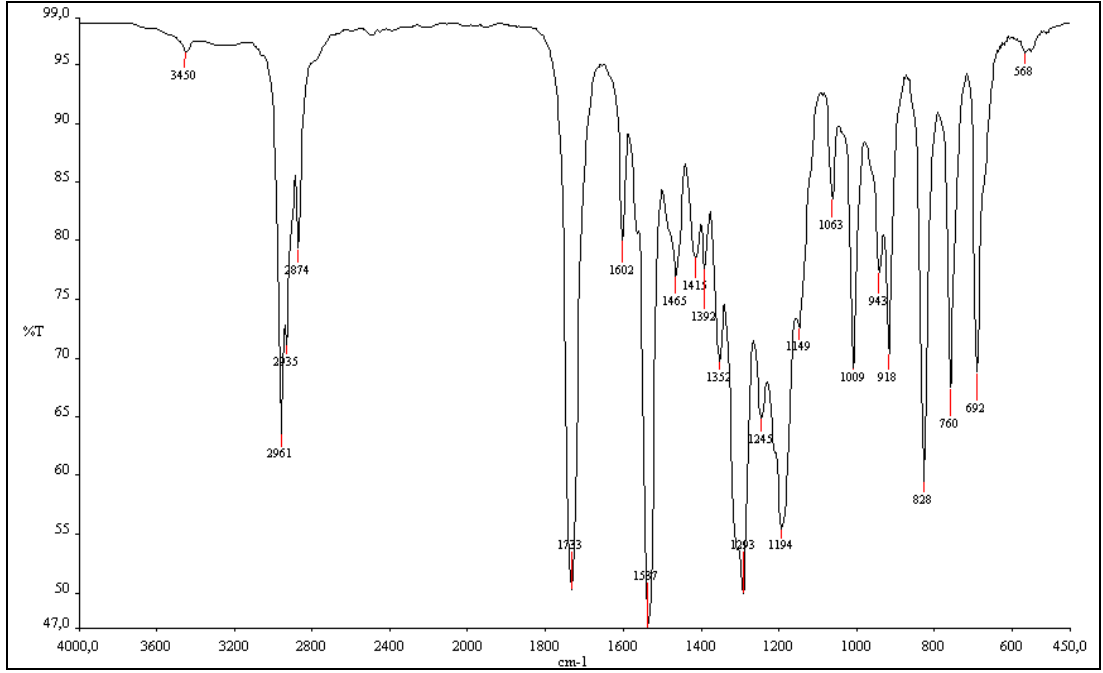
### 3.1.16. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile 3-Tiyometil-3-Propiyonat'ın Reaksiyonu

2-Nitro-Pentaklorbutadien-1,3 (**2**) ile 3-tiyometil-3-propiyonat'ın direkt reaksiyonundan bilinmeyen yeni mono(tiyosübstitüe) butadien **20** bileşğı elde edildi.



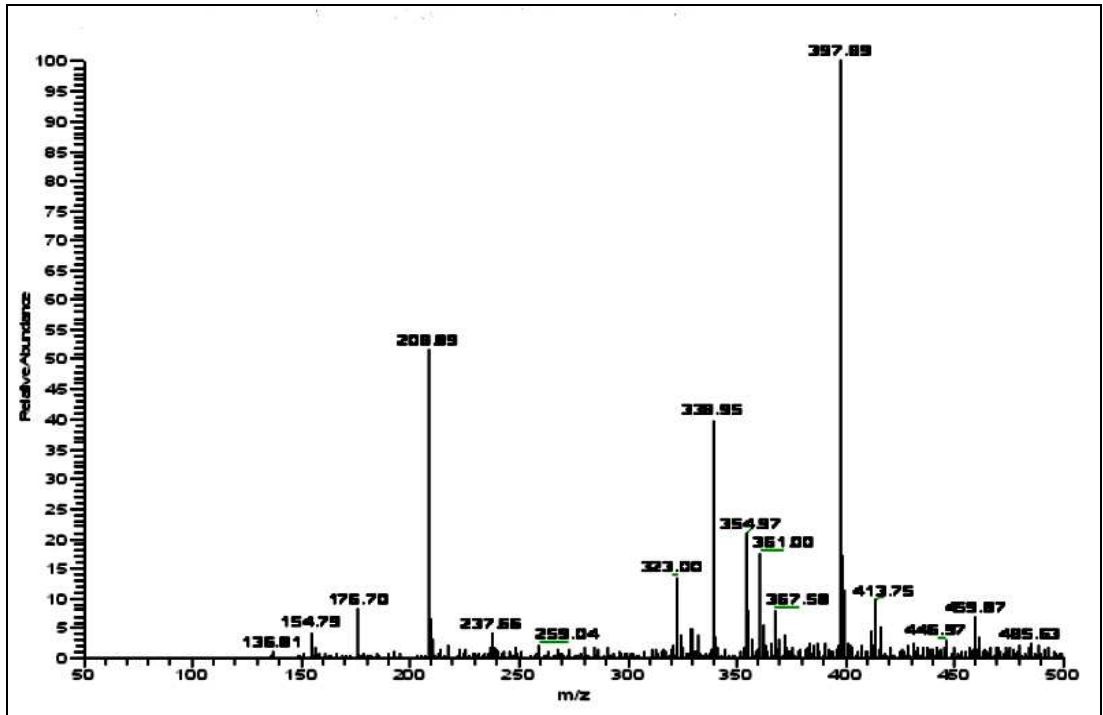
(3.17)

**20** Bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 2874, 2935, 2961 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağına ait karakteristik gerilme bantı  $1602 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=O) bağına ait şiddetli, karakteristik bant  $1733 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1293, 1537 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.90).



Şekil 3. 90: **20** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

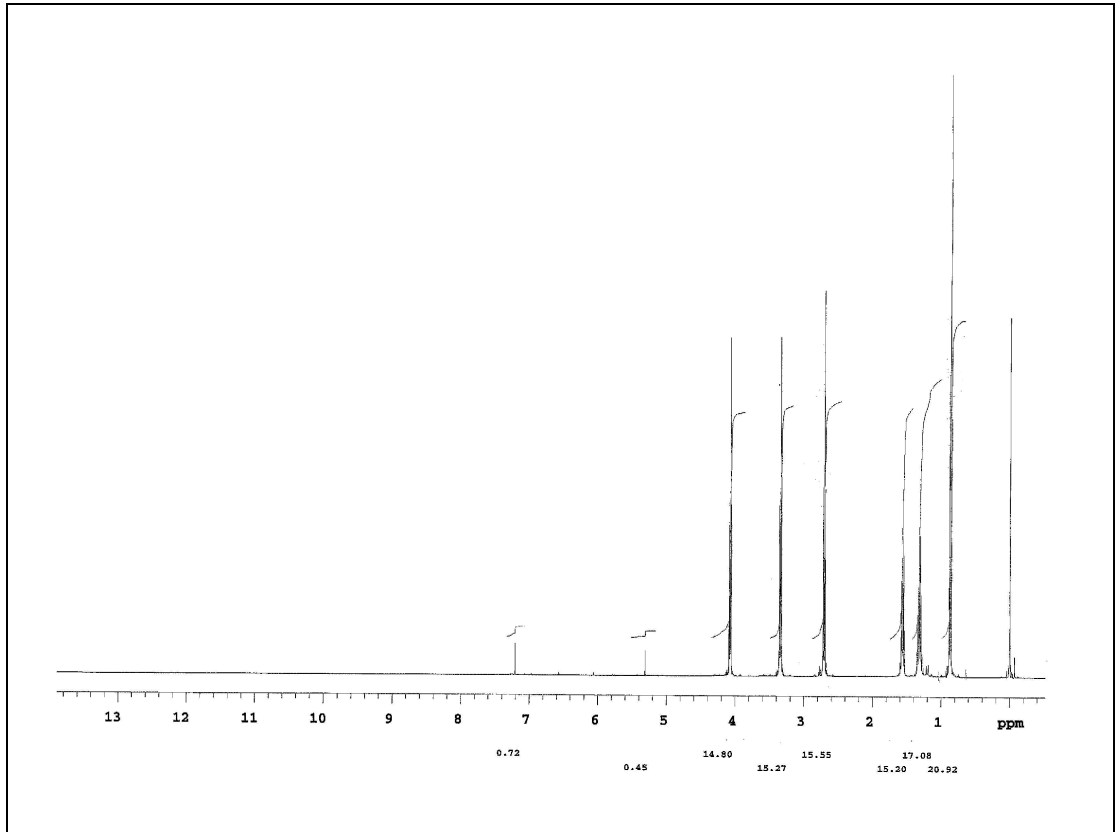
**20** bileşiğinin ( $C_{11}H_{13}Cl_4NO_4S$ , M: 397.10 g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 397.89 [M+H]^+$  olarak bulundu. (Şekil 3.91)



Şekil 3. 91: **20** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

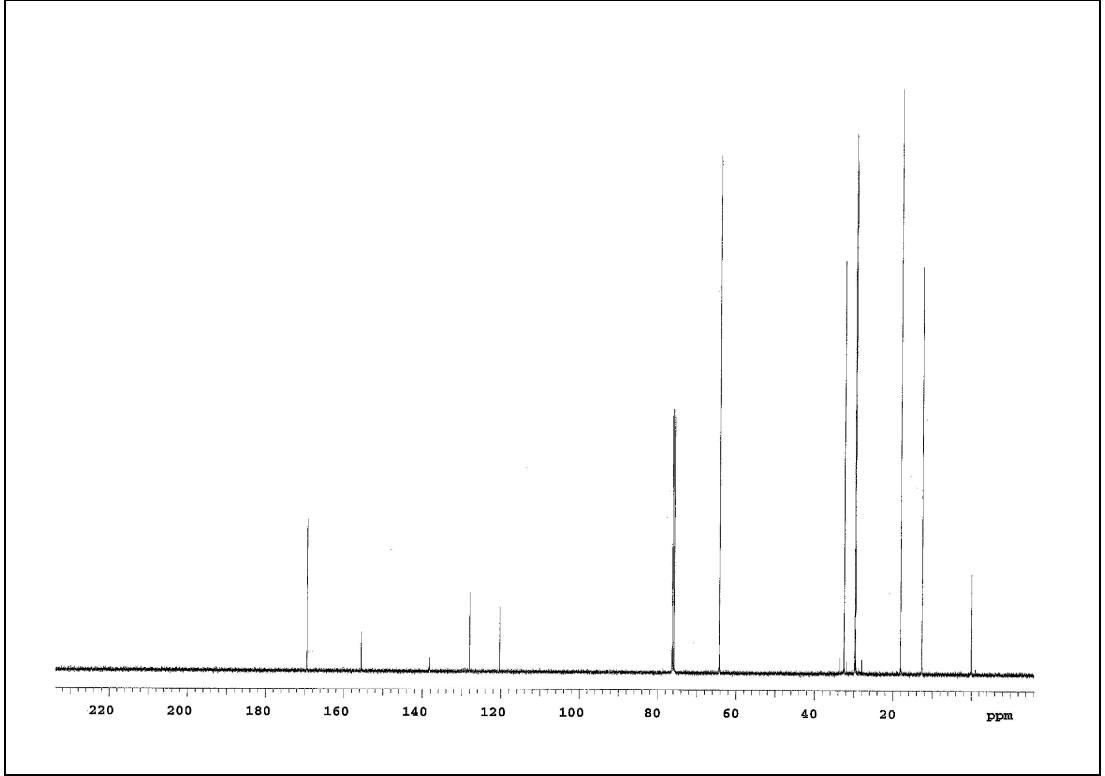


**20** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; zincirdeki  $-\text{CH}_3$  protonlarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 0.85-0.88$  ppm'de görülürken,  $-\text{CH}_2$  protonlarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 1.28-1.35$ ,  $1.53-1.59$ ,  $2.69-2.72$ ,  $4.06-4.08$  ppm'de gözlenirken  $-\text{SCH}_2$  protonlarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 3.33-3.35$  ppm'de görülmüştür (Şekil 3.92).



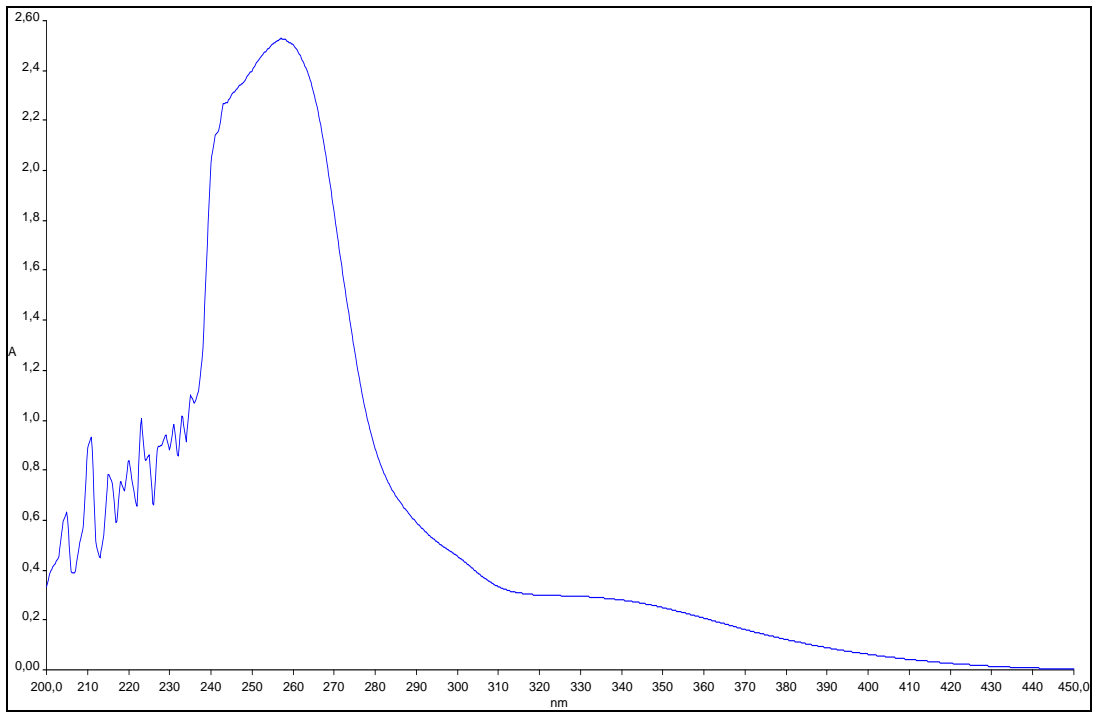
Şekil 3. 92: **20** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**20** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; butadien zincirindeki karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 120.27$ ,  $127.92$ ,  $138.18$ ,  $155.55$  ppm'de gözlenmiş, düz zincirdeki  $-\text{CH}_3$  grubuna ait kimyasal kayma değeri  $\delta = 12.64$  ppm'de, zincirdeki  $-\text{CH}_2$  gruplarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 18.09$ ,  $29.55$ ,  $29.73$ ,  $32.43$ ,  $64.20$  ppm'de ve karbonil grubuna ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri  $\delta = 169.46$  ppm'de görülmüştür (Şekil 3.93).



Şekil 3. 93: **20** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**20** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 240.88 (4.5), 343.99 (4.5) nm olarak bulundu. (Şekil 3.94)

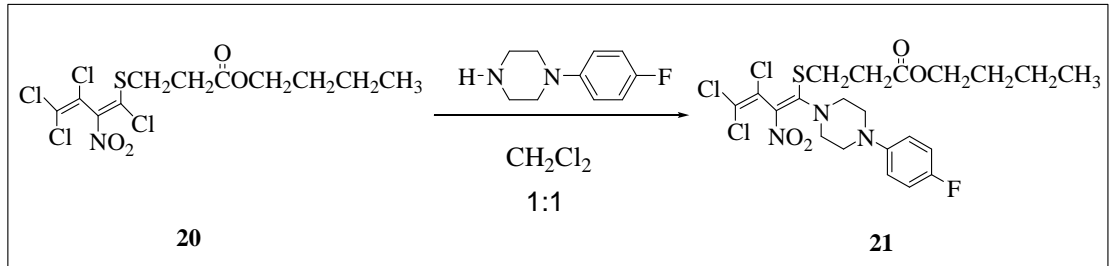


Şekil 3. 94: **20** bileşiğinin UV Spektrumu

**20** bileşğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşğın yapısını doğrulamaktadır.

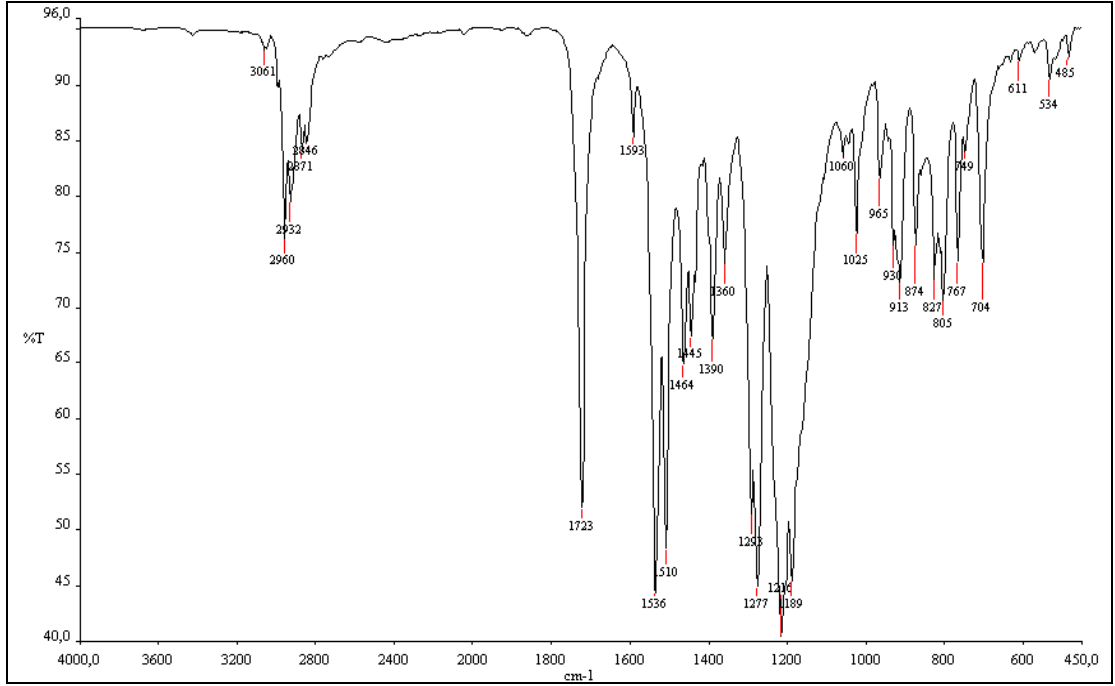
### 3.1.17. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien ile 1-(4-Florfenil)piperazin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(3-tiyometil-3-propiyonil)-1,3-butadien (**20**) ile 1-(4-florfenil)piperazinin diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-sübstitüe butadien (**21**) bileşği elde edildi.



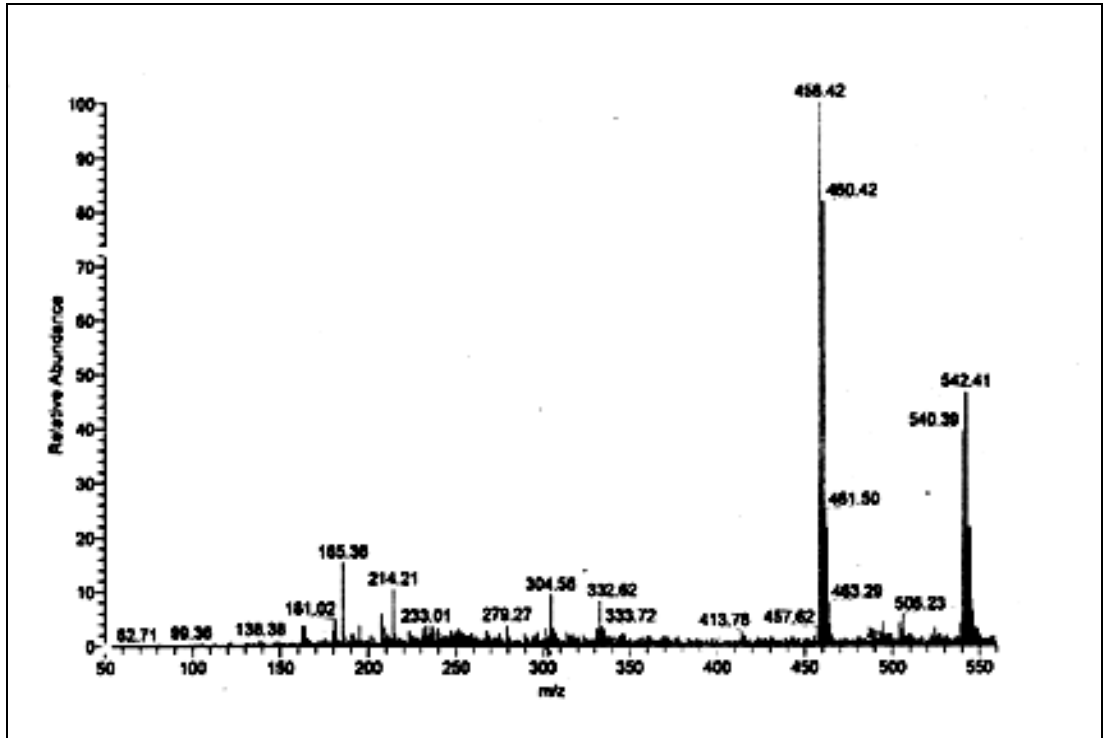
(3.18)

**21** bileşğinin IR(KBr) spektrumunda, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3061 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2871, 2932, 2960 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağına ait karakteristik gerilme bantı  $1593 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=O) bağına ait karakteristik, keskin bant  $1723 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $1277, 1536 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.95).



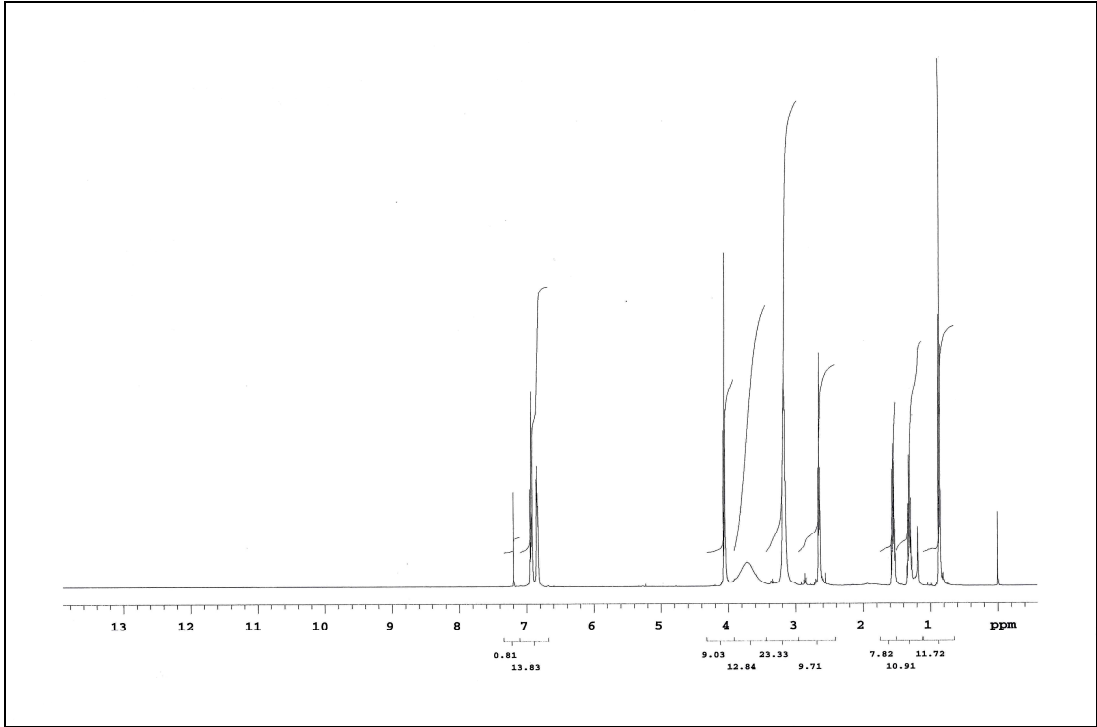
Şekil 3. 95: **21** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

**21** Bileşiğinin ( $C_{21}H_{25}Cl_3FN_3O_4S$ ,  $M= 540.86$  g/mol) kütle spektrumunda moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 542.41$   $[M+H]^+$  olarak bulundu. (Şekil 3.96)



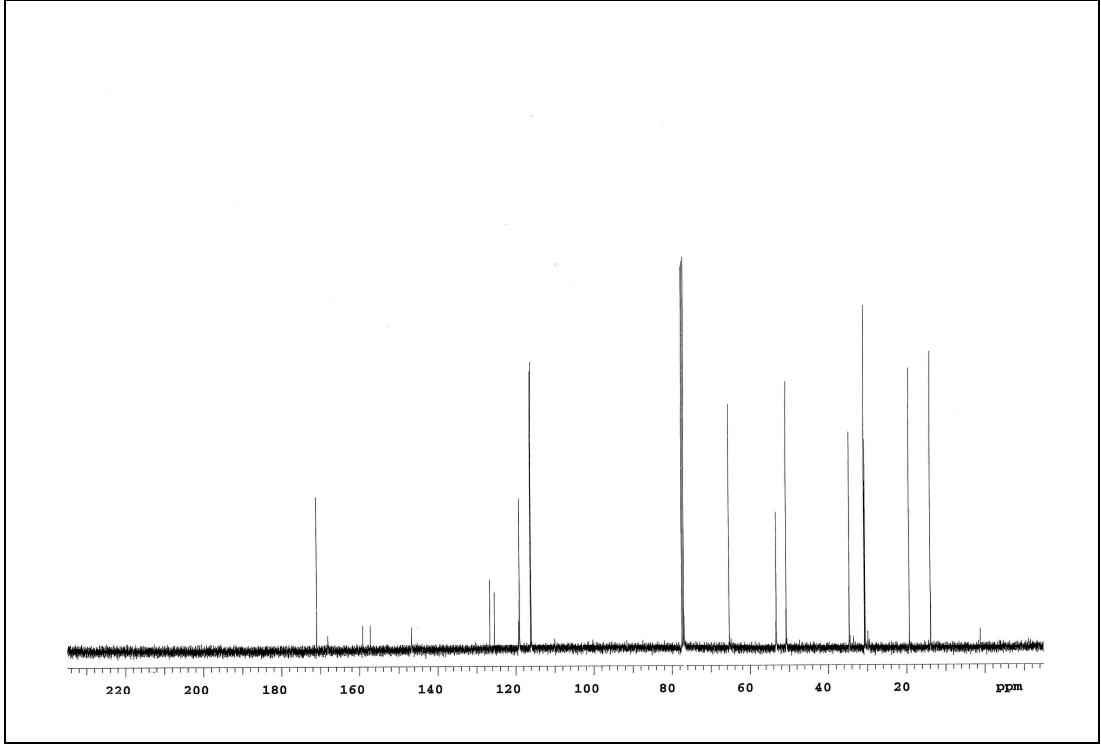
Şekil 3. 96: **21** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

**21** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halka protonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.82\text{-}6.94$  ppm'de multipler olarak gözlenmiştir. Düz zincirdeki protonların kimyasal kayma değerleri;  $-\text{CH}_3$  protonları  $\delta = 0.85\text{-}0.87$  ppm'de singlet ve  $-\text{CH}_2$  protonları  $\delta = 1.27\text{-}1.34$ ,  $1.52\text{-}1.57$ ,  $2.63\text{-}2.66$ ,  $4.04\text{-}4.06$  ppm'de multipler olarak ve  $-\text{SCH}_2$  protonlarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 3.14\text{-}3.17$  ppm'de, piperazin halkasına ait protonların kimyasal kayma değerleri de  $\delta = 3.34\text{-}3.90$  ppm'de geniş yayvan pik şeklinde gözlenmiştir (Şekil 3.97).



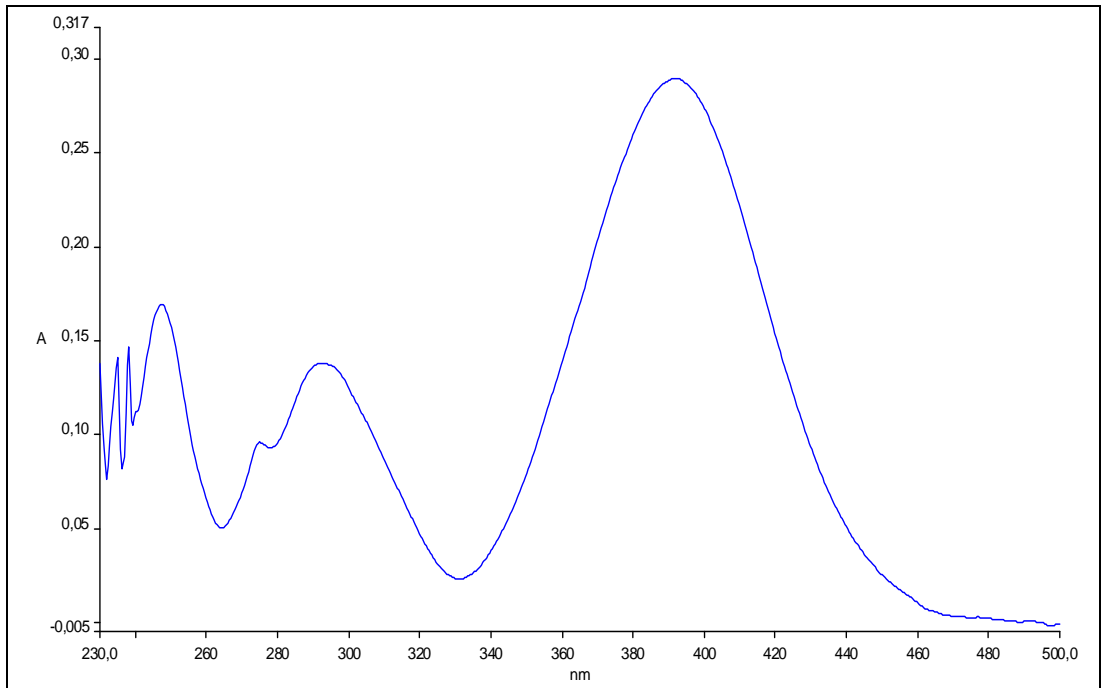
Şekil 3. 97: **21** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**21** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; butadien zincirindeki karbon atomlarının, aromatik halkadaki  $-\text{CH}$  grubu karbonlarının ve quaterner karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 116.07$ ,  $116.25$ ,  $119.05$ ,  $119.11$ ,  $125.48$ ,  $126.63$ ,  $146.69$ ,  $157.33$ ,  $159.25$ ,  $168.20$  ppm'de ve piperazin halkasına ait karbonların kimyasal kayma değerleri de  $\delta = 50.74$ ,  $65.39$  ppm'de görüldüğü tespit edilmiştir. Düz zincirdeki  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonların kimyasal kayma değeri  $\delta = 19.31$  ppm'de, zincirdeki  $-\text{CH}_2$  gruplarına ait karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 30.59$ ,  $30.79$ ,  $34.64$ ,  $53.32$  ppm'de ve karbonil grubuna ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri  $\delta = 171.07$  ppm'de görülmüştür (Şekil 3.98).



Şekil 3. 98: **21** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**21** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 246.55 (1.7), 274.71 (1.7), 292.39 (1.6), 391.55 (1.9) nm olarak bulundu. (Şekil 3.99)

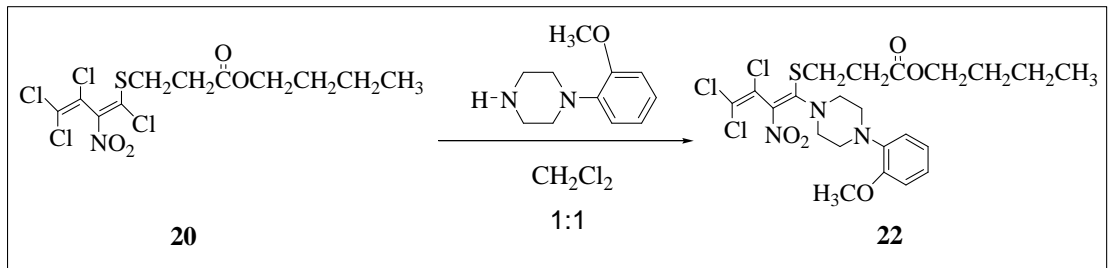


Şekil 3. 99: **21** bileşiğinin UV Spektrumu

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

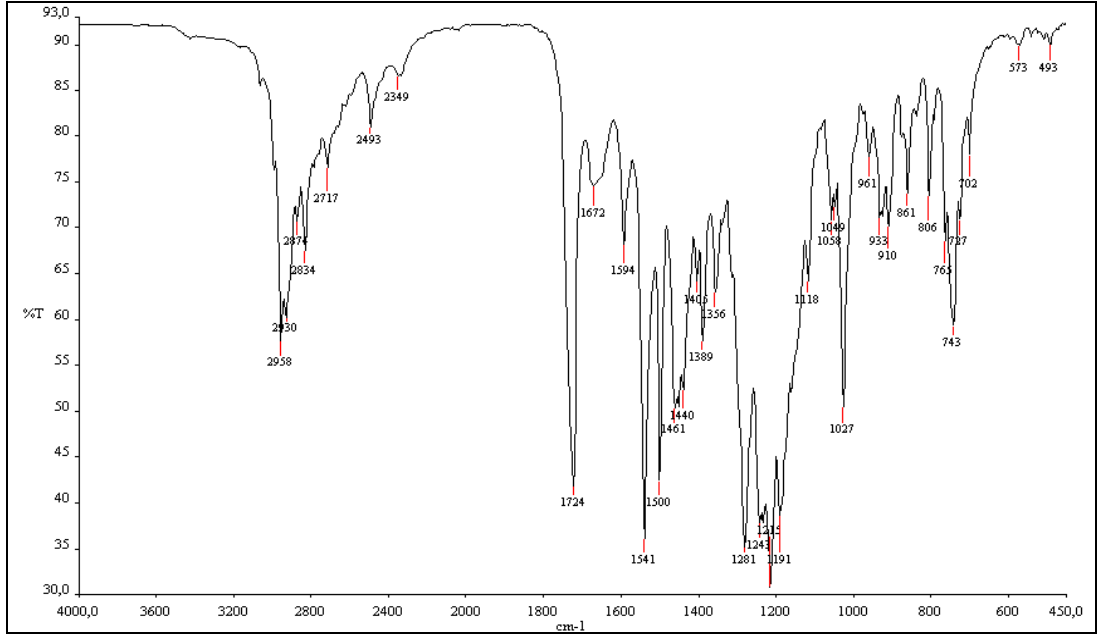
### 3.1.18. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien ile 1-(2-Metoksifenil)piperazin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(3-tiyometil-3-propiyonil)-1,3-butadien (**20**) ile 1-(2-metoksifenil)piperazinin diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-sübstitüe butadien (**22**) bileşiği elde edildi.



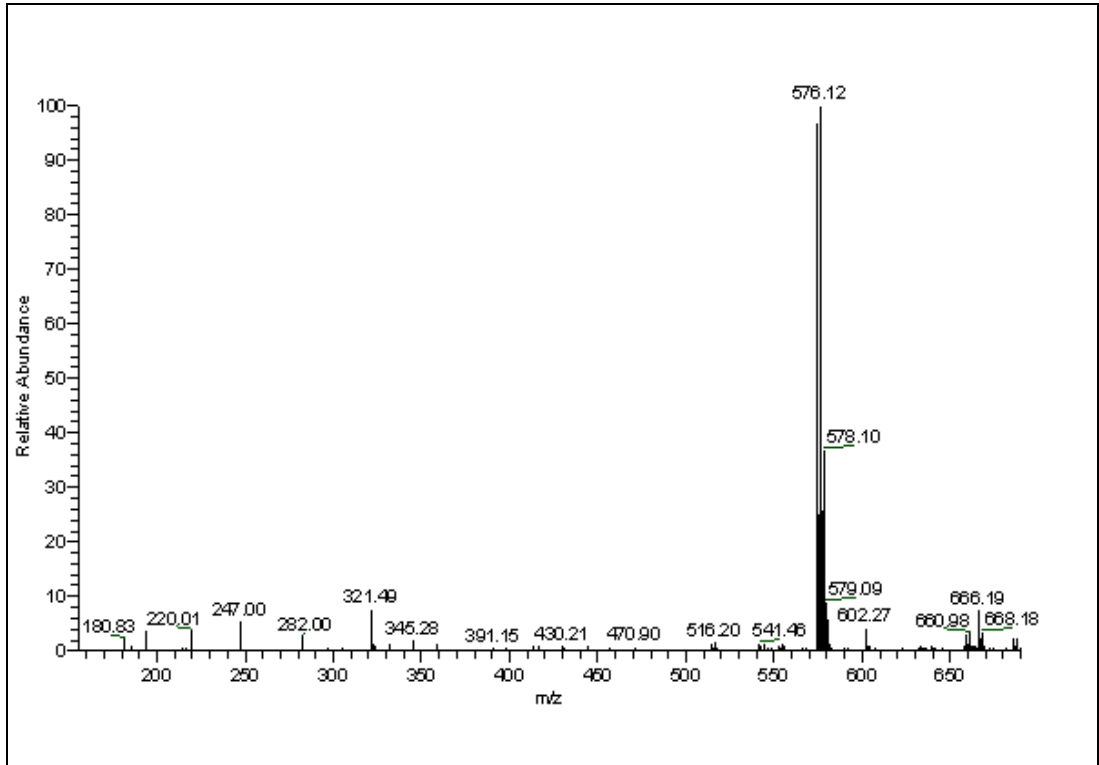
(3.19)

**22** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 2717, 2874, 2834 \text{ cm}^{-1}$  de, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2958, 2930 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağına ait karakteristik gerilme bantı  $1672 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=O) bağına ait karakteristik, keskin bant  $1724 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetric gerilme bantları  $1281, 1541 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.100).



Şekil 3. 100: **22** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

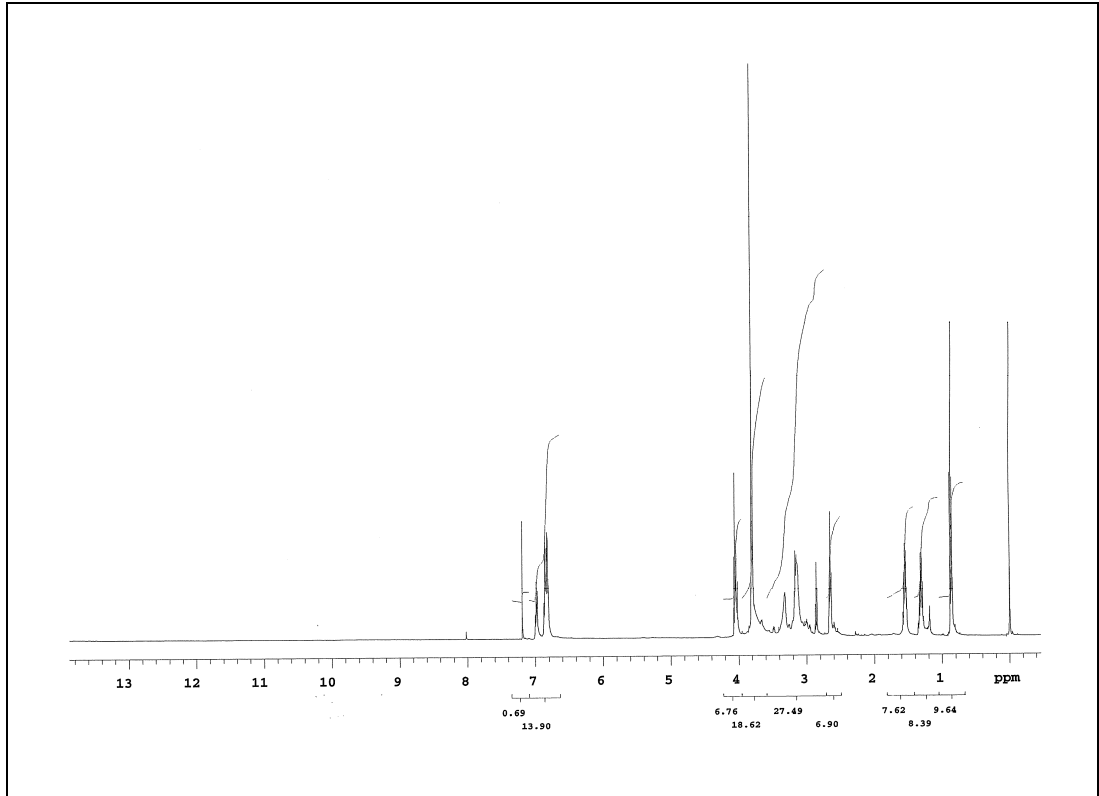
**22** Bileşiğinin ( $C_{22}H_{28}Cl_3N_3O_5S$ ,  $M = 552.90$  g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 576.12$   $[M+Na]^+$  olarak bulundu. (Şekil 3.101)



Şekil 3. 101: **22** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu



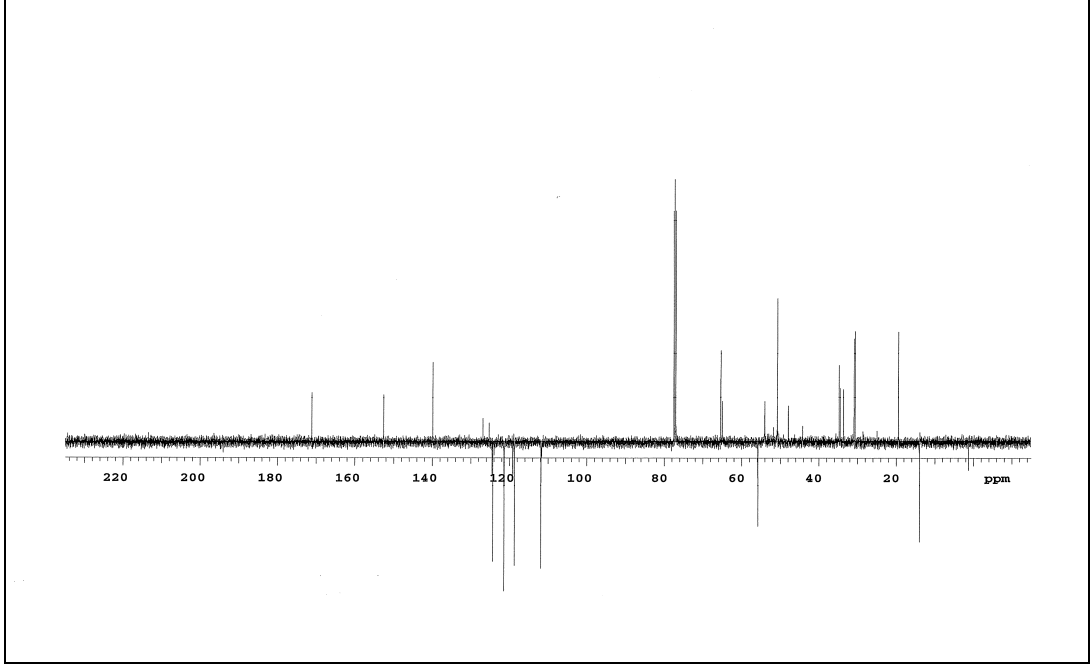
**22** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halka protonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.8 - 7.0$  ppm'de gözlenmiştir. Düz zincirdeki protonların kimyasal kayma değerleri;  $-\text{CH}_3$  protonları  $\delta = 0.85-0.88$  ppm'de ve  $-\text{CH}_2$  protonları  $\delta = 1.27-1.35, 1.52-1.58, 2.63-2.67, 4.02-4.07$  ppm'de ve  $-\text{SCH}_2$  protonları  $\delta = 2.84-2.87$  ppm'de, piperazin halkasına ait protonların kimyasal kayma değerleri de  $\delta = 2.95-3.32$  ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkaya bağlı  $-\text{OCH}_3$  grubu protonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 3.8$  ppm'de gözlendiği tespit edilmiştir (Şekil 3.102).



Şekil 3. 102: **22** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

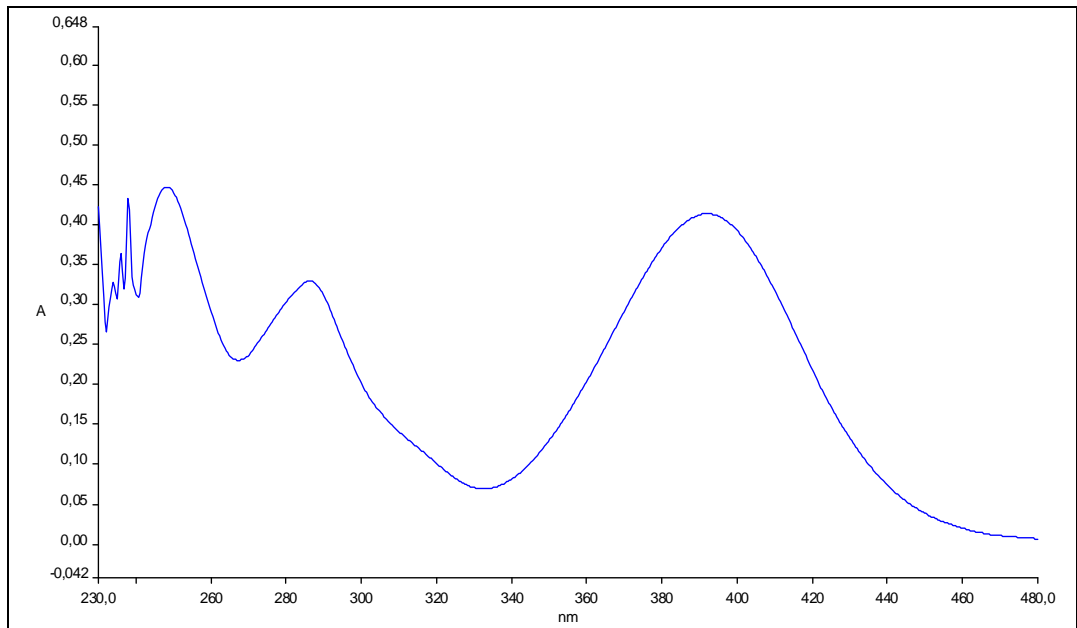
**22** bileşiğinin APT-NMR( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; butadien zincirindeki karbon atomları ve quaterner karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 124.48, 125.21, 126.81, 139.82, 152.52, 171.09$  ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkadaki  $-\text{CH}$  karbonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 111.84, 118.71, 121.33, 124.29$  ppm'de ve  $-\text{OCH}_3$  karbonlarının kimyasal kayma değeri  $\delta = 55.73$  ppm'de gözlenirken, piperazin halkasına ait karbonların kimyasal kayma değerlerinin  $\delta = 64.91, 65.36$  ppm'de görüldüğü tespit edilmiştir. Düz zincirdeki  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonların kimyasal kayma değeri  $\delta = 13.88$  ppm'de, zincirdeki  $-\text{CH}_2$  gruplarına ait

karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 50.68, 30.57, 33.53, 34.40, 34.69$  ppm'de ve karbonil grubuna ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri  $\delta = 171.09$  ppm'de görülmüştür (Şekil 3.103).



Şekil 3. 103: **22** bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

**22** Bileşiğinin UV-vis(CHCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\lambda$  (log $\epsilon$ ) = 248.16 (2.3), 287.15 (2.2), 391.62 (2.3) nm olarak bulundu. (Şekil 3.104)

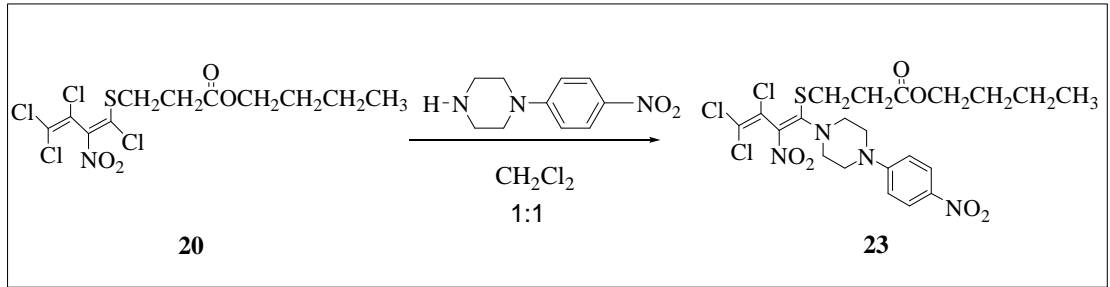


Şekil 3. 104: **22** bileşiğinin UV Spektrumu

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

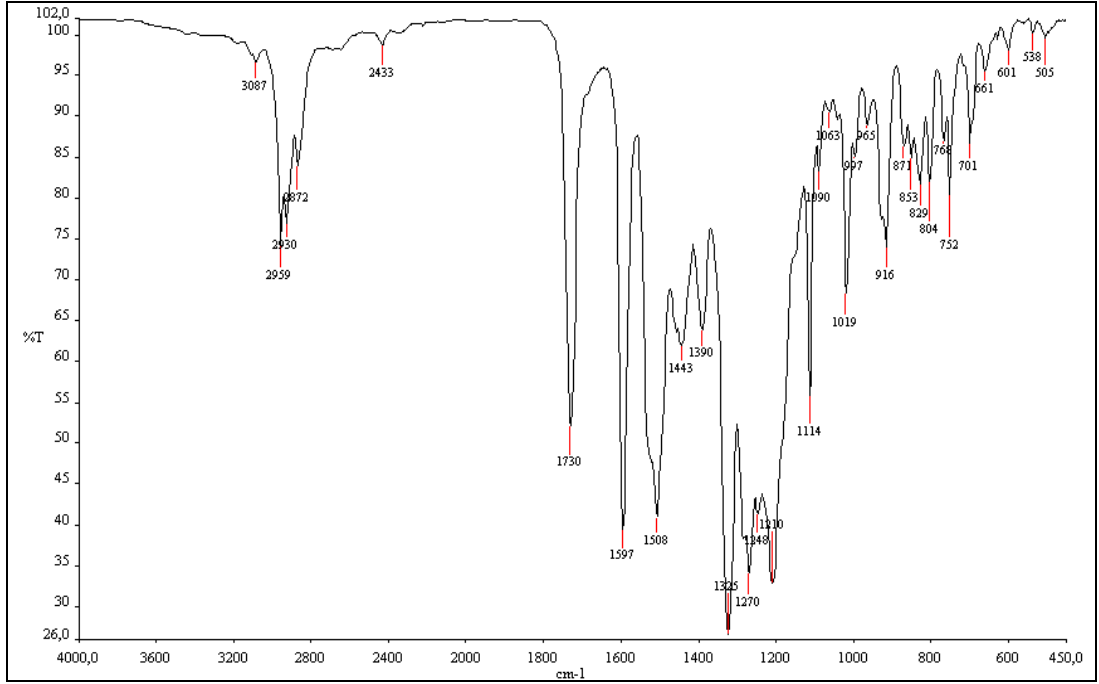
### 3.1.19. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien ile 1-(4-Nitrofenil)piperazin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(3-tiyometil-3-propiyonil)-1,3-butadien (**20**) ile 1-(4-nitrofenil)piperazinin diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe butadien (**23**) bileşiği elde edildi.



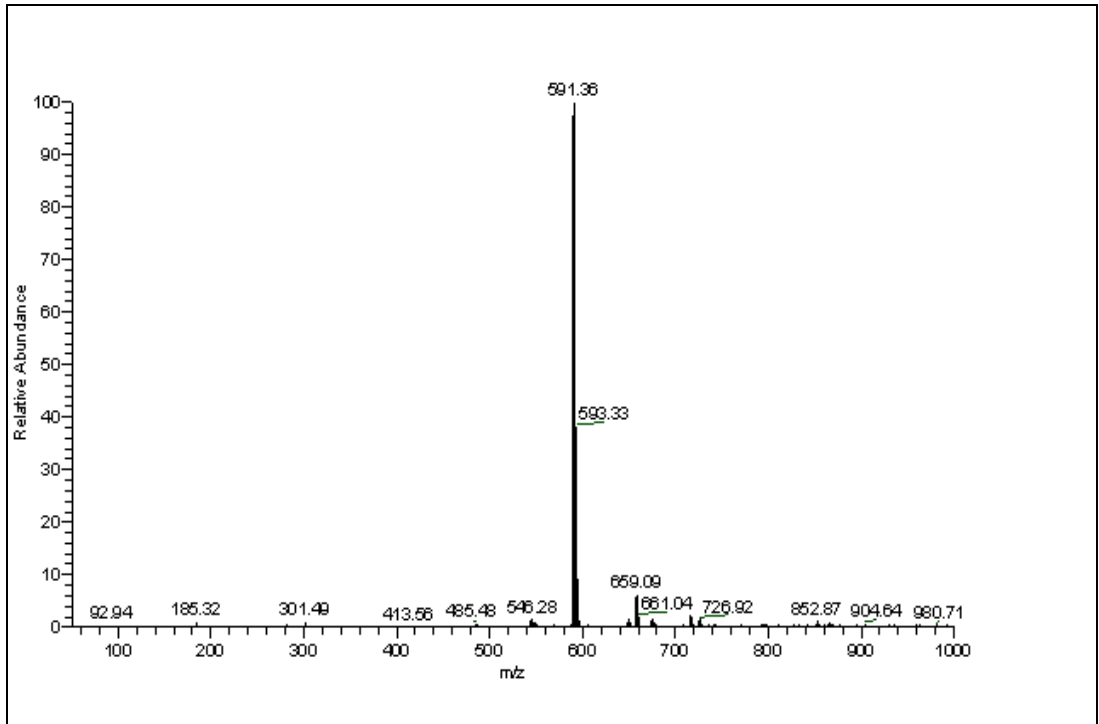
(3.20)

**23** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 2872, 2930, 2959 \text{ cm}^{-1}$  de, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $3087 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=O) bağına ait karakteristik, keskin bant  $1730 \text{ cm}^{-1}$  de, aromatik halkaya bağlı  $\text{NO}_2$  grubuna ait gerilme bandı  $1597 \text{ cm}^{-1}$  de, (C- $\text{NO}_2$ ) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $1325, 1508 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.105).



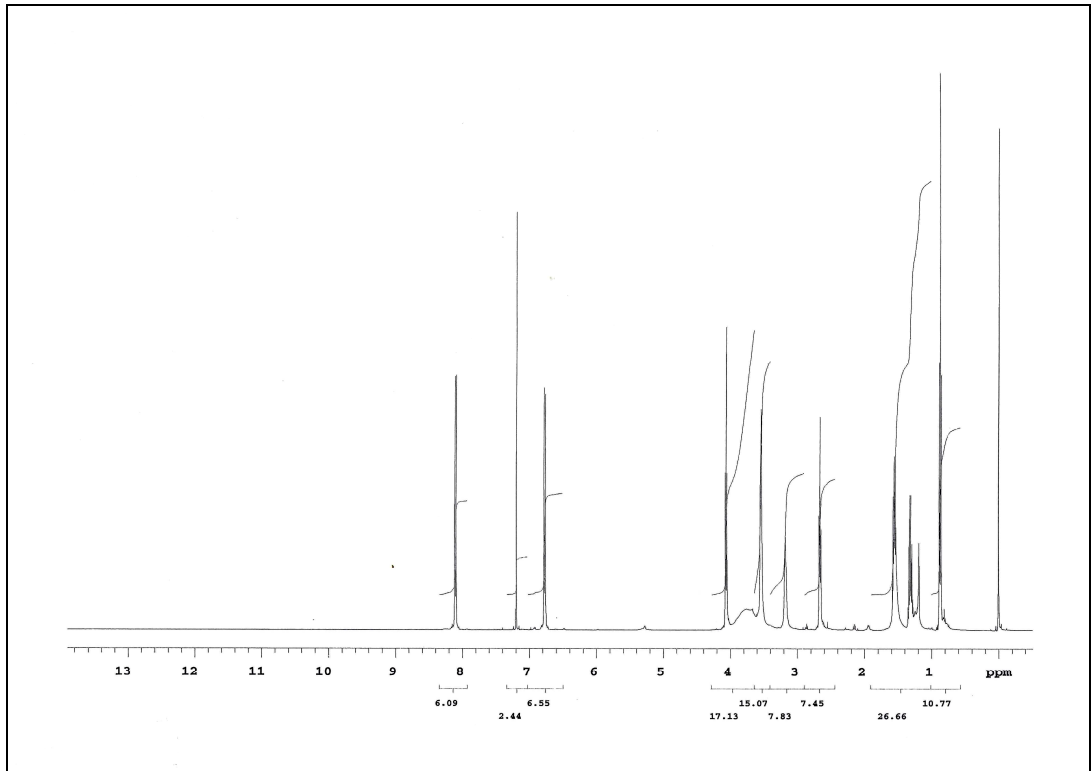
Şekil 3. 105: **23** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

**23** Bileşiğinin ( $C_{21}H_{25}Cl_3N_4O_6S$ ,  $M = 567.87$  g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 591.36$   $[M+Na]^+$  olarak bulundu. (Şekil 3.106)



Şekil 3. 106: **23** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

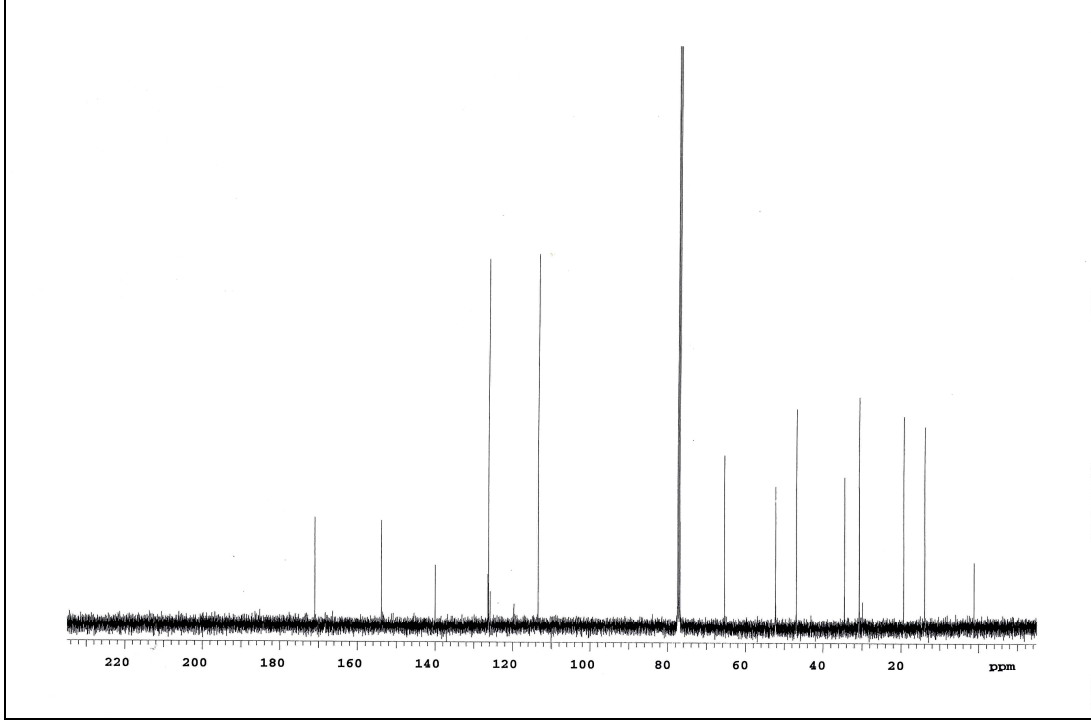
**23** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halka protonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.66 - 6.77$  ppm'de dublet ve  $\delta = 8.09 - 8.11$  ppm'de dublet olarak gözlenmiştir. Düz zincirdeki protonların kimyasal kayma değerleri;  $-\text{CH}_3$  protonları  $\delta = 0.85-0.88$  ppm'de singlet,  $-\text{CH}_2$  protonları  $\delta = 1.18 - 1.35$ ,  $1.52 - 1.58$ ,  $3.15 - 3.17$  ppm'de ve  $-\text{SCH}_2$  protonları  $\delta = 2.64 - 2.67$  ppm'de multipler olarak görülürken, piperazin halkasına ait protonların kimyasal kayma değerleri de  $\delta = 3.53 - 4.07$  ppm'de geniş yayvan pik şeklinde gözlenmiştir (Şekil 3.107).



Şekil 3. 107: **23** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

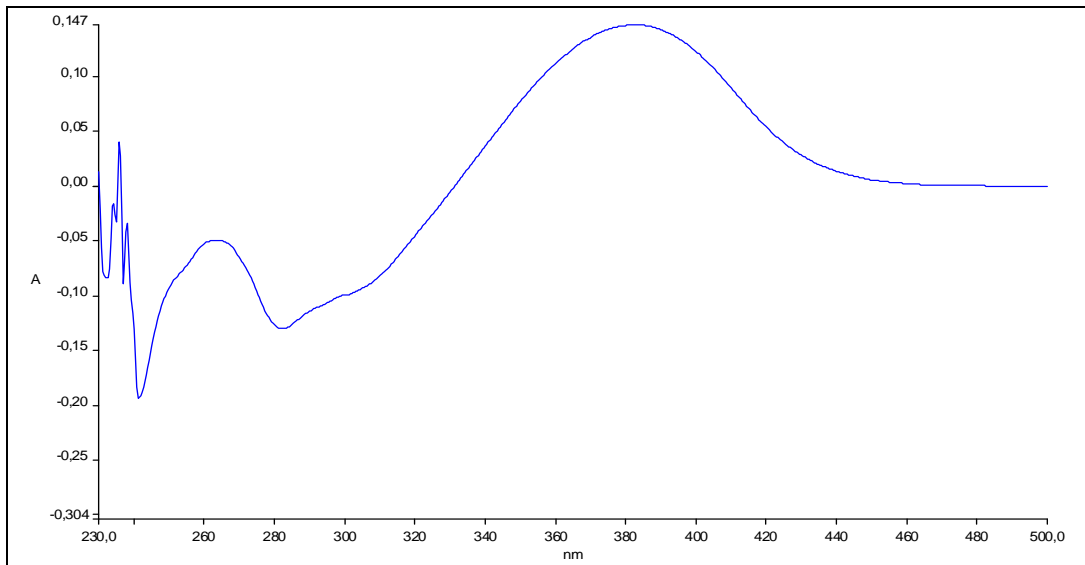
**23** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; butadien zincirindeki karbon atomlarının, aromatik halkadaki  $-\text{CH}$  grubu karbonlarının ve quaterner karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 113.44$ ,  $125.81$ ,  $126.21$ ,  $126.38$ ,  $140.02$ ,  $153.89$  ppm'de ve piperazin halkasına ait karbonların kimyasal kayma değerleri de  $\delta = 52.27$ ,  $65.46$  ppm'de görüldüğü tespit edilmiştir. Düz zincirdeki  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonların kimyasal kayma değeri  $\delta = 19.31$  ppm'de, zincirdeki  $-\text{CH}_2$  gruplarına ait karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 29.91$ ,  $30.74$ ,  $30.79$ ,  $34.57$ ,  $46.94$  ppm'de ve

karbonil grubuna ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri  $\delta = 171.07$  ppm'de görülmüştür. (Şekil 3.108)



Şekil 3. 108: **23** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**23** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 263.58 (2), 382.95 (1.8) nm olarak bulundu. (Şekil 3.109)

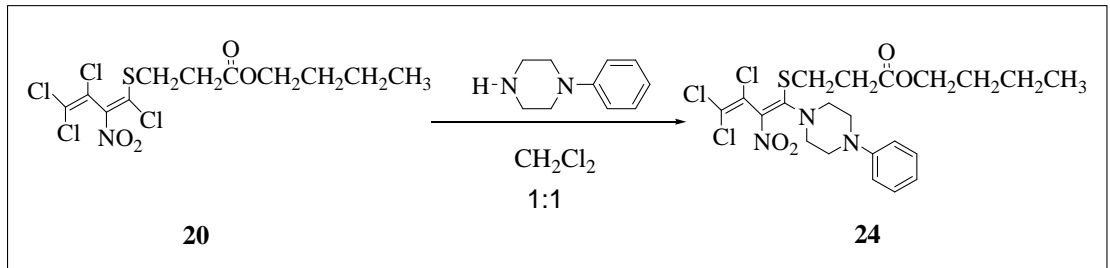


Şekil 3. 109: **23** bileşiğinin UV Spektrumu ( $\text{CHCl}_3$ )

**23** bileşiminin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

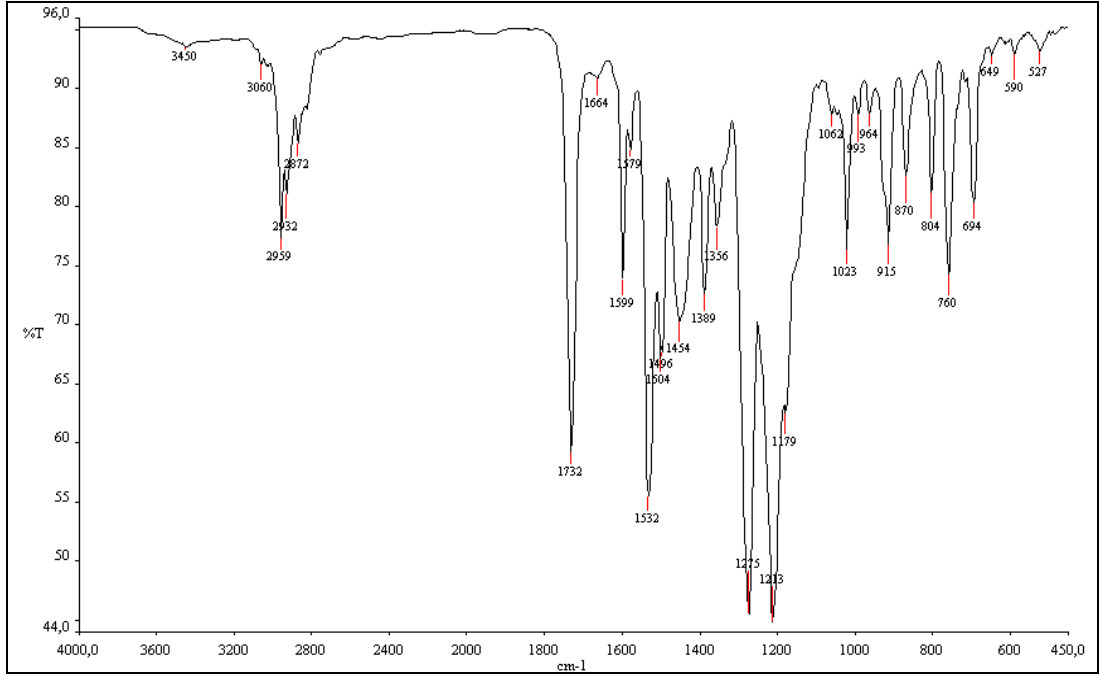
### 3.1.20. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien ile N-fenilpiperazin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(3-tiyometil-3-propiyonil)-1,3-butadien (**20**) ile N-fenilpiperazinin diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe butadien (**24**) bileşiği elde edildi.



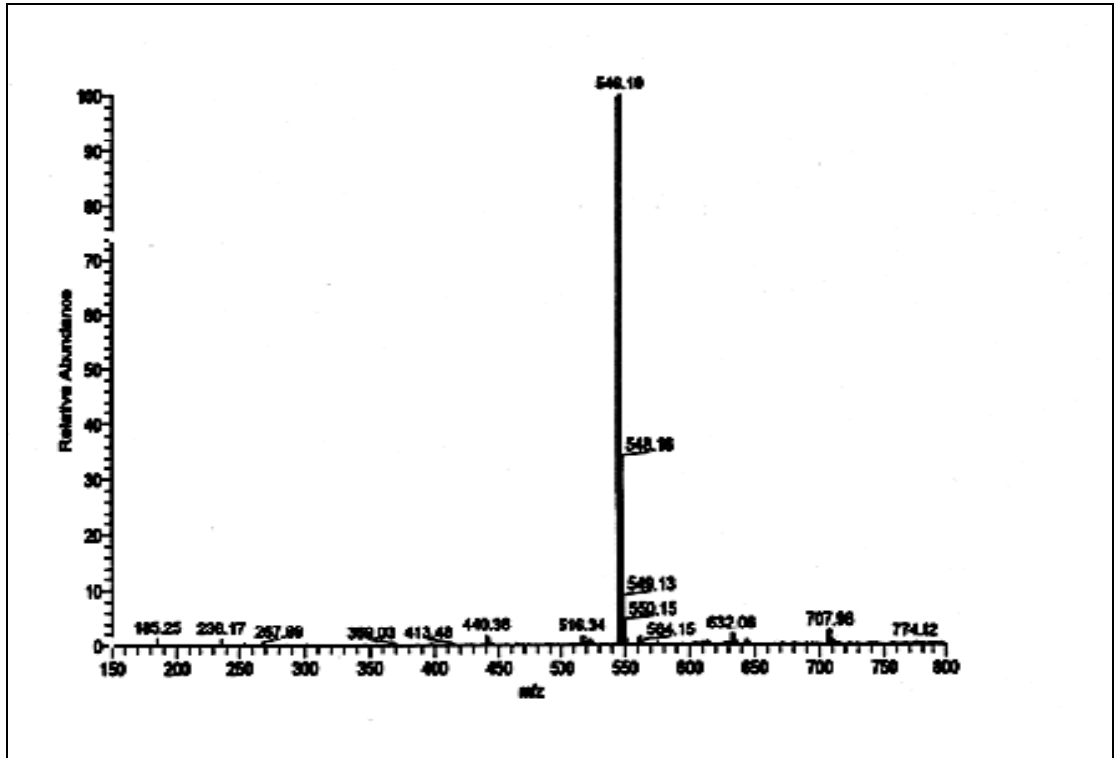
(3.21)

**24** bileşiminin IR(KBr) spektrumunda, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 2872, 2932, 2959 \text{ cm}^{-1}$  de, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $3060 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağına ait gerilme bantları  $1579, 1599 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=O) bağına ait karakteristik, keskin bant  $1732 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $1275, 1532 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.110).



Şekil 3. 110: **24** bileşiğinin IR Spektrumu

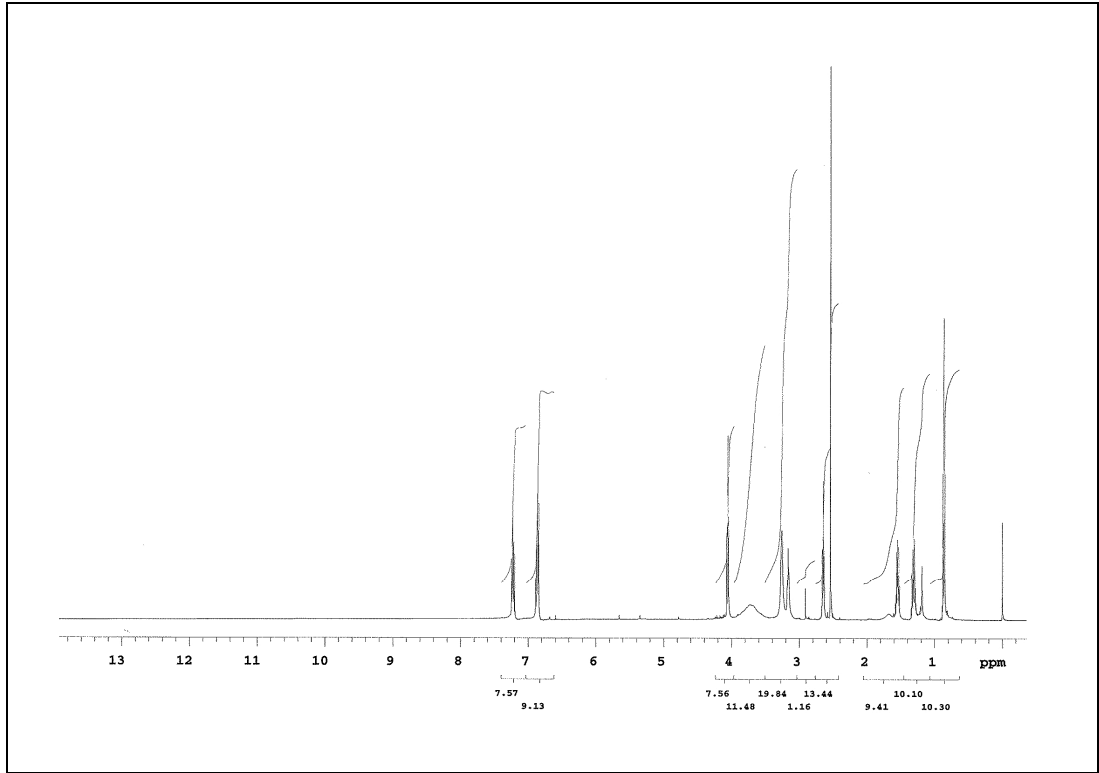
**24** Bileşiğinin ( $C_{21}H_{26}Cl_3N_3O_4S$ ,  $M = 522.88$  g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z$   $[M+Na]^+ = 546.19$  olarak bulundu (Şekil 3.111).



Şekil 3. 111: **24** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu



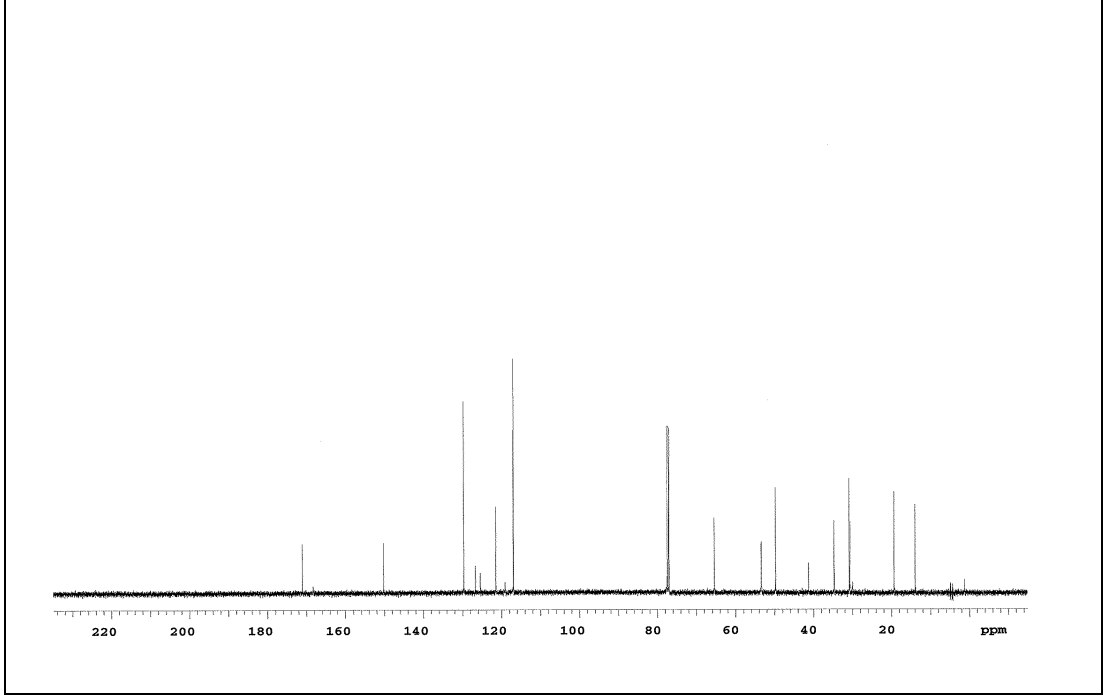
**24** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halka protonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.84\text{-}7.24$  ppm'de gözlenmiştir. Düz zincirdeki protonların kimyasal kayma değerleri;  $-\text{CH}_3$  protonları  $\delta = 0.85\text{-}0.87$  ppm'de,  $-\text{CH}_2$  protonları  $\delta = 1.27\text{-}1.34$ ,  $1.52\text{-}1.57$ ,  $2.63\text{-}2.66$ ,  $4.04\text{-}4.06$  ppm'de ve  $-\text{SCH}_2$  protonları  $\delta = 3.15\text{-}3.17$  ppm'de görülürken, piperazin halkasına ait protonların kimyasal kayma değerleri de  $\delta = 3.25\text{-}3.74$  ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.112).



Şekil 3. 112: **24** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

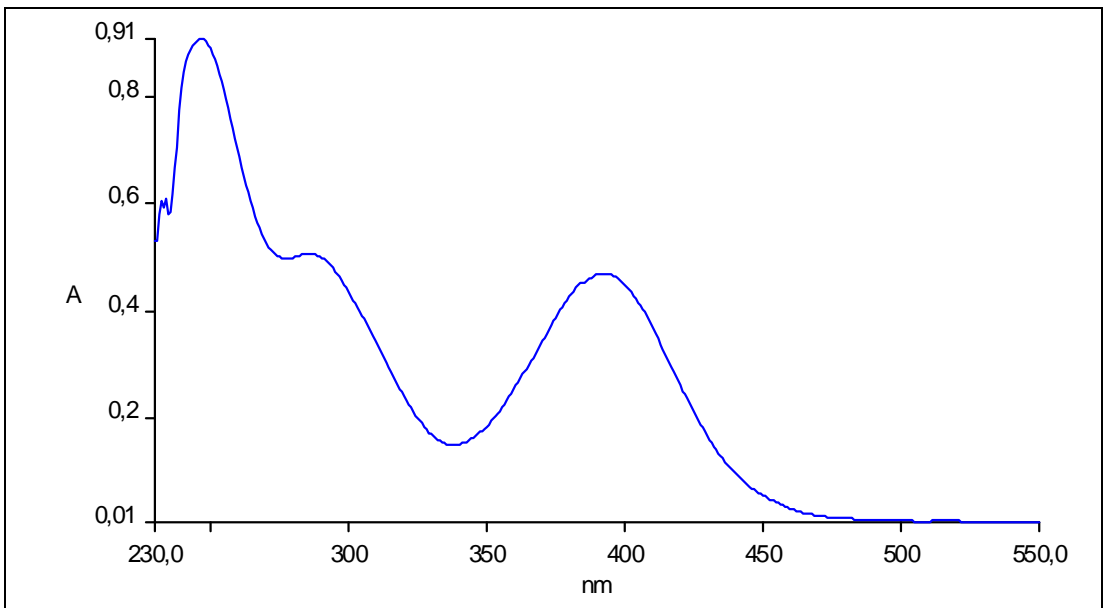
**24** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; butadien zincirindeki karbon atomlarının, aromatik halkadaki  $-\text{CH}$  grubu karbonlarının ve quaterner karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 116.92$ ,  $119.09$ ,  $121.41$ ,  $125.40$ ,  $126.68$ ,  $129.63$ ,  $150.18$ ,  $168.20$  ppm'de ve piperazin halkasına ait karbonların kimyasal kayma değerleri de  $\delta = 53.37$ ,  $65.39$  ppm'de görüldüğü tespit edilmiştir. Düz zincirdeki  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonların kimyasal kayma değeri  $\delta = 19.31$  ppm'de, zincirdeki  $-\text{CH}_2$  gruplarına ait karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 30.61$ ,  $30.79$ ,  $34.66$ ,  $41.21$ ,

49.67 ppm'de ve karbonil grubuna ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri  $\delta = 171.07$  ppm'de görülmüştür (Şekil 3.113).



Şekil 3. 113: **24** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**24** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 246.69 (2.6), 288.72 (2.3), 392.31 (2.3) nm olarak bulundu. (Şekil 3.114)

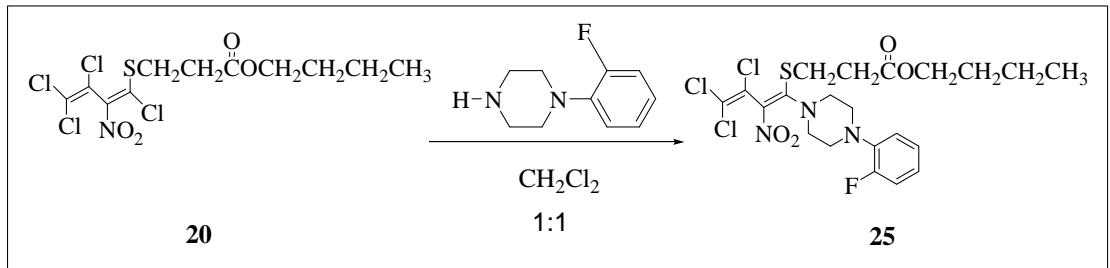


Şekil 3. 114: **24** bileşiğinin UV Spektrumu

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

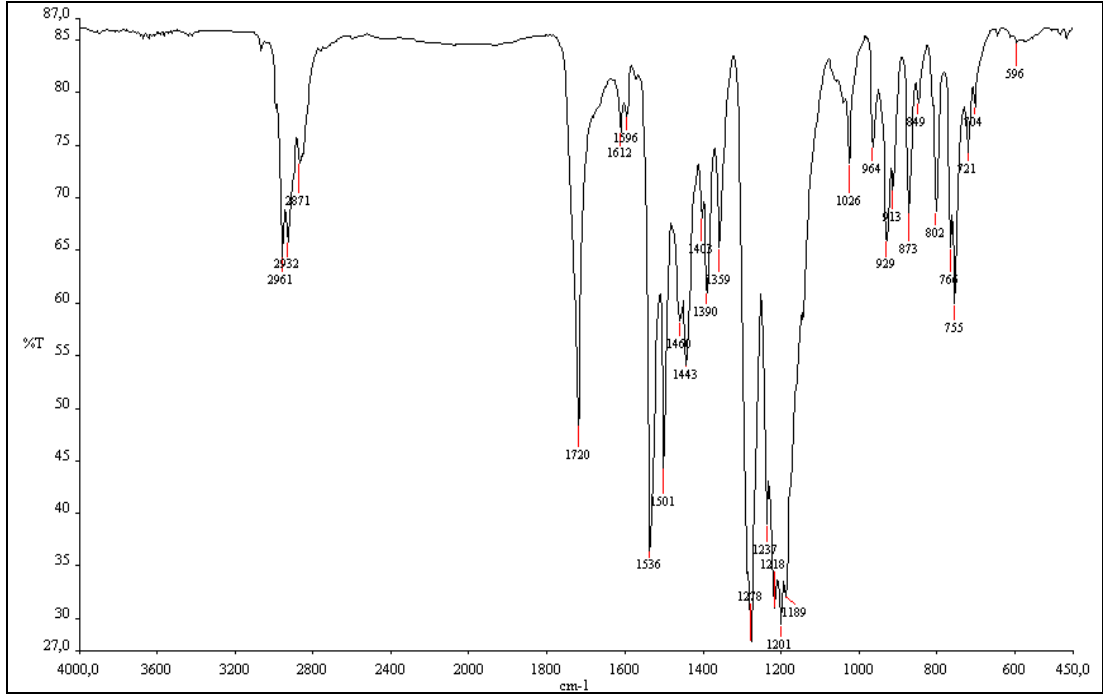
### 3.1.21. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien ile 1-(2-Florfenil)piperazin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(3-tiyometil-3-propiyonil)-1,3-butadien (**20**) ile 2-(Florfenil)piperazin'in diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe butadien (**25**) bileşiği elde edildi.



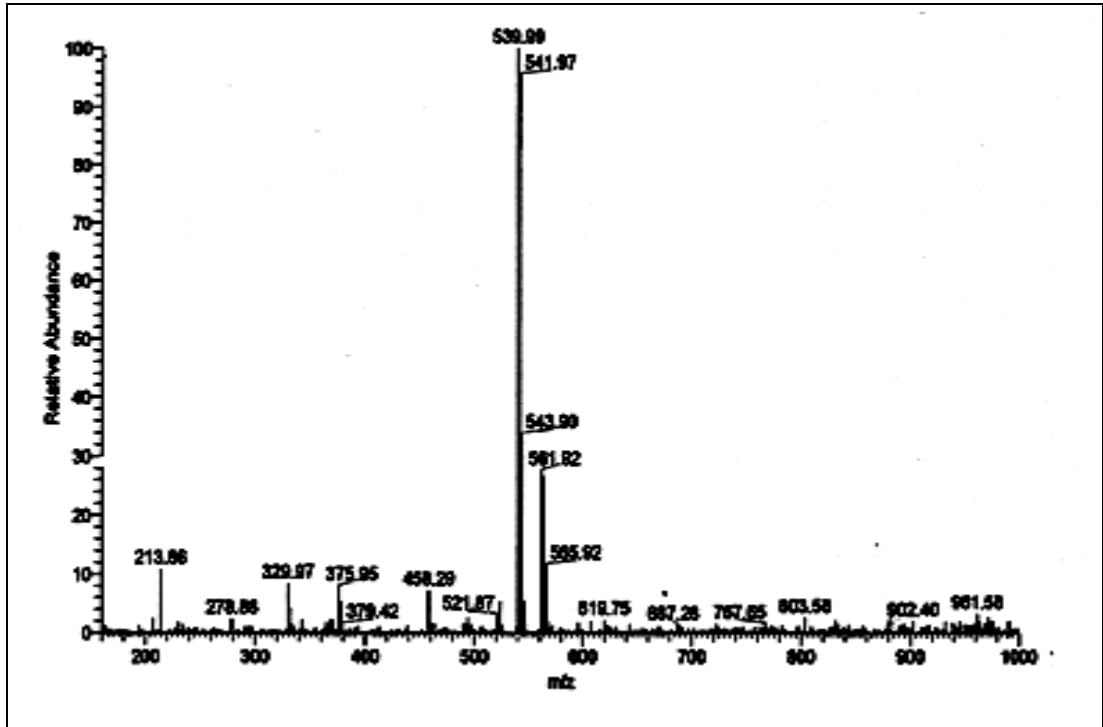
(3.22)

**25** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 2871, 2932, 2961 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=O) bağına ait karakteristik, keskin bant  $1720 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $1278, 1536 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.115).



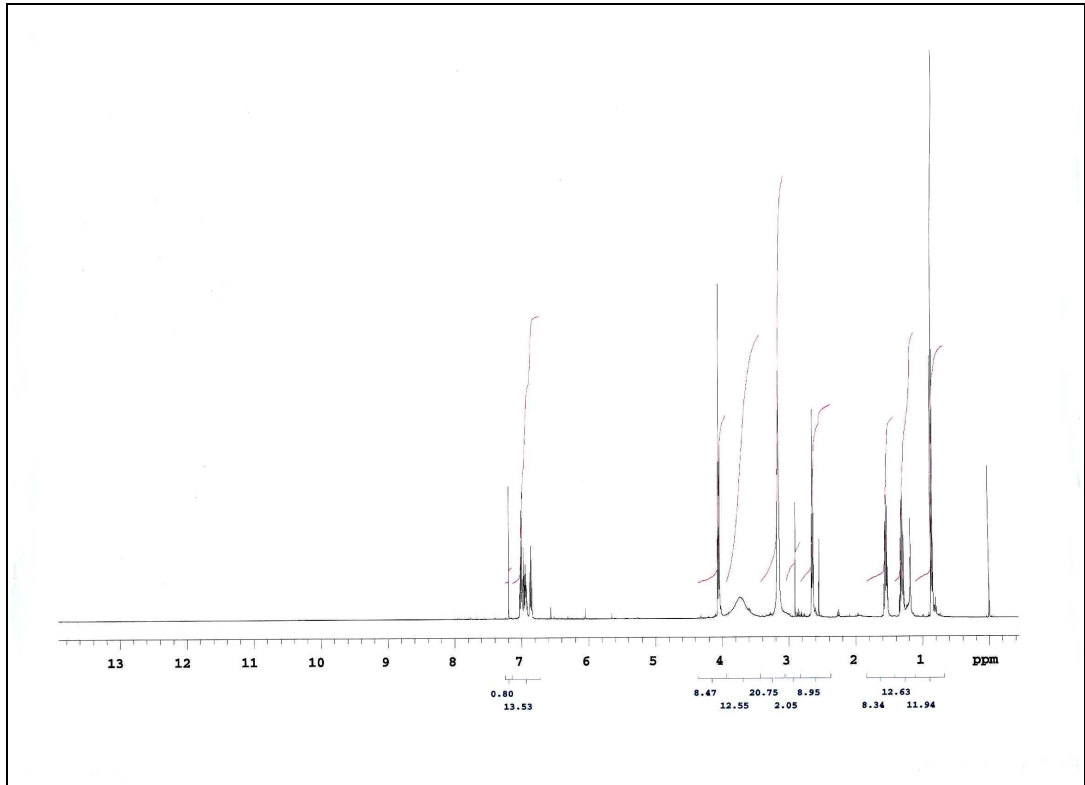
Şekil 3. 115: **25** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

**25** Bileşiğinin ( $C_{21}H_{25}Cl_3FN_3O_4S$ ,  $M = 540.86$  g/mol) kütle spektrumunda; protonlanmış moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 539.99$   $[M]^+$  olarak bulundu (Şekil 3.116).



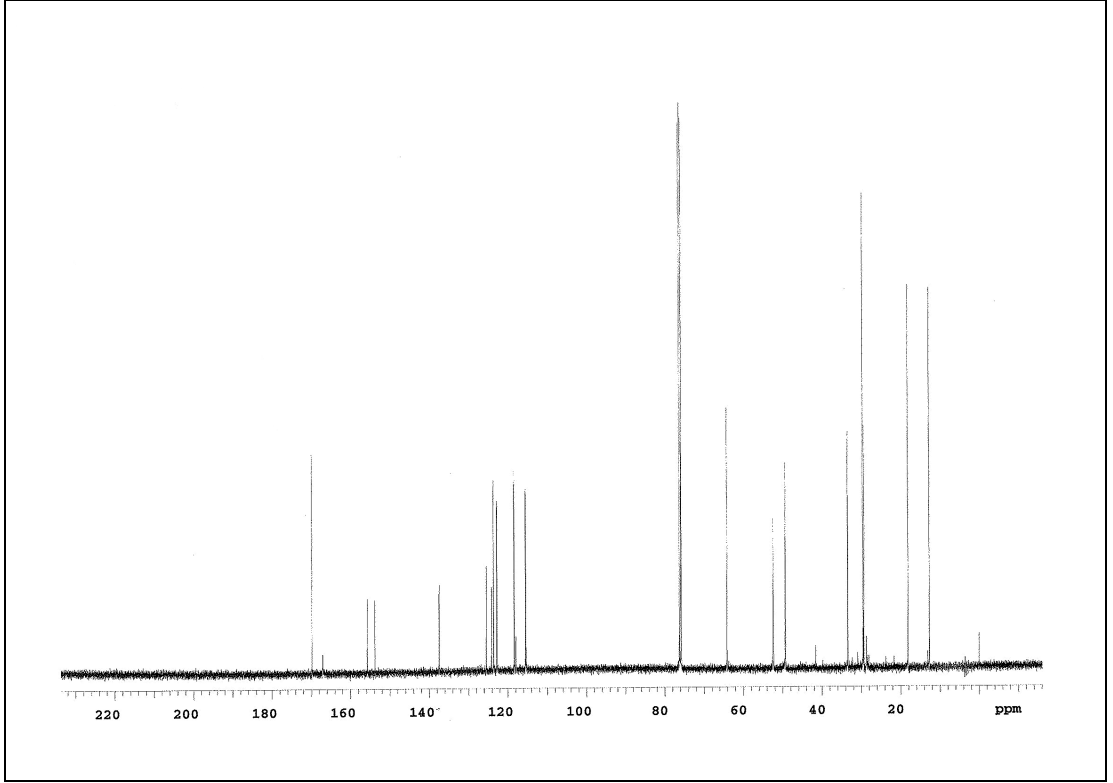
Şekil 3. 116: **25** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

**25** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halka protonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.84\text{-}7.02$  ppm'de gözlenmiştir. Düz zincirdeki protonların kimyasal kayma değerleri;  $-\text{CH}_3$  protonları  $\delta = 0.85\text{-}0.87$  ppm'de ve  $-\text{CH}_2$  protonları  $\delta = 1.27\text{-}1.34$ ,  $1.52\text{-}1.58$ ,  $2.63\text{-}2.66$ ,  $4.04\text{-}4.07$  ppm'de ve  $-\text{SCH}_2$  protonları  $\delta = 3.15\text{-}3.17$  ppm'de, piperazin halkasına ait protonların kimyasal kayma değerleri de  $\delta = 3.25\text{-}3.81$  ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.117).



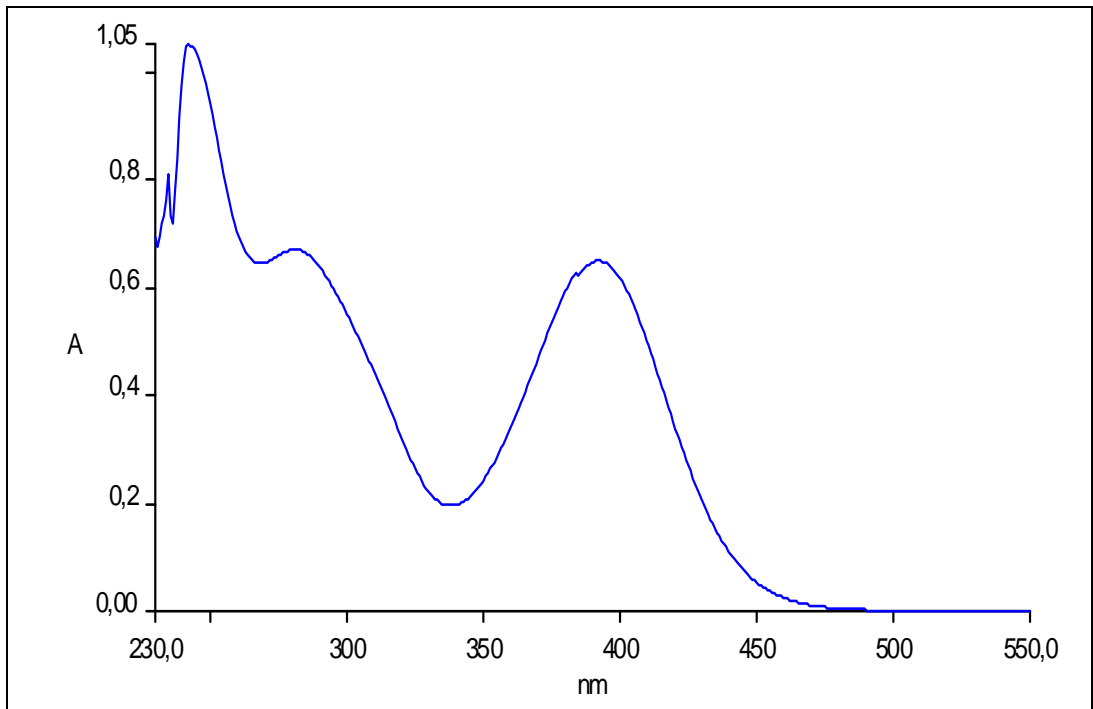
Şekil 3. 117: **25** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**25** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; butadien zincirindeki karbon atomlarının, aromatik halkadaki  $-\text{CH}$  grubu karbonlarının ve quaterner karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 115.54$ ,  $118.38$ ,  $122.81$ ,  $123.66$ ,  $124.14$ ,  $125.48$ ,  $137.46$ ,  $153.77$ ,  $155.73$ ,  $167.06$  ppm'de ve piperazin halkasına ait karbonların kimyasal kayma değerleri de  $\delta = 52.43$ ,  $64.15$  ppm'de görüldüğü tespit edilmiştir. Düz zincirdeki  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonların kimyasal kayma değeri  $\delta = 12.64$  ppm'de, zincirdeki  $-\text{CH}_2$  gruplarına ait karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 18.08$ ,  $29.34$ ,  $29.56$ ,  $33.42$ ,  $49.37$  ppm'de ve karbonil grubuna ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri  $\delta = 169.85$  ppm'de görülmüştür (Şekil 3.118).



Şekil 3. 118: **25** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**25** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 243.05 (3.6), 284.06 (3.4), 392.30 (3.4) nm olarak bulundu. (Şekil 3.119)

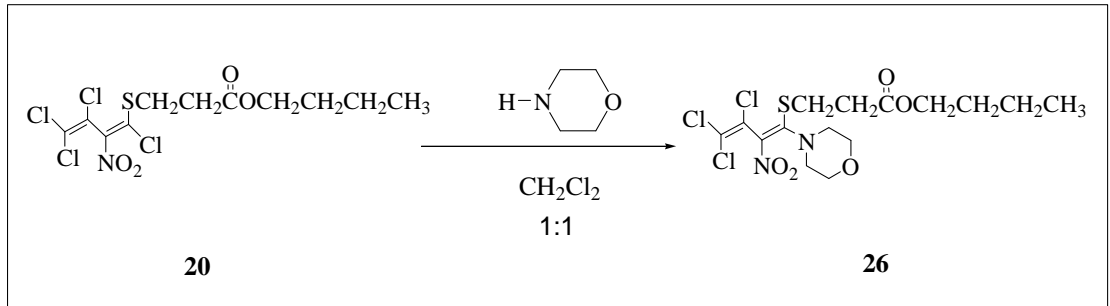


Şekil 3. 119: **25** bileşiğinin UV Spektrumu

**25** bileşğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşğın yapısını doğrulamaktadır.

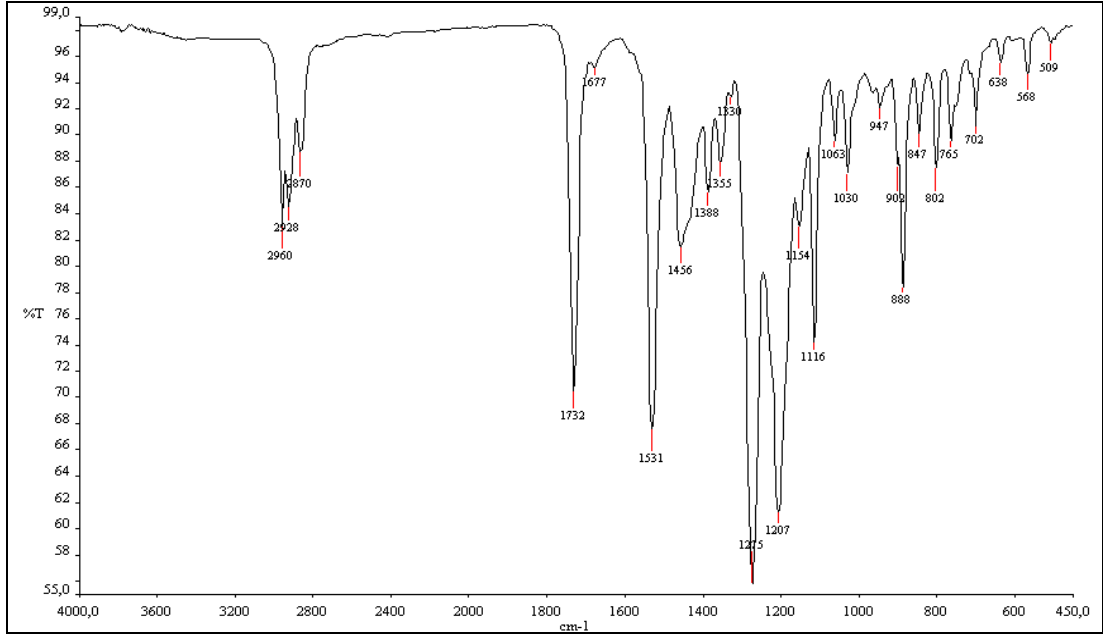
### 3.1.22. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien ile N-morfolin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(3-tiyometil-3-propiyonil)-1,3-butadien (**20**) ile N-morfolinin diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe butadiene (**26**) bileşğı elde edildi.



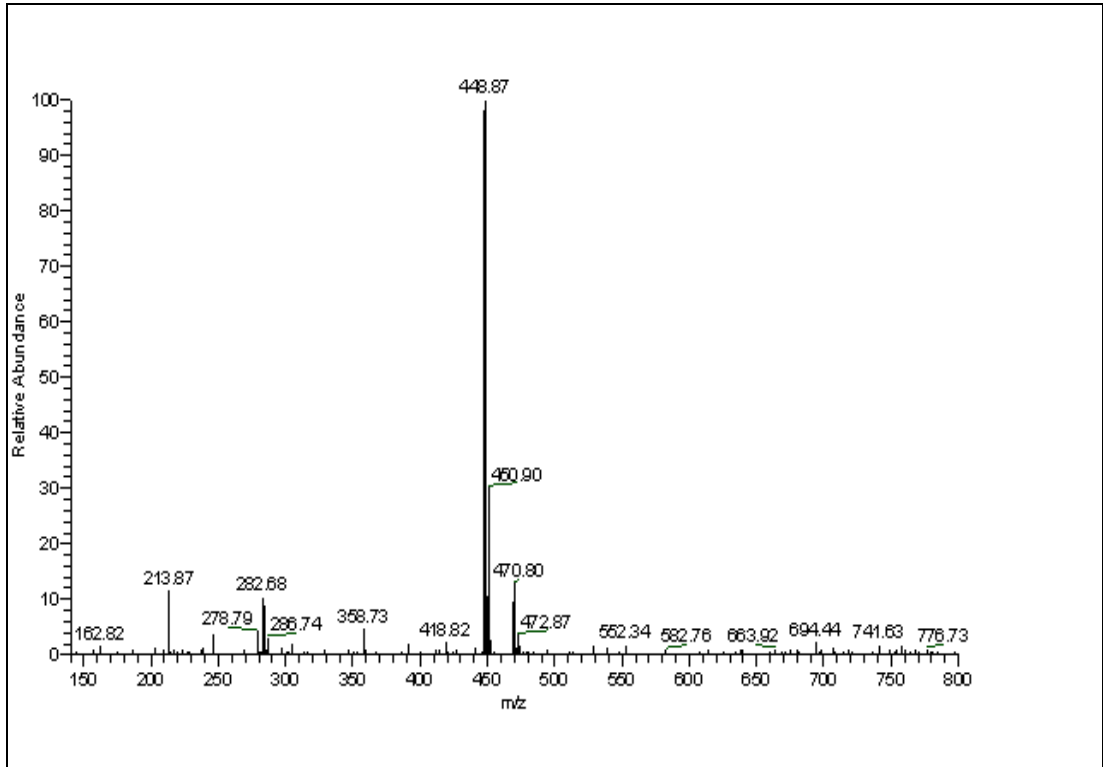
(3.23)

**26** bileşğinin IR(KBr) spektrumunda, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 2870, 2928, 2960 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=O) bağına ait karakteristik, keskin bant  $1732 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $1275, 1531 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.120).



Şekil 3. 120: **26** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

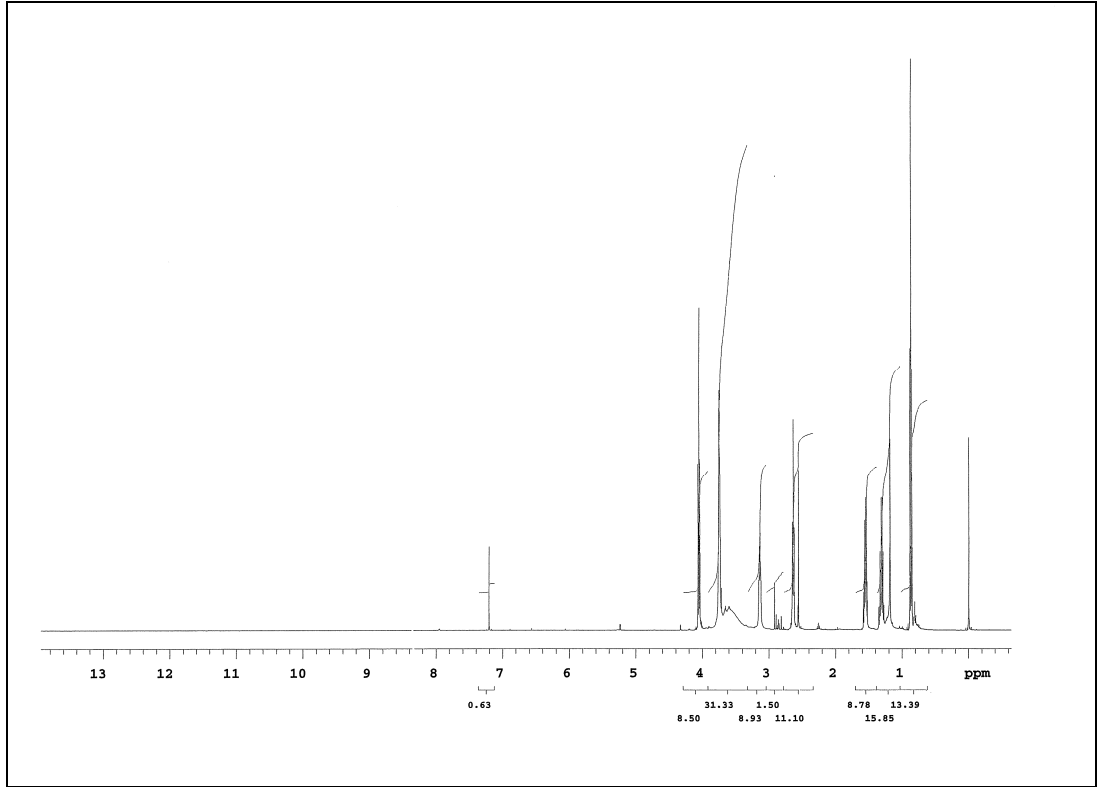
**26** Bileşiğinin ( $C_{15}H_{21}Cl_3N_2O_5S$ ,  $M = 447.76$  g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 448.87$   $[M+H]^+$  olarak bulundu. (Şekil 3.121)



Şekil 3. 121: **26** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

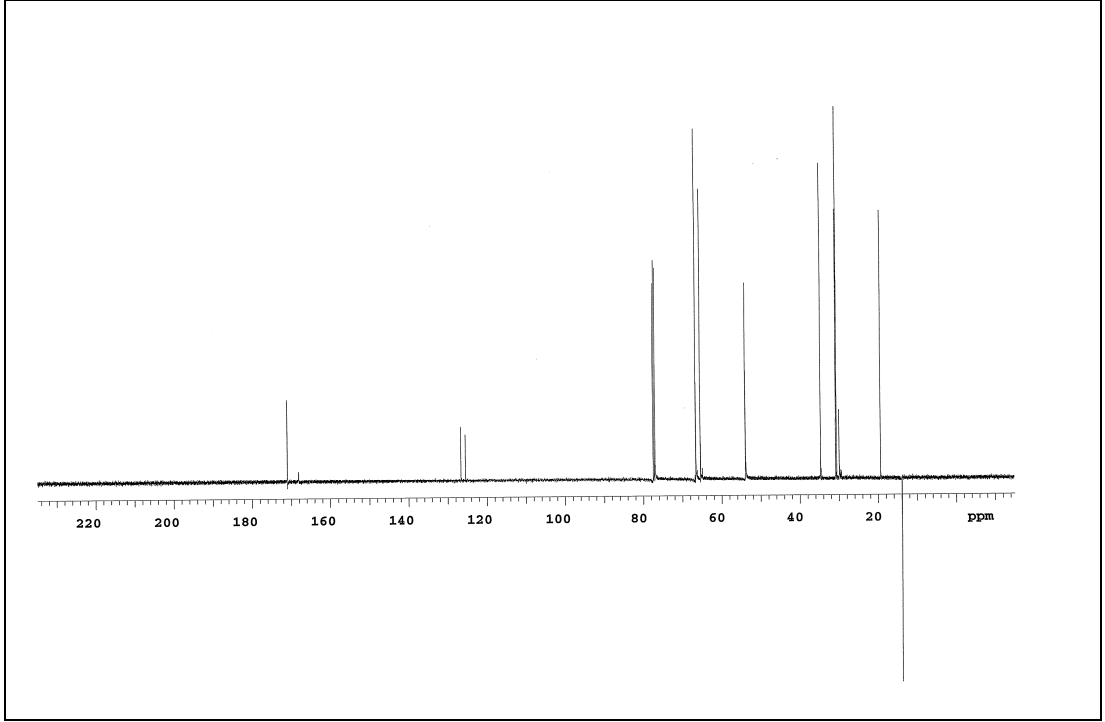


**26** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; düz zincirdeki protonlar,  $-\text{CH}_3$  protonları  $\delta = 0.85-0.88$  ppm'de,  $-\text{CH}_2$  protonları 1.14-1.35, 4.04-4.06 ppm'de,  $-\text{S}-\text{CH}_2$  3.12-3.15 ppm'de,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2$  2.56-2.65 ppm'de ve morfolin halkasındaki protonlar 3.71-3.75 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.122).



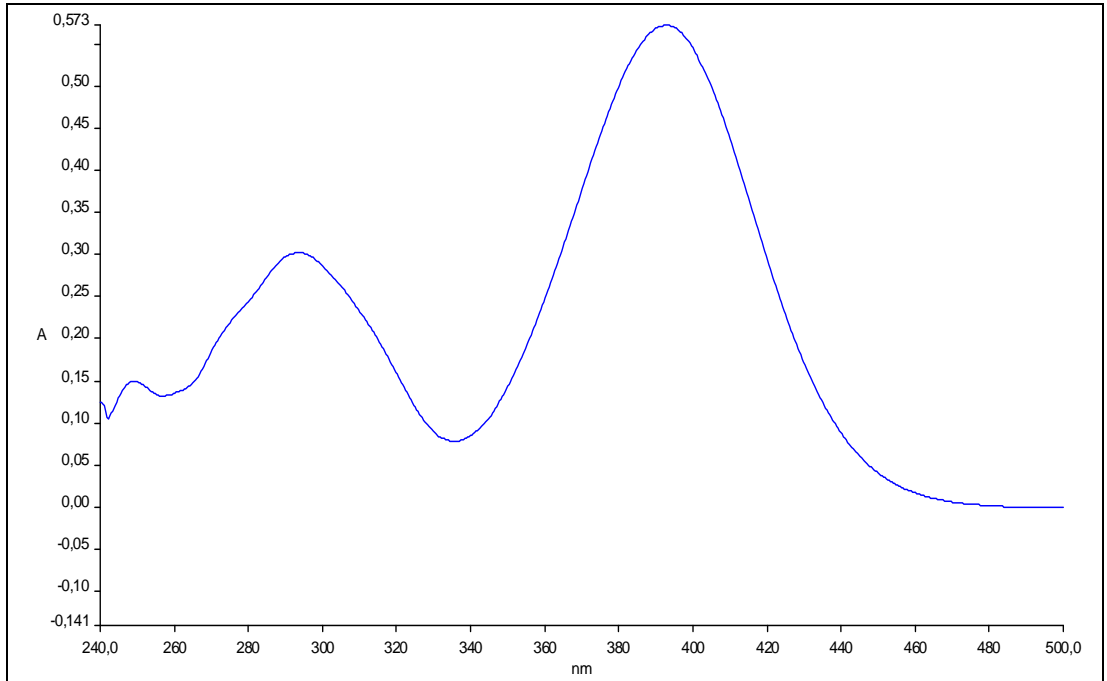
Şekil 3. 122: **26** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**26** bileşiğinin APT-NMR( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; butadien zincirindeki karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 125.47, 126.60, 168.17, 171.02$  ppm'de gözlenirken, morfolin halkasındaki karbonların kimyasal değerleri  $\delta = 65.38, 66.58$  ppm'de görülmektedir. Düz zincirdeki  $-\text{CH}_2$  karbonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 19.29, 30.55, 30.78, 34.63, 53.85$  ppm'de gözlenirken, düz zincirdeki  $-\text{CH}_3$  karbonlarına ait kimyasal kayma değeri de  $\delta = 13.86$  ppm'de görülmüştür (Şekil 3.123).



Şekil 3. 123: **26** bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

**26** Bileşiğinin UV-vis(CHCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\lambda$  (log $\epsilon$ ) = 249.17 (2.1), 293.59 (2.5), 392.97 (2.8) nm olarak bulundu. (Şekil 3.124)

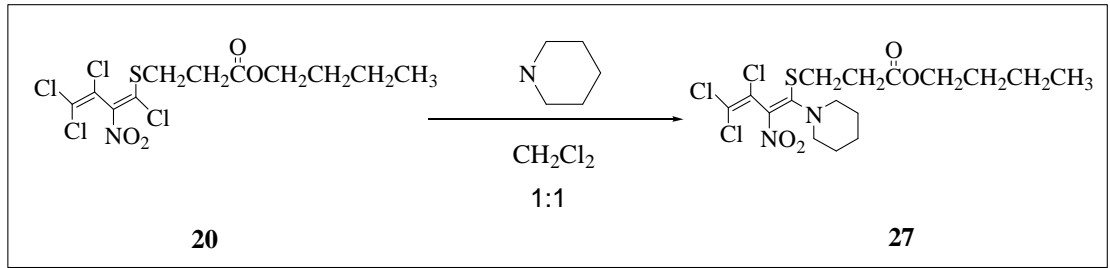


Şekil 3. 124: **26** bileşiğinin UV Spektrumu

**26** bileşğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşğın yapısını doğrulamaktadır.

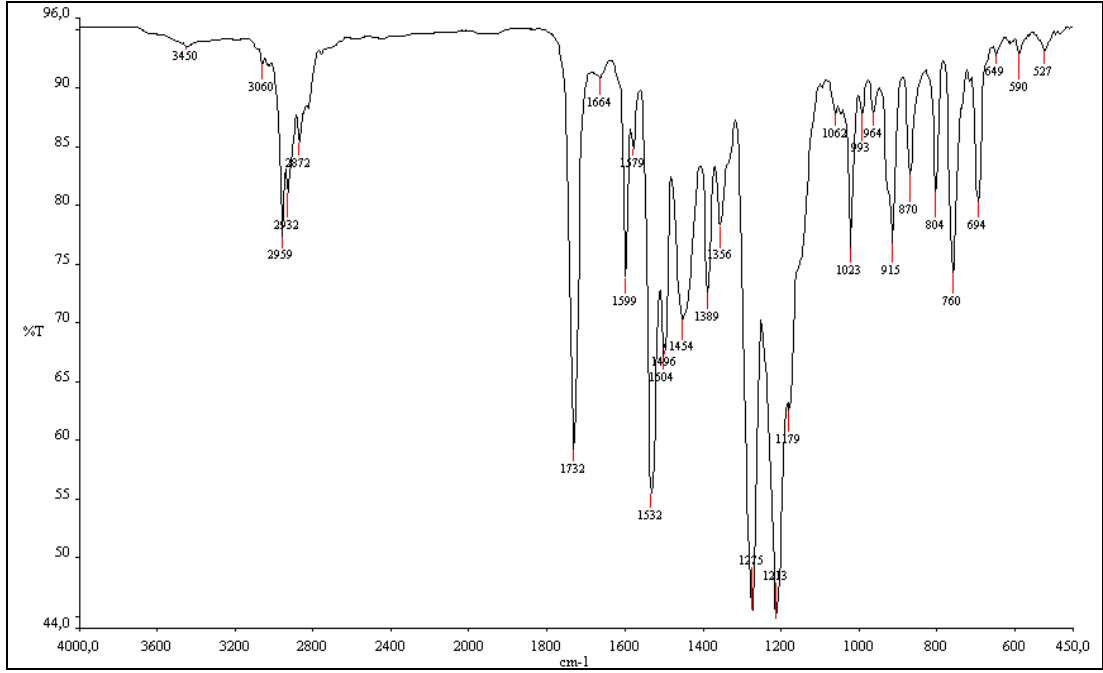
### 3.1.23 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien ile N-piperidin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien (**20**) ile N-piperidin'in diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüebutadien (**27**) bileşği elde edildi.



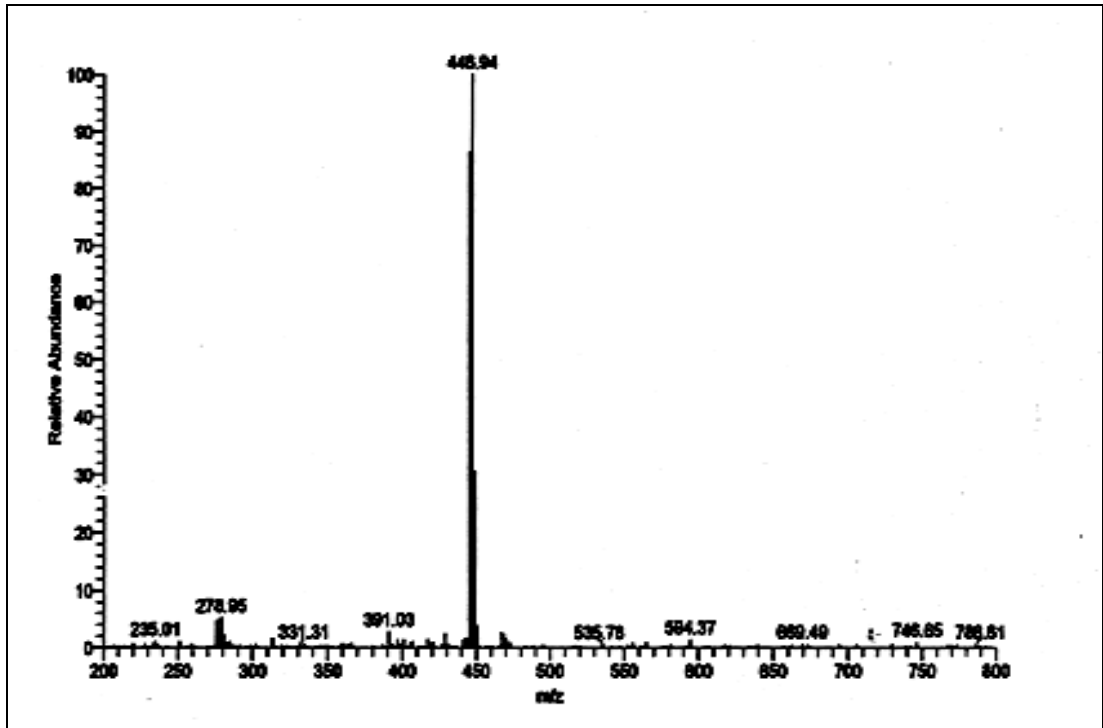
(3.24)

**27** bileşğinin IR(KBr) spektrumunda, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 2861, 2935 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=O) bağına ait karakteristik, keskin bant  $1733 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetric gerilme bantları  $1274, 1530 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.125).



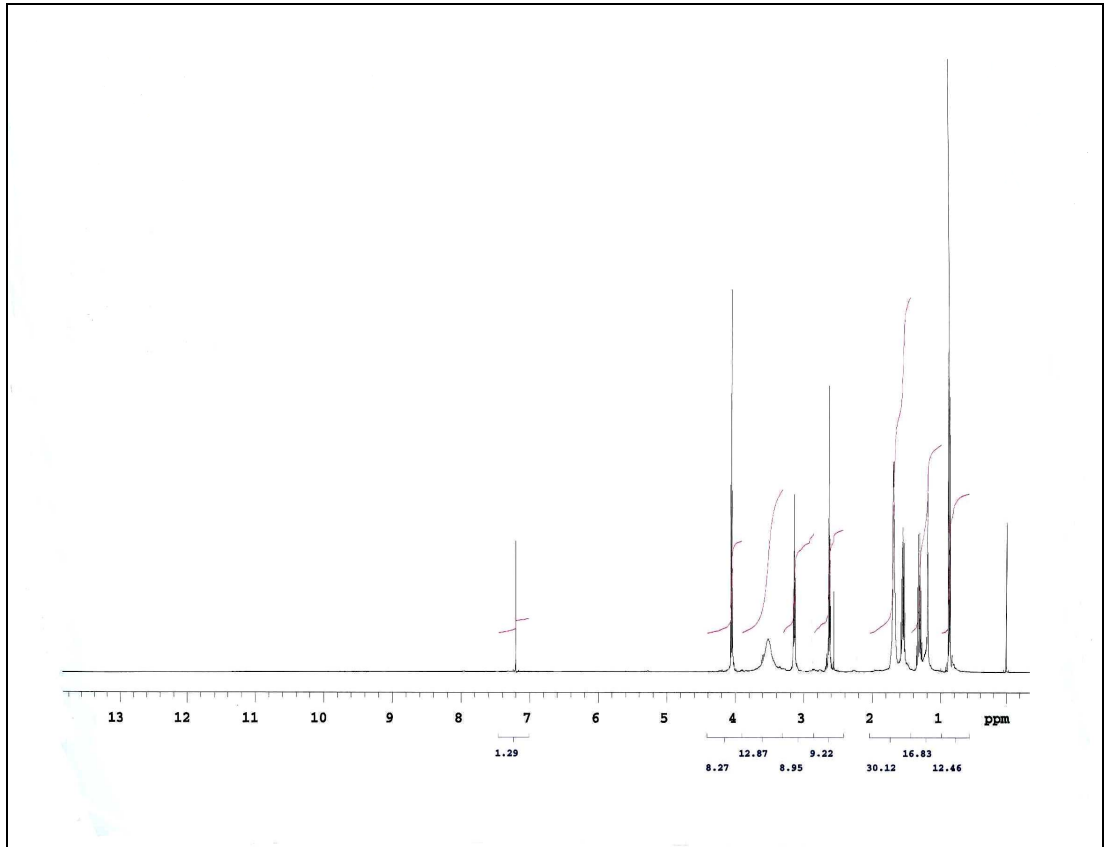
Şekil 3. 125: **27** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

**27** Bileşiğinin ( $C_{16}H_{23}N_2O_4Cl_3S$ ,  $M = 445.79$  g/mol) kütle spektrumunda; protonlanmış moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 446.94$   $[M+H]^+$  olarak bulundu. (Şekil 3.126).



Şekil 3. 126: **27** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

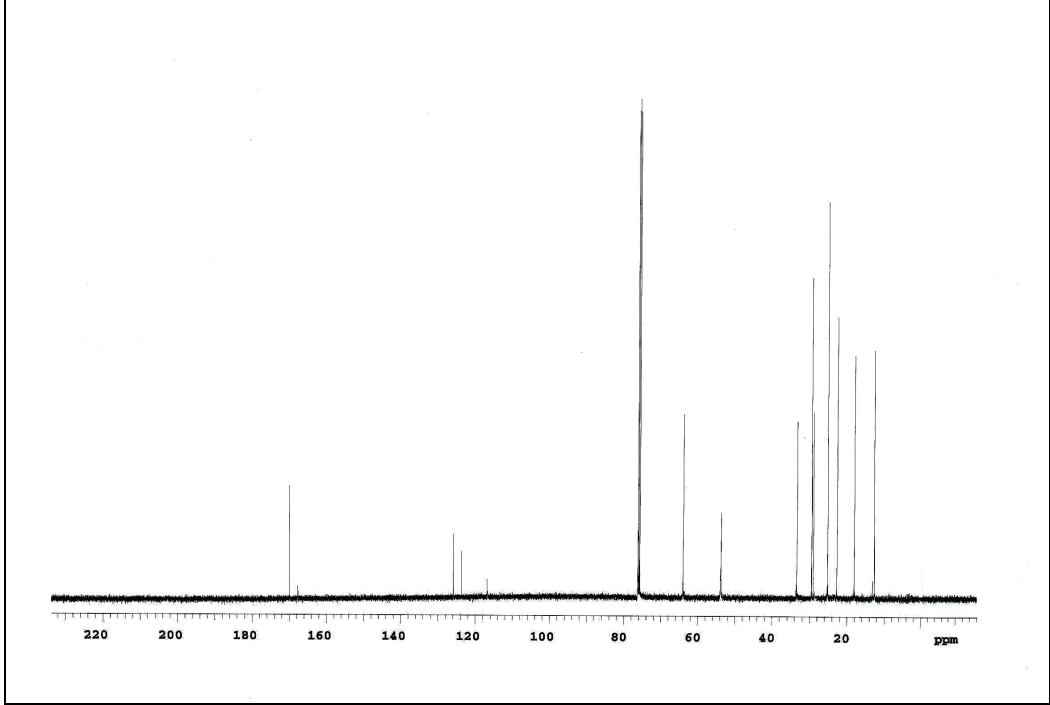
**27** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; piperidin halkasındaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 1.52-1.54$  ve  $\delta = 1.56-1.58$  ppm'de gözlenmiştir. Düz zincirdeki protonların kimyasal kayma değerleri;  $-\text{CH}_3$  protonları  $\delta = 0.85-0.88$  ppm'de ve  $-\text{CH}_2$  protonları  $\delta = 1.27-1.33$ ,  $2.61-2.64$ ,  $3.28-3.8$ ,  $4.04-4.06$  ppm'de görülürken  $-\text{SCH}_2$  protonlarının  $\delta = 3.12-3.15$  ppm'de gözlendiği tespit edilmiştir (Şekil 3.127).



Şekil 3. 127: **27** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

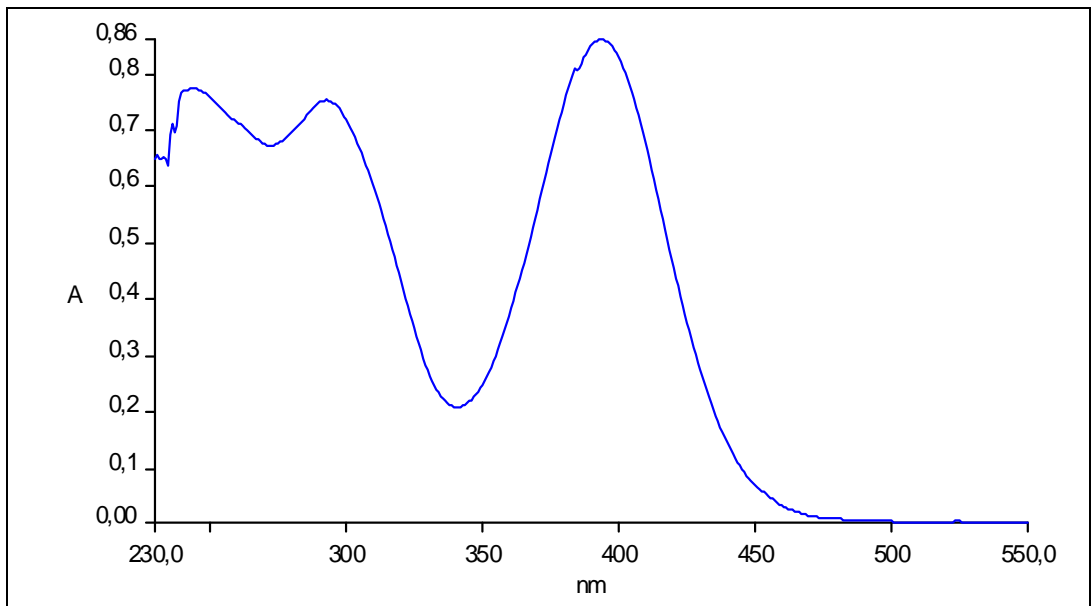
**27** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; butadien zincirindeki karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 116.73$ ,  $123.60$ ,  $125.82$ ,  $167.62$  ppm'de gözlenmiştir. Piperidin halkasına ait karbonların kimyasal kayma değerlerinin  $\delta = 53.89$ ,  $64.10$  ppm'de görüldüğü tespit edilmiştir. Düz zincirdeki  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonların kimyasal kayma değeri  $\delta = 18.08$  ppm'de, zincirdeki  $-\text{CH}_2$  gruplarına ait karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 22.76$ ,  $25.28$ ,  $29.12$ ,  $29.57$ ,  $33.54$  ppm'de

ve karbonil grubuna ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri  $\delta = 169.91$  ppm'de görülmüştür (Şekil 3.128).



Şekil 3. 128: **27** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**27** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 243.98 (2.3), 293.38 (1.7), 393.80 (2.3) nm olarak bulundu. (Şekil 3.129)

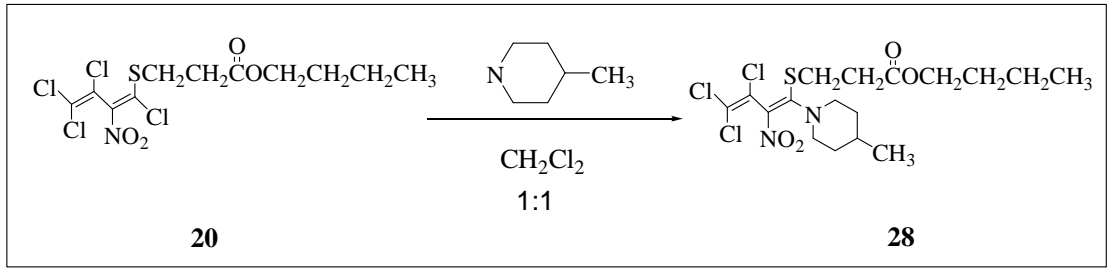


Şekil 3. 129: **27** bileşiğinin UV Spektrumu

**27** bileşğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşğın yapısını doğrulamaktadır.

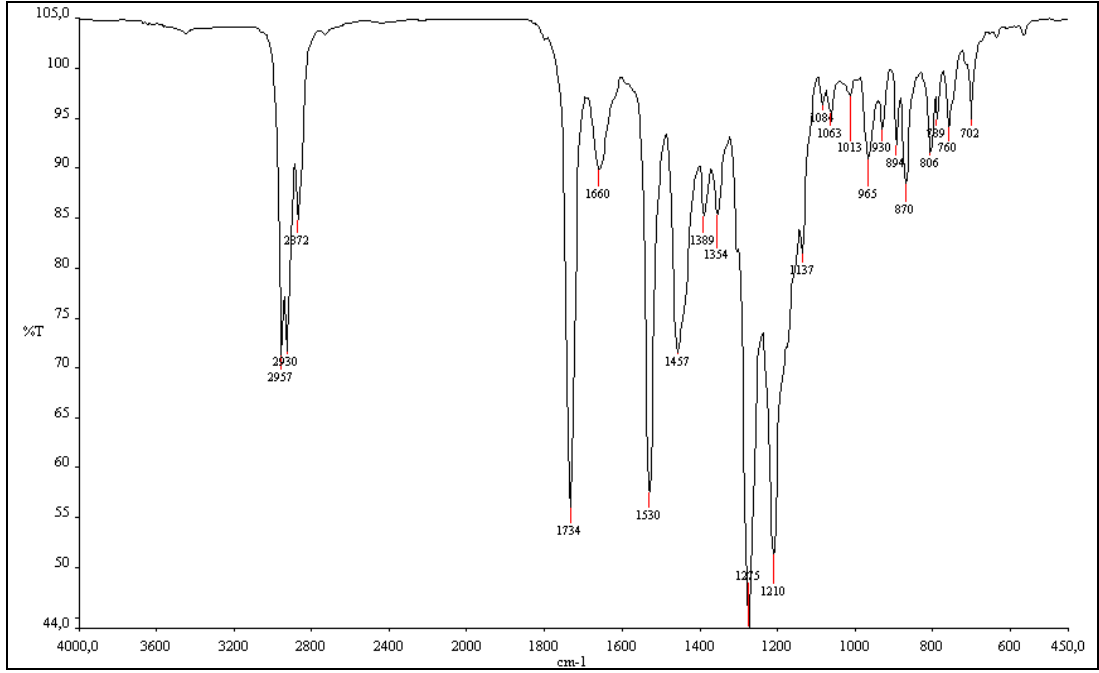
### 3.1.24. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(o-metilfeniltiyo)-1,3-butadien ile 1-(4-Metil)piperidin'in Reaksiyonu

2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(3-Tiyometil-3-Propiyonil)-1,3-butadien (**20**) ile 1-(4-Metil)piperidin'in diklormetan ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-sübstitüebutadien (**28**) bileşği elde edildi.



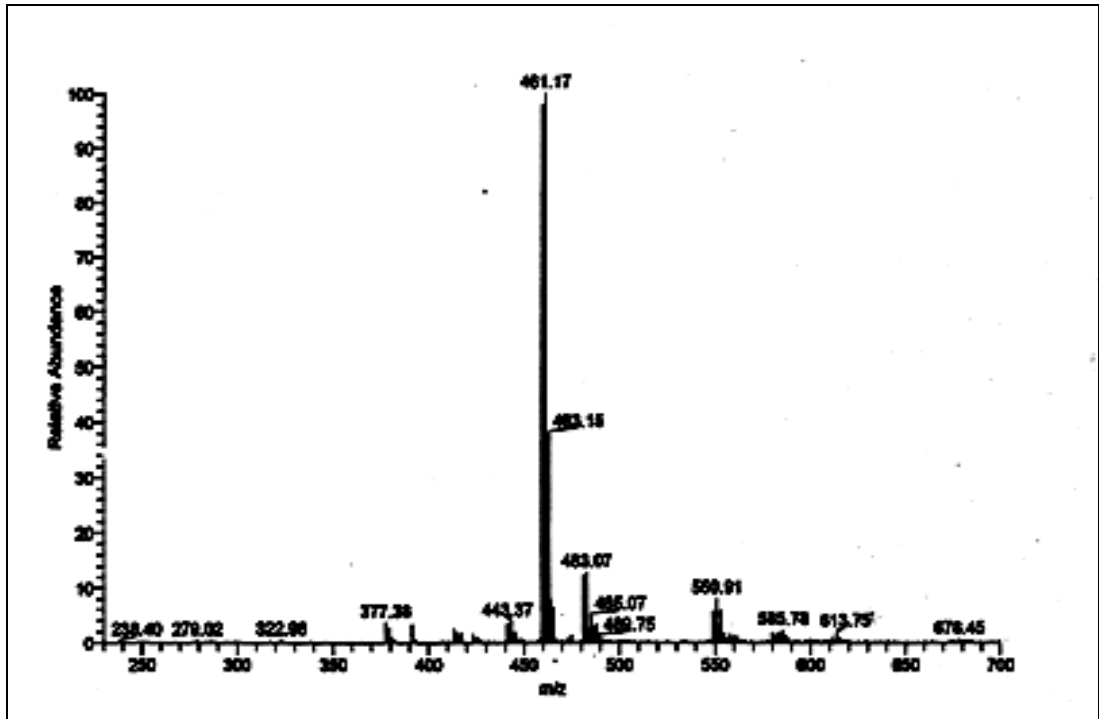
(3.25)

**28** bileşğinin IR(KBr) spektrumunda, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 2872, 2930, 2957 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=O) bağına ait karakteristik, keskin bant  $1734 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $1275, 1530 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.130).



Şekil 3. 130: **28** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

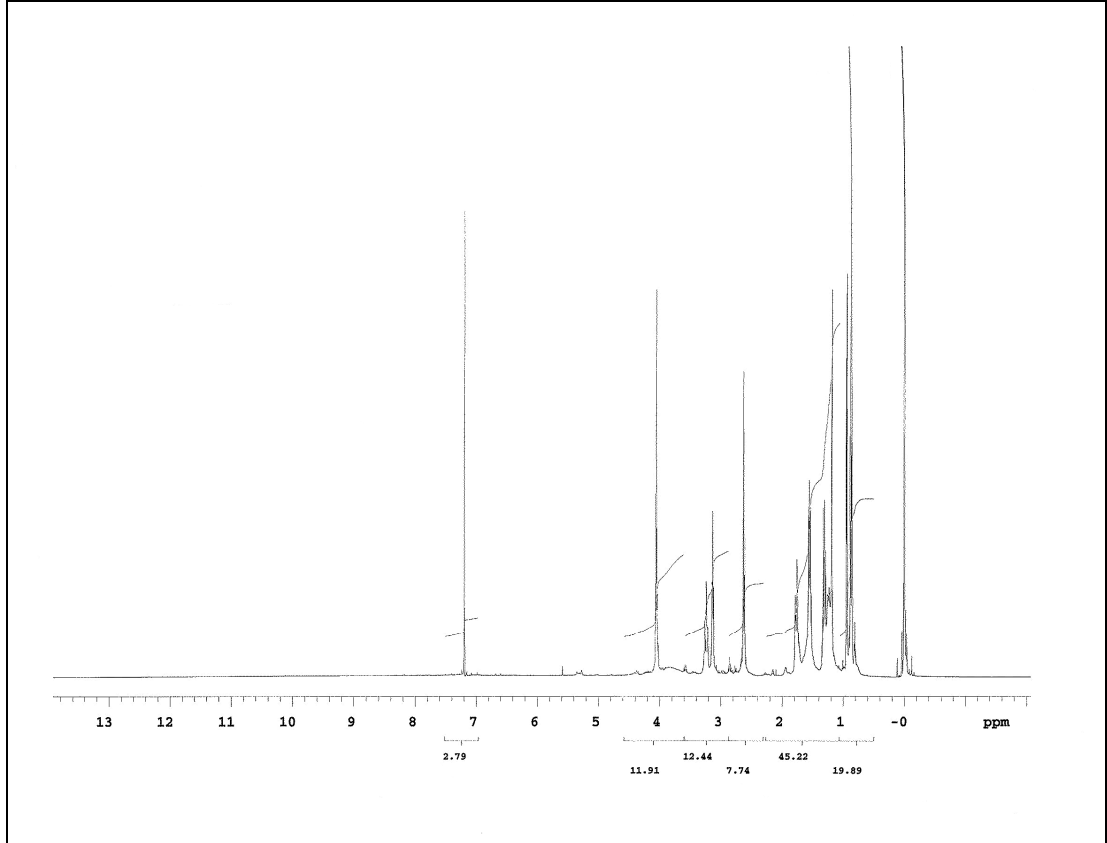
**28** Bileşiğinin ( $C_{17}H_{25}N_2O_4Cl_3S$ ,  $M= 459.82$  g/mol) kütle spektrumunda; protonlanmış moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 461.17$   $[M+H]^+$  olarak bulundu (Şekil 3.131).



Şekil 3. 131: **28** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

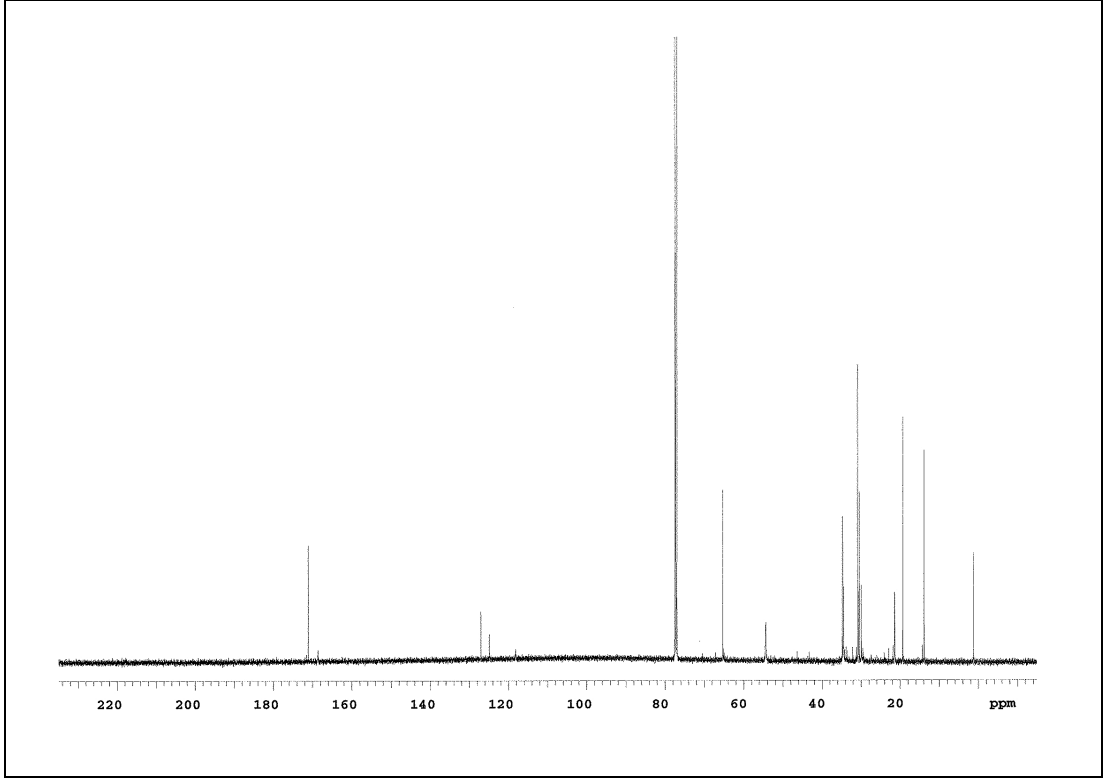


**28** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; piperidin halkasındaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 1.52-1.54$  ppm ve  $\delta = 1.55-1.58$  ppm'de gözlenmiştir. Düz zincirdeki protonların kimyasal kayma değerleri;  $-\text{CH}_3$  protonları  $\delta = 0.85-0.88$  ppm'de ve  $-\text{CH}_2$  protonları  $\delta = 1.27-1.33$ ,  $2.61-2.64$ ,  $3.28-3.8$ ,  $4.04-4.06$  ppm'de ve  $-\text{SCH}_2$  protonlarının  $\delta = 3.12-3.15$  ppm'de görüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 3.132).



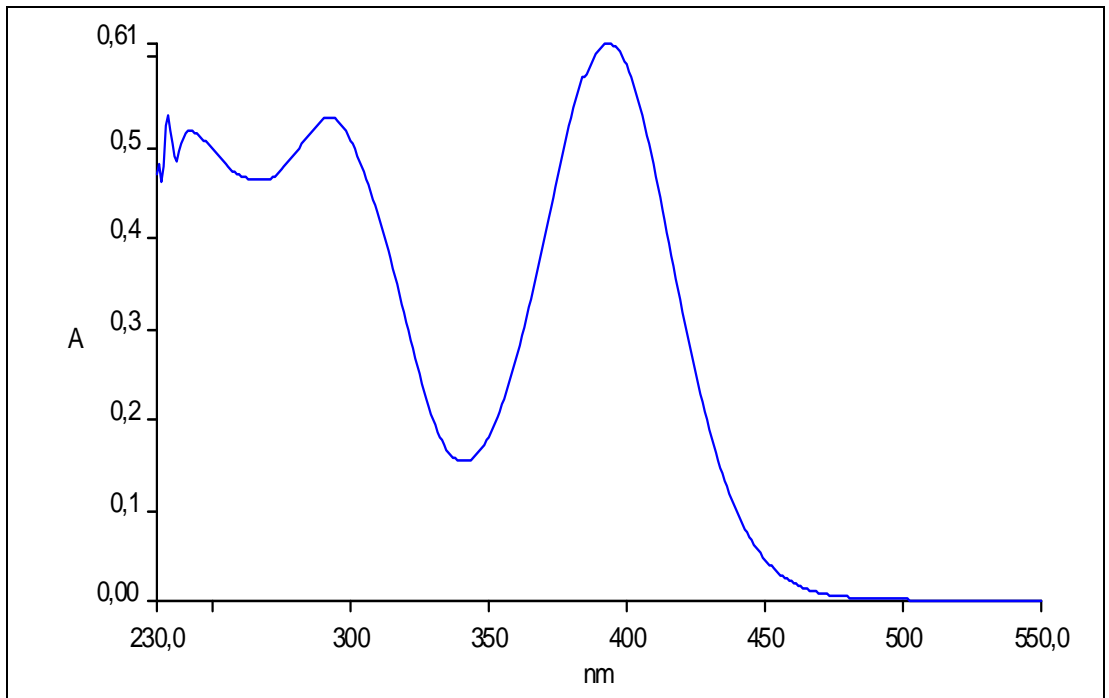
Şekil 3. 132: **28** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**28** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; butadien zincirindeki karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 116.73$ ,  $123.60$ ,  $125.82$ ,  $167.62$  ppm'de gözlenmiştir. Piperidin halkasına ait karbonların kimyasal kayma değerlerinin  $\delta = 53.89$ ,  $64.10$  ppm'de görüldüğü tespit edilmiştir. Düz zincirdeki  $-\text{CH}_3$  grubuna ait karbonların kimyasal kayma değeri  $\delta = 18.08$  ppm'de, zincirdeki  $-\text{CH}_2$  gruplarına ait karbonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 22.76$ ,  $25.28$ ,  $29.12$ ,  $29.57$ ,  $33.54$  ppm'de ve karbonil grubuna ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri  $\delta = 169.91$  ppm'de görülmüştür (Şekil 3.133).



Şekil 3. 133: **28** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**28** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 243.05 (3.4), 292.44 (2.8), 393.49 (3.4) nm olarak bulundu. (Şekil 3.134)

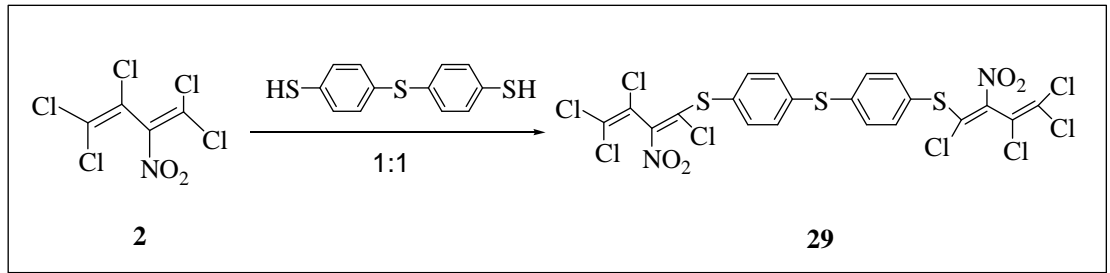


Şekil 3. 134: **28** bileşiğinin UV Spektrumu

**28** bileşiminin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşimin yapısını doğrulamaktadır

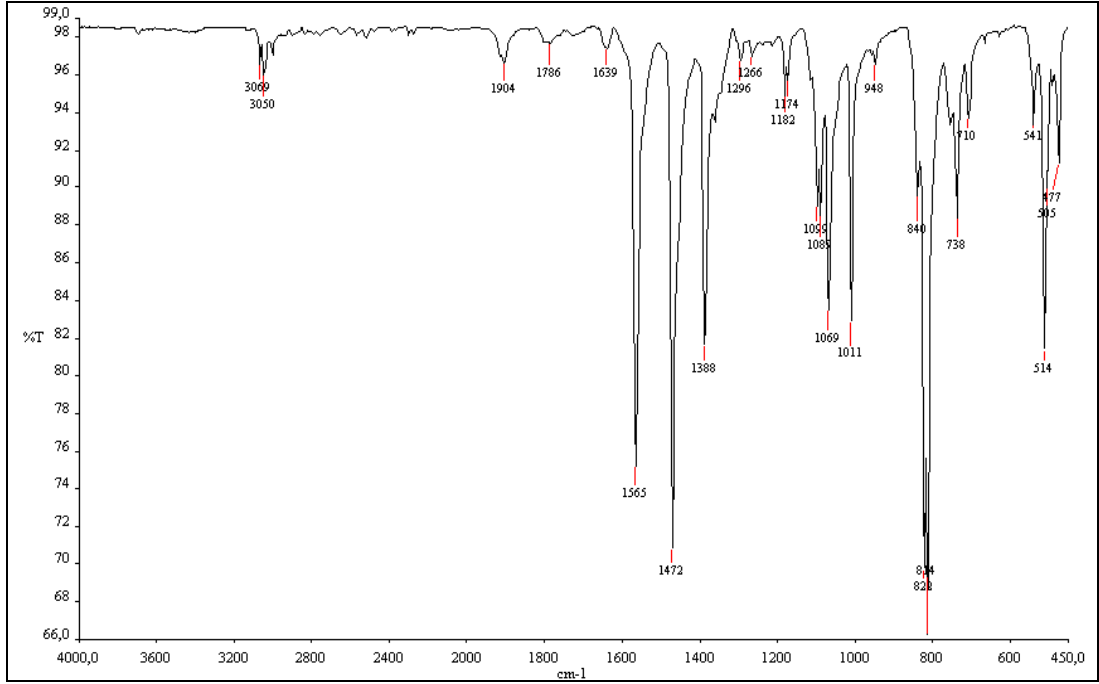
### 3.1.25. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2-nitro-1,3-butadien ile 4,4'-Tiyobisbenzentiyl'ün Reaksiyonu

2-Nitro-Pentaklorbutadien-1,3 (**2**) ile 4,4'-tiyobisbenzentiyl'ün direkt reaksiyonundan bilinmeyen yeni mono(tiyosübstitüe) butadien (**29**) bileşiği elde edildi.



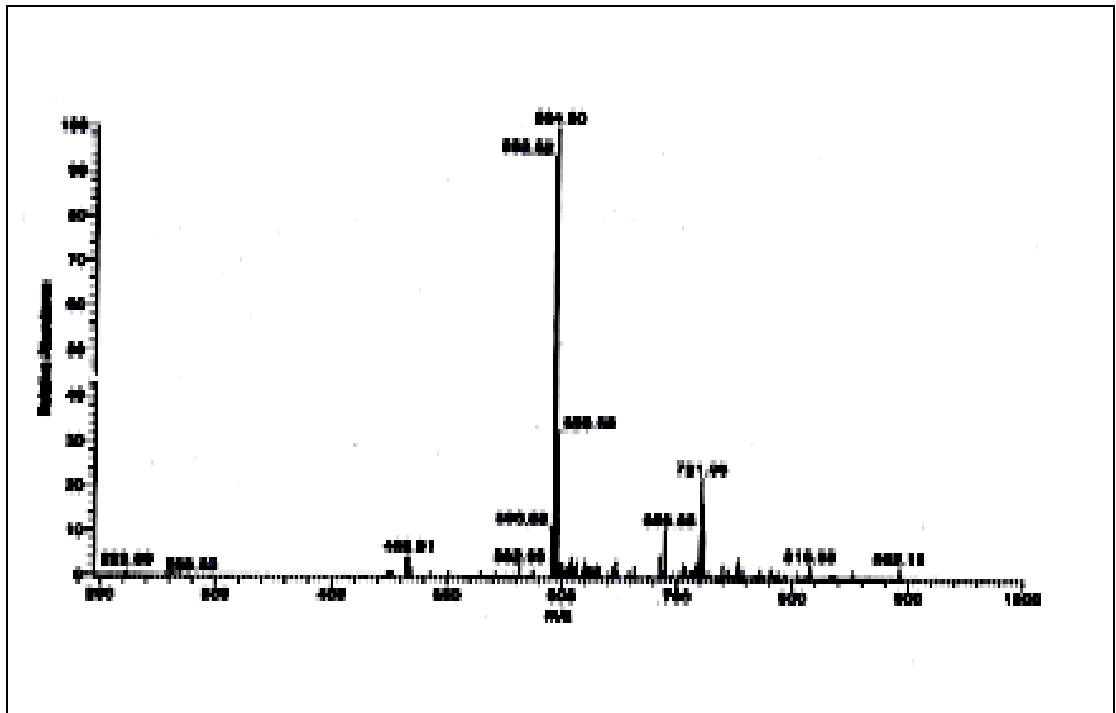
(3.26)

**29** Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3050,3069 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağına ait karakteristik gerilme bandı  $1639 \text{ cm}^{-1}$  de, (C-NO<sub>2</sub>) bağına ait simetrik ve asimetrik gerilme bantları  $\nu = 1472, 1565 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü. (Şekil 3.135).



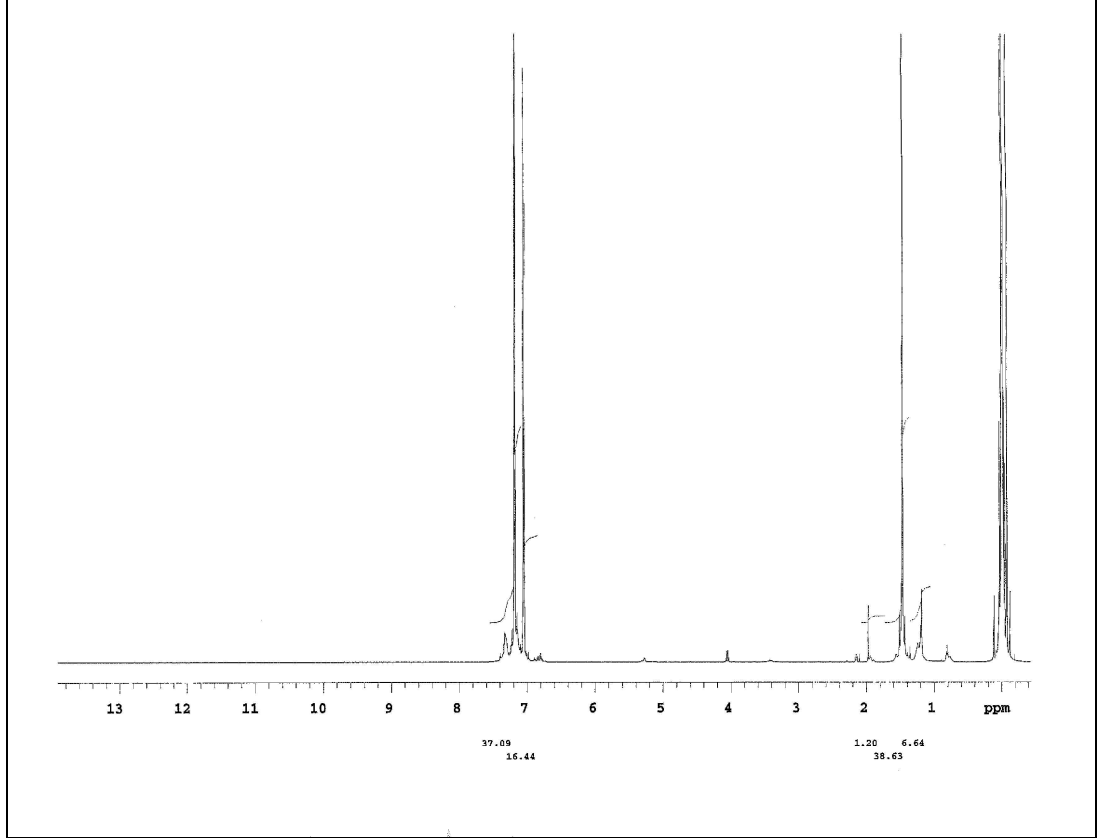
Şekil 3. 135: **29** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

**29** bileşiğinin ( $C_{20}H_8Cl_8N_2O_4S_3$ , M: 720.11 g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z$   $[M+H]^+$  = 721.45 olarak bulundu. (Şekil 3.136).



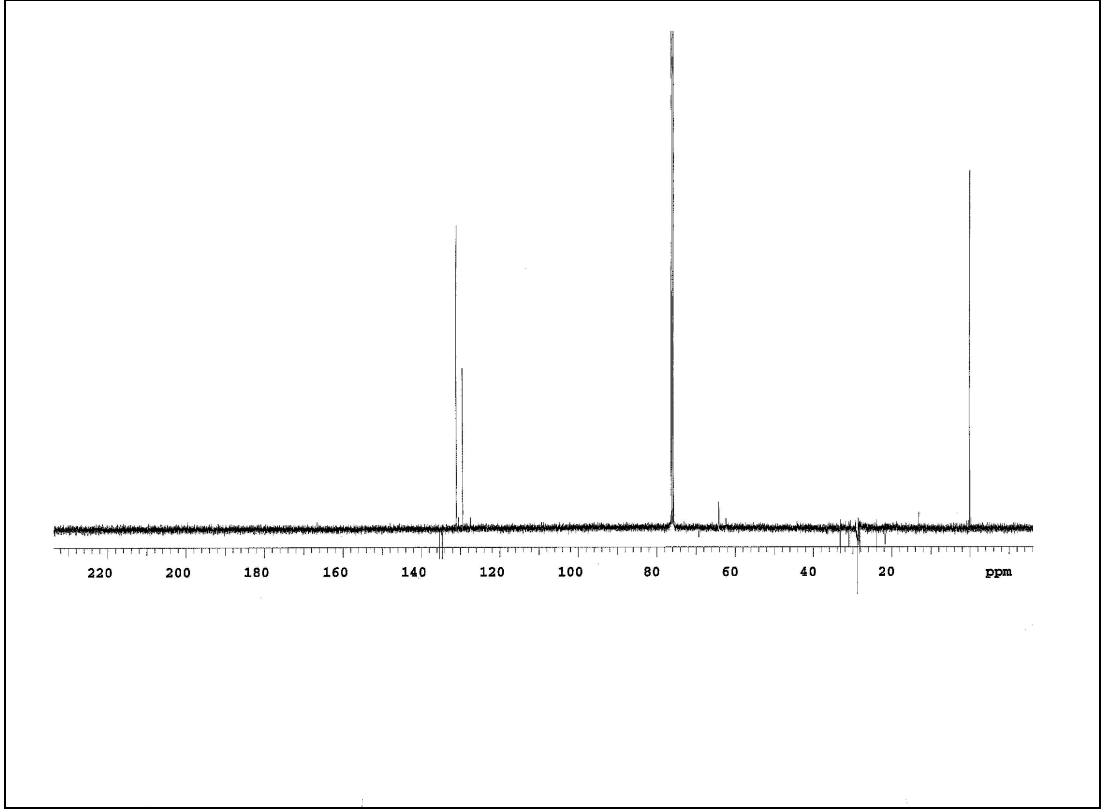
Şekil 3. 136: **29** bileşiğinin MS[+ESI] Spektrumu

**29** bileşiminin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkadaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 7.04 - 7.06$  ppm'de dublet ve  $\delta = 7.17-7.19$  ppm'de dublet olarak gözlenir. (Şekil 3.137)



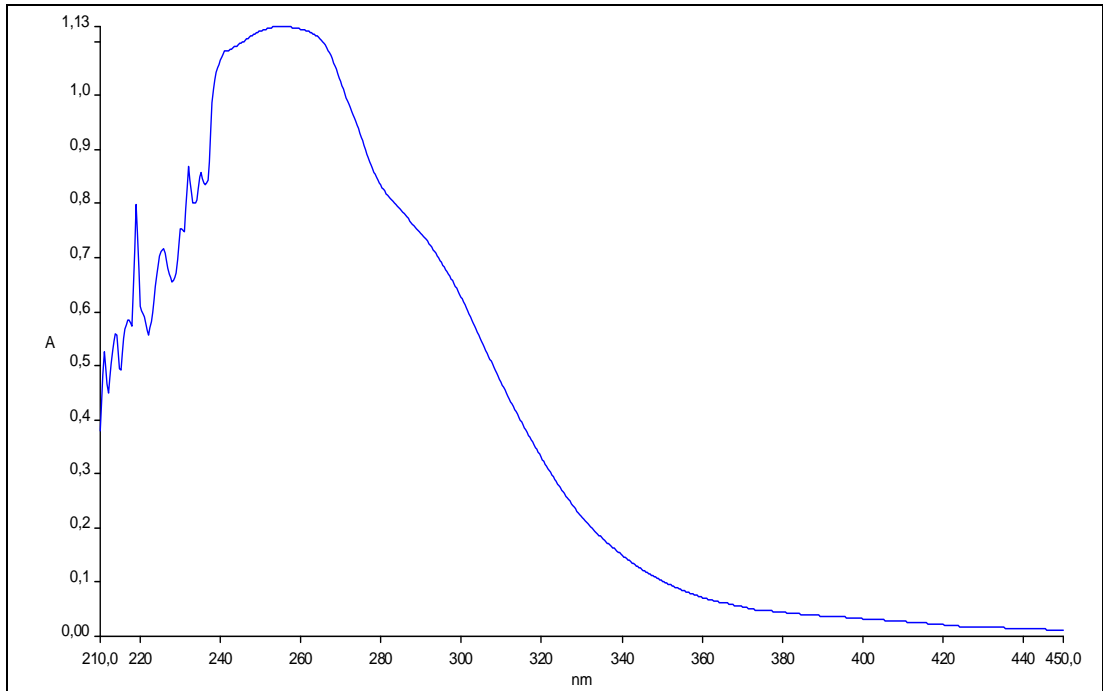
Şekil 3. 137: **29** bileşiminin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**29** bileşiminin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; butadien zincirindeki, karbon atomlarının, aromatik halkadaki kuartener karbonların ve aromatik halkadaki  $-\text{CH}$  karbonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 127.49, 129.50, 130.54, 131.13, 134.67, 135.3$  ppm'de gözlenmiştir. (Şekil 3.138)



Şekil 3. 138: **29** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**29** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 255 (4.3) nm olarak bulundu.  
(Şekil 3.139)

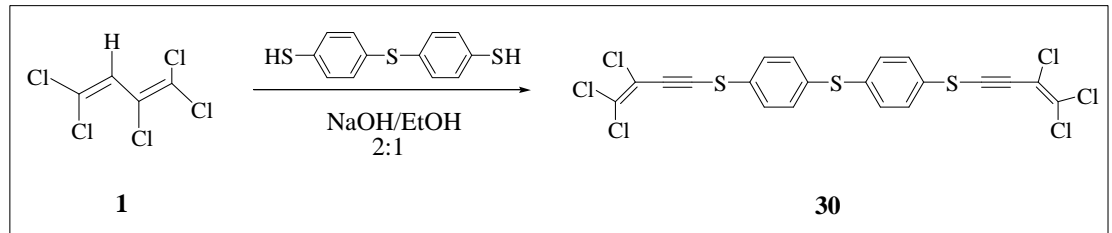


Şekil 3. 139: **29** bileşiğinin UV Spektrumu

**29** bileşğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşğın yapısını doğrulamaktadır.

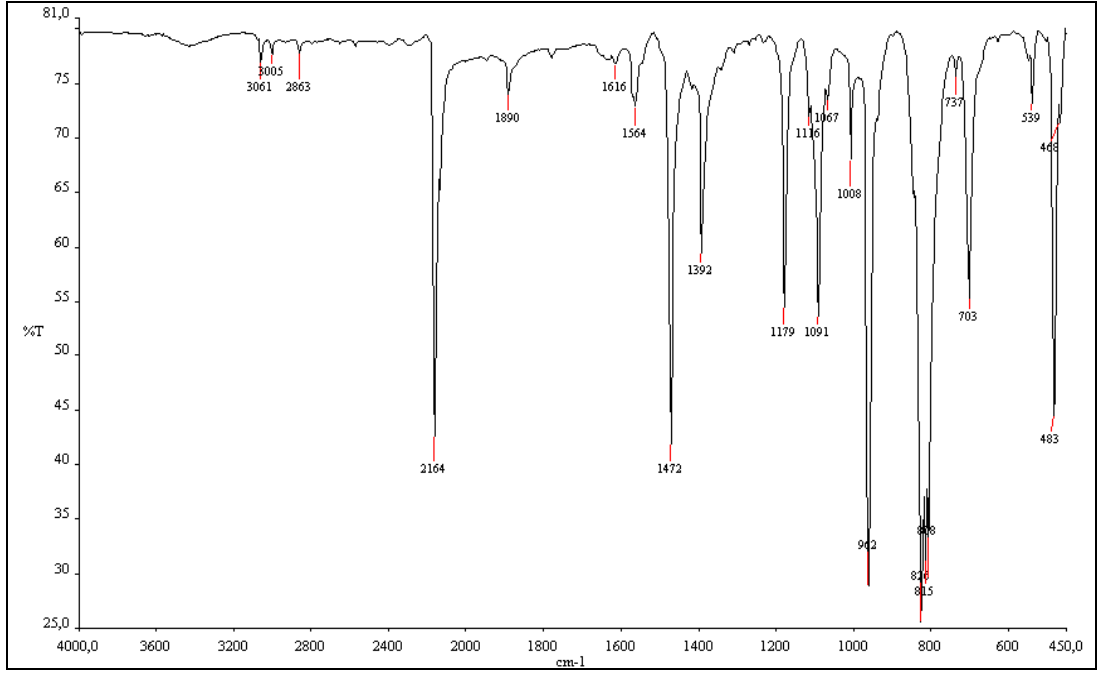
### 3.1.26. 1,1,3,4,4-Pentaklor-2H-1,3-butadien ile 4,4'-Tiyobisbenzentiyl'ün Reaksiyonu

2H-pentaklorbutadien-1,3 (**1**) ile 4,4'-bisbenzentiyl'ün NaOH/EtOH ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni mono(tiyosübstitüe) butenin (**30**) bileşğı elde edildi.



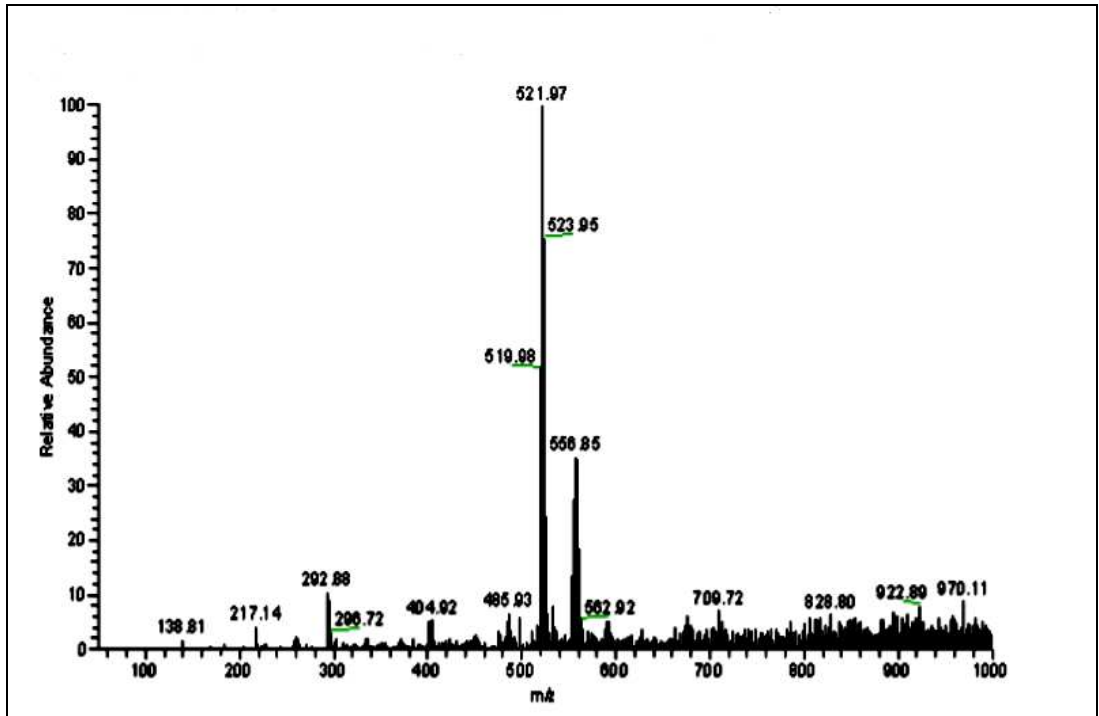
(3.27)

**30** Bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3005, 3061 \text{ cm}^{-1}$  de, (C≡C) bağına ait karakteristik, şiddetli bant  $2164 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağına ait gerilme bandı  $1564 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.140).



Şekil 3. 140: **30** bileşiğinin IR Spektrumu (KBr)

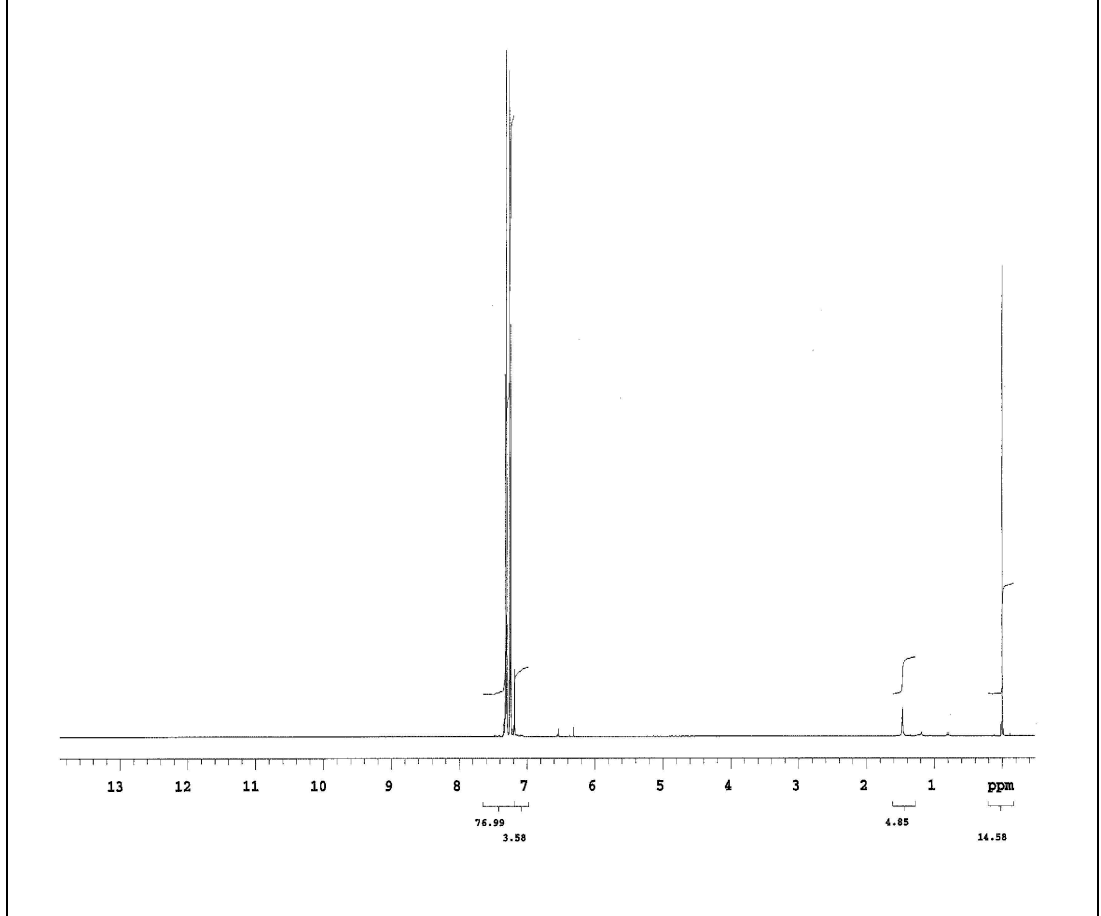
**30** bileşiğinin ( $C_{20}H_8S_3Cl_6$ , M: 557.19 g/mol) kütle spektrumunda; yapıdan bir klor atomunun ayrılmasıyla beklenen moleküler iyon piki; MS[+APCI]:  $m/z = 556.85 [M]^+$  olarak bulundu (Şekil 3.141).



Şekil 3. 141: **30** bileşiğinin MS[+APCI] Spektrumu

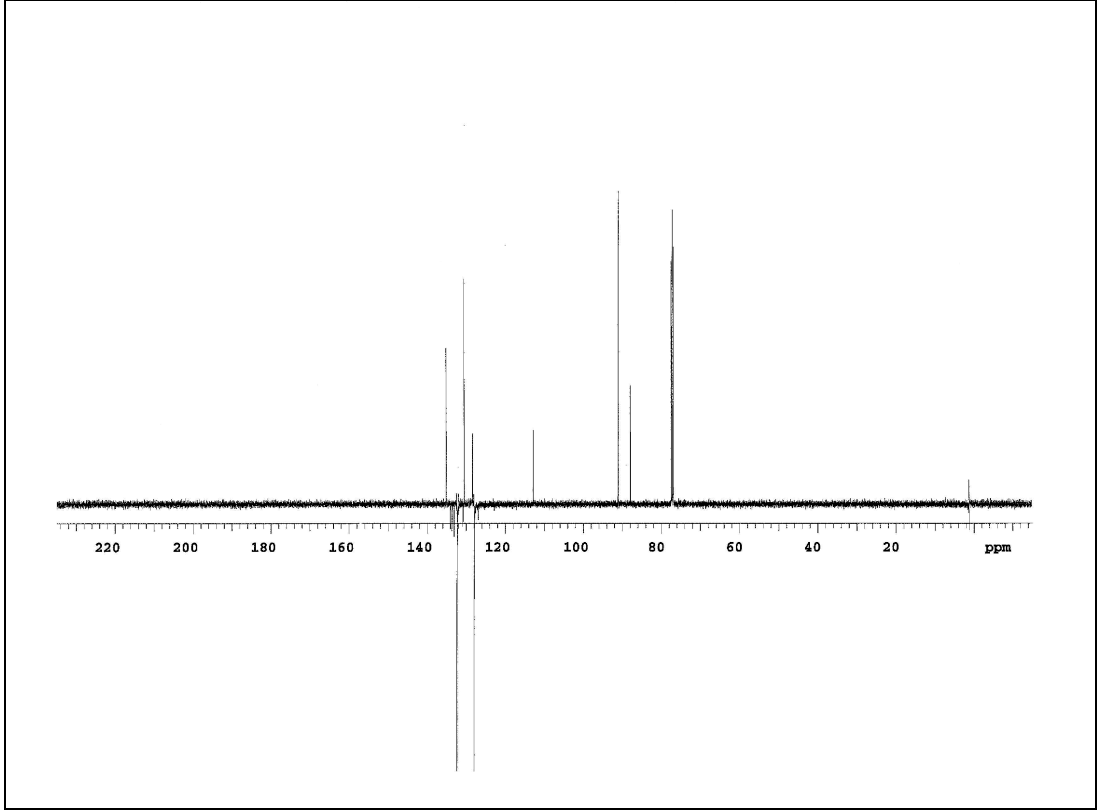


**30** bileşiminin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkadaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 7.23-7.31$  ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.142).



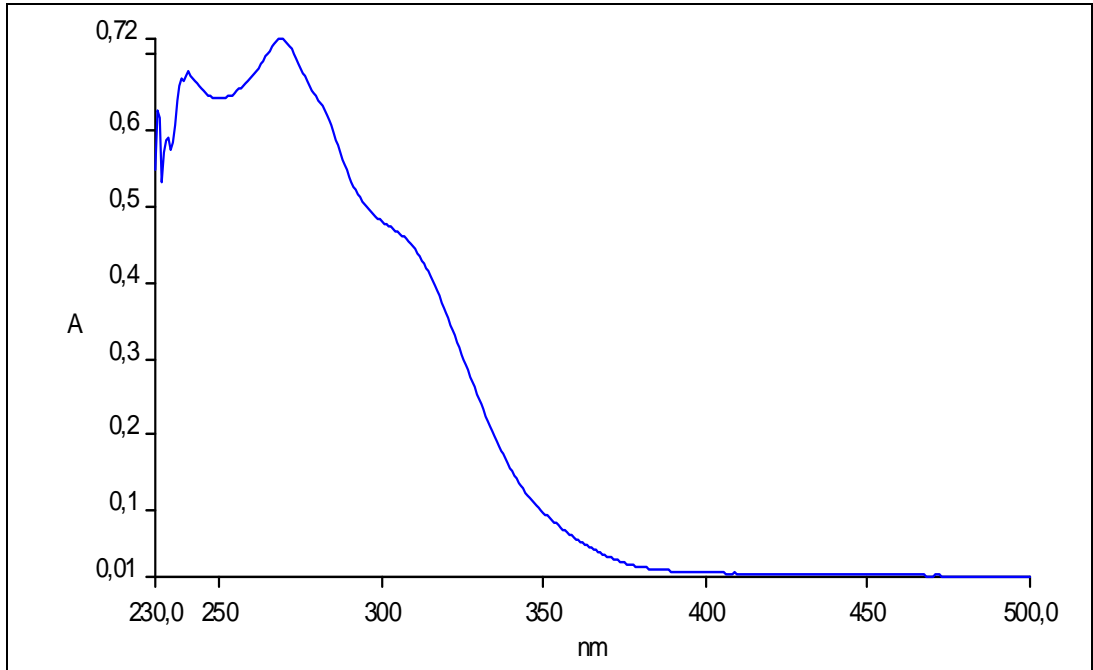
Şekil 3. 142: **30** bileşiminin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**30** bileşiminin  $\text{APT-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; butadien zincirine ait karbon atomlarının ve aromatik halkaya ait kuaterner karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 127.87, 132.26, 133.10, 133.48, 133.67, 134.07$  ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkaya ait  $-\text{CH}$  grubu karbonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 130.53, 135.16$  ppm'de ve yapıdaki üçlü bağa ait karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 87.95, 91.07$  ppm'de görülmüştür (Şekil 3.143).



Şekil 3. 143: **30** bileşiğinin APT-NMR Spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

**30** Bileşiğinin UV-vis(CHCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\lambda$  (log $\epsilon$ ) = 240.53 (3.8), 268.80 (3.8), 311.46 (3.6) nm olarak bulundu. (Şekil 3.144)

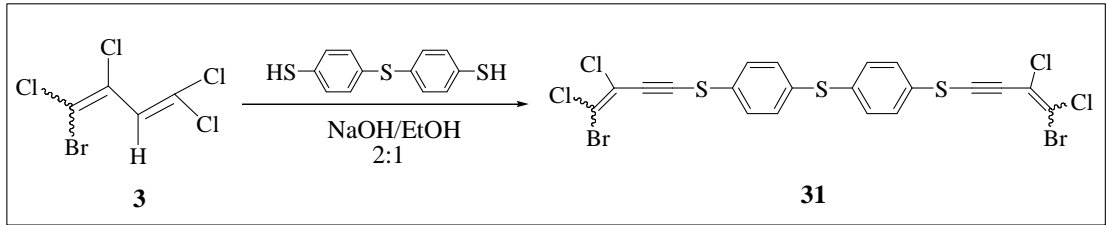


Şekil 3. 144: **30** bileşiğinin UV Spektrumu

**30** bileşiminin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

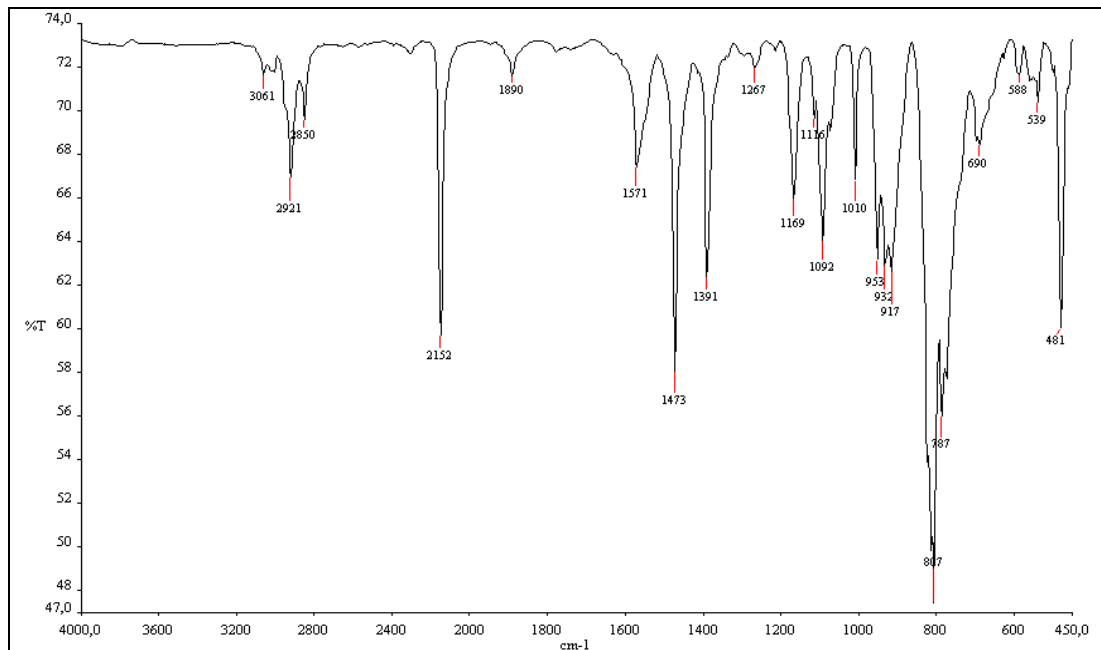
### 3.1.27. 1,1,3,4-Tetraklor-4-brom-2H-1,3-butadien ile 4,4'-Tiyobisbenzentiyoil'ün Reaksiyonu

1,1,3,4-tetraklor-4-brom-2H-1,3-butadien (**3**) ile 4,4'-bisbenzentiyoil'ün NaOH/EtOH ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni mono(tiyosübstitüe) butenin (**31**) bileşiği elde edildi.



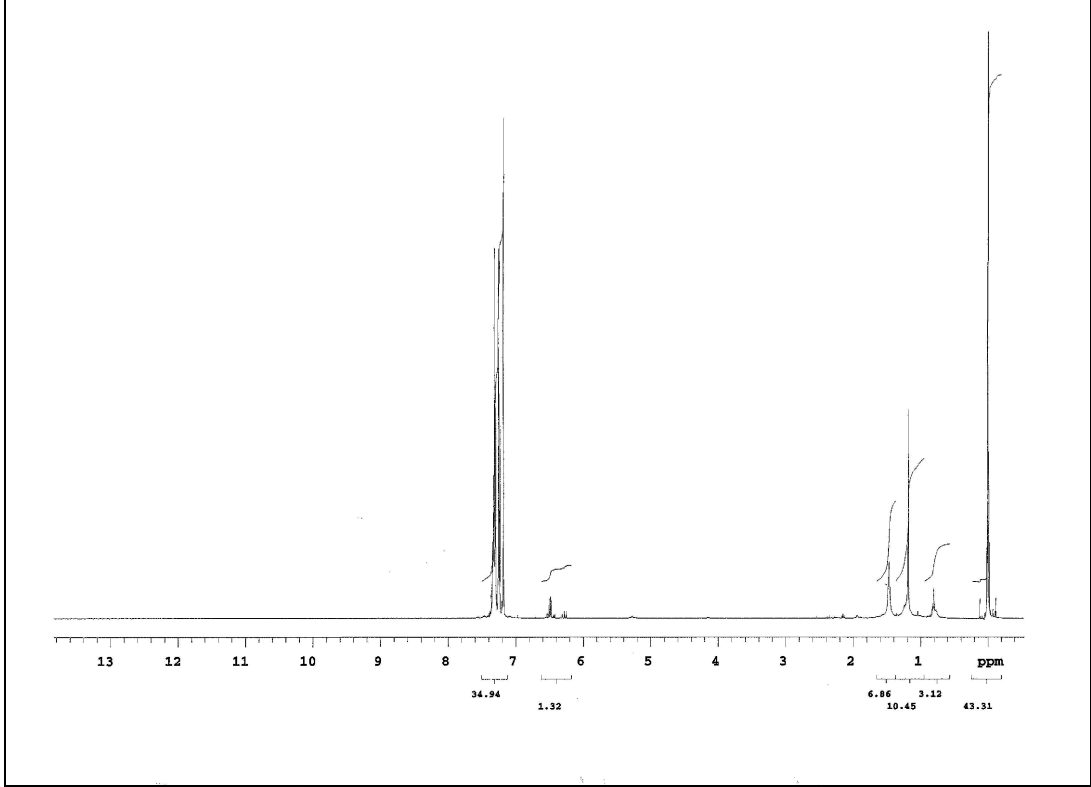
(3.28)

**31** bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2850, 2921, 3061 \text{ cm}^{-1}$  de, (C≡C) bağına ait karakteristik, şiddetli bant  $2152 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağına ait gerilme bandı  $1571 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü (Şekil 3.145).



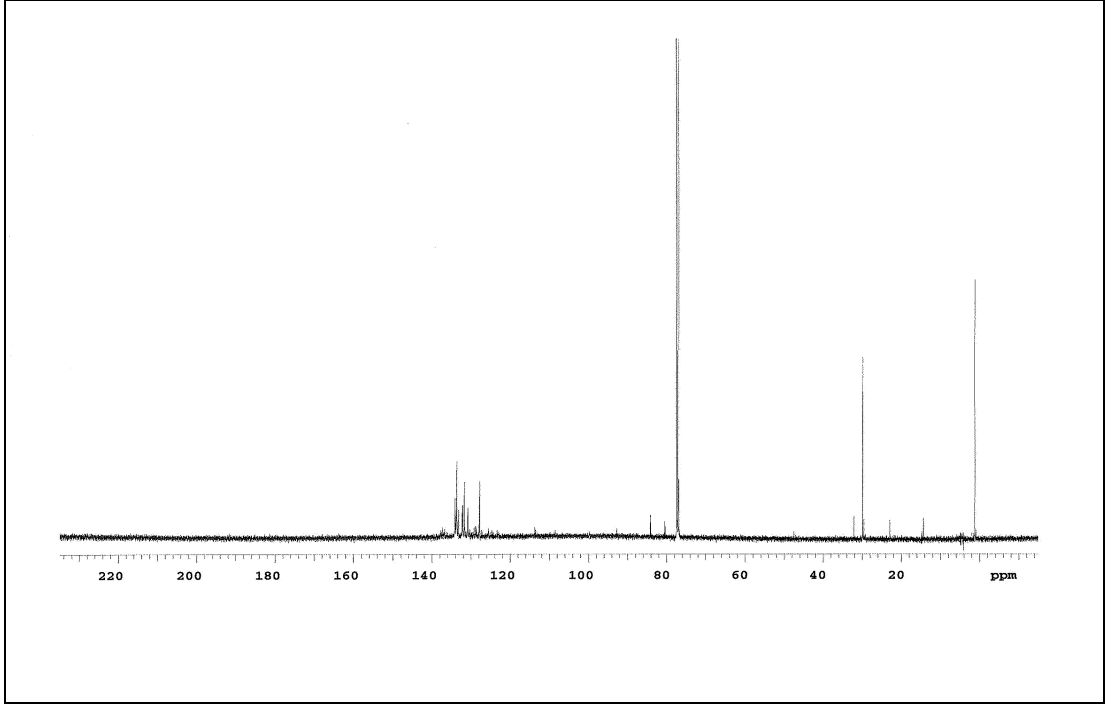
Şekil 3. 145: **31** bileşiminin IR Spektrumu (KBr)

**31** bileşiminin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkadaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 7.24 - 7.33$  ppm'de multipler olarak gözlenir. (Şekil 3.146).



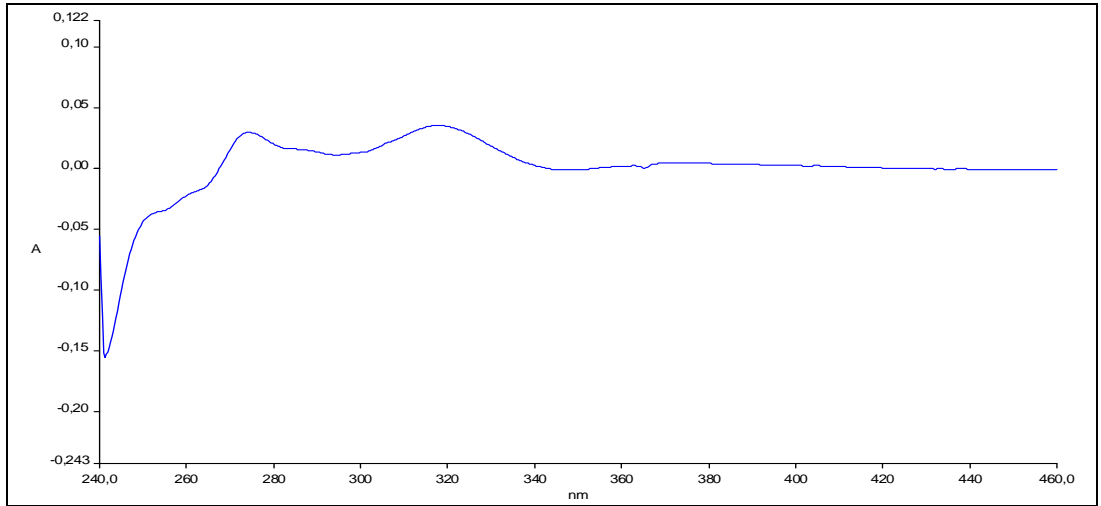
Şekil 3. 146: **31** bileşiminin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**31** bileşiminin  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; butadien zincirindeki, karbon atomlarının, aromatik halkadaki kuarterner karbonların ve aromatik halkadaki  $-\text{CH}$  karbonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 127.77, 127.90, 130.75, 131.62, 133.15, 134.04$  ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) karbonları  $\delta = 84.1, 80.2$  ppm'de gözlemlendi. (Şekil 3.147)



Şekil 3. 147: **31** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

**31** Bileşiğinin UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda;  $\lambda$  ( $\log \epsilon$ ) = 273.85 (1.8), 319.35 (1.7) nm olarak bulundu. (Şekil 3.148)



Şekil 3. 148: **31** bileşiğinin UV Spektrumu

**31** bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

## 4. BULGULAR

### 4.1. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER

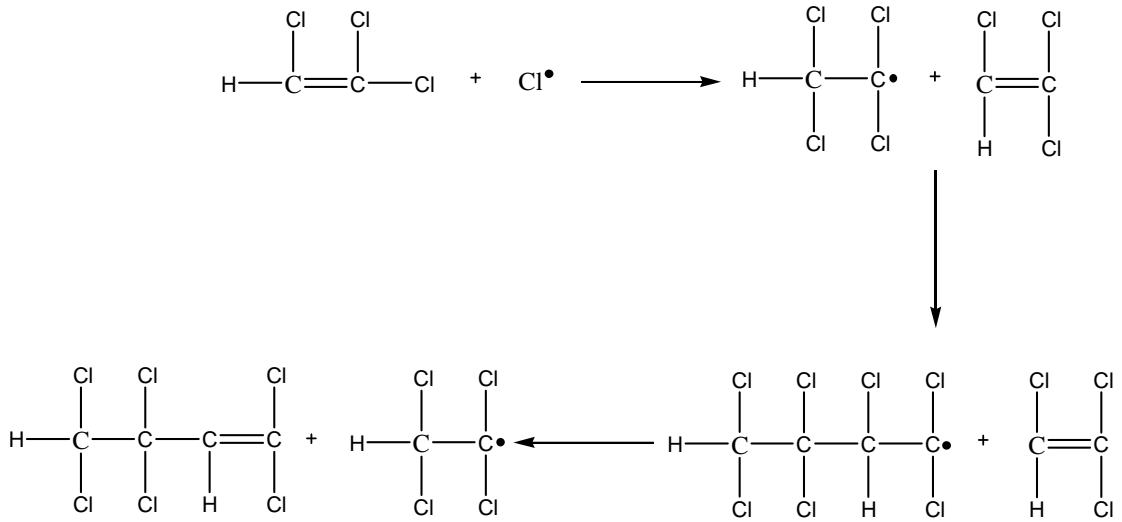
İnce tabaka kromatografisi; DC-Alufolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck). Kieselgel 60 (63-200 µm)(Fluka). Rotavapor; Büchi Heating Bath B-490. Kurutma cihazı; Chem-Dry-Laboratory Devices Inc., U.S.A.. Erime noktası cihazı; Büchi SMP 20 (B-540). Elemental analiz cihazı; Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series. UV lambası; CAMAG Muttenz-Schweiz 29200. UV spektrofotometresi; UV-Vis Spektrofotometre TU-1901. IR spektrometresi; Shimadzu FT-IR 8101 (Shimadzu Corporation Analytical Instruments). NMR spektrometresi; Varian <sup>UNITY</sup>INOVA 500. Kütle spektrometresi; Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS.

Hekzan, petrol eteri, karbon tetra klorür, kloroform, metilen klorür , etil asetat ve etanol literatüre (kurutucu olarak difosfor pentaoksit kullanılmıştır) uygun olarak kurutularak kullanılmıştır. Metanol magnezyum talaşı ve iyot varlığında kurutularak kullanılmıştır. Trikloretilen teknik olarak kullanılmıştır. Sentezlerde kullanılan diğer bütün kimyasal maddelerin belirtilen markaları kullanılmıştır: Benzoil peroksit (Merck), KOH (Merck), NaOH (Merck), HNO<sub>3</sub> (Merck), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Merck), CaCl<sub>2</sub> (Merck), MgSO<sub>4</sub> (Merck), NaSO<sub>4</sub> (Merck), Brom (Riedel-de Haën), 2-Merkaptofenol (Merck), 2-Merkaptobenzoik asit (Sigma), 2-Metiltiyofenol (Aldrich), 1-(2-Florfenil)piperazin (Aldrich), 1-(4-Florfenil)piperazin (Aldrich), N-Fenilpiperazin (Merck), 1-(4-Nitrofenil)piperazin (Aldrich), 1-(Difenilmetil)piperazin (Fluka), 1-(4-Hidroksifenil)piperazin (Acros Organics), Morfolin (Merck), 4-(2-Aminoetil)morfolin (Fluka), 2,4-Dimetilbenzentiyoil (Aldrich), Butil-3-Merkapto-propiyonat (Aldrich), 4,4'-Tiyobisbenzentiyoil (Aldrich), N-piperidin (Merck), 1-(4-Metil)-piperidin (Fluka), 1-(2-Metoksifenil)piperazin (Aldrich).

## 4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

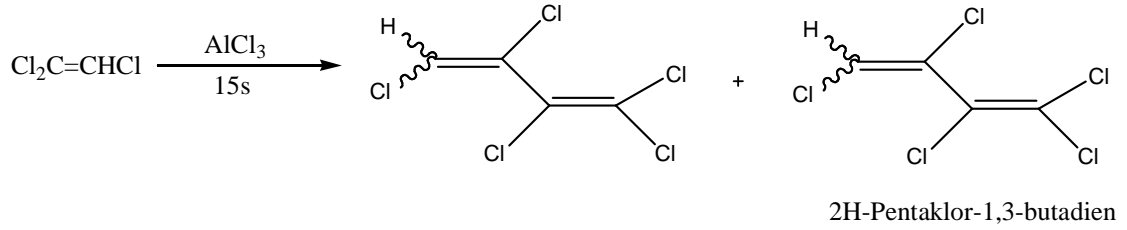
### 4.2.1. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten Eldesi

358 ml Trikloretillen ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ ) iki boyunlu bir balona konup geri soğutucu altında karıştırılarak 96 saat ısıtıldı. Bu esnada 11.616 g benzoil peroksit azar azar balona ilave edildi. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra reaksiyona girmeyen kalan trikloretillen destilasyonla alındı. Geriye kalan kaynama noktası yüksek kısma vakum destilasyonu yapılarak 1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten elde edildi. K.n.<sub>8</sub> : 102-108°C, Verim: 315 g, %60. (K.n.<sub>1,2</sub>: 76°C, Verim: 324 g, % 61.5. [55]



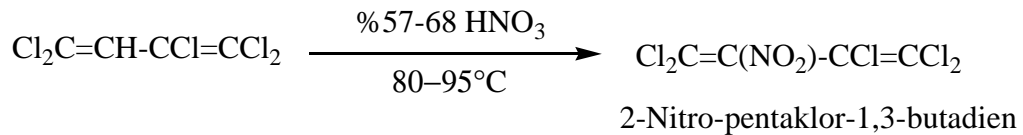
### 4.2.2. 2-H-1,1,3,4,4-Pentaklor-1,3-Butadien (1) Eldesi

3g KOH'in 10 ml sudaki çözeltisi, 25 ml etil alkole ilave edildi. Soğutulan karışım 13.2g 1,3-Di-H-Hekzaklor-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 süzöntü kloroform ile ekstrakte edildi. Kloroform rotavaporda geri kazanıldıktan sonra, geri kalan sıvı vakumda destillenerek renksiz bir sıvı olan 2H-Pentaklor-1,3-butadien (1) ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$ ) elde edildi. K.n.<sub>10</sub>: 76-78°C, Verim: 8.52 g, % 85. (K.n.<sub>11</sub>: 79°C, Verim: 9 g, % 80. [58]



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

22.7 g 2H-Pentaklor-1,3-butadien ( $\text{Cl}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$ ),  $90^\circ\text{C}$  de karıştırılırken 50 ml % 58'lik  $\text{HNO}_3$  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 suyla yıkandı, % 3 lük  $\text{KOH}$  çözeltisiyle çalkalandıktan sonra tekrar suyla yıkandı,  $\text{MgSO}_4$  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 (2) ( $\text{Cl}_2=\text{C}(\text{NO}_2)-\text{CCl}=\text{CCl}_2$ ) elde edildi. K.n.<sub>10</sub>:  $90-96^\circ\text{C}$ , Verim: 12 g, % 44.3. (K.n.<sub>11</sub>:  $68-70^\circ\text{C}$ , Verim: 11.7 g, % 43. [61])

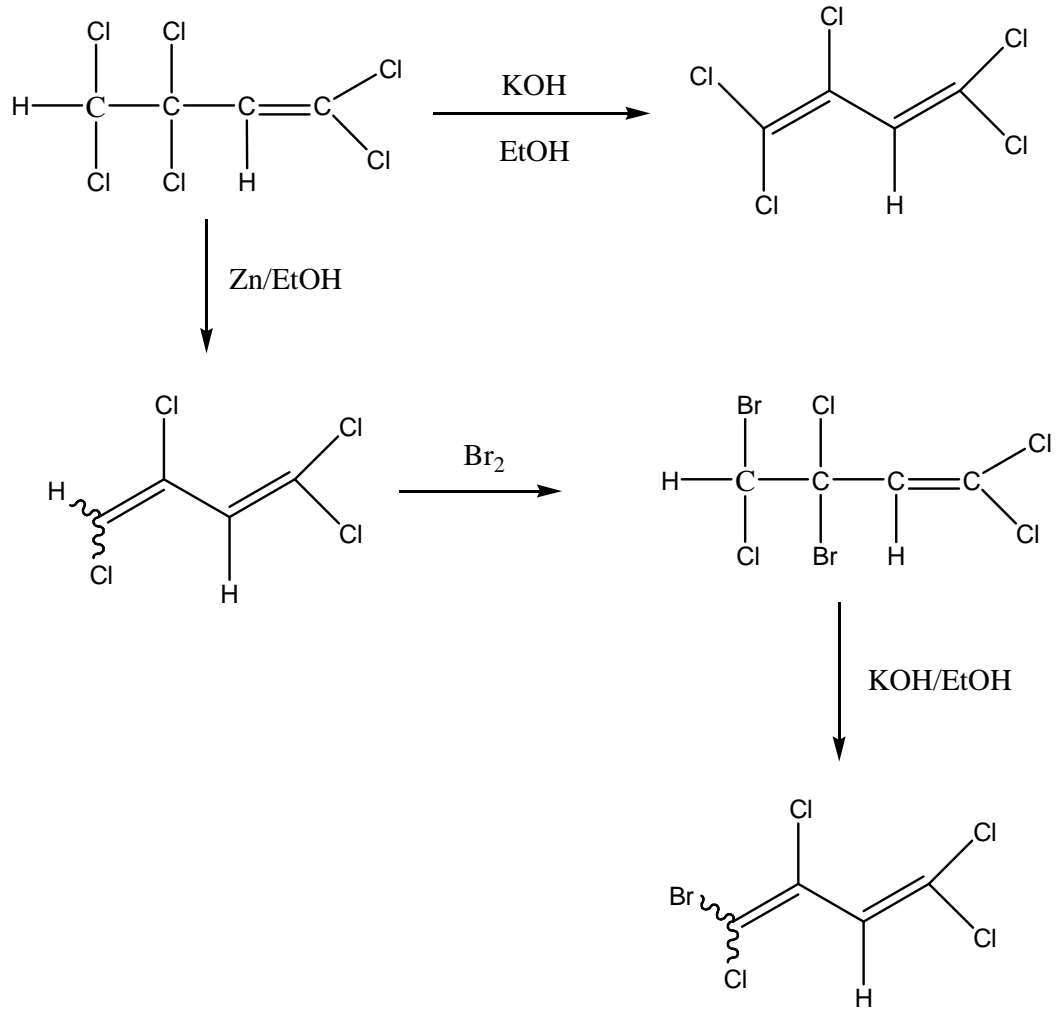


#### 4.2.4. 2H-1,1,3,4-Tetraklor-4-Brom-1,3-Butadien Eldesi

75 g 1,1,3,3,4,4-hekzaklor-1-buten bileşiği 100 ml etanol ile karıştırılır. 18.650 g Zn granül, kısım kısım ilave edilir. 3.5-4 saat boyunca buz banyosunda karıştırıldıktan sonra kloroform ile ekstrakte edilir.  $\text{MgSO}_4$  ile kurutulur ve vakum destilasyonunda saflaştırılır. 14 mmHg basınç altında  $73-80^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında destillenir. Elde edilen 1,2,4,4-tetraklor-1,3-butadienin 39.077g'ı, üç boyunlu balonda geri soğutucu



altında 45°C’de ısıtılarak 10.43 ml Br<sub>2</sub> damla damla ilave edilir. 6.5 saat boyunca bu sıcaklıkta karıştırılır. Eterle ekstrakte edilir. Reaksiyona girmeyen Br<sub>2</sub> fazlası için Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katılır ve süzülür. MgSO<sub>4</sub> ile kurutulur. Bu şekilde sentezlenen 1,1,3,4-tetraklor-3,4-dibrom-1-buten bileşiğinin 21 g’ı karıştırılırken üzerine 3.35 g KOH’in 100 ml etanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilir. Kloroform ile ekstrakte edilip, MgSO<sub>4</sub> ile kurutulur. Vakum destilasyonu yardımıyla (20 mmHg basınç altında 106-110°C’de) saflaştırılır. Böylece 2H-1,1,3,4-tetraklor-4-brom-1,3-butadien (**3**) bileşiği saf bir şekilde elde edilmiş olur. [32]



### **4.3. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ**

#### **4.3.1. 2-Nitro-Pentaklor-1,3-butadien Bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemi**

##### *4.3.1.1 Genel Çalışma Metodu 1*

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien ve tiyol bileşiği 1:1 ve 1:2 mol oranlarında alındı ve oda sıcaklığında direk ortamda 2-3 saat karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kloroform veya metilen klorür ve 100 ml destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla birkaç kez yıkandı, susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Çözücü rotavaporda geri kazanıldıktan sonra ham ürünler kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

##### *4.3.1.2. Genel Çalışma Metodu 2*

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien ve tiyol bileşiği 1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında alınarak NaOH, EtOH ortamında ve oda sıcaklığında 6-8 saat karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kloroform veya metilen klorür ve 100 ml destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla birkaç kez yıkandı, susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Çözücü rotavaporda geri kazanıldıktan sonra ham ürünler kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

#### **4.3.2. 2-H-pentaklor-1,3-butadien Bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemi**

##### *4.3.2.1. Genel Çalışma Metodu 3*

2-H-pentaklor-1,3-butadien ve tiyol bileşiği 2:1 mol oranlarında alınarak NaOH, EtOH ortamında ve oda sıcaklığında 6-8 saat karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kloroform veya metilen klorür ve 100 ml destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla birkaç kez yıkandı, susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Çözücü

rotavaporda geri kazanıldıktan sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

### **4.3.3. N,S-süstitüe-1,3-Butadien Bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemi**

#### *4.3.3.1. Genel Çalışma Metodu 4*

Mono(tiyosüstitüe nitrodien bileşiği ve N-nükleofil bileşiği (amin ve türevleri) eşit mol oranlarında (1:1) alınarak metilenklorürde çözüldü ve oda sıcaklığında 2-3 saat karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kloroform veya metilen klorür ve 100 ml destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla birkaç kez yıkandı, susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{MgSO}_4$  ile kurutuldu. Çözücü rotavaporda geri kazanıldıktan sonra ham ürünler kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

### **4.3.4. 4-Brom-2H-Tetraklor-1,3-Butadien Bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemi**

#### *4.3.4.1. Genel Çalışma Metodu 5*

4-brom-2H-tetraklor-1,3-butadien ve tiyol bileşiği 2:1 mol oranlarında alınarak NaOH, EtOH ortamında ve oda sıcaklığında 6-8 saat karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kloroform veya metilen klorür ve 100 ml destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla birkaç kez yıkandı, susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{MgSO}_4$  ile kurutuldu. Çözücü rotavaporda geri kazanıldıktan sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

#### 4.4. DENEMELER

##### 4.4.1. Deneme 1: 3,4,4-Triklor-1-[benzo(1,3-oksatiya)]-2-nitro-1,3-butadien (4)

2-Nitro-Pentaklor-1,3-butadien (2g, 7.37 mmol) (2) ile 2-merkaptofenol'ün (0.93g, 7.37 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 3,4,4-Triklor-1-[benzo(1,3-oksatiya)]-2-nitro-1,3-butadien (4) bileşiği elde edildi.

**4:** Sarı kristal. E.n: 132-133 °C. Verim: 1.06 g (% 44.7). R<sub>f</sub> (Petrol eteri): 0.35. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 3096$  (C-H<sub>arom</sub>), 1600, 1618 (C=C), 1294, 1547 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) = 240.88 (4.76), 374.52 (4.77) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.42$  (t, *J* = 7.56, H, H<sub>arom</sub>), 7.50 (t, *J* = 8.05, H, H<sub>arom</sub>), 7.56 (d, *J* = 7.8, H, H<sub>arom</sub>), 7.66 (d, *J* = 7.56, H, H<sub>arom</sub>). <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 110.82$ , 111.95, 121.44, 122.54, 125.43, 126.74, 127.67, 132.23, 152.11, 160.87 (C<sub>butad</sub>, C<sub>arom</sub> ve CH<sub>arom</sub>). MS [+ESI]: *m/z* = 325.90 [M+H]<sup>+</sup> ; (C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>S, M= 324.57 g/mol). Hesaplanan: C, 37.01 ; H, 1.24 ; N, 4.32 ; S, 9.88. Bulunan: C, 36.63 ; H, 1.64 ; N, 3.91 ; S, 9.45.

##### 4.4.2. Deneme 2: 1,1-Bis(2-Karboksifeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien (5)

2-Nitro-Pentaklor-1,3-butadien (2g, 7.37 mmol) (2) ile o-merkaptosalisilik asit'in (1.13g, 7.36 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1-Bis(2-Karboksifeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien (5) bileşiği elde edildi.

**5:** Açık sarı katı. E.n: 206-207 °C. Verim: 1.89 g (%. 51). R<sub>f</sub> (Kloroform): 0.50. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2871$ , 2975, 3064 (C-H<sub>arom</sub>), 3384 (COOH), 1681 (C=O), 1269, 1416 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) = 239.16 (3), 262.64 (2.8) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.01$  (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H<sub>arom</sub>), 7.61 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H<sub>arom</sub>), 7.51-7.54 (t, *J* = 8.2, 2H, H<sub>arom</sub>), 7.30-7.33 (t, *J* = 8.0, 2H, H<sub>arom</sub>). <sup>13</sup>C NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 125.63$ , 126.53, 129.60, 132.15, 133.60, 139.60 (C<sub>butad</sub>, C<sub>arom</sub> ve CH<sub>arom</sub>), 168.52 (COOH). MS [+ESI]: *m/z* = 507.41 [M+H]<sup>+</sup> ; (C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>, M: 506.77 g/mol. Hesaplanan: C, 42.66; H, 1.99; N, 2.76 ; S, 12.65. Bulunan: C, 42.24 ; H, 1.56 ; N, 2.31 ; S, 13.03.

#### 4.4.3. Deneme 3: 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadien (6) ve 1,1-Bis(2-Metilfeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien (7)

2-Nitro-Pentaklor-1,3-butadien (2g, 7.37 mmol) (2) ile 2-metilfenol'ün (0.91g, 7.36 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadien (6) ve 1,1-Bis(2-Metilfeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien (7) bileşikleri elde edildi.

**6:** Sarı kristal. E.n: 119-120 °C. Verim: 1.28 g (% 48.8). R<sub>f</sub> [Pet/CHCl<sub>3</sub> (1:1)] : 0.46. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν = 3056 (C-H<sub>arom</sub>), 2921, 2986 (C-H), 1599 (C=C), 1304, 1533 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (logε) = 240.88 (4.1), 344.27 (4.2) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.52 (d, H, H<sub>arom</sub>), 7.45 (t, H, H<sub>arom</sub>), 7.36 (d, H, H<sub>arom</sub>), 7.29 (t, H, H<sub>arom</sub>), 2.43 (t, 3H, CH<sub>3</sub>). APT-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 120.35, 127.36, 127.37, 127.76, 142.35, 156.81 (C<sub>butad</sub> ve C<sub>arom</sub>), 126.26, 130.26, 131.04, 135.87 (CH<sub>arom</sub>), 19.5 (CH<sub>3</sub>). MS [+APCI]: m/z = 277 [M-Cl-NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ve [M+H]<sup>+</sup> = 278; (C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>S<sub>0</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, M: 359.06 g/mol. Hesaplanan: C, 36.80 ; H, 1.97 ; N, 3.90 ; S, 8.93. Bulunan: C, 36.48 ; H, 1.54 ; N, 3.46 ; S, 9.39.

**7:** Turuncu katı. E.n: 124-125 °C. Verim: 0.72 g (% 22.8). R<sub>f</sub> [Pet/CHCl<sub>3</sub> (1:1)] : 0.51. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν = 3061 (C-H<sub>arom</sub>), 2854, 2925 (C-H), 1296, 1518 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (logε) = 239.35 (4.1), 259.92 (4.1), 366.70 (3.8) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.97-7.56 (m, 8H, H<sub>arom</sub>), 2.48 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 125.39, 125.77, 125.88, 126.67, 128.06, 128.14, 129.45, 129.51, 129.68, 129.82, 130.21, 130.56, 130.88, 131.53, 154.78, 159.0 (C<sub>butad</sub>, C<sub>arom</sub> ve CH<sub>arom</sub>), 19.86, 19.94 (CH<sub>3</sub>). MS [+ESI]: m/z = 447.80 [M+H]<sup>+</sup> ; (C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M: 446.80 g/mol. Hesaplanan: C, 48.39 ; H, 3.16 ; N, 3.13 ; S, 14.35. Bulunan: C, 47.95 ; H, 3.61 ; N, 2.77 ; S, 14.8.

#### 4.4.4. Deneme 4: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-florfenil)piperazin (8)

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(o-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (7) (0.5g, 1.39 mmol) ile 1-(2-florfenil)piperazin (0.25g, 1.38 mmol) bileşiğinin genel çalışma metodu 4'e

göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-florfenil)piperazin (**8**) bileşiği elde edildi.

**8:** Sarı katı. E.n: 181-182 °C. Verim: 0.39 g (% 55.4). R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>) : 0.37. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν = 3066 (C-H<sub>arom</sub>), 2827, 2922 (C-H), 1595, 1610 (C=C), 1271, 1542 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (logε) = 242.24 (2.9), 282.37 (2.5), 389.39 (2.8) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.71-7.34 (m, 9H, H<sub>arom</sub>), 2.37 (s, H, CH<sub>3</sub>), 2.85-3.74 (H<sub>piper.</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 115.31, 115.48, 118.28, 122.69, 123.60, 126.68, 128.87, 129.07, 130.55, 133.15, 134.80, 137.49, 137.56, 153.73, 155.69, 165.99 (C<sub>butad</sub>, C<sub>arom</sub> ve CH<sub>arom</sub>), 19.72 (CH<sub>3</sub>), 48.49, 52.23 (C<sub>piper.</sub>). MS [+ESI]: m/z = 526.58 [M+Na]<sup>+</sup> ; C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>SN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>FCl<sub>3</sub>, M: 502.82 g/mol. Hesaplanan: C, 50.16 ; H, 3.81 ; N, 8.36 ; S, 6.38. Bulunan: C, 49.75 ; H, 3.43 ; N, 7.94 ; S, 6.83.

#### 4.4.5. Deneme 5: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-florfenil)piperazin (**9**)

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(o-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (7) (0.5g, 1.39 mmol) ile 1-(4-florfenil)piperazin (0.25g, 1.38 mmol) bileşiğinin genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-florfenil)piperazin (**9**) bileşiği elde edildi.

**9:** Sarı katı. E.n: 146-147 °C. Verim: 0.42 g (% 59.6). R<sub>f</sub> (EtAc) : 0.39. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν = 3066 (C-H<sub>arom</sub>), 2827, 2922 (C-H), 1595, 1610 (C=C), 1271, 1542 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (logε) = 245.89 (3.4), 293.05 (2.7), 389.13 (3.2) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.69-7.32 (m, 8H, H<sub>arom</sub>), 2.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.84-3.72 (sb, 8H, H<sub>piper.</sub>). APT-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 118.77, 124.2, 125.67, 139.04, 145.66, 155.89, 157.80, 166.07 (C<sub>butad</sub> ve C<sub>arom</sub>), 114.72, 114.90, 117.64, 117.70, 126.69, 129.12, 130.56, 133.16 (CH<sub>arom</sub>), 19.73 (CH<sub>3</sub>), 48.56, 51.98 (C<sub>piper.</sub>). MS [+ESI]: m/z = 503.99 [M+H]<sup>+</sup> ; (C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>SN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>FCl<sub>3</sub>, M: 502.82 g/mol. Hesaplanan: C, 50.16 ; H, 3.81 ; N, 8.36 ; S, 6.38. Bulunan: C, 49.77 ; H, 3.43 ; N, 7.96 ; S, 6.88.

#### 4.4.6. **Deneme 6: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(1-fenil)piperazin (10)**

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(o-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (7) (0.5 g, 1.39 mmol) ile N-fenilpiperazin (0.22g, 1.39 mmol) bileşiğinin genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(1-fenil)piperazin (**10**) bileşiği elde edildi.

**10:** Kırmızı katı. E.n: 146-147 °C. Verim: 0.28 g (% 41.3). R<sub>f</sub> [(CHCl<sub>3</sub>/EtAc) (1:1)] : 0.42. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν = 3062, 3042 (C-H<sub>arom</sub>), 2971, 2915, 2842 (C-H), 1581, 1618 (C=C), 1272, 1524 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (logε) = 243.17 (1.7), 387.14 (1.7) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.70-7.33 (m, 9H, H<sub>arom</sub>), 2.95-3.74 (m, 8H, H<sub>piper.</sub>), 2.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). APT-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 116.22, 124.91, 126.40, 128.27, 139.01, 141.85, 148.98 (C<sub>butad</sub> ve C<sub>arom</sub>), 115.63, 120.03, 126.69, 128.33, 129.12, 130.54, 133.14 (CH<sub>arom</sub>), 47.61, 51.95 (C<sub>piper.</sub>), 19.74 (CH<sub>3</sub>). MS [+ESI]: m/z = 507.86 [M+Na]<sup>+</sup> ; (C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>SN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>), M= 484.835 g/mol. Hesaplanan: C, 52.02 ; H, 4.16 ; N, 8.67 ; S, 6.61. Bulunan: C, 51.59 ; H, 3.71 ; N, 9.07 ; S, 7.03.

#### 4.4.7. **Deneme 7: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-metoksifenil)piperazin (11)**

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(o-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (7) (0.5 g, 1.39 mmol) ile 1-(2-metoksifenil)piperazin (0.26 mmol, 1.39 mmol) bileşiğinin genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-metoksifenil)piperazin (**11**) bileşiği elde edildi.

**11:** Sarı katı. E.n: 174-175 °C. Verim: 0.44 g (% 61.1). R<sub>f</sub> (EtAc) : 0.43. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν = 3011, 3062 (C-H<sub>arom</sub>), 2823, 2928, 2967, (C-H), 1580 (C=C), 1268, 1531 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (logε) = 246.87 (3.1), 285.84 (2.8), 389.56 (3) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.66-6.67 (d, H, H<sub>arom</sub>), 6.78-6.84 (m, 2H, H<sub>arom</sub>), 6.94-6.97 (t, H, H<sub>arom</sub>), 7.14-7.25 (m, 3H, H<sub>arom</sub>), 7.33-7.34 (d, H, H<sub>arom</sub>), 3.82 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 122.0, 126.1, 130.2, 133.6, 135.3, 139.94, 140.25, 152.48 (C<sub>butad</sub>, C<sub>arom</sub> ve CH<sub>arom</sub>), 49.78, 53.77 (C<sub>piper.</sub>), 20.98 (CH<sub>3</sub>), 55.72 (OCH<sub>3</sub>). MS [+ESI]: m/z = 515.95 [M+H]<sup>+</sup> ; (C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SCl<sub>3</sub>),

M= 514.861 g/mol. Hesaplanan: C, 51.32 ; H, 4.31 ; N, 8.16 ; S, 6.23. Bulunan: C, 50.9 ; H, 4.77 ; N, 7.67 ; S, 6.69.

**4.4.8. Deneme 8: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(1-Difenilmetil)piperazin (12)**

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(o-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (7) (0.5 g, 1.39 mmol) ile 1-(dimetilfenil)piperazin (0.35g, 1.39 mmol) bileşiğinin genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(1-Difenilmetil)piperazin (12) bileşiği elde edildi.

**12:** Sarı katı. E.n: 181-182 °C. Verim: 0.44 g (% 55). R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>) : 0.38. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν = 3019, 3059 (C-H<sub>arom</sub>), 2821, 2911, 2972 (C-H) bağlarına ait gerilme bantları, 1586 (C=C), 1282, 1530 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (logε) = 245.24 (3.5), 296.98 (3.1), 389.59 (3.6) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.08 – 7.27 (m, 14H, H<sub>arom</sub>), 2.29 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.09 ppm (s, H, -CH), 3.36-3.63 (sb, 8H, CH<sub>piper</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 126.3, 131.5, 128.91, 126.7, 138.9, 142, 140.37 (C<sub>butad</sub>, C<sub>arom</sub> ve CH<sub>arom</sub>), δ = 49.8 (C<sub>piper</sub>), δ = 19.66 (CH<sub>3</sub>), δ = 74.33 (CH). MS [+ESI]: m/z = 576.0 [M+H]<sup>+</sup> ; C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S, M= 574.95 g/mol. Hesaplanan: C, 58.49 ; H, 4.56 ; N, 7.31 ; S, 5.58. Bulunan: C, 58.08 ; H, 4.13 ; N, 6.80 ; S, 6.01.

**4.4.9. Deneme 9: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-Nitrofenil)piperazin (13)**

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(o-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (7) (0.5 g, 1.39 mmol) ile 1-(4-nitrofenil)piperazin (0.28g, 1.39 mmol) bileşiğinin genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-Nitrofenil)piperazin (13) bileşiği elde edildi.

**13:** Kırmızı katı. E.n: 189-190 °C. Verim: 0.39 g (% 52.7). R<sub>f</sub> [(CHCl<sub>3</sub>/EtAc) (1:1)] : 0.45. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν = 3436 (C-H<sub>arom</sub>), cm<sup>-1</sup> de, 2870 (C-H), 1598 (Ar-NO<sub>2</sub>), 1285, 1513 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (logε) = 245.5 (2.4), 377.08 (3.1) nm; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.67-6.69 (d, H, H<sub>arom</sub>), 7.15-7.26 (m, 3H, H<sub>arom</sub>), 7.32-7.33



(d, 2H, H<sub>arom</sub>), 8.05-8.08 (d, 2H, H<sub>arom</sub>), 2.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.21-3.69 (sb, 8H, H<sub>piper.</sub>). APT-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 113.44, 126.16, 128.0, 130.5, 131.91, 134.10, 134.84 (CH<sub>arom</sub>), 126.58, 129.84, 139.96, 140.23, 153.87, 184.30, 191.09 (C<sub>butad</sub> ve C<sub>arom</sub>), 46.31, 52.10 (C<sub>piper.</sub>), 20.97 (CH<sub>3</sub>). MS [+ESI]:  $m/z$  = 553.28 [M+Na]<sup>+</sup>; C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S, M= 529.82 g/mol. Hesaplanan: C, 47.61 ; H, 3.61 ; N, 10.57 ; S, 6.05. Bulunan: C, 47.18 ; H, 4.02 ; N, 10.07 ; S, 5.57.

#### 4.4.10. Deneme10: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-Hidroksifenil)piperazin (14)

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(o-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (7) (0.5 g, 1.39 mmol) ile 1-(4-hidroksifenil)piperazin (0.24 g, 1.39 mmol) bileşiminin genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-Hidroksifenil)piperazin (14) bileşiği elde edildi.

**14**: Sarı katı. E.n: 203-204 °C. Verim: 0.31 g (% 44.2). R<sub>f</sub> [(CHCl<sub>3</sub>/EtAc) (1:1)] : 0.41. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3344 (O-H), cm<sup>-1</sup> de, 2918 (CH<sub>arom</sub>), 2815 (C-H) 1214, 1511 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{max}$  (log $\epsilon$ ) = 246.83 (2.5), 274.06 (2), 388.72 (2.5) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.15-7.33 (m, 8H, H<sub>arom</sub>), 6.68 (s, H, OH), 2.37(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.5-3.7 (sb, 8H, H<sub>piper.</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 108.78, 115.04, 118.28, 126.68, 128.72, 128.82, 129.02, 129.08, 133.18, 139.02 (C<sub>butad</sub>, C<sub>arom</sub> ve CH<sub>arom</sub>),  $\delta$  = 49.21, 52.17 (C<sub>piper.</sub>),  $\delta$  = 19.73 (CH<sub>3</sub>). MS [+ESI]:  $m/z$  = 500.06 [M]<sup>+</sup>; C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S, M= 500.83 g/mol. Hesaplanan: C, 50.36 ; H, 4.03 ; N, 8.39 ; S, 6.40 . Bulunan: C, 49.94 ; H, 3.64 ; N, 7.91 ; S, 6.89.

#### 4.4.11. Deneme 11: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-morfolin (15)

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(o-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (7) (0.5 g, 1.39 mmol) ile N-morfolin (0.12 g, 1.39 mmol) bileşiminin genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-morfolin (15) bileşiği elde edildi.

**15:** Sarı katı. E.n: 138-139 °C. Verim: 0.36 g (% 63.1). R<sub>f</sub> (EtAc) : 0.53. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 3061$  (Ar-CH), 2966, 2856, 2923 (C-H), 1275, 1538 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) = 245.84 (3.6), 293.38 (3.1), 389.26 (3.6) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.17 - 7.33$  (m, 4H, H<sub>arom</sub>), 2.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.35 – 3.55 (sb, 8H, H<sub>morf.</sub>). APT-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 119.35, 128.85, 134.01, 126.80, 130.01, 140.16$  (C<sub>butad</sub> ve C<sub>arom</sub>), 126.70, 129.14, 130.58, 133 (CH<sub>arom</sub>), 19.69 (CH<sub>3</sub>), 52.40, 64.52 (C<sub>morf.</sub>). -MS: [+ESI]: m/z: [M+H]<sup>+</sup>: 411.45; C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, M: 409.72 g/mol. Hesaplanan: C, 43.97 ; H, 3.69 ; N, 6.84 ; S, 7.83. Bulunan: C, 43.53 ; H, 3.23 ; N, 7.23 ; S, 8.24.

**4.4.12. Deneme 12: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-aminoetil)morfolin (16)**

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(o-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (7) (0.5 g, 1.39 mmol) ile 1-(2-aminoetil)morfolin (0.18 g, 1.39 mmol) bileşiğinin genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-aminoetil)morfolin (16) bileşiği elde edildi.

**16:** Sarı katı. E.n: 121-122 °C. Verim: 0.32 g (% 52.4). R<sub>f</sub> (EtAc) : 0.43. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2923$  (Ar-CH), cm<sup>-1</sup>de, 3335 (N-H), 2853 (C-H), 1539, 1588 (C=C), 1275, 1465 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) = 243.93 (3), 345.41 (3.2) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.01-7.46$  (m, 4H, H<sub>arom</sub>), 1.68 (sb, H, NH), 2.35 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.35-3.48 (m, 4H, H<sub>morf.</sub>), 3.52– 3.66 (m, 4H, H<sub>morf.</sub>). APT-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 125.66, 126.70, 130.58, 131.83, 133.01, 137.04$  (C<sub>butad</sub> ve C<sub>arom</sub>), 134.44, 136.46, 138.93 (CH<sub>arom</sub>), 28.69 (CH<sub>3</sub>), 18.98 (CH<sub>2</sub>), 52.37, 64.54 (C<sub>morf.</sub>). MS [+ESI]: m/z = 393.34 [M-NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ; C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S, M = 438.762 g/mol. Hesaplanan: C, 43.80 ; H, 4.14 ; N, 9.58 ; S, 7.31. Bulunan: C, 43.41 ; H, 3.91 ; N, 9.50 ; S, 6.86.

**4.4.13. Deneme 13: 1,1,4-Tris(2-Metilfeniltiyo)-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (17)**

2-Nitro-Pentaklor-1,3-butadien (2g, 22.1 mmol) (2) ile 2-metilfenol'ün (1.37g, 11.0 mmol) genel çalışma metodu 2'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,4-Tris(2-Metilfeniltiyo)-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (17) bileşiği elde edildi.

**17:** Turuncu katı. E.n: 124-125 °C. Verim: 2.26 g (% 57.9). R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>) : 0.51. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν = 3049, 2974, 2937 (C-H<sub>arom</sub>), 2738, 2676, 2491 (C-H) cm<sup>-1</sup>de, 1593 (C=C), 1286, 1537 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (logε) = 241.18 (3.1), 260.76 (3), 362.43 (2.9) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.82-7.20 (m, 10H, H<sub>arom</sub>), 1.79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). APT-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 122.64, 128.62, 129.76, 131.06, 140.29, 142.72 (C<sub>butad</sub> ve C<sub>arom</sub>), 126.64, 127.12, 129.31, 130.68, 130.76, 130.93, 132.75, 136.04 (CH<sub>arom</sub>), 20.28, 20.69 (CH<sub>3</sub>). MS [-ESI]: m/z = 533.01 [M-H]<sup>+</sup> ; C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, M= 534.54 g/mol. Hesaplanan: C, 56.17 ; H, 3.96 ; N, 2.62 ; S, 18.0. Bulunan: C, 55.76 ; H, 3.49 ; N, 3.05 ; S, 18.41.

**4.4.14. Deneme 14: 1,1-Bis(2,4-Dimetilfeniltiy)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien (18)**

2-Nitro-Pentaklor-1,3-butadien (2g, 7.37 mmol) (**2**) ile 2,4-dimetiltiyofenol'ün (1.01g, 7.36 mmol) genel çalışma metodu 2'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1-Bis(2,4-Dimetilfeniltiy)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien (**18**) bileşiği elde edildi.

**18:** Sarı katı. E.n: 132-133 °C. Verim: 2.01 g (% 58.1). R<sub>f</sub> [(Pet/CHCl<sub>3</sub>) (1:1)] : 0.54. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν = 3005 (C-H<sub>arom</sub>), 2730, 2920, 2954 (C-H), 1564, 1595 (C=C), 1281, 1512 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (logε) = 239.51 (4.2), 263.32 (3.9), 384.38 (3.7) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.79 – 7.0 (m, 6H, H<sub>arom</sub>), 2.48 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 121.66, 125.21, 126.23, 126.25, 126.46, 126.64, 127.13, 130.17, 130.26, 130.47, 131.98, 134.87, 138.64, 139.23, 140.04, 141.32 (C<sub>butad</sub>, C<sub>arom</sub> ve CH<sub>arom</sub>), δ = 19.01, 19.35, 20.06, 20.19 (CH<sub>3</sub>). MS [+ESI]: m/z = 475.70 [M+H]<sup>+</sup> ; C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M: 474.85 g/mol. Hesaplanan: C, 50.59 ; H, 3.82 ; N, 2.95 ; S, 13.51. Bulunan: C, 50.15 ; H, 4.20 ; N, 2.45 ; S, 13.01.

**4.4.15. Deneme15: 1,1,4-Tris(2,4-Dimetilfeniltiy)-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (19)**

2-Nitro-Pentaklor-1,3-butadien (2g, 22.1 mmol) (**2**) ile 2,4-dimetiltiyofenol'ün (1.52g, 11 mmol) genel çalışma metodu 2'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,4-Tris(2,4-Dimetilfeniltiy)-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (**19**) bileşiği elde edildi.

**19:** Sarı katı. E.n: 133-134 °C. Verim: 2.44 g (% 57.9). R<sub>f</sub> [(Pet/CHCl<sub>3</sub>) (1:1)] : 0.38. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν = 3005 (C-H<sub>arom</sub>), 2730, 2920, 2954 (C-H), 1564, 1595 (C=C), 1281, 1512 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (logε) = 244.58 (2.8), 272.75 (2.6), 372.9 (2.8) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.72-6.92 (m, 9H, H<sub>arom</sub>), 1.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 122.88, 126.38, 127.44, 127.51, 127.89, 128.36, 129.04, 131.5, 131.72, 133.19, 136.11, 139.81, 139.89, 140.45, 141.32, 142.56 (C<sub>butad</sub>, C<sub>arom</sub> ve CH<sub>arom</sub>), 20.27, 20.61, 21.35, 21.48 (CH<sub>3</sub>). MS [+ESI]: m/z [M]<sup>+</sup> = 575.96 ; C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, M: 576.62 g/mol. Hesaplanan: C, 58.32 ; H, 4.72 ; N, 2.43 ; S, 16.68. Bulunan: C, 57.92 ; H, 4.21 ; N, 1.93 ; S, 17.11.

**4.4.16. Deneme 16: 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (20)**

2-Nitro-Pentaklor-1,3-butadien (2g, 7.37 mmol) (**2**) ile Butil-3-merkaptopropiyonat'ın (1.19 g, 7.37 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (**20**) bileşiği elde edildi.

**20:** Sarı yağ. Verim: 0.85 g (% 42.5). R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>) : 0.52. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): ν = 2874, 2935, 2961 (C-H), cm<sup>-1</sup> de, 1602 (C=C), 1733 (C=O), 1293, 1537 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (logε) = 240.88 (4.5), 343.99 (4.5) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85-0.88 (t, J= 7.22, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28-1.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.53-1.59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.69-2.72 (t, J= 6.9 , 2H, CH<sub>2</sub>), 3.33-3.35 (t, J=7.08, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.06-4.08 (t, J=6.59, 2H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 120.27, 127.92, 138.18, 155.55 (C<sub>butad</sub>), 12.64 (CH<sub>3</sub>), 18.09, 29.55, 29.73, 32.43, 64.20 (CH<sub>2</sub>), 169.46 (C=O). MS [+ESI]: m/z = 397.89 [M+H]<sup>+</sup> ; C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>S, M: 397.10 g/mol. Hesaplanan: C, 33.27 ; H, 3.30 ; N, 3.53 ; S, 8.07. Bulunan: C, 32.91 ; H, 3.67 ; N, 3.08 ; S, 8.54.

**4.4.17. Deneme 17: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-florfenil)piperazin (21)**

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(butilpropiyoniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (**22**) bileşiği (0.5 g, 1.26 mmol) ile 1-(4-florfenil)piperazin'in (0.22 g, 1.26 mmol) genel çalışma metodu

4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-florfenil)piperazin (**21**) bileşiği elde edildi.

**21:** Sarı katı. E.n: 120-121 °C. Verim: 0.27 g (% 41.5). Rf (CHCl<sub>3</sub>) : 0.52. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 3061$  (C-H<sub>arom</sub>), 2871, 2932, 2960 (C-H), 1593 (C=C), 1723 (C=O), 1277, 1536 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) = 246.55 (1.7), 274.71 (1.7), 292.39 (1.6), 391.55 (1.9) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.82$ -6.94 (m, 4H, H<sub>arom</sub>), 0.85-0.87 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27-1.34 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.57 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.63-2.66 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.14-3.17 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>), 4.04-4.06 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.34-3.90 (sb, 8H, H<sub>piper.</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 116.07$ , 116.25, 119.05, 119.11, 125.48, 126.63, 146.69, 157.33, 159.25, 168.20 (C<sub>butad</sub>, C<sub>arom</sub> ve CH<sub>arom</sub>), 50.74, 65.39 (C<sub>piper.</sub>), 19.31 (CH<sub>3</sub>), 30.59, 30.79, 34.64, 53.32 (CH<sub>2</sub>), 171.07 (C=O). MS [+ESI]:  $m/z = 540.39$  [M]<sup>+</sup> ; C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>3</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S, M = 540.86 g/mol. Hesaplanan: C, 37.73 ; H, 3.55 ; N, 7.04 ; S, 4.03. Bulunan: C, 37.25 ; H, 3.05 ; N, 7.45 ; S, 4.53.

#### **4.4.18. Deneme 18: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-Metoksifenil)piperazin (22)**

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(butilpropiyoniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (22) bileşiği (0.5 g, 1.26 mmol) ile 1-(2-metoksifenil)piperazin'in (0.24 g, 1.26 mmol) genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-Metoksifenil)piperazin (**22**) bileşiği elde edildi.

**22:** Sarı katı. E.n: 97-98 °C. Verim: 0.36 g (% 54.5). Rf (EtAc) : 0.50. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2717$ , 2874, 2834 (C-H), 2958, 2930 (C-H<sub>arom</sub>), 1672 (C=C), 1724 (C=O), 1281, 1541 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) = 248.16 (2.3), 287.15 (2.2), 391.62 (2.3) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.8 - 7.0$  (m, 4H, H<sub>arom</sub>), 0.85-0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27-1.35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.63-2.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.84-2.87 (t, 2H, SCH<sub>2</sub>), 4.02-4.07 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.95-3.32 (sb, 8H, H<sub>piper.</sub>), 3.8 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>). APT-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 124.48$ , 125.21, 126.81, 139.82, 152.52, 171.09 (C<sub>butad</sub> ve C<sub>arom</sub>), 111.84, 118.71, 121.33, 124.29 (CH<sub>arom</sub>), 55.73 (OCH<sub>3</sub>), 64.91, 65.36 (C<sub>piper.</sub>), 13.88 (CH<sub>3</sub>), 50.68, 30.57, 33.53, 34.40, 34.69 (CH<sub>2</sub>), 171.09 (C=O). MS [+ESI]:  $m/z = 576.12$  [M+Na]<sup>+</sup> ; C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S, M = 552.90

g/mol. Hesaplanan: C, 47.79 ; H, 5.10 ; N, 7.60 ; S, 5.80. Bulunan: C, 47.36 ; H, 4.64 ; N, 8.01 ; S, 6.23.

**4.4.19. Deneme 19:** **1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butyl-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-nitrofenil)piperazin (23)**

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(butilpropiyoniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (22) bileşiği (0.5 g, 1.26 mmol) ile 1-(4-nitrofenil)piperazin'in (0.26 g, 1.26 mmol) genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butyl-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-nitrofenil)piperazin (23) bileşiği elde edildi.

**23:** Kırmızı katı. E.n: 148-149 °C. Verim: 0.46 g (% 67.6). R<sub>f</sub> (EtAc) : 0.49. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2872, 2930, 2959$  (C-H),  $3087$  (C-H<sub>arom</sub>), cm<sup>-1</sup>'de,  $1730$  (C=O), cm<sup>-1</sup>'de,  $1597$  (Ar-NO<sub>2</sub>),  $1325, 1508$  (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) = 263.58 (2), 382.95 (1.8) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.66 - 6.77$  (d, 2H, H<sub>arom</sub>),  $8.09 - 8.11$  (d, 2H, H<sub>arom</sub>),  $0.85-0.88$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>),  $1.18 - 1.35, 1.52 - 1.58, 3.15 - 3.17$  (m, 8H, CH<sub>2</sub>),  $2.64-2.67$  (m, 2H, CH<sub>2</sub>),  $3.53 - 4.07$  (sb, 8H, H<sub>piper.</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 113.44, 125.81, 126.21, 126.38, 140.02, 153.89$  (C<sub>butad</sub>, C<sub>arom</sub> ve CH<sub>arom</sub>),  $\delta = 52.27, 65.46$  (C<sub>piper.</sub>),  $\delta = 19.31$  (CH<sub>3</sub>),  $\delta = 29.91, 30.74, 30.79, 34.57, 46.94$  (CH<sub>2</sub>),  $\delta = 171.07$  (C=O) ppm'de görülmüştür. MS [+ESI]:  $m/z = 591.36$  [M+Na]<sup>+</sup> ; C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S, M= 567.87 g/mol. Hesaplanan: C, 44.42 ; H, 4.44 ; N, 9.87 ; S, 5.65. Bulunan: C, 43.96 ; H, 4.07 ; N, 10.29 ; S, 6.04.

**4.4.20. Deneme 20:** **1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butyl-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(1-Fenil)piperazin (24)**

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(butilpropiyoniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (22) bileşiği (0.5 g, 1.26 mmol) ile N-fenilpiperazin'in (0.20 g, 1.23 mmol) genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butyl-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(1-Fenil)piperazin (24) bileşiği elde edildi.

**24:** Sarı katı. E.n: 91-92 °C. Verim: 0.29 g (% 46.7). R<sub>f</sub> (EtAc) : 0.48. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2872, 2932, 2959$  (C-H),  $3060$  (C-H<sub>arom</sub>),  $1579, 1599$  (C=C),  $1732$  (C=O),  $1275, 1532$  (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) = 246.69 (2.6), 288.72 (2.3), 392.31 (2.3)

nm ;  $^1\text{H}$  NMR (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.84-7.24 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 0.85-0.87 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27-1.34 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52-1.57 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.63-2.66 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.15-3.17 (t, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 4.04-4.06 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.25-3.74 (sb, 8H,  $\text{H}_{\text{piper.}}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 116.92, 119.09, 121.41, 125.40, 126.68, 129.63, 150.18, 168.20 ( $\text{C}_{\text{butad.}}$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  ve  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 53.37, 65.39 ( $\text{C}_{\text{piper.}}$ ), 19.31 ( $\text{CH}_3$ ), 30.61, 30.79, 34.66, 41.21, 49.67 ( $\text{CH}_2$ ), 171.07 ( $\text{C}=\text{O}$ ). MS [+ESI]:  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  = 546.19 ;  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ ,  $M$  = 522.88 g/mol. Hesaplanan: C, 48.24 ; H, 5.01 ; N, 8.04 ; S, 6.13. Bulunan: C, 48.74 ; H, 5.43 ; N, 7.63 ; S, 5.76.

**4.4.21. Deneme 21: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-Florfenil)piperazin (25)**

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(butilpropiyoniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (22) bileşiği (0.5 g, 1.26 mmol) ile 1-(2-Florfenil)piperazin'in (0.22 g, 1.26 mmol) genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(2-Florfenil)piperazin (**25**) bileşiği elde edildi.

**25**: Sarı katı. E.n: 86-87 °C. Verim: 0.41 g (% 63).  $R_f$  (EtAc) : 0.38. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 2871, 2932, 2961 (C-H), 1720 (C=O), 1278, 1536 (C- $\text{NO}_2$ ). UV-vis( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\log \epsilon$ ) = 243.05 (3.6), 284.06 (3.4), 392.30 (3.4) nm ;  $^1\text{H}$  NMR (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.84-7.02 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 0.85-0.87 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27-1.34 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.52-1.58 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.63-2.66 (t, 2H,  $\text{COCH}_2$ ), 3.16 (s, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 4.04-4.07 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.25-3.81 (sb, 8H,  $\text{H}_{\text{piper.}}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 115.54, 118.38, 122.81, 123.66, 124.14, 125.48, 137.46, 153.77, 155.73, 167.06 ( $\text{C}_{\text{butad.}}$ ,  $\text{C}_{\text{arom}}$  ve  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 52.43, 64.15 ( $\text{C}_{\text{piper.}}$ ), 12.64 ( $\text{CH}_3$ ), 18.08, 29.34, 29.56, 33.42, 49.37 ( $\text{CH}_2$ ), 169.85 (C=O). MS [+ESI]:  $m/z$  = 539.99  $[\text{M}]^+$  ;  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{FN}_3\text{O}_4\text{S}$ ,  $M$  = 540.86 g/mol. Hesaplanan: C, 46.63 ; H, 4.66 ; N, 7.77 ; S, 5.93. Bulunan: C, 46.23 ; H, 5.11 ; N, 8.12 ; S, 5.47.

**4.4.22.Deneme 22: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-morfolin (26)**

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(butilpropiyoniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (22) bileşiği (0.5 g, 1.26 mmol) ile N-morfolin'in (0.11 g, 1.25 mmol) genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-morfolin (26) bileşiği elde edildi.

**26:** Sarı katı. E.n: 74-75 °C. Verim: 0.34 g (% 64.1). Rf (EtAc) : 0.50. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2870, 2928, 2960$  (C-H), 1732 (C=O), 1275, 1531 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) = 249.17 (2.1), 293.59 (2.5), 392.97 (2.8) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.85-0.88$  (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.14-1.35 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.52-1.58 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.56-2.65 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>), 4.04-4.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.12-3.15 (t, 4H, H<sub>morf.</sub>), 3.71-3.75 (m, 4H, H<sub>morf.</sub>), APT-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 125.47, 126.60, 168.17, 171.02$  (C<sub>butad</sub>), 65.38, 66.58 (C<sub>morf.</sub>), 19.29, 30.55, 30.78, 34.63, 53.85 (CH<sub>2</sub>), 13.86 (CH<sub>3</sub>), 170.25 (C=O). MS [+ESI]:  $m/z = 448.87$  [M+H]<sup>+</sup> ; C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S, M= 447.76 g/mol. Hesaplanan: C, 40.24 ; H, 4.73 ; N, 6.26 ; S, 7.16. Bulunan: C, 39.73 ; H, 5.11 ; N, 6.66 ; S, 6.74.

**4.4.23.Deneme 23: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-piperidin (27)**

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(butilpropiyoniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (22) bileşiği (0.5 g, 1.26 mmol) ile piperidin'in (0.10 g, 1.25 mmol) genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-piperidin (27) bileşiği elde edildi.

**27:** Sarı yağ. Verim: 0.31 g (% 58.5). Rf [(Pet/CHCl<sub>3</sub>) (1:1)] : 0.39. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2861, 2935$  (C-H), 1733 (C=O), cm<sup>-1</sup>de , 1274, 1530 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) = 243.98 (2.3), 293.38 (1.7), 393.80 (2.3) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.52-1.54$  (sb, 4H, H<sub>piperidin</sub>), 1.56-1.58 (sb, 4H, H<sub>piperidin</sub>), 0.85-0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27-1.33 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.61-2.64 (t, 2H, COCH<sub>2</sub>), 3.12-3.15 (t, 2H, SCH<sub>2</sub>), 3.28-3.8 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.04-4.06 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 116.73, 123.60, 125.82, 167.62$  (C<sub>butad</sub>), 53.89, 64.10 (C<sub>piperidin</sub>), 18.08



(CH<sub>3</sub>), 22.76, 25.28, 29.12, 29.57, 33.54 (CH<sub>2</sub>), 169.91 (C=O). MS [+ESI]:  $m/z$  = 446.94 [M+H]<sup>+</sup>; C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>S, M= 445.79 g/mol. Hesaplanan: C, 43.11 ; H, 5.20 ; N, 6.28 ; S, 7.19. Bulunan: C, 42.6 ; H, 4.78 ; N, 6.67 ; S, 6.76.

**4.4.24. Deneme 24: 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-Metil)piperidin (28)**

1,3,4,4-tetraklor-1-mono(butilpropiyoniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (22) bileşiği (0.5 g, 1.26 mmol) ile 4-Metilpiperidin'in (0.12 g, 1.25 mmol) genel çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[2-Nitro-3,4,4-triklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadienil]-4-(4-Metil)piperidin (28) bileşiği elde edildi.

**28:** Turuncu yağ. Verim: 0.32 g (% 58.1). R<sub>f</sub> (EtAc): 0.42. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2872, 2930, 2957 (C-H), cm<sup>-1</sup>de, 1734 (C=O), cm<sup>-1</sup>de, 1275, 1530 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) = 243.05 (3.4), 292.44 (2.8), 393.49 (3.4) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.52-1.54 (sb, 4H, H<sub>piperidin</sub>), 1.55-1.58 (sb, 4H, H<sub>piperidin</sub>), 0.85-0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27-1.33 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.61-2.64 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.12-3.15 (t, 2H, SCH<sub>2</sub>), 3.28-3.8 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.04-4.06 (t, 2H, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 116.73, 123.60, 125.82, 167.62 (C<sub>butad</sub>), 53.89, 64.10 (C<sub>piperidin</sub>), 18.08 (CH<sub>3</sub>), 22.76, 25.28, 29.12, 29.57, 33.54 (CH<sub>2</sub>), 169.91 (C=O). MS [+ESI]:  $m/z$  = 461.17 [M+H]<sup>+</sup>; C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>S, M = 459.82 g/mol. Hesaplanan: C, 44.41 ; H, 5.48 ; N, 6.09 ; S, 6.97. Bulunan: C, 44.06 ; H, 5.88 ; N, 6.51 ; S, 7.47.

**4.4.25. Deneme 25: Benzen-1,1'-tiyobis[4-(1,3,4,4-tetraklor-2-nitro-1,3-butadienil)tiyo] (29)**

2-Nitro-Pentaklor-1,3-butadien (2g, 7.37 mmol) (2) ile 4,4'-tiyobisbenzentiyoil'ün (1.84 g, 7.37 mmol) genel çalışma metodu 1'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan Benzen-1,1'-tiyobis[4-(1,3,4,4-tetraklor-2-nitro-1,3-butadienil)tiyo] (29) bileşiği elde edildi.

**29:** Açık sarı katı. E.n: 105-106 °C. Verim: 2.26 g (% 43). R<sub>f</sub> [(Pet/CHCl<sub>3</sub>) (1:1)] : 0.47. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3050, 3069 (C-H<sub>arom</sub>), cm<sup>-1</sup>de, 1639 (C=C), cm<sup>-1</sup>de, 1472,

1565 (C-NO<sub>2</sub>). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) = 255 (4.3) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.04 -7.06 (d, 4H, H<sub>arom</sub>), 7.17-7.19 (d, 4H, H<sub>arom</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 127.49, 129.50, 130.54, 131.13, 134.67, 135.3 (C<sub>butad</sub>, C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>). MS [+ESI]:  $m/z$  [M+H]<sup>+</sup> = 721.14 ; C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, M: 720.11 g/mol. Hesaplanan: C, 33.36 ; H, 1.12 ; N, 3.89 ; S, 13.36. Bulunan: C, 32.91 ; H, 1.51 ; N, 3.42 ; S, 12.9.

**4.4.26. Deneme 26: Benzen-1,1'-tiyobis[4-(3,4,4-triklor-1-butenil)tiyo] (30)**

2H-Pentaklor-1,3-butadien (2g, 8.84 mmol) (**1**) ile 4,4'-tiyobisbenzentiyo'l'ün ( 1.10 g, 4.42 mmol) genel çalışma metodu 3'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan Benzen-1,1'-tiyobis[4-(3,4,4-triklor-1-butenil)tiyo] (**30**) bileşiği elde edildi.

**30:** Renksiz kristal. E.n: 98-99 °C. Verim: 1.86 g (% 37.9). R<sub>f</sub> (Hekzan) : 0.49. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ = 3005, 3061 cm<sup>-1</sup>de (C-H<sub>arom</sub>), 2164 (C≡C), 1564 (C=C). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) = 240.53 (3.8), 268.80 (3.8), 311.46 (3.6) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.23-7.31 (m, 8H, H<sub>arom</sub>). APT-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 127.87, 132.26, 133.10, 133.48, 133.67, 134.07 (C<sub>butad</sub> ve C<sub>arom</sub>), 130.53, 135.16 (CH<sub>arom</sub>), 87.95, 91.07 (C≡C). MS [+APCI]:  $m/z$  = 556.85 [M]<sup>+</sup> C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>S<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, M = 557.19 g/mol Hesaplanan: C, 43.11 ; H, 1.45 ; S, 17.26. Bulunan: C, 42.74 ; H, 1.74 ; S, 16.78.

**4.4.27. Deneme 27: Benzen-1,1'-tiyobis[4-(3,4-diklor-4-brom-1-butenil)tiyo] (31)**

4-brom-2H-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (2g, 7.38 mmol) (**3**) ile 4,4'-tiyobisbenzentiyo'l'ün (0.92 g, 3.69 mmol) genel çalışma metodu 5'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan Benzen-1,1'-tiyobis[4-(3,4-diklor-4-brom-1-butenil)tiyo] (**31**) bileşiği elde edildi.

**31:** Açık sarı yağ. Verim: 1.10 g (% 23). R<sub>f</sub> (Hekzan) : 0.51. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3061 (C-H<sub>arom</sub>), 2152 (C≡C), 1571 (C=C). UV-vis(CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (log $\epsilon$ ) = 273.85 (1.8), 319.35 (1.7) nm ; <sup>1</sup>H NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.24 – 7.33 (m, 8H, H<sub>arom</sub>). APT-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 127.77, 127.90, 130.75, 131.62, 133.15,

134.04 ( $C_{\text{butad}}$ ,  $C_{\text{arom}}$  ve  $CH_{\text{arom}}$ ),  $\delta = 84.1, 80.2$  ( $C\equiv C$ ).  $C_{20}H_8Br_2Cl_4S_3$ ,  $M = 646.09$  g/mol. Hesaplanan: C, 37.18 ; H, 1.25 ; S,14.89. Bulunan: C, 36.78 ; H, 1.63 ; S, 14.41.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 5.1. ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Polihalojenli butadien bileşikleri çok reaktif bileşiklerdir ve bu bileşiklerin S- ve N-nükleofillerle kolaylıkla reaksiyona girebildikleri bilinmektedir. Piperazin ve türevlerinin biyolojik aktivite göstermesi, klinik kimyasında bu bileşiklerin öneminin artmasına neden olmuştur.

Bu çalışmada hedeflendiği gibi, çeşitli tiyollerin bazı polihalo-1,3-butadienlerle reaksiyonlarından bilinmeyen, yeni mono, di ve tri tiyosüstitüe butadien ve butenin bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen mono(tiyosüstitüe) bileşiklerinin piperazin, morfolin ve piperidin türevleri ile reaksiyonlarından bilinmeyen, yeni -N,S süstitüe nitrodien bileşikleri elde edildi.

Çalışmamızda başlangıç maddeleri olarak 2H-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**1**), 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**) ve 4-Brom-2H-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**3**) bileşikleri kullanıldı.

Çalışmamızın ilk aşamasında 2H-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**1**)'in 4,4'-Tiyobisbenzentiylol ile etanollü ortamda NaOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni Benzen-1,1'-tiyobis[4-(3,4,4-triklor-1-butenil)tiyo] (**30**) bileşiği elde edildi. Bileşiğin IR spektrumunda, (C≡C) bağına ait karakteristik, şiddetli bantın 2152 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmesi butenin yapısını doğrulamaktadır. Bileşiğin kütle spektrumunda; yapıdan bir klor anyonunun ayrılmasıyla beklenen moleküler iyon piki; MS[+APCI]:  $m/z = 521.97 [M-Cl]^+$  olarak gözlenmiştir.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**)'in 2-merkaptofenol ile direkt reaksiyonundan bir halka kapanması ürünü olan , yeni 3,4,4-Triklor-1-[benzo(1,3-oksatiya)]-2-nitro-1,3-butadien (**4**) bileşiği elde edildi. Bileşiğin üç boyutlu kristal yapısı X-ışınları tek kristal kırınımı yöntemi ile aydınlatıldı. Bileşiğin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3096 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağlarına ait karakteristik gerilme bantları  $\nu = 1600, 1618 \text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**)'in tiyosalisilik asit ile direkt reaksiyonundan yeni 1,1-Bis(2-Karboksifeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien (**5**) bileşiği elde edilmiştir. Bileşiğin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 2871, 2975, 3064 \text{ cm}^{-1}$  de, (COOH) bağına ait geniş bant  $3384 \text{ cm}^{-1}$  de ve (C=O) bağına ait karakteristik şiddetli bant  $1681 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. kütle spektrumunda [+ESI]:  $m/z = 507.41 [M+H]^+$  olarak gözlenen sonuç bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda;  $-\text{COOH}$  grubuna ait karbon atomu da  $168.52 \text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**)'in o-tiyokresol ile direkt reaksiyonundan yeni 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadien (**6**) ve 1,1-bis(2-Metilfeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien (**7**) bileşiği elde edildi. Bileşiğin üç boyutlu kristal yapısı X-ışınları tek kristal kırınımı yöntemi ile aydınlatıldı. **6** bileşiğinin ( $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_2\text{NCl}_4$ , M:  $359.06 \text{ g/mol}$ ) kütle spektrumunda; yapıdan bir klor atomu ve bir nitro grubunun ayrılmasıyla beklenen moleküler iyon piki; MS [+APCI]:  $m/z = 277 [M-\text{Cl}-\text{NO}_2]^+$  ve  $[M+H]^+ = 278$  olarak bulunmuştur. Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda aromatik halkaya bağlı  $-\text{CH}_3$  karbonuna ait proton  $2.43 \text{ ppm}$ 'de ve  $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; aromatik halkalardaki  $-\text{CH}_3$  karbonuna ait protonların da  $19.5 \text{ ppm}$ 'de sinyal verdiği anlaşılmıştır.

Bis(tiyosubstitue yapısındaki **7** bileşiğinin yapısındaki aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3061 \text{ cm}^{-1}$  de ve (C-H) bağlarına ait gerilme bantları  $2854, 2925 \text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür. Bileşiğin kütle spektrumunda; protonlanmış moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 447.80 [M+H]^+$  olarak bulunmuştur.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**)'in o-tiyokresol ile etanollü ortamda NaOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni 1,1,4-Tris(2-Metilfeniltiyo)-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (**17**) bileşiği elde edildi. Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda halkadaki metin protonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.82-7.20$  ppm'de gözlenirken aromatik halkalara bağlı  $-\text{CH}_3$  grubuna ait protonların kimyasal kayma değerlerinin 1.79 ppm'de ve 2.13 ppm'de olduğu tespit edilmiştir.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**)'in 2,4-dimetilbenzentiyoil ile etanollü ortamda NaOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni 1,1-Bis(2,4-Dimetilfeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-butadien (**18**) bileşiği elde edildi.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**)'in 2,4-dimetilbenzentiyoil ile etanollü ortamda NaOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni 1,1,4-Tris(2,4-Dimetilfeniltiyo)-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (**19**) bileşiği elde edildi.  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}_3$ , M: 576.62 g/mol ağırlığındaki bileşiğin kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z$   $[\text{M}]^+ = 575.96$  olarak bulunmuştur.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**)'in 3-Tiyometil-3-propiyonat ile direkt reaksiyonundan yeni 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (**20**) bileşiği elde edildi. **20** Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda (C=O) bağına ait şiddetli, karakteristik bant  $\nu = 1733 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Kütle spektrumunda; moleküler iyon pikinin beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 397.89$   $[\text{M}]^+$  olarak bulunması yapıyı doğrulamaktadır. Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; zincirdeki  $-\text{CH}_3$  protonlarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 0.85-0.88$  ppm'de gözlenirken,  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda C=O grubuna ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri  $\delta = 169.46$  ppm'de görülmüştür.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2**)'in 4,4'-Tiyobisbenzentiyoil ile direkt reaksiyonundan yeni Benzen-1,1'-tiyobis[4-(1,3,4,4-tetraklor-2-nitro-1,3-butadienil)tiyo] (**29**) bileşiği elde edildi. Bileşiğin IR(KBr) spektrumunda; aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları  $\nu = 3050, 3069 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken (C=C) bağına ait karakteristik gerilme bandı  $\nu = 1639 \text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür.

4-Brom-2H-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**3**)'in 4,4'-Tiyobisbenzentiyoil ile etanollü ortamda NaOH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni Benzen-1,1'-tiyobis[4-(3,4-diklor-4-brom-1-butenil)tiyo] (**31**) bileşiği elde edildi. **31** bileşiğinin IR spektrumunda (C≡C) bağına ait karakteristik, şiddetli bantın 2152 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmesi yapıdaki üçlü bağı doğrulamaktadır. Yapıdaki (C=C) bağına ait gerilme bandı da 1571 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir.

Çalışmamızın ikinci aşamasında, 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadien (**6**) bileşiği sırasıyla 1-(2-Florfenil)piperazin, 1-(4-Florfenil)piperazin, N-fenilpiperazin, 1-(2-Metoksifenil)piperazin, 1-(Difenilmetil)piperazin, 1-(4-Nitrofenil)piperazin, 1-(4-Hidroksifenil)piperazin, N-morfolin, 4-(2-Aminoetil)morfolin ile diklormetan ortamında reaksiyona sokuldu. Reaksiyonlar sonucunda bilinmeyen, yeni N,S-süstitüe polihalonitrodien bileşikleri (**8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16**) elde edilmiştir. Bir sonraki çalışma adımında, 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(3-butyl-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (**20**) bileşiği sırasıyla 1-(4-Florfenil)piperazin, 1-(2-Metoksifenil)piperazin, 1-(4-nitrofenil)piperazin, N-fenilpiperazin, 1-(2-Florfenil)piperazin, N-morfolin, N-piperidin, 1-(4-Metil)piperidin ile diklormetan ortamında reaksiyona sokuldu. Bu reaksiyonlar sonucunda bilinmeyen yeni N,S-süstitüe polihalonitrodien bileşikleri (**21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28**) kazanılmıştır.

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadien (**6**) bileşiğinin 1-(2-Metoksifenil)piperazin ile diklormetan ortamında elde edilen reaksiyon ürünü **11** bileşiğidir. **11** Bileşiğinin kütle spektrumunda; protonlanmış moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS [+ESI]:  $m/z = 515.95 [M+H]^+$  olarak bulunmuştur. Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda; aromatik halkadaki protonlara ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 6.66-6.67, 6.78-6.84, 6.94-6.97, 7.14-7.25, 7.33-7.34$  ppm'de gözlenirken, aromatik halkaya bağlı -OCH<sub>3</sub> grubuna ait protonlar  $\delta = 3.82$  ppm'de ve aromatik halkaya bağlı -CH<sub>3</sub> grubuna ait protonlar  $\delta = 2.37$  ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Bileşiğin yapısı X-Işınları kristalografisi ile aydınlatıldı.

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadien (**6**) bileşiğinin N-morfolin bileşiği ile diklormetan ortamında elde edilen reaksiyon ürünü **26** bileşiğidir. **26**

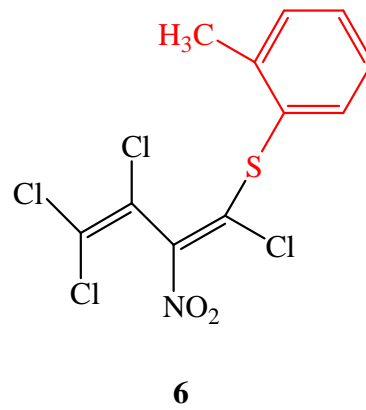
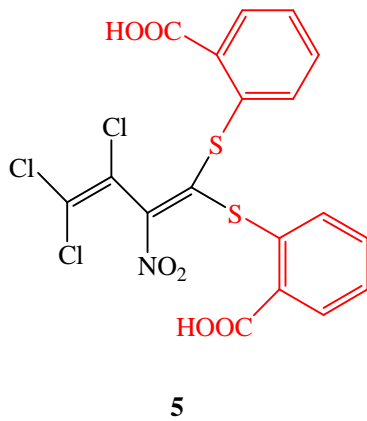
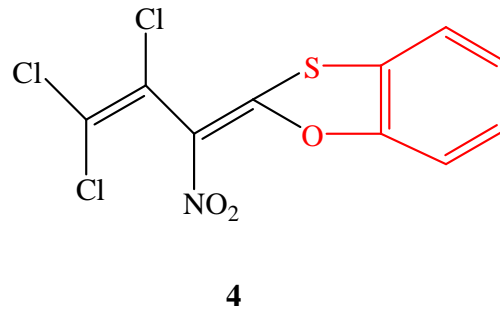
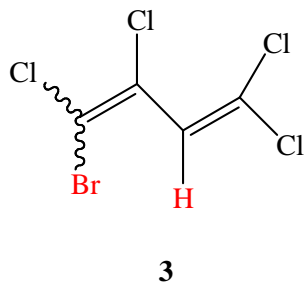
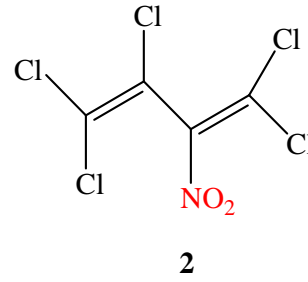
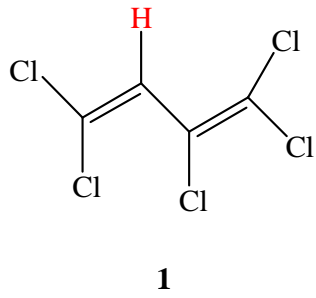
bileşiminin  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; düz zincirdeki protonlar  $-\text{CH}_3$ ,  $\delta = 0.85-0.88$  singlet olarak,  $1.14-1.35$ ,  $-\text{S-CH}_2$  multipler,  $-\text{O-CO-CH}_2$ ,  $2.56-2.65$ 'de triplet ve morfolin halkasındaki protonlar,  $3.12-3.15$ ,  $3.71-3.75$ ,  $4.04-4.06$  ppm'de multipler olarak gözlenmiştir.

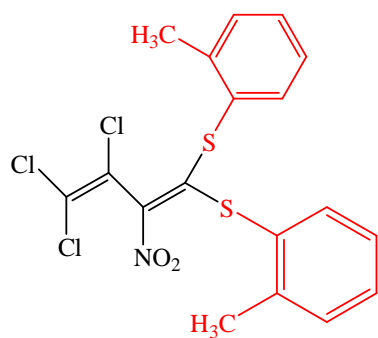
2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-Metilfeniltiyo)-1,3-butadien (**7**) bileşiminin N-piperidin bileşiği ile diklormetan ortamında elde edilen reaksiyon ürünü **27** bileşimidir. Bileşimin yapısına ait  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  spektrumunda; piperidin halkasındaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 3.28-3.8$  ppm'de multipler olarak gözlenmiştir. Düğ zincirdeki  $-\text{CH}_2$  protonları  $\delta = 1.27-1.33$ ,  $1.52-1.58$ ,  $2.61-2.64$ ,  $3.12-3.15$ ,  $4.04-4.06$  ppm'de multipler olarak görüldüğü tespit edilmiştir.

Kazanılan bu yeni tiyoeter bileşiklerinin yapıları mikro analiz ve spektroskopik yöntemlerle ( $-\text{IR}$ ,  $-\text{H-NMR}$ ,  $-\text{C-NMR}$  veya  $-\text{APT-NMR}$ ,  $-\text{UV}$  ve  $-\text{MS}$ ) ile aydınlatıldı. Sentezlenen bu yeni bileşiklerden üç tanesinin yapısı X-ışınları kristalografisi ile aydınlatıldı. X-ışınları kristalografisi sayesinde bağ uzunluğu, bağ açısı, torsiyon açısı..vb gibi bileşiğe ait bilgiler elde edilmiştir.

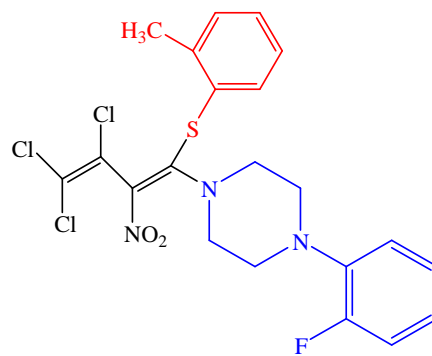
Piperazin, morfolin ve piperidin türevlerinin biyolojik aktivite göstermesi, klinik kimyasında bu bileşiklerin öneminin artmasına neden olmuştur. Aynı zamanda bazı polihalodienli butadien bileşiklerinin de biyolojik aktivite gösterdiği literatürlerden bilinmektedir. Biz de sentezlediğimiz bu yeni ürünlerin biyolojik aktivite göstereceğini beklemekteyiz ve bu çalışmaların organik kimya bilimine ışık tutacağı düşüncesindeyiz.



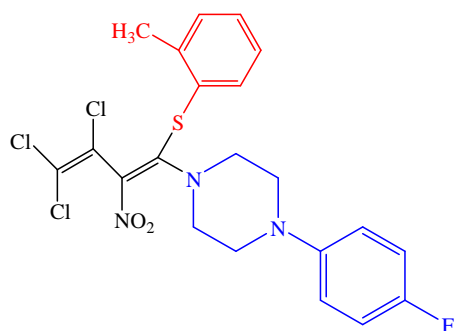
**5.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN VE SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN****TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU**



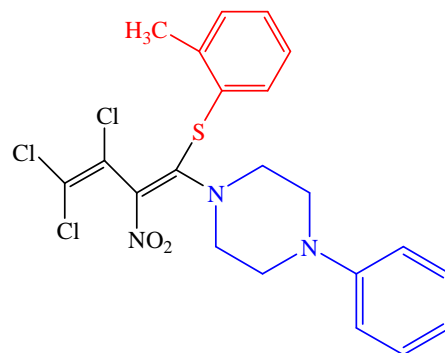
7



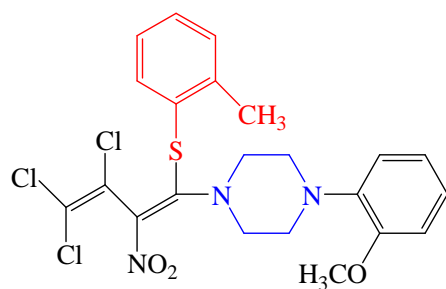
8



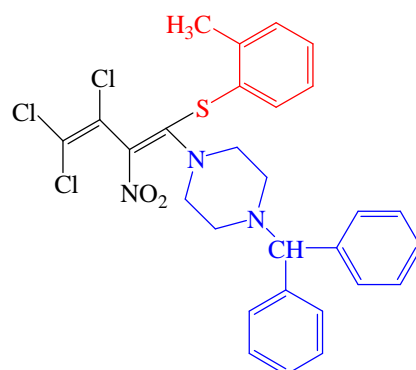
9



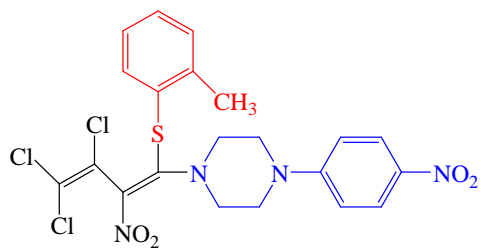
10



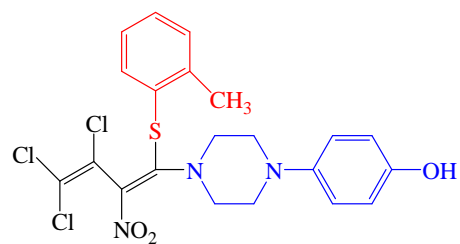
11



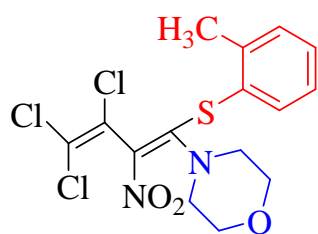
12



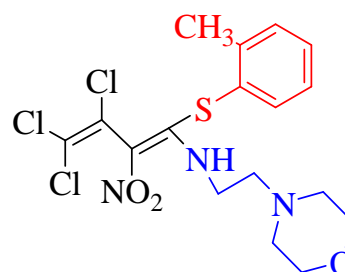
13



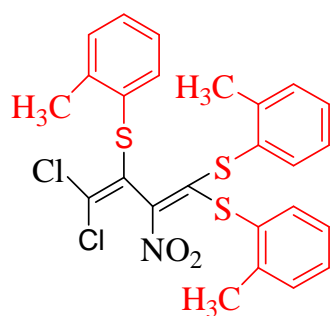
14



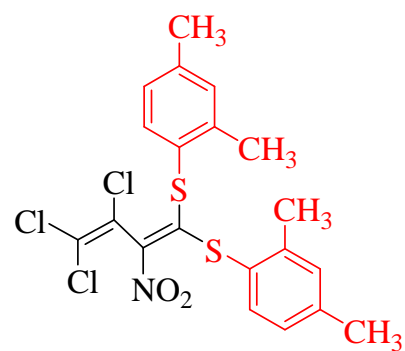
15



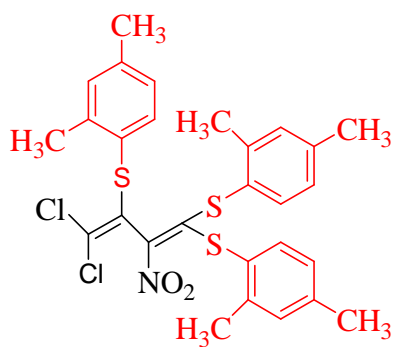
16



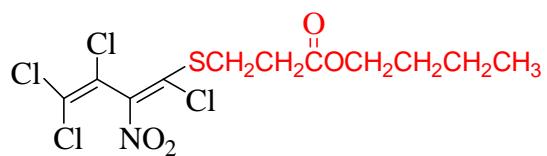
17



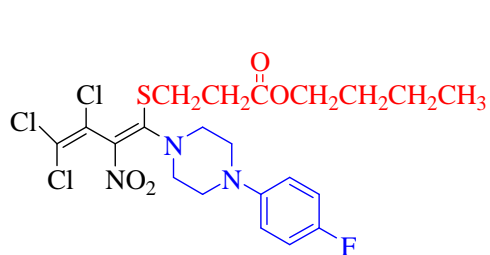
18



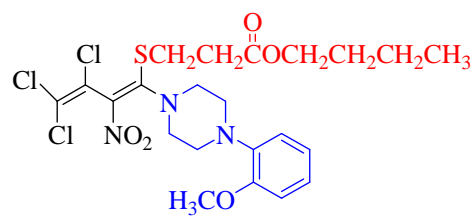
19



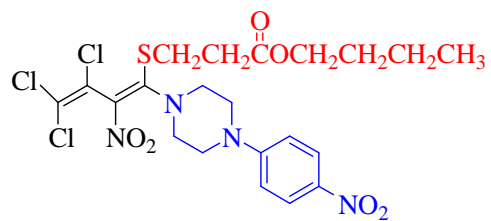
20



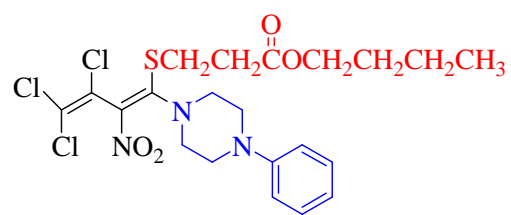
21



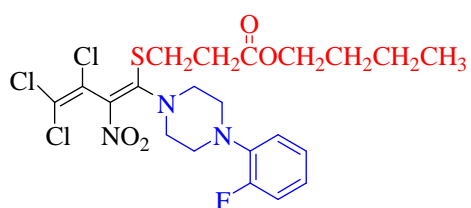
22



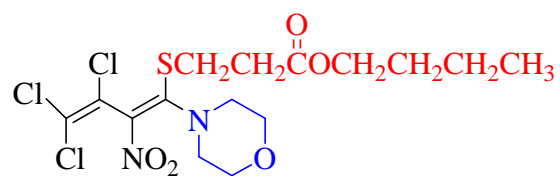
23



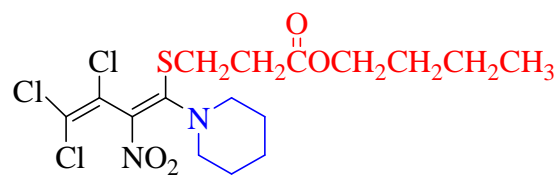
24



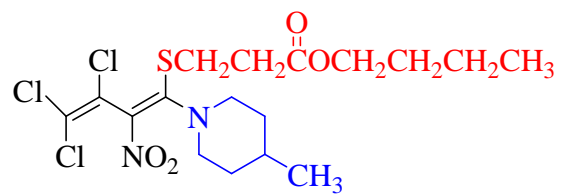
25



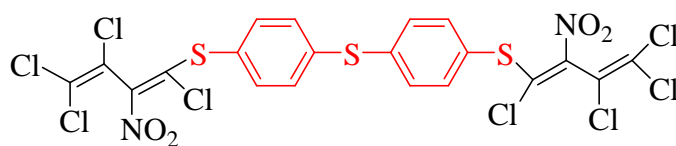
26



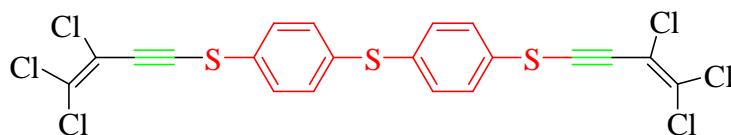
27



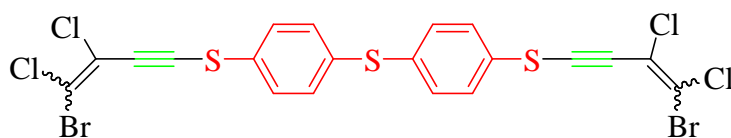
28



29



30



31

**KAYNAKLAR**

1. İBİŞ, C., GÜRÜN, Ç., 1992, Reaktionen von perchlorbutadien mit dithiolen, *Phosporus, Sulfur, and Silicon*, Vol 72, 225-228.
2. Diamond Alkali Company (Erf. H. Bluestone), U.S. Patent 3021370 (13 Febr. 1962), *Chem.Abstr.* (1962, 57, 3293C).
3. İBİŞ, C., TUYUN, A. F., AYDINLI G., 2010, Regioselective Substitution of Vinyl Halide by *n*-Alkyl Mercaptans and Subsequent Reactions with Versatile Cyclic Secondary Amines, *Asian Journal of Chemistry*, 22, 1360-1368.
4. İBİŞ, C., GÖKMEN, Z., 2003, The Sulphides, sulfoxides, and sulfones of new dienyl groups, *Phosporus, Sulfur, and Silicon*, Vol 178, 2297-2305.
5. İBİŞ, C., SAYIL, Ç., 1994, Von 1,3-Di-H-Tetrachlorbutadien und 2H-Pentachlorbutadien Dargestellte Neue Thiosubstituiertebutadiene, *Phosporus, Sulfur, and Silicon*, Vol 86, 55-59.
6. İBİŞ, C., AYLA, S. S., 2008, The synthesis and spectral investigation of new thiosubstituted butadienes and butenyne, *Arkivoc*, 16, 29-37.
7. İBİŞ, C., KIRBAŞLAR, G. F., AYDINLI, G., 2005, Mono-, Bis-, and Tris(Thio) Substituted Nitrobutadienes from 2-Nitrodiene with 7-Mercapto-4-Methyl Coumarin and N,S-Substituted Dienes from Mono(Thio)-Substituted Dienes with Amines, *Phosporus, Sulfur, and Silicon*, Vol 180, 365-374.
8. ERGENÇ, N., 1985, *Eczacılar için Organik Kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
9. KIRK-OTHMER, 1969, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Second Edition, 20, 205-215.

10. YOUNG, L., MAW, G. A., 1958, *The Metabolism of Sulfur Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
11. HINDS, G.D., (1962), *Proc.Am.Petrol.Inst.Sect.VIII*, 42, 18.
12. *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds.*, 1964, Second Edition., Chapter 3, 478-487.
13. OVERMAN, SMOOT and OVERMAN., 1964, The reduction of aryl disulfides with triphenyl phosphine and water, *Synthesis.*, 59.
14. *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds.*, 1964, Second Edition., I, Part A.
15. DANNEY, HUNTER., 1967, The alkaline decomposition at organic disulfides II. Alternative pathways as determined by structure, *J.Am.Chem.Soc.*, 32, 2047.
16. WARDELL., 1974, The chemistry of the thiol group, J.Wiley & Sons., 211, 215.
17. KOHLER, E.P., POTTER, H., 1935, Phenyl vinyl sulfone and sulfoxide, *J.Am.Chem.Soc.*, 57, 1316.
18. IPATIEFF, V.N., PINES, H.N., FRIEDMAN, B.S., 1938, Preparative asymmetric deoxygenation of alkyl aryl sulfoxides by *Rhodobacter sphaeroides f.sp. denitrificans*, *J.Am.Chem.Soc.*, 60, 2731.
19. STACEY, F.W., HARRIS, J.F., 1963, Organic reactions, John Wiley & Sons, Inc., USA.
20. KIRK-OTHMER, 1969, *Encyclopedia of Chemical Technology Vol 8*, John Wiley & Sons, Inc., USA.
21. CAMERON, G.H., DUKE, A.J., 1967, *U.S.Pat.3.352.810*.
22. FRYLING, C.F., IN WHITBY G. S., et. Al., eds., 1963, *Synthetic Rubber*, John Wiley & Sons, Inc.4.
23. *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Second edition., 1964, Chapter 5.
24. CONNOR, R., 1943, *Organic Sulfur Compounds in Gilman, Organic Chemistry 2<sup>nd</sup> ed.*, Wiley, N.Y., 1, 853.



25. DRAOWZAL, F., KLAMANN, D., 1951, Prepn., properties, and alkylation of toluenesulfonamides, *Chem.Abst.*, 46, 8038.
26. DJERASSI, C., ENGLE, R. R., 1953, Oxidations with ruthenium tetroxide, *J.Am.Chem.Soc.*, 73, 3838.
27. CUNNEEN, J. I., 1947, Addn. of thiol to olefin s-reaction of thiols and thiol acids with rubber and allied compounds, *J.Chem.Soc.*, 36, 1127.
28. TURK S.D., 1963, Amines, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol 1 2<sup>nd</sup> ed.*, John Wiley&Sons.Inc., Newyork.
29. COFFEY, S., 1965, *Halogenated Aliphatic Hydrocarbon, Rodd's Chemistry of Carbon Compounds Vol 1 Part A.*, Elsevier Publishing Company., Newyork.
30. MOSHER., 1953, Synthesis of Piperazines by Reductive Cyclization., *J.Am.Chem.Soc.*, 75, 4949.
31. FLASHCHENTRÄGER, B., WANNSCHAFF, G., 1934, *Chem.Ber.*, 215, 1121.
32. OL'DEKOP, YU. A., KABERDIN, R. V., BUSLOUSKAYA, E. E., SHINGEL, I. A., 1979, Synthesis of some heterocyclic compounds based on 2-nitropentachloro-1,3-butadiene, *Zh.Org.Khim.*, 15, 4, 691.
33. IBIS, C., SAYIL, C., OZKOK, F., 2006, The Reactions of Some Alkyl(thio)-Substituted 2-Nitrodienes with Piperazines and a Structural Study, *Z.Naturforsch*, 61b, 1174-1179.
34. ZHU, H. B., XIA, Q. H., GUO X. T., SU, K. X., HU, D., MA, X., ZENG, D., DENG, F., 2006, Synthesis and structure-directing effect of piperazinium hydroxides derived from piperazines for the formation of porous zeolites, *Material Letters*, 60, 2161-2166.
35. PULKO, Irena., KOLAR, Mitja., KRAJNC, Peter., 2007, Atrazine removal by covalent bonding to piperazine functionalized PolyHIPEs, *Science of the Total Environment*, 386, 114-123.
36. MATULENKO, M. A., HAKEEM, A. A., KOLASA, Teodozyi., NAKANE, Masaki., TERRANOVA, M. A., UCHIC, M. E., MILLER L. N., CHANG,

- Renjie., ROBERTS, D. L.Donnelly., NAMOVIC, M. T., MORELAND R. B., BRIONI J. D., STEWART A. O., 2004, Synthesis and functional activity of (2-aryl-1-piperazinyl)-N-(3-methylphenyl)acetamides: selective dopamine D<sub>4</sub> receptor agonists, *Bioorganic&Medicinal Chemistry*, 12, 3471-3483.
37. GNOATTO, S. C.B., SUSPLUGAS, Sophie., VECHIA, L. Dalla., FERREIRA, T.B., KLIMPT, A.Dassonville., ZIMMER, K.R., DEMAILLY, Catherine., NASCIMENTO S.Da., GUILLON, Jean., GRELLIER, Philippe., VERLI, Hugo., GOSMANN, Grace., SONNET, Pascal., 2008, Pharmacomodulation on the 3-acetylursolic acid skeleton: Design, synthesis, and biological evaluation of novel *N*-{3-[4-(3-aminopropyl)piperazinyl]propyl}-3-*O*-acetylursolamide derivatives as antimalarial agents, *Bioorganic&Medicinal Chemistry*, 16, 771-782.
38. ÖZBEY, S., KENDİ, E., GÖKER, H., TUNÇBİLEK, M., 1998, The structure of 1-(*p*-fluorophenylmethyl)-2-(4-methyl-1-piperazinyl)-1H-benzimidazole hydrogen fumarate, *Journal of Chemical Crystallography*, 28, 461-464.
39. ZUBIRI, M.Rodriguez i., SLAWIN M.Z., WAINWRIGHT, Matthew., WOOLLINS J.Derek., 2002, The preparation and coordination chemistry of phosphorus(III) derivatives of piperazine and homopiperazine, *Polyhedron*, 21, 1729-1736.
40. GWON, H.J., PARK, S.H., 2005, Proceedings of the International Symposium on Research Reactor and Neutron Science – In Commemoration of the 10<sup>th</sup> Anniversary of HANARO – Daejeon., Korea.
41. İBİŞ, C., 1996, Neu Thioether mit Dien- und Tetraenstruktur aus Reaktionen von 2-Nitropentachlorbutadien mit Dithiolen., *Bull.Soc.Chim.Belg.*, 105, 317.
42. DJERASSI, C., 1948, Bromination with N-Bromo-succinimide and Related Compounds The Wohl-Ziegler Reaction, *Chem.Reviews.*, 43 (2), 271-317.
43. GROLL, H. P., HEORNE, G., 1939, Halogention of hydrocarbons, *Ind.Eng.Chem.*, 31, 1530.
44. SURANGE, S. S., KUMARAN, G., RAJAPPA, S., RAJALAKAHMI, K., PATTABHI, V., 1997, Synthesis and Characterization of 1-Amino-4-methylthio-2-nitro-1,3-butadienes, *Tetrahedron*, 53, 8531-8540.

45. VIALE, M., PETRILLO, G., MACCAGNO, M., CASTAGNOLA, P., AIELLO, C., CORDAZZO, C., MARIGGIO, M. A., JADHAV, S. A., BIANCHI, L., LETO, G., RIZZATO, E., POGGI, A., SPINELLI, D., 2008, Sensitivity of different resistant tumour cell lines to the two novel compounds (2Z, 4E)-2-methylsulfanyl-5-(1-naphthyl)-4-nitro-2,4-pentadienoate and (1E, 3E)-1,4-bis(2-naphthyl)-2,3-dinitro-1,3-butadiene, *European Journal of Pharmacology*, 588, 47-51.
46. ZAPOL'SKII, V., A., NAMYSLO, J., C., GJIKAJ, M., and KAUFMANN, D., E., 2007, Chemistry of polyhalogenated nitrobutadienes, 4: reactions of mono-, bis-, and tris (4-tolylthio) derivatives of 2-nitroperchloro-1, 3-butadiene with  $\alpha$ ,  $\beta$ -bifunctional nucleophiles, *Arkivoc*, I, 76-93.
47. İBİŞ, C., GÜRÜN, Ç., 1993, Reaktionen von hexachlorbuten mit dithiolen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 83, 119-123.
48. GÖKMEN, Z., İBİŞ, C., 2009, New Perchlorobutadienyl Sulfanes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 184, 1-9.
49. İBİŞ, C., YILMAZ, N., 2004, The Novel Macrocyclic and Linear-Chain Thioethers from Perchlorobutadiene and Dithiols, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 179, 2543-2548.
50. İBİŞ, C., SAYIL, Ç., 1995, Reaktionen von 2-Nitro-polyhalodienen mit S,S-, O,S- und N,S-Nucleophilen zu 1,3-oxathiolan-, 1,3-thiazolidin, 1,3-dithian- und thioetherverbindungen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 106, 29-36.
51. 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, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 97, 165-171.
52. AYDINLI, G., SAYIL, C., İBİŞ, C., 2009, The Crystal Structure of 3,4,4-Trichloro-1-(4-Morpholinyl)-1-(Cyclohexylsulfanyl)-2-Nitrobuta-1,3-diene, *Acta Cryst.*, E65, o272.
53. AYDINLI, G., SAYIL, C., İBİŞ, C., 2010, Crystal Structures of 4-Methyl-1-(3,4,4-trichloro-1-cyclohexylsulfanyl-2-nitro-but-1,3-dienyl)-piperidine and 4-(3,4,4-trichloro-1-decylsulfanyl-2-nitro-but-1,3-dienyl)-morpholine and Spectroscopic Properties, *Spectroscopy Letters*, 43, 44-50.

54. PATERNO, O., 1906, *Chem. Ber.*, 7,81.
55. FRANK, C., BLACKHAM, A.U., 1950, Free-radical initiated dimerizations, *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 3283-3285.
56. ROEDIG, A., KLOSS, R., 1957, Zur konstitution des dimeren trichlorethylens und seiner dehydrochlorierungsprodukte, *Chem. Ber.*, 90, 2902-2906.
57. KAUFLEDER, F., 1923, Dimerisierung von perchlorbutenin, *Liebigs Ann. Chem.*, 433, 48.
58. ROEDIG, A., KLASS, R., 1958, Über tetra chlor- und Pentachlor butadiene(1,3), *Liebigs Ann. Chem.*, 612, 1.
59. BAND-1., 1930, *Beilstein Vierte Auflage*, 987.
60. İBIŞ, C., 1984, *Liebigs Ann. Chem.*, 1873-1877.
61. OL'DEKOP, A. Y., KABERDİN, R.V., BUSLOVASKAYA, E. E., 1976, Action of nitric acid on certain octachlorohexanes, *Zh.Org.Khim.* , 83, 119, 12 (9), 2039-2040.
62. MOSHER, 1953, Synthesis of Piperazines by Reductive Cyclization, *J.Am.Chem.Soc.*, 75, 4949.
63. İBİŞ, C., 1996, Neue thioether mit dien- und tetraenstruktur aus reaktionen von 2-nitropentachlorbutadien mit dithiolen, *Bull, Soc, Belg*, 105, 317.
64. OSWALD, A., A., GRIESBAUM, K., 1966, Organic Sulfur Compounds, Vol II, Chap.9
65. SHI, J.Cheng., WEN, T.Bin., ZHENG, Yu., ZHONG, S.Jun., WU, D.Xu., LIU Q.Tian., KANG, B.Sheng., WU, B.Mu., MAK, T.C.W., 1996, Palladium complexes with simultaneous O: S coordination, syntheses, structures and characterization of complexes with 2-mercaptopyridine N-oxide, *Polyhedron*, 16, 369-375.
66. LEE, J.K., KERRES, J., 2007, Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene thioether)s and their blends with polybenzimidazole for proton exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 294, 75-83.

67. 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.
68. 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.
69. 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.
70. İBİŞ, C., ONUL, M., 2003, The Novel N,S-Substituierte 2-Nitrodienverbindungen aus reaktionen von mono(p-fluorarylthio)substituierten dienen mit aminen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 178, 1881-1889.
71. İBİŞ, C., ONUL, N., 2005, The Novel N,S-Substituted Halonitrodienes from the Reactions of Thiosubstituted Nitrodien with Piperazine and Morpholine, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 180, 2787-2792.
72. İBİŞ, C., YILMAZ, N., ATASEVEN, H. Ö., 2004, Dibutadienyl Piperazine, Dibutadienyl Homopiperazines and Butadienyl-Substituted Piperidines from Monosubstituted Halodienes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 179, 1897-1906.
73. İBİŞ, C., YILDIRIM, H., 2009, New N,S-Substituted Nitrobutadienes from Mono(Arylthio)Substituted Nitrobutadienes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 184, 369-378.
74. CRYSTALCLEAR, 2002, Version 1.3.5. Rigaku/MSK, The Woodlands, Texas, USA.
75. ALTOMARE, A., CASCARANO, G., GIACOVAZZO, C., GUAGLIARDI, A., BURLA, M., POLIDORI, G., and CAMALLI, M., 1994, SIR92, *J. Appl. Cryst.*, 27, 435.
76. WATKIN D. J., PROUT, C. K., CARRUTHERS, J. R., BETTERIDGE, J. R., 1996,
77. FARRUGIA, L. J., 1997, Ortep III, *J. Appl. Cryst.*, 30, 565.

## ÖZGEÇMİŞ

28.07.1977 yılında İstanbul Fatih’de doğdu. İlköğrenimini Hattat Rakım İlkokulunda, orta ve lise öğrenimini İstanbul Avcılar 50.Yıl İNSA Lisesi’nde tamamladı. 1994 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne girdi ve 1999 yılında mezun oldu. 2001 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya programında yüksek lisans eğitimine başladı.2002 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı’nda araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 2004 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programı’nda doktora eğitimine başladı. Halen İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı’nda araştırma görevlisi olarak görevini sürdürmekte ve İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı (İAL)’de X-Işını Toz Kristal Difraktometresi ve X-Işını Tek Kristal Difraktometresi cihazlarını kullanmaktadır.