



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**BAZI YENİ S-, N,S- SÜBSTİTÜE DİENLER VE S-
SÜBSTİTÜE BUTENİNLERİN SENTEZİ**

Hatice YILDIRIM

**Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

Danışman

Prof.Dr. Cemil İBİŞ

Haziran, 2010

İSTANBUL

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

Tez Jürisi



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



Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



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



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



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

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin T-895/10092007 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım süresince bana öncülük eden, bilgisini ve desteğini benden esirgemeyen sayın danışman hocam Prof.Dr. Cemil İBİŞ'e teşekkür ederim.

Desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof.Dr. F.Serpil GÖKSEL'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen değerli hocalarım ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, tüm kalbiyle bana güvenen sevgili aileme minnettarlığımı sunarım.

Haziran, 2010

Hatice YILDIRIM

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	VII
TABLO LİSTESİ	XII
ÖZET.....	XIII
SUMMARY	XV
1 GİRİŞ	1
2 GENEL KISIM	3
2.1 KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLER	3
2.1.1 Tiyoller	5
2.1.2 Tiyoterler	8
2.1.2.1 Tiyoterlerin eldesi	8
2.1.2.2 Tiyoterlerin reaksiyonu	9
2.1.3 Disüfitler.....	9
2.2 1,3-BUTADIEN BİLEŞİĞİ.....	10
2.2.1 Polihalobuta-1,3-dienlerin Sentezi.....	11
2.2.1.1 Eliminasyon reaksiyonları	11
2.2.1.2 C ₄ Serisi asetilenik hidrokarbonların halojenasyonu ve hidrohalojenasyonu.....	12
2.2.1.3 Polihalojenli bileşiklerin pirolizi ile karışık halojenli butadienlerin sentezi	14
2.2.1.4 Polihalojenli akroleinler üzerinden karışık halojenli butadienlerin sentezi	15
2.2.2 Polihalobuta-1,3-dienlerin Kimyasal Özellikleri	15
2.2.2.1 Katılma reaksiyonları	15
2.2.2.2 Siklikkatılma reaksiyonları	16
2.2.2.3 Eliminasyon reaksiyonları	17
2.2.2.4 Substitüsyon reaksiyonları.....	17
2.2.3 Polihalonitrobutadienler	18
2.2.4 Nitrobutadien bileşiklerinin reaksiyonları	23
2.2.4.1 Katılma reaksiyonları	23
2.2.4.2 Sübstitüsyon Reaksiyonları	24
2.3 AMİN BİLEŞİKLERİ.....	26

2.3.1	Heterosiklik Aminler	27
2.3.2	Aminlerin Reaksiyonları.....	28
2.3.3	Aminlerin Kullanım Alanları.....	30
2.4	DENEMELERDE KULLANILAN BAŞLANGIÇ MADDELERİ	31
2.4.1	1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten	31
2.4.2	<i>E,Z</i> -4-brom-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien	32
2.4.3	2H-pentaklor-1,3-butadien.....	33
2.4.4	<i>E,Z</i> -4-brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien	33
2.4.5	2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien	33
2.4.6	Benzil merkaptan	34
2.4.7	2-Naftil merkaptan.....	34
2.4.8	4-Metoksibenzil merkaptan	34
2.4.9	4-(Metiltiyo)fenil merkaptan	34
2.4.10	2-Metil-2-propantiyol	34
2.4.11	2-Propantiyol	35
2.4.12	1-(4-Florofenil) piperazin	35
2.4.13	1-(2-Florofenil) piperazin	35
2.4.14	1-(4-Hidroksifenil) piperazin.....	35
2.4.15	Morfolin.....	35
2.4.16	Tiyomorfolin.....	35
2.4.17	4-Floroanilin	35
2.4.18	Homopiperazin	36
3	MALZEME VE YÖNTEM.....	37
3.1	POLİHALO-2-NİTRO-1,3-BUTADİENLERİN TİYOLLER VE N-NÜKLEOFİLLER İLE REAKSİYONLARI.....	37
3.1.1	2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (2a) ve 2-metil-2-propantiyolün reaksiyonu	37
3.1.2	4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (2b) ve 2-metil-2-propantiyolün reaksiyonu	41
3.1.3	4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (2b) ve 2-naftilmerkaptanın reaksiyonu	44
3.1.4	4-Brom-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (5) ve 1-(4-florofenil) piperazinin reaksiyonu.....	48
3.1.5	4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (2b) ve benzilmerkaptanın reaksiyonu..	52
3.1.6	1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (7) ve 1-(4-florofenil) piperazinin reaksiyonu.....	56
3.1.7	1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (7) ve morfolinin reaksiyonu	61
3.1.8	1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (7) ve 1-(2-florofenil) piperazinin reaksiyonu.....	65

3.1.9	1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (7) ve 1-(4-hidroksifenil) piperazinin reaksiyonu.....	69
3.1.10	1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (7) ve tiyomorfolinin reaksiyonu	73
3.1.11	2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (2a) ve 4-metiltiyofenil merkaptanın reaksiyonu	78
3.1.12	1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (13) ve 1-(4-florofenil) piperazinin reaksiyonu.....	85
3.1.13	1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (13) ve morfolinin reaksiyonu	89
3.1.14	1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (13) ve 1-(2-florofenil) piperazinin reaksiyonu.....	93
3.1.15	1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (13) ve 1-(4-hidroksifenil) piperazinin reaksiyonu	98
3.1.16	1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (13) ve 4-floroanilininin reaksiyonu	103
3.1.17	2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (2a) ve 4-metoksibenzil merkaptanın reaksiyonu	107
3.1.18	2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (2a) ve 4-metoksibenzil merkaptanın 1:3 oranlı reaksiyonu	115
3.1.19	1-(4-Metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (20) ve 1-(4-florofenil) piperazinin reaksiyonu.....	122
3.1.20	4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (2b) ve 4-metoksibenzil merkaptanın reaksiyonu	126
3.1.21	4-Brom-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (24) ve 1-(4-florofenil) piperazinin reaksiyonu	130
3.1.22	1-(4-Bromfeniltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (26) ve homopiperazinin reaksiyonu	134
3.1.23	2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (2a) ve 2-propil merkaptanın reaksiyonu ..	137
3.1.24	4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (2b) ve 2-propil merkaptanın reaksiyonu	140
3.2	2H-POLİHALO-1,3-BUTADİENLERİN TİYOLLERLE REAKSİYONLARI	144
3.2.1	1,1,2,4,4-Pentaklor-1,3-butadien (1a) ve 4-metiltiyofenil merkaptanın reaksiyonu ...	144
3.2.2	1-Brom-1,2,4,4-tetraklor-1,3-butadien (1b) ve 4-metiltiyofenil merkaptanın reaksiyonu	148
3.2.3	1,1,2,4,4-Pentaklor-1,3-butadien (1a) ve 4-metoksifenil merkaptanın reaksiyonu.....	152
4	BULGULAR	158

4.1	DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZ VE KİMYASAL MADDELER.....	158
4.2	POLİHALOBUTADİEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ.....	158
4.2.1	2H-Pentaklor-1,3-butadien (1a) Sentezi	159
4.2.2	2-Nitropentaklor-1,3-butadien (2a) Sentezi	159
4.2.3	1-Brom-1,2,4,4-tetraklor-1,3-butadien (1b) Sentezi	160
4.2.4	4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (2b) Sentezi	160
4.3	GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	160
4.3.1	Metod 1a.....	160
4.3.2	Metod 1b.....	161
4.3.3	Metod 2.....	161
4.3.4	Metod 3.....	161
4.3.5	Metod 4.....	162
4.3.6	Metod 5.....	162
4.4	POLİHALO-2-NİTRO-1,3-BUTADİENLER'İN TİYOLLER VE N-NÜKLEOFİLLER İLE REAKSİYONLARI.....	162
4.4.1	Deneme 1: 1,1-Bis(2-metil-2-propiltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (3)	162
4.4.2	Deneme 2: 1,1-Bis(2-metil-2-propiltiyo)-4-brom-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (4).....	163
4.4.3	Deneme 3: 4-Brom-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (5).....	163
4.4.4	Deneme 4: 4-Brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil)piperazinil]-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (6).....	164
4.4.5	Deneme 5: 1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (7)	164
4.4.6	Deneme 6: 1-Benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (8).....	165
4.4.7	Deneme 7: 1-Benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-morfolino-2-nitro-1,3-butadien (9)	166
4.4.8	Deneme 8: 1-Benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(2-florofenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (10).....	166
4.4.9	Deneme 9: 1-Benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(4-hidroksifenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (11).....	167
4.4.10	Deneme 10: 1-Benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (12)	167
4.4.11	Deneme 11: 1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (13) ve 1,1-bis[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (14)	168
4.4.12	Deneme 12: 1-[(4-Florofenil) piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (15)	169
4.4.13	Deneme 13: 1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-1-morfolino-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (16)	170
4.4.14	Deneme 14: 1-[(2-Florofenil) piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (17)	170

4.4.15	Deneme 15: 1-[(4-Hidroksifenil)piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (18)	171
4.4.16	Deneme 16: 1-(4-Floroanilino)-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (19).....	172
4.4.17	Deneme 17: 1-(4-Metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (20) ve 1,1-bis(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (21)	172
4.4.18	Deneme 18: 1,1-Bis(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (21) ve 4,4-diklor-2-nitro-1,1,3-tris(4-metoksibenziltiyo)-1,3-butadien (22)	173
4.4.19	Deneme 19: 1-[(4-Florofenil) piperazinil]-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (23)	174
4.4.20	Deneme 20: 4-Brom-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (24).....	175
4.4.21	Deneme 21: 4-Brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil)piperazinil]-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (25).....	175
4.4.22	Deneme 22: 1,4-Bis[1-(4-bromofeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitrobuta-1,3-dienil]-1,4-diazepan (27)	176
4.4.23	Deneme 23: 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-propiltiyo)-1,3-butadien (28).....	177
4.4.24	Deneme 24: 4-Brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1-(2-propiltiyo)-1,3-butadien (29).....	177
4.4.25	Deneme 25: 4-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-1,1,2-triklor-1-buten-3-in (30) ve 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (31).....	178
4.4.26	Deneme 26 : 1-Brom-1,2-diklor-4-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1-buten-3-in (32)	178
4.4.27	Deneme 27: 4-(4-Metoksifeniltiyo)-1,1,2-triklor-1-buten-3-in (33) ve 1,1-bis(4-metoksifeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (34)	179
5	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	180
6	BAŞLANGIÇ MADDELERİ VE SENTEZLENEN MADDELERİNİN TOPLU HALDE SUNUMU	186
7	KAYNAKLAR	190
8	ÖZGEÇMİŞ.....	195

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 : <i>E</i> -2-nitro-3,4,4-triklor-1-(4-florofeniltiyo)-1-tiyomorfolinil-1,3-butadien bileşiğinin farklı sıcaklıklarda çekilen ^1H -NMR spektrumları.....	22
Şekil 3.1 : 3 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	38
Şekil 3.2 : 3 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	38
Şekil 3.3 : 3 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	39
Şekil 3.4: 3 bileşiğinin MS (-ESI) spektrumu.....	39
Şekil 3.5: 3 bileşiğinin MS2 spektrumu	40
Şekil 3.6 : 3 bileşiğinin UV spektrumu	40
Şekil 3.7 : 4 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	41
Şekil 3.8: 4 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	42
Şekil 3.9 : 4 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	43
Şekil 3.10 : 4 bileşiğinin MS (-ESI) spektrumu.....	43
Şekil 3.11 : 4 bileşiğinin UV spektrumu	44
Şekil 3.12 : 5 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	45
Şekil 3.13 : 5 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	45
Şekil 3.14 : 5 bileşiğinin APT spektrumu (CDCl_3)	46
Şekil 3.15 : 5 bileşiğinin MS (-ESI) spektrumu.....	47
Şekil 3.16 : 5 bileşiğinin UV spektrumu	47
Şekil 3.17 : 6 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	48
Şekil 3.18 : 6 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	49
Şekil 3.19 : 6 bileşiğinin APT spektrumu (CDCl_3)	50
Şekil 3.20 : 6 bileşiğinin HSQC Spektrumu (CDCl_3)	50
Şekil 3.21 : 6 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	51
Şekil 3.22 : 6 bileşiğinin MS2 spektrumu	51
Şekil 3.23 : 6 bileşiğinin UV spektrumu	52
Şekil 3.24 : 7 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	53
Şekil 3.25 : 7 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)	53
Şekil 3.26 : 7 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	54
Şekil 3.27 : 7 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	55
Şekil 3.28 : 7 bileşiğinin MS2 spektrumu	55
Şekil 3.29 : 7 bileşiğinin UV spektrumu	56
Şekil 3.30 : 8 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	57
Şekil 3.31 : 8 bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3).....	58
Şekil 3.32 : 8 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)	59
Şekil 3.33 : 8 bileşiğinin HSQC spektrumu (CDCl_3)	59

Şekil 3.34 : 8 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	60
Şekil 3.35 : 8 bileşiğinin MS2 spektrumu	60
Şekil 3.36 : 8 bileşiğinin UV spektrumu	61
Şekil 3.37 : 9 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	62
Şekil 3.38 : 9 bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	63
Şekil 3.39 : 9 bileşiğinin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃)	63
Şekil 3.40 : 9 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	64
Şekil 3.41 : 9 bileşiğinin MS2 spektrumu	64
Şekil 3.42 : 9 bileşiğinin UV spektrumu	65
Şekil 3.43 : 10 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	66
Şekil 3.44 : 10 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	67
Şekil 3.45 : 10 bileşiğinin APT spektrumu (CDCl ₃)	67
Şekil 3.46 : 10 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	68
Şekil 3.47 : 10 bileşiğinin MS2 spektrumu	68
Şekil 3.48 : 10 bileşiğinin UV spektrumu	69
Şekil 3.49 : 11 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	70
Şekil 3.50 : 11 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	71
Şekil 3.51 : 11 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	71
Şekil 3.52 : 11 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	72
Şekil 3.53: 11 bileşiğinin UV spektrumu	73
Şekil 3.54 : 12 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	74
Şekil 3.55 : 12 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	74
Şekil 3.56 : 12 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	75
Şekil 3.57 : 12 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	76
Şekil 3.58 : 12 bileşiğinin MS2 spektrumu	76
Şekil 3.59 : 12 bileşiğinin UV spektrumu	77
Şekil 3.60 : 13 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	78
Şekil 3.61 : 13 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	79
Şekil 3.62 : 13 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	80
Şekil 3.63 : 13 bileşiğinin HSQC spektrumu	80
Şekil 3.64 : 13 bileşiğinin MS (-ESI) spektrumu.....	81
Şekil 3.65 : 13 bileşiğinin UV spektrumu	81
Şekil 3.66 : 14 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	82
Şekil 3.67 : 14 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	82
Şekil 3.68 : 14 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	83
Şekil 3.69 : 14 bileşiğinin HSQC Spektrumu	83
Şekil 3.70 : 14 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	84
Şekil 3.71 : 14 bileşiğinin UV spektrumu	84
Şekil 3.72 : 15 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	85
Şekil 3.73 : 15 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	86

Şekil 3.74 : 15 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	87
Şekil 3.75 : 15 bileşiğinin HSQC spektrumu	87
Şekil 3.76 : 15 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	88
Şekil 3.77 : 15 bileşiğinin UV spektrumu	88
Şekil 3.78 : 16 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	89
Şekil 3.79 : 16 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	90
Şekil 3.80 : 16 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	91
Şekil 3.81 : 16 bileşiğinin HSQC spektrumu	91
Şekil 3.82 : 16 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	92
Şekil 3.83 : 16 bileşiğinin MS2 spektrumu	92
Şekil 3.84 : 16 bileşiğinin UV spektrumu	93
Şekil 3.85 : 17 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	94
Şekil 3.86 : 17 bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (DMSO,100°C).....	95
Şekil 3.87 : 17 bileşiğinin 40, 60, 80, 100°C'deki ¹ H-NMR spektrumları (DMSO).....	95
Şekil 3.88 : 17 bileşiğinin APT spektrumu (DMSO).....	96
Şekil 3.89 : 17 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	97
Şekil 3.90 : 17 bileşiğinin MS2 spektrumu	97
Şekil 3.91 : 17 bileşiğinin UV spektrumu	98
Şekil 3.92 : 18 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	99
Şekil 3.93 : 18 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO)	100
Şekil 3.94 : 18 bileşiğinin 40, 60, 80, 100°C'deki ¹ H-NMR spektrumları (DMSO).....	100
Şekil 3.95 : 18 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO)	101
Şekil 3.96 : 18 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	102
Şekil 3.97 : 18 bileşiğinin MS2 spektrumu	102
Şekil 3.98 : 18 bileşiğinin UV spektrumu	103
Şekil 3.99 : 19 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	104
Şekil 3.100 : 19 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	104
Şekil 3.101 : 19 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	105
Şekil 3.102 : 19 bileşiğinin HSQC spektrumu.....	105
Şekil 3.103 : 19 bileşiğinin MS (-ESI) spektrumu.....	106
Şekil 3.104 : 19 bileşiğinin MS2 spektrumu	106
Şekil 3.105 : 19 bileşiğinin UV spektrumu	107
Şekil 3.106 : 20 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	108
Şekil 3.107 : 20 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	108
Şekil 3.108 : 20 bileşiğinin APT spektrumu	109
Şekil 3.109 : 20 bileşiğinin HSQC Spektrumu	109
Şekil 3.110 : 20 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	110
Şekil 3.111 : 20 bileşiğinin UV spektrumu	110
Şekil 3.112 : 21 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	111
Şekil 3.113 : 21 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	112

Şekil 3.114 : 21 bileşiğinin APT spektrumu (CDCl ₃)	113
Şekil 3.115 : 21 bileşiğinin HSQC spektrumu.....	113
Şekil 3.116 : 21 bileşiğinin MS(+ESI) spektrumu.....	114
Şekil 3.117 : 21 bileşiğinin UV spektrumu	114
Şekil 3.118 : 21 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	116
Şekil 3.119 : 21 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	116
Şekil 3.120 : 21 bileşiğinin APT spektrumu (CDCl ₃)	117
Şekil 3.121 : 21 bileşiğinin HSQC spektrumu.....	117
Şekil 3.122 : 21 bileşiğinin MS(+ESI) spektrumu.....	118
Şekil 3.123 : 21 bileşiğinin UV spektrumu	118
Şekil 3.124 : 22 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	119
Şekil 3.125 : 22 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	119
Şekil 3.126 : 22 bileşiğinin APT spektrumu (CDCl ₃)	120
Şekil 3.127 : 22 bileşiğinin HSQC spektrumu.....	120
Şekil 3.128 : 22 bileşiğinin MS(+ESI) spektrumu.....	121
Şekil 3.129 : 22 bileşiğinin UV spektrumu	121
Şekil 3.130 : 23 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	122
Şekil 3.131 : 23 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	123
Şekil 3.132 : 23 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	124
Şekil 3.133 : 23 bileşiğinin HSQC spektrumu.....	124
Şekil 3.134 : 23 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	125
Şekil 3.135 : 23 bileşiğinin UV spektrumu	125
Şekil 3.136 : 24 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	126
Şekil 3.137 : 24 bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	127
Şekil 3.138 : 24 bileşiğinin APT spektrumu (CDCl ₃)	128
Şekil 3.139 : 24 bileşiğinin MS (-ESI) spektrumu.....	128
Şekil 3.140 : 24 bileşiğinin MS2 spektrumu	129
Şekil 3.141 : 24 bileşiğinin UV spektrumu	129
Şekil 3.142 : 25 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	130
Şekil 3.143 : 25 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	131
Şekil 3.144 : 25 bileşiğinin APT spektrumu (CDCl ₃)	132
Şekil 3.145 : 25 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	132
Şekil 3.146 : 25 bileşiğinin MS2 spektrumu	133
Şekil 3.147 : 25 bileşiğinin UV spektrumu	133
Şekil 3.148 : 27 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	134
Şekil 3.149: 27 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (DMSO)	135
Şekil 3.150: 27 bileşiğinin 40, 60, 80, 100 °C'deki ¹ H-NMR spektrumları (DMSO).....	135
Şekil 3.151 : 27 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO)	136
Şekil 3.152 : 27 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	136
Şekil 3.153 : 27 bileşiğinin UV spektrumu	137

Şekil 3.154 : 28 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	138
Şekil 3.155 : 28 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	138
Şekil 3.156 : 28 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	139
Şekil 3.157 : 28 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	139
Şekil 3.158 : 28 bileşiğinin UV spektrumu	140
Şekil 3.159 : 29 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	141
Şekil 3.160 : 29 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	141
Şekil 3.161 : 29 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	142
Şekil 3.162 : 29 bileşiğinin GC-MS spektrumu.....	142
Şekil 3.163 : 29 bileşiğinin UV spektrumu	143
Şekil 3.164 : 30 ve 31 karışımının IR spektrumu (KBr).....	144
Şekil 3.165 : 30 ve 31 bileşiklerinden oluşan karışımın ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	145
Şekil 3.166 : 30 ve 31 bileşiklerinden oluşan karışımın ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	146
Şekil 3.167 : 30 ve 31 karışımının GC-MS spektrumu.....	147
Şekil 3.168 : 30 bileşiğinin GC-MS spektrumu (alıkonma faktörü 10.62).....	147
Şekil 3.169 : 31 bileşiğinin GC-MS spektrumu (alıkonma faktörü 10.94).....	148
Şekil 3.170 : 32 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	149
Şekil 3.171 : 32 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	149
Şekil 3.172 : 32 bileşiğinin APT spektrumu	150
Şekil 3.173 : 32 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu.....	151
Şekil 3.174 : 32 bileşiğinin UV spektrumu	151
Şekil 3.175 : 33 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	153
Şekil 3.176 : 33 bileşiğinin ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	153
Şekil 3.177 : 33 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	154
Şekil 3.178 : 33 bileşiğinin UV spektrumu	154
Şekil 3.179 : 34 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	155
Şekil 3.180 : 34 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	156
Şekil 3.181 : 34 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃)	156
Şekil 3.182 : 34 bileşiğinin MS spektrumu	157
Şekil 3.183 : 34 bileşiğinin UV spektrumu	157

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 :Kükürdün oksidasyon basamakları	3
--	---

ÖZET

BAZI YENİ S-, N,S-SÜBSTİTÜE DIENLER VE S-SÜBSTİTÜE BUTENİNLERİN SENTEZİ

Çalışmamızda başlangıç maddesi olarak kullanılan 2H-pentaklor-1,3-butadien (**1a**), 2-nitropentaklor-1,3-butadien (**2a**), 1-brom-1,2,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**1b**) ve 4-brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) bileşiklerinin çeşitli tiyoller ve N-nükleofil bileşikleri ile reaksiyonları incelenmiştir.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2a**) ile 2-metil-2-propantiyolün bazik ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,1-bis(2-metil-2-propiltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**3**) bileşiği elde edildi. 4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ile 2-metil-2-propantiyolün bazik ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1,1-bis(2-metil-2-propiltiyo)-4-brom-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (**4**) bileşiği elde edildi. 4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ile 2-naftilmerkaptanın etanollü ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-brom-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**5**) bileşiği elde edildi. 4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ile benzilmerkaptanın çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**7**) bileşiği elde edildi. 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2a**) ile 4-metiltiyofenil merkaptanın etanollü ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) ve 1,1-bis[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**14**) bileşikleri elde edildi. 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2a**) ile 4-metoksibenzil merkaptanın çözücüsüz ortamda 1:1 ve 1:3 oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarından bilinmeyen, yeni 1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**20**), 1,1-bis(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**21**) ve 4,4-diklor-2-nitro-1,1,3-tris(4-metoksibenziltiyo)-1,3-butadien (**22**) bileşikleri elde edildi. 4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ile 4-metoksibenzil merkaptanın etanollü ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-brom-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**24**) bileşiği elde edildi. 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2a**) ile 2-propil merkaptanın çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-propiltiyo)-1,3-butadien (**28**) bileşiği elde edildi. 4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ile 2-propil merkaptanın çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1-(2-propiltiyo)-1,3-butadien (**29**) bileşiği elde edildi.

Çalışmamızın diğer aşamasında, elde ettiğimiz bu monotiyosübstitüe-2-nitro-1,3-butadien bileşiklerinin morfolin, tiyomorfolin ve piperazin türevleri ile reaksiyonu incelendi. 4-Brom-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**5**)'in 1-(4-florofenil) piperazin ile reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-brom-3,4-driklor-1-[(4-

florofenil)piperazinil]-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (**6**) bileşiği elde edildi. 1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**7**) bileşiği sırasıyla 1-(4-florofenil) piperazin, morfolin, 1-(2-florofenil) piperazin, 1-(4-hidroksifenil) piperazin ve tiyomorfolin ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyonlar sonucu sırasıyla bilinmeyen, yeni 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (**8**), 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-morfolino-2-nitro-1,3-butadien (**9**), 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(2-florofenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (**10**), 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(4-hidroksifenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (**11**), 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (**12**) bileşikleri elde edildi. 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) bileşiği sırasıyla 1-(4-florofenil) piperazin, morfolin, 1-(2-florofenil) piperazin, 1-(4-hidroksifenil) piperazin, 4-floroanilin ile reaksiyona sokuldu ve sırasıyla bilinmeyen, yeni 1-[(4-florofenil) piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**15**), 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1-morfolino-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**16**), 1-[(2-florofenil) piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**17**), 1-[(4-hidroksifenil)piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**18**), 1-(4-floroanilino)-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**19**) bileşikleri elde edildi. 1-(4-Metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**20**) bileşiği ile 1-(4-florofenil) piperazinin reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[(4-florofenil) piperazinil]-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**23**) bileşiği elde edildi. 4-Brom-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**24**) bileşiği ile 1-(4-florofenil) piperazinin reaksiyonundan bilinmeyen yeni 4-brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil)piperazinil]-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (**25**) bileşiği elde edildi. Bilinen 1-(4-bromfeniltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**26**) bileşiği ile homopiperazinin reaksiyonundan ise bilinmeyen, yeni 1,4-bis[1-(4-bromfeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitrobuta-1,3-dienil]-1,4-diazepan (**27**) bileşiği elde edildi.

Çalışmamızın son aşamasında ise 2H-polihalobutadien bileşiği ile çeşitli tiyollerin bazik ortamdaki reaksiyonları incelenmiştir. 1,1,2,4,4-Pentaklor-1,3-butadien (**1a**) ile 4-metiltiyofenil merkaptanın bazik ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1,1,2-triklor-1-buten-3-in (**30**) ve 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**31**) bileşikleri karışım halinde elde edildi. 1-Brom-1,2,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**1b**) ile 4-metiltiyofenil merkaptanın bazik ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-brom-1,2-diklor-4-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1-buten-3-in (**32**) bileşiği elde edildi. 1,1,2,4,4-Pentaklor-1,3-butadien (**1a**) ile 4-metoksifenil merkaptanın bazik ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-(4-metoksifeniltiyo)-1,1,2-triklor-1-buten-3-in (**33**) ve 1,1-bis(4-metoksifeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**34**) bileşikleri elde edildi.

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

SUMMARY

SYNTHESIS OF SOME NEW S- AND N,S-SUBSTITUTED DIENES AND S-SUBSTITUTED BUTENINS

In our study, the reactions of 2H-pentachloro-1,3-butadiene (**1a**), 2-nitropentachloro-1,3-butadiene (**2a**), 1-bromo-1,2,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**1b**) and 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**2b**) as starting materials with various thiols and N-nucleophil compounds were investigated.

The reaction of 2-nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**2a**) with 2-methyl-2-propanethiol in the presence of NaOH in ethanol was performed to give new 1,1-bis(2-methyl-2-propanethio)-2-nitro-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**3**). The new compound 1,1-bis(2-metil-2-propiltiyo)-4-bromo-3,4-dichloro-2-nitro-1,3-butadiene (**4**) was obtained from the reaction of 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**2b**) with 2-methyl-2-propanethiol in the presence of NaOH in ethanol. The new compound 4-bromo-1-(2-naphthylthio)-2-nitro-1,3,4-trichloro-1,3-butadiene (**5**) was obtained from the reaction of 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**2b**) with 2-naphthyl mercaptan in ethanol. The new compound 1-benzylthio-4-bromo-2-nitro-1,3,4-trichloro-1,3-butadiene (**7**) was obtained from the direct reaction of 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**2b**) with benzyl mercaptan. The new compound 1-[(4-methylthiophenyl)thio]-2-nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**13**) and 1,1-bis[(4-methylthiophenyl)thio]-2-nitro-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**14**) were obtained from the reaction of 2-nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**2a**) with 4-methylthiophenyl mercaptan in ethanol. The new compounds 1-(4-methoxybenzylthio)-2-nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**20**), 1,1-bis(4-methoxybenzylthio)-2-nitro-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**21**) and 4,4-dichloro-2-nitro-1,1,3-tris(4-methoxybenziltiyo)-1,3-butadiene (**22**) were obtained from the reactions of 1:1 and 1:3 molar ratios of 2-nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**2a**) with 4-methoxybenzyl mercaptan in ethanol. The new compound 4-bromo-1-(4-methoxybenzylthio)-2-nitro-1,3,4-trichloro-1,3-butadiene (**24**) was obtained from the reaction of 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**2b**) with 4-methoxybenzyl mercaptan in ethanol. The new compound 2-nitro-1-(2-propylthio)-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**28**) was obtained from the direct reaction of 2-nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene (**2a**) with 2-propyl mercaptan. The new compound 4-bromo-2-nitro-1-(2-propylthio)-1,3,4-trichloro-1,3-butadiene (**29**) was obtained from the direct reaction of 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**2b**) with 2-propyl mercaptan.

In the next step, the reactions of monothiosubstituted-2-nitro-1,3-butadienes with morpholine, thiomorpholine and the derivatives of piperazine. The new compound 4-bromo-3,4-dichloro-1-[1-(4-fluorophenyl)piperazinyl]-1-(2-naphthylthio)-2-nitro-1,3-butadiene (**6**) was obtained from the reaction of 4-bromo-1-(2-naphthylthio)-2-nitro-1,3,4-trichloro-1,3-butadiene (**5**) with 1-(4-fluorophenyl) piperazine. The new

compounds 1-benzylthio-4-bromo-3,4-dichloro-1-[(4-fluorophenyl) piperazinyl]-2-nitro-1,3-butadiene (**8**), 1-benzylthio-4-bromo-3,4-dichloro-1-morpholino-2-nitro-1,3-butadiene (**9**), 1-benzylthio-4-bromo-3,4-dichloro-1-[(2-fluorophenyl) piperazinyl]-2-nitro-1,3-butadiene (**10**), 1-benzylthio-4-bromo-3,4-dichloro-1-[(4-hydroxyphenyl) piperazinyl]-2-nitro-1,3-butadiene (**11**) and 1-benzylthio-4-bromo-3,4-dichloro-2-nitro-1-thiomorpholinyl-1,3-butadiene (**12**) were synthesized from the reaction of 1-benzylthio-4-bromo-2-nitro-1,3,4-trichloro-1,3-butadiene (**7**) with 1-(4-fluorophenyl) piperazine, morpholine, 1-(2-fluorophenyl) piperazine, 1-(4-hydroxyphenyl) piperazine and thiomorpholine in turn. The new compounds 1-[(4-fluorophenyl) piperazinyl]-1-[(4-methylthiophenyl)thio]-2-nitro-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**15**), 1-[(4-methylthiophenyl)thio]-1-morpholinyl-2-nitro-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**16**), 1-[(2-fluorophenyl) piperazinyl]-1-[(4-methylthiophenyl) thio]-2-nitro-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**17**), 1-[(4-hydroxyphenyl) piperazinyl]- 1-[(4-methylthiophenyl) thio]-2-nitro-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**18**) and 1-(4-fluoroanilino)-1-[(4-methylthiophenyl) thio]-2-nitro-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**19**) were synthesized from the reaction of 1-[(4-methylthiophenyl)thio]-2-nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**13**) with 1-(4-fluorophenyl) piperazine, morpholine, 1-(2-fluorophenyl) piperazine, 1-(4-hydroxyphenyl) piperazine and 4-fluoroaniline in turn. The new compound 1-(4-fluorophenyl piperazinyl)-1-(4-methoxybenzylthio)-2-nitro-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**23**) was synthesized from the reaction of 1-(4-methoxybenzylthio)-2-nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**20**) with 1-(4-fluorophenyl) piperazine. The new compound 4-bromo-3,4-dichloro-1-[(4-fluorophenyl) piperazinyl]-1-(4-methoxybenzylthio)-2-nitro-1,3-butadiene (**25**) was synthesized from the reaction of 4-bromo-1-(4-methoxybenzylthio)-2-nitro-1,3,4-trichloro-1,3-butadiene (**24**) with 1-(4-fluorophenyl) piperazine. The new compound 1,4-bis[1-(4-bromophenylthio)-3,4,4-trichloro-2-nitrobuta-1,3-dienyl]-1,4-diazepan (**27**) was synthesized from the reaction of known 1-(4-bromophenylthio)-2-nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**26**) with homopiperazine.

In the last step, the reactions of 2H-polyhalogenated-1,3-butadiene compounds with some various thiols in the presence of NaOH in ethanol were investigated. The new compounds 4-[(4-methylthiophenyl)thio]-1,1,2-trichloro-1-buten-3-yne (**30**) and 1-[(4-methylthiophenyl)thio]-1,3,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**31**) were synthesized from the reaction of 2H-pentachloro-1,3-butadiene (**1a**) with 4-methylthiophenyl mercaptan. The new compound 1-bromo-1,2-dichloro-4-[(4-methylthiophenyl)thio]-1-buten-3-yne (**32**) was synthesized from the reaction of 1-bromo-1,2,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**1b**) with 4-methylthiophenyl mercaptan. The new compounds 4-(4-methoxyphenylthio)-1,1,2-trichloro-1-buten-3-yne (**33**) and 1,1-bis(4-methoxyphenylthio)-3,4,4-trichloro-1,3-butadiene (**34**) were synthesized from the reaction of 2H-pentachloro-1,3-butadiene (**1a**) with 4-methoxyphenyl mercaptan.

These novel products were purified either crystallization or via column chromatography. Structures of these novel products were characterized by microanalysis and spectroscopic methods (FTIR, NMR, UV-vis and MS).

1 GİRİŞ

Polihalojeno-1,3-butadien bileşikleri iyi yalıtıcılar, soğutucu ve ısı transfer ajanları, aerosol, yağlayıcı ve yüzdürücü ajanlardır. Ayrıca algisidal (alg türü yosunları yok eden), bakterisidal (bakterileri yok eden) ve fungisidal (mantarları yok eden) özelliklere sahiptirler [1,2]. Bunun yanında yüksek antitümör aktivitesine de sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle yıllardır pek çok çalışmaya konu olmuş ve olmaya devam etmektedir.

Yapısında bir nitro grubu bulunduran polihalobutadienler yüksek aktiviteye sahip elektrofilik ajanlardır [3]. 2-Nitropolihalo-1,3-butadien bileşiklerinin tercih edilen birincil reaksiyon merkezi nitroklorovinil fonksiyonel grubunun C-1 karbon atomudur. Nitrovinil grubundaki $>C=C<$ çifte bağının, nitro ($-NO_2$) grubunun eksi indüktif (-I) etkisi nedeniyle polarlaşması; bileşiği nükleofillere karşı reaktif hale getirir [4]. Bu reaktivitesinden pek çok bioaktif organik bileşiklerin sentezinde yararlanılmıştır [5,6,7].

Tiyoller yapılarındaki zayıf S-H bağı nedeniyle oldukça reaktif bileşiklerdir. Alkil halojenürlerin S_N2 reaksiyonlarında tiyolat anyonlar (RS^-) mükemmel nüleofil rolü oynarlar. İyi verimle tiyoeter ürünü elde etmek için tiyol, sodyum hidroksit (NaOH) ve alkil halojenür kombinasyonu yeterlidir. Literatürlerde de bunun pek çok örneğine rastlamak mümkündür [8,9,10].

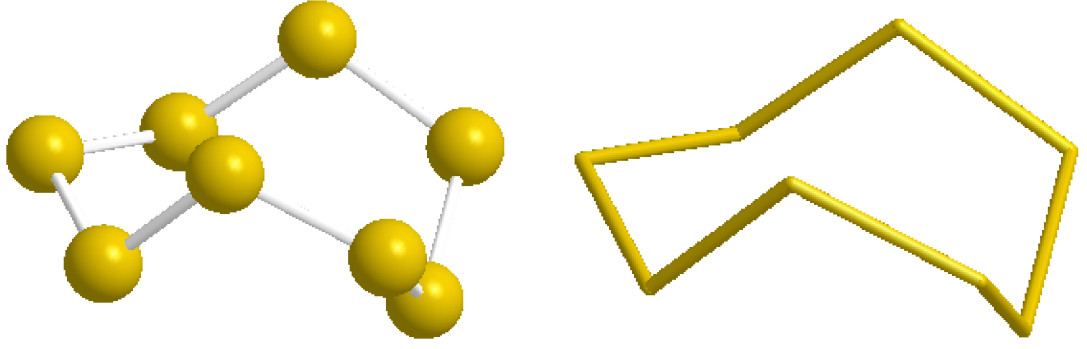
Çalışmamızda yer alan ve çeşitli biyolojik ve farmakolojik etkiye sahip organik bileşiklerden bir diğeri de piperazin türevleridir. Yapısında N-H bağı bulunan bu amin türevi bileşikler güçlü nükleofillerdir. Çeşitli S-süstitüe polihalonitro-1,3-butadien bileşiklerinin piperazin ve türevleri ile reaksiyonları sonucu iyi verimle S,N-süstitüe polihalonitro-1,3-butadien bileşiklerinin elde edildiği literatürlerden bilinmektedir [11,12,13,14].

Bu çalışmada polihalobuta-1,3-dien bileşiklerinin bazik ortamda tiyollerle verdiği reaksiyonlar neticesinde monotiyosüstitüe 1-buten-3-in bileşikleri ve mono-,bis-tiyosüstitüe polhalobuta-1,3-dien bileşikleri elde edilmiştir. Ayrıca 2-nitropolihalo-1,3-butadienlerin çeşitli tiyollerle verdiği reaksiyonlar incelenmiş ve yeni mono-, bis-, tris-tiyosüstitüe nitrobuta-1,3-dien bileşikleri elde edilmiştir. Monotiyosüstitüe-2-nitro-1,3-butadien bileşiklerinin morfolin, tiyomorfolin ve piperazin türevleri ile verdikleri reaksiyonlar sonucu ise S,N-süstitüe nitrobuta-1,3-dien bileşikleri elde edilmiştir. Çalışmada kullanmış olduğumuz piperazin türevleri biyolojik açıdan aktif bileşikler olduğu için sentezlediğimiz bu yeni bileşiklerin de biyolojik açıdan öneme sahip olduğunu, tıpta ve çeşitli endüstriyel alanlarda faydalı olacağını düşünmekteyiz.

2 GENEL KISIM

2.1 KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLER

Kükürt doğada yaygın olarak bulunan, atom numarası 16 olan, ametal sınıfı bir elementtir. Elementel kristal sarı kükürt, sekiz üyeli bir halkadır.



2.1

Stabil olmayan ve çoğu zaman patlayıcı olan O-O ve O-X (X: halojen) bağlı bileşiklere nazaran S-S ve S-X (X: halojen) bağlı bileşikler oldukça kararlıdır ve izole edilebilir.

Kükürt, d orbitaline sahiptir ve dolayısıyla 2, 4 ve 6 oksidasyon basamaklarında bulunabilir. Koordinasyon numarası 0-7 arasındadır [15] (Tablo 2.1).

Tablo 2.1 :Kükürdün oksidasyon basamakları

Oksidasyon basamağı	S(II)			S(IV)		S(VI)		
	0	1	2	3	4	4	6	7
Koordinasyon numarası								
Örnek	S^{2-}	RS^-	R_2S	R_2SO	SF_4	R_2SO_2	SF_6	SF_7^-

Kükürt; tatsız, kokusuz bir katıdır. Isıyı ve elektriği iyi iletmez. Sıcak suya bir parça kükürt atıldığında hafif çatırtılar çıkarır. Isıtıldığında 113°C dereceye doğru eriyerek

açık sarı bir sıvıya dönüşür. Bu sıvı daha yüksek sıcaklıkta ağıdalı bir kıvama ulaşarak esmerleşir. 220°C dereceye doğru kararır ve akışkanlığını yitirir. Daha sonra akışkanlığını yeniden kazanmasına karşın rengini korur ve 446,6°C'de buharının yoğunluğu sıcaklığa göre değişir. Suda çözünmemesine karşın benzende az çözünür ama en önemli çözücüsü karbon sülfürdür.

Kükürdün bir çok kullanım alanı vardır. Ham kükürdün büyük bölümü, kükürt dioksit gazı, sülfürik asit, karbon sülfür, tiyosülfat gibi bileşiklerin üretiminde kullanılır. Saf kükürt, barut ve havai fişeklerin bileşiminde yer alır. Kükürt ayrıca kibrit yapımı, kauçuğun kükürtlenmesi ve ebonit üretiminde kullanılır.

Kükürt hem dahilen hem de haricen kullanılan bir halk ilacıdır. Uyuz ve egzamada mangal külüyle karıştırılan kükürt, zeytinyağıyla pomat yapılarak hasta bölgeye sürülür. Alerjiye karşı toz kükürt, leblebi tozu veya balla karıştırılarak hastaya yedirilir. Yanıklarda ise bir miktar kükürt kireçle karıştırılıp pomat haline getirilerek deriye sürülür.

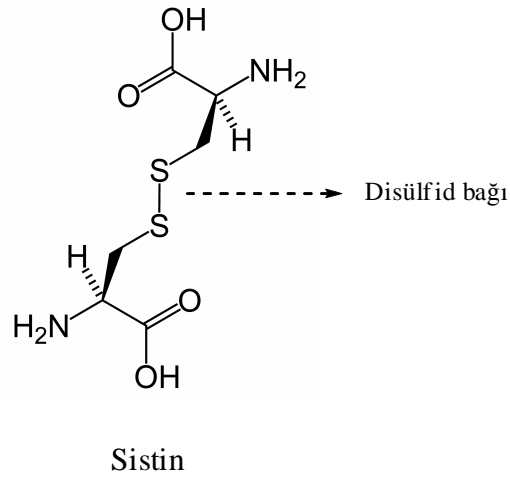
Kükürtdioksit ve tuzları enzimatik ve non-enzimatik kenetlenme inhibitörleri, geniş spektrumlu antimikrobiale ajanlar, hormon düzenleyiciler, belirli ürünler için ağartıcı ajanlar ve antioksidan olarak kullanılırlar. Besin ve ilaç yönetmeliğince onaylanan 6 sülfat ajanı; kükürtdioksit, sodyum sülfid, sodyum bisülfid, potasyum bisülfid, sodyum metabisülfid ve potasyum metabisülfid gıda koruyucu maddesi olarak kullanılır. Ayrıca sülfitleyici ajanlar da tedavi amaçlı olarak kardiovasküler ilaçlar, antiemetikler, antibiyotikler, anestetik ve aneljezik gibi ilaçlarda kullanılırlar [16].

Beslenmede inorganik kükürdün gerekliliği bilinmese de kükürt içerikli amino asit olan metionine gereksinim duyan tüm canlı türleri için önemli bir elementtir. İnsan ve hayvanlardaki organik kükürdün baskın üç formu vardır;

1. Proteinlerdeki metioninin tiyometil formu
2. Proteinlerin sülfidril disülfidleri
3. Glikozaminglikanlar, steroidler ve bazı ksenobiotik metabolitlerin amid veya ester bağı bulunduran sülfatlar.

Bu nedenle kükürt; amino asitler, proteinler, enzimler, vitaminler ve diğer biomoleküllerin önemli bir parçasıdır [16].

Kükürt; taurin, metionin ve sistenin bir parçası olarak vücut dokusunda bulunur. Sistindeki kükürt atomları proteindeki kovalent bağlardan sorumludur. İki sistin molekülü arasında kurulan disülfid köprüsü stabil protein konformasyonunda önemlidir. Saç ve tırnakta yüksek miktarda sistin bulunur ki bu da sıkılığa ve sağlamlığa neden olur [16].



2.2

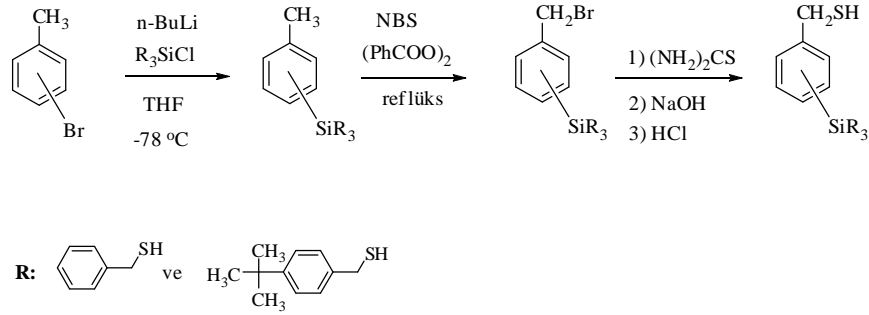
2.1.1 Tiyoller

Bizim bu çalışmamızda ilgi alanımıza giren kükürtlü bileşikler, tiyoller ve tiyoeterlerdir. Civa, arsenik gibi ağır metallere güçlü kompleksler oluşturduğu için merkaptanlar adıyla da anılan tiyoller bilindiği üzere alkollerin kükürt analoglarıdır. En karakteristik özellikleri rahatsız edici kokularıdır. Özellikle düşük molekül ağırlıklı alkan tiyoller ağır bir kokuya sahiptir. Koku, molekül ağırlığı arttıkça azalır.

Tiyollerin kötü kokularından insan yararı için faydalanılmaktadır. Örneğin evlerimizde kullandığımız doğal gaz aslında tamamen kokusuzdur. Herhangi bir gaz kaçağı durumunda farkedilmez ise ölümcül sonuçlara yol açabilir. Bu nedenle eser miktarda

ter-butil tiyol $[(CH_3)_3CSH]$ doğal gazla karıştırılarak gaz kaçağı durumunda sızıntının farkedilmesine yardımcı olur [15].

Tiyollerin bu kötü kokusu bir araştırma grubunun ilgisini çekmiş ve kokuyu yok edebilmek için bir çalışma yapmışlardır. Benzen tiyol ve benzil merkaptanın kokusunu azaltmak için benzen halkasına bağlı hacimli bir trimetilsilan molekülü tasarlanmış. α, β -Doymamış karbonil bileşiklerinin enantio- ve diastereoselektif Michael katılmasında sterik hacimli orto-trimetilsililbenzen tiyol ve 4-ter-butilbenzen tiyol kullanılmasına rağmen herhangi bir koku farkedilmemiştir. Benzen halkasına bağlı trimetilsilil-sübstitüentinin, tiyolün kokusunu azattığı kanıtlanmış ve benzil merkaptan ve benzen tiyolün kokusuz sentetik muadilleri elde edilmiştir [17].



2.3

Kükürt atomu oksijen atomu kadar elektronegativiteye sahip olmadığı için tiyollerin hidrojen bağı kurma yetenekleri iyi değildir. Moleküller arası hidrojen bağı alkollerinkinden daha zayıf olduğu için de tiyollerin moleküller arası etkileşimi zayıftır ve dolayısıyla alkantiyoller eşleniği olan alkollerden daha düşük kaynama noktasına sahiptirler. Örneğin; etanolün (CH_3CH_2OH) kaynama noktası $78^\circ C$ iken analogu olan etantiyolün (CH_3CH_2SH) kaynama noktası $37^\circ C$ 'dir [18].

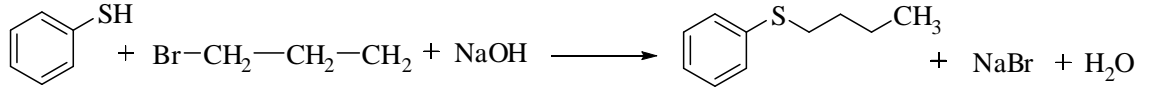
Kükürt atomu oksijen atomundan daha büyüktür ve daha fazla polarize olur. Bu nedenle tiyoller alkollere göre daha güçlü nükleofil ve daha kuvvetli asiditeye sahiptirler.

Nükleofil ve elektrofil arasındaki etkileşim, iki etkileşim tarafından yürütülür;

- Pozitif ve negatif yükler arasındaki elektrostatik etkileşim
- Nükleofilin HOMO'su ile elektrofilin LUMO'su arasındaki orbital örtüşmesi

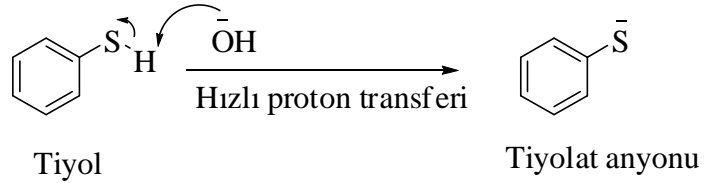
Başarılı bir reaksiyon genellikle bu iki etkileşimin kombinasyonu ile sonuçlanır ancak bazen birinin üstün gelmesiyle de sonuçlanabilir. Baskın etken, elektrofil ve nükleofil ilgisine bağlıdır. Oksijen, klor gibi küçük elektronegatif içerikli nükleofiller çoğunlukla elektrostatik kontrolünde reaksiyon vermeye meyillidirler. Kükürt, fosfor, iyot gibi daha büyük atom içeren nükleofiller ise genellikle orbital örtüşmesiyle reaksiyon verirler [15].

Alkil halojenürlerin S_N2 reaksiyonlarında tiyolat anyonlar (RS^-) mükemmel nükleofil rolü oynarlar. İyi verimle tiyoeter ürünü elde etmek için tiyol, sodyum hidroksit ($NaOH$) ve alkil halojenür kombinasyonu yeterlidir.



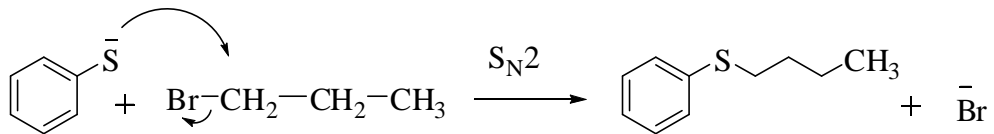
2.4

Burada $-OH$ ve $-SH$ arasında yarış yoktur çünkü tiyoller sudan daha asidik özelliğe sahiptir ve kükürttten oksijene hızlı bir proton transferi mevcuttur.



2.5

Oluşan tiyolat anyonu S_N2 reaksiyonunda nükleofil olarak görev yapar [15].

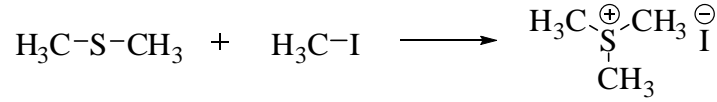


2.6

2.1.2 Tiyoterler

Tiyoller nasıl ki alkollerin kükürt analogları ise tiyoeterler de eterlerin kükürt analoglarıdır. Tiyoterlere “sülfürler” de denilmektedir. Tiyoterler, tiyollerin aksine çok saf oldukları zaman kokusuzdurlar.

Tiyoler, mükemmel bir nükleofildirler çünkü kükürt atomunun elektron bulutu kutuplaşabilir. Bu nedenle tiyoeterler alkil halojenürlerle sülfonyum tuzlarını verirler. Eterler bu reaksiyonu veremezler çünkü oksijen atomu iyi bir nükleofil değildir [19].

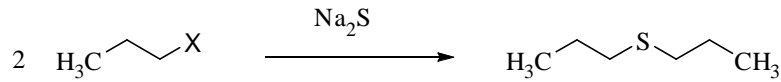


2.7

Tiyoterler suda ve bazda çözünmezler, organik çözücülerde çözünürler. Zayıf bazdırlar. Sülfirik asitte çözünerek sülfonyum tuzlarını verirler. Sulandırılınca yeniden tiyoeterlere dönüşürler.

2.1.2.1 Tiyoterlerin eldesi

Tiyoterler nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile elde edilirler. Simetrik tiyoeterler iki molar primer alkil halojenür ve sodyum sülfidin reaksiyonu sonucu elde edilirler [20].



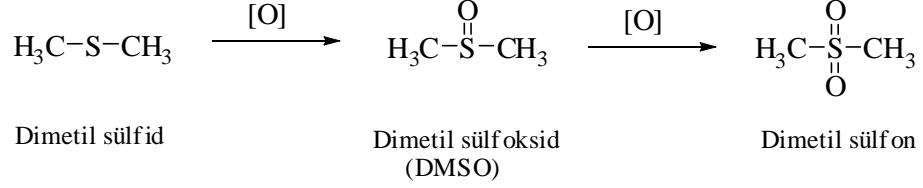
X: halojenür

2.8

Çalışma grubumuzun yaptığı çalışmalarda polihalojenli 1,3-butadien ve kinon bileşiklerinin tiyoller ile farklı ortamlardaki reaksiyonları sonucu tiyoeterler elde edilmiştir [21,22,23].

2.1.2.2 Tiyoeeterlerin reaksiyonu

Tiyoeeterler, peroksit veya nitrik asit gibi yükseltgenlerle sülfoksit ve sülfonlara yükseltgenirler [20]. Sülfoksitler çok polar bileşiklerdir, suda ve organik çözücülerde çözünürler. En basit üyesi olan dimetilsülfoksit (DMSO), kaynama noktası 189°C olan renksiz sıvıdır. Polar bir çözücü olarak kimya laboratuvarlarında sıklıkla kullanılırlar.



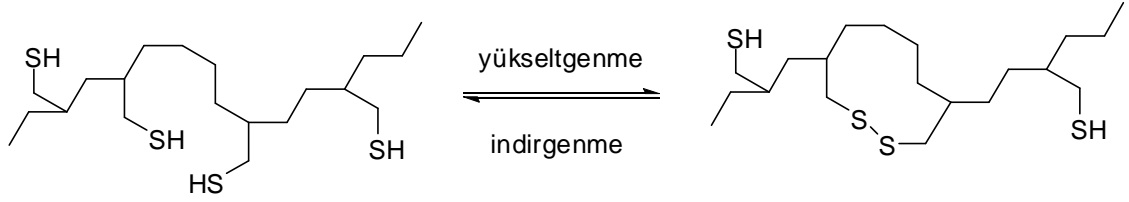
2.9

Daha önce yapılan çalışmalarımızda polihalo-1,3-butadien bileşiğinin tiyolerle reaksiyonu sonucu elde edilen tiyoeeterlerin yükletgenme reaksiyonları neticesinde bazı sülfoksit ve sülfon grubu içeren bileşiklerin elde edildiği bilinmektedir [12,24].

2.1.3 Disülfidler

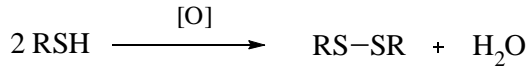
Dialkil disülfidler, R-S-S-R genel formülüne sahiptirler. Disülfidler özellikle saç proteininde görülürler. Saçların kıvrılması ve yeniden düz hale geçebilmesi disülfid bağlarının yeniden düzenlenmesi ile gerçekleşmektedir. Oluşan S-S bağlarının hava oksijeni ile indirgenerek S-H yapısına dönüşmesi yada tekrar yükseltgenip farklı S-H grupları arasında S-S bağlarını oluşturmasıdır. İki sistein birimi arasındaki bu eşleşme sistin aminoasidini verir ve protein zincirlerindeki çapraz bağlanmaya olanak sağlar.

Saç perma dalgası vermek için saçtaki S-S çapraz bağlarını kırmayı ve protein zincirinde S-S bağlarını yeniden başka durumlarda oluşturmayı içerir. Bu disülfid bağı protein zincirlerini kendi özel şekilleri içinde, bir arada tutmaktadır. Disülfid bağlarının düzeni saçların kıvrıcık ya da düz olmasını belirler.



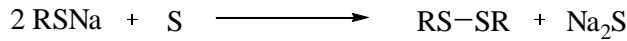
2.10

Tiyoller hava oksijeni veya hidrojen peroksit gibi ılımlı yükseltgenlerle yavaşça disüfitlere yükseltgenebilirler.



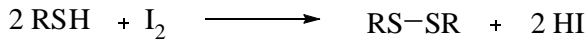
2.11

Tiyolatların sülfür ile reaksiyonu sonucu disüfidler oluşur.



2.12

Disüfitler, süfitlerin sentezinde yan ürün olarak elde edilirler. En önemli elde edilme yöntemleri tiyollerin iyot ile yükseltgenmesidir.



2.13

2.2 1,3-BUTADİEN BİLEŞİĞİ

1,3-Butadien bileşiği, petrokimya endüstrisinin önemli bir ögesidir. Genellikle etilenin yan ürünü olarak elde edilir. 1,3-Butadienin büyük çoğunluğu stiren-butadien kauçuk kopolimerlerinin üretiminde kullanılır. Polymer komponenti olarak yer aldığı diğer uygulamalar; polibutadien, heksametilen diamin, stiren-butadien lateks, akrilonitril-butadien-stiren reçineleri, kloropren ve nitril kauçuklarıdır. Ayrıca 1,3-butadien, otomobil ekzostunda, fosil yakıtının yanma ürünlerinde, benzin buharında ve sigara dumanında bulunur [25].

Meslek hastalıkları ile ilgili olarak yapılan bir çalışmada kauçuk fabrikası çalışanlarının 1,3-butadiene yüksek oranda maruz kalmaları sonucu gözlerde, solunum yolu, boğaz ve akciğerlerde iritasyon şikayetleri ile karşılaşılmıştır. Bu semptomlara ilaveten öksürük ve yorgunluk da gözlenmiş, buna karşın bütün bu semptomların, kişinin 1,3-butadienli ortamdan uzaklaştırılmasıyla sona erdiği belirtilmiştir [26].

Farklı halojen atomu (flor, klor, brom, iyot) içeren polihalobutadien bileşiklerinin sentezi yıllardır yapılan çalışmalara konu konu olmuştur. Karışık halojenobutadien bileşikleri geniş kullanım alanına sahiptir. Bunlar iyi yalıtıcılar, refrijeran (soğutucu) ve ısı transfer ajanlarıdır, aerosol, yağlayıcı ve yüzdürücü ajanlardır. Ayrıca algisidal (alg türü yosunları yok eden), bakterisidal (bakterileri yok eden) ve fungusidal (mantarları yok eden) özelliklere sahiptirler [1,2]. Pek çok karışık halojenobutadien bileşikleri yüksek antitümör aktivitesine de sahiptir. Klor-flor içerikli butadienler ısı, ışık ve kimyasal bozunmaya karşı dayanıklı polimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında monomer olarak görev alır [27].

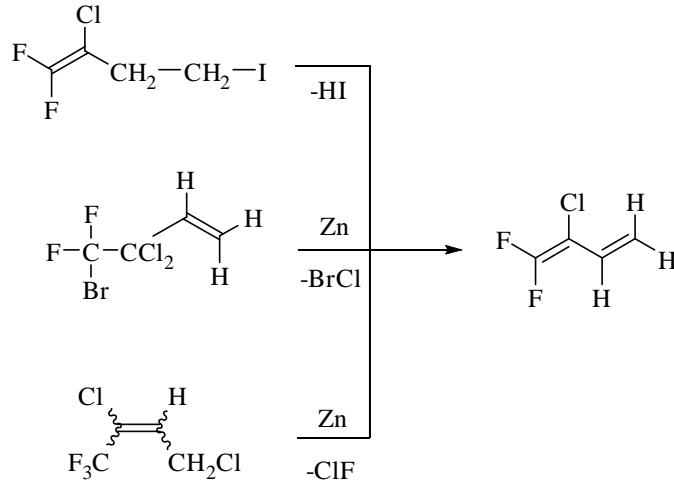
2.2.1 Polihalobuta-1,3-dienlerin Sentezi

Halojenobutadienlerin hazırlanmasında üç ana metod kullanılır;

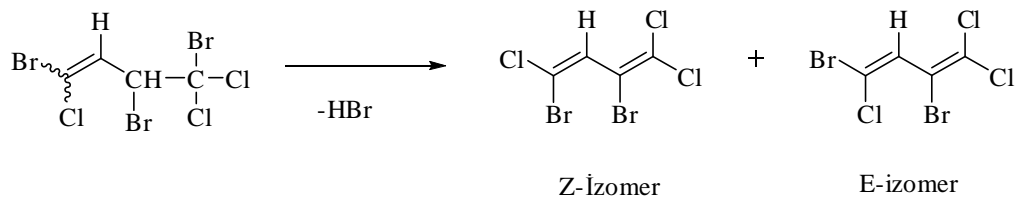
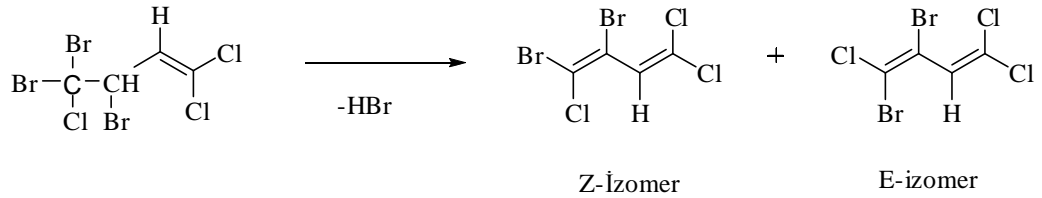
1. Eliminasyon reaksiyonları (polihalojenobutadienler ve polihalojenobutenlerin dehidrohalojenasyon ve dehalojenasyonu);
2. C4 serisi asetilenik hidrokarbonlarının halojenasyonu ve hidrohalojenasyonu;
3. Polihalojenli bileşiklerin termal bozunması;

2.2.1.1 Eliminasyon reaksiyonları

Polihalojenobutadien ve -butenlerin dehidrohalojenasyon ve dehalojenasyon reaksiyonu neticesinde pek çok klorflor- ve bromklorbutadien bileşiği elde edilmiştir. Polihalojenobutenlerin dehidrohalojenasyonu; çeşitli dehidrohalojenasyon ajanların varlığında C=C bağının pozisyonuna bağlı olarak 1,4- veya 3,4-hidrojen halojenür eliminasyonu neticesinde gerçekleşir.



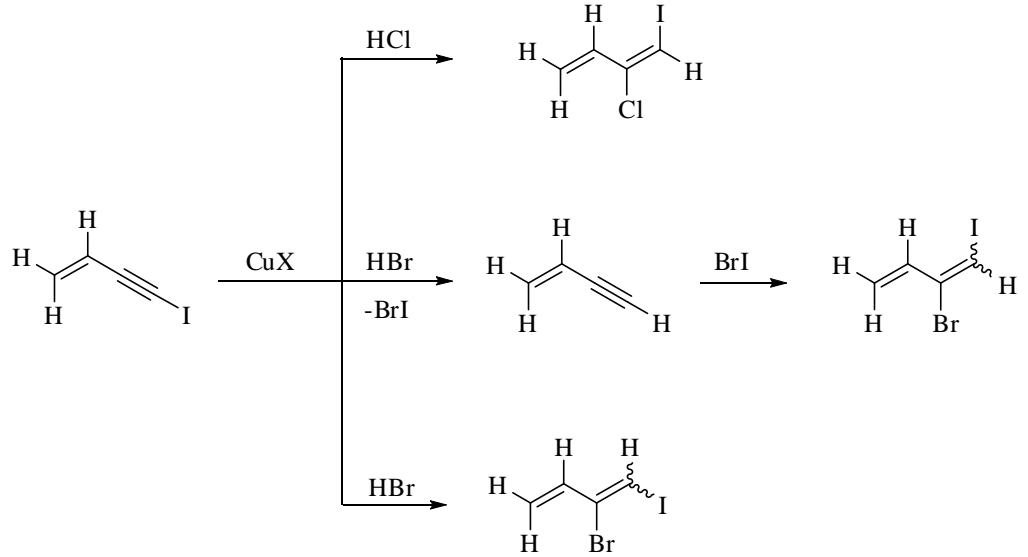
3,4,4-Tribrom-1,1,4-triklorbut-1-en bileşiğinin dehidrobrominasyonu neticesinde 1,2-dibrom-1,4,4-triklorobuta-1,3-dien bileşiğinin *E*- ve *Z*- izomer karışımı elde edilmiştir. Benzer şekilde 1,3,4-tribrom-1,4,4-triklorbut-1-en bileşiğinden de 2,4-dibrom-1,1,4-triklorbuta-1,3-dien bileşiğinin *E*- ve *Z*- izomer karışımı elde edilmiştir [27].



2.2.1.2 *C*₄ Serisi asetilenik hidrokarbonların halojenasyonu ve hidrohalojenasyonu

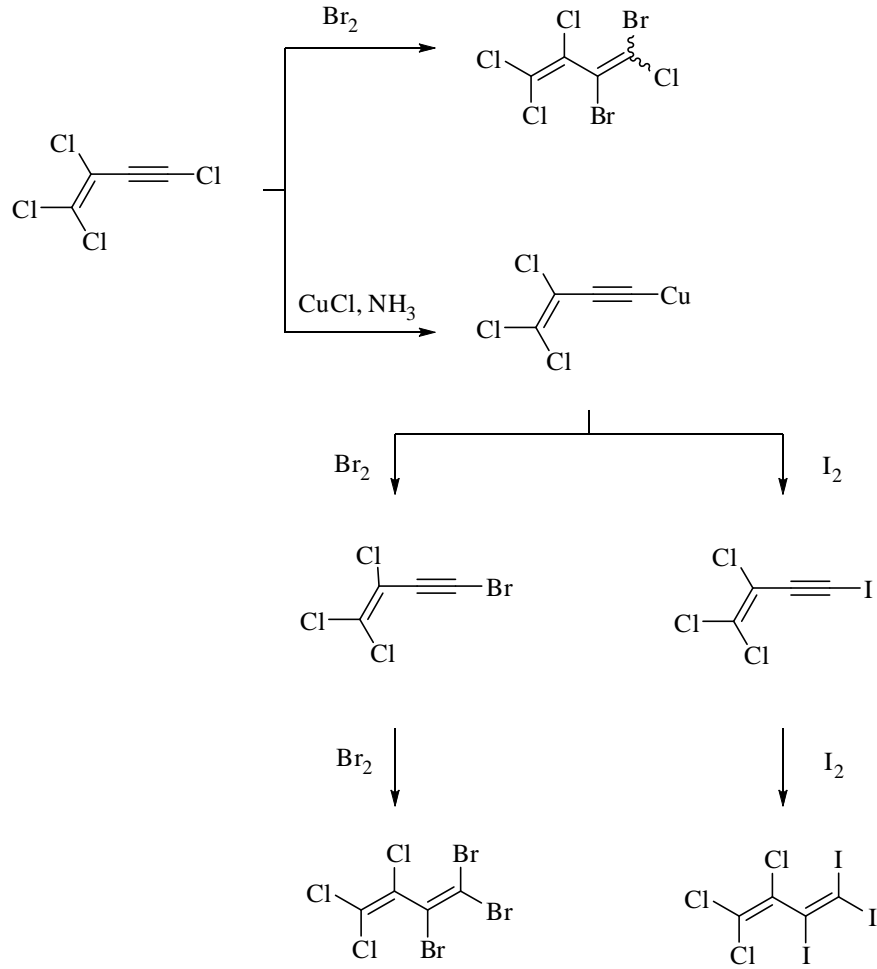
Asetilenik hidrokarbonlar özellikle halojenobuteninler ve dihalojenobutadienler, karışık halojenli butadien bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddeleridir. Asıl prosedür; *C*₄ karbon zincirine sahip bileşiklerdeki $-C\equiv C-$ bağına halojen veya hidrojen halojenür

katılmasına dayanır. Konjuge enin bileşiklerine bakır(I)halojenür (CuX) varlığında hidrojen halojenür (HX) katılmasıyla karışık halojenli butadien bileşikleri sentezlenebilir.



2.17

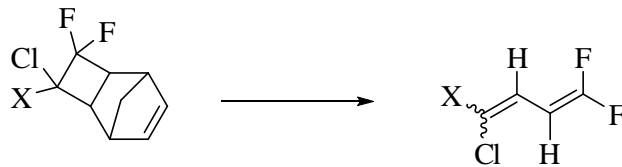
Bazı karışık halojenli perhalojenobutadien bileşiklerinin sentezi, perklorobutenin üzerinden gerçekleşir. Enin yapısının direkt brominasyonu iyi verimle 1,3,4,4-tetrakloro-1,2-dibrombuta-1,3-dien bileşiğini verdiği buna karşın 1,1,2-tribromo- ve 3,4,4-trikloro-1,1,2-triiyodobuta-1,3-dienlerin sentezi bakır triklorovinil asetilenid kullanılmasıyla elde edildiği literatürlerden bilinmektedir [28].



2.18

2.2.1.3 Polihalojenli bileşiklerin pirolizi ile karışık halojenli butadienlerin sentezi

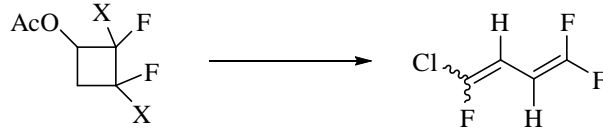
Halojenli siklik bileşiklerin pirolizi neticesinde karışık halojenli butadien bileşikleri elde edilebilmektedir. 4-Klor-3,3,4-triflor- ve 4,4-diklor-3,3-diflor-trisiklo[4.2.1,0]non-7-en bileşiğinin, kırmızı-sıcak kuartz cam halkaları bulunan bir tüp içinden geçirilmesiyle 4-kloro-1,1,4-triflor- ve 4,4-diklor-1,1-diflorbuta-1,3-dien bileşikleri elde edilmiştir.



X: F veya Cl

2.19

4-Klor-1,1,4-triflorbuta-1,3-dien bileşiğinin daha uygun bir sentez metodu da 1-asetoksi-2-klor-2,3,3-triflorsiklobutan veya 1-asetoksi-3-klor-2,2,3-triflorsiklobutan'ın pirolizidir [29].

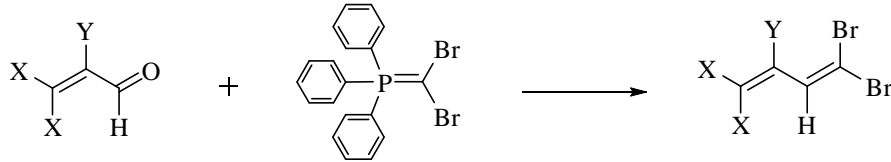


X: F veya Cl

2.20

2.2.1.4 Polihalojenli akroleinler üzerinden karışık halojenli butadienlerin sentezi

Bazı brom, klor içerikli polihalobutadien bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılan yöntemlerden biri de polihalojenoakroleinlerle dibromometilentrifenilfosforanın reaksiyonudur [30,31].



X: Cl veya I

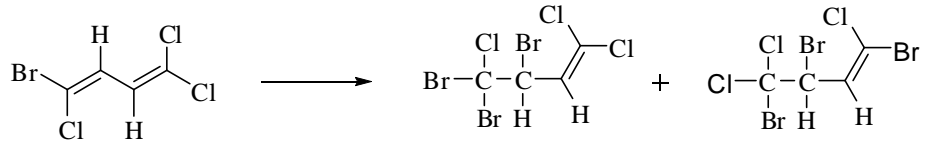
Y: H, Cl veya Br

2.21

2.2.2 Polihalobuta-1,3-dienlerin Kimyasal Özellikleri

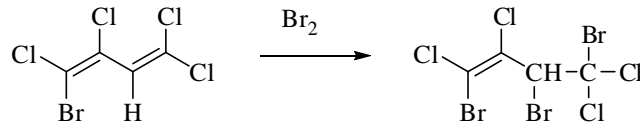
2.2.2.1 Katılma reaksiyonları

1-Brom-1,4,4-triklorbutadienlerin *E*- ve *Z*-izomer (*E*:*Z* oranı= 1:4) karışımının 1,2- ve 3,4- pozisyonlarında brominasyon olur ve sonuç olarak 3,4,4-tribrom-1,1,4-triklor- ve 1,3,4-tribrom-1,4,4-triklorbut-1-en bileşiklerinin 70:30 oranında karışımı elde edildiği literatürlerden bilinmektedir [32].



2.22

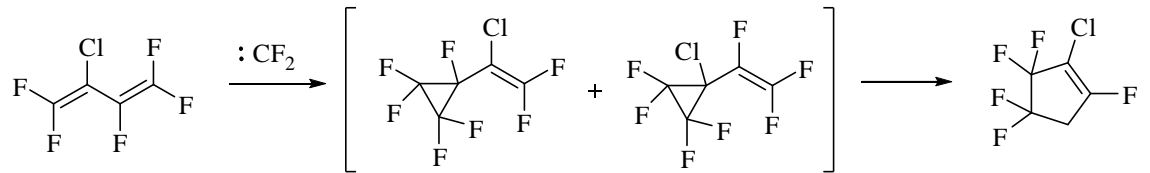
1-Brom-1,2,4,4-tetraklorbuta-1,3-dien bileşiğinin *E*- izomerinin brominasyonu sadece β,β -diklorovinil grubunda gerçekleşmiş ve sonuçta yüksek verimde (*E*)-1,3,4-tribrom-1,2,4,4-tetraklorbut-1-en bileşiği elde edilmiştir [33].



2.23

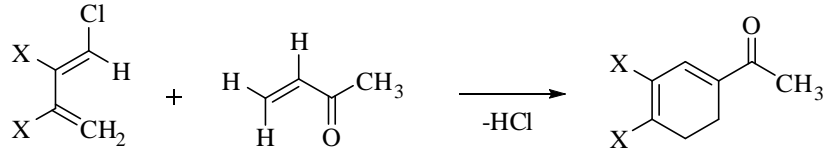
2.2.2.2 Siklikatılma reaksiyonları

Polihalobutadien bileşiklerinin diflorokarbon ile reaksiyonu sonucu iyi verimle polihalosubstitüe siklopenten bileşiği elde edilmiştir.



2.24

Klorosubstitüe buta-1,3-dien (özellikle mono- ve dikloro- türevleri) bileşikleri Diels-Alder reaksiyonunda uygulama alanı bulan uygun bileşiklerdir. Bu bileşiklerin, sodyum karbonat (Na_2CO_3) varlığında metilvinilketon ile Diels-Alder reaksiyonu sonucu 1-asetil-3,4-dihalojenosikloheksa-1,3-dien bileşiği gözlenmiştir.

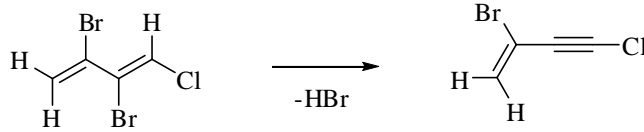


X: Br veya I

2.25

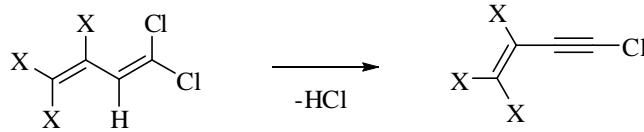
2.2.2.3 Eliminasyon reaksiyonları

Polihalobutadienlerin eldesinde buteninlerin geniş bir kullanım alanına sahip olduğunu daha önce görmüştük. Benzer şekilde polihalobutadien bileşiklerinin eliminasyonu neticesi de polihalobutenin bileşikleri elde edilebilmektedir. Polihalobutadienin potasyum hidroksit (KOH) varlığında ısıtılmasıyla 2-bromo-4-klorobut-1-en-3-in bileşiminin %51 verimle elde edildiği bilinmektedir [28].



2.26

Bazı pentahalojenosubstitüe butadienlerin dekloranması neticesinde tetrahalojeno buteninler elde edilmiştir.



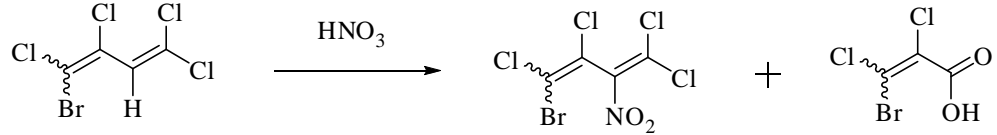
X: Cl veya Br

2.27

2.2.2.4 Substitüsyon reaksiyonları

Nitrobutadienlerin hazırlanmasında kullanılan asıl metod substitüsyon reaksiyonudur. Pentakloro-2H-buta-1,3-dien bileşiminin nitrik asit ile reaksiyonu sonucu pentakloro-2-nitrobuta-1,3-dien bileşiği elde edilmiştir. 1-Bromo-1,2,4,4-tetraklorobuta-1,3-dien

bileşiminin *E*- ve *Z*-izomer karışımının sıcakta %60'lık nitrik asit ile reaksiyonu sonucu 4-bromo-1,1,3,4-tetrakloro-2-nitrobuta-1,3-dien bileşiminin *E*- ve *Z*- izomer karışımı elde edilmiştir. β,β-Diklorovinil karbonunun yükseltgenmesiyle de yan ürün olarak 3-bromo-2,3-dikloroakrilik asit ele geçmiştir [34].



2.28

2.2.3 Polihalonitrobutadienler

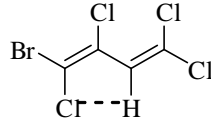
1970'lerden bu yana nitro bileşiklerinin sentezi ve özellikleri pek çok bilimsel yayın, monografi ve reviewlara konu olmuştur. Nitro bileşiklerine olan ilgi aslında çeşitli organik bileşiklerin sentezinde ara ürün olarak kullanılmasından kaynaklanır. Yüksek reaktiviteye sahip nitrobutadienlerin halojen türevleri, nükleofilik vinilik substitüsyon (S_N Vin) reaksiyonunu açıklamak için uygun modellerdir [34].

Yapısında bir nitro grubu bulunduran halobutadienler yüksek aktiviteye sahip elektrofilik ajanlardır. Bu bileşiklerin poliklor türevlerinin sentezi ve özellikleri Kaberdin ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [3].

Kaberdin'in daha önceki çalışmalarında klor ve brom içerikli nitrobutadien bileşiminin sentezini göstermiştir [35]. 4-Bromo-1,1,3,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-butadien (**I**) bileşiği *E*- ve *Z*- izomerlerin bir karışımı olarak elde edilmiş ve bu izomerler saf olarak izole edilememişlerdir. Bu bileşiğin sentezinde; trikloroetilen, dimer, 1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten (**II**) başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır.

II bileşiminin önce dekloranması sonra bromlanması ve devamında debromlanmasıyla 4-brom-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**III**) bileşiği elde edilmiştir Yapılan çalışmalarda **III** bileşiminin *E*- izomeri **IIIb**, karışımda (*E*:*Z*-75:25) üstün geldiği saptanmıştır. *E*- izomeri (**IIIb**) $^1\text{H-NMR}$ 'da 6.76 ppm'de bir singlet verirken, *Z*-izomeri (**IIIa**) 6.79 ppm'de bir singlet verdiği bildirilmiştir. *Z*-izomerindeki klor-hidrojen (Cl-H) arasındaki

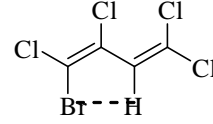
etkileşme, *E*-izomerindeki brom-hidrojen (Br-H) arasındaki etkileşmeden daha kuvvetli olduğundan *Z*-izomeri $^1\text{H-NMR}$ 'da düşük alanda pik verir [36].



δ 6.79

IIIa

Z-izomer



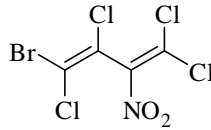
δ 6.76

IIIb

E-izomer

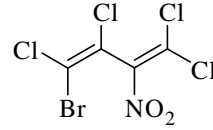
2.29

2H-pentahalobutadienin 75-100 °C'de %57-68'lik nitrik asit (HNO_3) ile reaksiyonunda, yapıdaki hidrojen ile nitro grubu yer değiştirerek 2-nitropentahalobutadienler elde edilir. **III** bileşiğinin nitrasyonu sonucu *E*- ve *Z*- izomer karışımı elde edilir [36].



Ia

Z-izomer



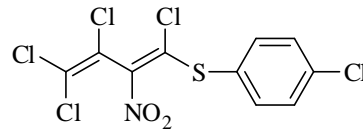
Ib

E-izomer

2.30

Nitro-sübstitüte polihalo-1,3-butadien bileşikleri, S_N reaksiyonlarındaki basamaklı reaktivitesi nedeniyle, çok fonksiyonel bioaktif heterosiklik bileşiklerden önemli sentetik yapılardır [37]. 2-Nitroperklor-1,3,-butadien (**1**)'in tercih edilen birincil reaksiyon merkezi nitroklorovinil fonksiyonel grubunun C-1 karbon atomudur. Nitrovinil grubundaki $-\text{C}=\text{C}-$ çifte bağının, nitro ($-\text{NO}_2$) grubunun eksi indüktif etkisi nedeniyle polarlaşması; bileşiği nükleofillere karşı reaktif hale getirir [4]. C-1 karbon atomu, $\text{S}_\text{N}\text{Vin}$ (vinilik sübstitüsyon) reaksiyonunda farklı nükleofillerin saldırmasına izin verir. Sert koşullar altında içteki karbon atomu C-3 de nükleofil saldırısı için uygun hale gelebilir.

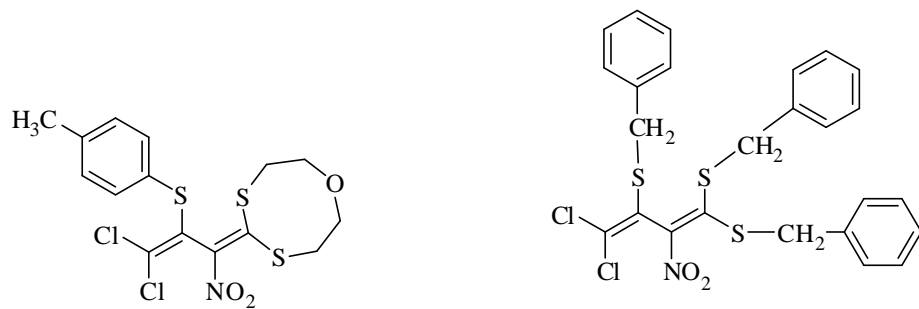
Çalışma grubumuzun 2-nitropolihalo-1,3-butadien bileşiği ile yaptığı çalışmalarda 2-nitropolihalo-1,3-butadien bileşiğinin ekimolar oranda tiyollerle reaksiyonları neticesinde tiyolat anyonu C-1 karbonuna atak yapması sonucu geminal klor atomlarından biri ile yer değiştirerek mono(tiy)-süstitüe-2-nitropolihalo-1,3-butadien bileşikleri elde edilmiştir. Uygun kristalin yapıdaki mono(tiy)-süstitüe nitrobutadien bileşiğinin tek kristal kırınım deseni (XRD) ile yapısı aydınlatılmış ve yapının *E*-izomer olduğu görülmüştür [38].



(E)-1,3,4,4-Tetraklor-4-(4-klorofenilsülfanil)
-2-nitrobuta-1,3-dien

2.31

2-Nitropolihalo-1,3-butadien bileşiğinin üç molar tiyol ile reaksiyonu neticesinde elde edilen tris(tiy)-süstitüe-2-nitro-1,3-butadien bileşiğinin yapısı incelendiğinde görülmüştür ki; iki tiyol grubu C-1 karbonundaki iki klor atomu ile yer değiştirmiş, üçüncü tiyol grubu ise C-3 karbonundaki klor atomu ile yer değiştirmiştir [13,39].



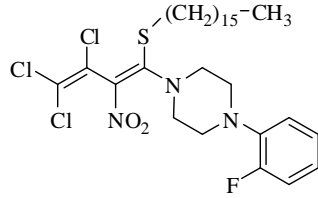
1,1-Diklor-3-(6,1,3-oksaditiyaoktokan-2-yliden)
-3-nitro-2-(4-metilfenilsülfanil)propen

2,4,4-Tris(benzilsülfanil)-1,1-diklor
-3-nitrobuta-1,3-dien

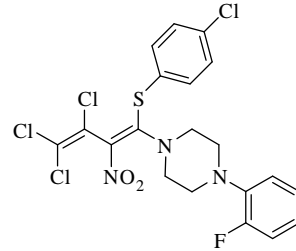
2.32

Mono(tiy)-süstitüe nitrobutadien bileşiklerinin çeşitli piperazin türevleri ile reaksiyonları neticesinde elde edilen N,S-süstitüe nitrobutadien bileşiklerinden uygun kristal yapısında olan bileşiklerin tek kristal kırınım (XRD) analizi yapılmıştır. Bu

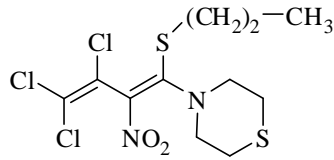
çalışmalarda tiyol grubunun yapıdaki nitro grubuna göre *trans* konumunda, piperazin grubunun ise nitro grubuna göre *cis* konumunda yer aldığı görülmüştür [7,40,41,42, 43,44,45].



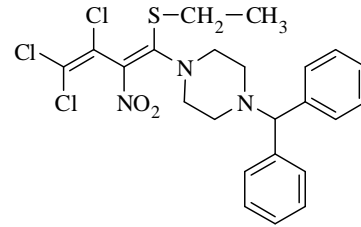
3,4,4-Triklor-1-[4-(2-florofenil)piperazinil]
-1-(n-heksadesilsülfanil)-2-nitrobuta-1,3-dien



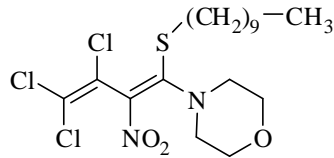
3,4,4-Triklor-1-[4-klorofenilsülfanil]
-1-[4-(2-florofenil)piperazinil]-2-nitrobuta-1,3-dien



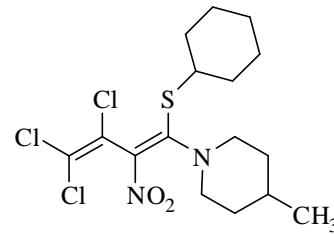
3,4,4-Triklor-2-nitro-1-propilsülfanil
-1-(4-tiyomorfolinil)buta-1,3-dien



2-nitro-3,4,4-triklor-1-etiltiyo-1-[4-(1-difenilmetil)
piperazin-1-il]-1,3-butadien



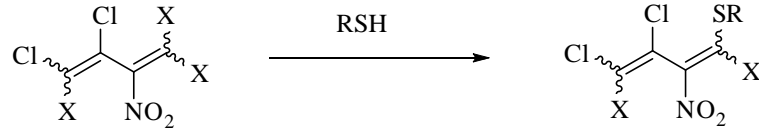
4-(3,4,4-triklor-1-desilsülfanil
-2-nitrobuta-1,3-dienil)morfolin



4-metil-1-(3,4,4-triklor-1-sikloheksilsülfanil
-2-nitrobuta-1,3-dienil)piperidin

2.33

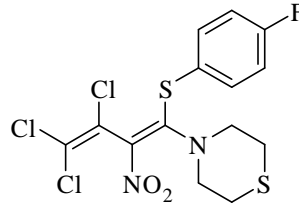
Alkollere göre daha güçlü nükleofil olan tiyoller ile polihalonitrobutadien bileşiklerinin reaksiyonları incelenmiştir. Ilıman koşullarda farklı tiyollerle 2-nitrobutadien (**2a**)'in etkileşimi sonucu molekülün nitrodiklorovinil ($-C(NO_2)=CCl_2$) kısmındaki geminal klor atomlarından biri ile alkil(aralkil)tiyol grubu yer değiştirerek 1-alkil(aralkil)tiyo-1,3,4,4-tetraklor-2-nitrobuta-1,3-dien bileşiği oluşturur [34].



X: Cl veya Br

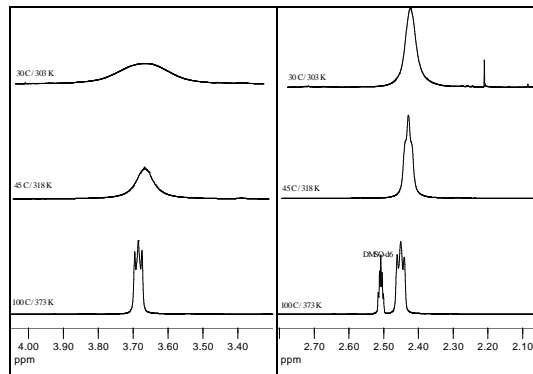
2.34

Daha önce yapmış olduğumuz bir çalışmada ise N,S-süstitüe-2-nitropolihalo-1,3-butadien bileşiğinin farklı sıcaklıklarda $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınmıştır. 30°C 'de çekilen spektrumda piperazin halkasındaki CH_2 protonlarının broad sinyal verdiği, 45°C 'de çekilen spektrumda broad sinyalin singlete değiştiği ve 100°C 'de alınan spektrumda ise triplet olduğu görülmüştür [14]. Piperazin halkasındaki CH_2 protonlarının aksiyaldan ekvatoryale ve ekvatoryalden aksiyale değişmesi nedeniyle 30°C 'de çekilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yarıлма görülmemiştir. Ancak sıcaklığın artışıyla ekvatoryalden aksiyale ya da aksiyalden ekvatoryale değişim hızlanmış ve yarıлма görülmüştür.



E-2-nitro-3,4,4-triklor-1-(4-florofeniltiyo)-1-tiyomorfolinil-1,3-butadien

2.35



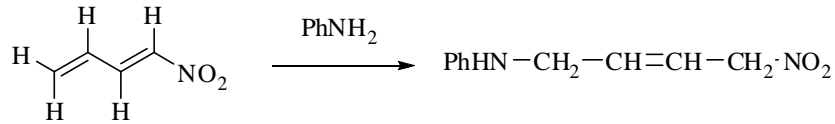
Şekil 2.1 : *E*-2-nitro-3,4,4-triklor-1-(4-florofeniltiyo)-1-tiyomorfolinil-1,3-butadien bileşiğinin farklı sıcaklıklarda çekilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

2.2.4 Nitrobutadien bileşiklerinin reaksiyonları

Butadienin nitro- ve nitrohalojen- türevlerinin sentez metodlarının gelişimi, bunların pekçok kimyasal reaksiyonda başlangıç maddesi olarak incelenmeleriyle paralel ilerlemiştir.

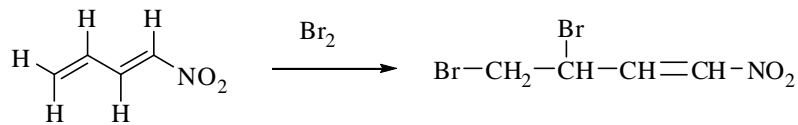
2.2.4.1 Katılma reaksiyonları

a. Nükleofilik reaksiyonlar: Nitro grubunun e^- (elektron) çekme etkisinden dolayı nitrobutadienler nükleofilik katılma reaksiyonları verebilirler. Nitrodienlere nükleofillerin katılması, katılma-ayrılma şeklinde gerçekleşmektedir. Sterik etkiler, konjuge sistemin kararlılığı, bağlanmayı etkiler [34].

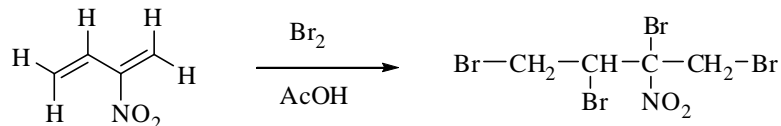


2.36

b. Elektrofilik reaksiyonlar: Nitrobutadienler, butadienlerle karşılaştırıldığında daha az elektrofilik sübtitüe reaktivitesi gösterirler. Nitro grubu, diene elektrofilik özellik kazandırmıştır. Nitrobutadienlerin sadece elektrofilik halojenlenme reaksiyonları bilinir [34].

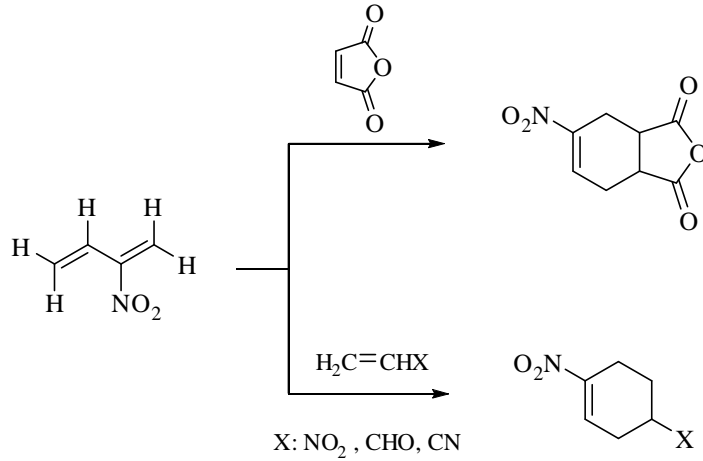


2.37



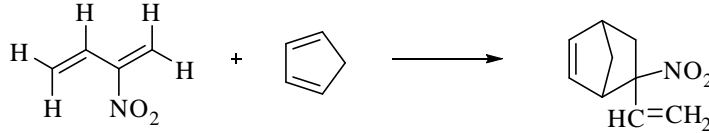
2.38

c. Siklik-katılma reaksiyonları: 2-Nitrodien bileşiği; maleik anhidrit, nitroetilen, akrolein ve akrilonitril ile olan reaksiyonunda “dien” olarak davranır [34].



2.39

2-Nitrodien bileşiği, siklopentadien ile reaksiyonunda ise dienofil rolü üstlenir.

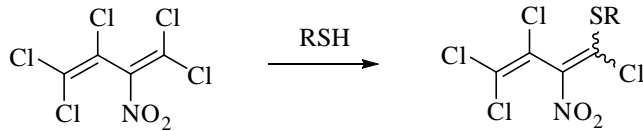


2.40

2.2.4.2 Süstitüsyon Reaksiyonları

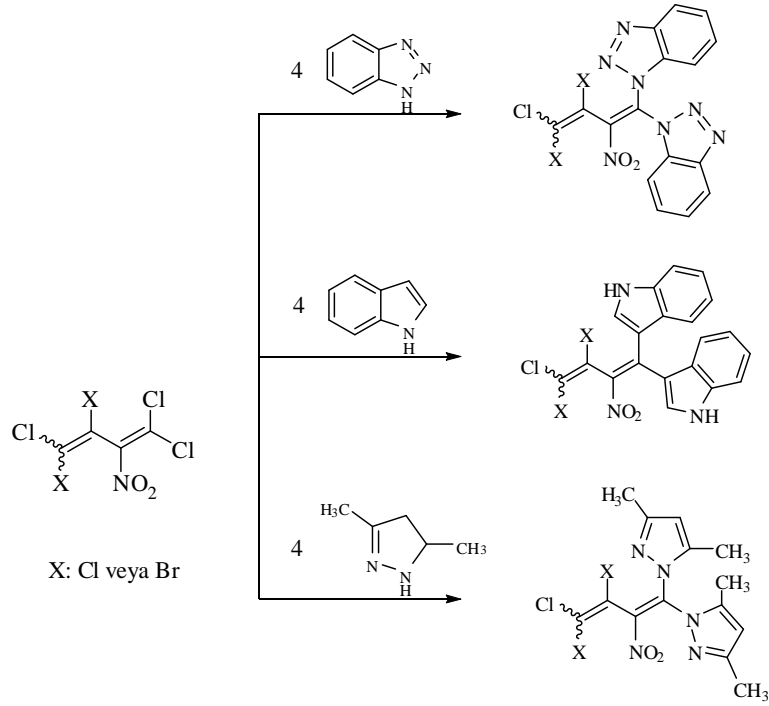
Nitrodien bileşiğinin nükleofilik süstitüsyon meydana getirmesi klor atomlarının sayısına ve uç grupların doğasına bağlıdır. Yüksek elektrofilik özellikteki halonitrodienler, nükleofilik vinilik süstitüsyon (S_NVin) reaksiyonu verirler [34].

Halojenonitrobutadienlerin tiyollerle reaksiyonlarında, ılımlı nükleofil olan tiyollerin nitrodiklor vinil kısmındaki geminal klor atomunun süstitüsyonu ile gerçekleşir [34].



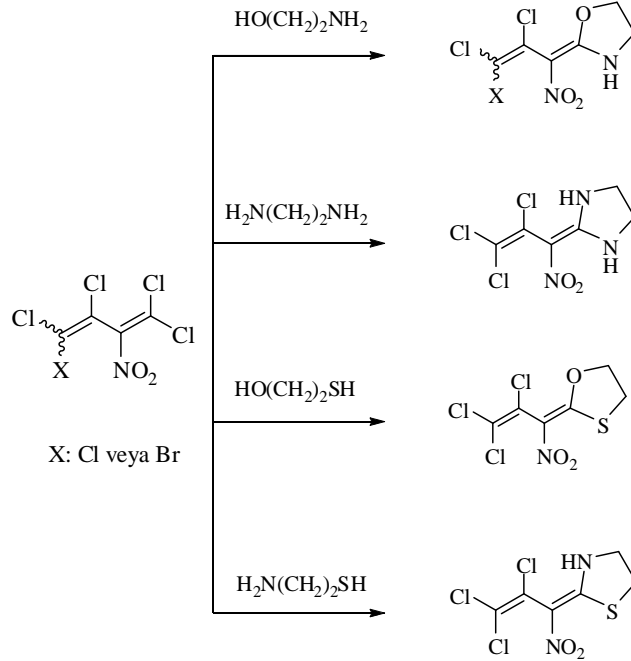
2.41

Aminler sert nükleofillerdir. Ilımlı koşullarda (eter, alkol, diklormetan ortamında) primer ve sekonder aminler polihalonitrodienlerle 4:1 oranında reaksiyon verirler [46,47].



2.42

Nitrobutadien bileşikleri, bifonksiyonel nükleofillerle heterosiklik bileşikler verirler.



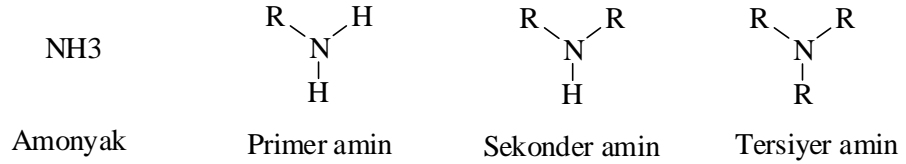
2.43

Nitrobutadienler ve bunların halojen türevleri farklı sınıf bileşiklerin sentezi için kullanılan önemli bileşiklerdir [34].

2.3 AMİN BİLEŞİKLERİ

Aminler, yapısal olarak amonyağa benzerler ama bir ya da daha fazla hidrojen atomu yerine alkil veya aril grubu geçmiştir. Küçük molekül ağırlıklı aminler, balık gibi kokarlar. Örneğin; geleneksel bir İzlanda yemeği olan fermente köpekbalığı, trietilamin gibi kokar.

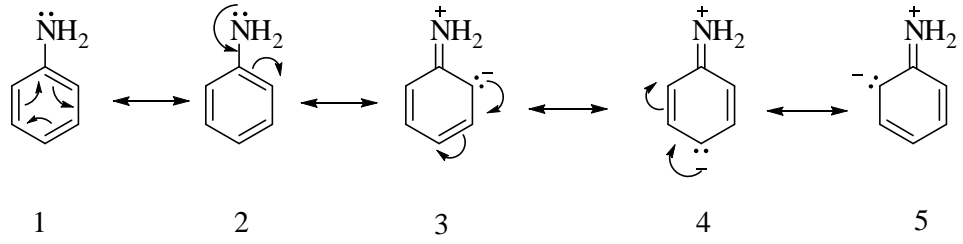
Aminleri; primer, sekonder ve tersiyer aminler olarak sınıflandırabiliriz. Bu sınıflandırmada azota kaç tane alkil grubunun bağlı olduğu anlaşılır. Primer aminlerde azota bir tane alkil grubu bağlıdır. Sekonder aminlerde azota iki adet alkil grubu bağlıdır. Tersiyer aminlerde ise azota üç tane alkil grubu bağlıdır.



2.44

Aminlerin kaynama noktaları, aynı molekül ağırlıklı alkenlere göre yüksek, alkollere göre ise düşüktür. Primer ve sekonder amin molekülleri kendi aralarında ve su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturabilirler. Tersiyer aminler ise sadece su ile ya da diğer hidroksil grubu bulunduran moleküller ile hidrojen bağı kurabilirler. Bu nedenledir ki tersiyer aminler aynı molekül ağırlıklı primer ve sekonder aminlerden daha düşük sıcaklıklarda kaynar.

Aminler zayıf bazik özellik gösterirler. Sudan daha güçlü baz olmalarına karşı hidroksit iyonu (OH^-), alkoksit iyonu (OR^-) ve karbanyonlardan daha zayıf bazdır. Alifatik aminler, aromatik aminlere göre daha güçlü bazdırlar. Aromatik aminlerin, alifatik aminlerden daha zayıf baz olmalarının bir nedeni fenil grubunun elektron çekme etkisidir. Fenil grubunun karbon atomları sp^2 hibridizasyonu yapmıştır ve alkil gruplarının sp^3 hibridizasyonu yapmış karbon atomlarından daha elektronegatifler yani elektron çekme güçleri fazladır.

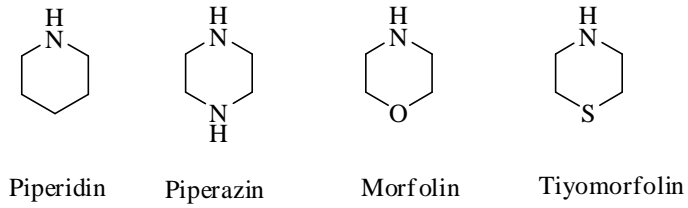


2.45

Elektron çiftinin bu delokalizasyonu, azotun proton yakalamasını zorlaştırır.

2.3.1 Heterosiklik Aminler

Heterosiklik bileşikler olarak adlandırılan ve yapısında azot bulunduran bileşikler amin özelliği gösterirler. Bunlara örnek olarak piperazin, piperidin, tiyomorfolin, morfolin verilebilir.



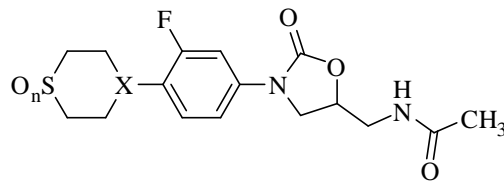
2.46

Piperazin, para pozisyonunda 2 azot atomu bulunduran altı halkalı bir sekonder amindir. Saf halde beyaz, higroskopik ve kristal yapıda bir katıdır. Suda ve gliserolde tamamen çözünürken alkolde kısmen çözünür, eterde ise çözünmez [18].

Elektron difraksiyon çalışmaları piperazin halkasının sandalye konformasyonunda bulunduğunu, bağ uzunluklarının C-C 154.0, C-N 146.7 ve bağ açılarının C-C-N 110°, -N-C 109° olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde morfolin halkası da sandalye konformasyonunda bulunur. N-H bağı çoğunlukla ekvatoryal pozisyonda bulunur [48].

1-(4-Florofenil) piperazin, 1982 yılında hipnotik antihistamin niaprazinin bir ara ürünü olarak keşfedilmiştir [49]. 1-(2-Florofenil) piperazin, nörolojik aktif bileşiklerin sentezinde ara ürün olarak kullanılır.

Heterosiklik bir bileşik olan morfolin hem amin hem de eter özelliğine sahiptir. Fonksiyonel amin grubu nedeniyle bazik özellik gösterir. Morfolin, klinik kimyasında önemli bir yere sahiptir. Enfeksiyon oluşumunu önlemede kullanılan Linezolid molekülünde yer alan morfolin halkasındaki yenilenme, mevcut pek çok araştırmaya konu olmuştur. Bilim adamları tarafından morfolin halkasının dört yeni formu; tetrahidro-4-(2H)-thiopran sülfon veya sülfoksid ve tiyomorfolin-S-oksit veya S,S-dioksit keşfedilmiştir. Bunların *in vivo* ve *in vitro* ortamda gram-pozitif organizmalara karşı etkili olduğu literatürden bilinmektedir [50].



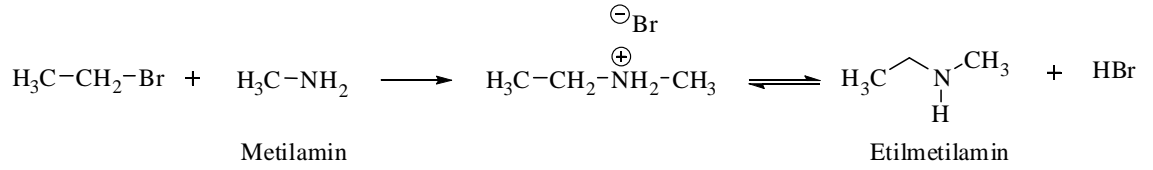
- 1 : n=1, X=N
- 2 : n=2, X=N
- 3 : n=1, X=CH
- 4 : n=2, X=CH

2.47

Morfolinin kükürt analogu olan tiyomorfolin, morfolinle benzer özellikler gösterir. Tiyomorfolin ve morfolin varlığında sitokrom P450'nin *Mycobacterium aurum* MO1 tarafından emildiği spektrofotometrik yöntemlerle kanıtlanmıştır. Bu bakteri tarafından ksenobiotiklerin (canlı organizmalar için yabancı kimyasal madde) bozunmasını konu alan bir çalışma morfolinin kükürt analogu olan tiyomorfolinin varlığında ¹H-NMR yöntemiyle aydınlatılmıştır. Tiyomorfolinin kükürt atomunun, bozunma sonucu okside olduğu ¹H-NMR tekniği ile ispatlanmıştır [51].

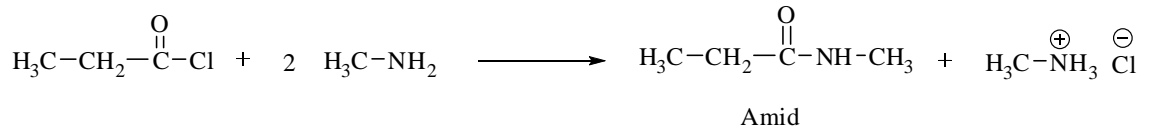
2.3.2 Aminlerin Reaksiyonları

Azottaki eşleşmemiş elektron çifti aminlere nükleofilik özellik kazandırır. Bu özellikleri nedeniyle de nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu verirler .

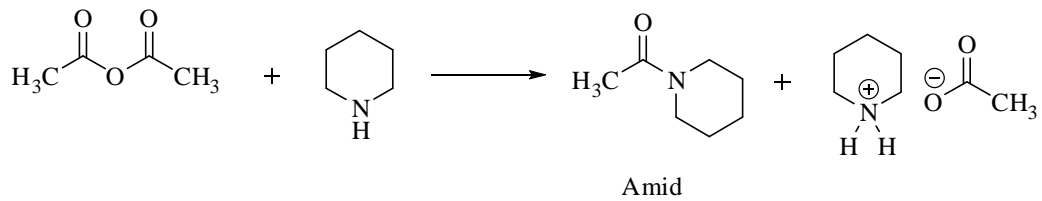


2.48

Aminler açıl halojenürlerle de nükleofilik açıl süstitüsyon reaksiyonu vermektelerdir.

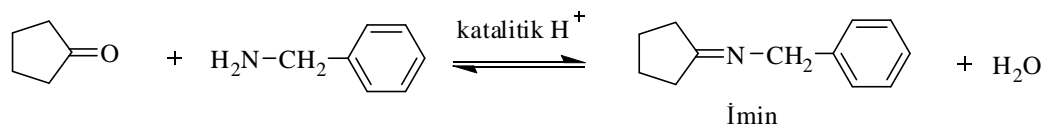


2.49

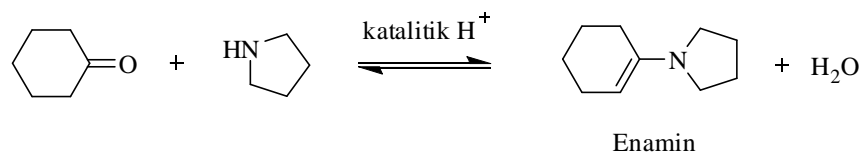


2.50

Ayrıca katılma-ayrılma reaksiyonu verirler. Aldehit ve ketonların primer aminler ile reaksiyonu neticesinde *iminler* elde edilirken sekonder aminlerle reaksiyonu sonucu *enaminler* elde edilir [19].

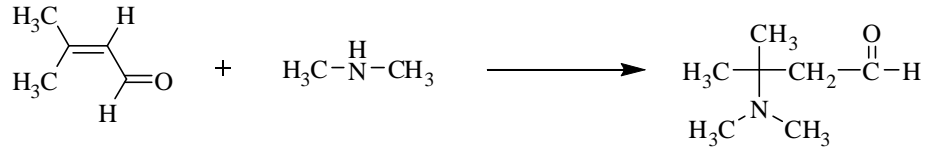


2.51



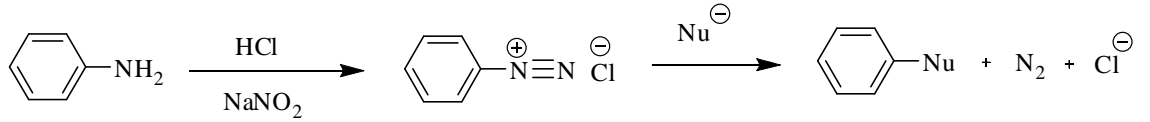
2.52

Aminler konjuge katılma reaksiyonu da verirler.



2.53

Primer aril aminler nitroz asidi ile kararlı aren diazonyum tuzlarını verirler. Arendiazonyum tuzları sentetik kimyacılar için oldukça çok kullanılan bir bileşiktir. Çünkü; diazonyum grubu, çok çeşitli nükleofillerle yer değiştirebilirler [19].



2.54

2.3.3 Aminlerin Kullanım Alanları

Nörolojik aktif bileşikler genellikle aminlerdir. Örneğin amfetamin bilinen bir uyarıcıdır [15]. N-Arilpiperazinler, antidepresan gibi farmasötik bileşikler için önemli ara ürünlerdir. N-arilpiperazin fonksiyonel grubu bulduran farmasötikler son on yıldır gelişme göstermiştir. Bis(2-haloetil)amin ile süstitüe anilin halkalaşma reaksiyonunu ile N-arilpiperazin elde edilebilmektedir. Ancak bu sentetik metod bis(2-haloetil)aminin toksisitesi nedeniyle sınırlandırılmıştır [52].

Heterosiklik sekonder bir amin olan morfolin kauçuk katkı maddesi üretiminde kullanılır. Antikorosiv ajan olarak kullanılabilirdiği gibi çeşitli farmasötikler ve pestisidlerin üretiminde ara ürün (katalizör, çözücü, antioksidan) olarak gözlenmektedir. Knapp ve arkadaşları [53]; karbon, azot ve enerji kayağı olarak morfolini kullanabilen iki tür *Mycobacterium chelonae* (Mor D ve Mor G) keşfetmişlerdir. Onlardan bir kaç yıl sonra da Dmitrenko ve arkadaşları [54], *Arthrobacterin* bir türünü izole ederken Cech ve arkadaşları [55], morfolinin bozunma ürünlerini kullanan *M. aurum* MO1'in bir türünü izole etmiştir.

2.4 DENEMELERDE KULLANILAN BAŞLANGIÇ MADDELERİ

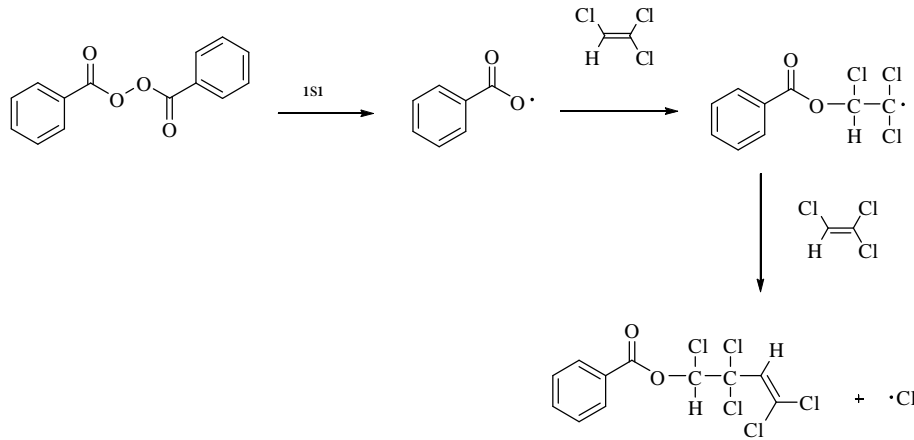
Trikloretilen, renksiz, uçucu ve tatlı kokulu bir sıvıdır. Normal şartlar altında tutuşmaz fakat zehirli bir maddedir.

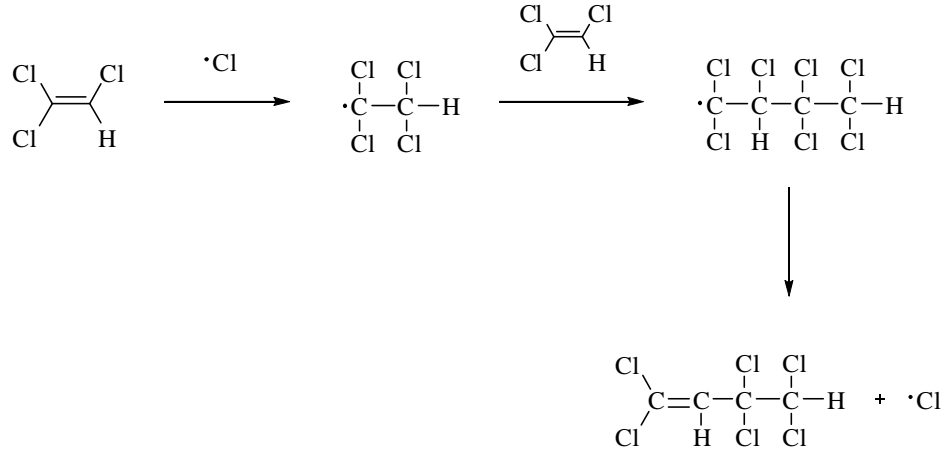
Trikloretilenin çözücü özelliğinin yüksek olmasından dolayı katı ve madeni yağlar ve mumlar için çözücüdür. Kuru temizlemede yine bu amaçla kullanılır. Pas önleyici maddelerin bileşiminde ve anestezi ilaç kimyasında kullanılmaktadır. Trikloretilenden çıkılarak sentezlenen bir çok bileşiğin pestisit, herbisit, fungusit ve nematosit gibi özellikler gösterdiği kanıtlanmıştır [56].

Doymamış bazı bileşikler polimerizasyon şartlarında yüksek molekül ağırlıklı ürünler vermeyip, dimer oluştururlar. Dikloretilen, trikloretilen ve metilklorür bu tip bileşiklerdir. Polimerin-dimere oranı ara ürün olarak oluşan dimer radikalinin durumuna bağlıdır. Radikallerin reaktivitesinin artması sonucu yüksek molekül ağırlıklı ürünler artar. Reaktivite gücü düşük ise bir klor atomu kaybederek daha çok dimer verirler. Polimer-dimer oranını etkileyen faktörlerden bir diğeri de ısıdır. Isının artması ile dimer oranı da artmaktadır [57].

2.4.1 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten

Trikloretilenden çıkılan reaksiyonlarda trikloretilenin reaksiyon hızının yavaş olmasından dolayı dimer oranı yüksektir. Trikloretilen, benzoil peroksit varlığında serbest radikal dimerleşmesi sonucu 1,1,3,3,4,4-hekzaklor-1-buten elde edilir [56].



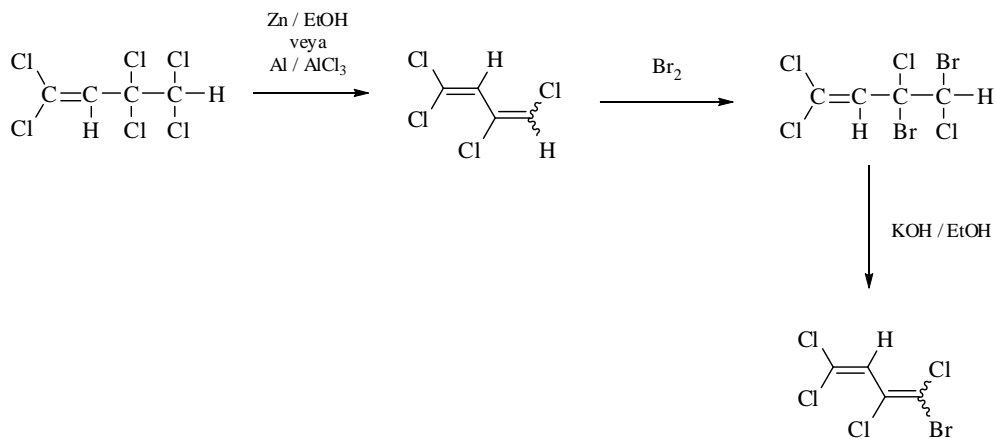


1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten

2.56

2.4.2 *E,Z*-4-brom-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien

1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten'in buz banyosunda etanollü ortamda Zn granülleri ile reaksiyonundan yüksek verimde *E,Z*-1,1,3,4-tetraklorbuta-1,3-dien izomer karışımı elde edilir. 1,1,3,3,4,4-Hekzaklor-1-buten'in bir diğer elde edilme yöntemi ise Al ve AlCl₃ ile reaksiyonundan 3,4-dibrom-1,1,3,4-tetraklor-1-buten elde edilir. Dehidroklorlanma sonrasında izomer karışımının bromlanmasıyla 3,4-dibromo-1,1,3,4-tetraklor-1-buten yüksek verimle elde edilir. Bu bileşiğin etanollü ortamda KOH ile dehidrobromlanması sonucunda *E,Z*-4-brom-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien izomer karışımı elde edilir.

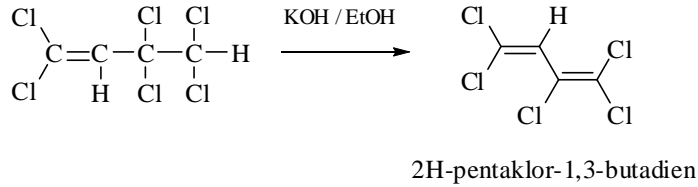


E,Z-4-brom-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien

2.57

2.4.3 2H-pentaklor-1,3-butadien

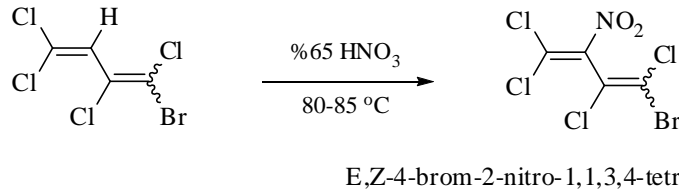
1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten'in potasyum hidroksit (KOH) ve etanol varlığında dehidroklorlanması sonucu 2H-pentaklor-1,3-butadien bileşiği elde edilir [58].



2.58

2.4.4 E,Z-4-brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien

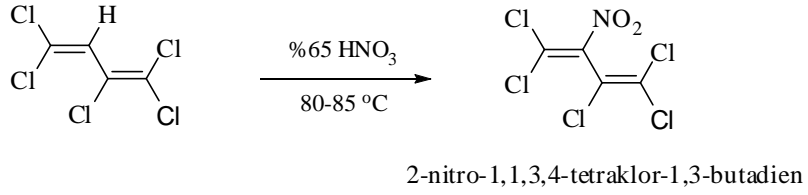
E,Z-4-brom-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien izomer karışımının % 65'lik HNO₃ ile 80-85⁰C'deki reaksiyonu sonucu E,Z-4-brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien izomer karışımı elde edilmektedir. İkili izomer karışımı düşük sıcaklıkta kristalizasyon ve devamında kolon kromatografisi ile saflaştırılabilmektedir.



2.59

2.4.5 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien

2H-pentaklor-1,3-butadien bileşiğinin 80-85⁰C'de % 65'lik HNO₃ ile muamele edildiğinde 2-nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien bileşiği oluşur. Bu bileşik HNO₃-H₃PO₄ veya HNO₃-H₂SO₄ ile nitrolandığında verimin arttığı görülmüş ancak bazı yan reaksiyon ürünlerinin oluşabildiği gözlenmiştir [59]. 2-Nitropentaklor-1,3-butadien bileşiği keskin bir kokuya sahip sarı renkli bir yağdır.



2.60

2.4.6 Benzil merkaptan

Kapalı formül C_7H_8S ve molekül ağırlığı 124.21 g/mol olan kötü kokulu, açık sarı renkli sıvı bir maddedir. Kaynama noktası $194-195^\circ C$ 'dir. Alkolde ve karbondisülfürde çözünür.

2.4.7 2-Naftil merkaptan

Molekülün kapalı formülü $C_{10}H_8S$ ve molekül ağırlığı 160.24 g/mol olan 2-naftil merkaptan $79-83^\circ C$ 'de eriyen beyaz kristal bir maddedir.

2.4.8 4-Metoksibenzil merkaptan

Kaynama noktası $90-95^\circ C$ olan açık sarı renkli, sıvı formundaki bileşiğin kapalı formülü $C_8H_{10}OS$ ve molekül ağırlığı 154.23 g/mol'dür.

2.4.9 4-(Metiltiyo)fenil merkaptan

Kapalı formülü $C_7H_8S_2$ ve molekül ağırlığı 156.27 g/mol olan açık sarı renkli sıvının kaynama noktası $116-117^\circ C$ 'dir.

2.4.10 2-Metil-2-propantiyol

$C_4H_{10}S$ kapalı formülüne sahip ve molekül ağırlığı 90.19 g/mol olan bileşik karakteristik kokulu renksiz sıvıdır. Kaynama noktası $62-65^\circ C$ 'dir.

2.4.11 2-Propantiyol

Renksiz, karakteristik kokulu sıvının kaynama noktası 57-60 °C'dir. Molekülün kapalı formülü C_3H_8S ve molekül ağırlığı 76.16 g/mol'dür.

2.4.12 1-(4-Florofenil) piperazin

Kapalı formülü $C_{10}H_{13}FN_2$ ve molekül ağırlığı 180.23 g/mol olan bu piperazin türevi yasal olarak satılan keyif verici ilaçların etken maddesidir. Erime noktası 30-33 °C'dir.

2.4.13 1-(2-Florofenil) piperazin

Kapalı formülü $C_{10}H_{13}FN_2$ ve molekül ağırlığı 180.23 g/mol olan bu piperazin türevi nörolojik aktif bileşiklerin sentezinde ara ürün olarak kullanılır.

2.4.14 1-(4-Hidroksifenil) piperazin

Molekülün kapalı formülü $C_{10}H_{14}N_2O$ ve molekül ağırlığı 178.23 g/mol olan bu piperazin türevi 220 °C'de eriyen açık renkli katı bir maddedir.

2.4.15 Morfolin

Kapalı formülü C_4H_8ON ve molekül ağırlığı 87.1 g/mol olan bu heterosiklik bileşik hem amin hem de eter özelliğine sahiptir. Fonksiyonel amin grubu nedeniyle bazik özellik gösterir.

2.4.16 Tiyomorfolin

Kapalı formülü C_4H_8SN ve molekül ağırlığı 103.19 g/mol olan bu heterosiklik bileşik hem amin hem de tiyoeter özelliğine sahiptir.

2.4.17 4-Floroanilin

Kapalı fomülü C_6H_6FN ve kaynama noktası 187 °C olan açık sarı renkli sıvı bir maddedir.

2.4.18 Homopiperazin

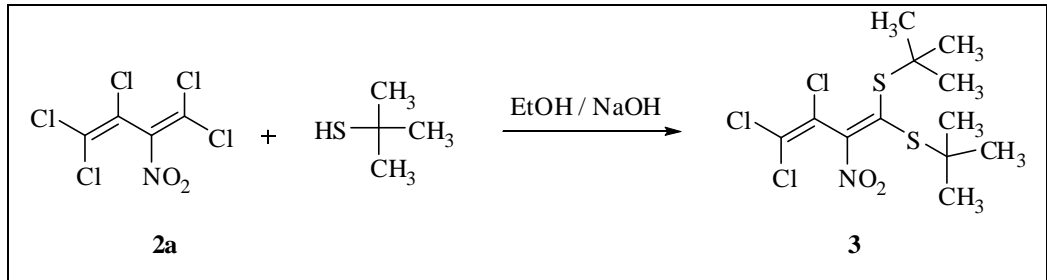
Kapalı formülü $C_5H_{12}N_2$ olan heterosiklik bileşik 38-40 °C'de eriyen açık sarı renkli kristal bir maddedir.

3 MALZEME VE YÖNTEM

3.1 POLİHALO-2-NİTRO-1,3-BUTADİENLERİN TİYOLLER VE N-NÜKLEOFİLLER İLE REAKSİYONLARI

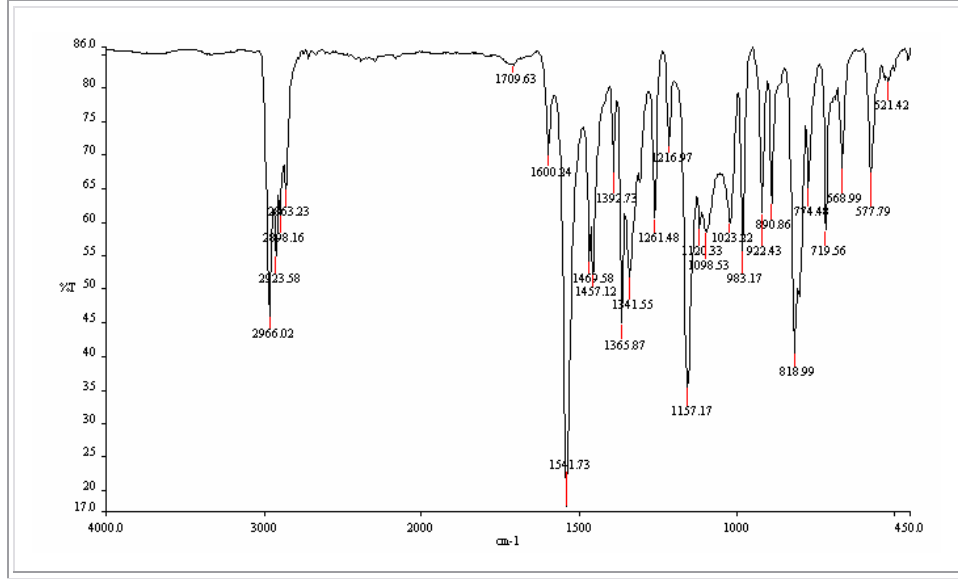
3.1.1 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (2a) ve 2-metil-2-propantiyolün reaksiyonu

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (2a) ile 2-metil-2-propantiyolün reaksiyonundan 1,1-bis(2-metil-2-propiltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (3) elde edildi.



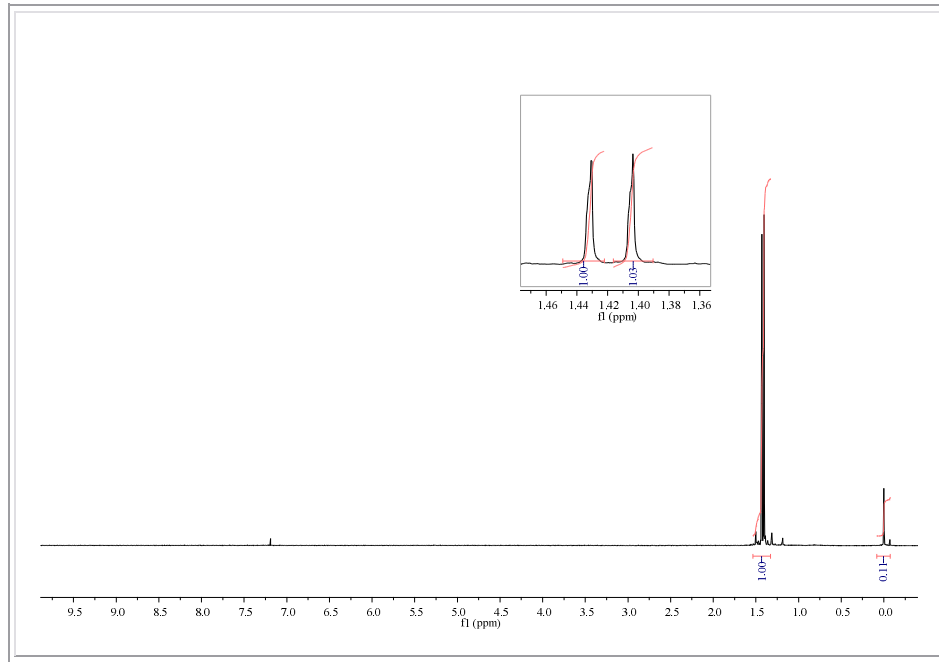
3.1

3 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan alifatik C-H gerilme bandı $\nu = 2966, 2923, 2898, 2863 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. $\nu = 1541 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO₂ asimetrik gerilmesi ve $\nu = 1365 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO₂ simetrik gerilme bandı görülmüştür (Şekil 3.1).



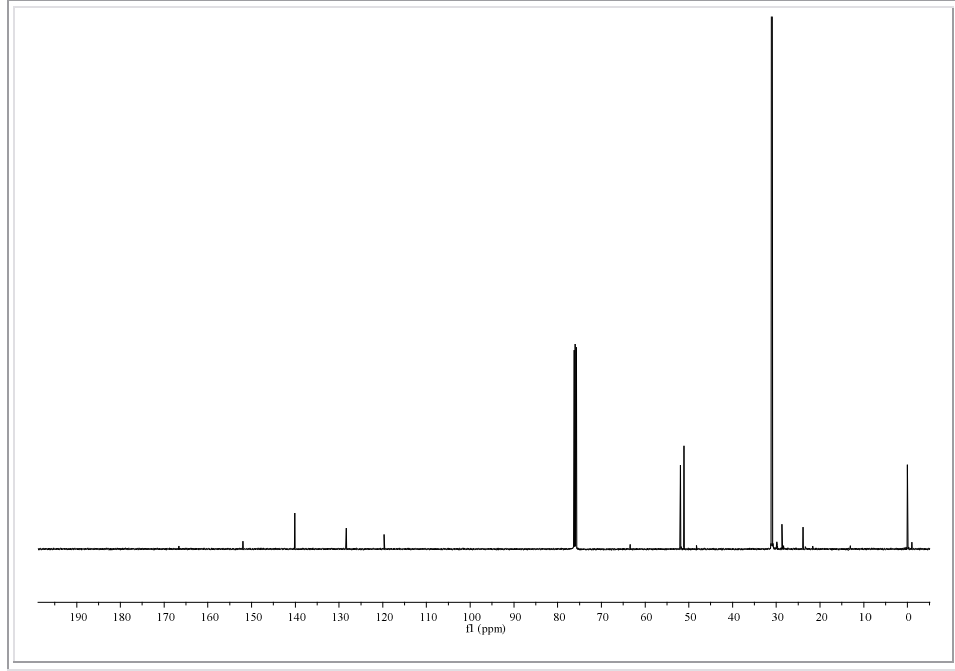
Şekil 3.1 : **3** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

3 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki metil grubu protonlar $\delta = 1.40$, 1.43 ppm'de birer singlet vermiştir (Şekil 3.2).



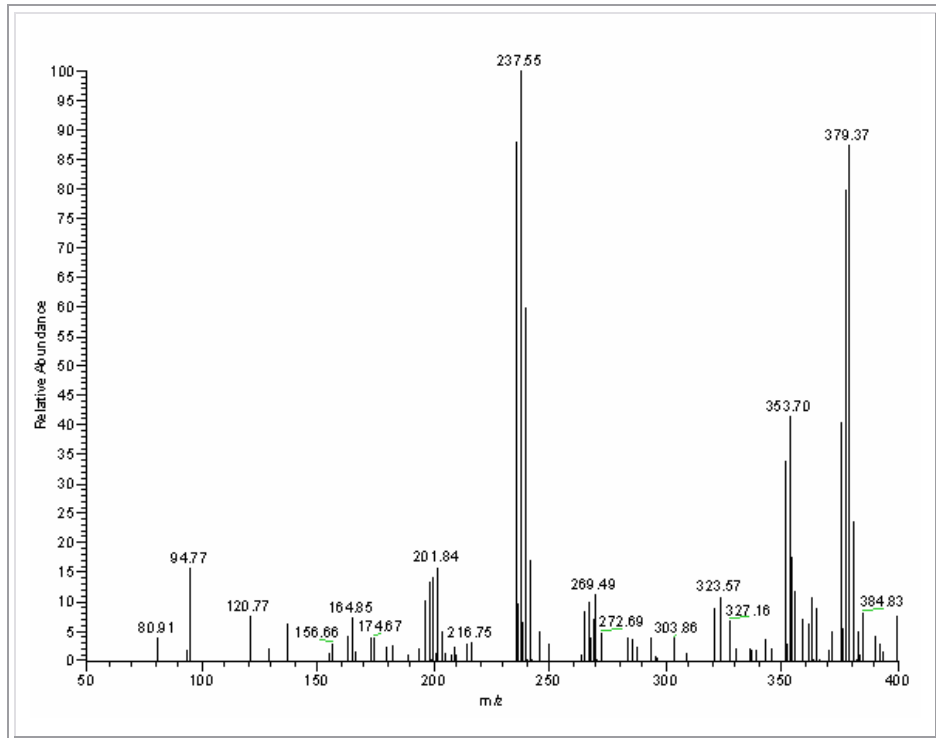
Şekil 3.2 : **3** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

3 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki karbonlar $\delta = 152.1$, 140.1 , 128.3 , 119.7 ppm'de gözlenirken, ter-butiltiyoldeki kuarterner karbonlar $\delta = 51.9$, 51.0 ppm ve CH_3 karbonları ise $\delta = 31.1$, 31.0 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.3).

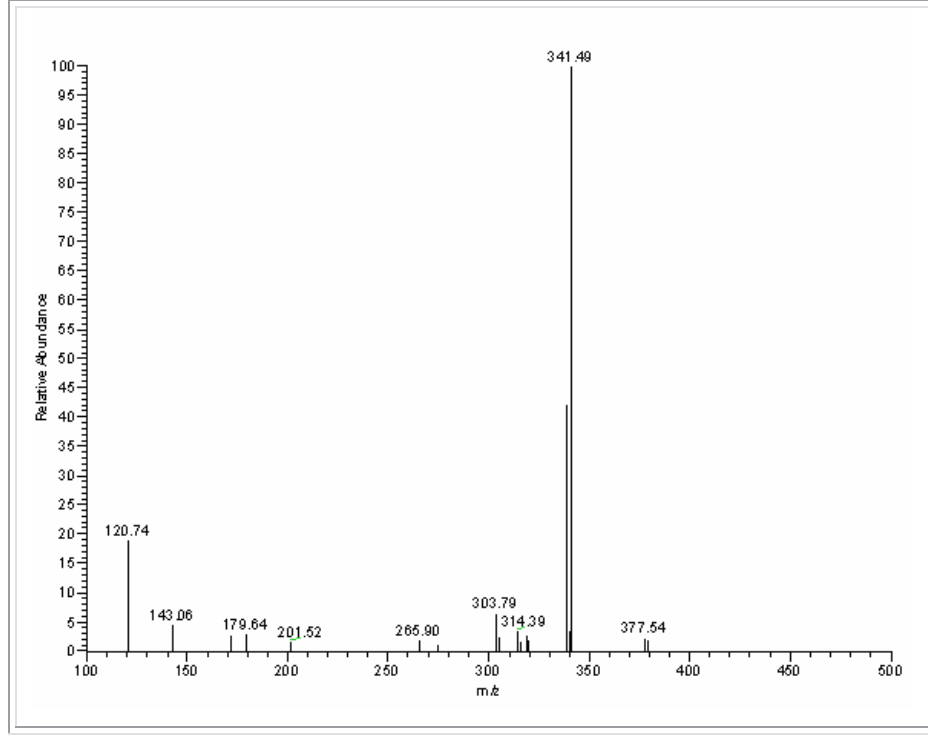


Şekil 3.3 : **3** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

3 ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}_2$, $M_A = 378.77$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda molekül iyon piki m/z : 379.37’da gözlenmiştir (Şekil 3.4). Molekülün MS2 spektrumunda m/z : 341.49’da $[\text{M}-\text{Cl}]$ iyon piki gözlenmiştir (Şekil 3.5).

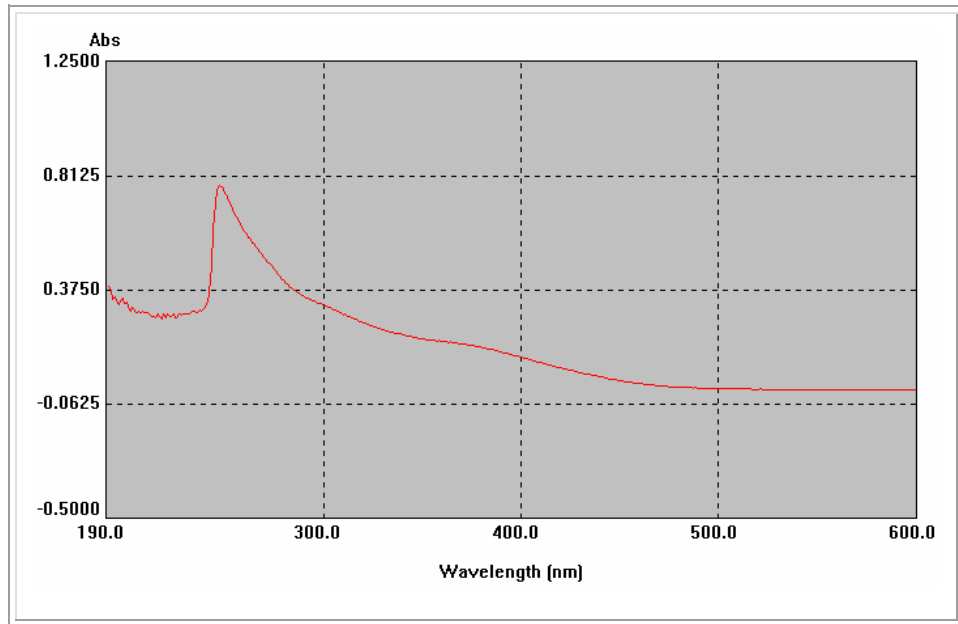


Şekil 3.4: **3** bileşiğinin MS (-ESI) spektrumu



Şekil 3.5: **3** bileşiğinin MS2 spektrumu

3 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl₃) = 247 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.6).

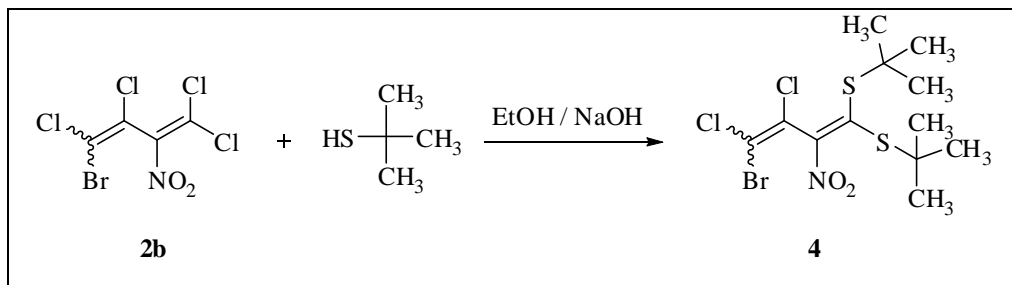


Şekil 3.6 : **3** bileşiğinin UV spektrumu

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

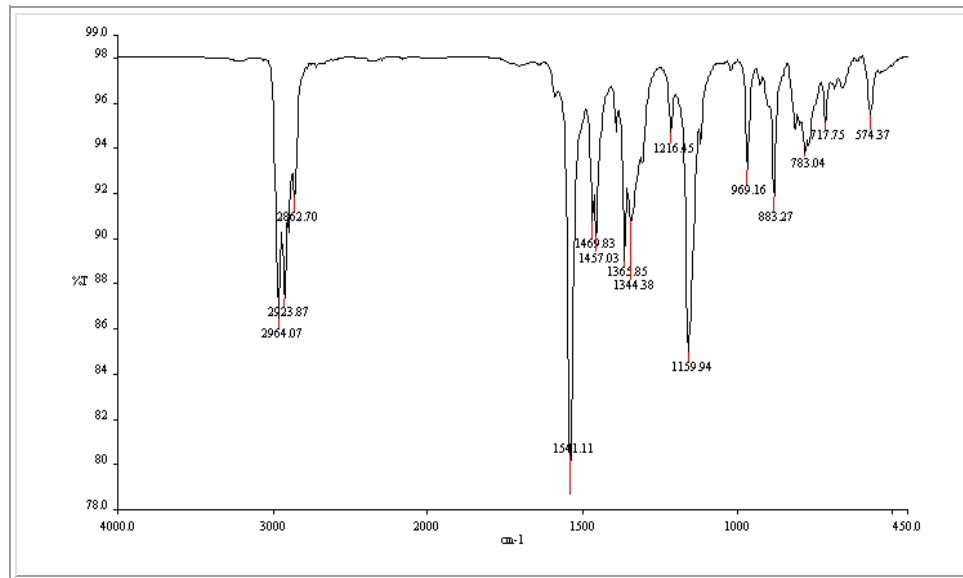
3.1.2 4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ve 2-metil-2-propantiyolün reaksiyonu

4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ile 2-metil-2-propantiyolün reaksiyonundan 1,1-bis(2-metil-2-propiltiyo)-4-brom-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (**4**) bileşiği elde edildi.



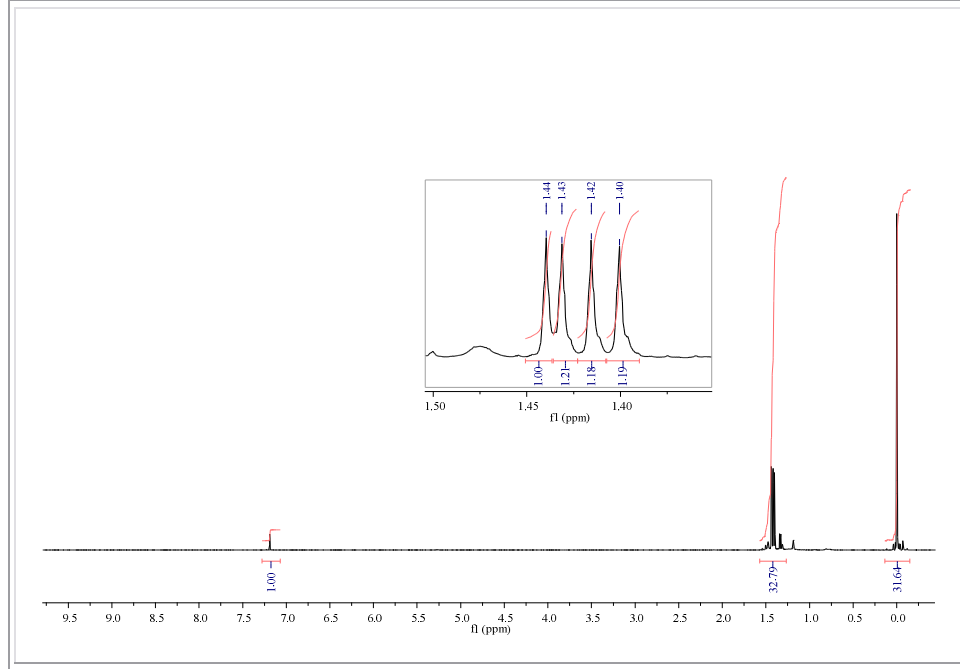
3.2

4 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan alifatik C-H gerilme bandı $\nu = 2964, 2924, 2863 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. $\nu = 1541 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi ve $\nu = 1365 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı görülmüştür (Şekil 3.7).



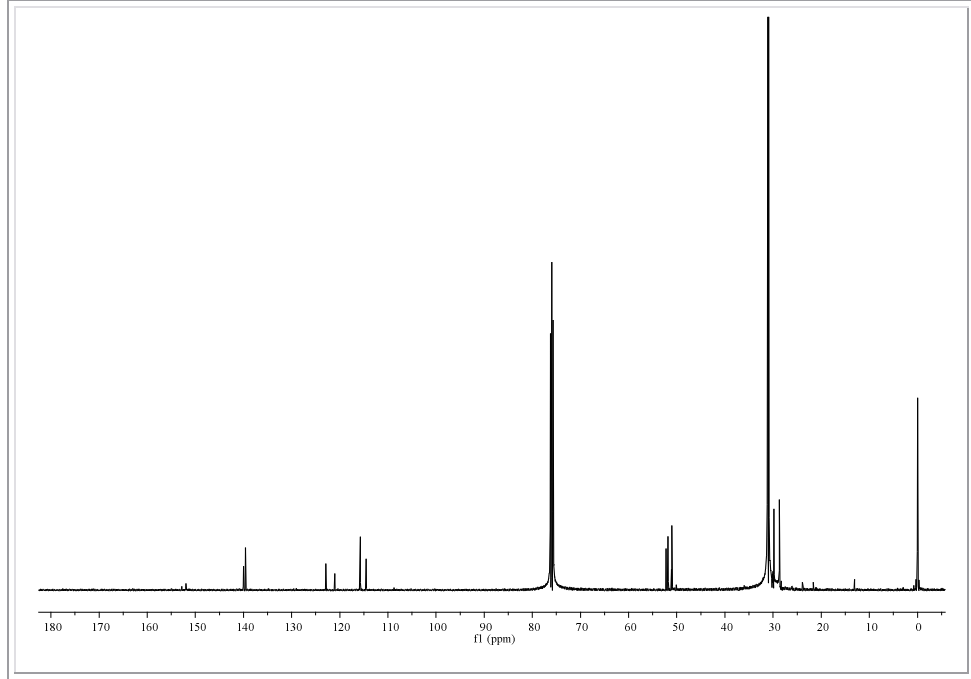
Şekil 3.7 : **4** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

4 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki metil protonları $\delta = 1.40, 1.42, 1.43, 1.44$ ppm'de birer singlet vermiştir (Şekil 3.8).



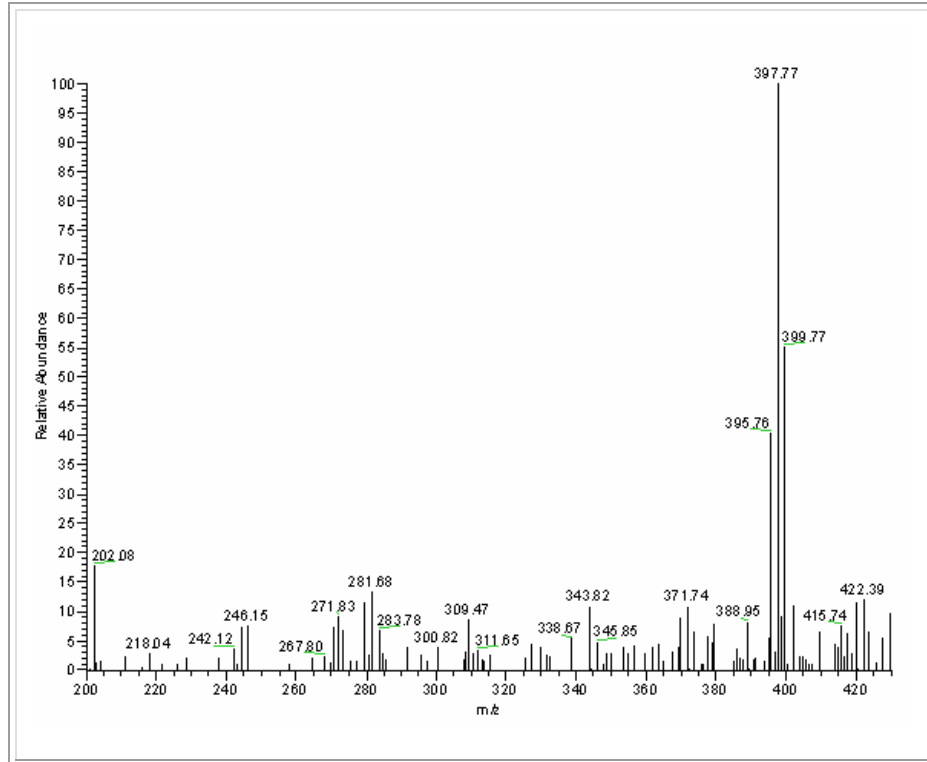
Şekil 3.8: **4** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

4 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki karbonlar $\delta = 152.8, 151.9, 140.0, 139.6, 122.9, 121.1, 115.8, 114.6$ ppm'de gözlenirken, tertütiliyoldeki kuarterner karbonların kimyasal kayma değerleri $\delta = 52.3, 51.8, 51.1, 51.0$ ppm ve CH_3 karbonlarının kimyasal kayma değerleri ise $\delta = 31.2, 31.1, 31.0, 30.9$ ppm'dir (Şekil 3.9).



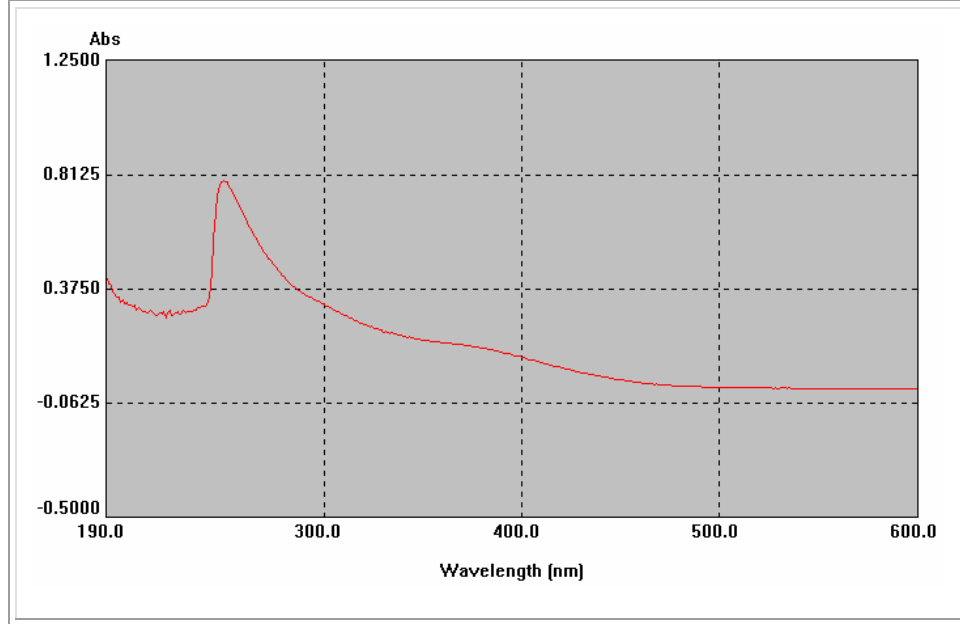
Şekil 3.9 : **4** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

4 ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BrCl}_2\text{NO}_2\text{S}_2$, $M_A = 423.22$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 422.39'da bileşiğe ait $[\text{M}-\text{H}]^-$ iyon piki, m/z : 397.77'da ise $[\text{M}-(2\text{CH}_3)]^-$ iyon fragmenti görülmektedir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 : **4** bileşiğinin MS (-ESI) spektrumu

4 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 249 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.11).

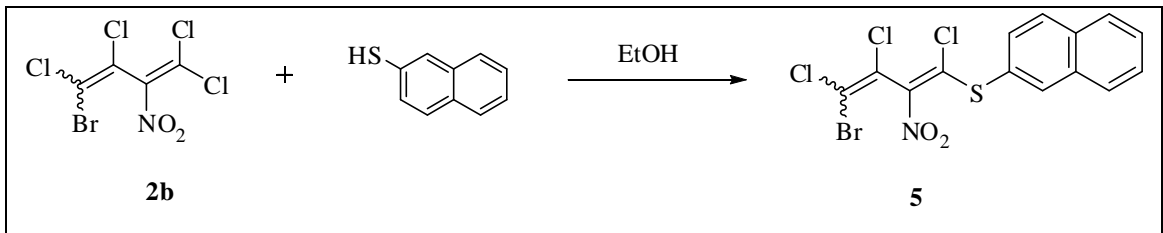


Şekil 3.11 : 4 bileşiğinin UV spektrumu

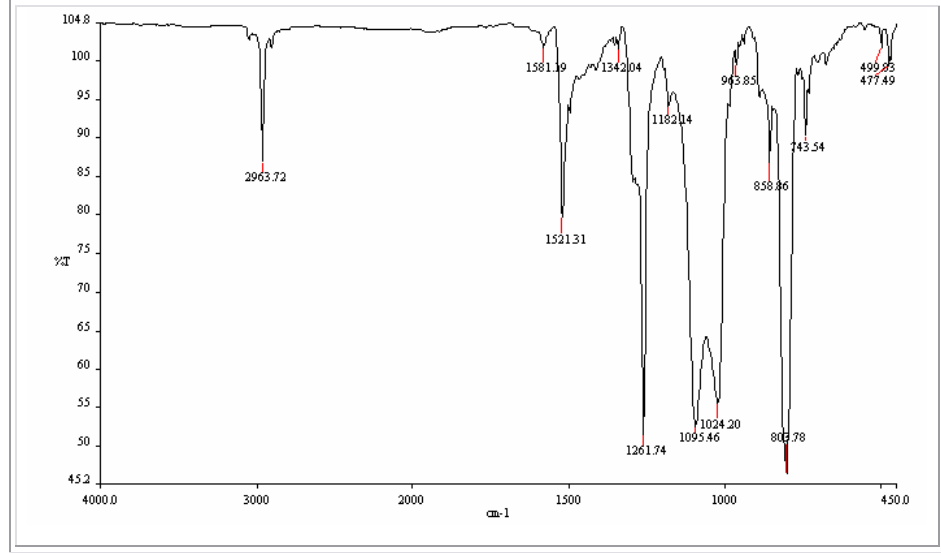
4 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.3 4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (2b) ve 2-naftilmerkaptanın reaksiyonu

4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (2b) ile 2-naftilmerkaptanın reaksiyonundan 4-brom-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (5) elde edildi.

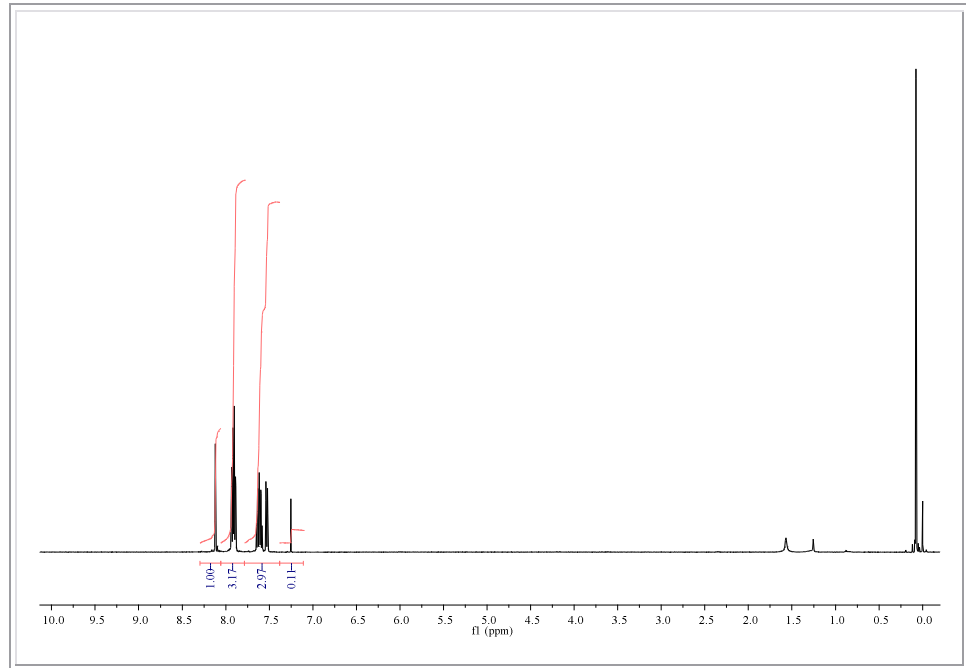


5 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu = 1521 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetric gerilmesi ve $\nu = 1342 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı, $\nu = 1581 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise konjuge $\text{C}=\text{C}$ bandı görülmüştür (Şekil 3.12).



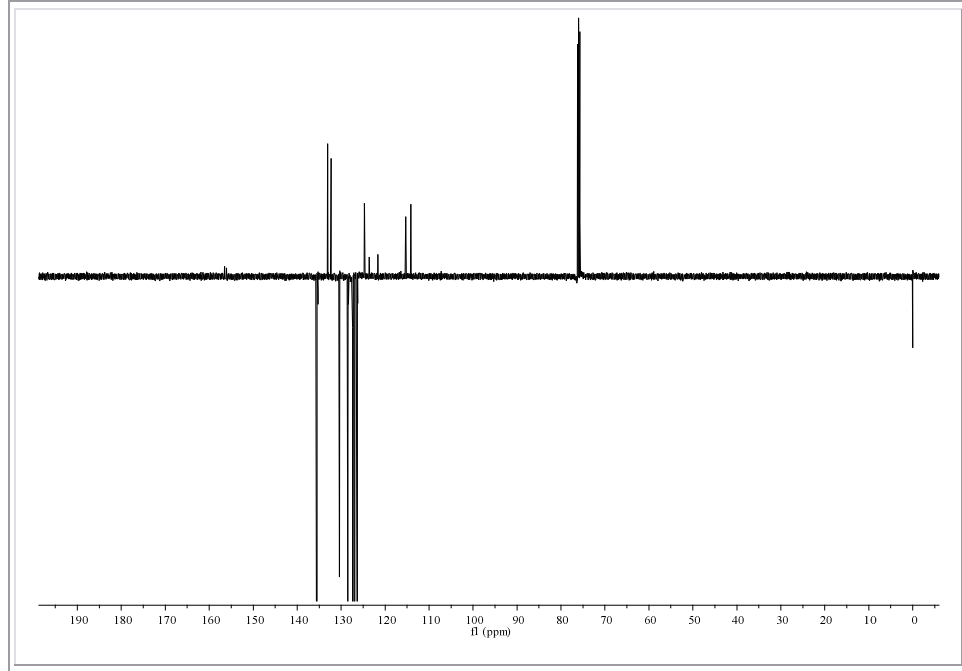
Şekil 3.12 : **5** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

5 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halka protonları $\delta = 8.12$ ppm'de bir singlet, $\delta = 7.95\text{-}7.86$ ppm'de bir kuvartet, $\delta = 7.66\text{-}7.57$ ppm'de bir multipler ve $\delta = 7.53$ ppm'de bir dublet sinyali vermiştir (Şekil 3.13).



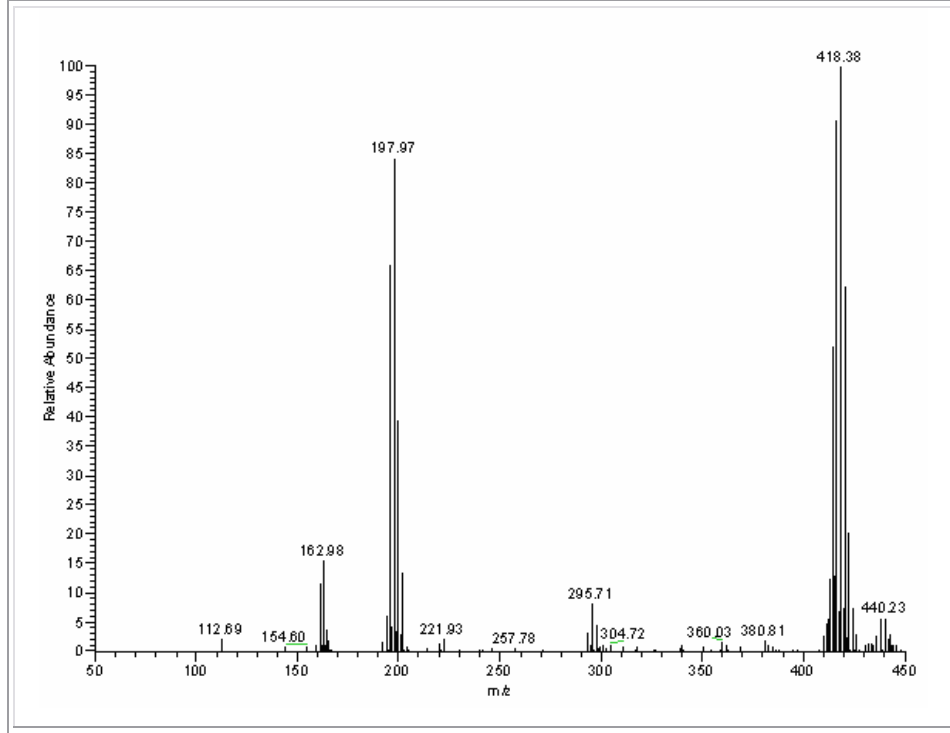
Şekil 3.13 : **5** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

5 bileşiğinin APT-NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve naftil halkasındaki kuarterner karbonlar $\delta = 156.5, 156.1, 133.1, 132.3, 124.7, 123.6, 121.7, 115.3, 114.1$ ppm'de gözlenirken, naftil halkasındaki CH karbonlarının kimyasal kayma değerleri $\delta = 135.5, 130.3, 128.5, 127.4, 127.3, 126.9, 126.3$ ppm'dir (Şekil 3.14).



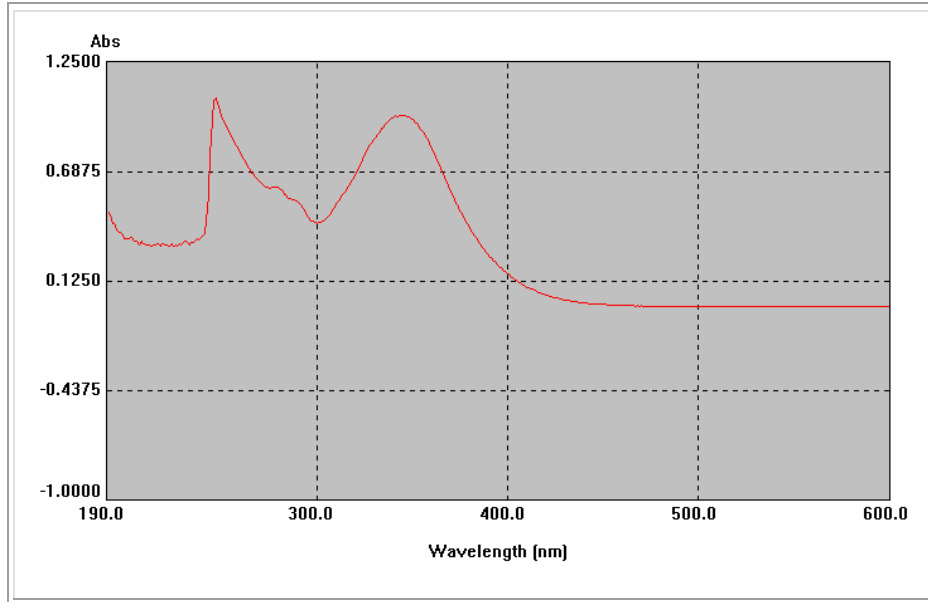
Şekil 3.14 : **5** bileşiğinin APT spektrumu (CDCl_3)

5 ($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{BrCl}_3\text{NO}_2\text{S}$, $M_A = 439.54$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda molekül iyon piki m/z : 440.23'de $[\text{M}-\text{H}]^-$, m/z : 418.38'de $[\text{M}-\text{O}]^-$ iyon fragmenti ve m/z : 197.97'de $[\text{M}-(\text{Cl}+\text{Br}+\text{naftil})]^-$ iyon fragmenti görülmüştür (Şekil 3.15).



Şekil 3.15 : 5 bileşiğinin MS (-ESI) spektrumu

5 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 344 ve 247 nm'de maksimum soğurma görülmüştür (Şekil 3.16).

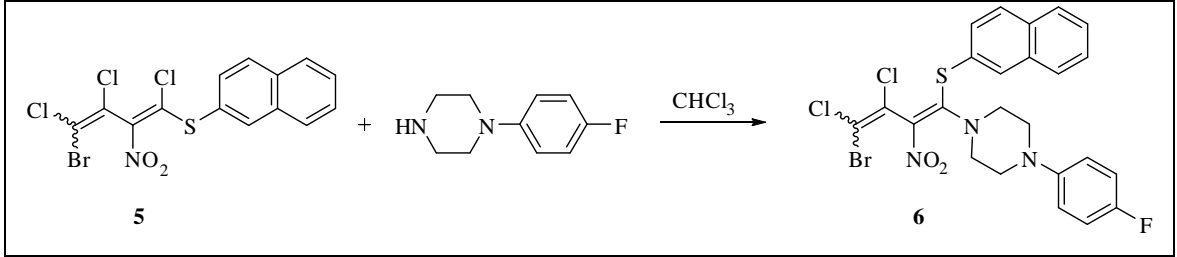


Şekil 3.16 : 5 bileşiğinin UV spektrumu

5 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

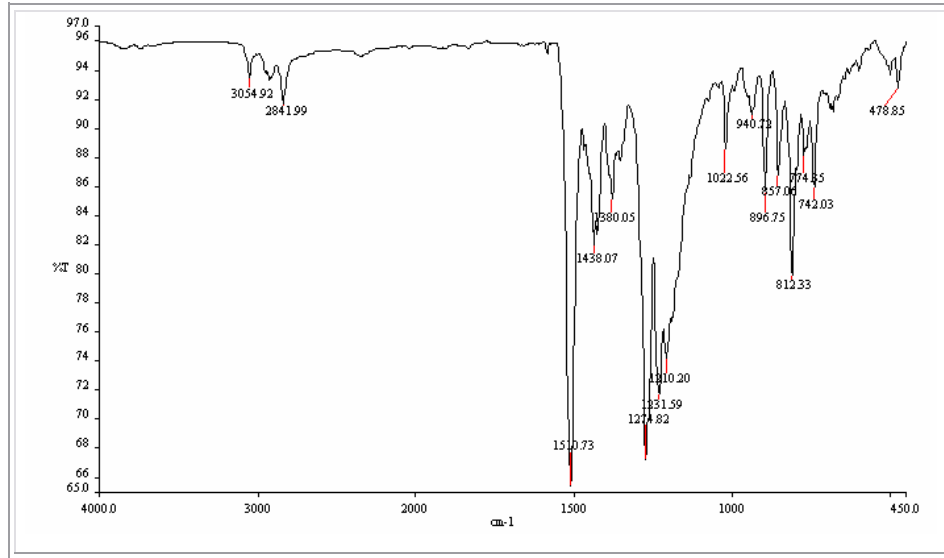
3.1.4 4-Brom-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (5) ve 1-(4-florofenil) piperazinin reaksiyonu

4-Brom-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (5) ile 1-(4-florofenil)-piperazinin reaksiyonundan 4-brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil)piperazinil]-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (6) elde edildi.



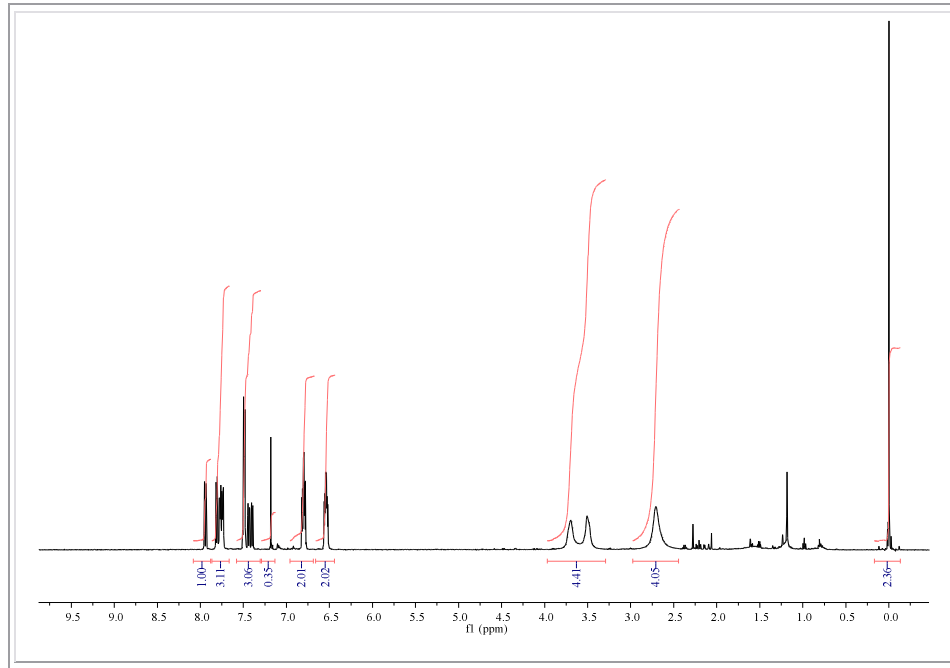
3.4

6 bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H gerilme bandı $\nu = 3055 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme bandı ise $\nu = 2926, 2842 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. Yapıdaki NO_2 asimetrik gerilmesi $\nu = 1511 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve NO_2 simetrik gerilme bandı $\nu = 1380 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür (Şekil 3.17).



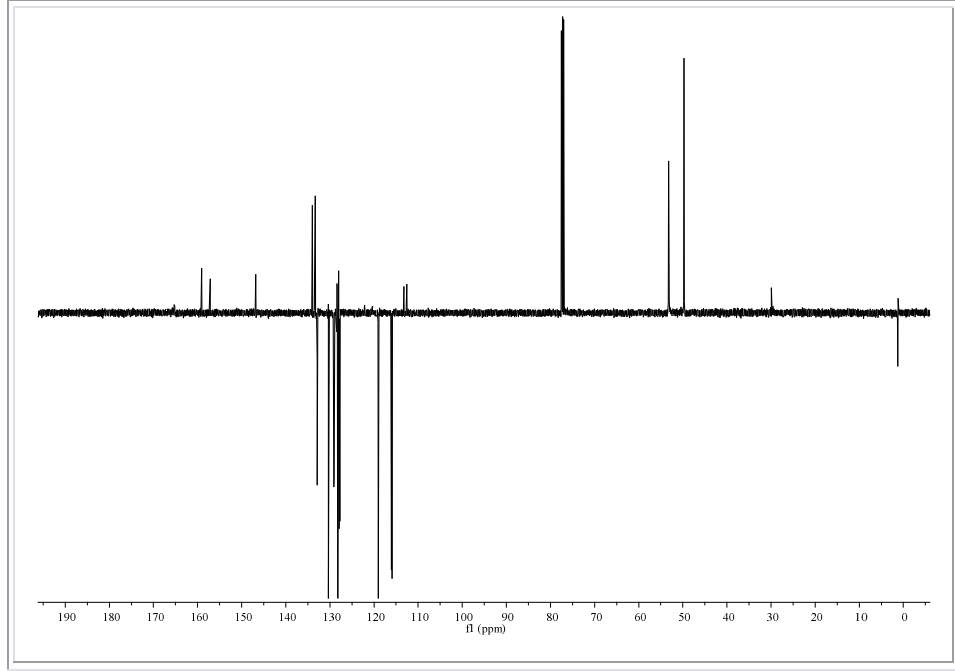
Şekil 3.17 : 6 bileşiminin IR spektrumu (KBr)

6 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halka protonları $\delta = 7.94$ ppm'de bir dublet, $\delta = 7.81$ ppm'de bir dublet, $\delta = 7.79-7.72$ ppm'de bir multiplet, $\delta = 7.52-7.46$ ppm'de bir multiplet, $\delta = 7.42$ ppm'de bir dublet, $\delta = 6.83-6.76$ ppm'de bir triplet, $\delta = 6.58-6.49$ ppm'de bir triplet verirken yapıdaki CH_2 protonları $\delta = 3.70$ ppm'de bir broad singlet, $\delta = 3.51$ ppm'de bir broad singlet ve $\delta = 2.71$ ppm'de bir broad singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.18).

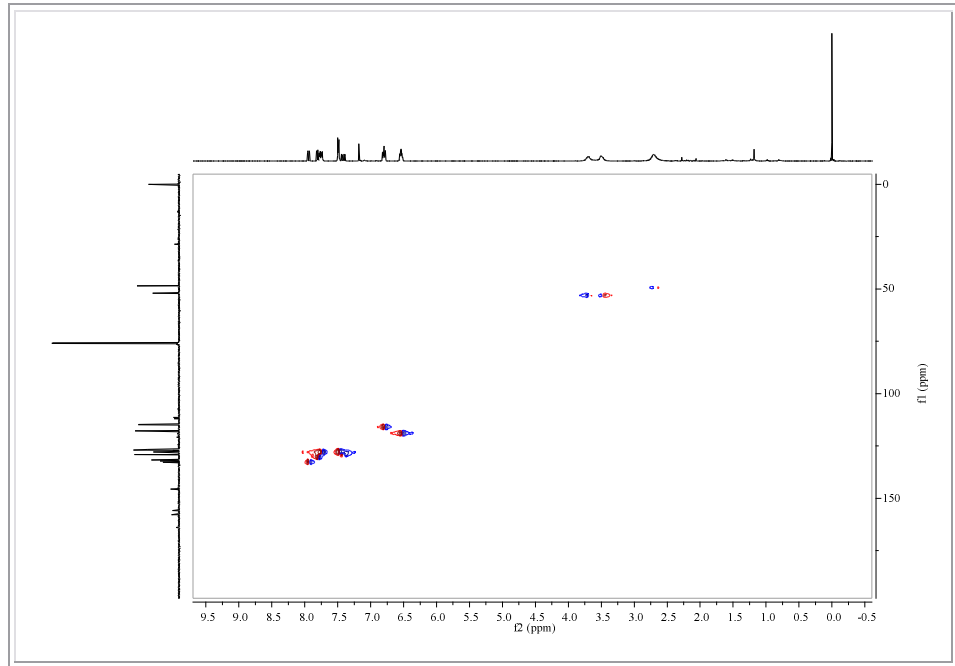


Şekil 3.18 : **6** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

6 bileşiğinin APT-NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 165.3, 159.1, 157.1, 146.8, 134.0, 133.3, 128.0, 113.2, 112.6$ ppm'de gözlenirken, aromatik halkadaki CH karbonları $\delta = 132.9, 130.3, 129.1, 129.0, 128.2, 128.0, 127.9, 127.7, 119.0, 118.9, 116.1, 115.9$ ppm'de gözlenmiştir. Piperazin halkasındaki CH_2 karbonları ise $\delta = 53.2, 49.7$ ppm'de görülmüştür (Şekil 3.19). Bileşiğe ait HSQC spektrumunda yapıdaki karbonlara bağlı protonlar görülmektedir (Şekil 3.20).

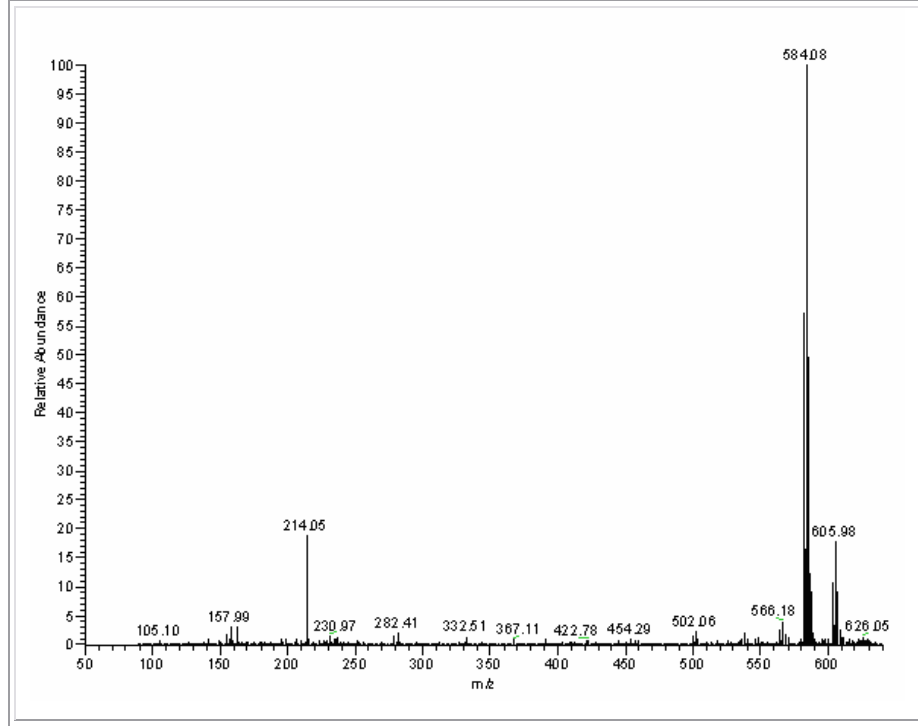


Şekil 3.19 : 6 bileşiğinin APT spektrumu (CDCl_3)

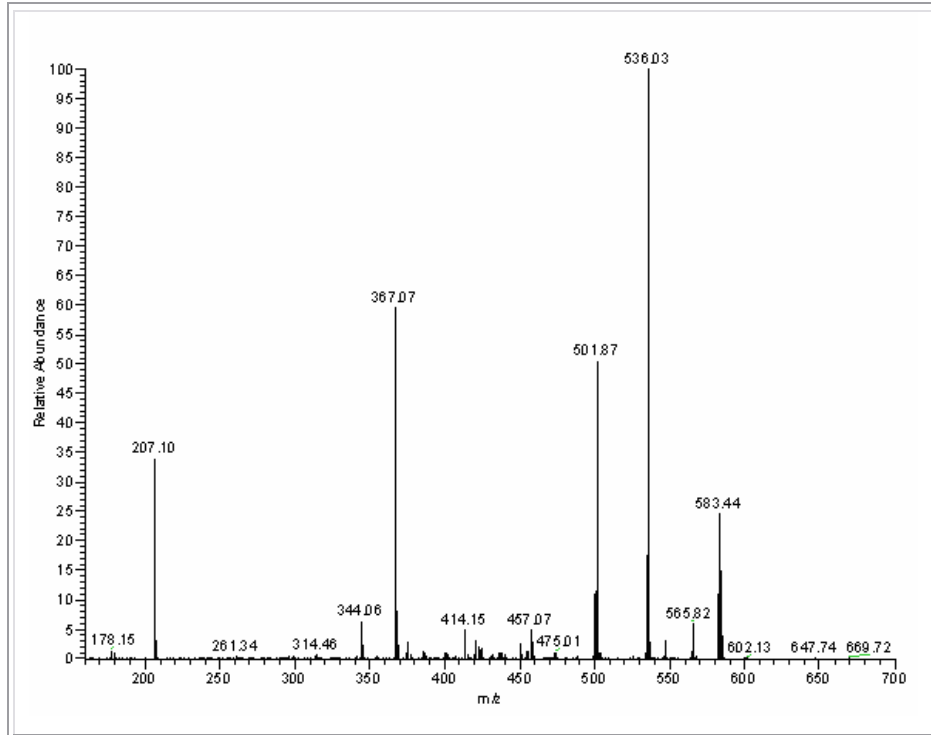


Şekil 3.20 : 6 bileşiğinin HSQC Spektrumu (CDCl_3)

6 ($C_{24}H_{19}BrCl_2FN_3O_2S$, $M_A= 583.30$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 584.08'de, 605.98'de ise moleküle bir sodyum bağlanmış $[M+Na]^+$ iyon piki görülmektedir (Şekil 3.21). Bileşiğe ait MS2 spektrumunda m/z : 536.03'de $[M-(NO_2)]^+$ ve 501.87'de $[M-(Cl+NO_2)]^+$ iyon fragmentleri görülmüştür (Şekil 3.22).

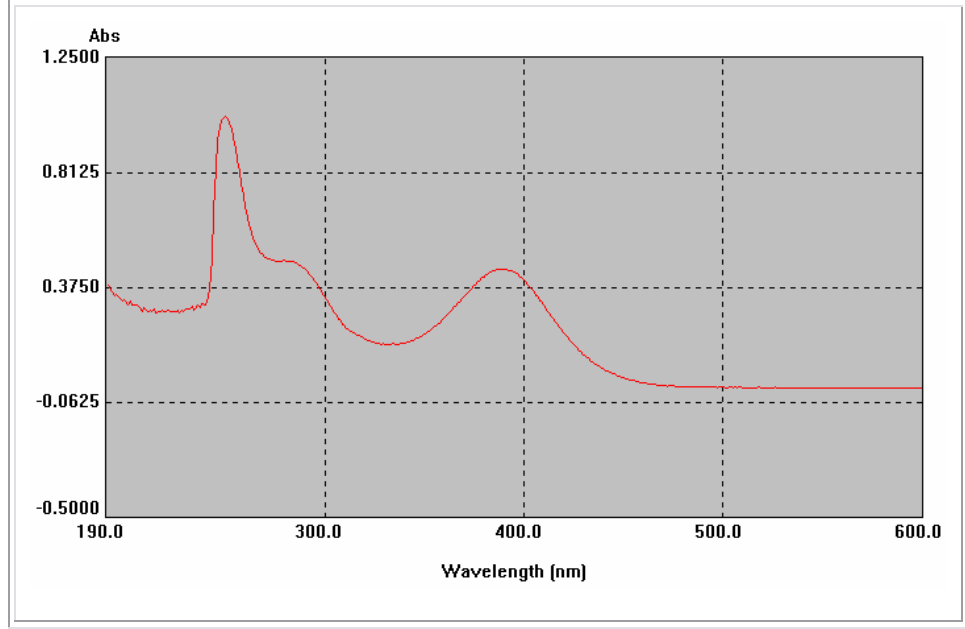


Şekil 3.21 : **6** bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu



Şekil 3.22 : **6** bileşiğinin MS2 spektrumu

6 bileşğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 389 ve 250 nm'de maksimum soğurma verdiği görölmüştür (Şekil 3.23).

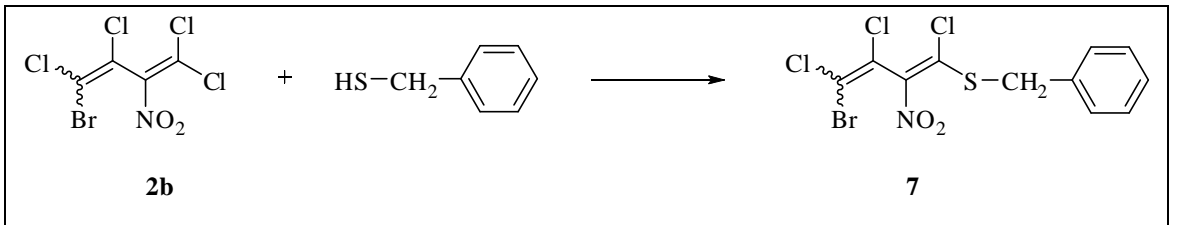


Şekil 3.23 : **6** bileşğinin UV spektrumu

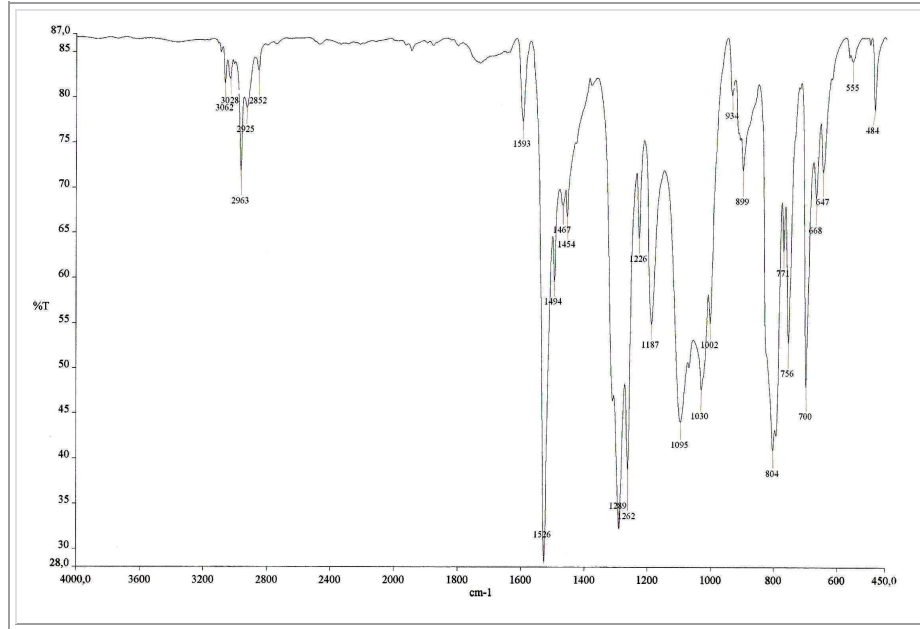
6 bileşğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşğın yapısını doğrulamaktadır.

3.1.5 4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ve benzilmerkaptanın reaksiyonu

4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ile benzilmerkaptanın reaksiyonundan 1-benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**7**) elde edildi.

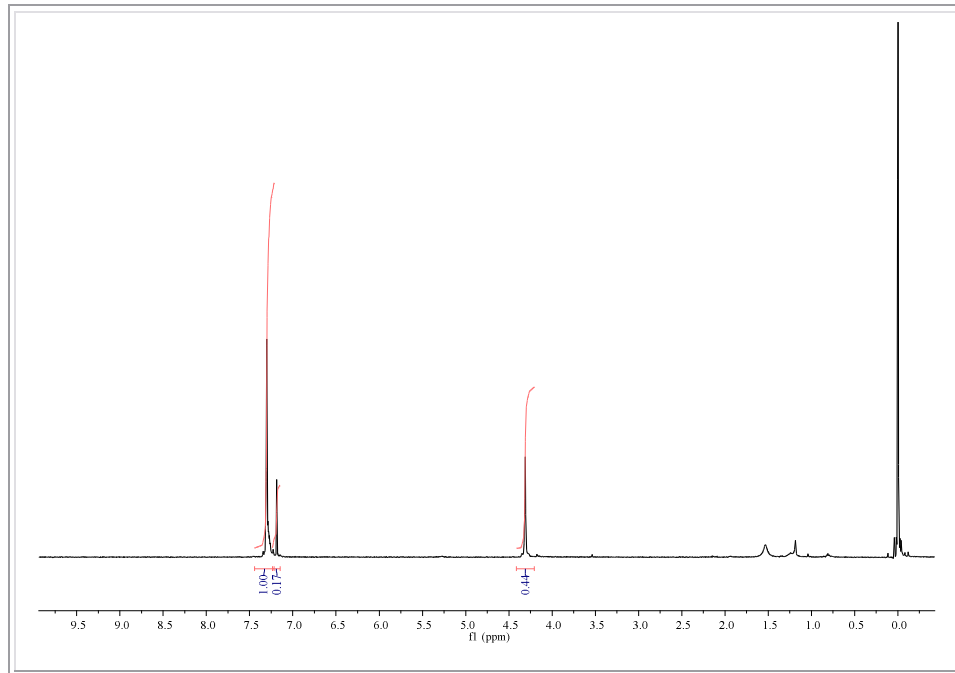


7 bileşığının IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H gerilme bandı $\nu = 3062, 3028 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme bandı ise $\nu = 2963, 2925, 2852 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. $\nu = 1526 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi, $\nu = 1289 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilmesi, $\nu = 1593 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise konjuge C=C bandı görülmüştür (Şekil 3.24).



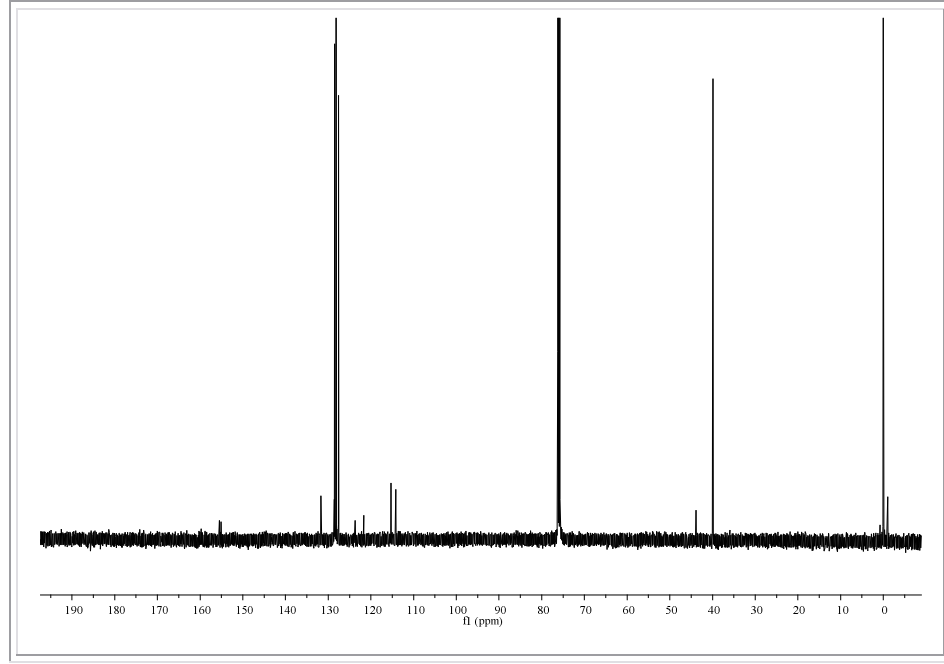
Şekil 3.24 : 7 bileşığının IR spektrumu (KBr)

7 bileşığının $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halka protonları $\delta = 7.40\text{-}7.20$ ppm'de bir multiplet, aromatik halkaya bağlı CH_2 protonları ise $\delta = 4.30$ ppm'de bir singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.25).



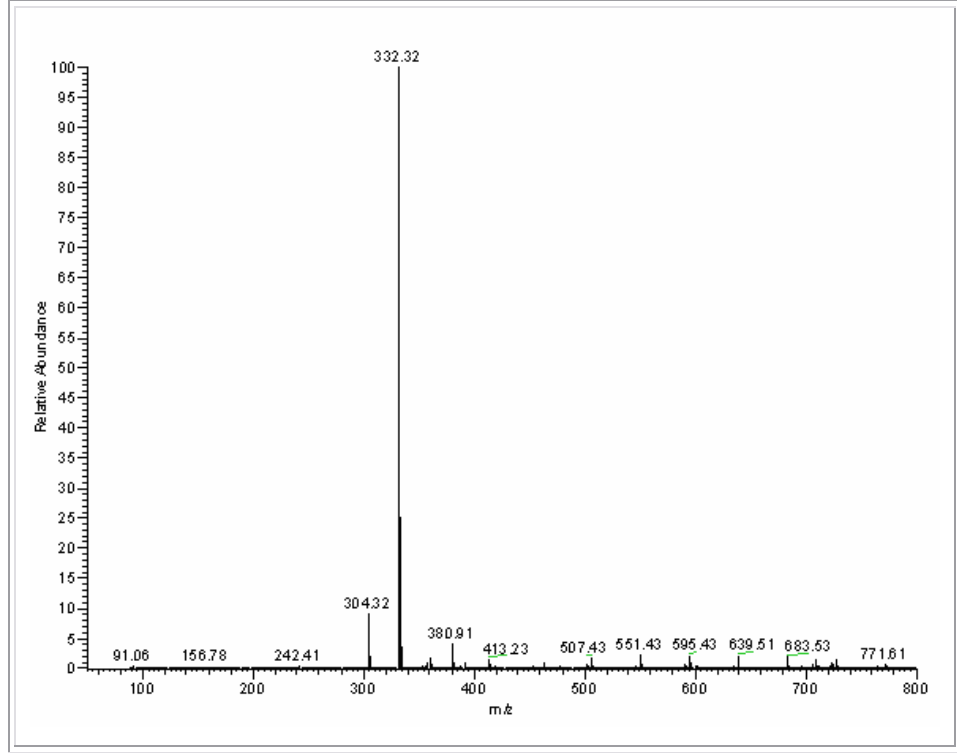
Şekil 3.25 : 7 bileşığının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

7 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 155.5, 155.1, 131.7, 123.7, 121.7, 115.3, 114.2$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonları $\delta = 128.5, 128.2, 127.6$ ppm'de gözlenmiştir. Fenil grubuna bağlı CH_2 karbonu ise $\delta = 40$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.26).

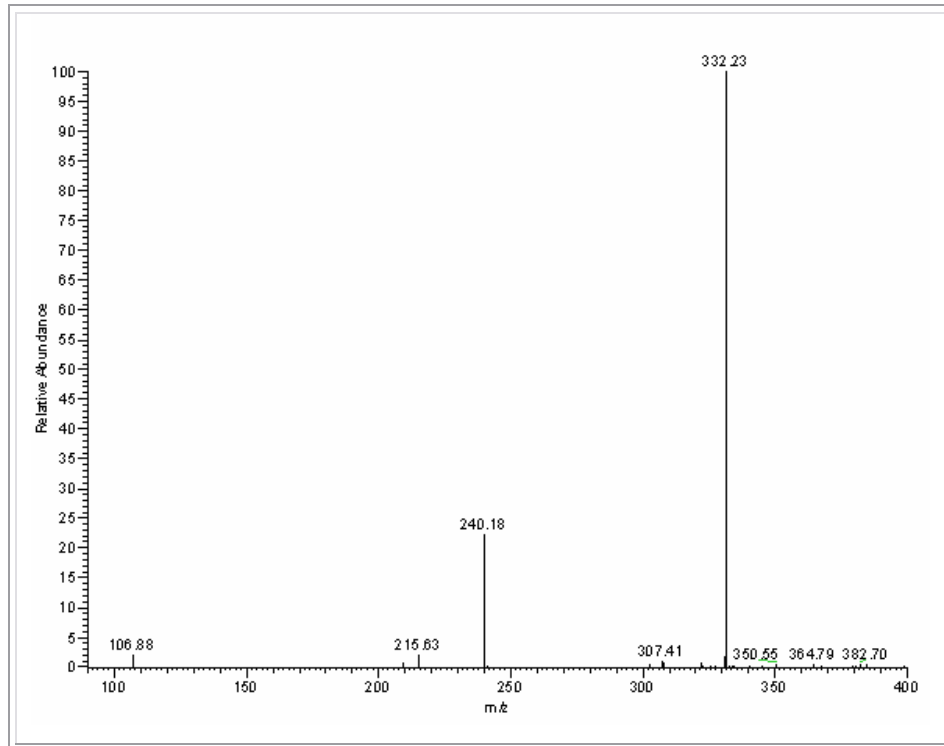


Şekil 3.26 : **7** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

7 ($\text{C}_{11}\text{H}_7\text{BrCl}_3\text{NO}_2\text{S}$, $M_A = 403.51$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 332.32'de $[\text{M}-(2\text{Cl})]^+$ iyon fragmenti gözlenmiştir (Şekil 3.27). Ayrıca bileşiğe ait MS2 spektrumunda m/z : 240.18'de gözlenen pik $[\text{M}-(2\text{Cl}+\text{CH}_2+\text{Ph})]^+$ iyon fragmentine karşılık gelmektedir (Şekil 3.28).

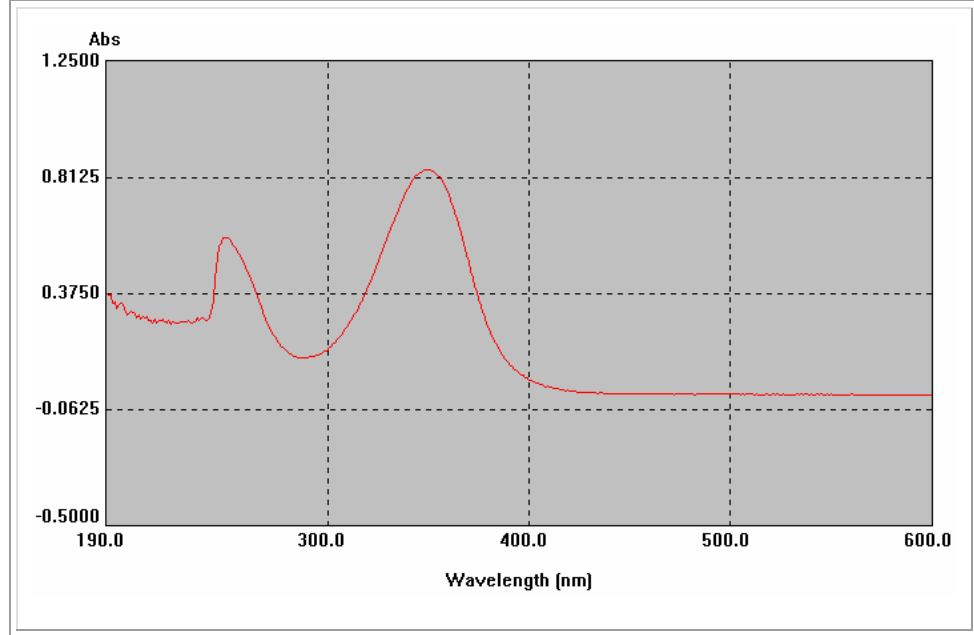


Şekil 3.27 : 7 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu



Şekil 3.28 : 7 bileşiğinin MS2 spektrumu

7 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 349 ve 248 nm’de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.29).

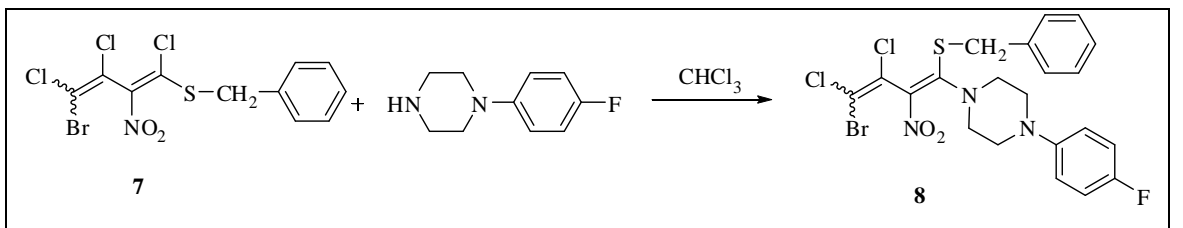


Şekil 3.29 : 7 bileşiğinin UV spektrumu

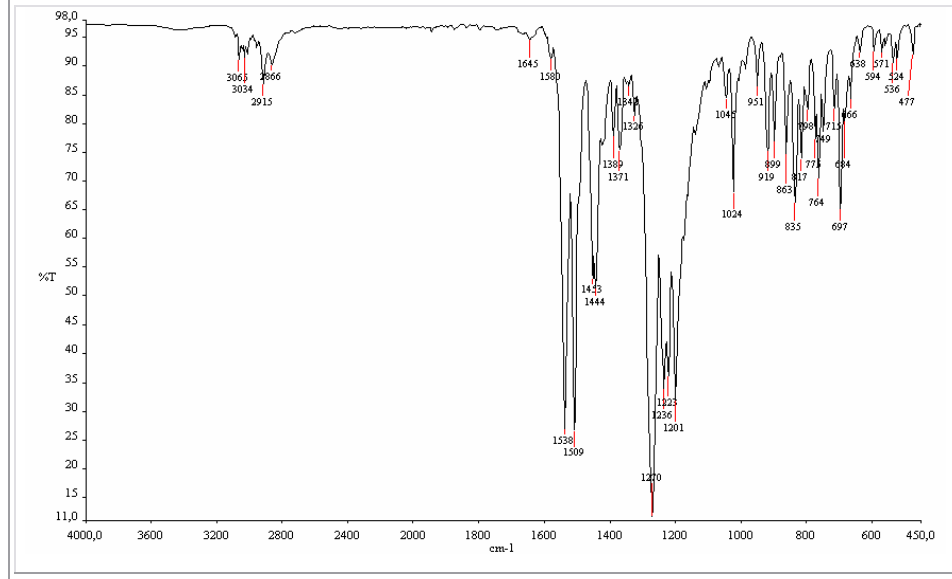
7 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.6 1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (7) ve 1-(4-florofenil) piperazinin reaksiyonu

1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (7) ile 1-(4-florofenil) piperazinin reaksiyonundan 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (8) elde edildi.

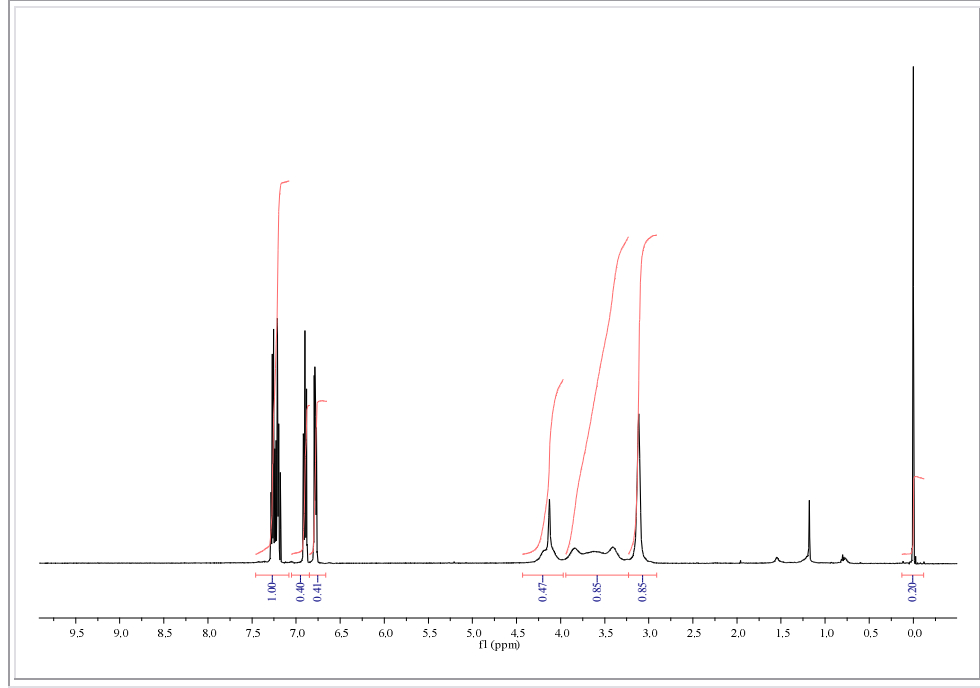


8 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H gerilme bandı $\nu = 3065, 3034 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilmesi ise $\nu = 2915, 2866 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. $\nu = 1538, 1509 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi ve $\nu = 1371 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı görülmüştür (Şekil 3.30).



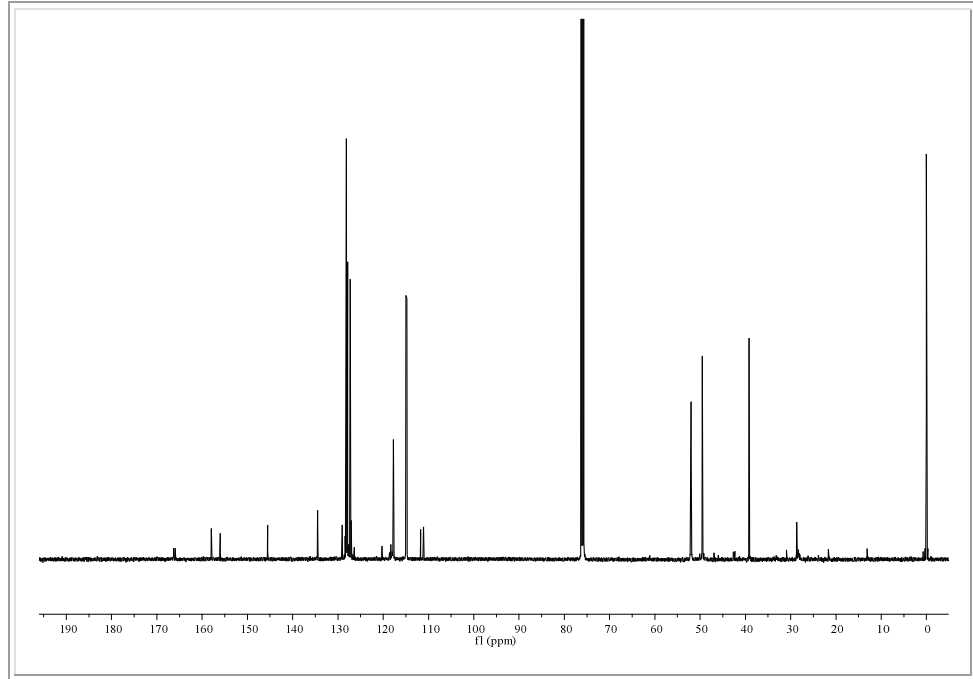
Şekil 3.30 : **8** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

8 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki fenil grubu protonları $\delta = 7.30-7.18 \text{ ppm}$ 'de bir multiplet, $\delta = 6.94-6.87 \text{ ppm}$ 'de bir triplet, $\delta = 6.82-6.77 \text{ ppm}$ 'de bir multiplet sinyali, aromatik halkaya bağlı CH_2 protonları ise $\delta = 4.13 \text{ ppm}$ 'de bir singlet sinyali vermiştir. Piperazin halkasındaki CH_2 protonları ise $\delta = 3.95-3.30 \text{ ppm}$ 'de bir broad sinyal ve $\delta = 3.11 \text{ ppm}$ 'de bir singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.31).

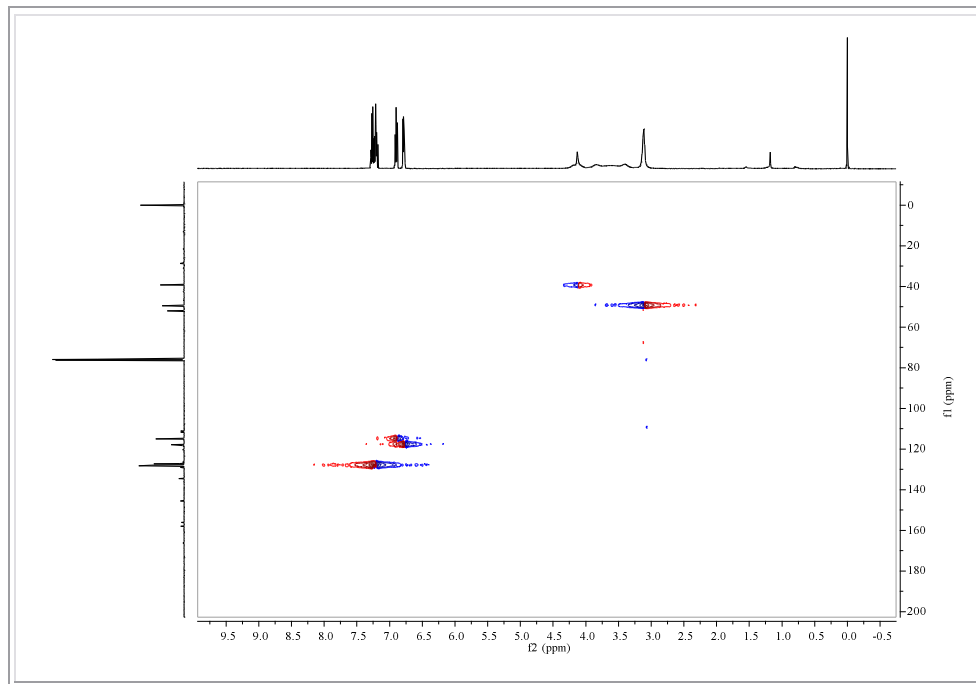


Şekil 3.31 : **8** bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)

8 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 166.3, 165.9, 157.9, 155.9, 145.6, 134.5, 134.4, 129.1, 127.1, 111.7, 111.1$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonları $\delta = 128.2, 127.9, 127.8, 127.3, 117.7, 117.6, 114.9, 114.8$ ppm'de gözlenmiştir. Fenil grubuna bağlı CH_2 karbonu ise $\delta = 39.2$ ppm'de sinyal verirken piperazin halkasındaki CH_2 karbonları $\delta = 52.1, 49.4, 49.3$ ppm'de sinyal vermiştir. (Şekil 3.32). Yapıya ait HSQC spektrumunda; yapıdaki karbonlara direkt bağlı protonlara ait sinyaller görülmektedir (Şekil 3.33).

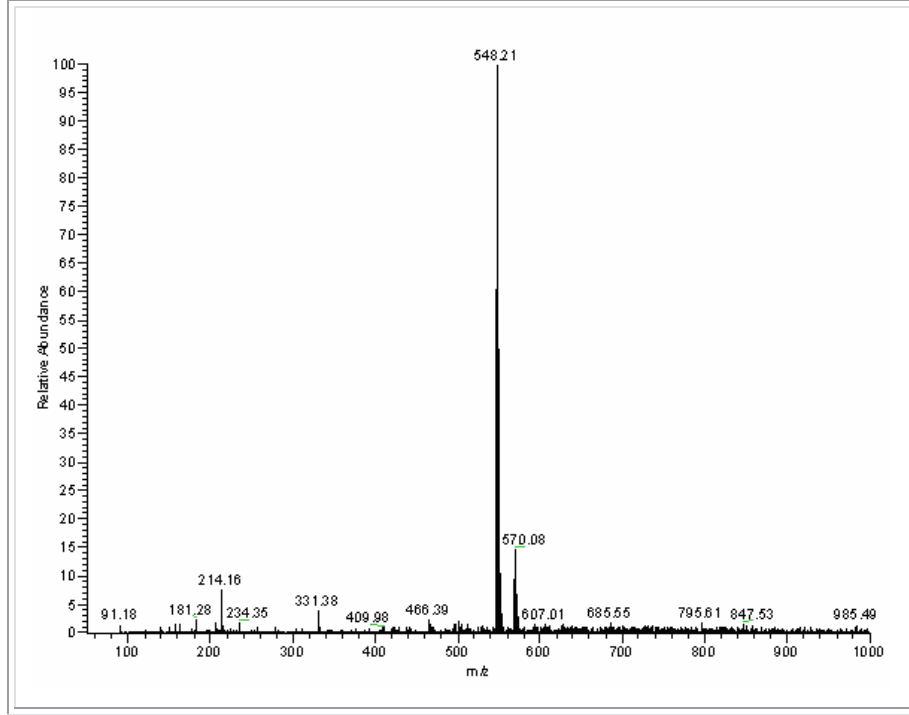


Şekil 3.32 : **8** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

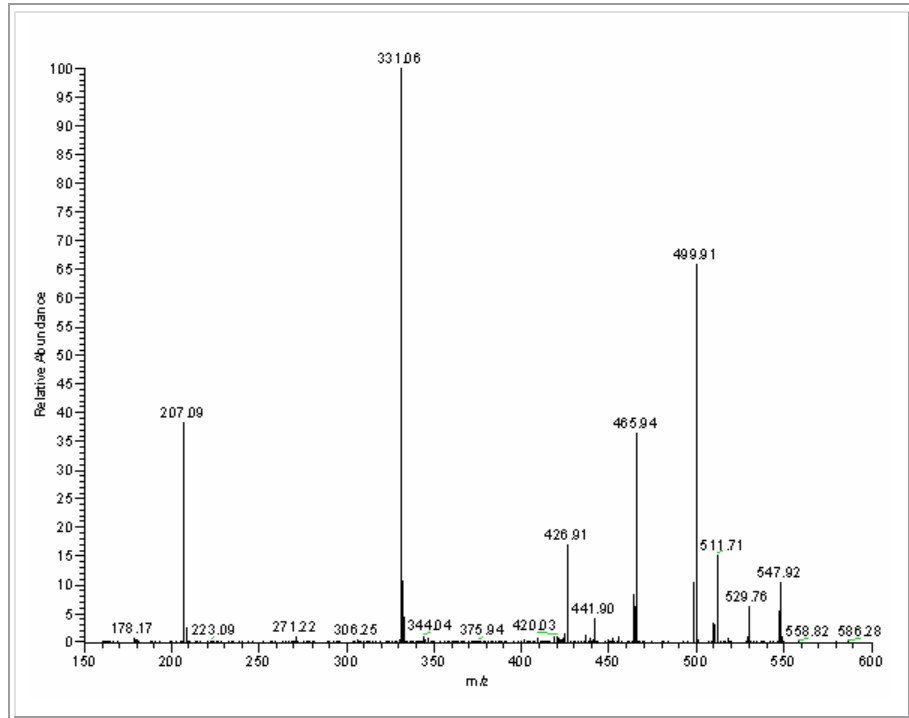


Şekil 3.33 : **8** bileşiğinin HSQC spektrumu (CDCl_3)

8 ($C_{21}H_{19}BrCl_2FN_3O_2S$, $M_A= 547.27$ g/mol) bileşiğinin mol piki MS spektrumunda m/z : 548.21’de gözlenmiştir (Şekil 3.34). Ayrıca MS2 spektrumunda m/z : 499.91’de $[M-NO_2]^+$, m/z : 465.94’de $[M-(NO_2+Cl)]^+$, m/z : 331.06 ‘da ise $[M-(Cl+piperazin grubu)]^+$ iyon fragmentleri görülmüştür (Şekil 3.35).

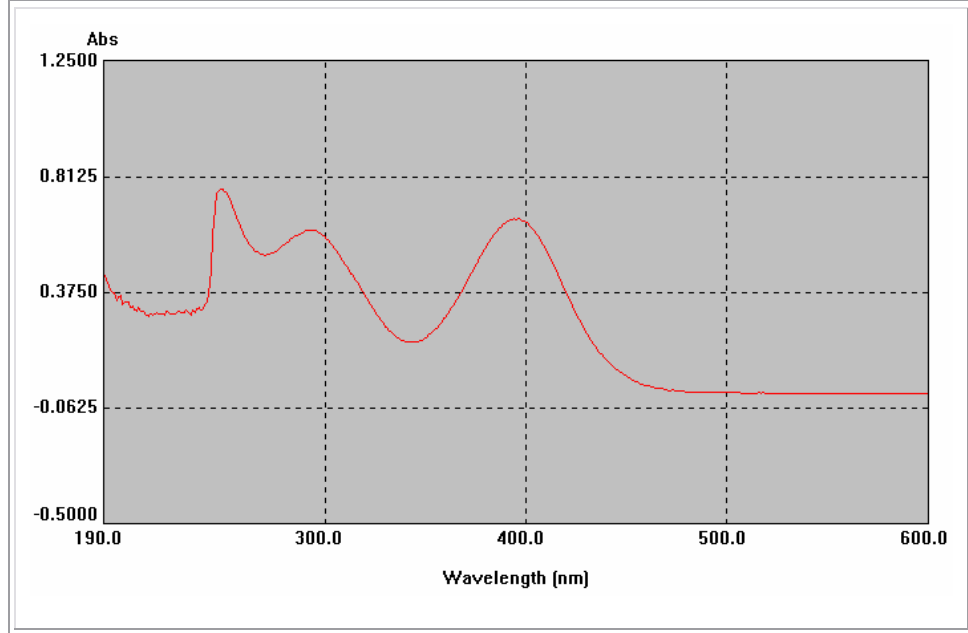


Şekil 3.34 : **8** bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu



Şekil 3.35 : **8** bileşiğinin MS2 spektrumu

8 bileşiminin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 394, 293 ve 248 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.36).

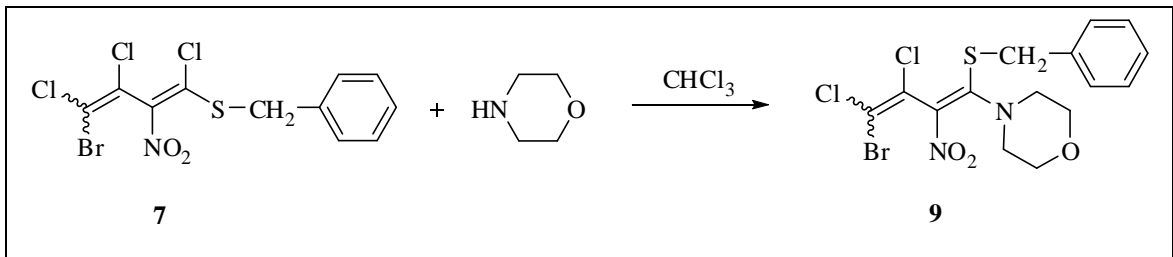


Şekil 3.36 : **8** bileşiminin UV spektrumu

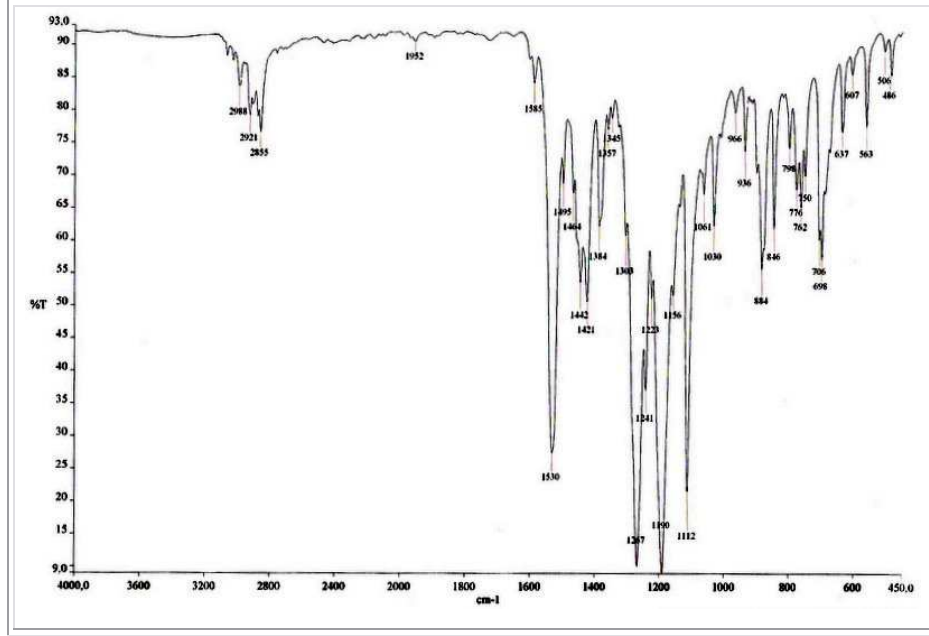
8 bileşiminin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.7 1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**7**) ve morfolinin reaksiyonu

1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**7**) ile morfolinin reaksiyonundan 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-morfolinil-2-nitro-1,3-butadien (**9**) elde edildi.

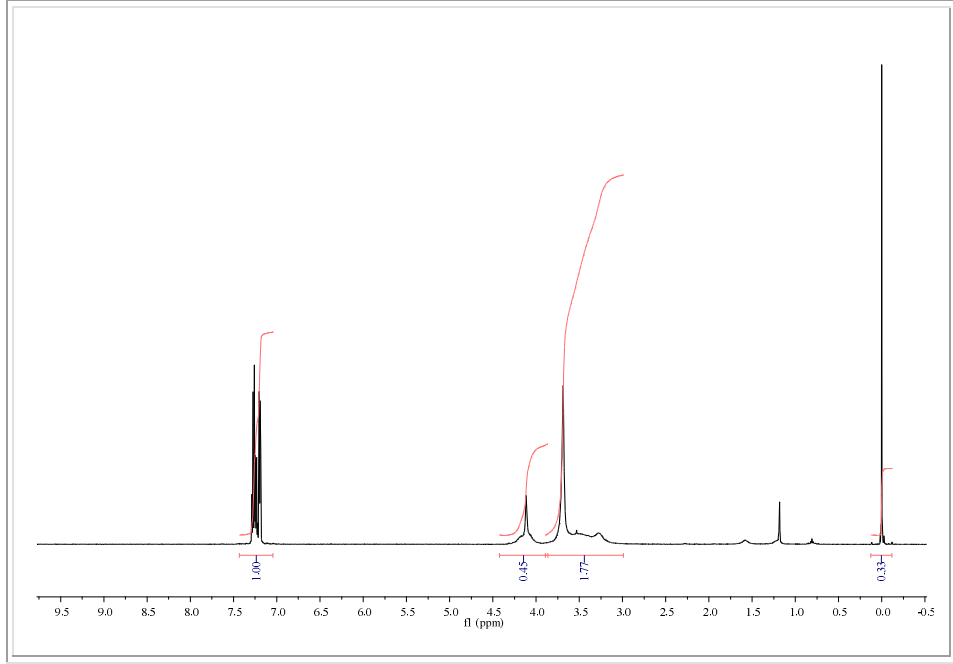


9 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H gerilme bandı $\nu = 3000, 2988 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilmesi ise $\nu = 2921, 2855 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi ve $\nu = 1357 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı görülmüştür (Şekil 3.37).



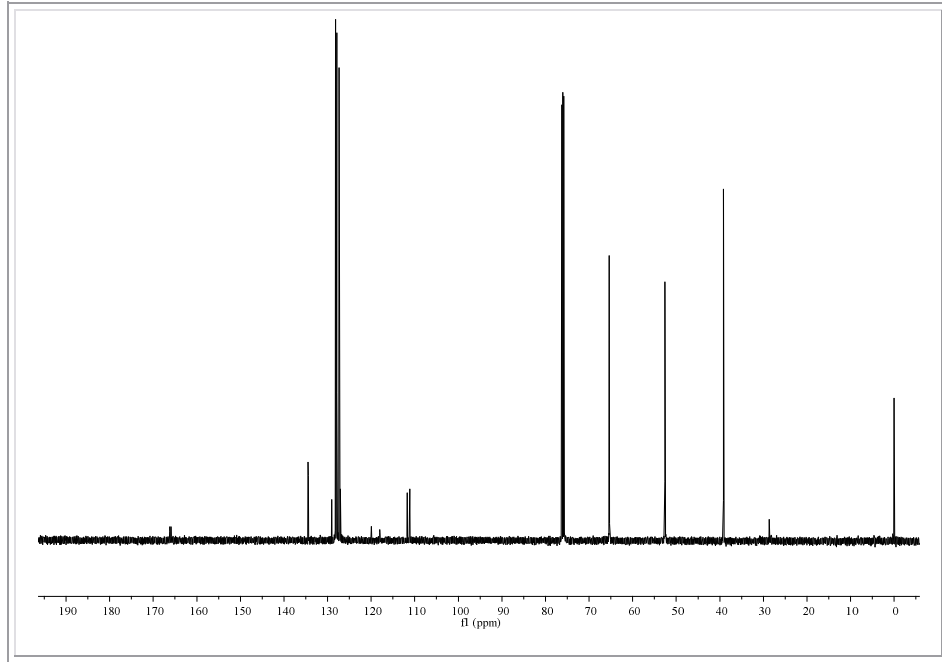
Şekil 3.37 : **9** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

9 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 7.30\text{-}7.21$ ppm'de bir multiplet, $\delta = 7.19$ ppm'de bir dublet sinyali, aromatik halkaya bağlı CH_2 protonları ise $\delta = 4.11$ ppm'de bir singlet sinyali vermiştir. Morfolin halkasındaki CH_2 protonları ise $\delta = 3.69$ ppm'de bir singlet, $\delta = 3.60\text{-}3.20$ ppm'de bir broad sinyali vermiştir (Şekil 3.38).



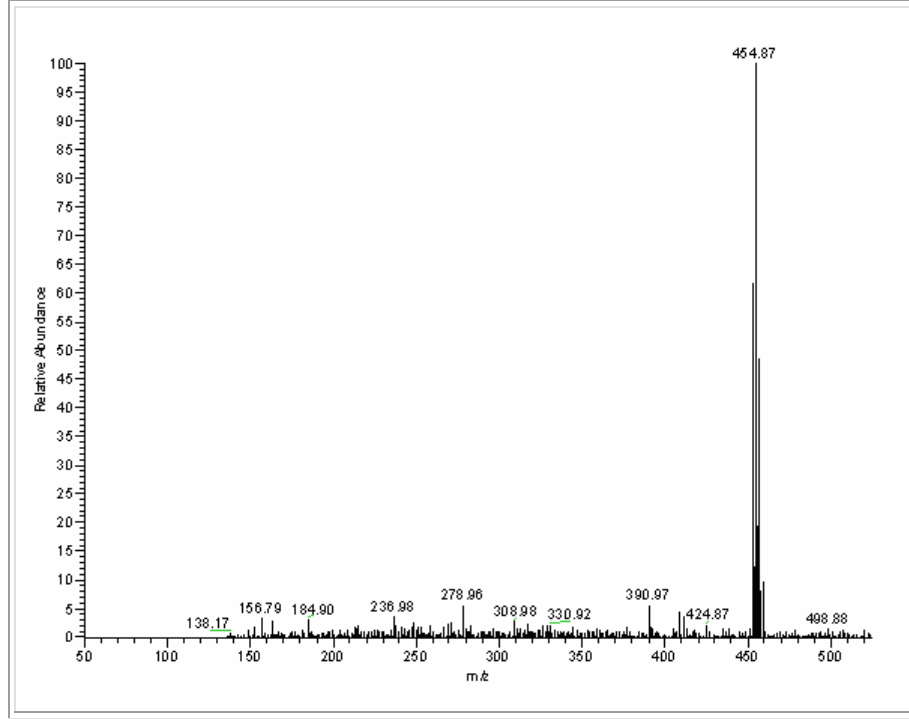
Şekil 3.38 : **9** bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu (CDCl_3)

9 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 166.2, 165.9, 134.5, 134.4, 129.3, 127.1, 111.8, 111.1$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonları $\delta = 128.2, 127.9, 127.3, 127.1$ ppm'de gözlenmiştir. Fenil grubuna bağlı CH_2 karbonu $\delta = 39.2$ ppm'de sinyal verirken morfolin halkasındaki CH_2 karbonları $\delta = 65.4, 52.6$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.39).

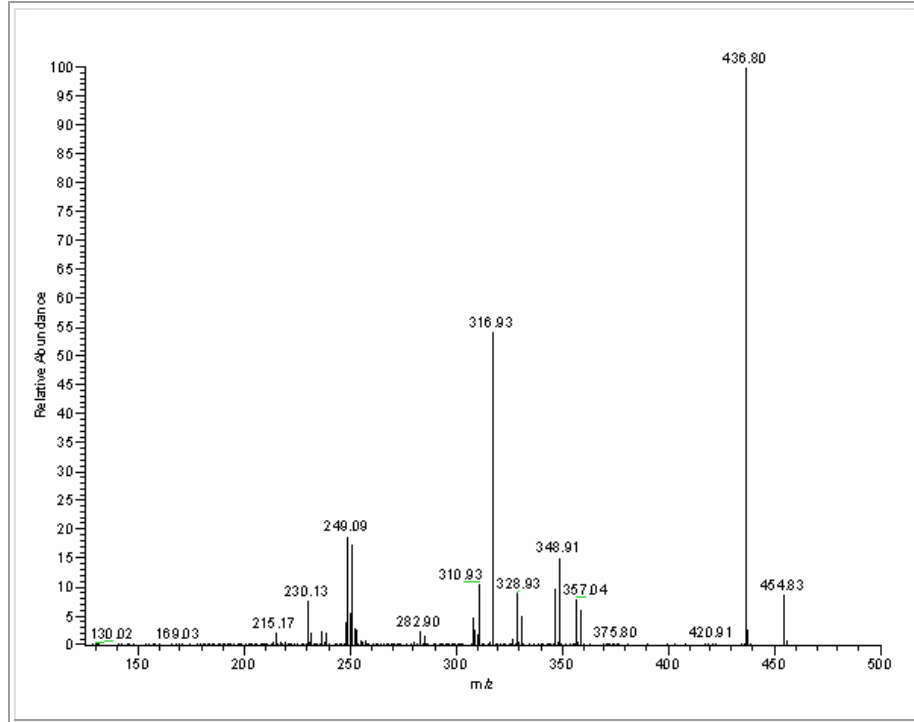


Şekil 3.39 : **9** bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3)

9 ($C_{15}H_{15}BrCl_2N_2O_3S$, $M_A = 454.17$ g/mol) bileşiğinin molekül piki MS spektrumunda m/z : 454.87'de gözlenmiştir (Şekil 3.40). MS2 spektrumunda m/z : 436.80'de $[M-O]^+$ iyon fragmenti, m/z : 316.93'de $[M-(NO_2+CH_2+Ph)]^+$ iyon fragmenti görülmüştür (Şekil 3.41).

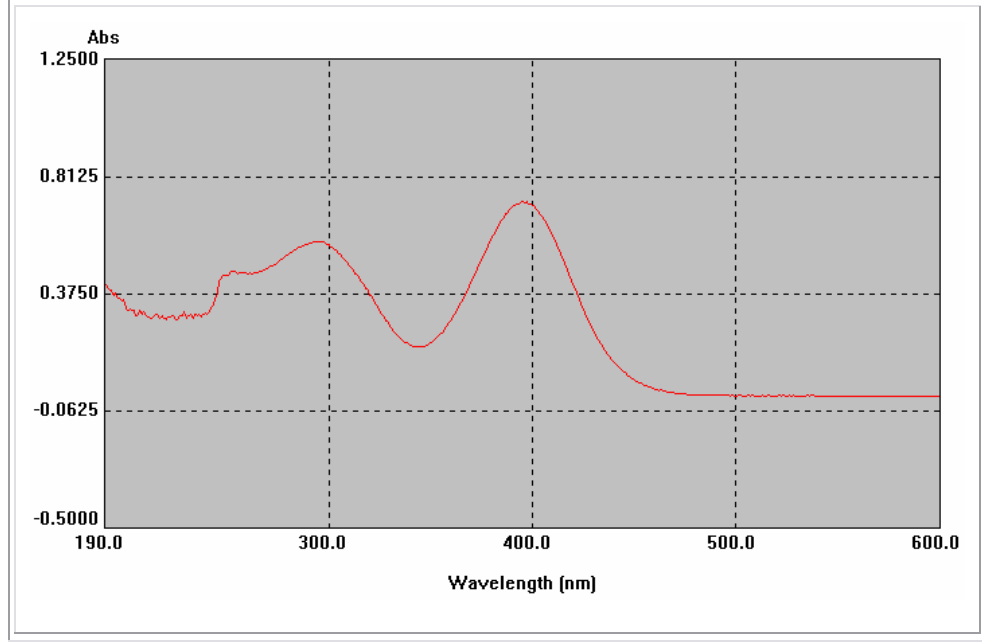


Şekil 3.40 : **9** bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu



Şekil 3.41 : **9** bileşiğinin MS2 spektrumu

9 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 397 ve 295 nm’de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.42).

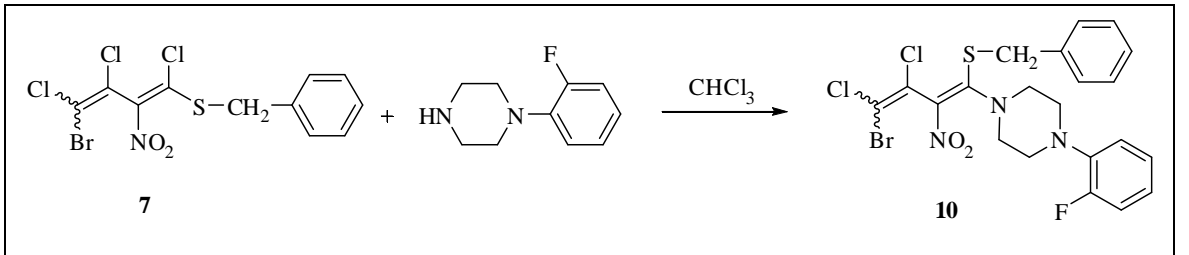


Şekil 3.42 : **9** bileşiğinin UV spektrumu

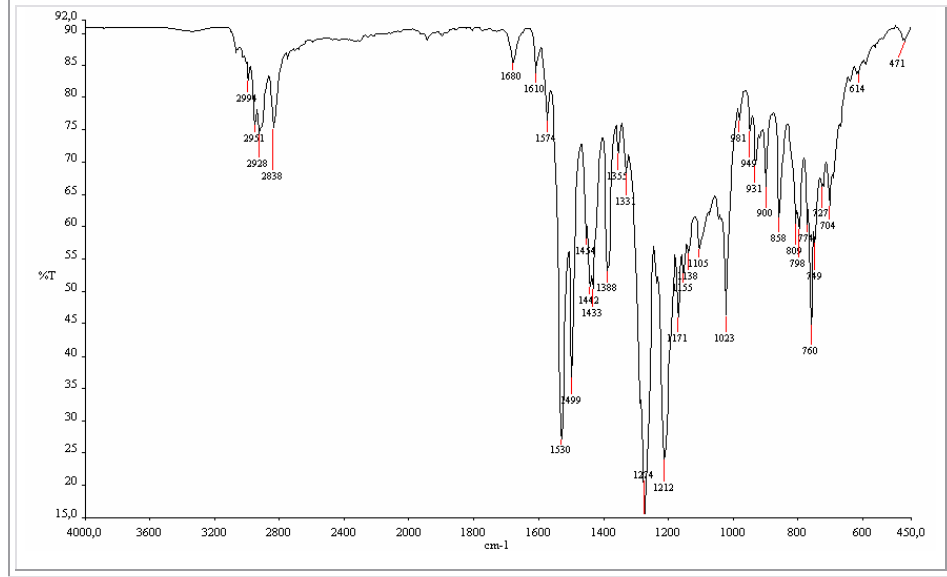
9 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.8 1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**7**) ve 1-(2-florofenil) piperazinin reaksiyonu

1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**7**) ile 1-(2-florofenil) piperazinin reaksiyonundan 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(2-florofenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (**10**) elde edildi.

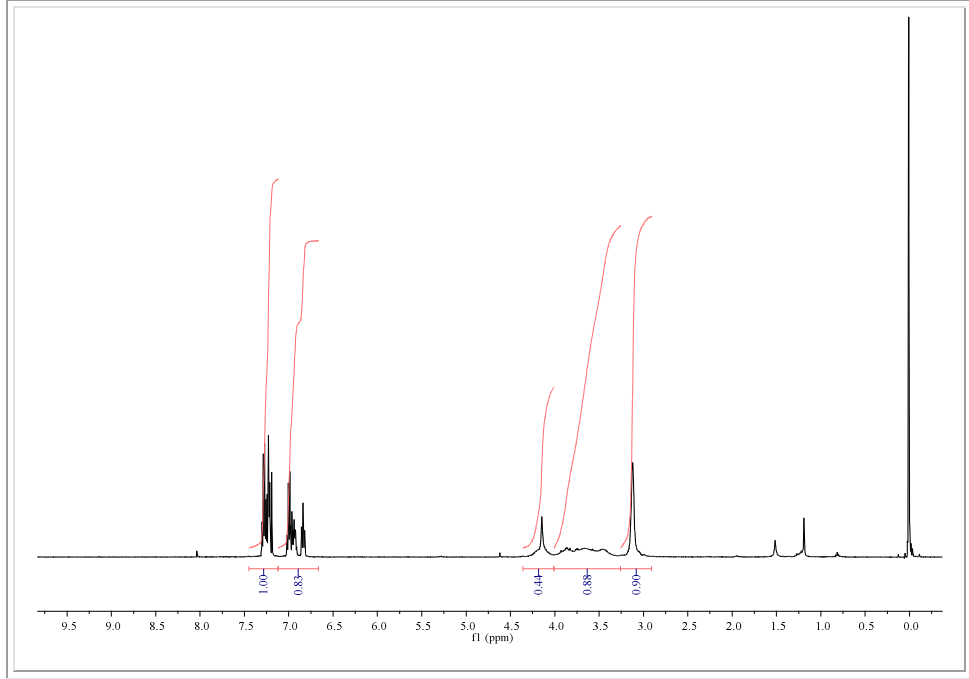


10 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H gerilme bandı $\nu = 2994 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilmesi ise $\nu = 2951, 2928, 2838 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi, $\nu = 1331 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı, $\nu = 1610, 1574 \text{ cm}^{-1}$ 'de konjuge C=C bandı görülmüştür (Şekil 3.43).



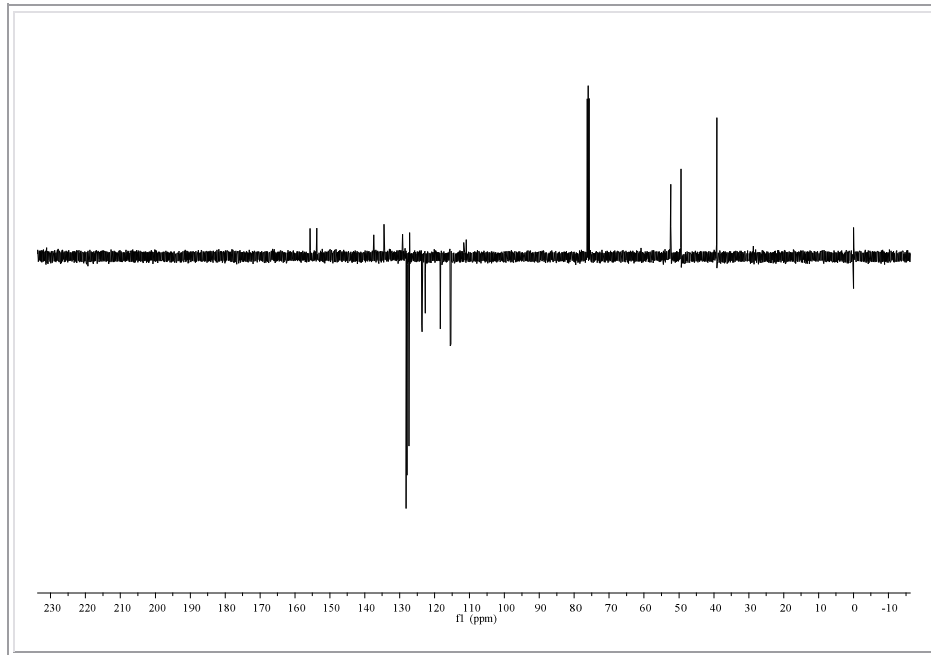
Şekil 3.43 : **10** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

10 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubunun protonları $\delta = 7.32-7.20 \text{ ppm}$ 'de bir multiplet, $\delta = 7.04-6.89 \text{ ppm}$ 'de bir multiplet ve $\delta = 6.87-6.80 \text{ ppm}$ 'de bir triplet sinyali, aromatik halkaya bağlı CH_2 protonları ise $\delta = 4.20 \text{ ppm}$ 'de bir singlet sinyali vermiştir. Piperazin halkasındaki CH_2 protonları ise $\delta = 4.0-3.25 \text{ ppm}$ 'de bir broad, $\delta = 3.10 \text{ ppm}$ 'de bir singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.44).



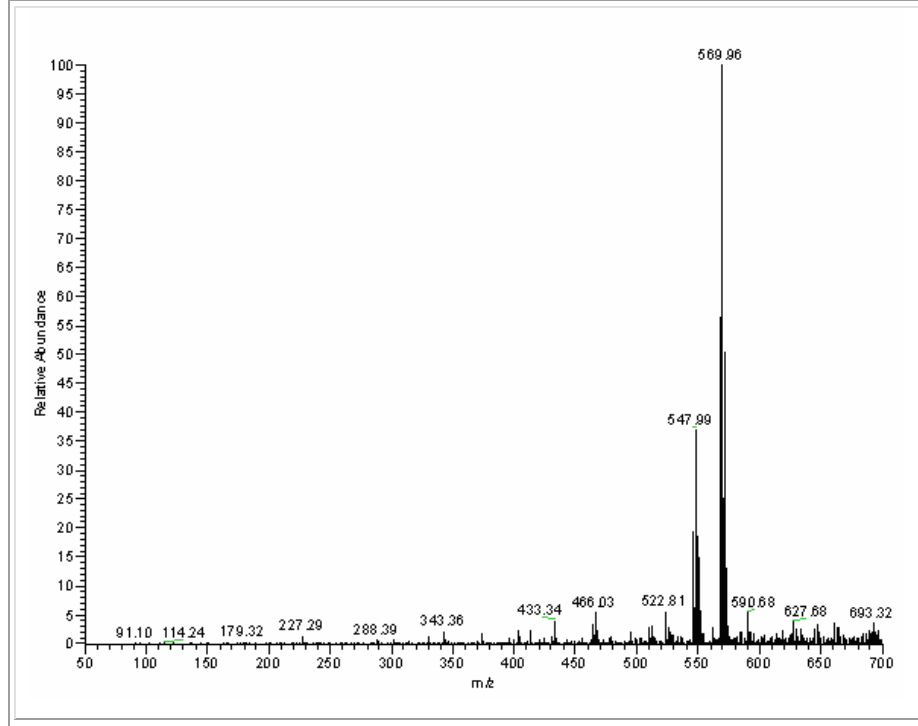
Şekil 3.44 : **10** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

10 bileşiğinin APT-NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 155.7, 153.8, 137.5, 134.5, 129.1, 127.2, 111.6, 110.9$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonları $\delta = 128.1, 127.9, 127.3, 123.6, 122.7, 118.3, 115.5, 115.4$ ppm'de gözlenmiştir. Fenil grubuna bağlı CH_2 karbonu $\delta = 39.2$ ppm'de sinyal verirken piperazin halkasındaki CH_2 karbonları $\delta = 52.3, 49.4$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.45).

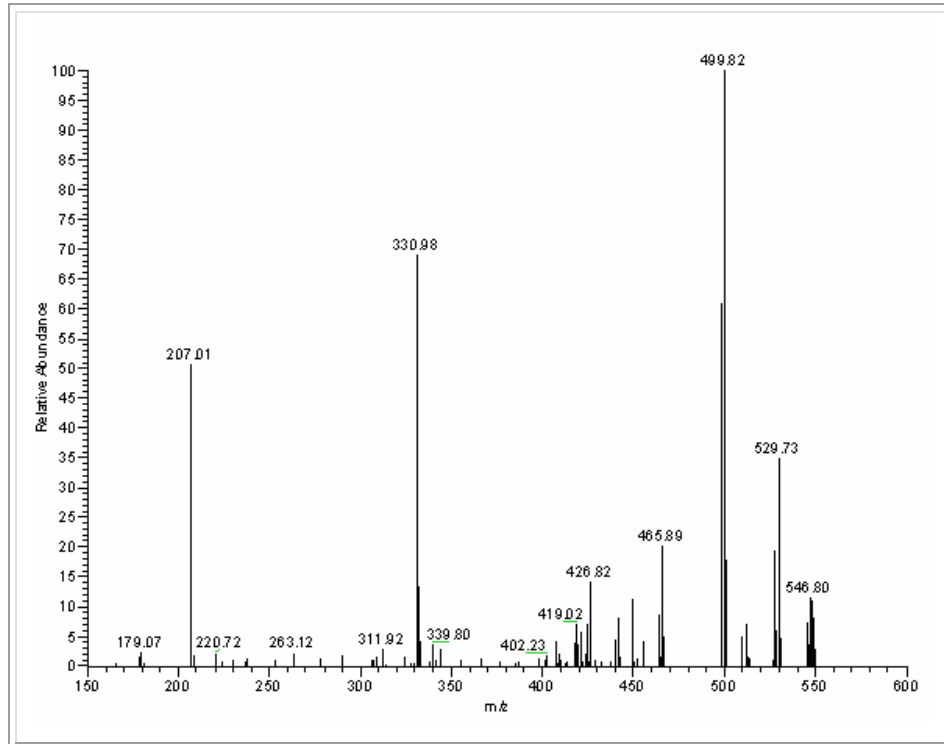


Şekil 3.45 : **10** bileşiğinin APT spektrumu (CDCl_3)

10 ($C_{21}H_{19}BrCl_2FN_3O_2S$, $M_A = 547.27$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 569.96 'da $[M+Na]^+$ iyon piki ve m/z : 547.99'da $[M]^+$ molekül piki gözlenmiştir (Şekil 3.46). MS2 spektumunda m/z : 529.73 'de $[M-O]^+$, 499.82'de $[M-NO_2]^+$ ve 330.98 'de $[M-(Cl+ piperazin grubu)]^+$ iyon pikleri görülmüştür (Şekil 3.47).

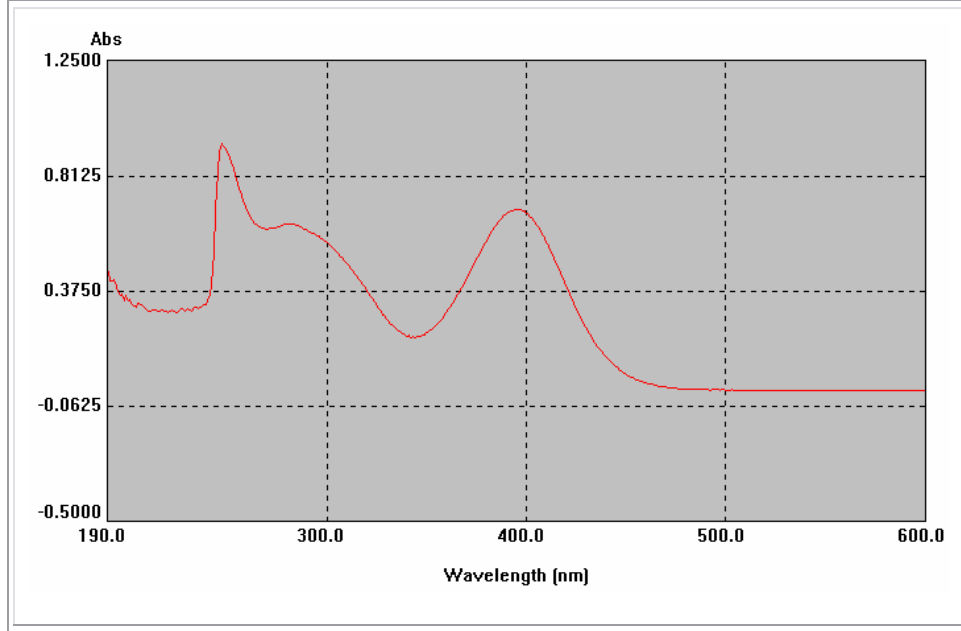


Şekil 3.46 : **10** bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu



Şekil 3.47 : **10** bileşiğinin MS2 spektrumu

10 bileşiminin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 394, 282 ve 247 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.48).

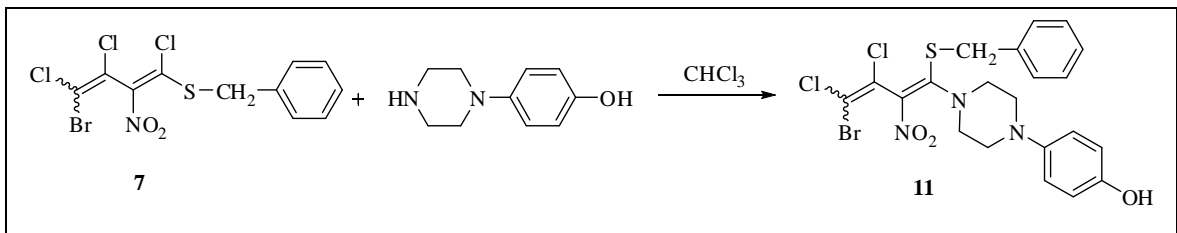


Şekil 3.48 : **10** bileşiminin UV spektrumu

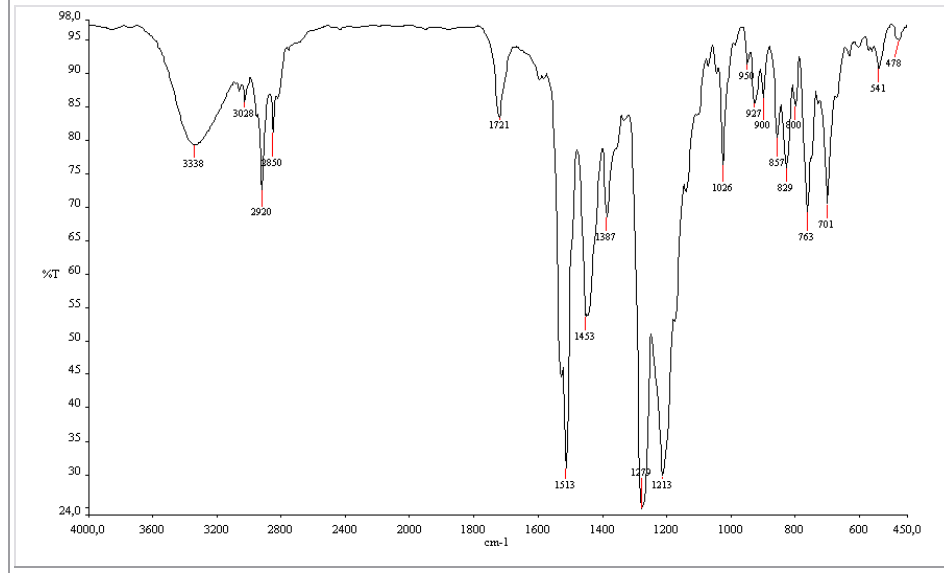
10 bileşiminin elemental analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.9 1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (7) ve 1-(4-hidroksifenil) piperazinin reaksiyonu

1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (7) ile 1-(4-hidroksifenil) piperazinin reaksiyonundan 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(4-hidroksifenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (11) elde edildi.

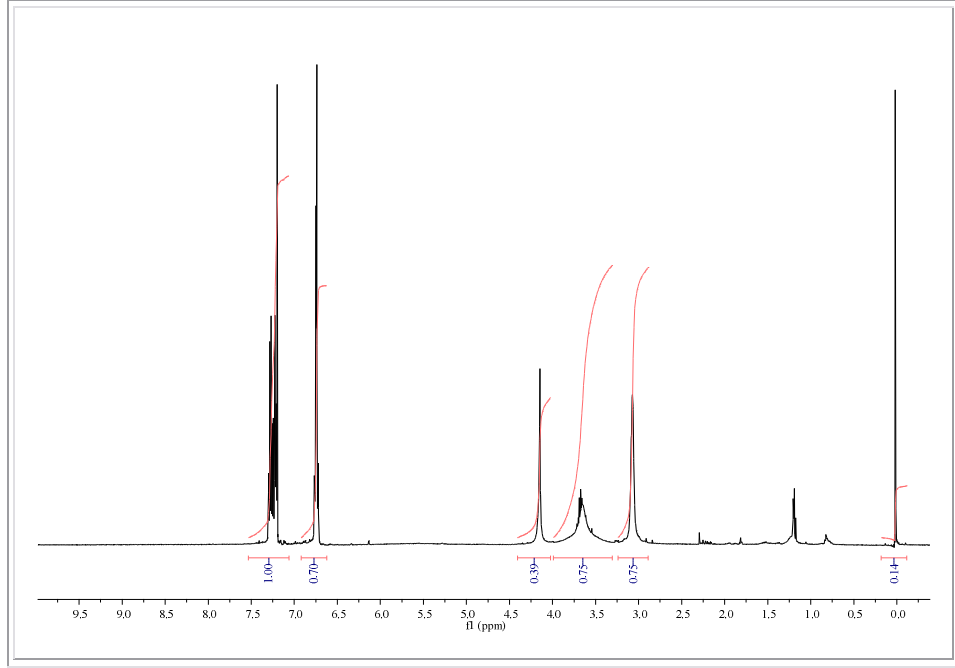


11 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan OH grubuna ait gerilme bandı $\nu = 3338 \text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H gerilmesi $\nu = 3028 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilmesi ise $\nu = 2920, 2850 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. $\nu = 1513 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi ve $\nu = 1387 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı görülmüştür (Şekil 3.49).



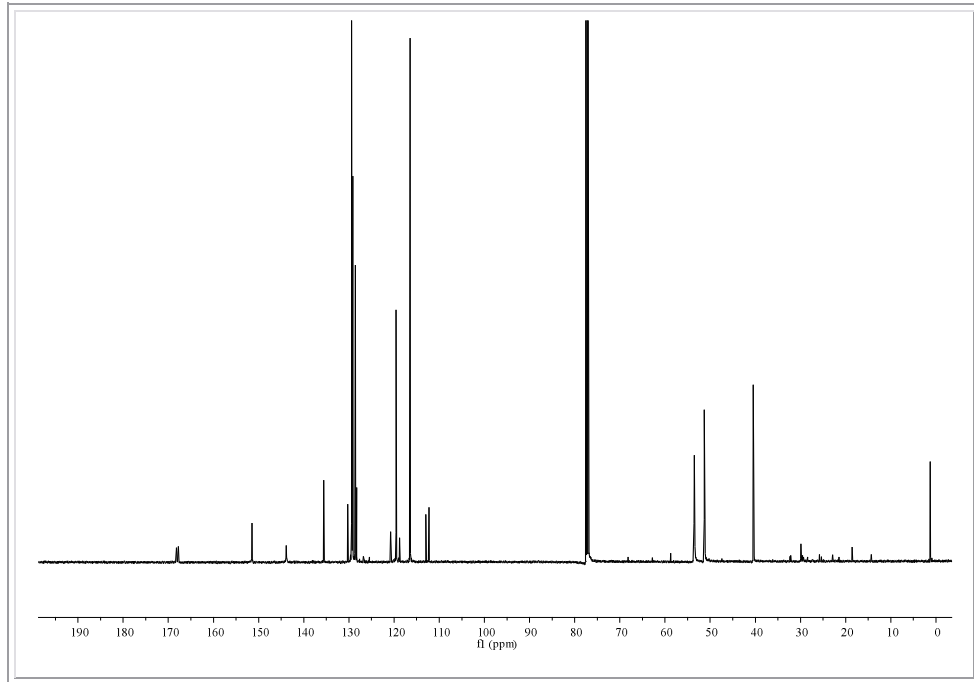
Şekil 3.49 : **11** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

11 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubunun protonları $\delta = 7.30-7.16 \text{ ppm}$ 'de bir multipler, $\delta = 6.76-6.68 \text{ ppm}$ 'de bir multipler sinyali, aromatik halkaya bağlı CH_2 protonları ise $\delta = 4.15 \text{ ppm}$ 'de bir singlet sinyali vermiştir. Piperazin halkasındaki CH_2 protonları ise $\delta = 3.65 \text{ ppm}$ 'de bir broad singlet, $\delta = 3.07 \text{ ppm}$ 'de bir singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.50).



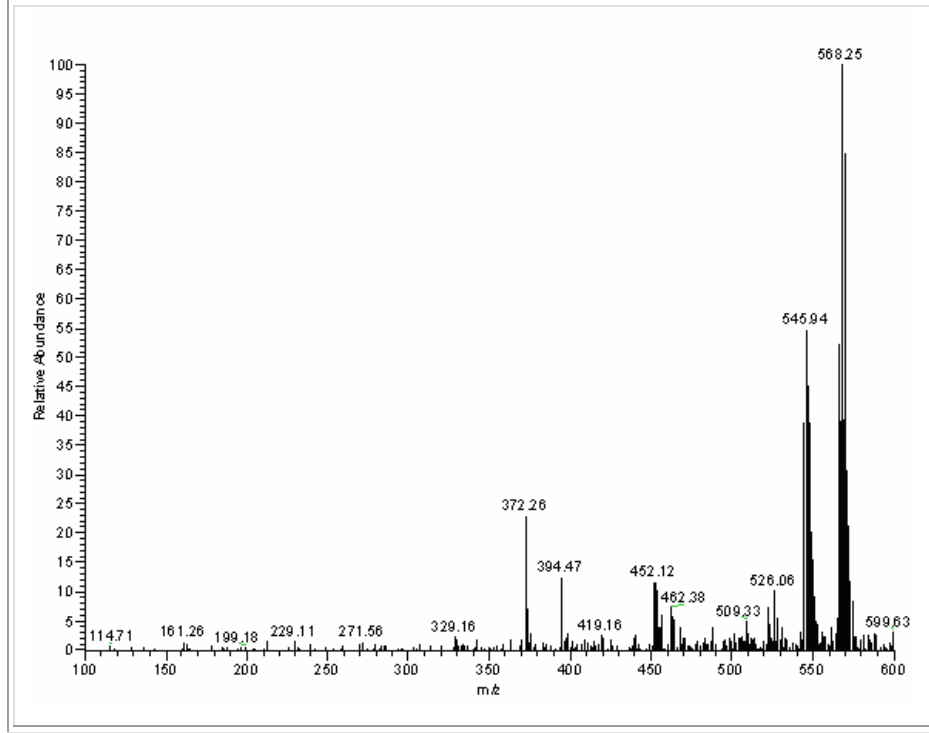
Şekil 3.50 : **11** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

11 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 168.2, 167.8, 151.5, 143.9, 135.6, 130.3, 128.3, 120.8, 118.8, 112.9, 112.3$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonlarının kimyasal kayma değerleri $\delta = 129.4, 129.2, 129.1, 128.6, 119.5, 116.4$ ppm'dir. Fenil grubuna bağlı CH_2 karbonu $\delta = 40.5$ ppm'de sinyal verirken piperazin halkasındaki CH_2 karbonları $\delta = 53.5, 51.3, 51.2$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.51).



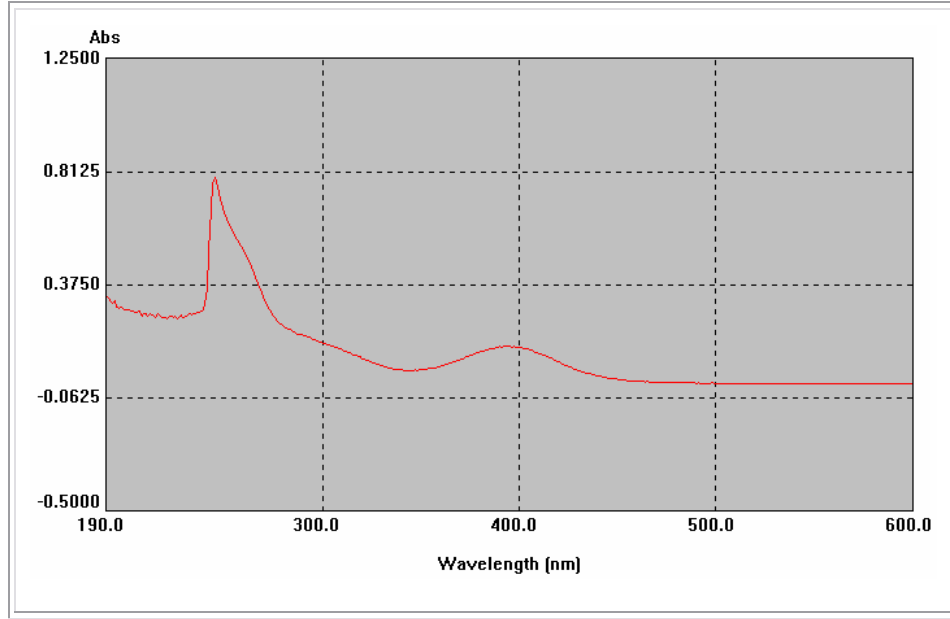
Şekil 3.51 : **11** bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

11 ($C_{21}H_{20}BrCl_2N_3O_3S$, $M_A = 545.28$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 568.25’de gözlenen pik moleküle bir sodyum atomu bağlanmış $[M+Na]^+$ iyon pikidir, m/z : 545.94’de gözlenen pik ise $[M]^+$ molekül iyon pikidir. m/z : 452.12’de $[M-(CH_2+Ph)]^+$ ve 372.26 ‘da $[M-(Br+OH+Ph)]^+$ iyon fragmentleri görülmüştür (Şekil 3.52).



Şekil 3.52 : **11** bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu

11 bileşiğinin UV spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 395 ve 245 nm’de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.53).

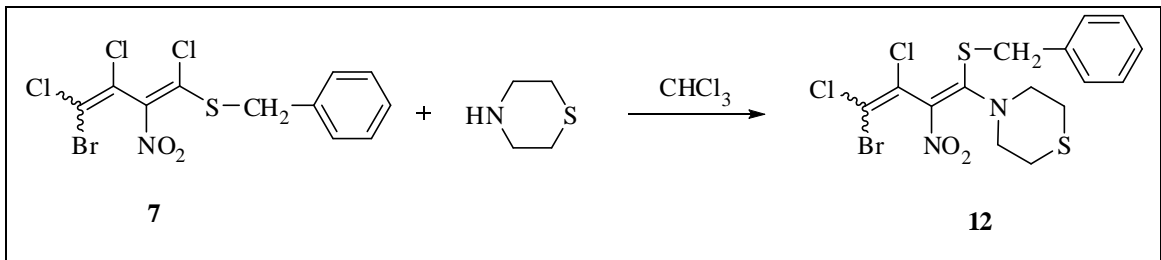


Şekil 3.53: **11** bileşiğinin UV spektrumu

11 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

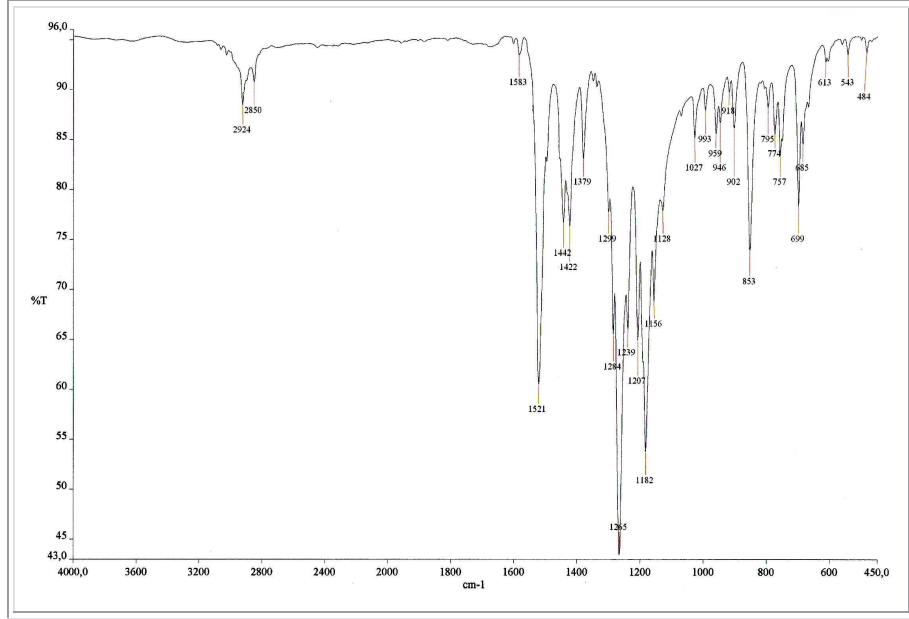
3.1.10 1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**7**) ve tiyomorfolinin reaksiyonu

1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**7**) ile tiyomorfolinin reaksiyonundan 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-tiyomorfolinil-2-nitro-1,3-butadien (**12**) elde edildi.



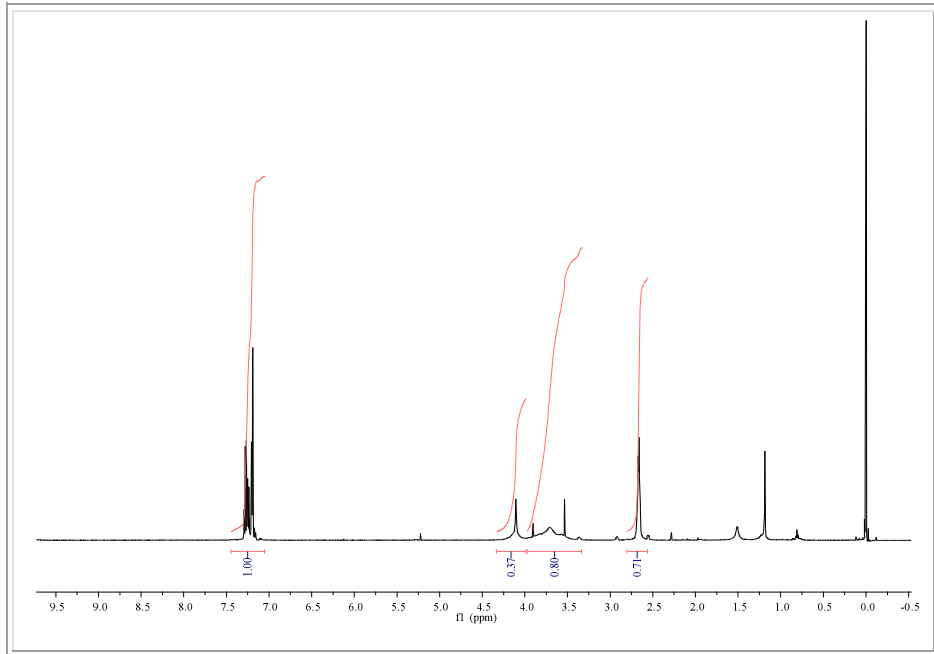
3.10

12 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan alifatik C-H gerilmesi ise $\nu = 2924, 2850 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. $\nu = 1521 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi, $\nu = 1379 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı ve $\nu = 1583 \text{ cm}^{-1}$ konjuge C=C gerilmesi görüldü (Şekil 3.54).



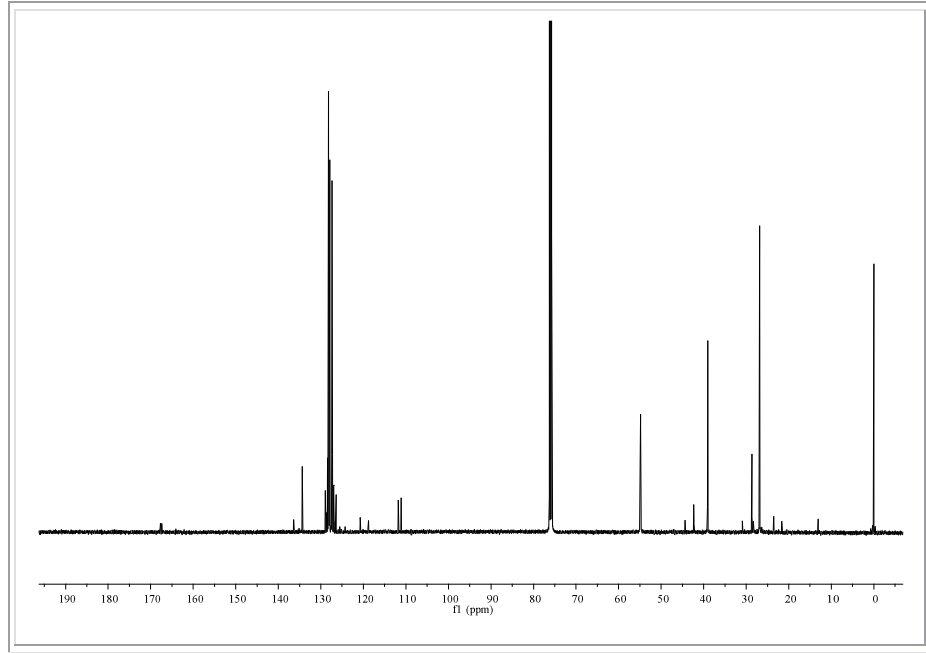
Şekil 3.54 : **12** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

12 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 7.35\text{-}7.15$ ppm'de bir multiplet, aromatik halkaya bağlı CH_2 protonları ise $\delta = 4.11$ ppm'de bir singlet sinyali vermiştir. Tiyomorfolin halkasındaki CH_2 protonları ise $\delta = 4.0\text{-}3.4$ ppm'de bir broad ve $\delta = 2.66$ ppm'de bir singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.55).



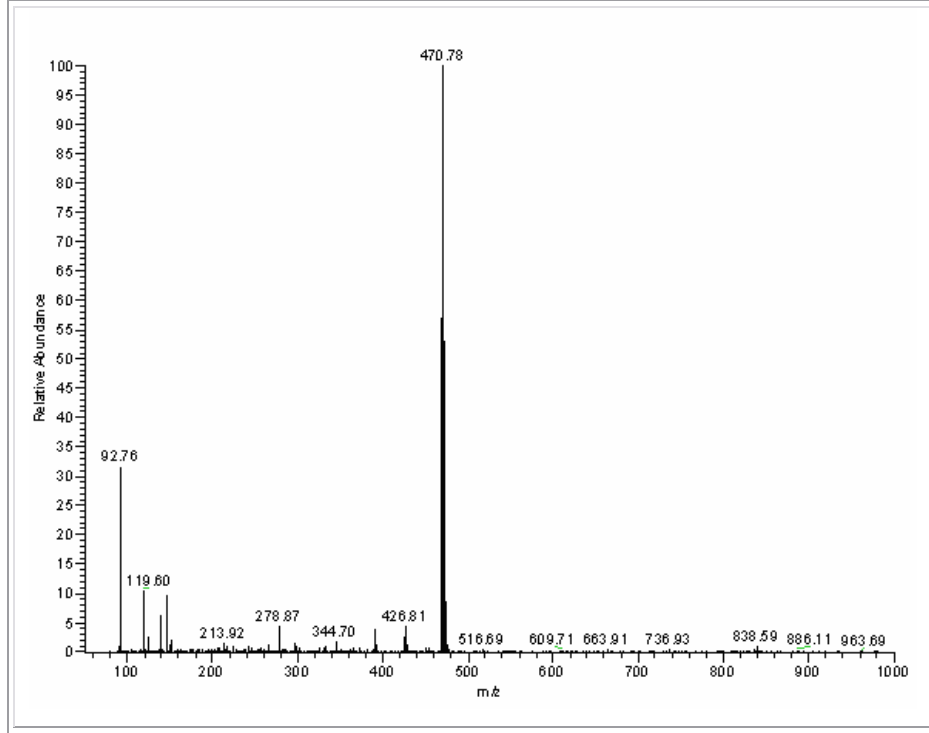
Şekil 3.55 : **12** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

12 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuvarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuvarterner karbonlar $\delta = 167.7, 167.4, 134.4, 134.3, 128.6, 127.5, 120.7, 118.8, 111.8, 111.1$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonları $\delta = 128.2, 127.9, 127.8, 127.3$ ppm'de gözlenmiştir. Fenil grubuna bağlı CH_2 karbonu $\delta = 39.1$ ppm'de sinyal verirken tiyomorfolin halkasındaki CH_2 karbonları $\delta = 54.9, 26.9$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.56).

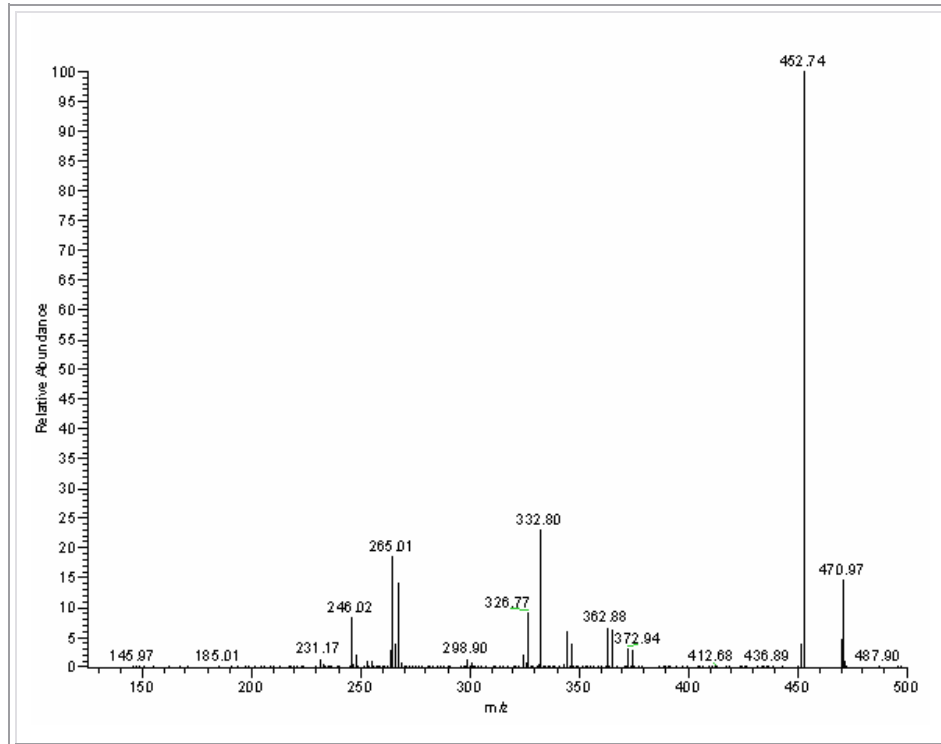


Şekil 3.56 : **12** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

12 ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$, $M_A = 470.23$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda mol piki $m/z: 470.78$ 'de gözlenmiştir (Şekil 3.57). MS2 spektrumunda ise $m/z: 452.74$ 'de $[\text{M}-\text{O}]^+$ iyon piki $m/z: 332.80$ 'de $[\text{M}-(\text{NO}_2+\text{CH}_2+\text{Ph})]^+$ iyon piki görülmüştür (Şekil 3.58).

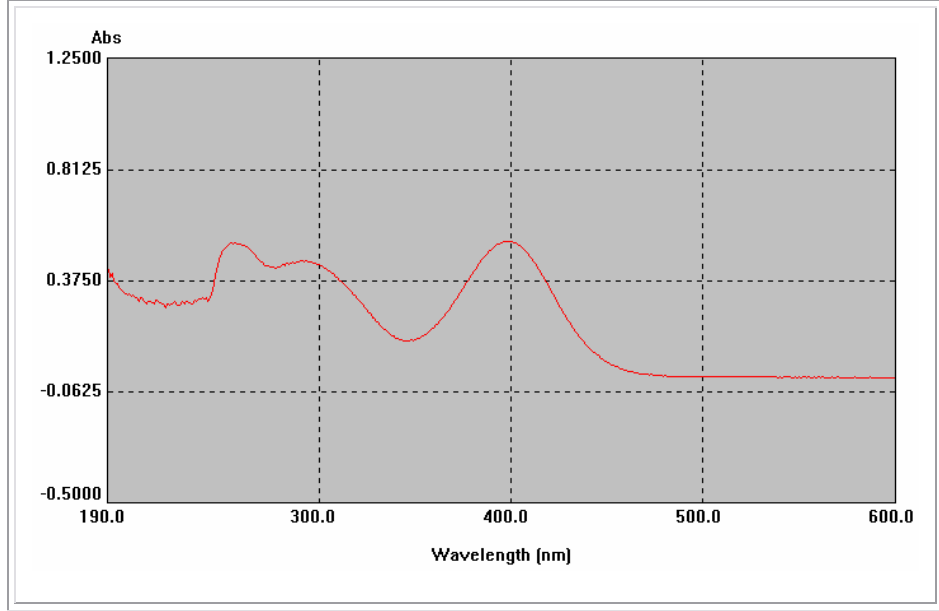


Şekil 3.57 : **12** bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu



Şekil 3.58 : **12** bileşiğinin MS2 spektrumu

12 bileşinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 398, 293 ve 254 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.59).

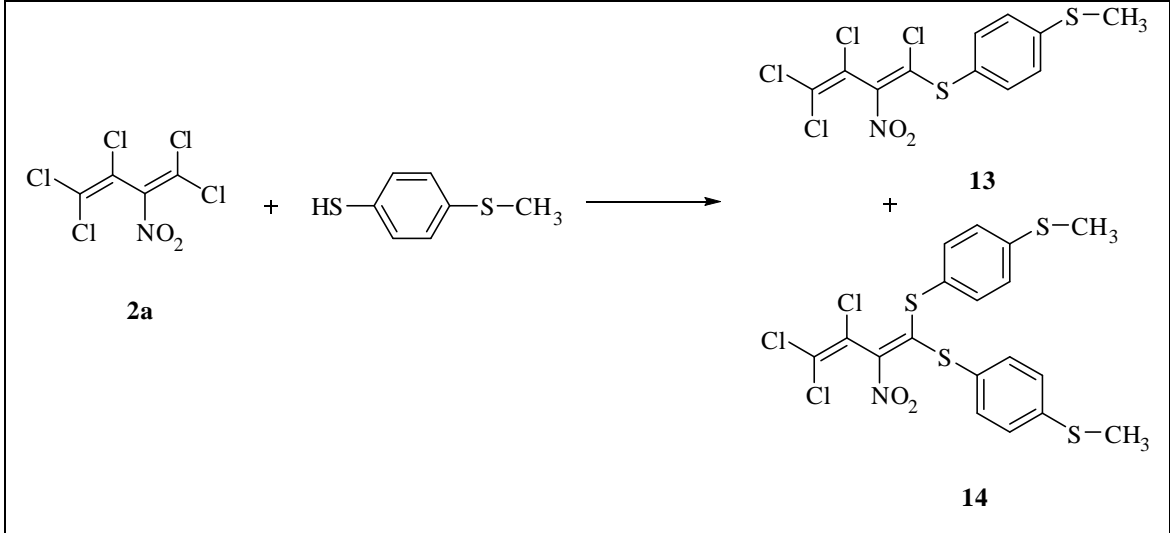


Şekil 3.59 : **12** bileşinin UV spektrumu

12 bileşinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşin yapısını doğrulamaktadır.

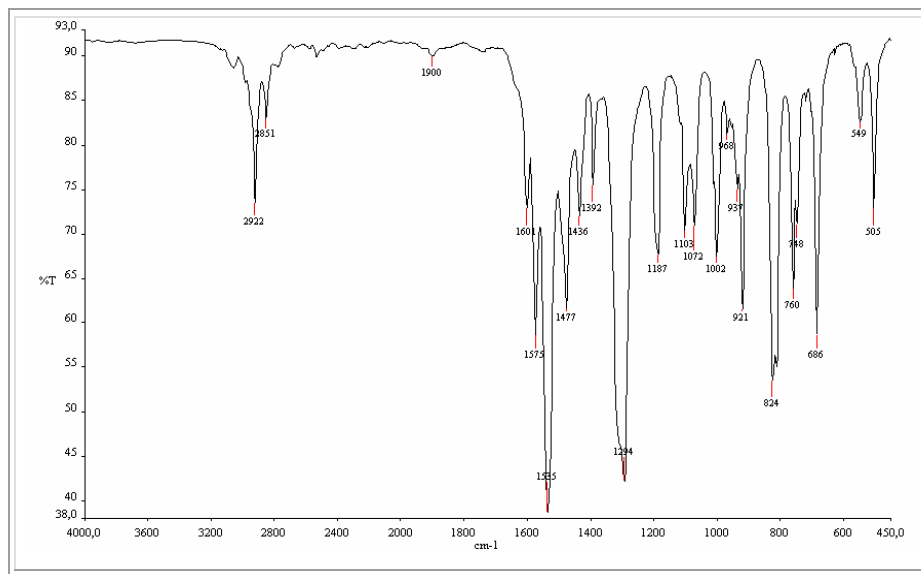
3.1.11 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (2a) ve 4-metiltiyofenil merkaptanın reaksiyonu

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (2a) ile 4-metiltiyofenil merkaptanın reaksiyonundan 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (13) ve 1,1-bis[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (14) elde edildi.



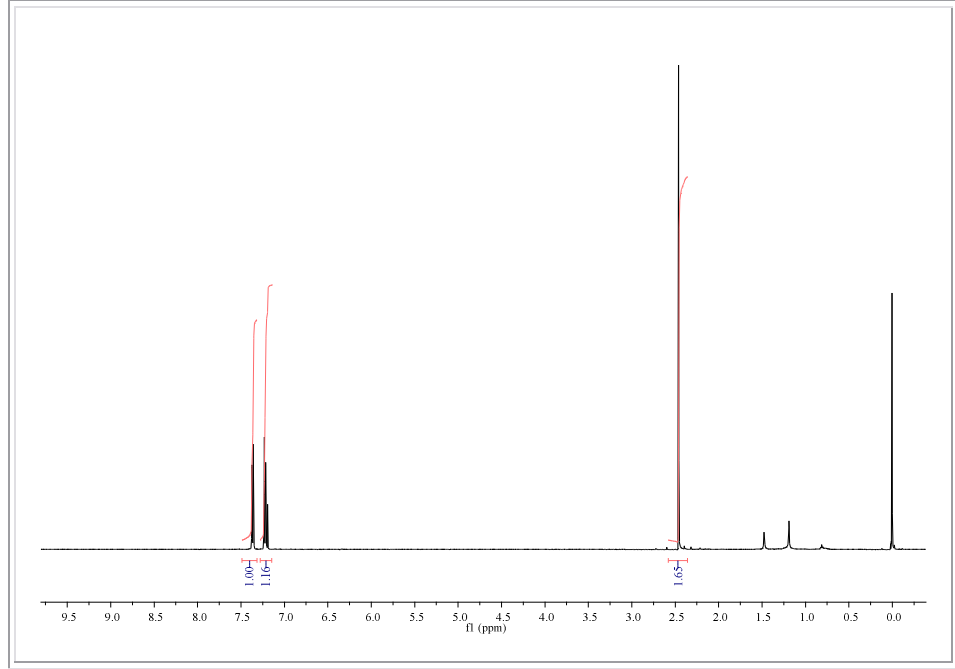
3.11

13 bileşğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu = 1535 \text{ cm}^{-1}$ 'de yapıda bulunan NO₂ asimetrik gerilmesi, $\nu = 1392 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO₂ simetrik gerilme bandı ve $\nu = 1601, 1575 \text{ cm}^{-1}$ 'de konjuge C=C bandı görülmüştür (Şekil 3.60).



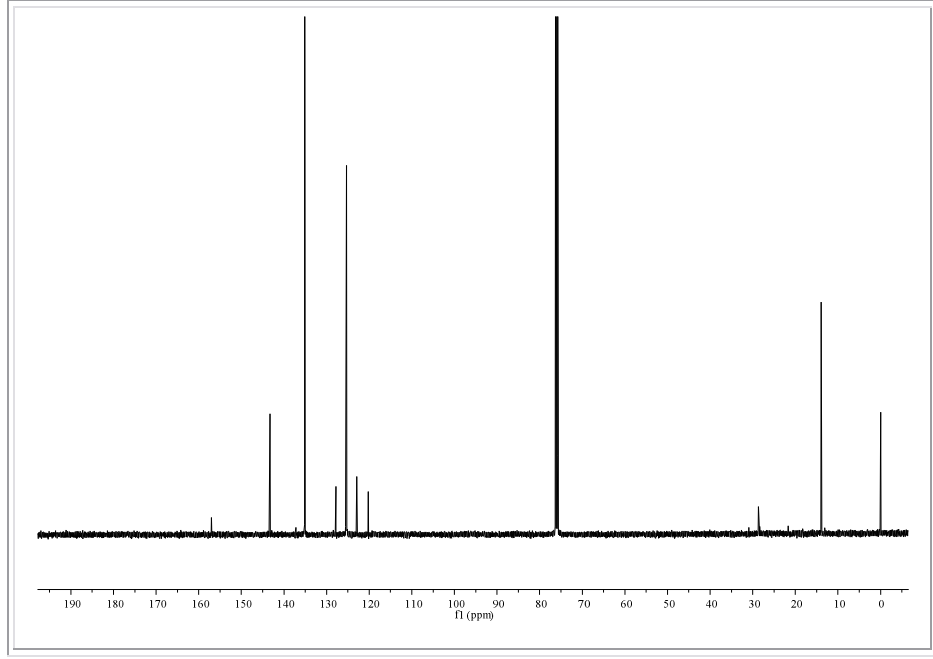
Şekil 3.60 : 13 bileşğinin IR spektrumu (KBr)

13 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 7.36$ ppm'de bir dublet, $\delta = 7.22$ ppm'de bir dublet sinyali, CH_3 protonları ise $\delta = 2.46$ ppm'de bir singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.61).

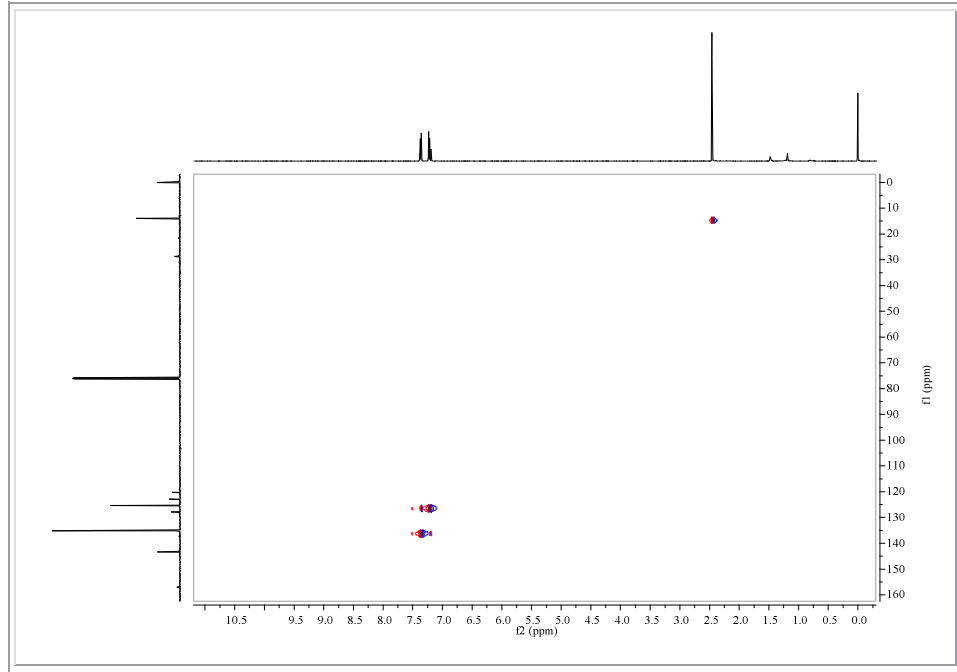


Şekil 3.61 : **13** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

13 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 157.0, 143.3, 127.8, 122.9, 120.3$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonlarının kimyasal kayma değerleri $\delta = 135.1, 125.4$ ppm'dir. Yapıdaki CH_3 karbonu ise $\delta = 13.9$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.62). Yapıya ait HSQC spektrumunda yapıdaki karbonlara direkt bağlı protonlara ait sinyaller görülmektedir (Şekil 3.63).

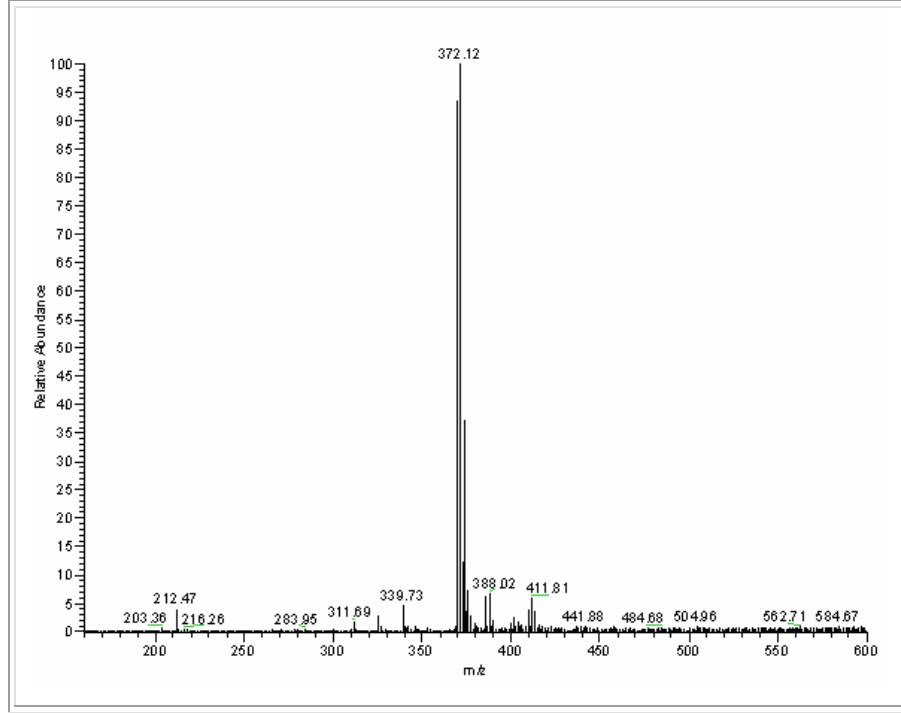


Şekil 3.62 : **13** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



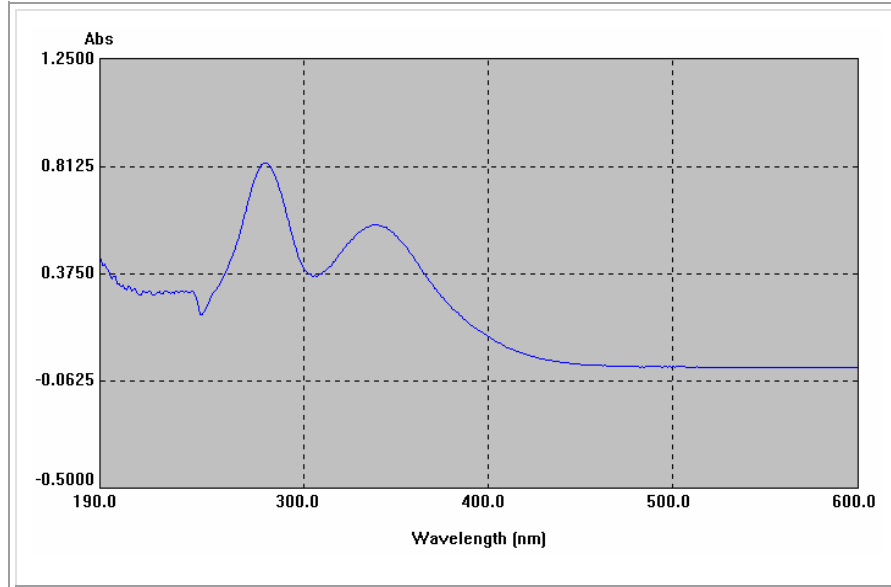
Şekil 3.63 : **13** bileşiğinin HSQC spektrumu

13 ($\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Cl}_4\text{NO}_2\text{S}_2$, $M_A = 391.12$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 372.12'de gözlenen pik $[\text{M}-\text{O}]^-$ iyon pikidir (Şekil 3.64).



Şekil 3.64 : **13** bileşiğinin MS (-ESI) spektrumu

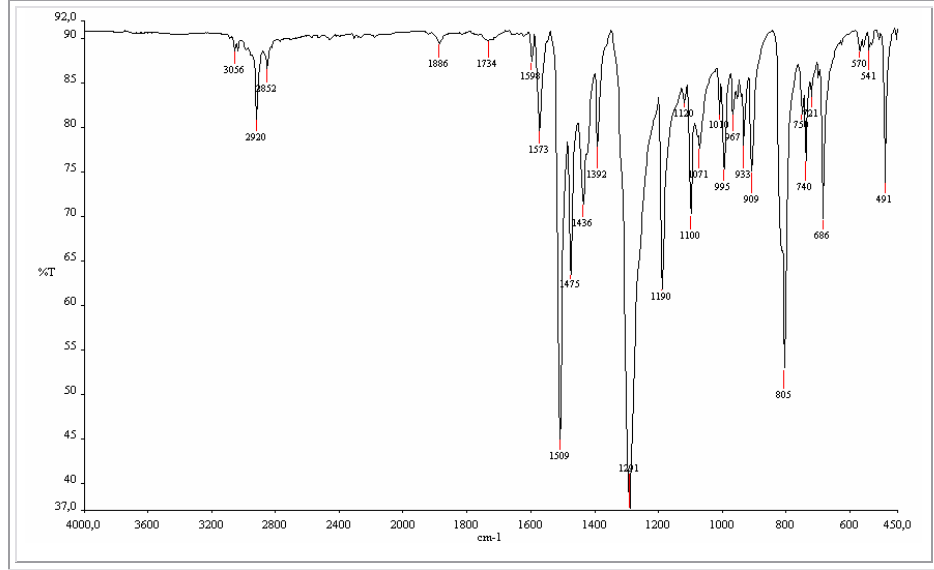
13 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 339 ve 279 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.65).



Şekil 3.65 : **13** bileşiğinin UV spektrumu

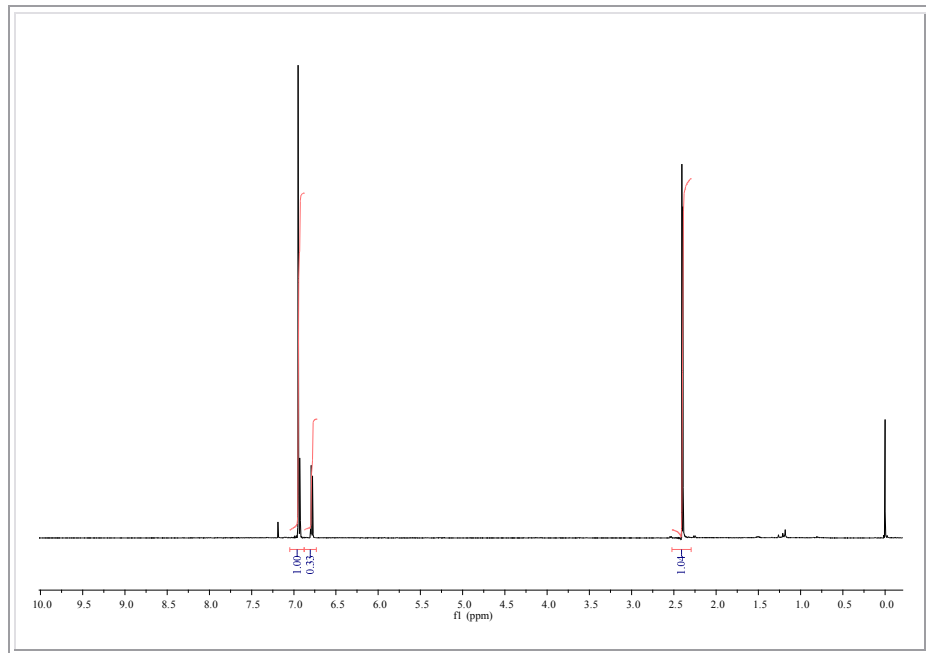
13 bileşiğinin elemental analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

14 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu = 1509 \text{ cm}^{-1}$ 'de yapıda bulunan NO_2 asimetrik gerilmesi, $\nu = 1392 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı ve $\nu = 1573 \text{ cm}^{-1}$ 'de konjuge $\text{C}=\text{C}$ bandı görülmüştür (Şekil 3.66).



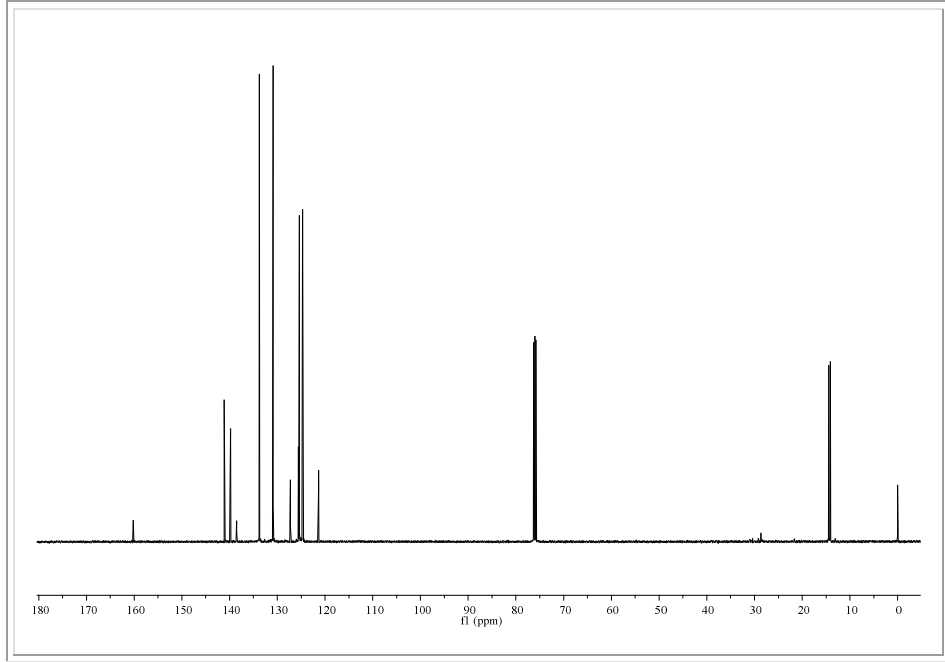
Şekil 3.66 : **14** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

14 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 6.96\text{-}6.92 \text{ ppm}$ 'de bir multiyet, $\delta = 6.81\text{-}6.76 \text{ ppm}$ 'de bir dublet sinyali, CH_3 protonları ise $\delta = 2.41$ ve 2.39 ppm 'de birer singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.67).

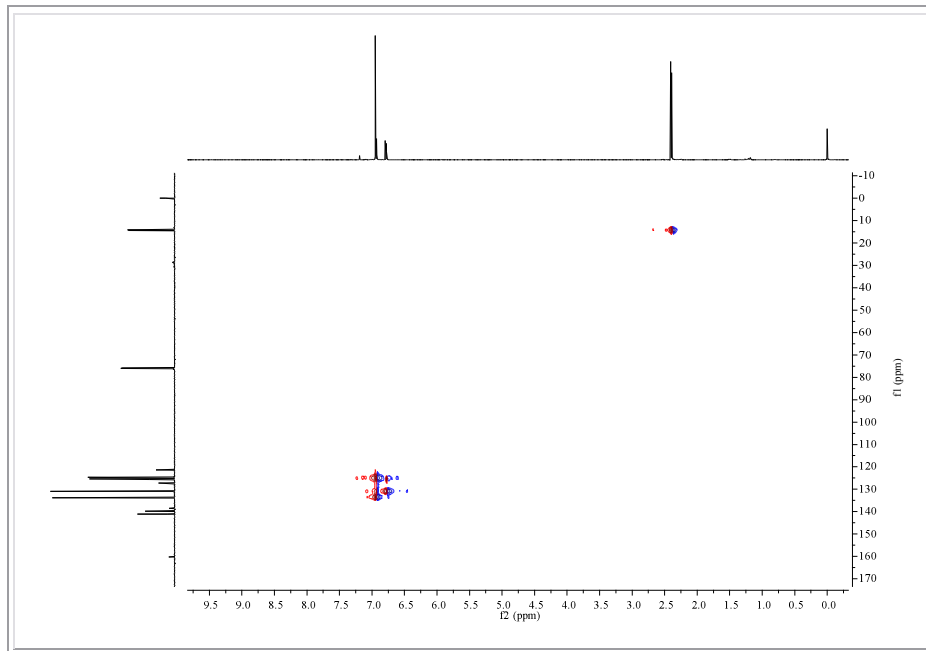


Şekil 3.67 : **14** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

14 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 160.2, 141.1, 139.8, 138.5, 127.3, 121.4$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonlarının kimyasal kayma değerleri $\delta = 133.7, 130.9, 125.4, 124.7$ ppm'dir. Yapıdaki CH_3 karbonları $\delta = 14.4, 14.1$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.68). Yapıya ait HSQC spektrumunda yapıdaki karbonlara direkt bağlı protonlara ait sinyaller görülmektedir (Şekil 3.69).

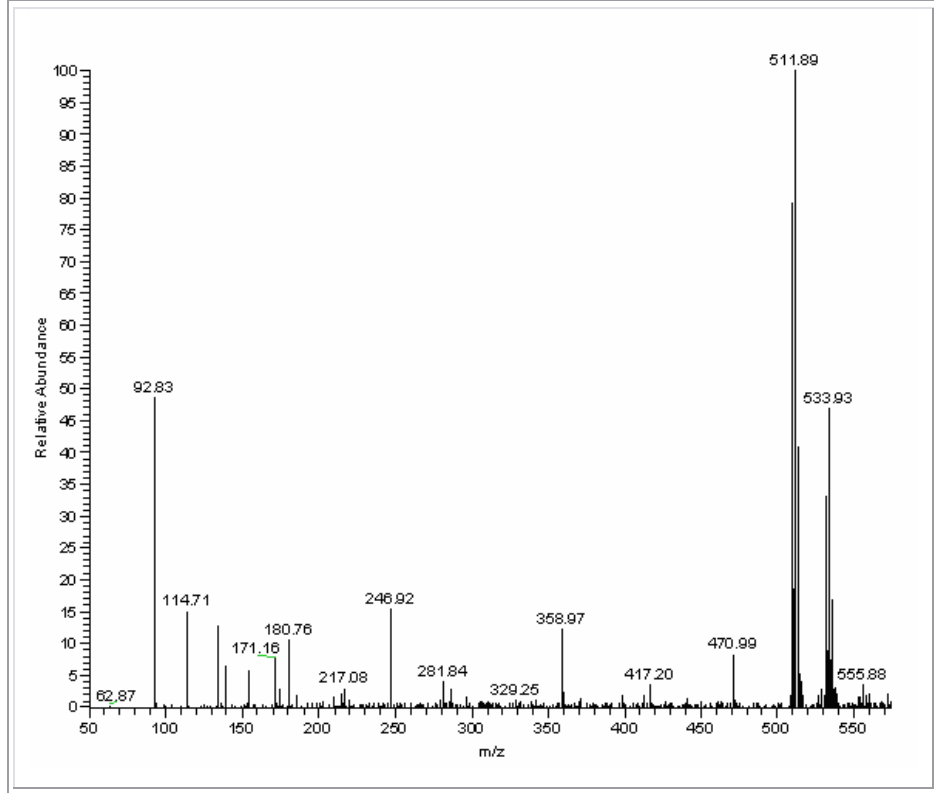


Şekil 3.68 : **14** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



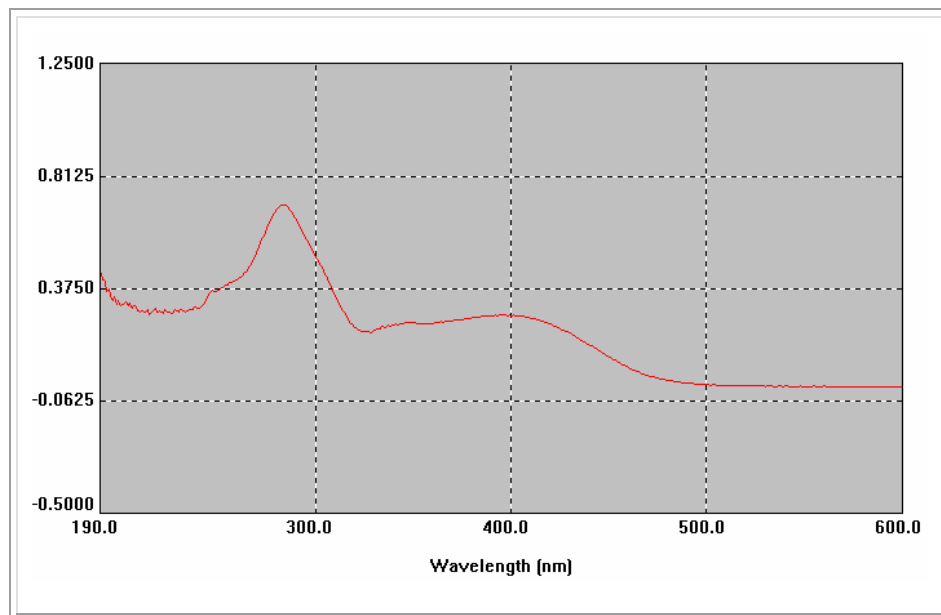
Şekil 3.69 : **14** bileşiğinin HSQC Spektrumu

14 ($C_{18}H_{14}Cl_3NO_2S_4$, $M_A = 510.93$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 511.89'de moleküler iyon piki, m/z : 533.93'de ise $[M+Na]^+$ iyon piki gözlenmiştir (Şekil 3.70).



Şekil 3.70 : **14** bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu

14 bileşiğinin UV spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 397 ve 283 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.71).

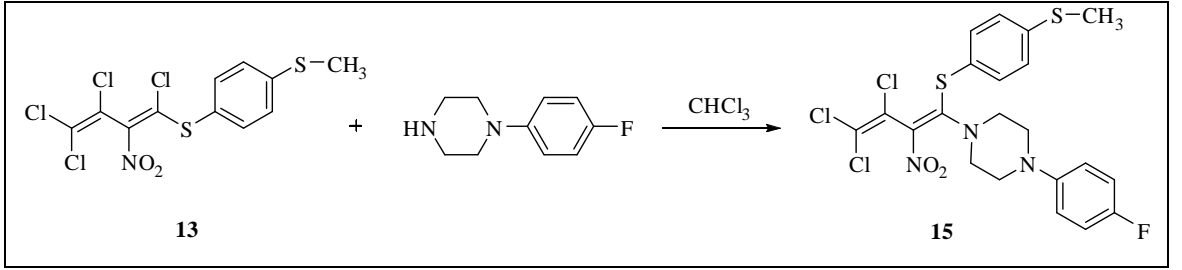


Şekil 3.71 : **14** bileşiğinin UV spektrumu

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

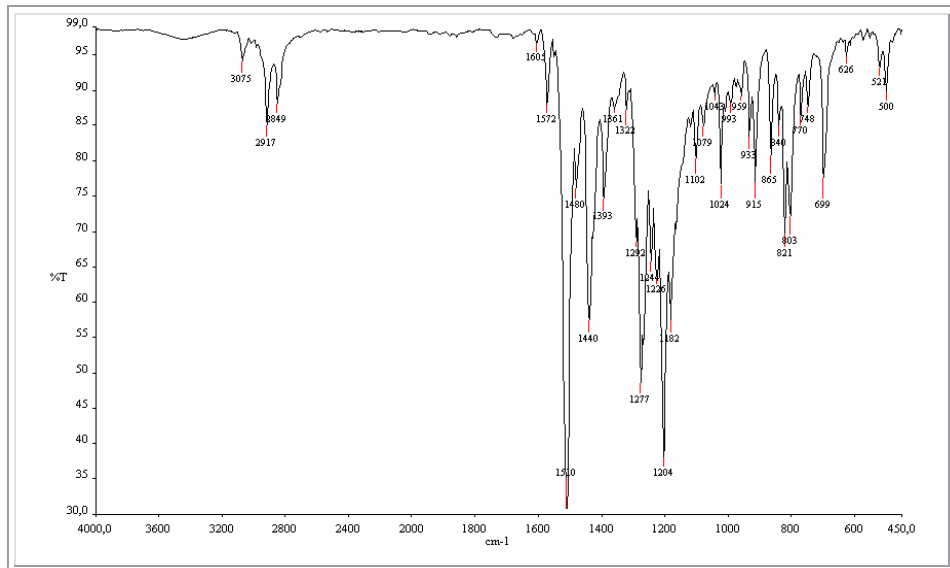
3.1.12 1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) ve 1-(4-florofenil) piperazinin reaksiyonu

1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) ile 1-(4-florofenil) piperazinin reaksiyonundan 1-[(4-florofenil) piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**15**) elde edildi.



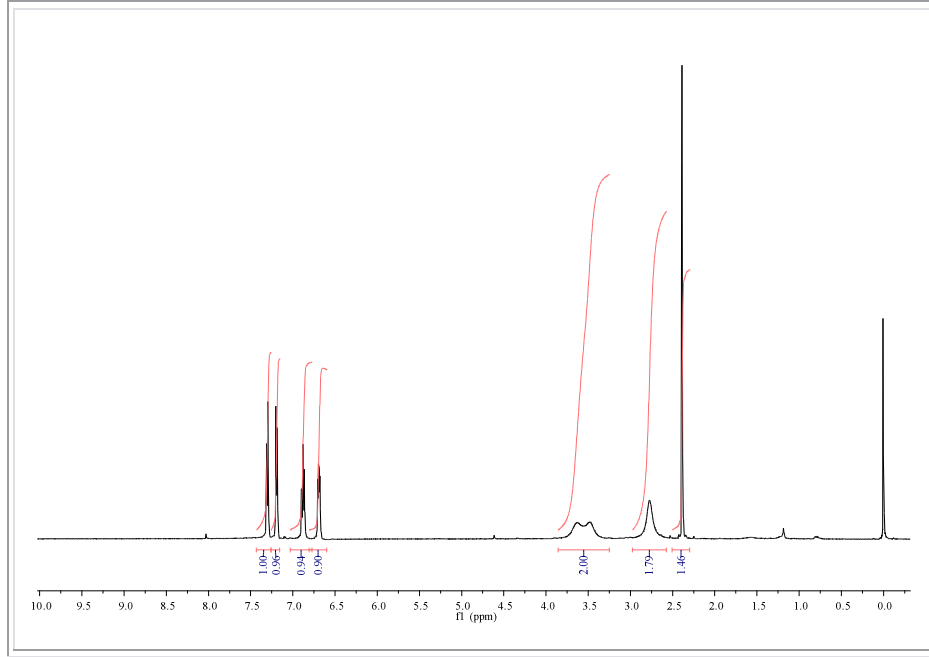
3.12

15 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H gerilmesi $\nu = 3075 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilmesi ise $\nu = 2917, 2849 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. $\nu = 1510 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi, $\nu = 1393 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilmesi ve $\nu = 1572, 1605 \text{ cm}^{-1}$ 'de konjuge C=C bandı görülmüştür (Şekil 3.72).



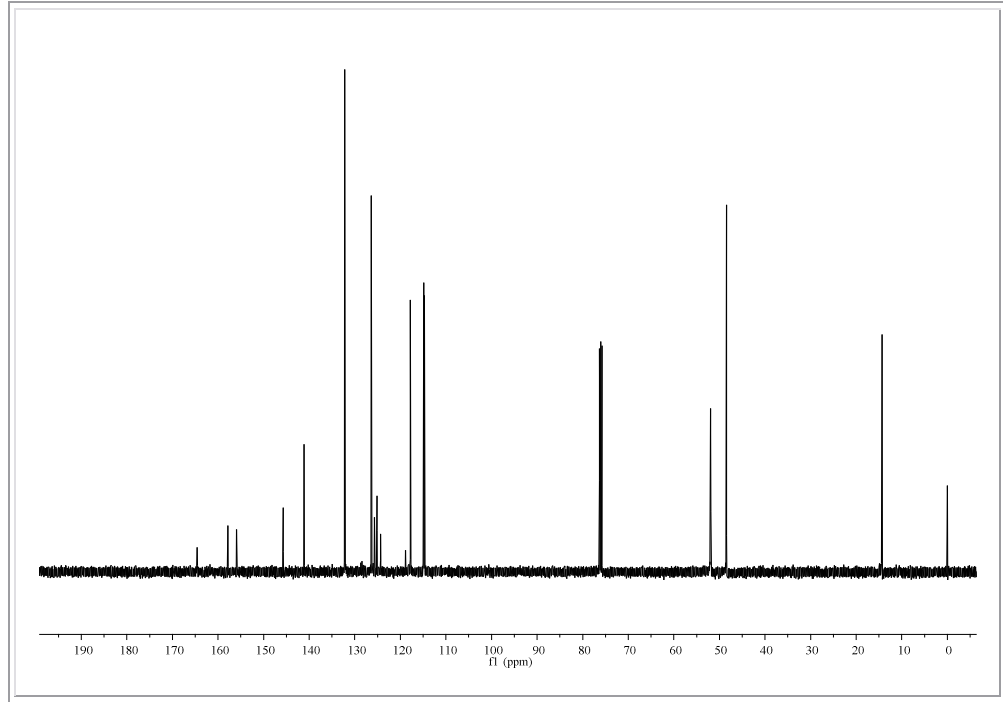
Şekil 3.72 : **15** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

15 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubunun protonları $\delta = 7.30$ ppm'de bir dublet, $\delta = 7.20$ ppm'de bir dublet sinyali, $\delta = 6.90-6.85$ ppm'de bir mutiplet, $\delta = 6.72-6.68$ ppm'de bir mutiplet sinyali, piperazin halkasındaki CH_2 protonları $\delta = 3.8-3.3$ ppm'de bir broad singlet, $\delta = 2.9-2.6$ ppm'de bir broad singlet sinyali verirken, CH_3 protonları ise $\delta = 2.39$ ppm'de bir singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.73).

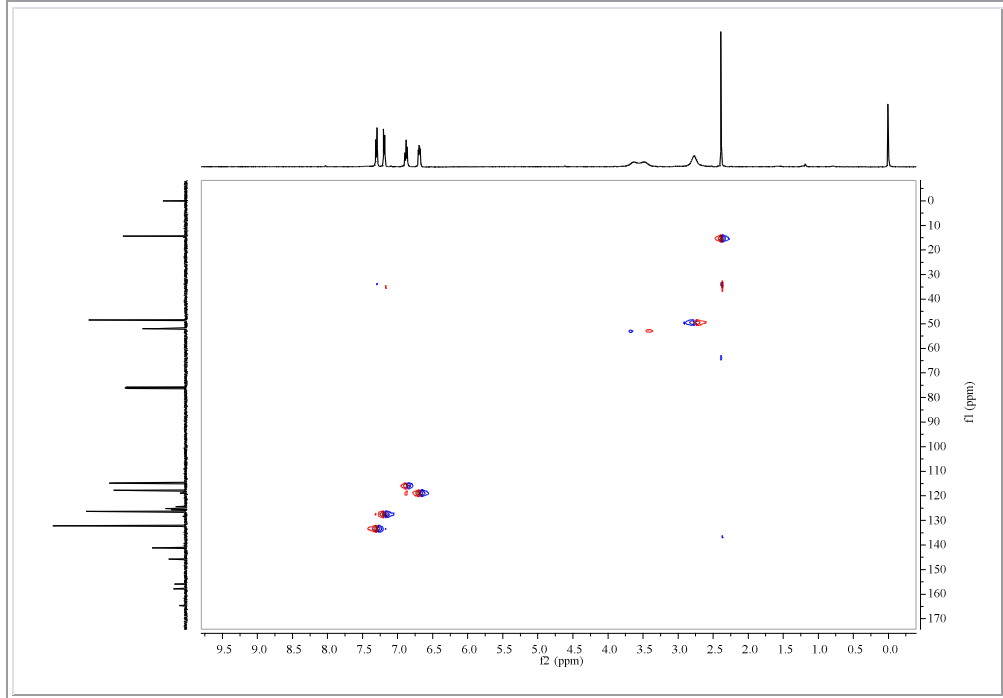


Şekil 3.73 : **15** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

15 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 164.6, 157.8, 155.9, 145.7, 141.1, 125.7, 125.2, 124.4$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonları $\delta = 132.2, 126.4, 117.8, 117.7, 114.9, 114.7$ ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki CH_2 karbonları $\delta = 51.9, 48.5$ ppm'de, CH_3 karbonu ise $\delta = 14.3$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.74). Yapıya ait HSQC spektrumunda yapıdaki direkt bağlı karbon ve protonlara ait sinyaller görülmektedir (Şekil 3.75).

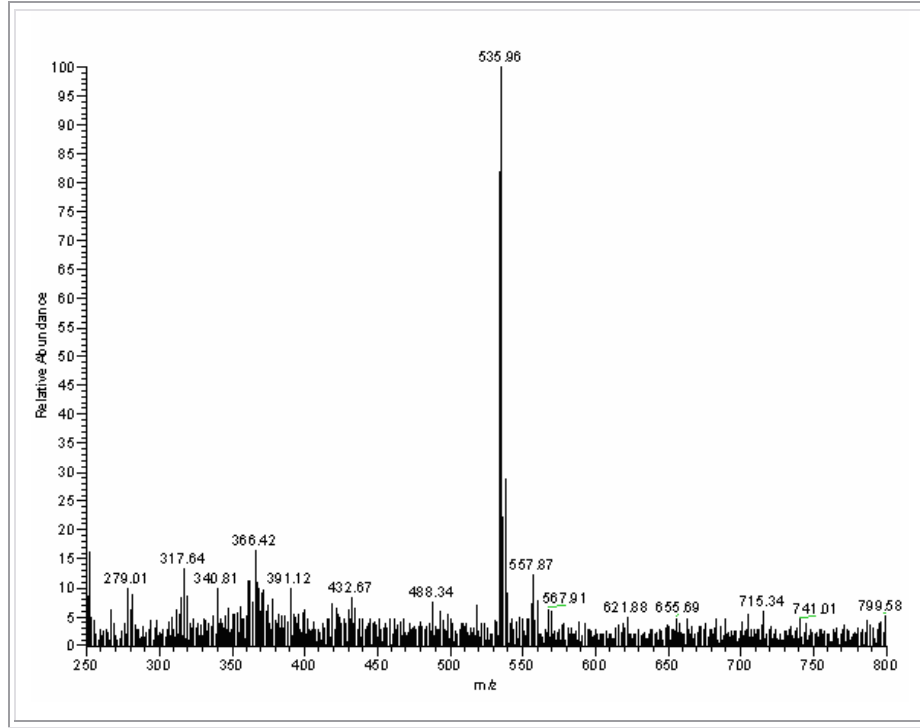


Şekil 3.74 : **15** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



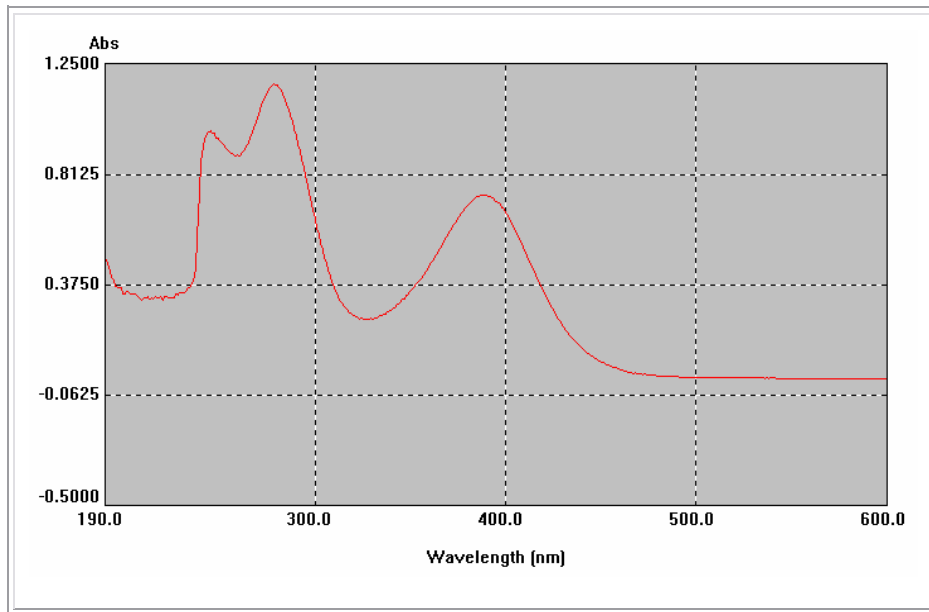
Şekil 3.75 : **15** bileşiğinin HSQC spektrumu

15 ($C_{21}H_{19}Cl_3FN_3O_2S_2$, $M_A= 534.88$ g/mol) bileşiğinin moleküler iyon piki MS spektrumunda m/z : 535.96'da gözlenmiştir (Şekil 3.76).



Şekil 3.76 : **15** bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu

15 bileşiğinin UV spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 398, 278 ve 245 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.77).

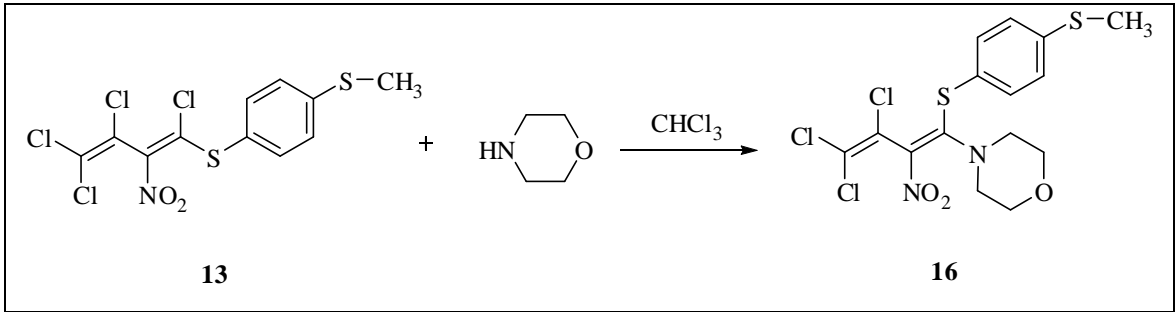


Şekil 3.77 : **15** bileşiğinin UV spektrumu

15 bileşiminin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

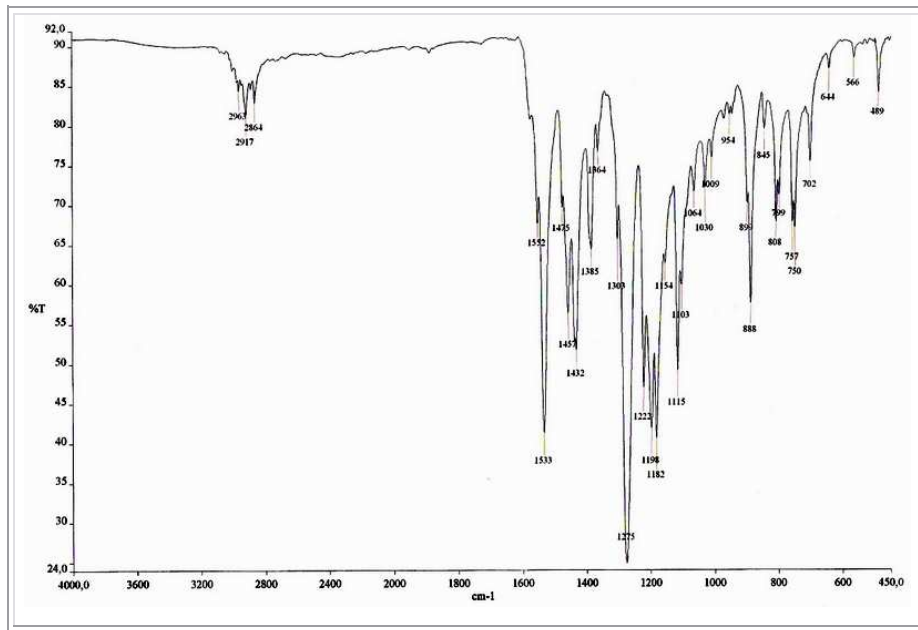
3.1.13 1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) ve morfolinin reaksiyonu

1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) ile morfolinin reaksiyonundan 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1-morfolinil-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**16**) elde edildi.



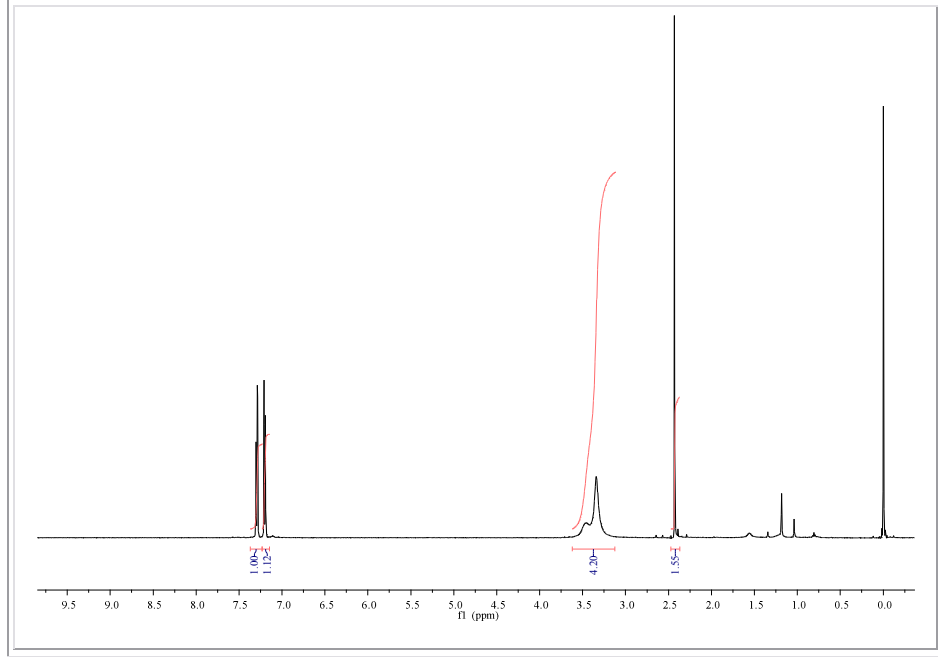
3.13

16 bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; $\nu = 1533 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi, $\nu = 1385 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı ve $\nu = 1552 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise $\text{C}=\text{C}$ konjuge bandı görülmüştür (Şekil 3.78).



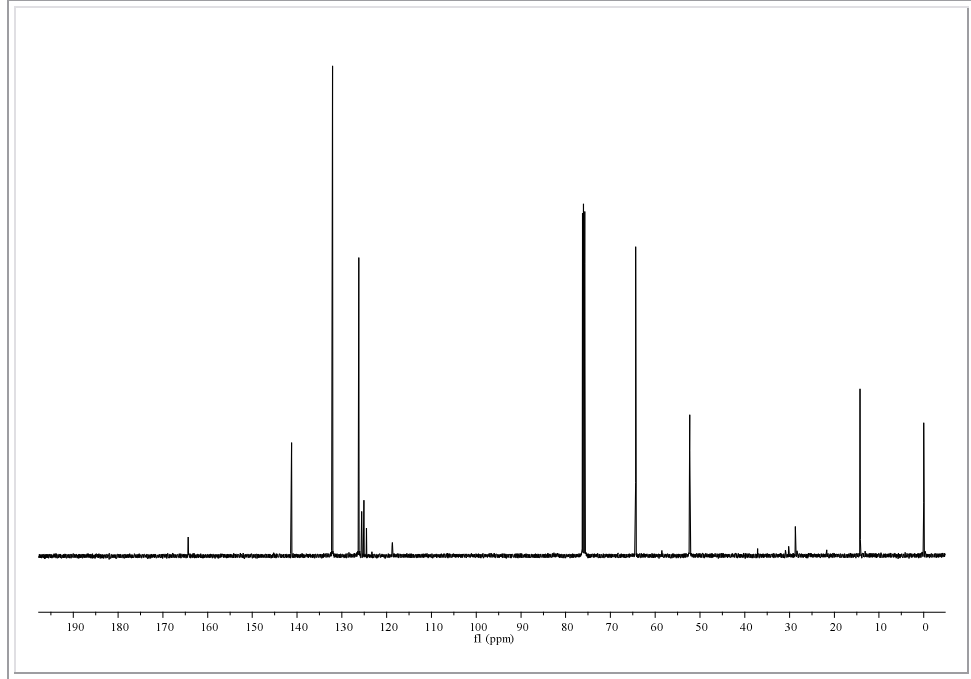
Şekil 3.78 : **16** bileşiminin IR spektrumu (KBr)

16 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 7.30$ ppm'de bir dublet, $\delta = 7.20$ ppm'de bir dublet sinyali, yapıdaki CH_2 protonları $\delta = 3.62$ - 3.18 ppm'de bir broad sinyali verirken, CH_3 protonları ise $\delta = 2.41$ ppm'de bir singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.79).

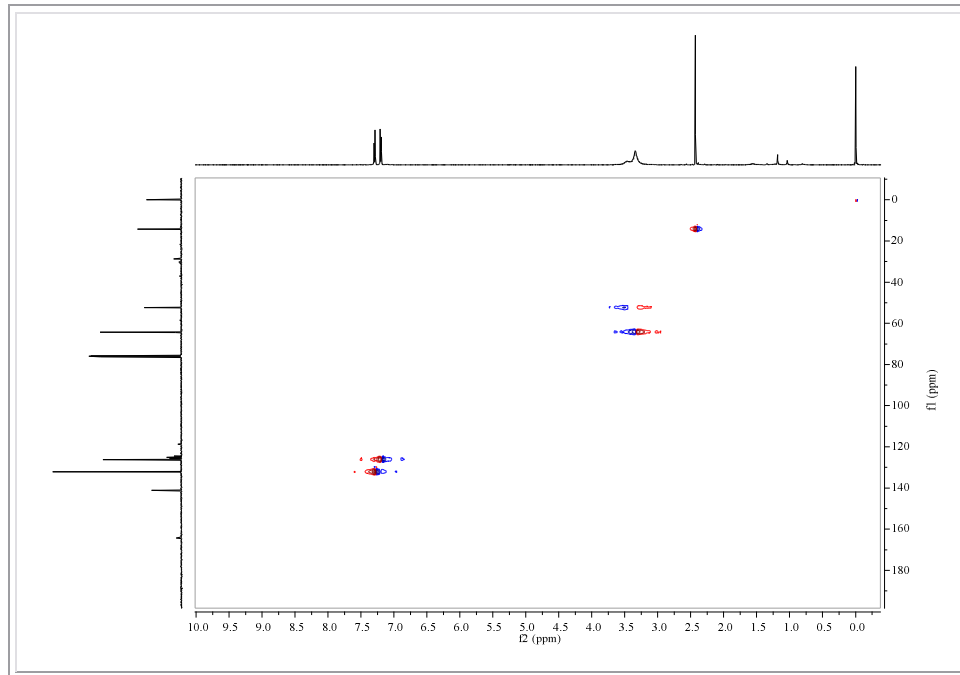


Şekil 3.79 : **16** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

16 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuvarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuvarterner karbonlar $\delta = 164.3, 141.2, 125.6, 125.1, 124.5, 118.8$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonları $\delta = 132.1, 126.3$ ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki CH_2 karbonları $\delta = 64.4, 52.3$ ppm'de, CH_3 karbonu ise $\delta = 14.2$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.80). Yapıya ait HSQC spektrumunda yapıdaki direkt bağlı proton ve karbonlara ait sinyaller görülmektedir (Şekil 3.81).

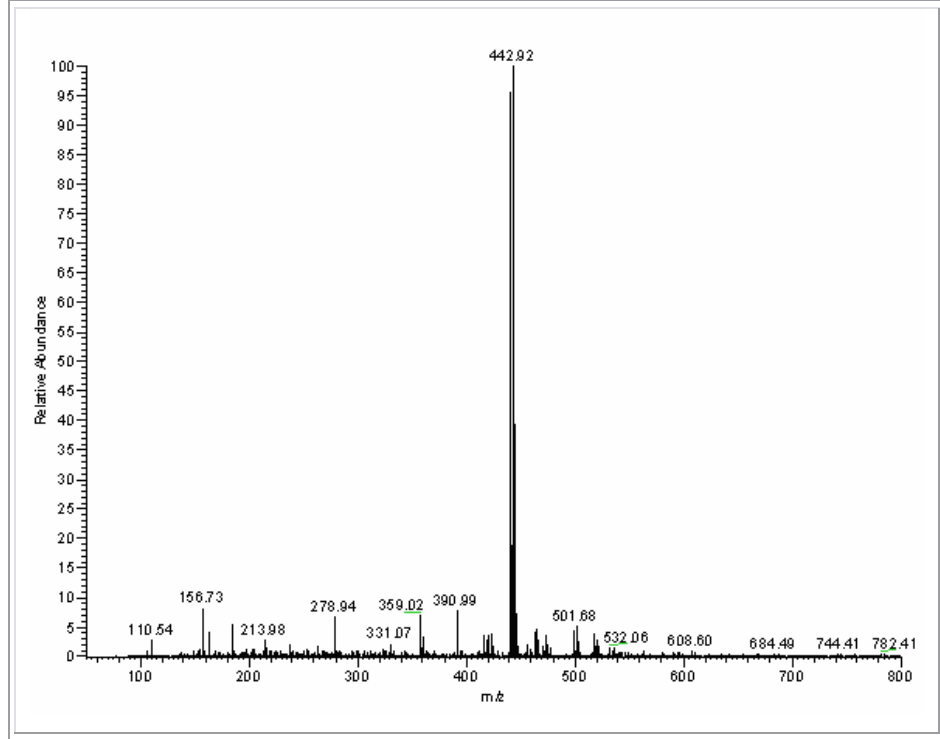


Şekil 3.80 : **16** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

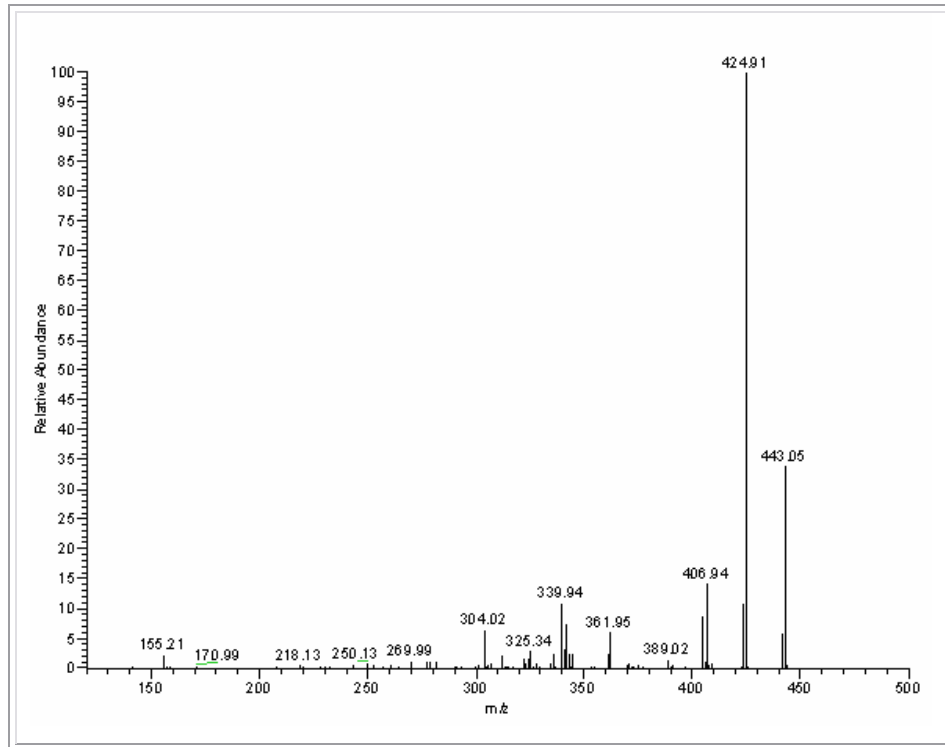


Şekil 3.81 : **16** bileşiğinin HSQC spektrumu

16 ($C_{15}H_{15}Cl_3N_2O_3S_2$, $M_A = 441.78$ g/mol) bileşiğinin moleküler iyon piki MS spektrumunda m/z : 442.92’de gözlenmiştir (Şekil 3.82). MS2 spektrumunda ise m/z : 424.91’de $[M-O]^+$ iyon piki, m/z : 406.94’de $[M-Cl]^+$ iyon piki gözlenmiştir (Şekil 3.83).

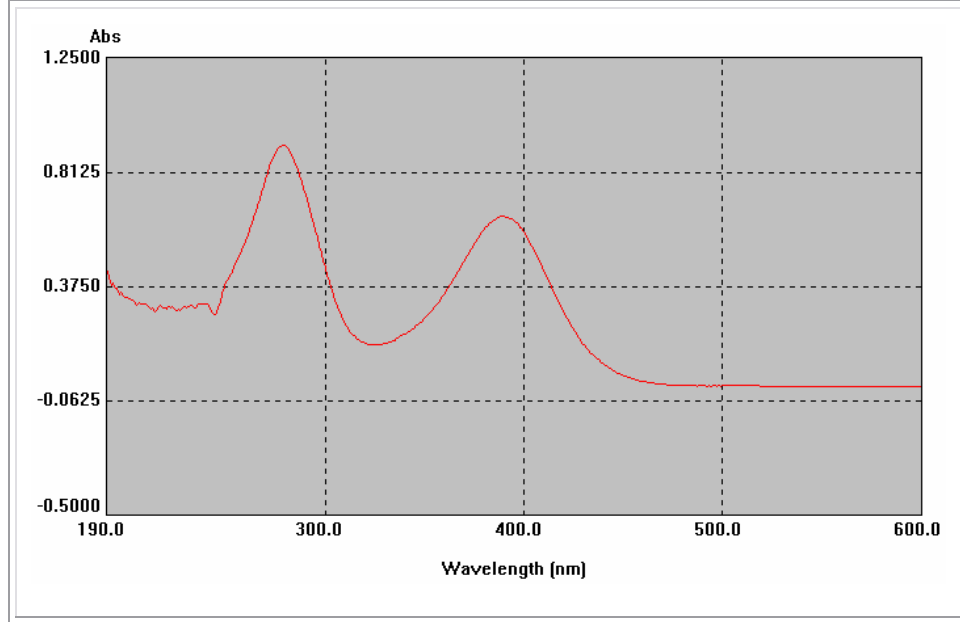


Şekil 3.82 : **16** bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu



Şekil 3.83 : **16** bileşiğinin MS2 spektrumu

16 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 390 ve 279 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.84).

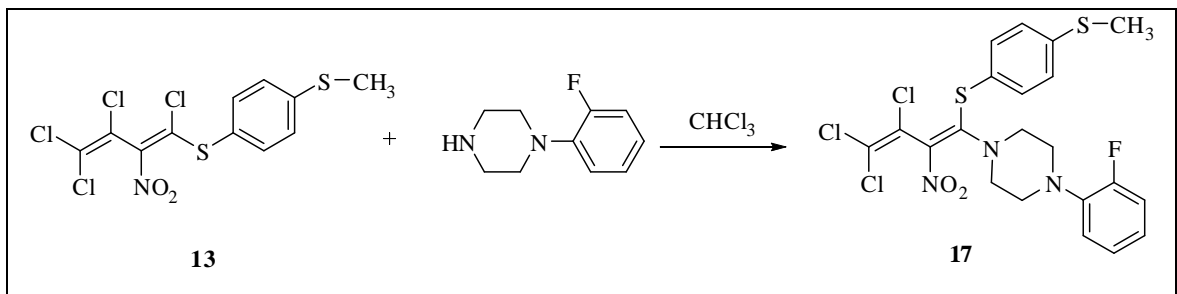


Şekil 3.84 : **16** bileşiğinin UV spektrumu

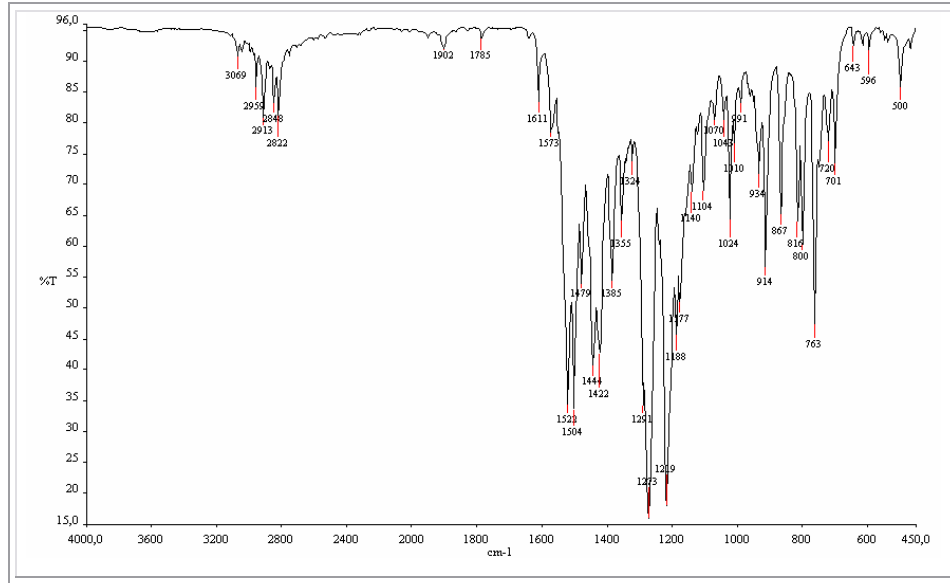
16 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.14 1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) ve 1-(2-florofenil) piperazinin reaksiyonu

1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) ile 1-(2-florofenil) piperazinin reaksiyonundan 1-[(2-florofenil) piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**17**) elde edildi.

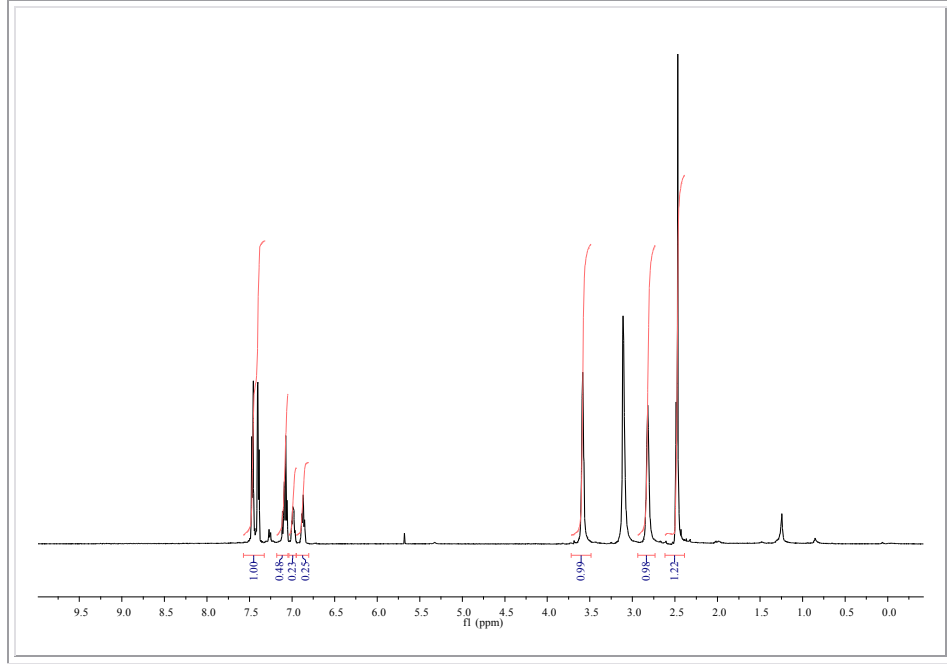


17 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H gerilmesi $\nu = 3069, 3050 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilmesi ise $\nu = 2959, 2913, 2848, 2822 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken, $\nu = 1522, 1504 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi, $\nu = 1355 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı ve $\nu = 1611, 1573 \text{ cm}^{-1}$ 'de konjuge C=C bandı görülmüştür (Şekil 3.85).



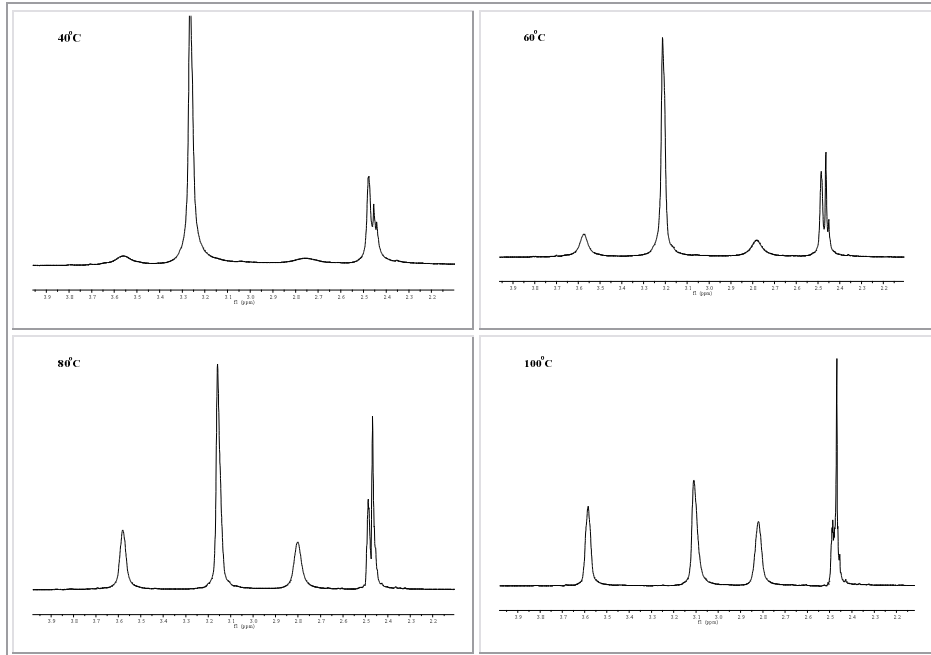
Şekil 3.85 : **17** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

17 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 100°C) spektrumunda yapıda bulunan aromatik grubun protonları $\delta = 7.48 \text{ ppm}$ 'de bir dublet, $\delta = 7.40 \text{ ppm}$ 'de bir dublet, $\delta = 7.16\text{-}7.04 \text{ ppm}$ 'de bir multipler, $\delta = 7.03\text{-}6.95 \text{ ppm}$ 'de bir multipler ve $\delta = 6.91\text{-}6.83 \text{ ppm}$ 'de bir triplet sinyali verirken piperazin halkasındaki CH_2 protonları ise $\delta = 3.58 \text{ ppm}$ 'de bir singlet ve $\delta = 2.82 \text{ ppm}$ 'de bir singlet sinyali vermiştir. CH_3 protonları ise $\delta = 2.47 \text{ ppm}$ 'de bir singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.86).



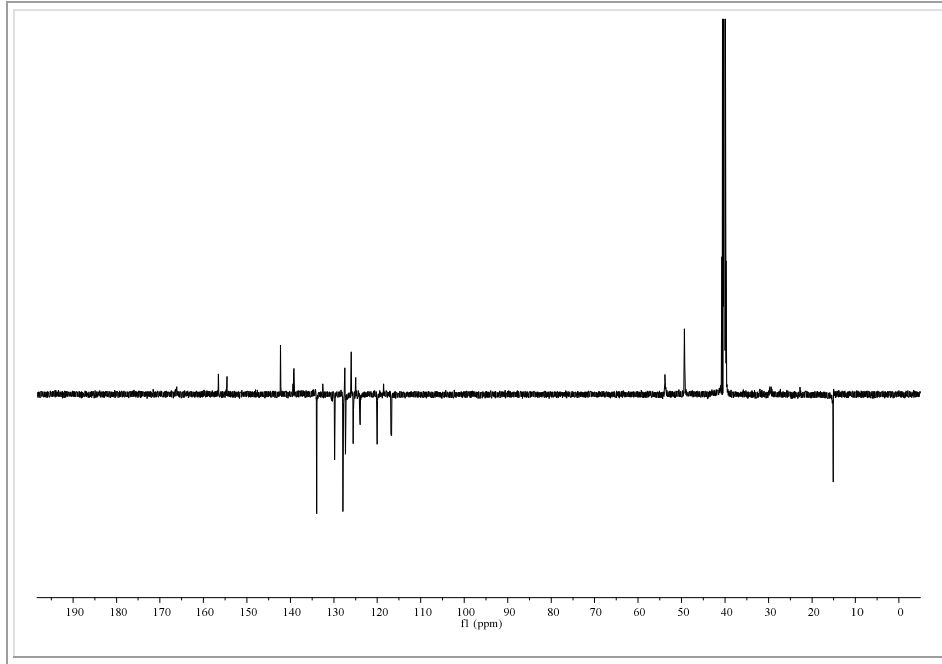
Şekil 3.86 : **17** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (DMSO,100°C)

17 bileşiğinin DMSO içindeki çözeltisinin farklı sıcaklıklarda (40, 60, 80, 100 °C) çekilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında piperazin halkasındaki CH_2 protonlarına ait piklerin sıcaklık artışıyla broad sinyalden singlete değiştiği aşağıda görülmektedir (Şekil 3.87).



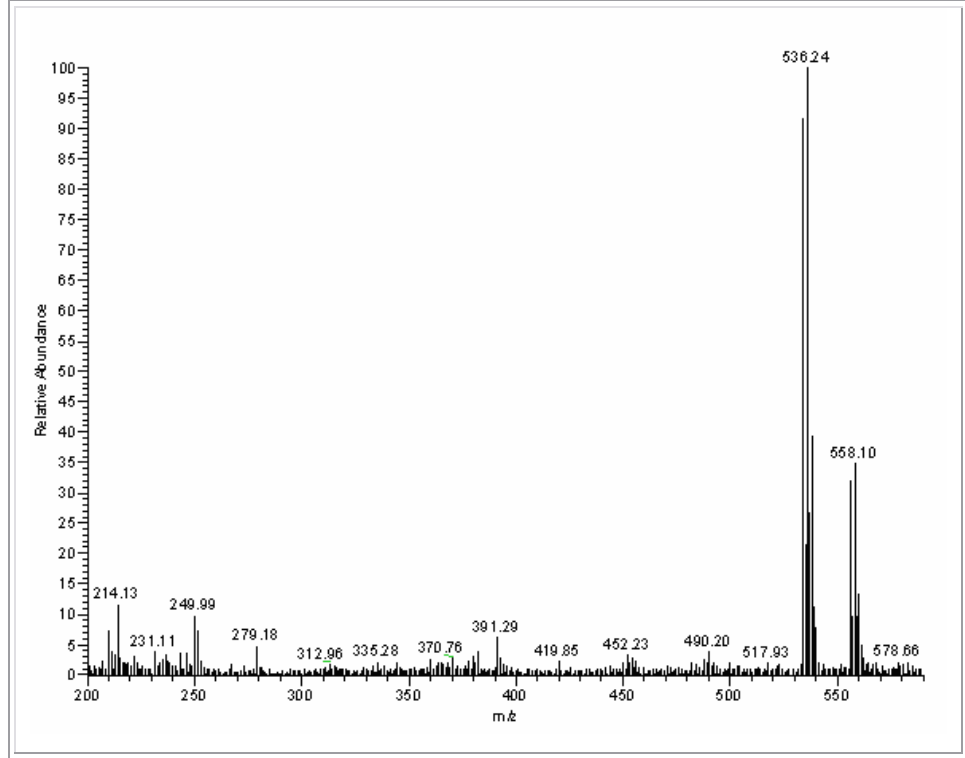
Şekil 3.87 : **17** bileşiğinin 40, 60, 80, 100°C'deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (DMSO)

17 bileşiğinin APT-NMR (DMSO) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 156.5, 154.6, 142.2, 139.2, 127.5, 126.0$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonlarının kimyasal kayma değerleri $\delta = 133.9, 129.8, 127.9, 127.3, 125.5, 120.1, 116.9, 116.7$ ppm'dir. Yapıdaki CH₂ karbonları $\delta = 53.8, 49.3$ ppm'de, CH₃ karbonu ise $\delta = 15.1$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.88).

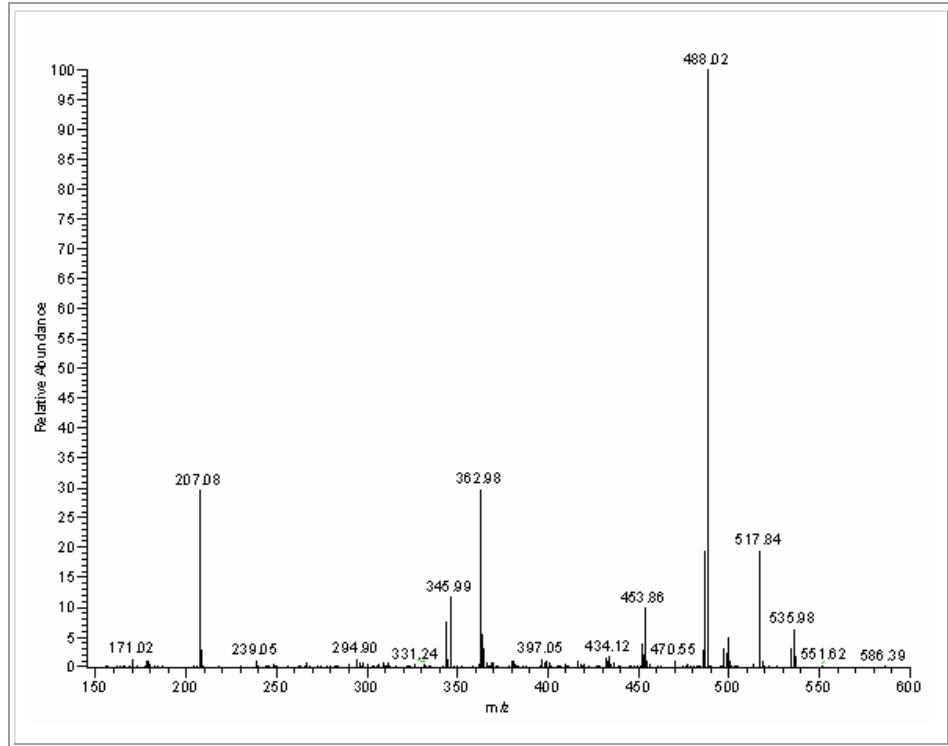


Şekil 3.88 : **17** bileşiğinin APT spektrumu (DMSO)

17 (C₂₁H₁₉Cl₃FN₃O₂S₂, M_A= 534.88 g/mol) bileşiğinin mol piki MS spektrumunda m/z : 536.24'de bileşiğin mol piki [M+H]⁺, m/z : 558.10'da ise [M+Na]⁺ iyon piki gözlenmiştir (Şekil 3.89). MS2 spektrumunda m/z : 517.84'de [M-O]⁺ iyon piki, m/z : 488.02'de [M-NO₂]⁺ iyon piki, m/z : 362.98'de [M-(O+2S+CH₃+Ph)]⁺ iyon piki görülmüştür (Şekil 3.90).

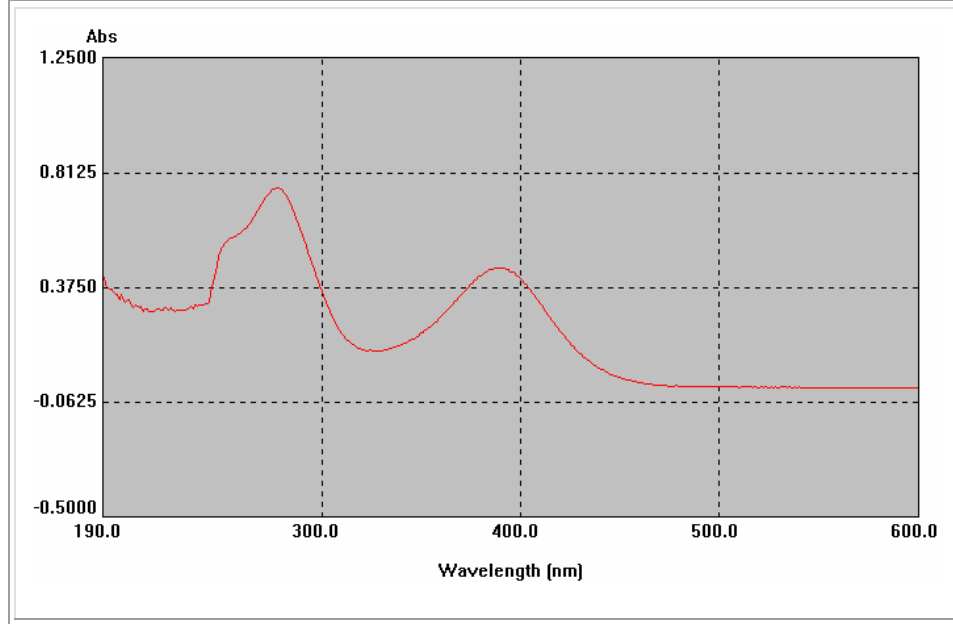


Şekil 3.89 : 17 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu



Şekil 3.90 : 17 bileşiğinin MS2 spektrumu

17 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 389 ve 278 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.91).

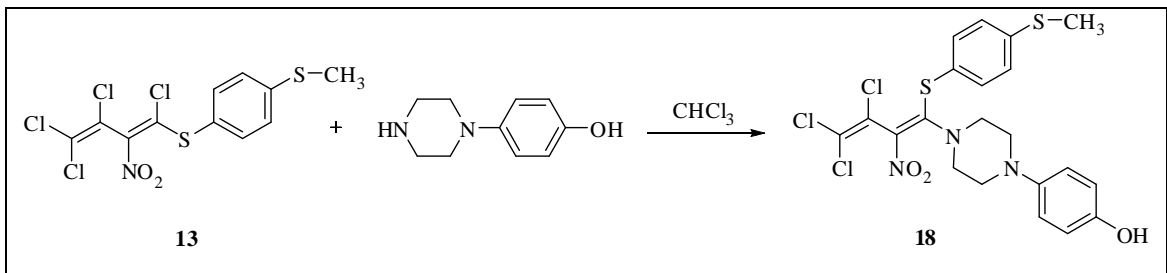


Şekil 3.91 : **17** bileşiğinin UV spektrumu

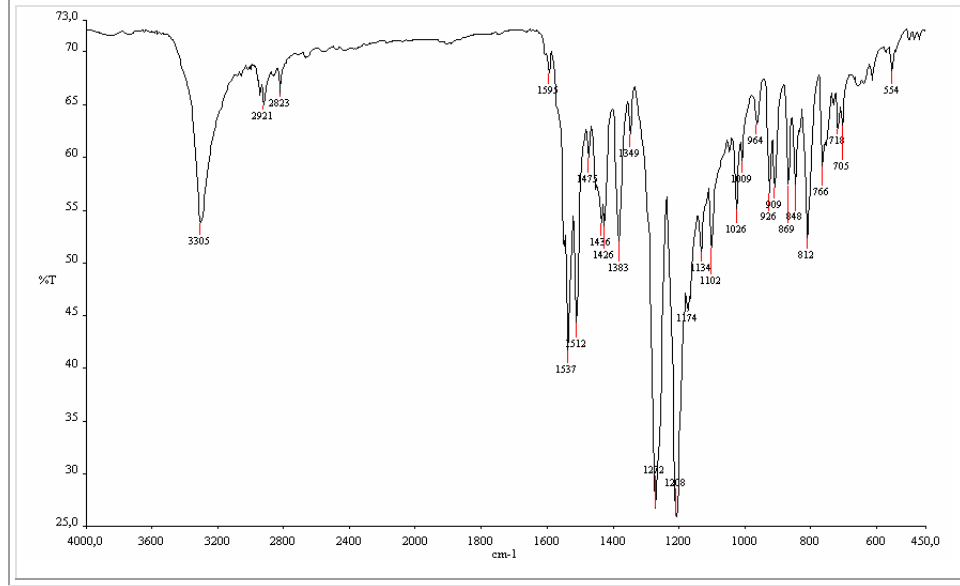
17 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.15 1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) ve 1-(4-hidroksifenil) piperazinin reaksiyonu

1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) ile 1-(4-hidroksifenil) piperazinin reaksiyonundan 1-[(4-hidroksifenil)piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**18**) elde edildi.

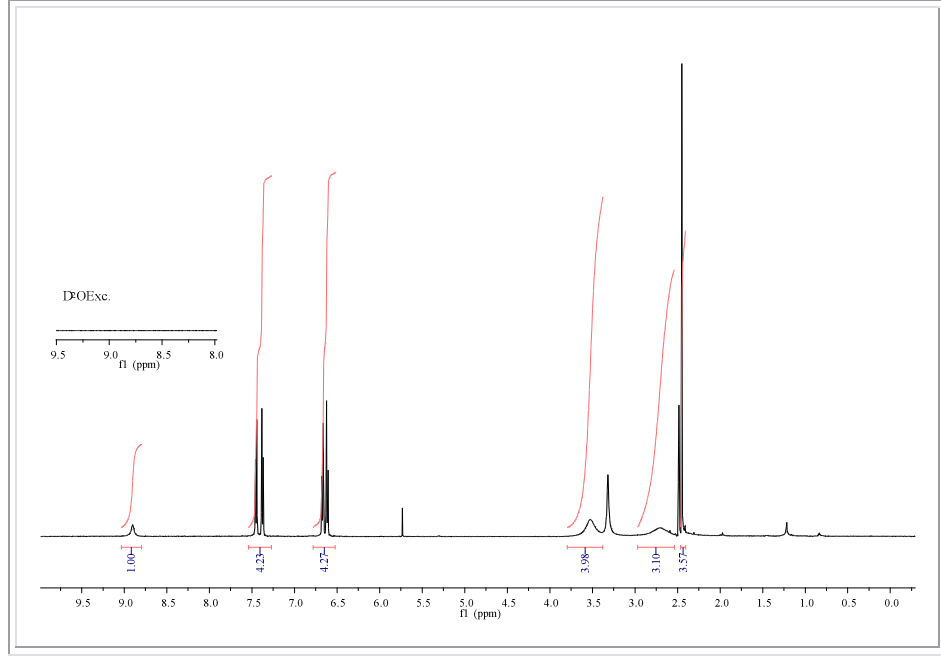


18 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan –OH grubuna ait gerilme bandı $\nu = 3305 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\nu = 1537, 1512 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi, $\nu = 1349 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı ve $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$ 'de konjuge C=C bandı görülmüştür (Şekil 3.92).



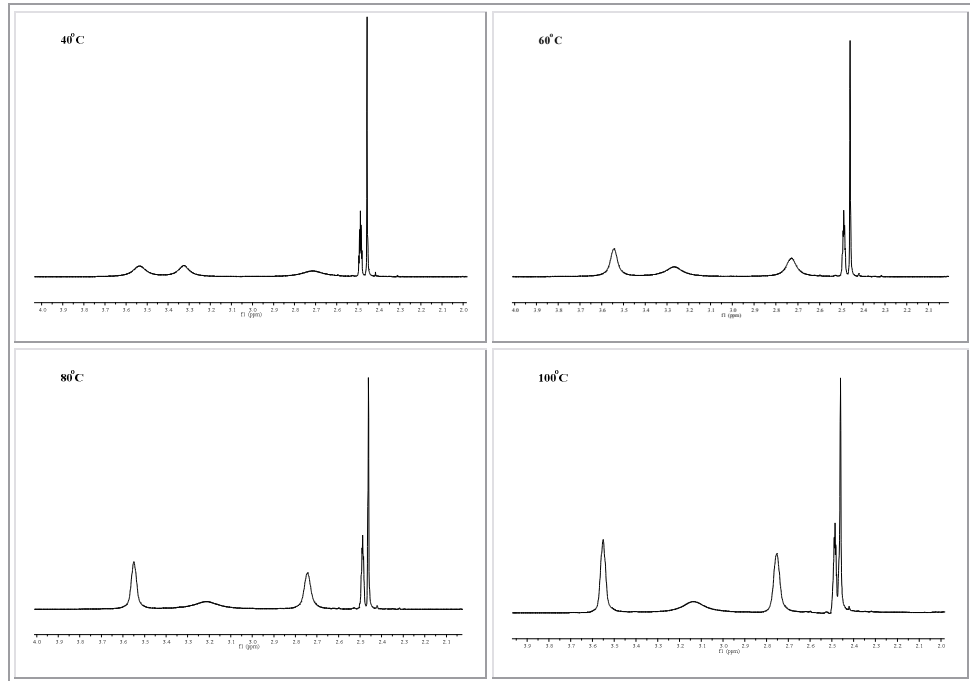
Şekil 3.92 : **18** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

18 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) spektrumunda; yapıdaki hidroksil grubuna ait proton $\delta = 8.90 \text{ ppm}$ 'de bir singlet verirken, aromatik grubun protonları $\delta = 7.45 \text{ ppm}$ 'de bir dublet, $\delta = 7.38 \text{ ppm}$ 'de bir dublet, $\delta = 6.67 \text{ ppm}$ 'de bir dublet, $\delta = 6.62 \text{ ppm}$ 'de bir dublet sinyali vermiştir. Piperazin halkasındaki CH_2 protonları $\delta = 3.70\text{-}3.40 \text{ ppm}$ 'de bir broad ve $\delta = 2.90\text{-}2.55 \text{ ppm}$ 'de bir broad sinyali vermiştir. CH_3 protonları ise $\delta = 2.45 \text{ ppm}$ 'de bir singlet sinyali vermiştir. **18** bileşiğinin D_2O ile muamele edildikten sonra alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki -OH grubuna ait pikin kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil 3.93).



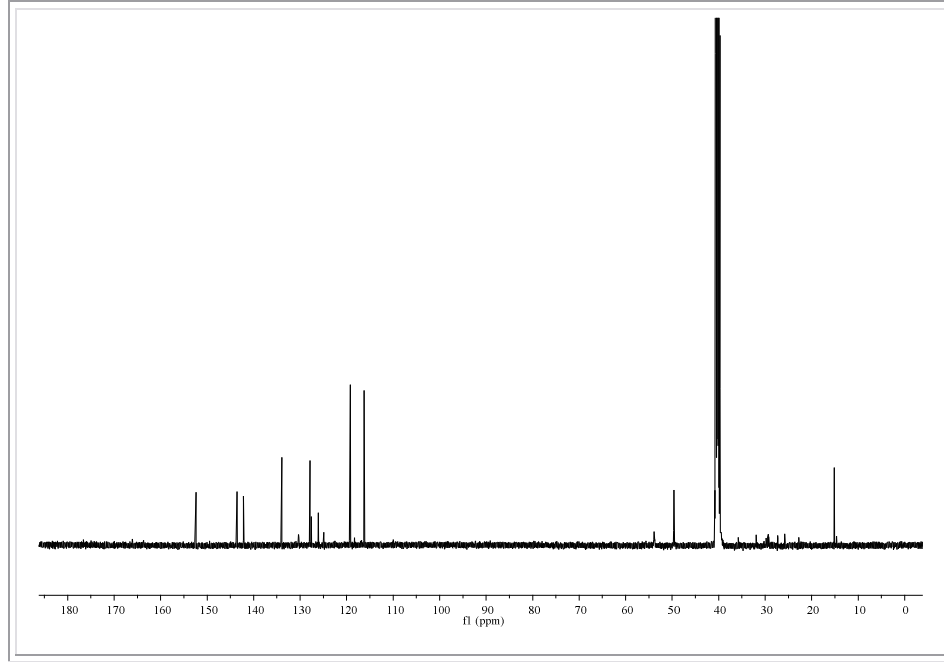
Şekil 3.93 : **18** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO)

Aşağıda **18** bileşiğinin farklı sıcaklıklarda alınan (40, 60, 80, 100 °C) $^1\text{H-NMR}$ spektrumları görülmektedir (Şekil 3.94). Sıcaklık artışıyla piperazin halkasındaki CH_2 protonlarına ait piklerin broad sinyalden singlete değiştiği gözlenmiştir.



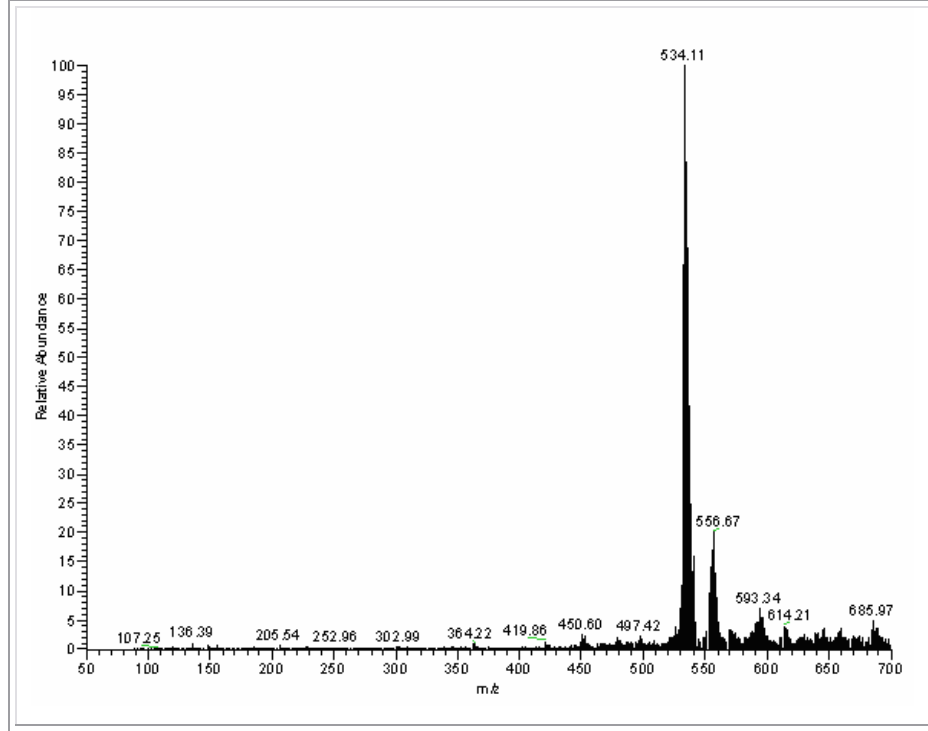
Şekil 3.94 : **18** bileşiğinin 40, 60, 80, 100°C'deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (DMSO)

18 bileşiğinin ^{13}C -NMR (DMSO) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 152.4, 143.5, 142.2, 127.6, 126.1, 124.9$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonlarının kimyasal kayma değerleri $\delta = 133.9, 127.9, 119.2, 116.2$ ppm'dir. Yapıdaki CH_2 karbonları $\delta = 53.8, 49.7$ ppm'de, CH_3 karbonu ise $\delta = 15.1$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.95).

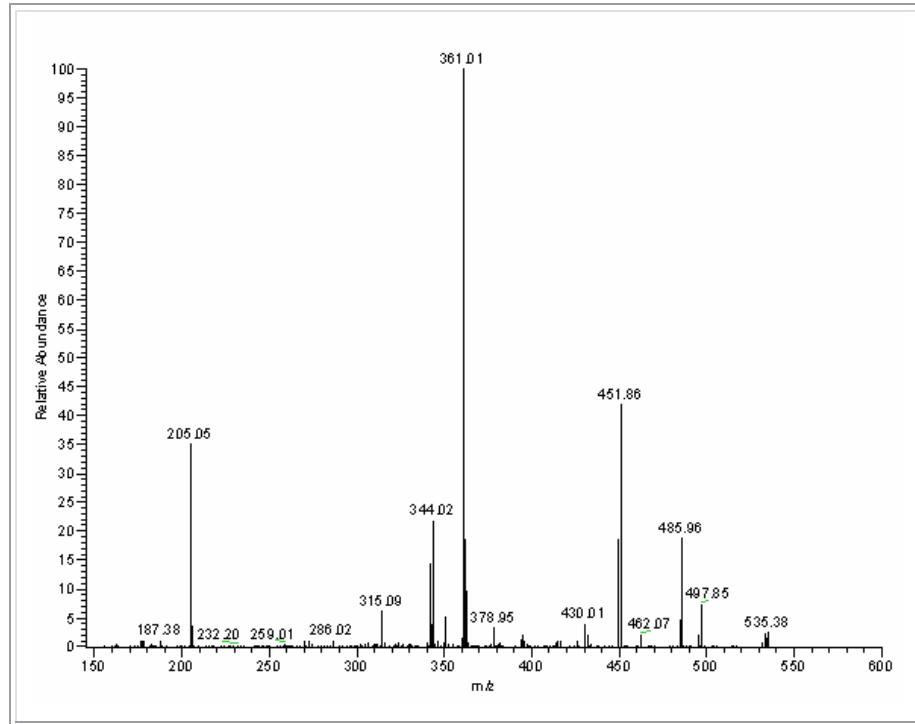


Şekil 3.95 : **18** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO)

18 ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$, $M_A = 532.89$ g/mol) MS spektrumunda m/z : 534.11'de bileşiğin mol piki $[\text{M}+\text{H}]^+$, m/z : 556.67'de $[\text{M}+\text{Na}]^+$ iyon piki gözlenmiştir (Şekil 3.96). MS2 spektrumunda m/z : 451.86'da $[\text{M}-(\text{NO}_2+\text{Cl})]^+$, m/z : 361.01'da $[\text{M}-(\text{OH}+2\text{S}+\text{CH}_3+\text{Ph})]^+$ iyon piki gözlenmiştir (Şekil 3.97).

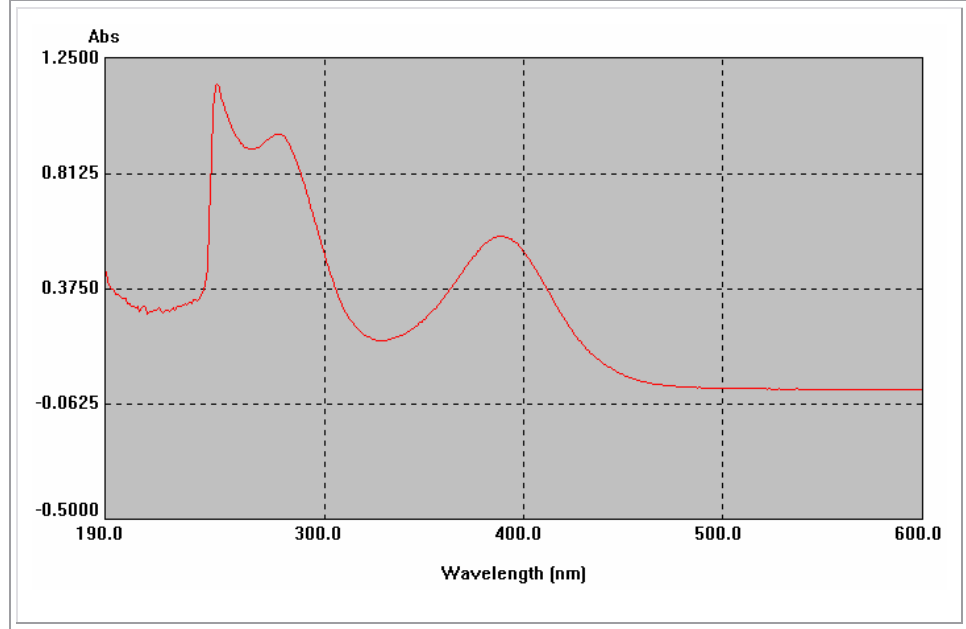


Şekil 3.96 : **18** bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu



Şekil 3.97 : **18** bileşiğinin MS2 spektrumu

18 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 389, 277 ve 246 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.98).

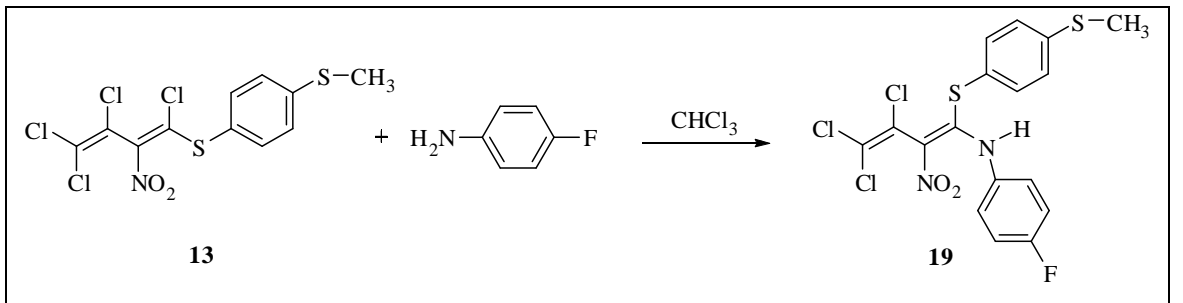


Şekil 3.98 : **18** bileşiğinin UV spektrumu

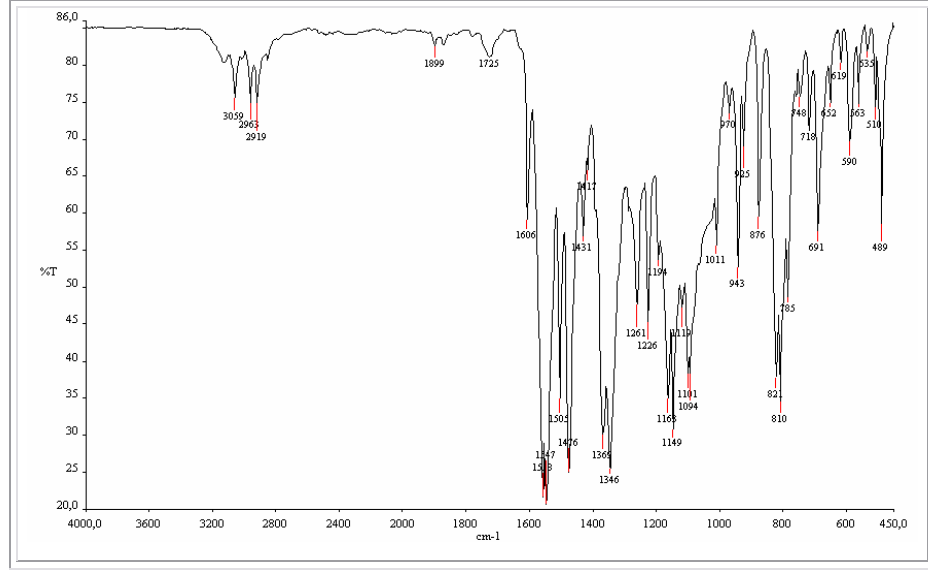
18 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.16 1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) ve 4-floroanilin'in reaksiyonu

1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) ile 4-floroanilin'in reaksiyonundan 1-(4-floroanilinil)-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**19**) elde edildi.

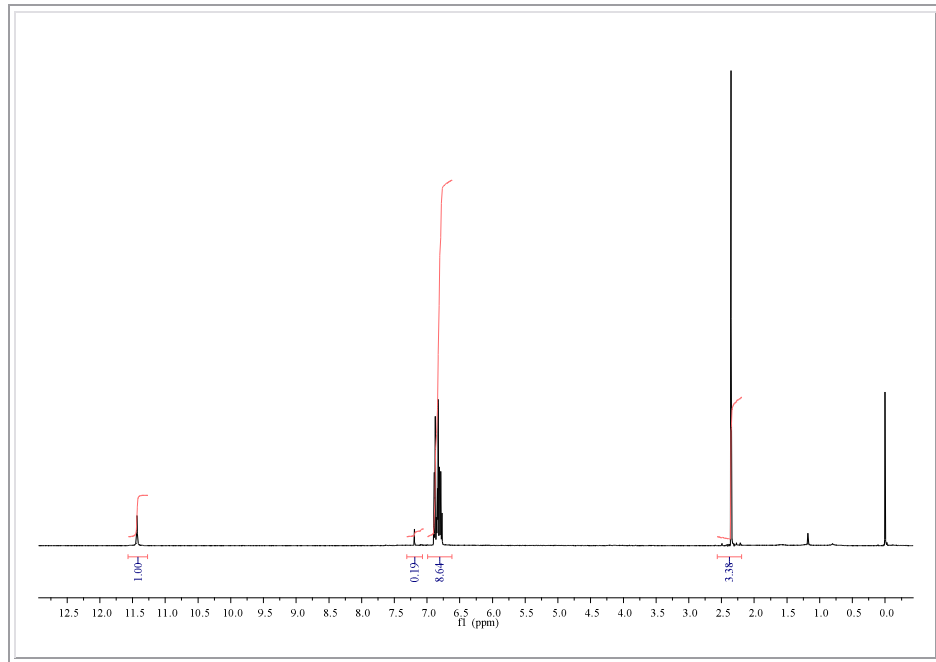


19 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu = 1558, 1547 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi, $\nu = 1346 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı, $\nu = 1606 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise konjuge $\text{C}=\text{C}$ bandı görülmüştür (Şekil 3.99).



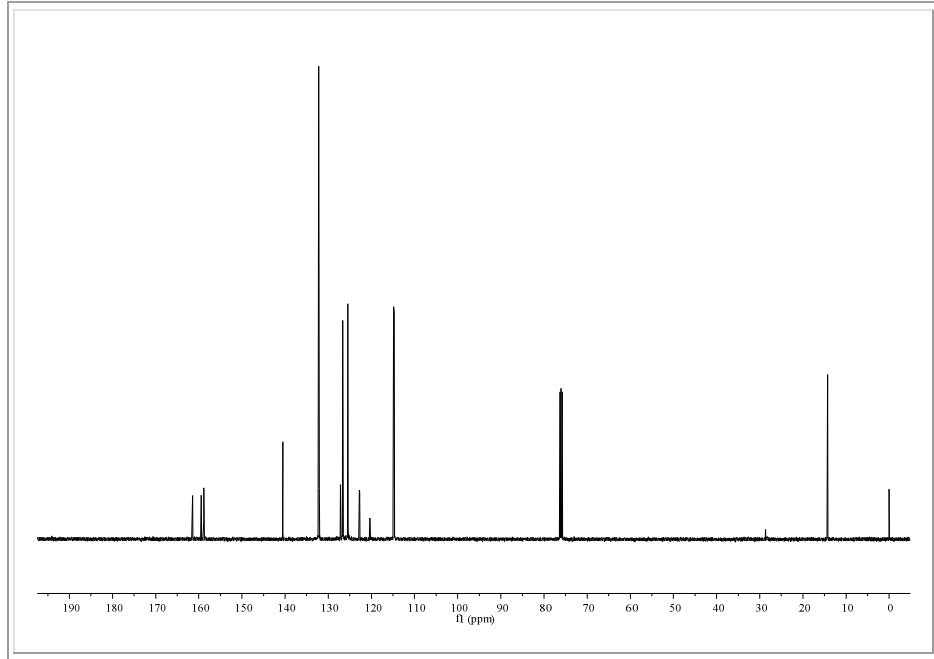
Şekil 3.99 : **19** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

19 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 6.90$ - 6.76 ppm 'de bir multiplet, yapıdaki N-H protonu $\delta = 11.43 \text{ ppm}$ 'de bir singlet sinyali verirken CH_3 protonları ise $\delta = 2.35 \text{ ppm}$ 'de bir singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.100).

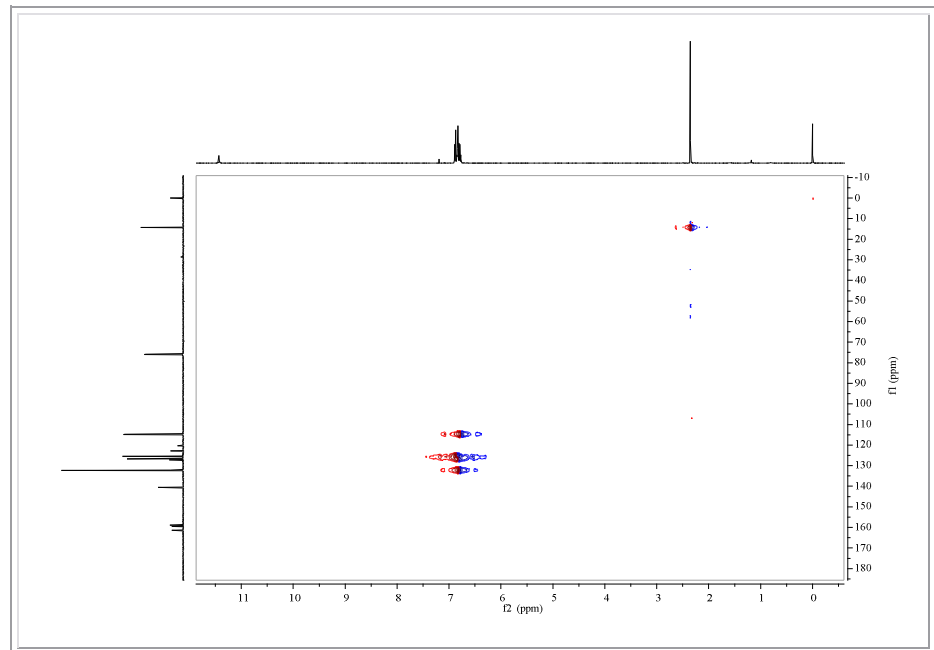


Şekil 3.100 : **19** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

19 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 161.5, 159.5, 158.8, 140.6, 132.1, 127.2, 122.8, 122.7, 120.4$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonlarının kimyasal kayma değerleri $\delta = 132.2, 126.7, 126.6, 125.5, 114.9, 114.7$ ppm'dir. Yapıdaki CH_3 karbonu ise $\delta = 14.3$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.101). Yapıya ait HSQC spektrumunda yapıdaki direkt bağlı karbon ve protonlara ait sinyaller görülmektedir (Şekil 3.102).

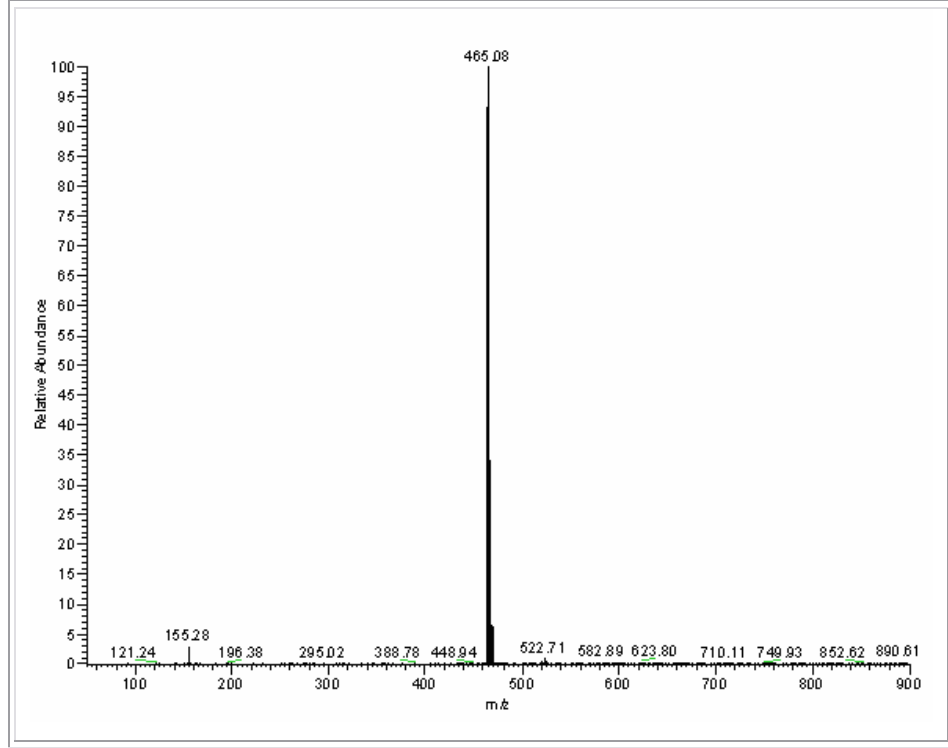


Şekil 3.101 : **19** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

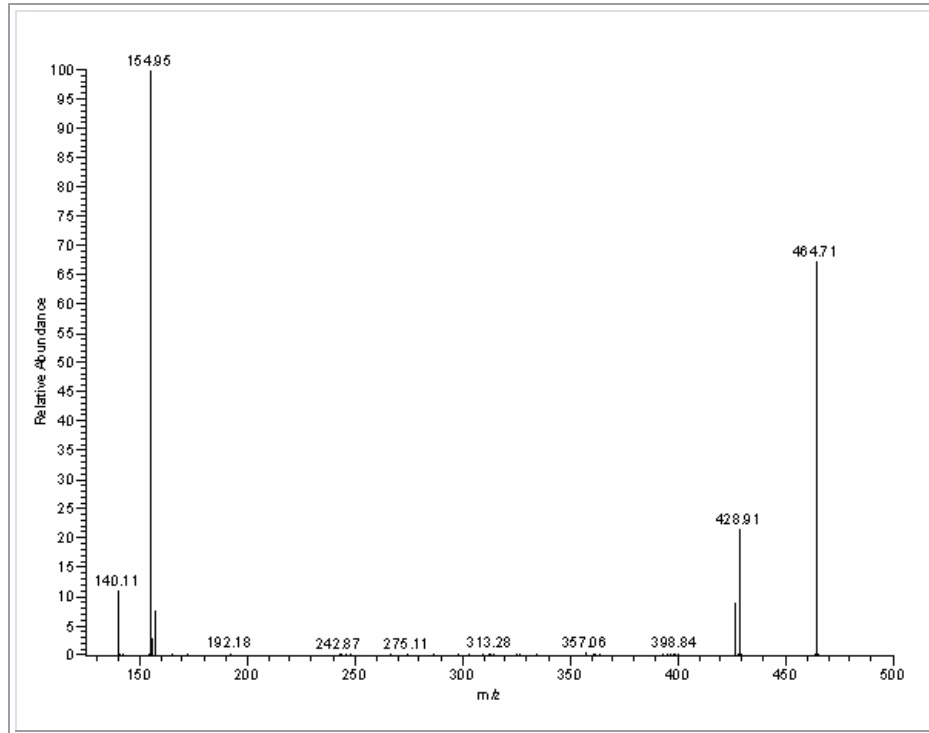


Şekil 3.102 : **19** bileşiğinin HSQC spektrumu

19 ($C_{17}H_{12}Cl_3FN_2O_2S_2$, $M_A= 465.78$ g/mol) bileşiğinin mol piki MS spektrumunda m/z : 465.08'de gözlenmiştir (Şekil 3.103). MS2 spektrumunda m/z : 428.91'de $[M-Cl]^-$ piki gözlenmiştir (Şekil 3.104).

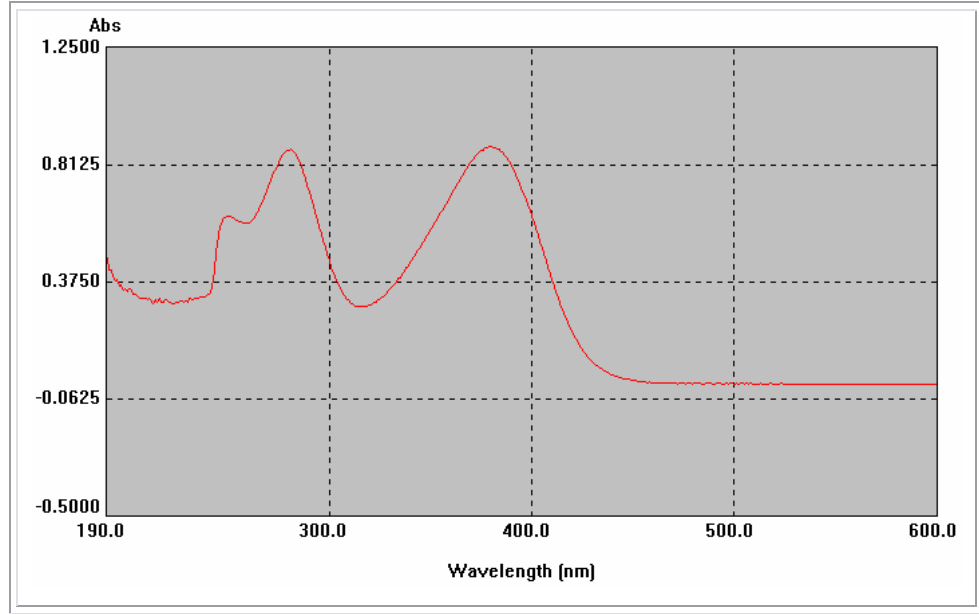


Şekil 3.103 : **19** bileşiğinin MS (-ESI) spektrumu



Şekil 3.104 : **19** bileşiğinin MS2 spektrumu

19 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 379 ve 281 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.105).

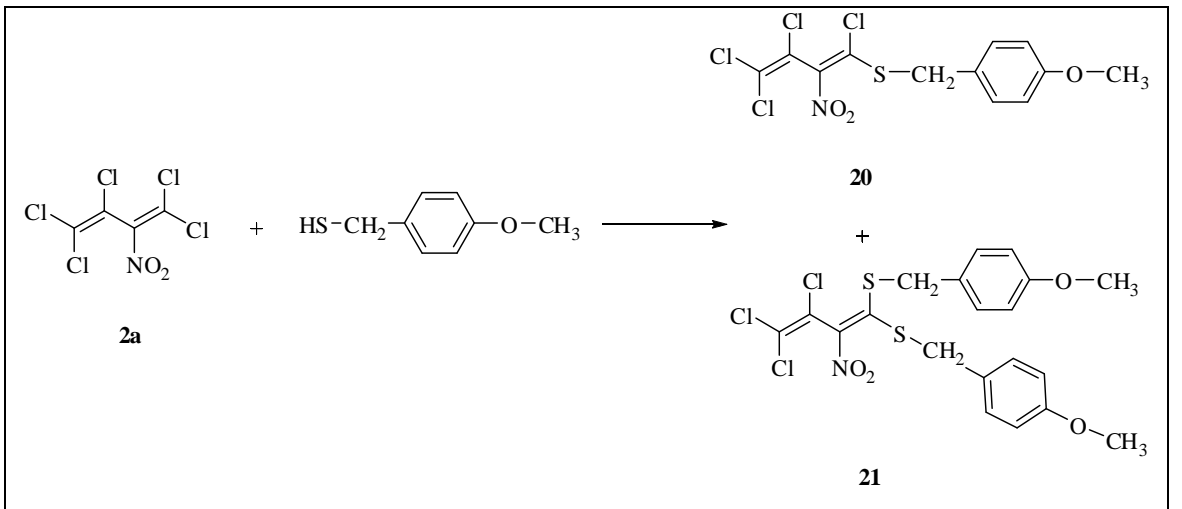


Şekil 3.105 : **19** bileşiğinin UV spektrumu

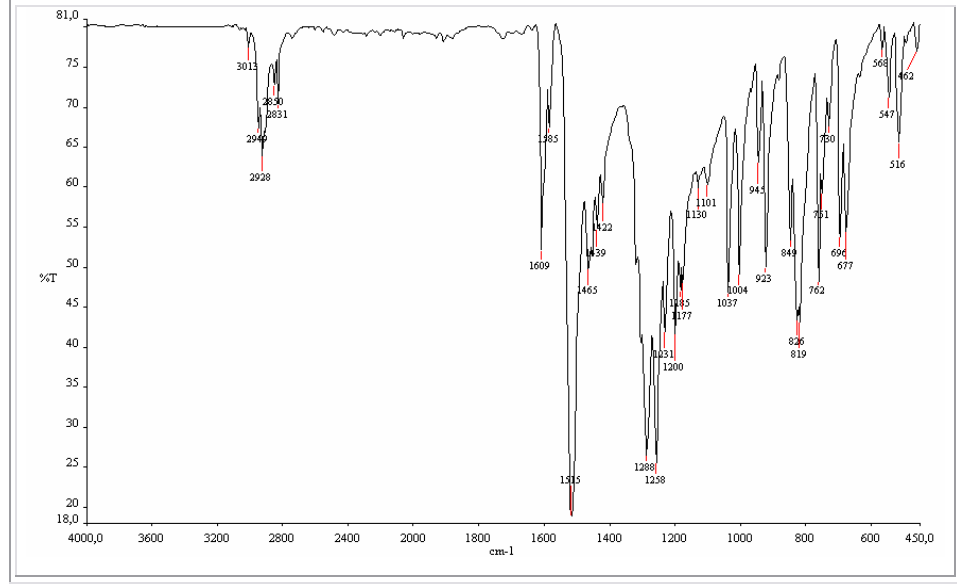
19 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.17 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2a**) ve 4-metoksibenzil merkaptanın reaksiyonu

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2a**) ile 4-metoksibenzil merkaptanın reaksiyonundan 1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**20**) ve 1,1-bis(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**21**) elde edildi.

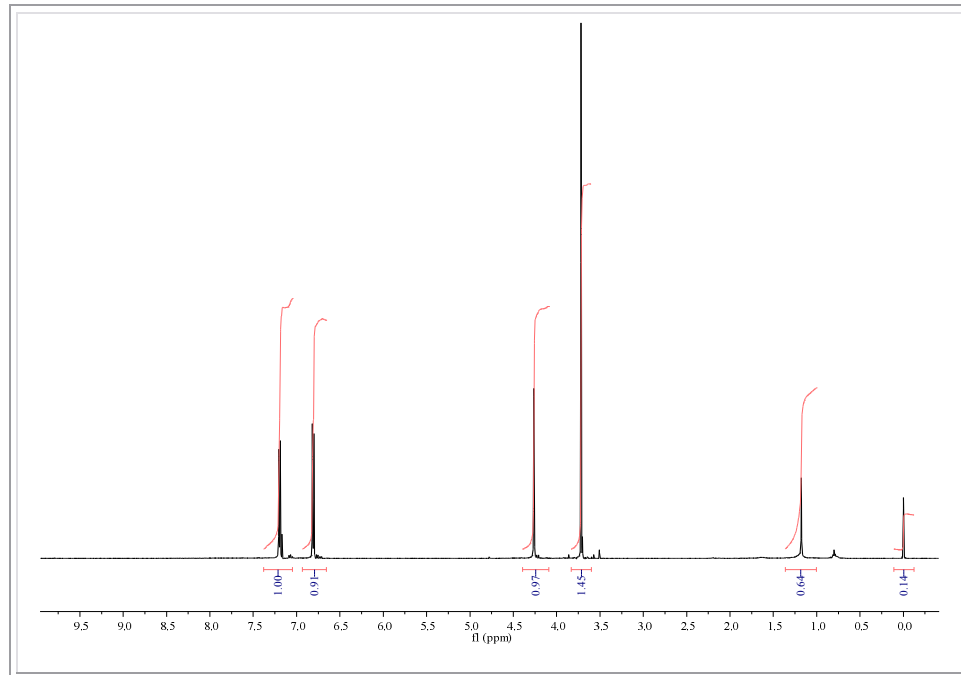


20 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu = 1518 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi, $\nu = 1305 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı, $\nu = 1609, 1585 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise konjuge $\text{C}=\text{C}$ bandı görülmüştür (Şekil 3.106).



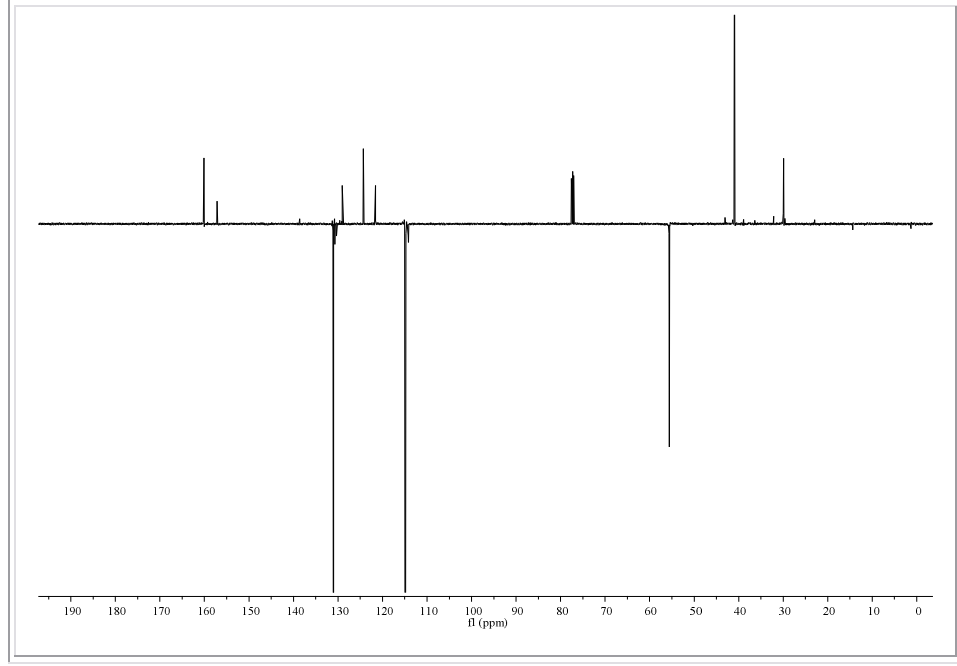
Şekil 3.106 : **20** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

20 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 7.20$ ppm'de bir dublet, $\delta = 6.81$ ppm'de bir dublet sinyali, CH_2 protonları $\delta = 4.26$ ppm'de bir singlet, CH_3 protonları ise $\delta = 3.72$ ppm'de bir singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.107).

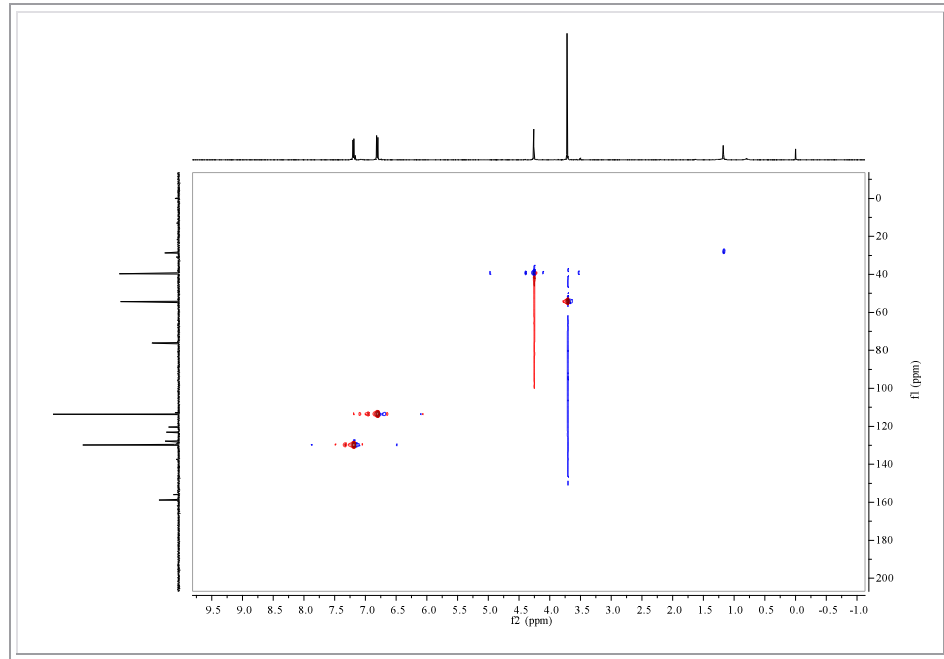


Şekil 3.107 : **20** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

20 bileşinin APT-NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 160.1, 157.2, 138.7, 129.0, 124.3, 121.6$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonları $\delta = 131.1, 114.9$ ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki CH_3 karbonu $\delta = 55.6$ ppm'de ve CH_2 karbonu ise $\delta = 40.9$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.108). Yapıya ait HSQC spektrumunda yapıdaki direkt bağlı karbon ve protonların sinyalleri görülmektedir (Şekil 3.109).

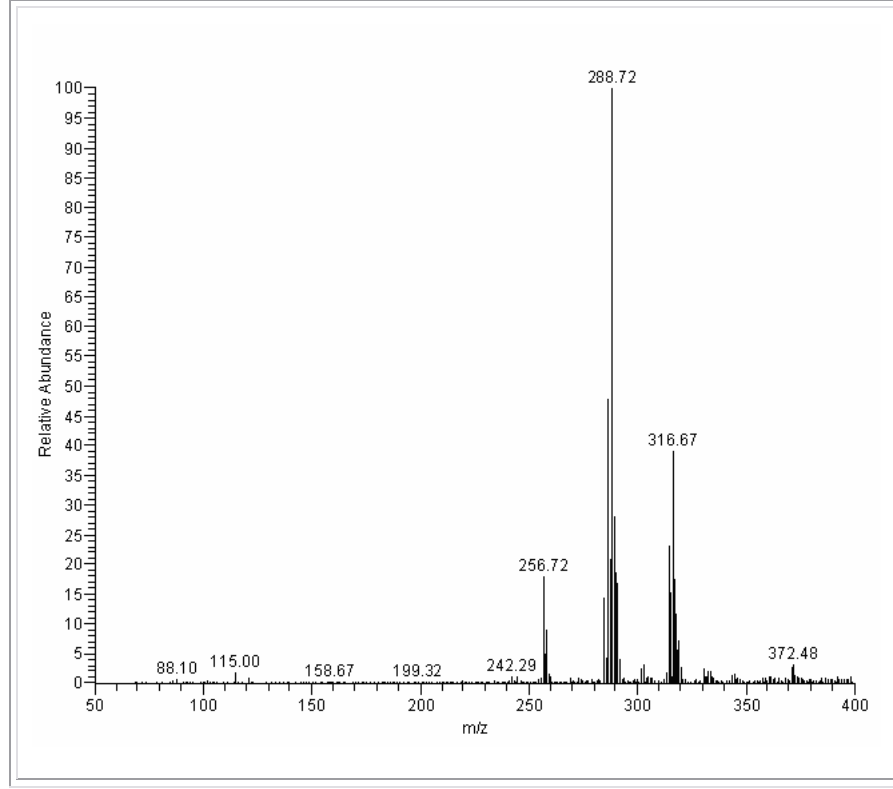


Şekil 3.108 : **20** bileşinin APT spektrumu



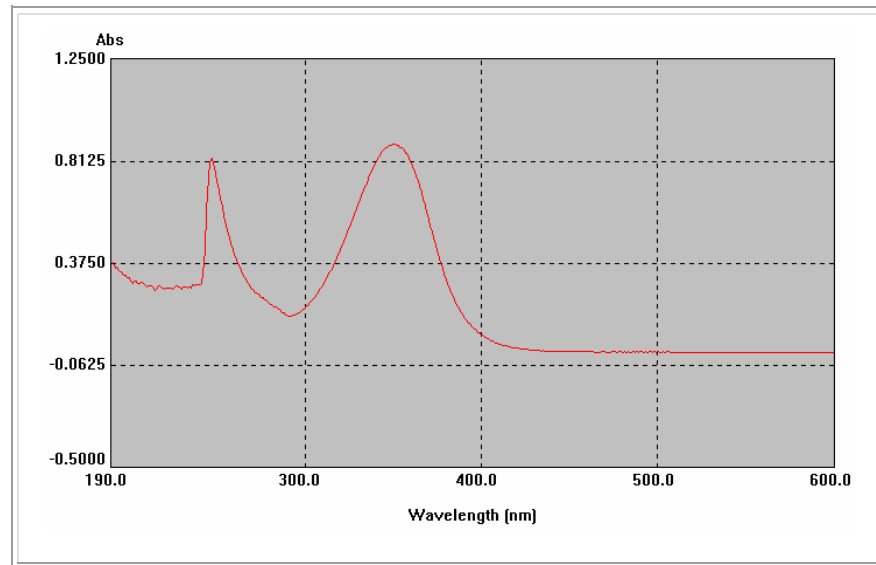
Şekil 3.109 : **20** bileşinin HSQC Spektrumu

20 ($C_{12}H_9Cl_4NO_3S$, $M_A = 389.08$ g/mol) bileşiminin MS spektrumunda m/z : 316.67'de gözlenen pik $[M-2Cl]^+$ iyon piki, m/z : 288.72 'de gözlenen pik $[M-(Cl+3O+CH_3)]^+$ iyon piki ve m/z : 256.72'de gözlenen pik ise $[M-(CH_3+2Cl+NO_2)]^+$ iyon pikidir (Şekil 3.110).



Şekil 3.110 : **20** bileşiminin MS (+ESI) spektrumu

20 bileşiminin UV spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 351 ve 247 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.111).

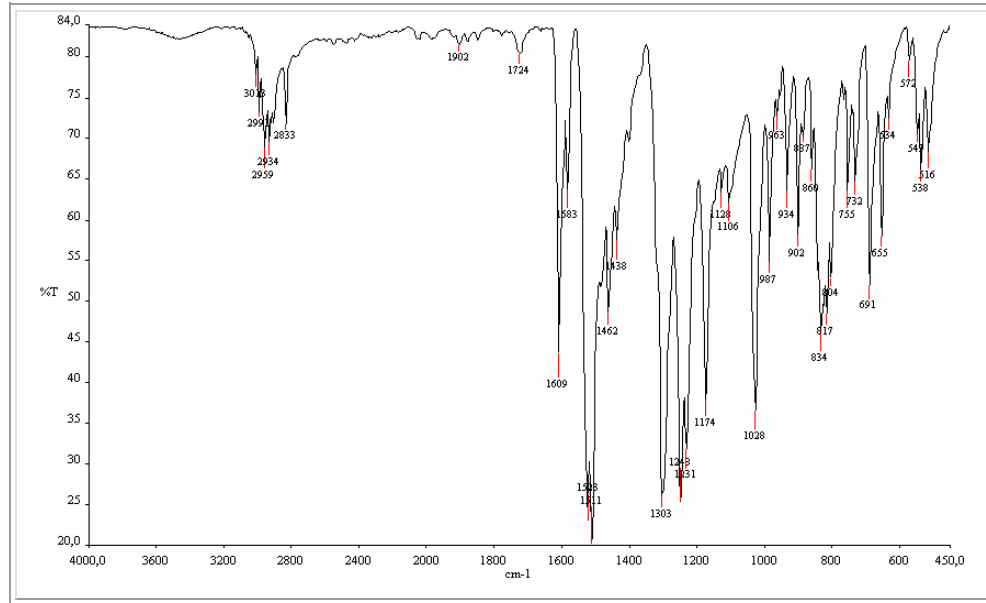


Şekil 3.111 : **20** bileşiminin UV spektrumu

20 bileşiminin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

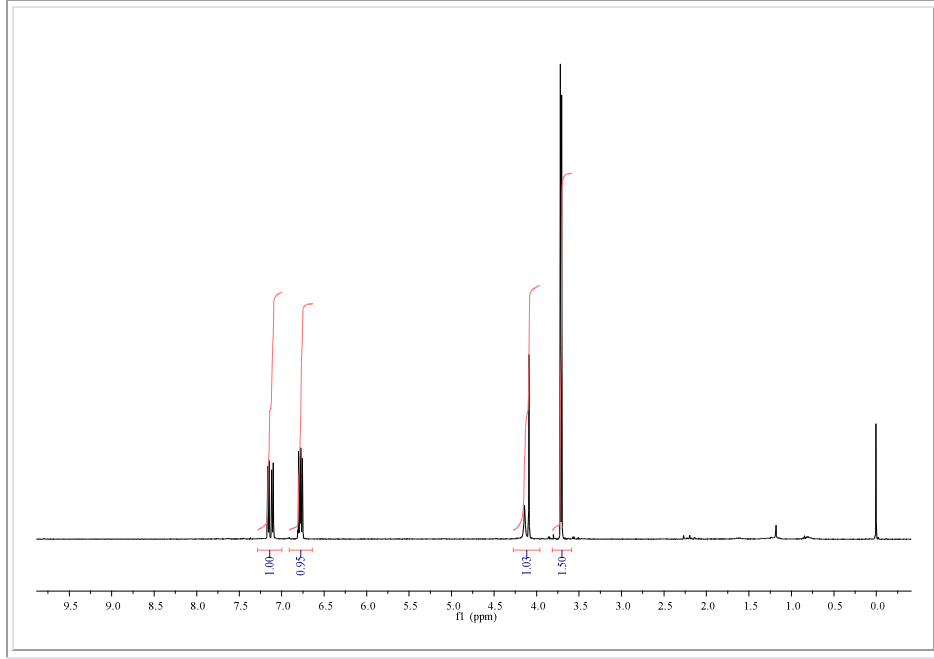
21 bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; $\nu = 1523, 1511 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi, $\nu = 1303 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı ve $1609, 1583 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise konjuge $\text{C}=\text{C}$ bandı görülmüştür (

Şekil 3.112).



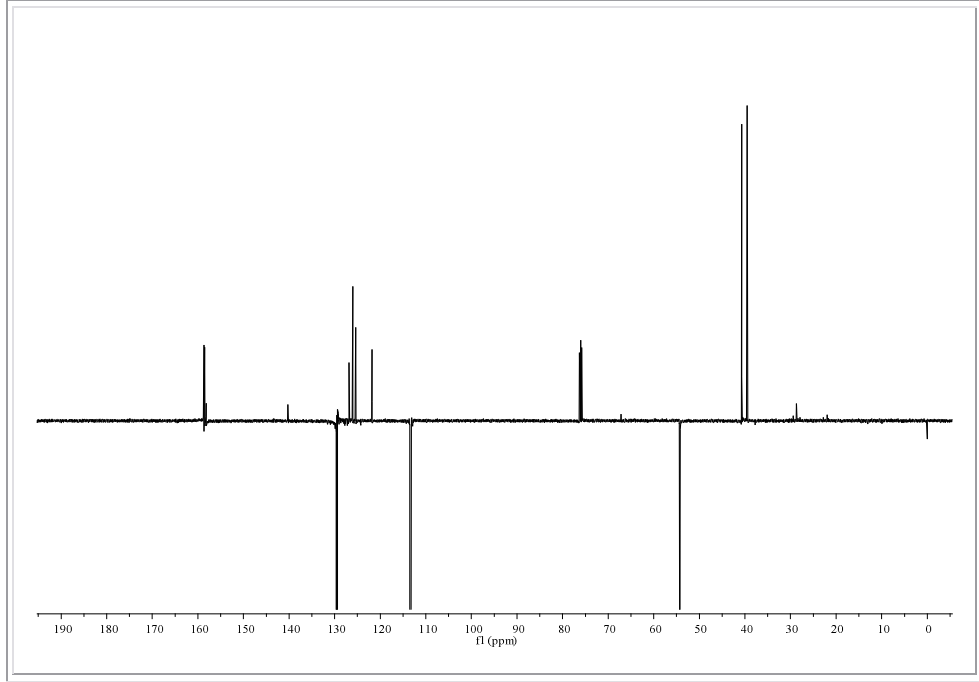
Şekil 3.112 : **21** bileşiminin IR spektrumu (KBr)

21 bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 7.16$ ppm'de bir dublet, $\delta = 7.11$ ppm'de bir dublet, $\delta = 6.80$ ppm'de bir dublet, $\delta = 6.76$ ppm'de bir dublet sinyali vermiştir. CH_2 protonları $\delta = 4.14$ ppm'de bir singlet, $\delta = 4.09$ ppm'de bir singlet sinyali, CH_3 protonları ise $\delta = 3.72$ ppm'de bir singlet, $\delta = 3.71$ ppm'de birer singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.113).

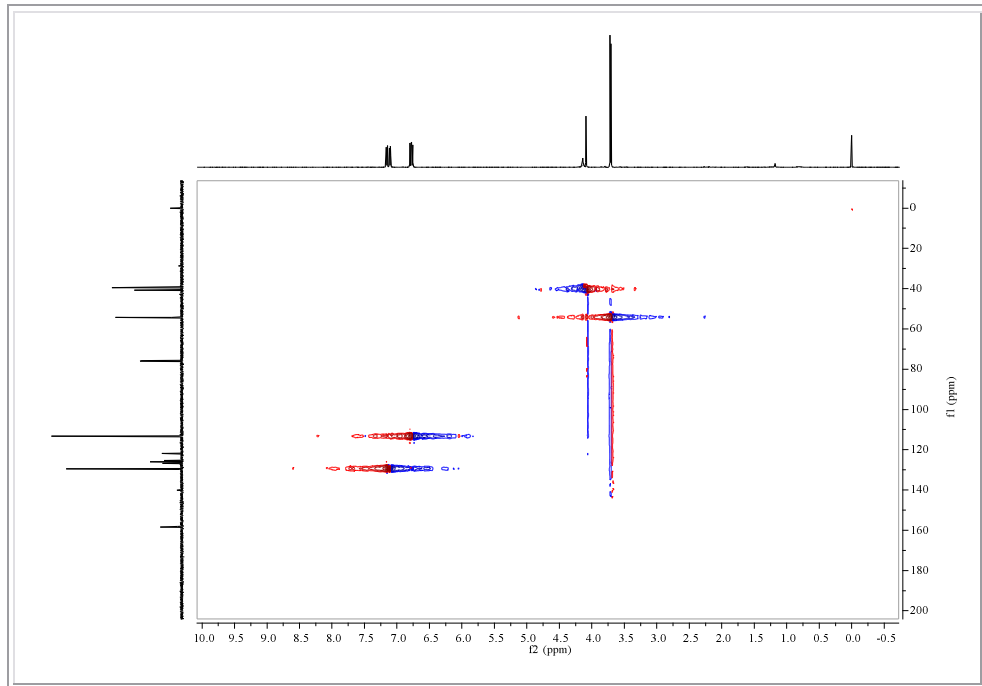


Şekil 3.113 : **21** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

21 bileşiğinin APT-NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 158.7, 158.5, 158.2, 140.2, 126.9, 126.0, 125.4, 121.8$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonlarının kimyasal kayma değerleri $\delta = 129.6, 129.4, 113.4, 113.3$ ppm'dir. Yapıdaki CH_3 karbonları $\delta = 54.4, 54.3$ ppm'de ve CH_2 karbonları ise $\delta = 40.7, 39.5$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.114). Yapıya ait HSQC spektrumunda yapıdaki direkt bağlı karbon ve protonlara ait sinyaller görülmektedir (Şekil 3.115).

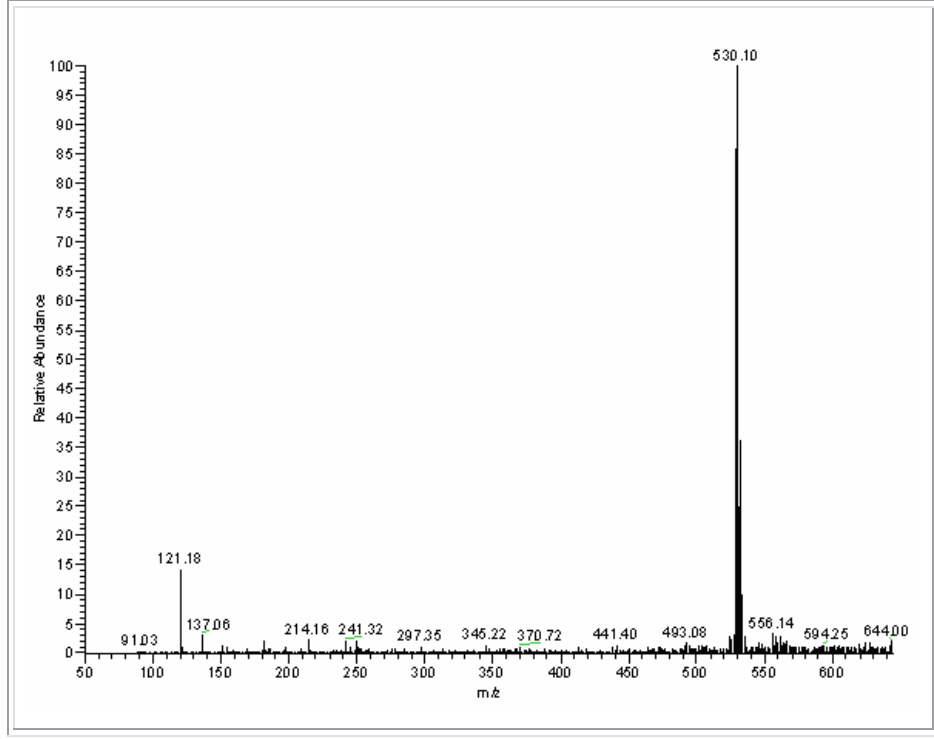


Şekil 3.114 : **21** bileşiğinin APT spektrumu (CDCl₃)



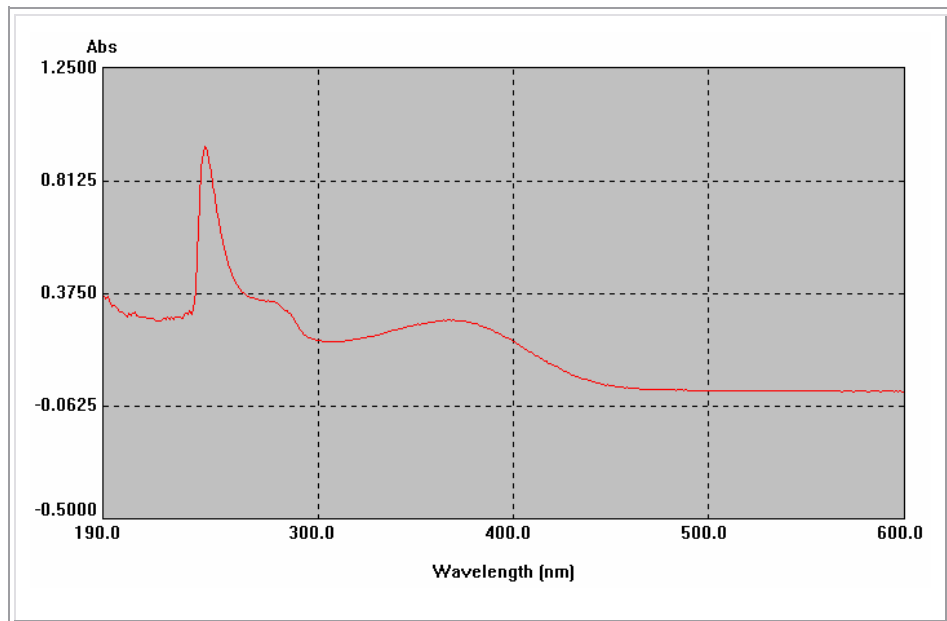
Şekil 3.115 : **21** bileşiğinin HSQC spektrumu

21 ($C_{20}H_{18}Cl_3NO_4S_2$, $M_A = 506.85$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 530.10'de gözlenen pik, $[M+Na]^+$ iyon pikidir (Şekil 3.116).



Şekil 3.116 : **21** bileşiğinin MS(+ESI) spektrumu

21 bileşiğinin UV spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 369 ve 242 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.117).

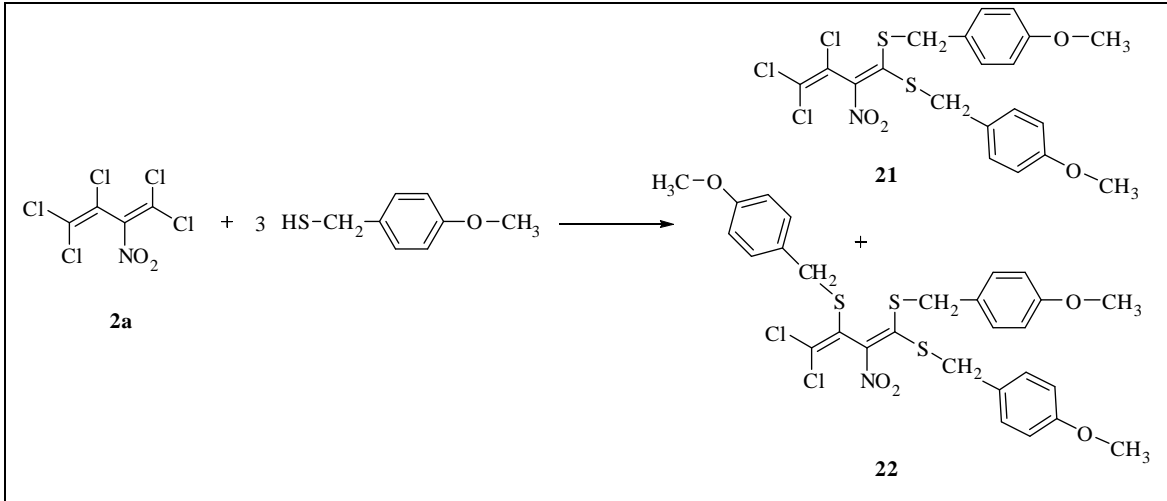


Şekil 3.117 : **21** bileşiğinin UV spektrumu

21 bileşiminin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

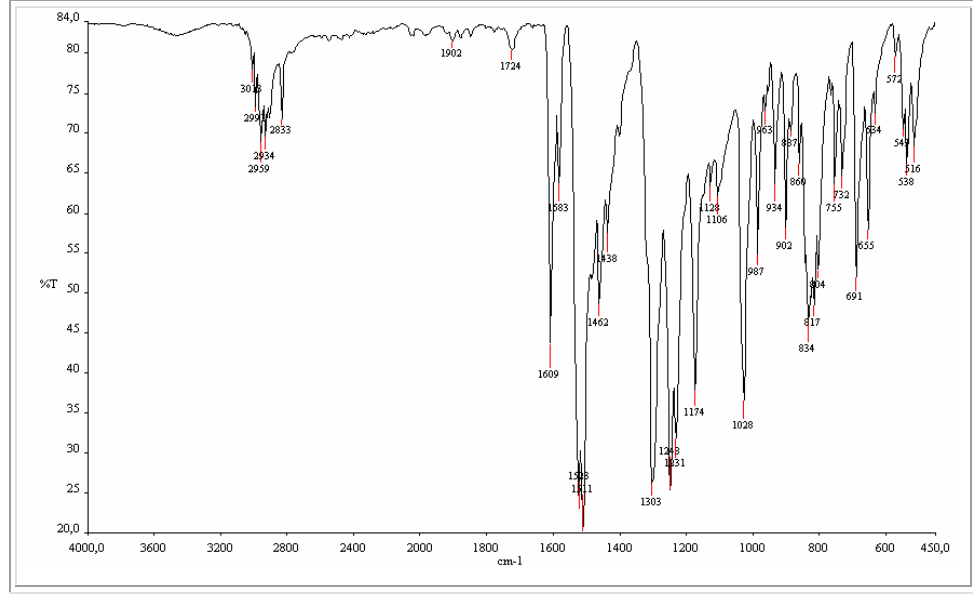
3.1.18 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2a**) ve 4-metoksibenzil merkaptanın 1:3 oranlı reaksiyonu

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2a**) ile 4-metoksibenzil merkaptanın 1:3 mol oranında kurulan reaksiyonundan 1,1-bis(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**21**) ve 4,4-diklor-2-nitro-1,1,3-tris(4-metoksibenziltiyo)-1,3-butadien (**22**) elde edildi



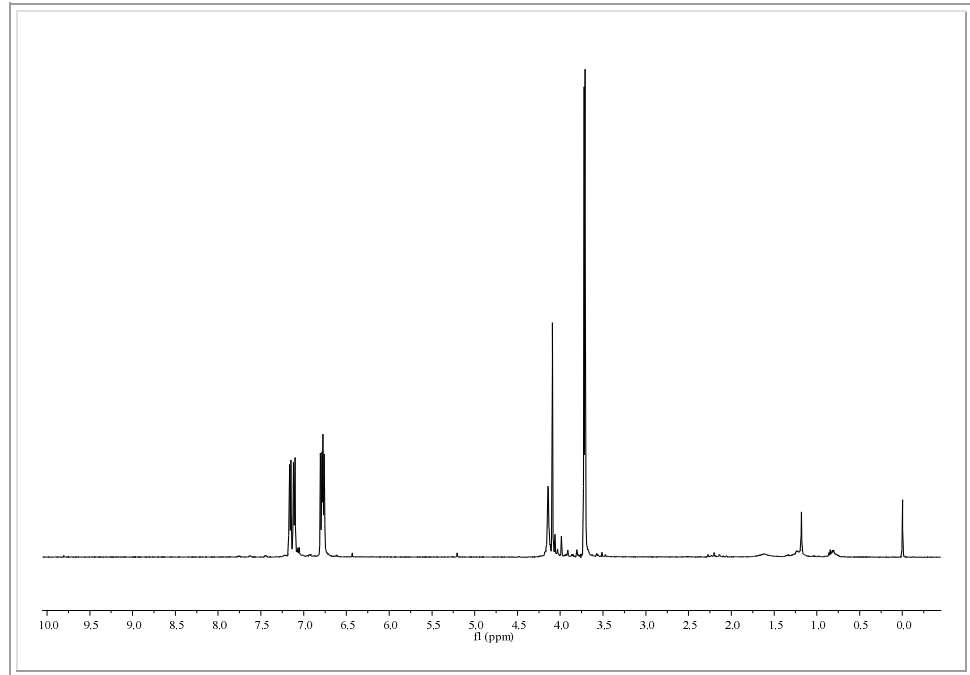
3.18

21 bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; $\nu = 1513 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO₂ asimetrik gerilmesi, $\nu = 1301 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO₂ simetrik gerilme bandı ve $\nu = 1609, 1584 \text{ cm}^{-1}$ 'de konjuge C=C bandı görülmüştür (Şekil 3.118).



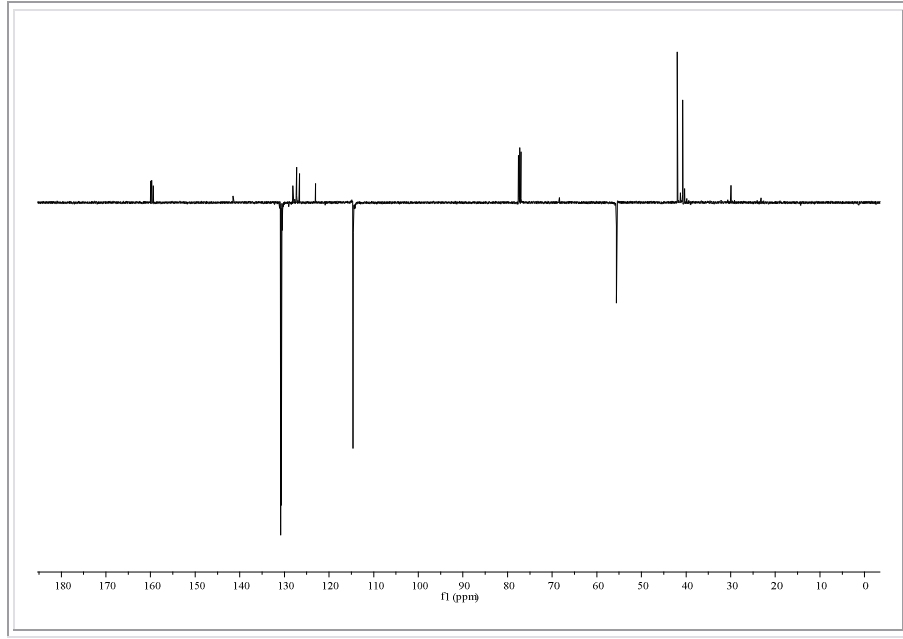
Şekil 3.118 : **21** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

21 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 7.17$ ppm'de bir dublet, $\delta = 7.11$ ppm'de bir dublet, $\delta = 6.85\text{-}6.74$ ppm'de bir multiplet sinyali verirken yapıdaki CH_2 protonları $\delta = 4.14$ ppm'de bir singlet ve $\delta = 4.09$ ppm'de bir singlet sinyali vermiştir. Yapıdaki CH_3 protonları ise $\delta = 3.72$ ve 3.71 ppm'de birer singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.119).

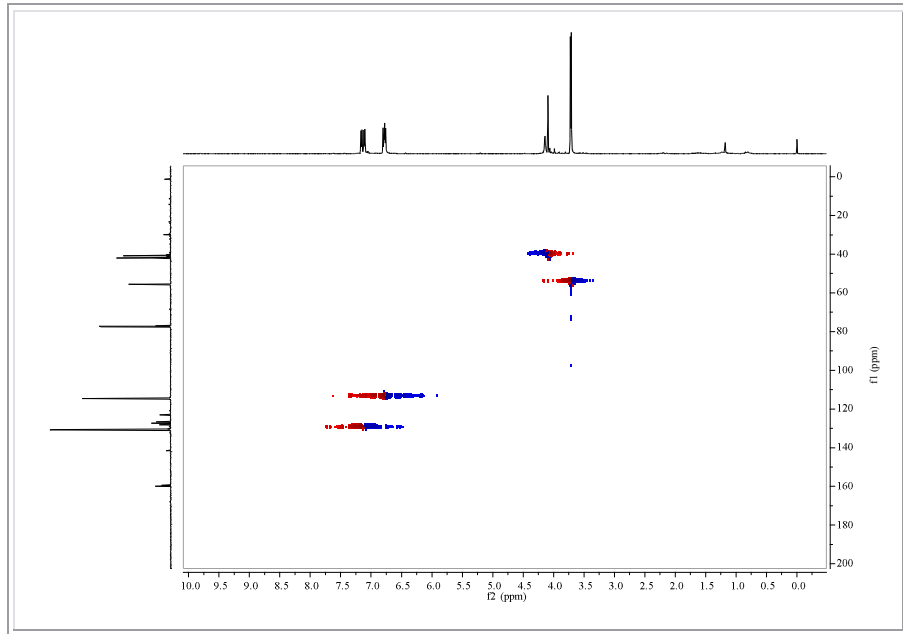


Şekil 3.119 : **21** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

21 bileşiminin APT-NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 160.0, 159.8, 159.4, 141.5, 128.1, 127.3, 126.6, 123.1$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonları $\delta = 130.8, 130.7, 114.7, 114.6$ ppm'de gözlemiştir. Yapıdaki CH_3 karbonları $\delta = 55.6, 55.5$ ppm'de ve CH_2 karbonları ise $\delta = 42.0, 40.7$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.120). Yapıya ait HSQC spektrumunda yapıdaki direkt bağlı proton ve karbon sinyalleri görülmektedir (Şekil 3.121).

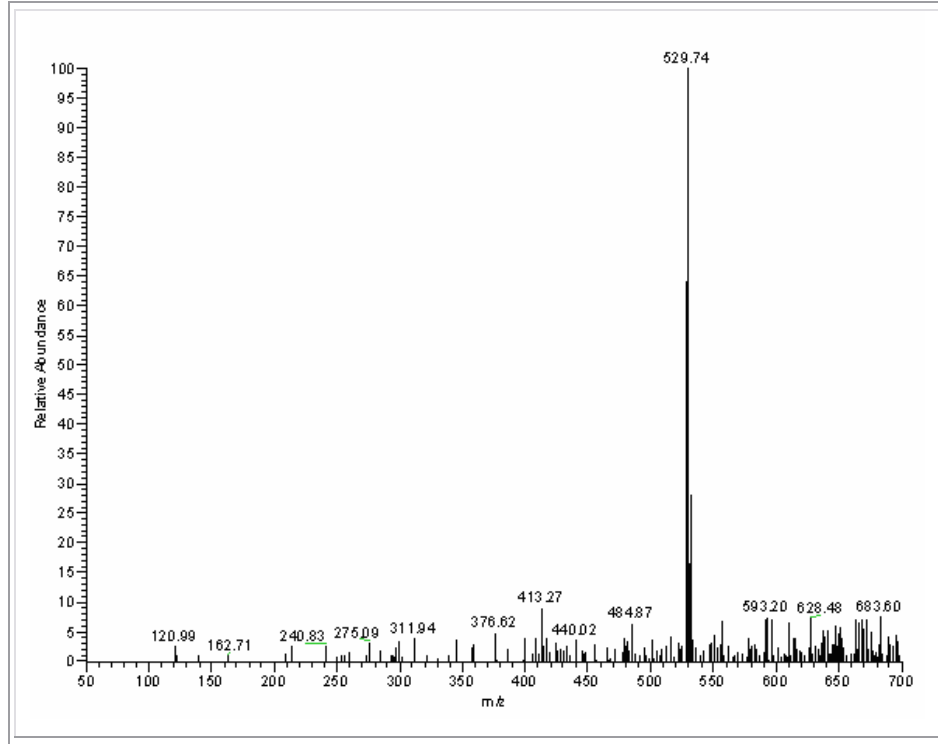


Şekil 3.120 : **21** bileşiminin APT spektrumu (CDCl_3)



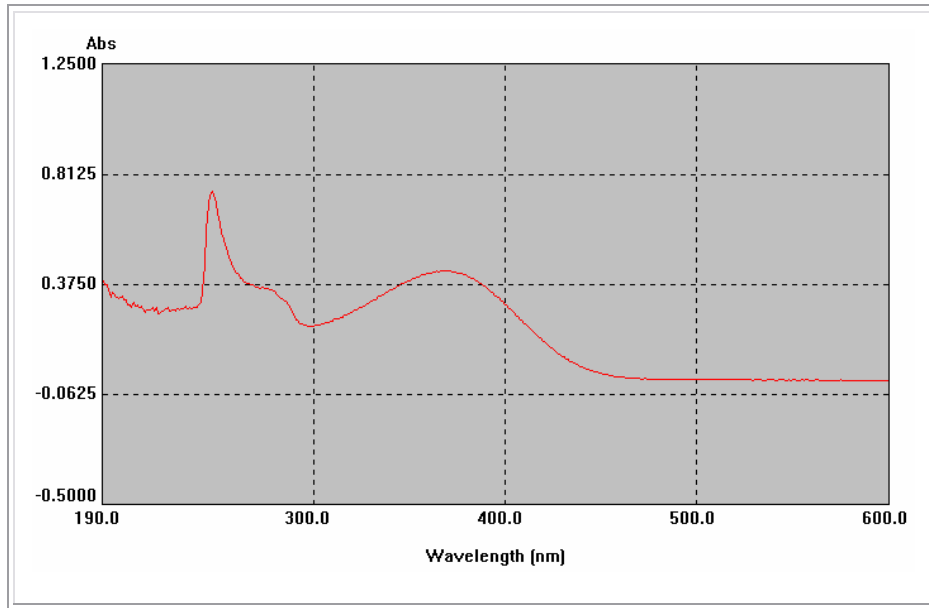
Şekil 3.121 : **21** bileşiminin HSQC spektrumu

21 ($C_{20}H_{18}Cl_3NO_4S_2$, $M_A = 506.85$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 529.74'de $[M+Na]^+$ iyon piki gözlenmiştir (Şekil 3.122).



Şekil 3.122 : **21** bileşiğinin MS(+ESI) spektrumu

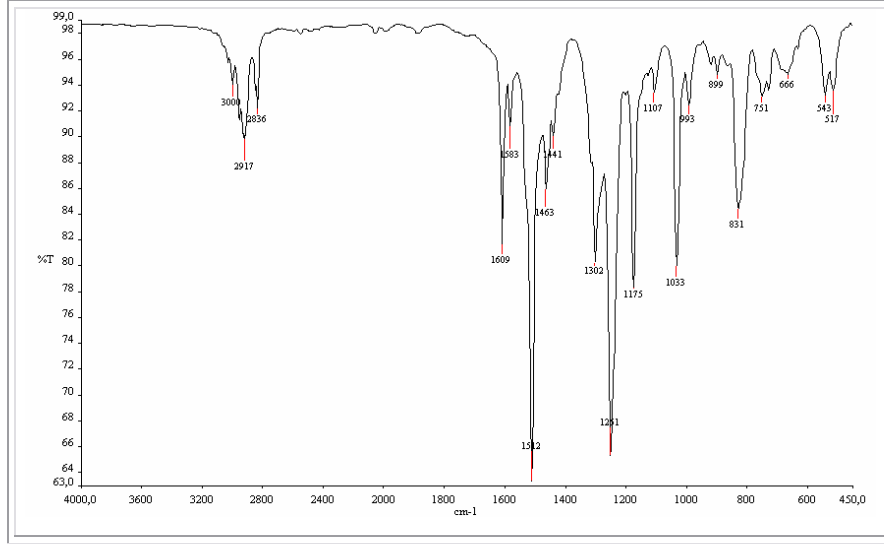
21 bileşiğinin UV spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 369 ve 247 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.123).



Şekil 3.123 : **21** bileşiğinin UV spektrumu

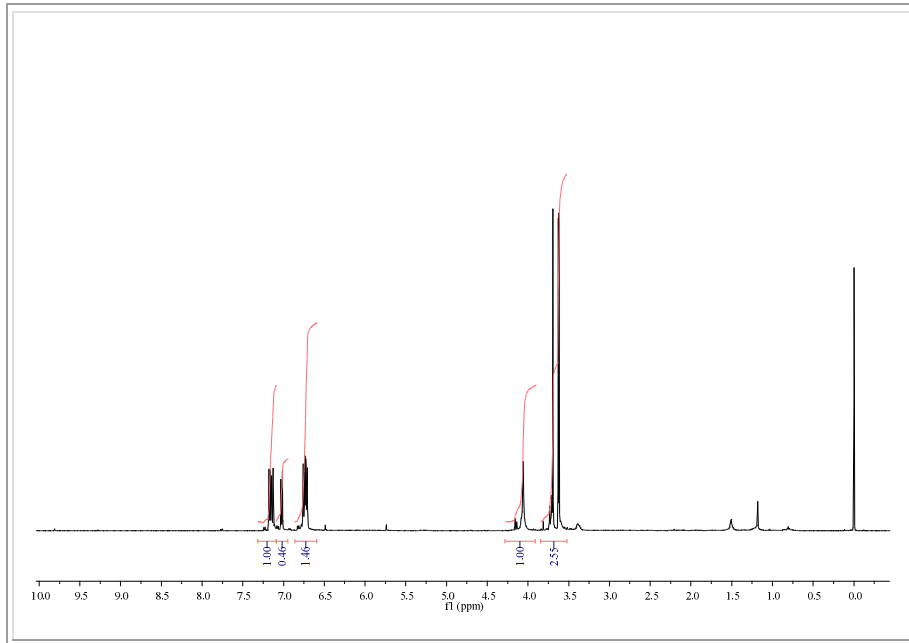
21 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

22 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu = 1512 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi, $\nu = 1302 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı, $\nu = 1609, 1583 \text{ cm}^{-1}$ 'de konjuge $\text{C}=\text{C}$ bandı görülmüştür (Şekil 3.124).



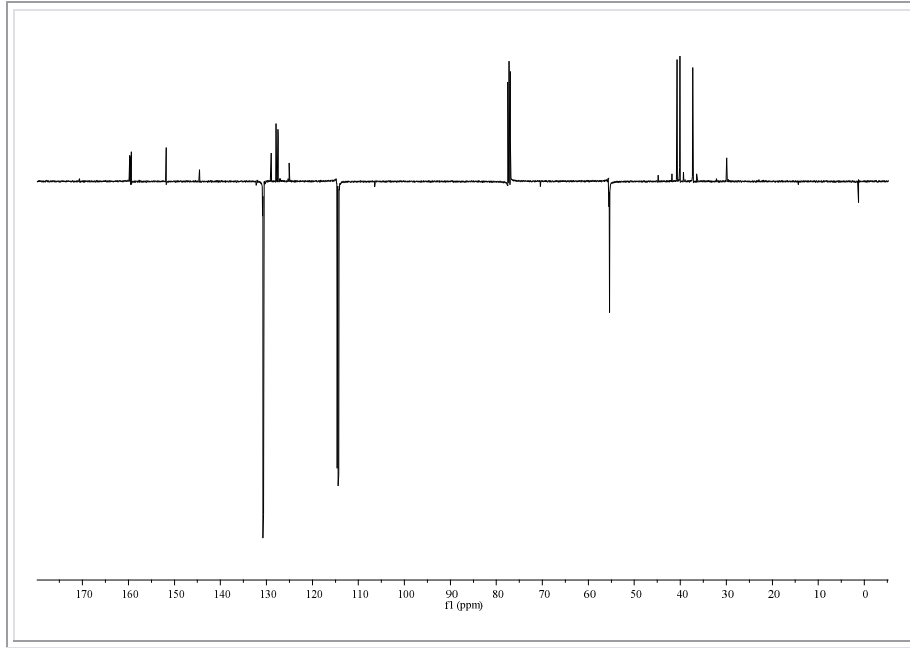
Şekil 3.124 : **22** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

22 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 7.18$ ppm'de bir dublet, $\delta = 7.14$ ppm'de bir dublet, $\delta = 7.03$ ppm'de bir dublet, $\delta = 6.78$ - 6.70 ppm'de bir multipler sinyali görülmüştür. Yapıdaki CH_2 protonları $\delta = 4.06$ ppm'de bir singlet ve $\delta = 3.73$ - 3.70 ppm'de bir broad sinyali verirken CH_3 protonları $\delta = 3.69$ ppm'de bir singlet, $\delta = 3.63$ ppm'de bir singlet ve $\delta = 3.62$ ppm'de bir singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.125).

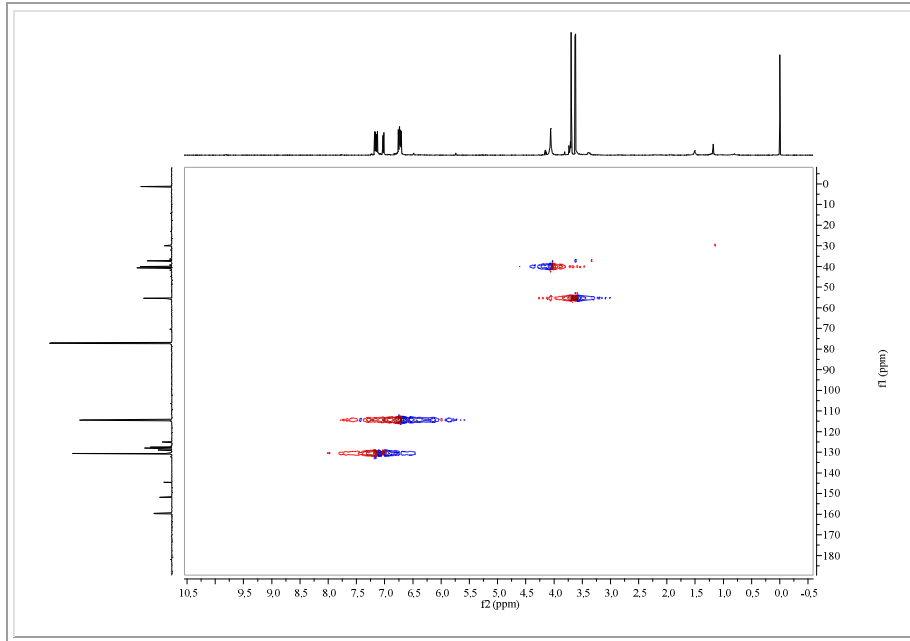


Şekil 3.125 : **22** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

22 bileşiminin APT-NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 158.5, 158.3, 158.2, 150.6, 143.3, 127.8, 126.7, 126.3, 126.2, 123.8$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonları $\delta = 129.5, 129.4, 113.4, 113.2, 113.1$ ppm'de gözlenmiştir. Yapıdaki CH_3 karbonları $\delta = 54.3, 54.2$ ppm'de ve CH_2 karbonları ise $\delta = 39.5, 38.7, 36.1$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.126). Yapıya ait HSQC spektrumunda yapıdaki direkt bağlı proton ve karbonlara ait sinyaller görülmektedir (Şekil 3.127).

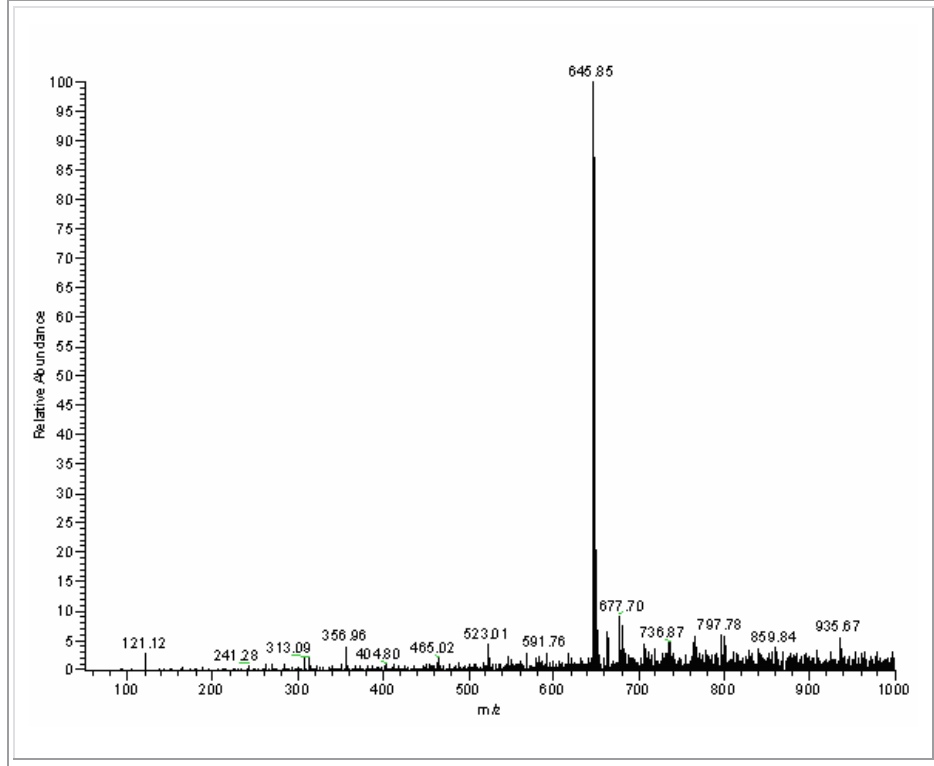


Şekil 3.126 : **22** bileşiminin APT spektrumu (CDCl_3)



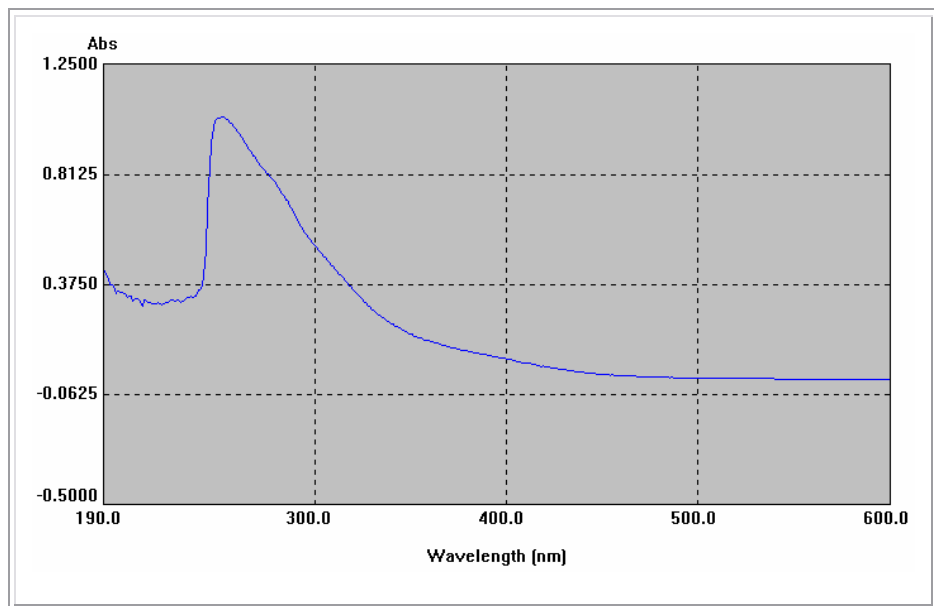
Şekil 3.127 : **22** bileşiminin HSQC spektrumu

22 ($C_{28}H_{27}Cl_2NO_5S_3$, $M_A = 624.62$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 645.85’de $[M+Na]^+$ piki gözlenmiştir (Şekil 3.128).



Şekil 3.128 : **22** bileşiğinin MS(+ESI) spektrumu

22 bileşiğinin UV spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 252 nm’de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.129).

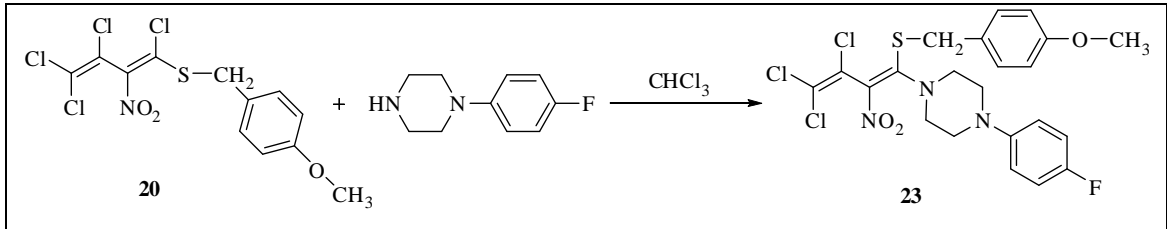


Şekil 3.129 : **22** bileşiğinin UV spektrumu

22 bileşiminin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

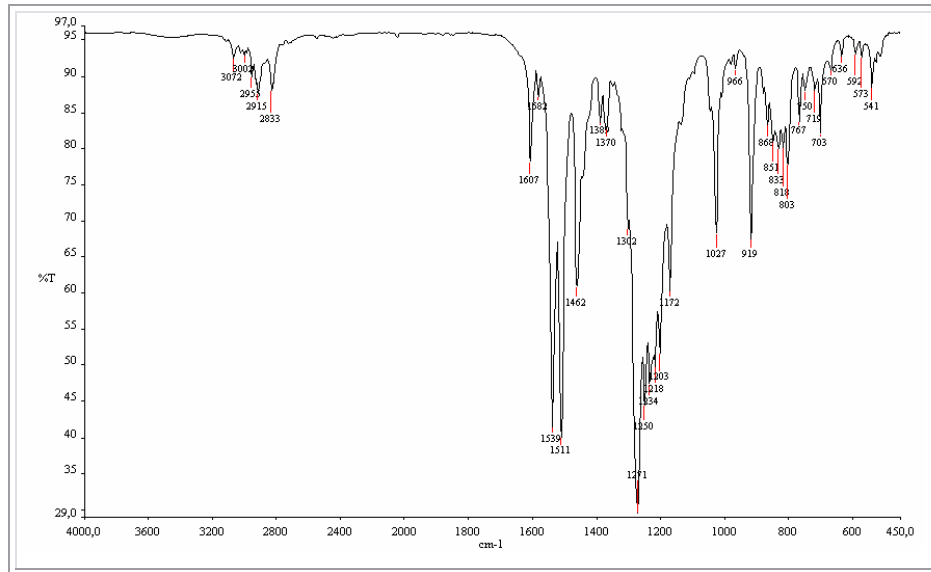
3.1.19 1-(4-Metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**20**) ve 1-(4-florofenil) piperazinin reaksiyonu

1-(4-Metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**20**) ile 1-(4-florofenil)-piperazinin reaksiyonundan 1-[(4-florofenil) piperazinil]-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**23**) elde edildi.



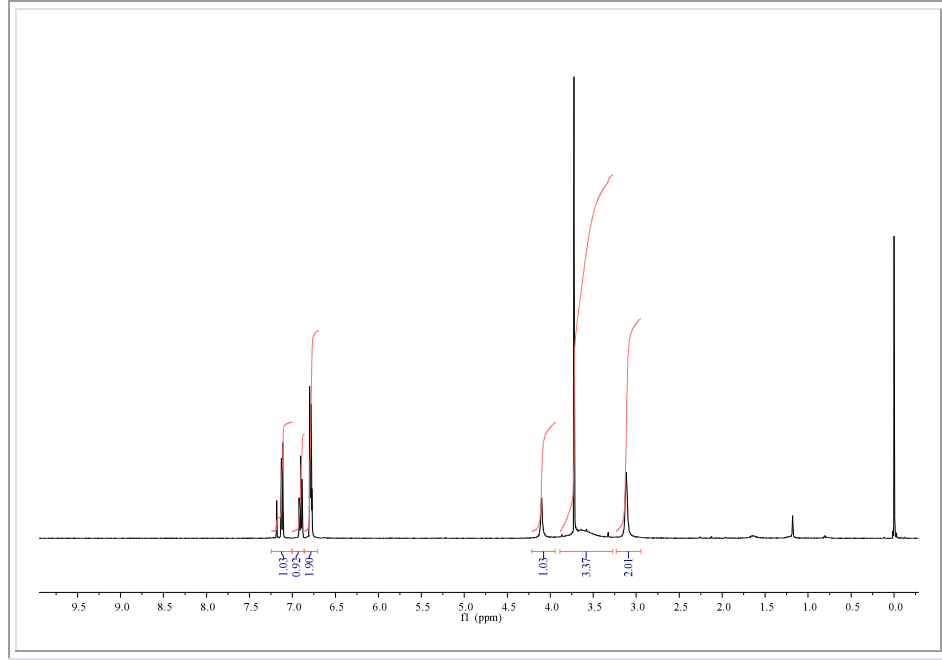
3.19

23 bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; yapıdaki NO_2 asimetrik gerilmesi $\nu = 1539$, 1511 cm^{-1} 'de ve NO_2 simetrik gerilme bandı $\nu = 1389$, 1370 cm^{-1} 'de görülmüştür. Yapıdaki konjuge $\text{C}=\text{C}$ bağa ait gerilme bandı ise $\nu = 1607$, 1582 cm^{-1} 'de görülmüştür (Şekil 3.130).



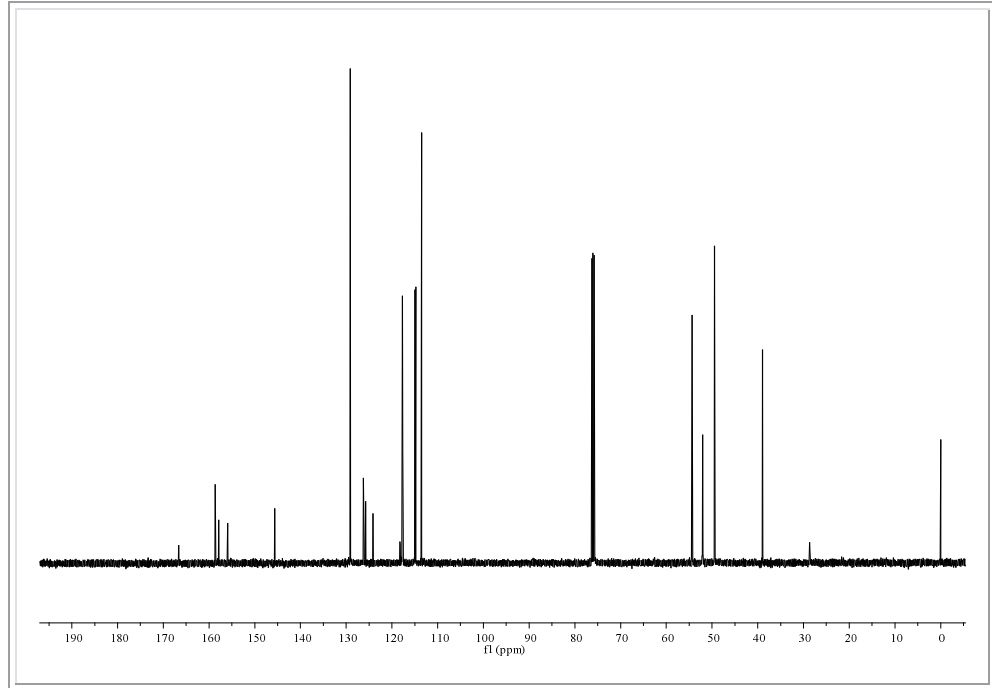
Şekil 3.130 : **23** bileşiminin IR spektrumu (KBr)

23 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halka protonları $\delta = 7.12$ ppm'de bir dublet, $\delta = 6.94-6.87$ ppm'de bir triplet, $\delta = 6.82-6.76$ ppm'de bir multiplet, yapıdaki S- CH_2 protonları $\delta = 4.10$ ppm'de bir broad singlet, CH_3 protonları $\delta = 3.72$ ppm'de bir singlet ve piperazin halkasındaki CH_2 protonları $\delta = 3.87-3.30$ ppm'de bir broad, $\delta = 3.12$ ppm'de bir broad singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.131).

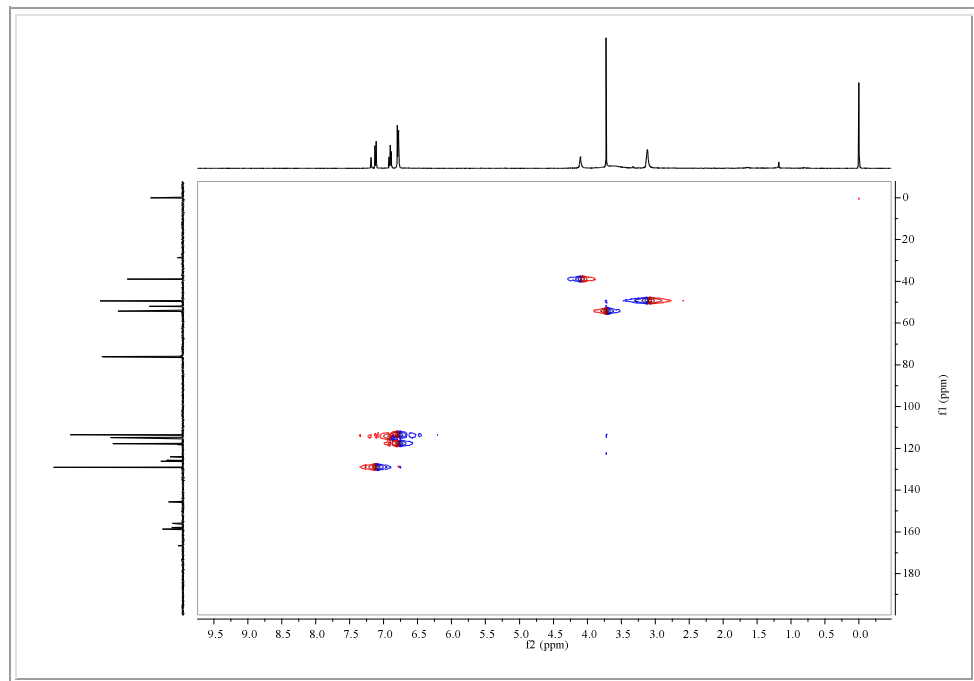


Şekil 3.131 : **23** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

23 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 166.7, 158.6, 157.9, 155.9, 145.7, 126.3, 125.8, 124.1$ ppm'de gözlenirken, aromatik halkadaki CH karbonları $\delta = 129.2, 117.7, 117.6, 114.9, 114.8, 113.6$ ppm'de gözlenmiştir. CH_3 karbonu $\delta = 54.3$ ppm'de gözlenirken yapıdaki CH_2 karbonları ise $\delta = 52.1, 49.4, 38.9$ ppm'de görülmüştür (Şekil 3.132). Yapıya ait HSQC spektrumunda yapıdaki direkt bağlı proton ve karbonlara ait sinyaller görülmektedir (Şekil 3.133).

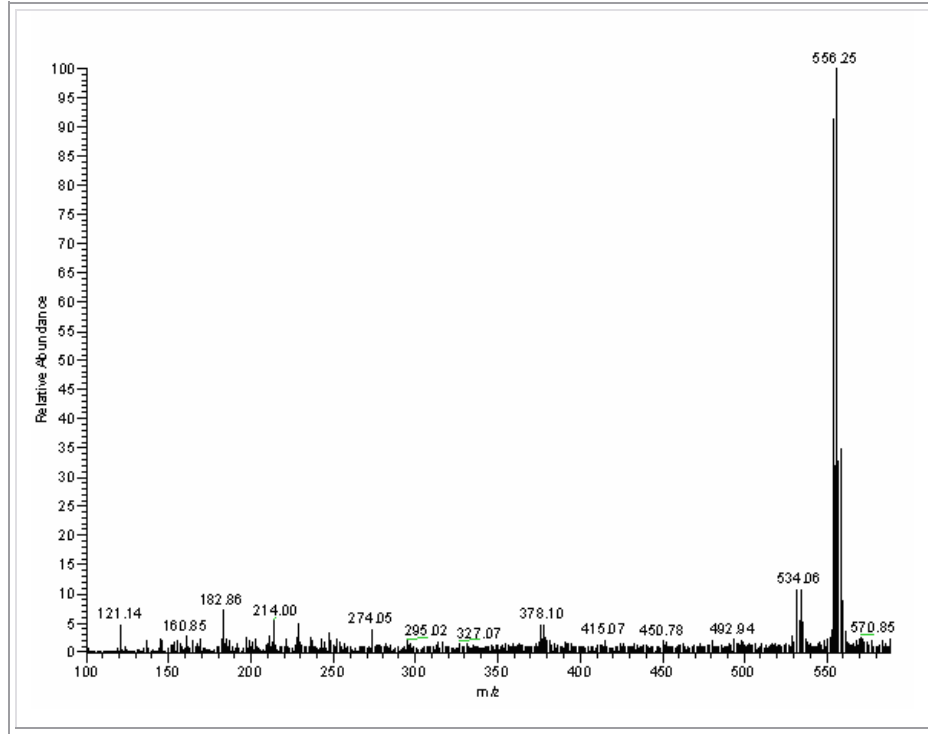


Şekil 3.132 : **23** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)



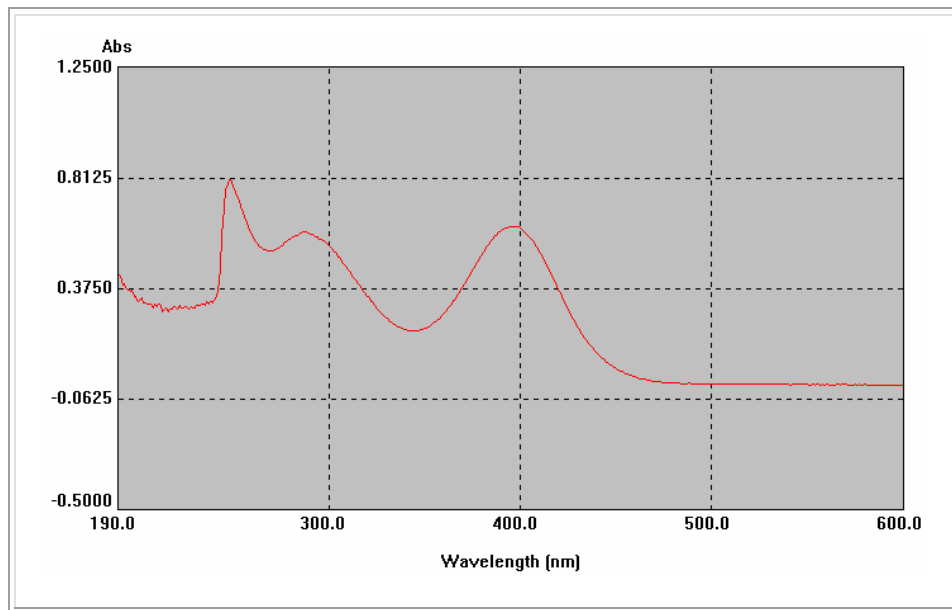
Şekil 3.133 : **23** bileşiğinin HSQC spektrumu

23 ($C_{22}H_{21}Cl_3FN_3O_3S$, $M_A = 532.84$ g/mol) bileşğinin MS spektrumunda m/z : 556.25'de $[M+Na]^+$ iyon piki, m/z : 534.06'da ise $[M+H]^+$ mol piki gözlenmiştir (Şekil 3.134).



Şekil 3.134 : **23** bileşğinin MS (+ESI) spektrumu

23 bileşğinin UV spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 397, 287 ve 248 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.135).

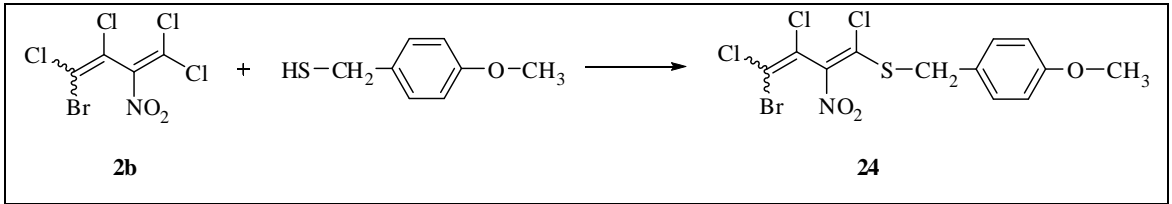


Şekil 3.135 : **23** bileşğinin UV spektrumu

23 bileşiminin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

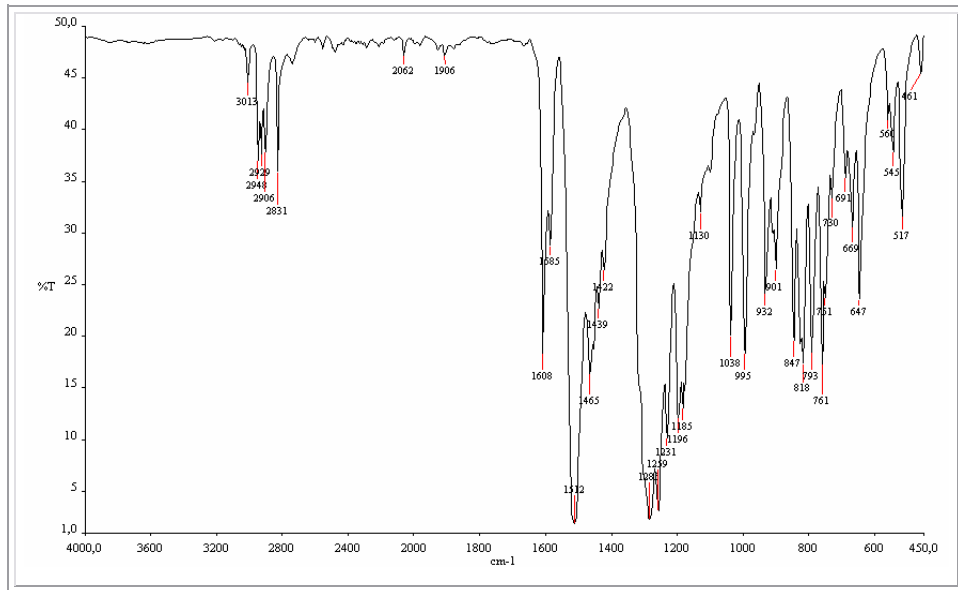
3.1.20 4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ve 4-metoksibenzil merkaptanın reaksiyonu

4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ile 4-metoksibenzil merkaptanın reaksiyonundan 4-brom-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**24**) elde edildi.



3.20

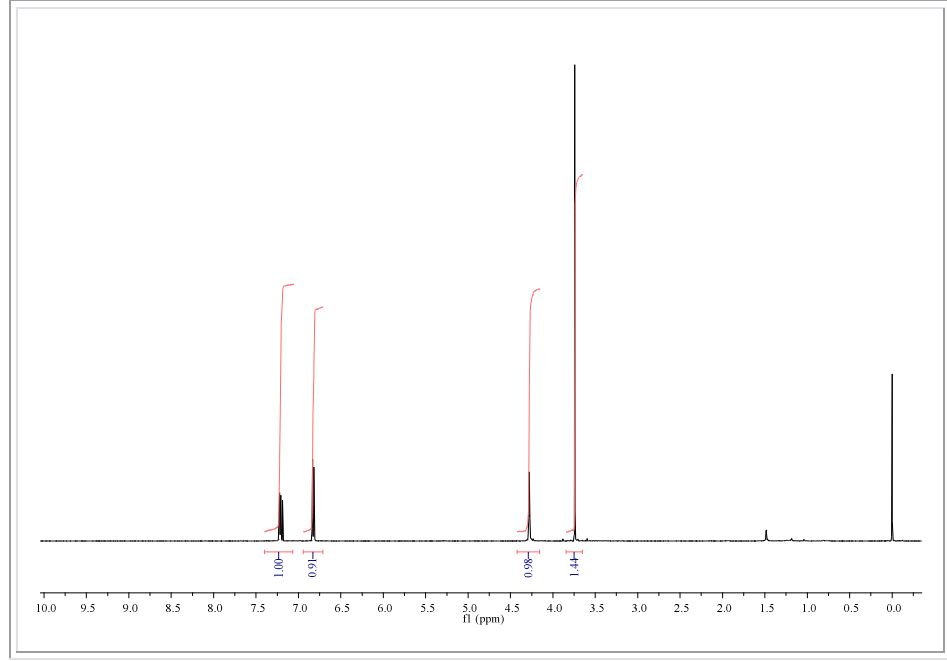
24 bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; $\nu = 1512 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi, $\nu = 1608, 1585 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise konjuge $\text{C}=\text{C}$ bandı görülmüştür (Şekil 3.136).



Şekil 3.136 : **24** bileşiminin IR spektrumu (KBr)

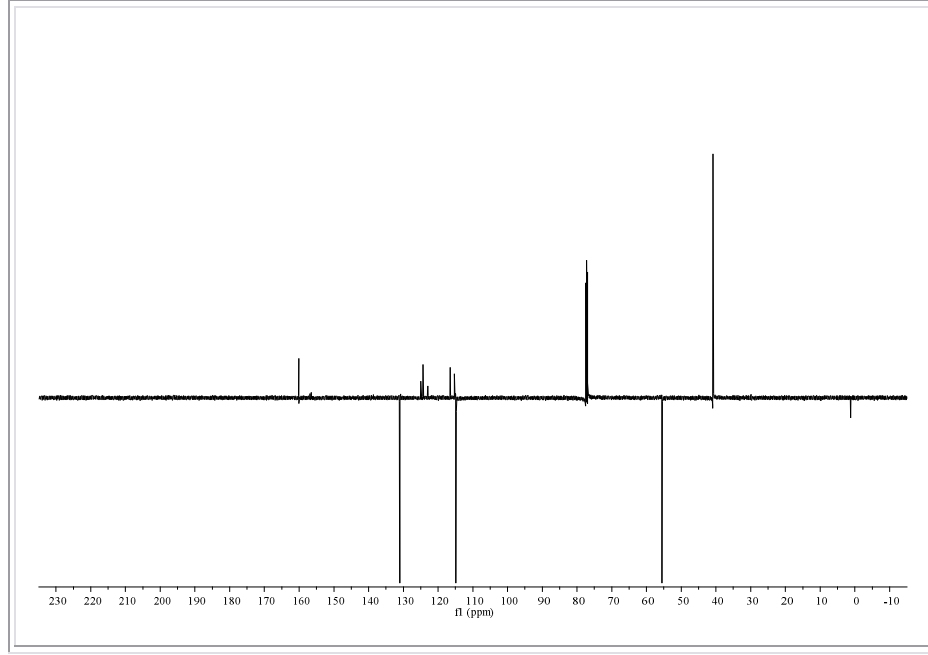
24 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 7.22$ ppm'de bir dublet, $\delta = 6.83$ ppm'de bir dublet sinyali, CH_2 protonları $\delta = 4.28$ ppm'de bir singlet ve CH_3 protonları ise $\delta = 3.74$ ppm'de bir singlet sinyali vermiştir (

Şekil 3.137).



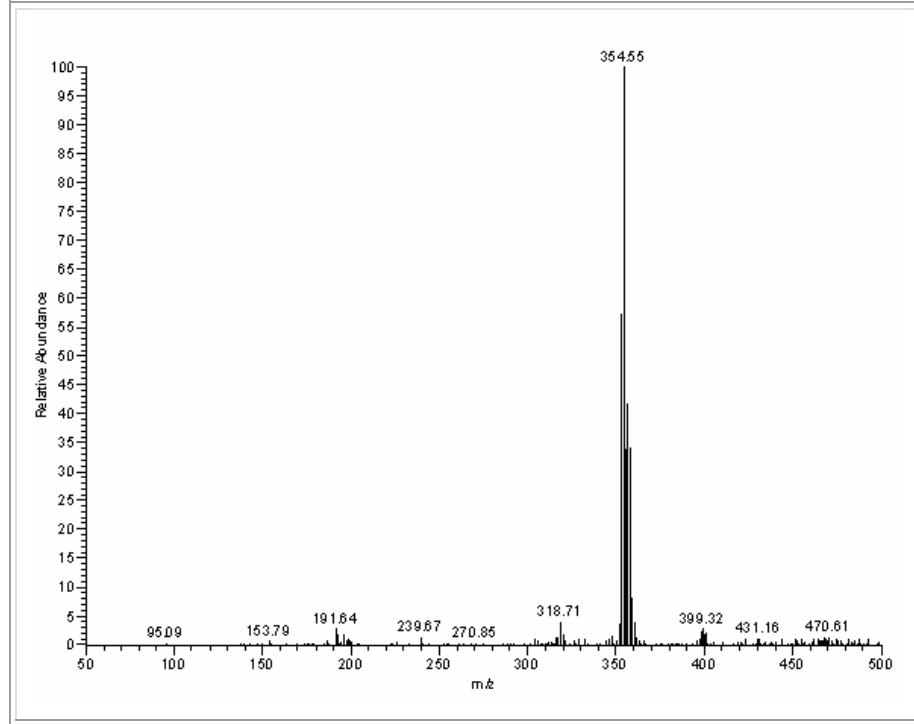
Şekil 3.137 : **24** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3)

24 bileşiğinin APT-NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 160.1, 156.9, 156.5, 124.9, 124.3, 123.0, 116.5, 115.3$ ppm'de gözlenirken, fenil grubundaki CH karbonlarının kimyasal kayma değerleri $\delta = 131.1, 114.9$ ppm'dir. Yapıdaki CH_3 karbonu $\delta = 55.6$ ppm'de ve CH_2 karbonu ise $\delta = 40.9$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.138).

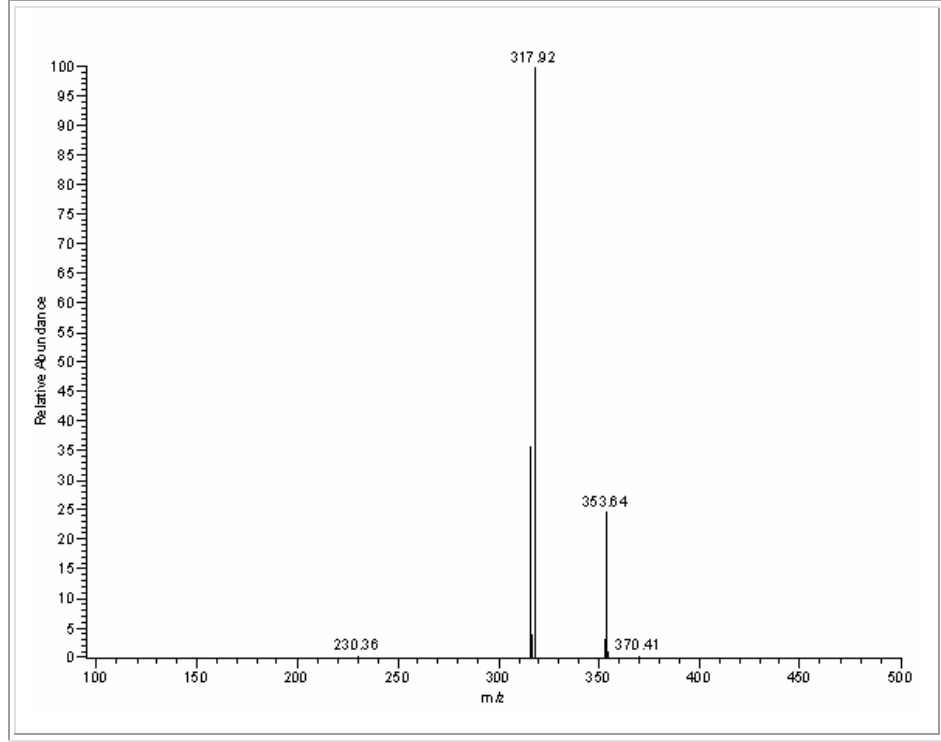


Şekil 3.138 : **24** bileşiğinin APT spektrumu (CDCl₃)

24 (C₁₂H₉BrCl₃NO₃S, M_A= 433.54 g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 354.55'de gözlenen fragment [M-Br]⁻ iyon pikidir (Şekil 3.139). MS2 spektrumunda ise m/z : 317.92'de [M-(Br+Cl)]⁻ iyon pikine aittir (Şekil 3.140).

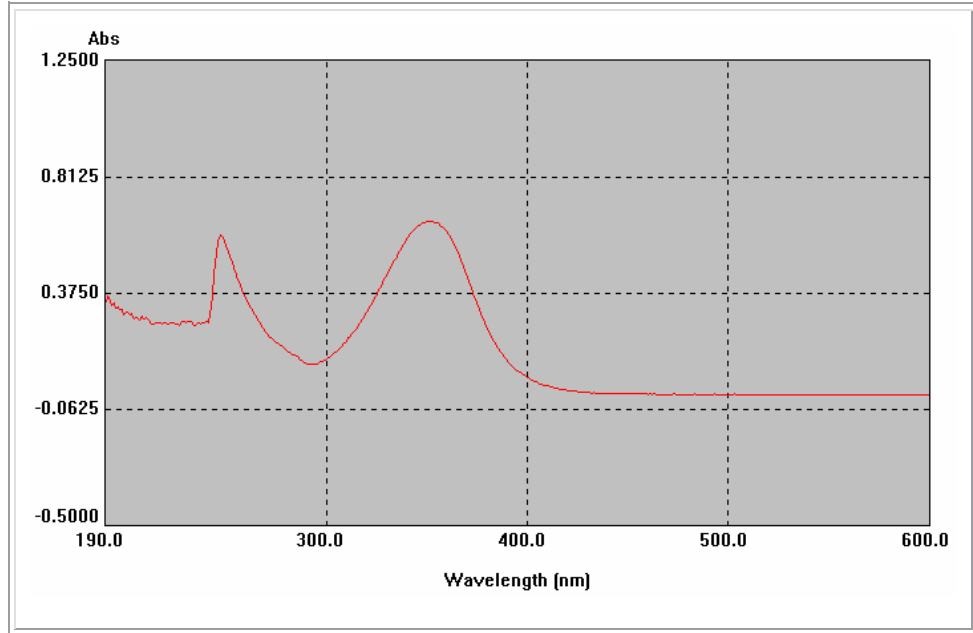


Şekil 3.139 : **24** bileşiğinin MS (-ESI) spektrumu



Şekil 3.140 : **24** bileşiğinin MS2 spektrumu

24 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 351 ve 247 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.141).

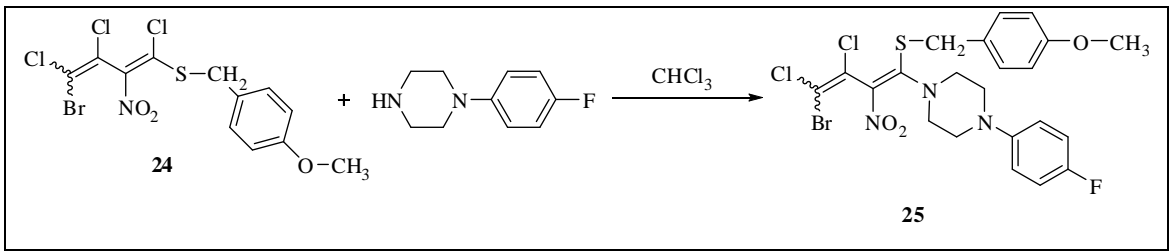


Şekil 3.141 : **24** bileşiğinin UV spektrumu

24 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

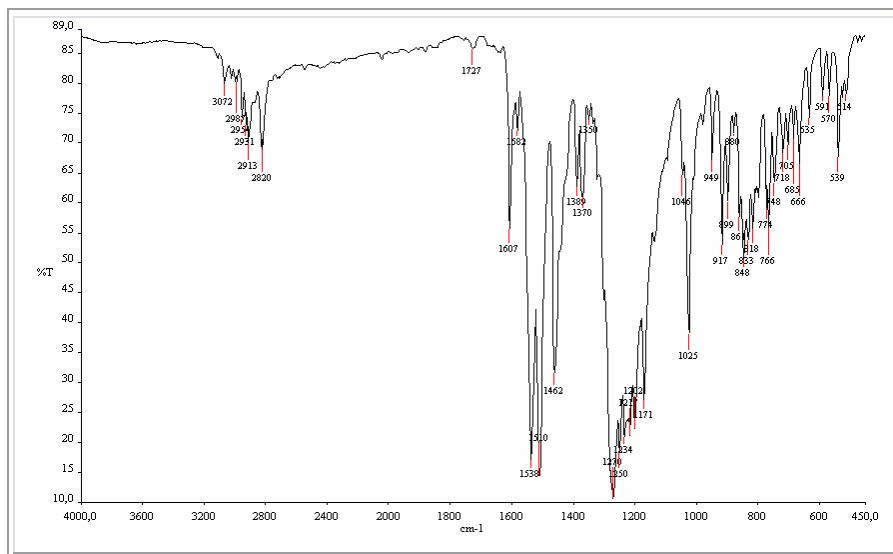
3.1.21 4-Brom-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**24**) ve 1-(4-florofenil) piperazinin reaksiyonu

4-Brom-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**24**) ile 1-(4-florofenil)-piperazinin reaksiyonundan 4-brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil)piperazinil]-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (**25**) elde edildi.



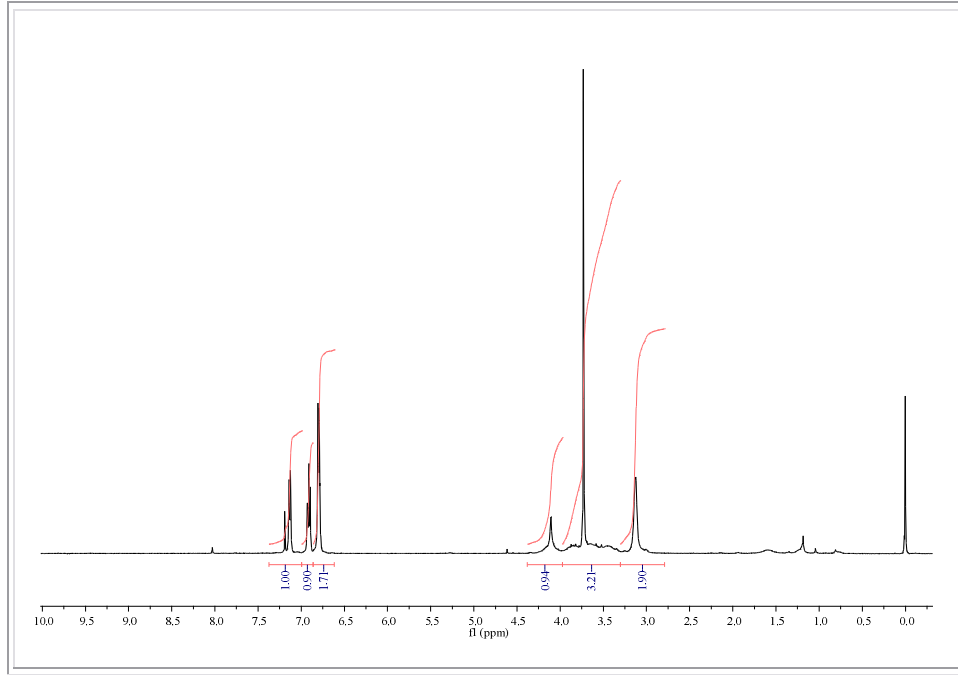
3.21

25 bileşğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H gerilme bandı $\nu = 3072, 3050 \text{ cm}^{-1}$ de, alifatik C-H gerilme bandı ise $\nu = 2954, 2931, 2913, 2820 \text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür. Yapıdaki NO_2 asimetrik gerilmesi $\nu = 1538, 1510 \text{ cm}^{-1}$ de ve NO_2 simetrik gerilme bandı $\nu = 1370 \text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür. Yapıdaki konjuge C=C bandı ise $\nu = 1607, 1582 \text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür (Şekil 3.142).



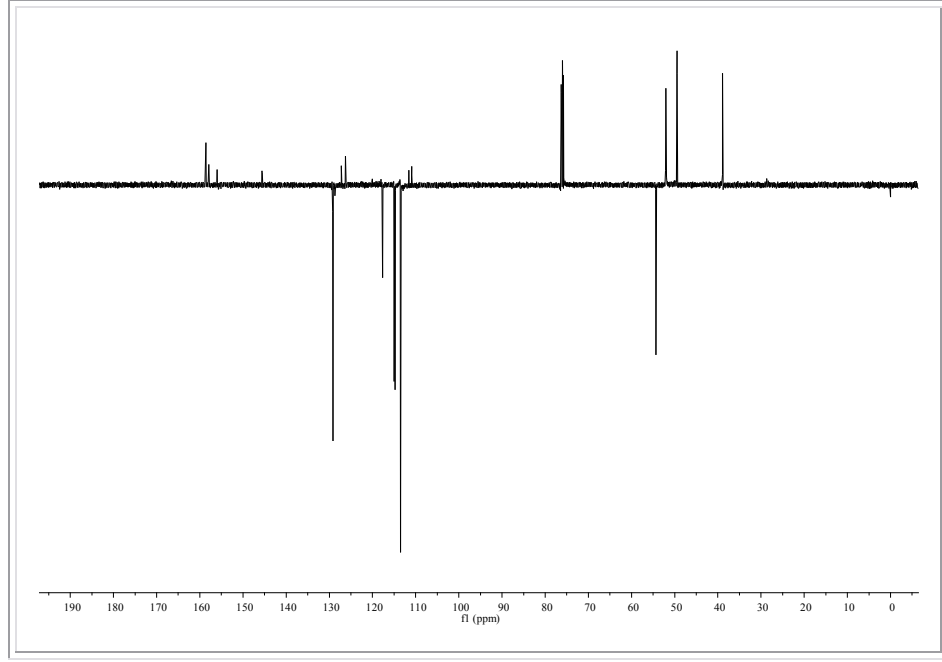
Şekil 3.142 : **25** bileşğinin IR spektrumu (KBr)

25 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halka protonları $\delta = 7.13$ ppm'de bir dublet, $\delta = 6.95\text{-}6.87$ ppm'de bir multiplet, $\delta = 6.83\text{-}6.76$ ppm'de bir multiplet, yapıdaki S- CH_2 protonları $\delta = 4.11$ ppm'de bir singlet, piperazin halkasındaki CH_2 protonları $\delta = 4.0\text{-}3.3$ ppm'de bir broad sinyal, $\delta = 3.13$ ppm'de bir broad singlet ve CH_3 protonları ise $\delta = 3.73$ ppm'de bir singlet sinyali vermiştir (Şekil 3.143).



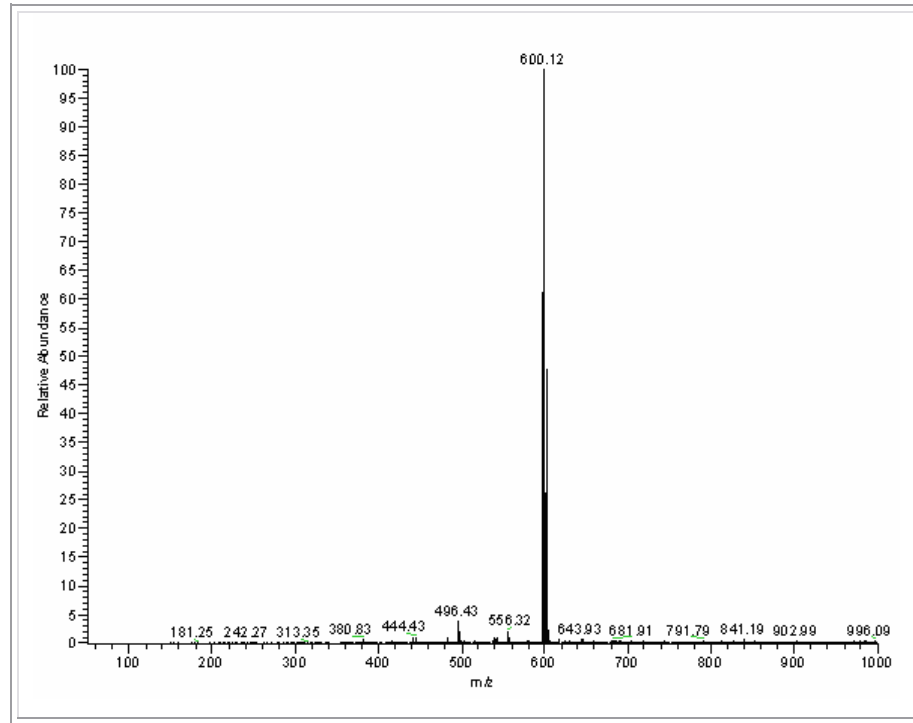
Şekil 3.143 : **25** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

25 bileşiğinin APT-NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuvarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuvarterner karbonlar $\delta = 158.6, 157.9, 156.0, 145.6, 127.2, 126.3, 126.2, 111.6, 110.9$ ppm'de gözlenirken aromatik halkadaki CH karbonları $\delta = 129.2, 129.1, 117.8, 117.7, 115.0, 114.8, 113.5$ ppm'de gözlenmiştir. CH_3 karbonu $\delta = 54.3$ ppm'de gözlenirken yapıdaki CH_2 karbonları ise $\delta = 52.0, 49.5, 49.4, 38.9$ ppm'de görülmüştür (Şekil 3.144).

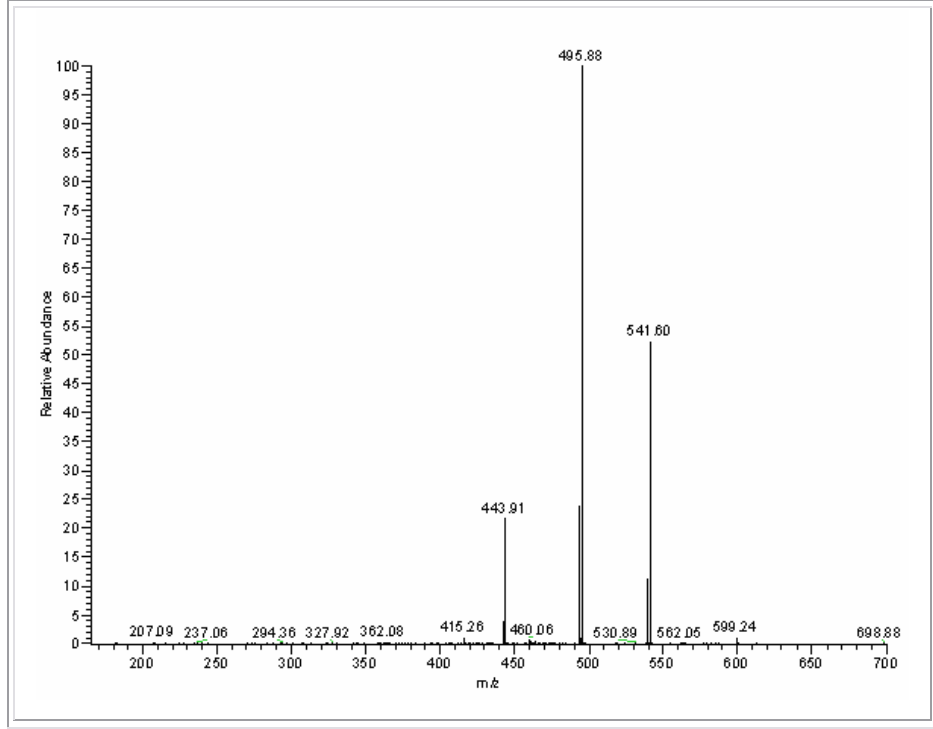


Şekil 3.144 : **25** bileşiğinin APT spektrumu (CDCl₃)

25 (C₂₂H₂₁Cl₂BrFN₃O₃S, M_A= 577.30 g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda *m/z*: 600.12'de [M+Na]⁺ fragmenti görülmüştür (Şekil 3.145). Yapıya ait MS2 spektrumunda *m/z*: 541.60'da [M-Cl]⁺ iyon piki, *m/z*: 495.88'de [M-Br]⁺ iyon piki, *m/z*: 443.91'de [M-(2Cl+NO₂+CH₃)]⁺ iyon piki gözlenmiştir (Şekil 3.146).

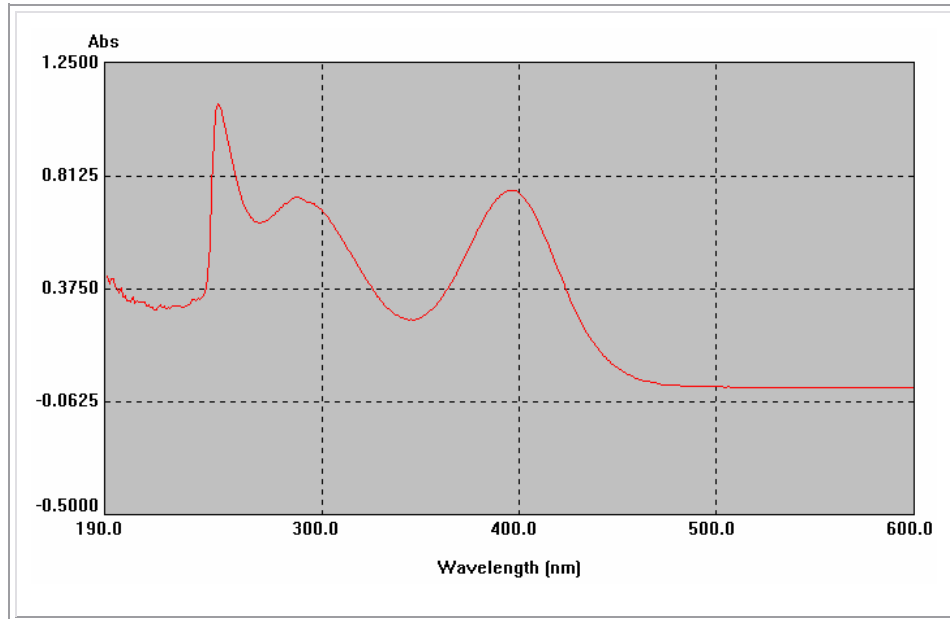


Şekil 3.145 : **25** bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu



Şekil 3.146 : 25 bileşiğinin MS2 spektrumu

25 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 396, 287 ve 247 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.147).

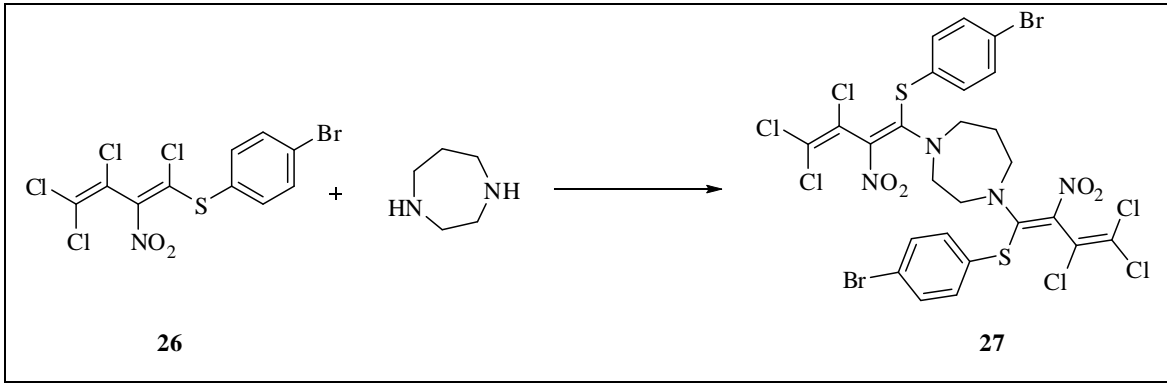


Şekil 3.147 : 25 bileşiğinin UV spektrumu

25 bileşinin elemental analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşin yapısını doğrulamaktadır.

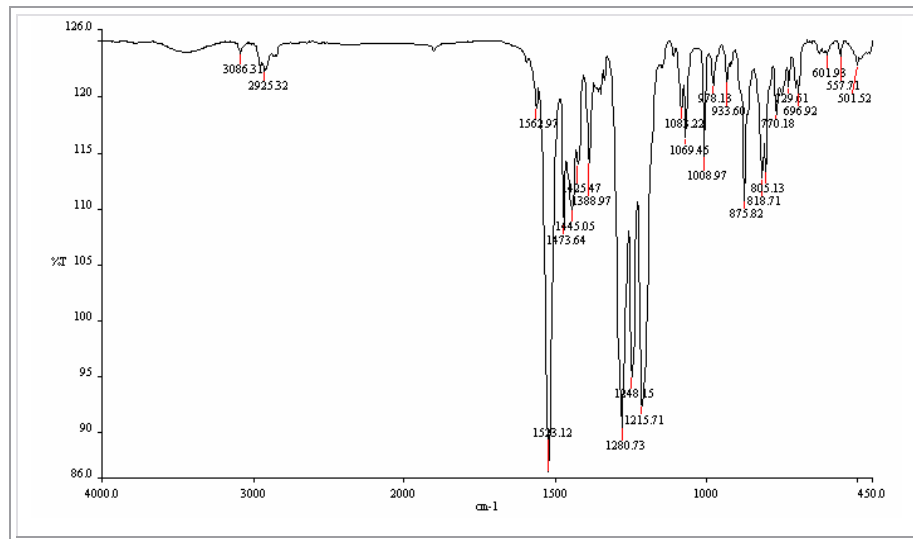
3.1.22 1-(4-Bromfeniltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (26) ve homopiperazinin reaksiyonu

1-(4-Bromfeniltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**26**) ile homopiperazinin reaksiyonundan 1,4-bis[1-(4-bromofeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitrobuta-1,3-dienil]-1,4-diazepan (**27**) bileşiği elde edildi.



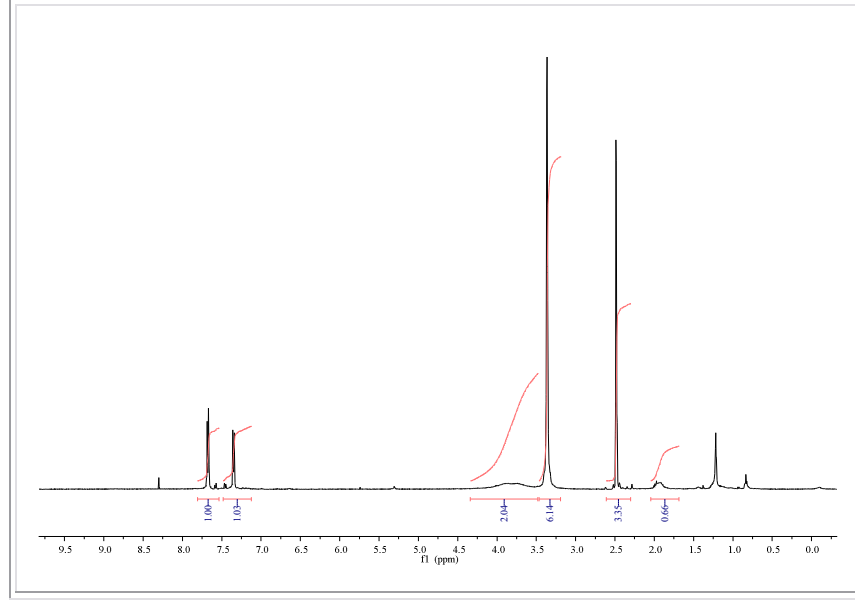
3.22

27 bileşinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu = 1523 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi ve $\nu = 1389 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı görülmüştür. $\nu = 1562 \text{ cm}^{-1}$ 'de ise konjuge $\text{C}=\text{C}$ bandı görülmüştür (Şekil 3.148).



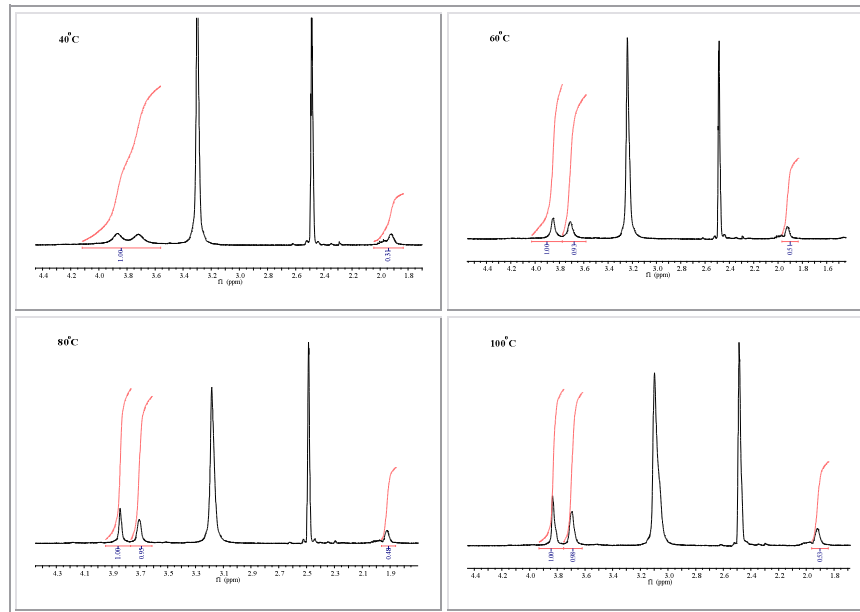
Şekil 3.148 : **27** bileşinin IR spektrumu (KBr)

27 bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; iki aromatik halkadaki protonlar $\delta = 7.68$ ve 7.35 ppm'de birer dublet, homopiperazin halkasındaki CH_2 protonları $\delta = 4.40$ - 3.5 ppm ve 2.1 - 1.8 ppm'de birer broad sinyal vermiştir (Şekil 3.149).



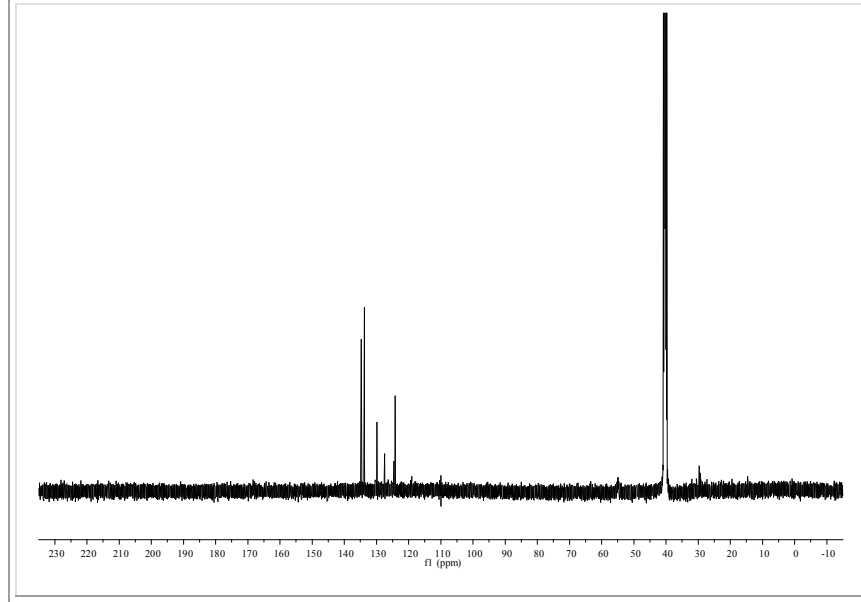
Şekil 3.149: **27** bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (DMSO)

27 bileşğinin DMSO içindeki çözeltisinin farklı sıcaklıklarda (40 , 60 , 80 , 100 °C) alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda homopiperazin halkasındaki CH_2 protonlarına ait piklerin sıcaklık artışıyla broad sinyalden singlete değıştiğı gözlenmiştir (Şekil 3.150).



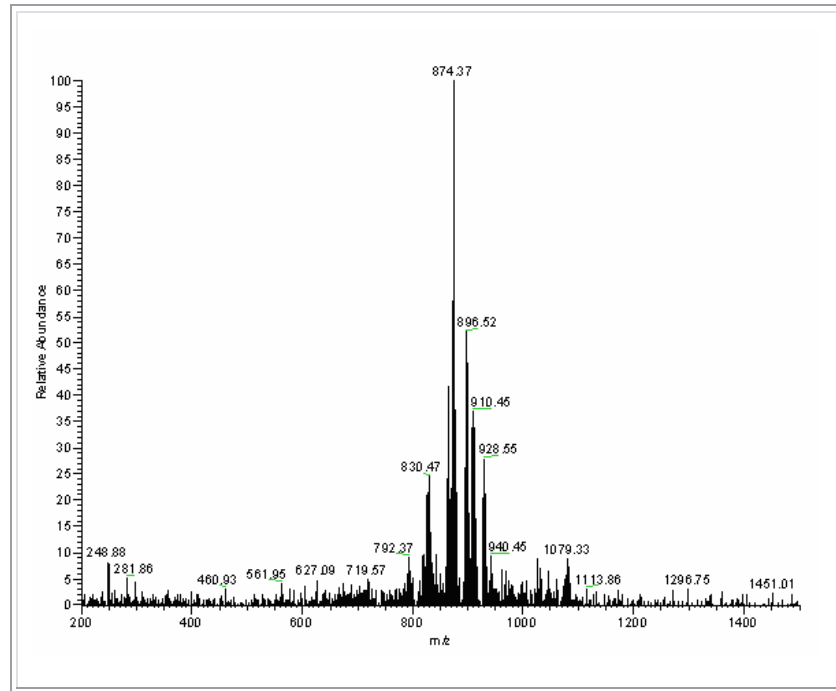
Şekil 3.150: **27** bileşğinin 40 , 60 , 80 , 100 °C'deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (DMSO)

27 bileşiğinin ^{13}C -NMR (DMSO) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 129.9, 127.5, 124.6, 124.2, 119.0$ ppm'de gözlenirken aromatik halkadaki CH karbonları $\delta = 134.7, 133.8$ ppm'de gözlenmiştir. Homopiperazin halkasındaki CH_2 karbonları ise $\delta = 55.0, 54.8, 29.7$ ppm'de görülmüştür (Şekil 3.151).



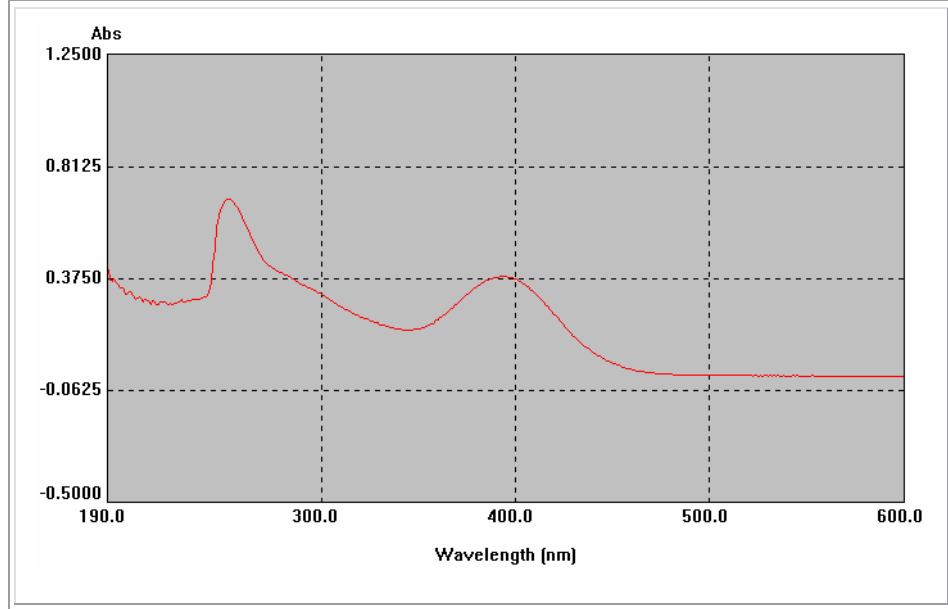
Şekil 3.151 : **27** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (DMSO)

27 ($\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$, $M_A = 875.09$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda bileşiğe ait molekül piki $m/z: 874.37$ 'de gözümüştür (Şekil 3.152).



Şekil 3.152 : **27** bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu

27 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 394 ve 251 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.153).

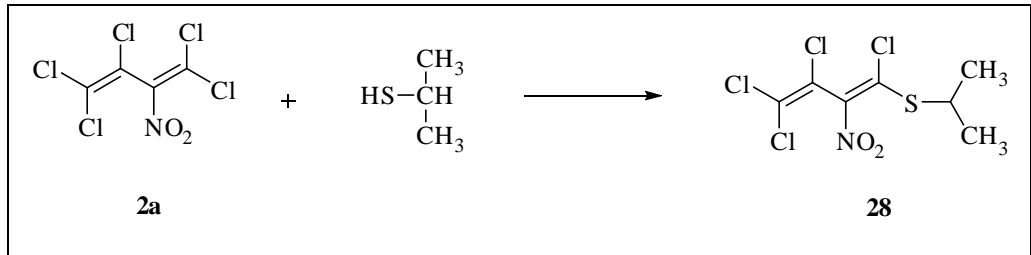


Şekil 3.153 : **27** bileşiğinin UV spektrumu

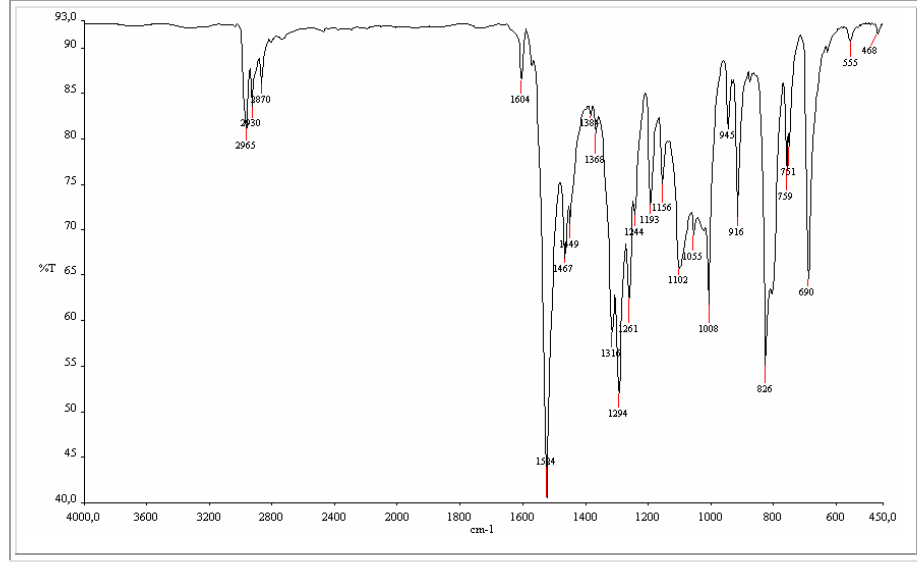
27 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.23 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2a**) ve 2-propil merkaptanın reaksiyonu

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2a**) ile 2-propil merkaptanın reaksiyonundan 2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-propiltiyo)-1,3-butadien (**28**) elde edildi.

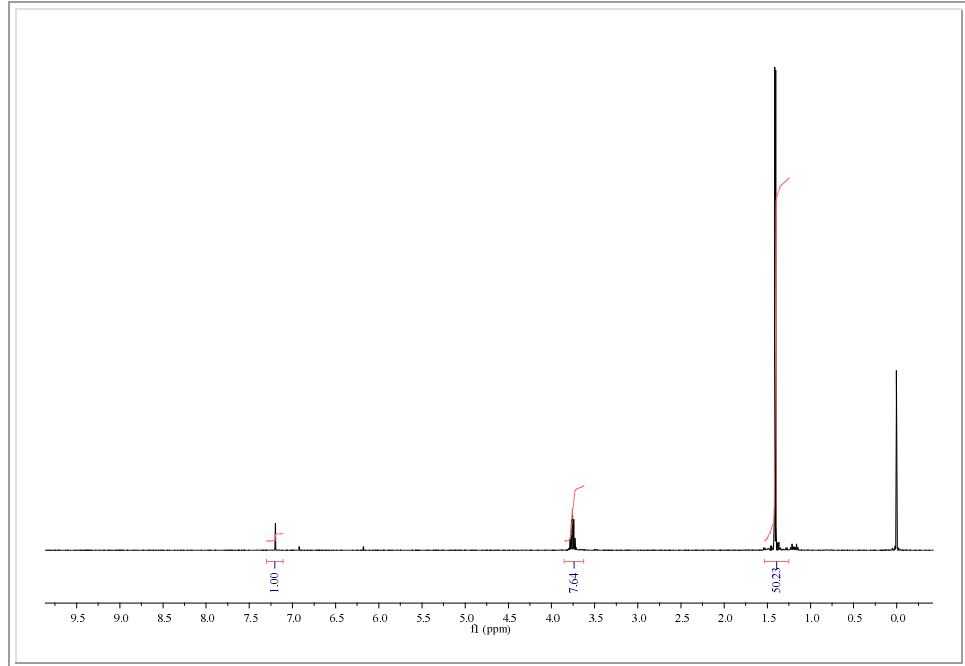


28 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu = 1524 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi ve $\nu = 1316 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı görülmüştür. Yapıdaki konjuge $\text{C}=\text{C}$ bandı ise $\nu = 1604 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir (Şekil 3.154).



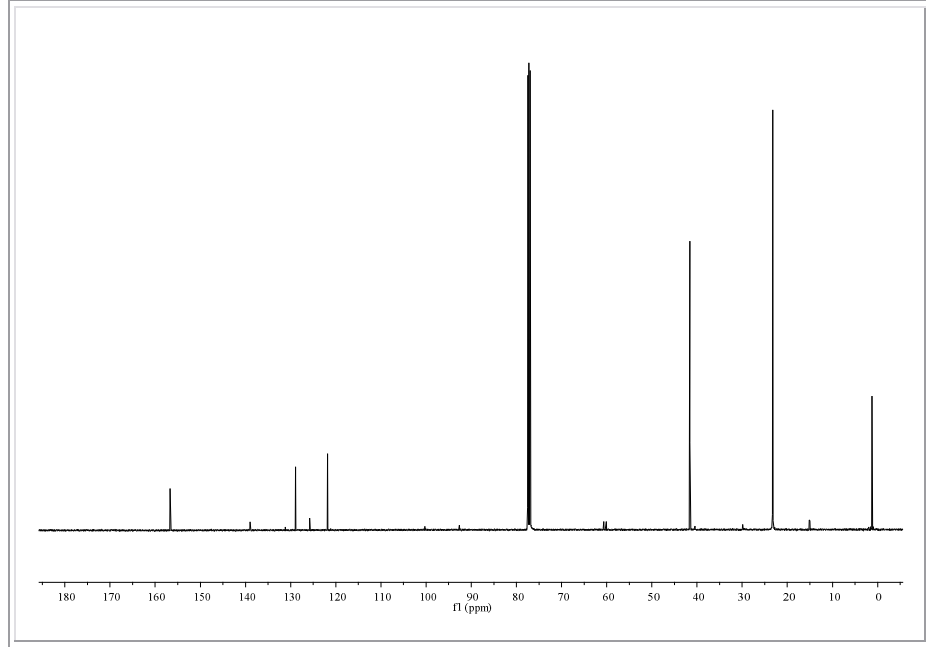
Şekil 3.154 : **28** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

28 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki CH protonu $\delta = 3.8\text{-}3.7$ ppm'de bir multiyet sinyali, CH_3 grubu protonları ise $\delta = 1.40$ ppm'de dublet sinyali vermiştir (Şekil 3.155).



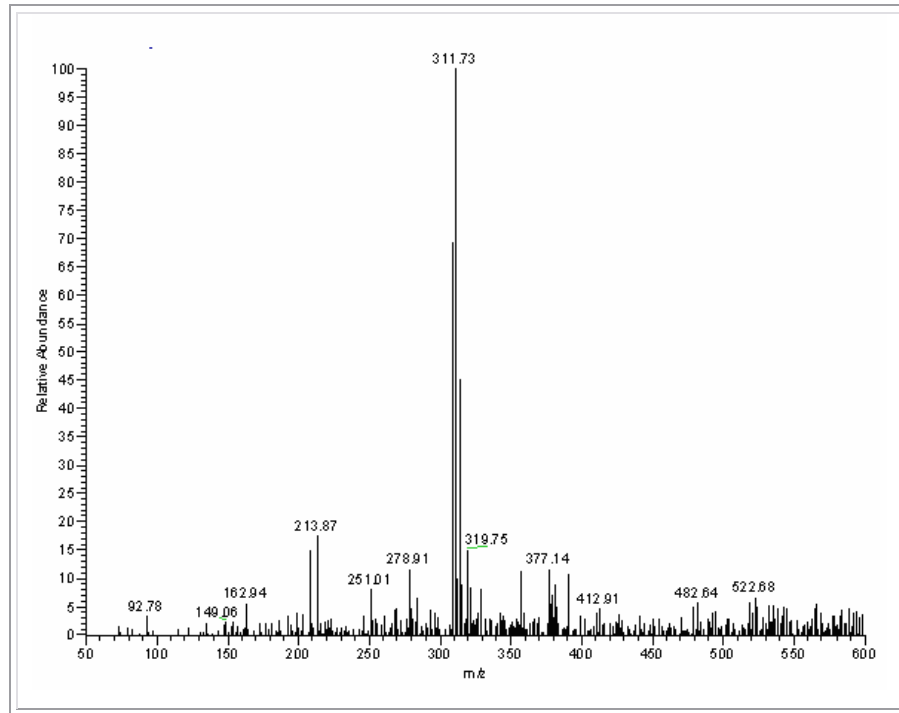
Şekil 3.155 : **28** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

28 bileşinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar $\delta = 156.7, 128.9, 125.8, 121.8$ ppm'de gözlenirken, yapıdaki CH karbonu $\delta = 41.6$ ppm'de ve CH_3 karbonları ise $\delta = 23.2$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.156).



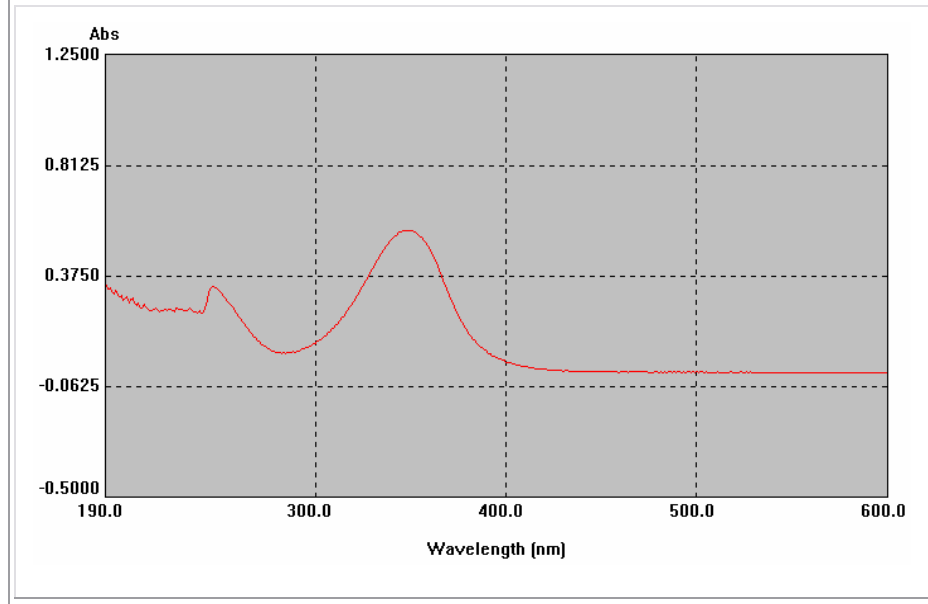
Şekil 3.156 : **28** bileşinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

28 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_4\text{NO}_2\text{S}$, $M_A = 311.01$ g/mol) bileşinin molekül piki MS spektrumunda m/z : 311.73'de gözlenmiştir (Şekil 3.157).



Şekil 3.157 : **28** bileşinin MS (+ESI) spektrumu

28 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 348 ve 246 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.158).

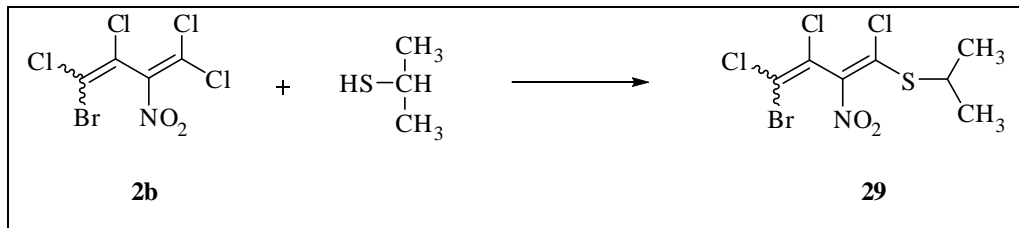


Şekil 3.158 : **28** bileşiğinin UV spektrumu

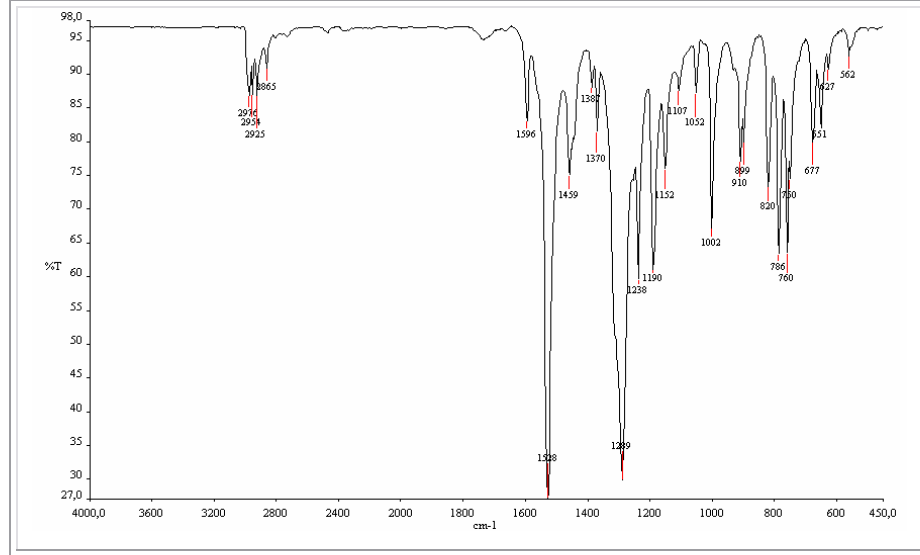
28 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri oluşan bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.1.24 4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ve 2-propil merkaptanın reaksiyonu

4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ile 2-propil merkaptanın reaksiyonundan 4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1-(2-propiltiyo)-1,3-butadien (**29**) elde edildi.

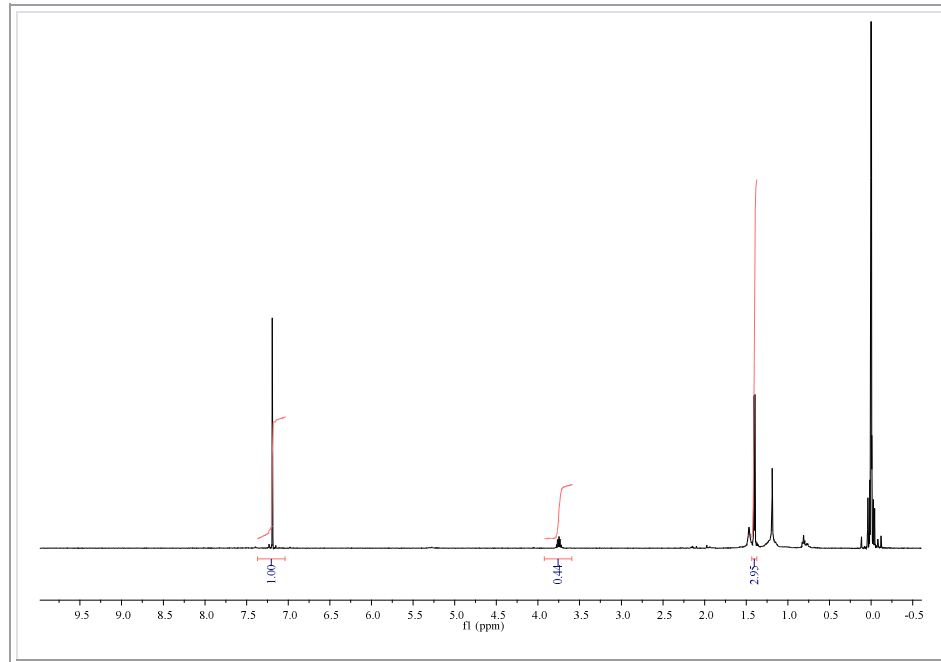


29 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu = 1528 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 asimetrik gerilmesi ve $\nu = 1370 \text{ cm}^{-1}$ 'de NO_2 simetrik gerilme bandı görülmüştür. Yapıdaki konjuge $\text{C}=\text{C}$ bandı ise $\nu = 1596 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir (Şekil 3.159).



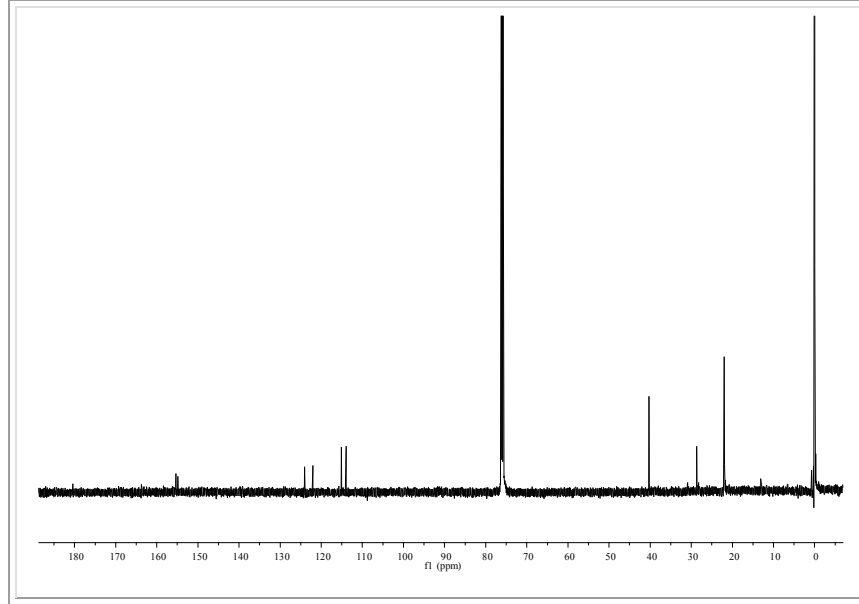
Şekil 3.159 : **29** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

29 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki CH protonu $\delta = 3.83\text{-}3.70$ ppm'de bir multiplet sinyali, CH_3 grubu protonları ise $\delta = 1.41$ ppm'de dublet sinyali vermiştir (Şekil 3.160).



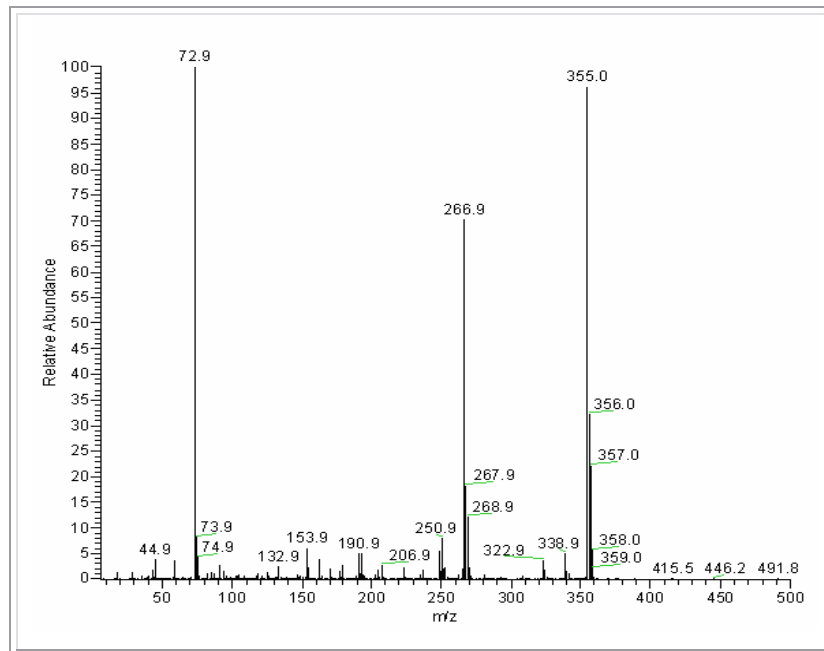
Şekil 3.160 : **29** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

29 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar $\delta = 155.3, 154.9, 124.0, 122.1, 115.1, 113.9$ ppm'de gözlenirken, yapıdaki CH karbonu $\delta = 40.3$ ppm'de ve CH_3 karbonları ise $\delta = 22.0$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.161).



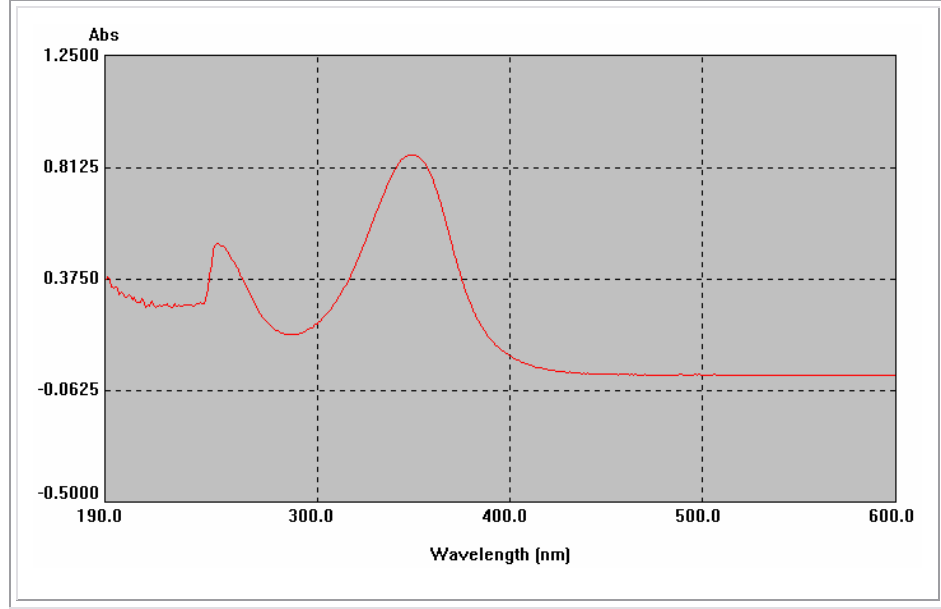
Şekil 3.161 : **29** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

29 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{BrCl}_3\text{NO}_2\text{S}$, $M_A = 355.46$ g/mol) bileşiğinin molekül piki GC-MS spektrumunda m/z : 355.0'da gözlenirken m/z : 266.9'da gözlenen fragment $[\text{M}-(2\text{Cl}+\text{CH}_3)]^+$ iyon pikidir (Şekil 3.162).



Şekil 3.162 : **29** bileşiğinin GC-MS spektrumu

29 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 349 ve 248 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.163).



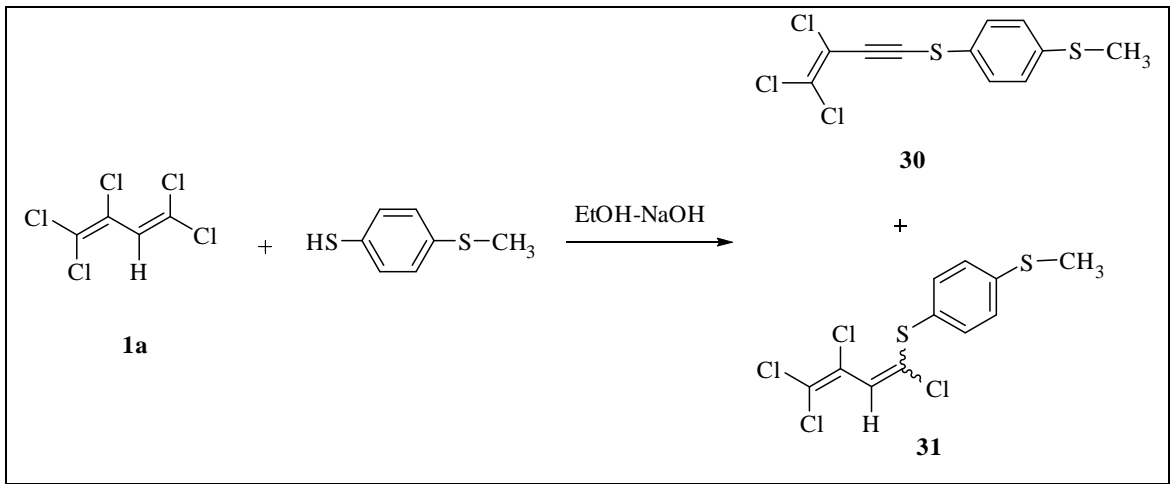
Şekil 3.163 : **29** bileşiğinin UV spektrumu

29 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

3.2 2H-POLİHALO-1,3-BUTADİENLERİN TİYOLLERLE REAKSİYONLARI

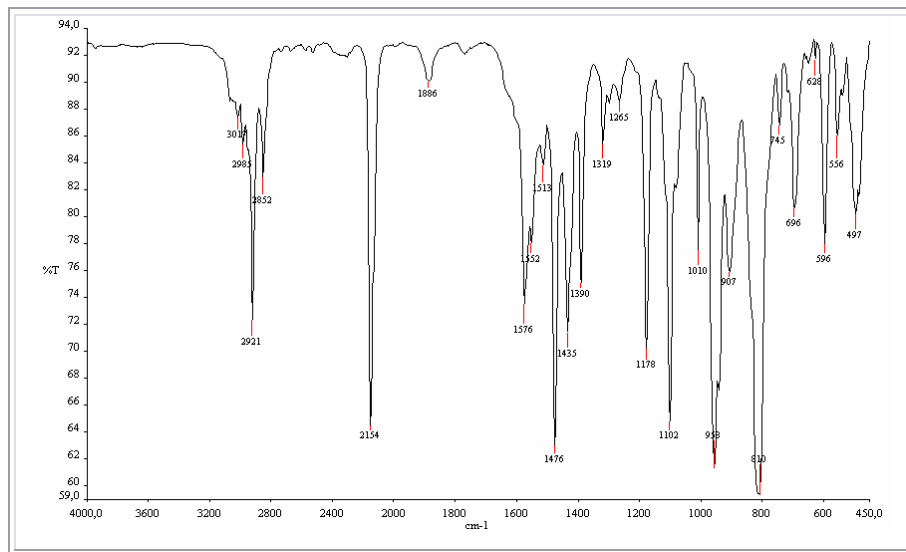
3.2.1 1,1,2,4,4-Pentaklor-1,3-butadien (1a) ve 4-metiltiyofenil merkaptanın reaksiyonu

1,1,2,4,4-Pentaklor-1,3-butadien (**1a**) ile 4-metiltiyofenil merkaptanın reaksiyonundan 4-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1,1,2-triklor-1-buten-3-in (**30**) ve 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**31**) bileşikleri karışım halinde elde edildi.



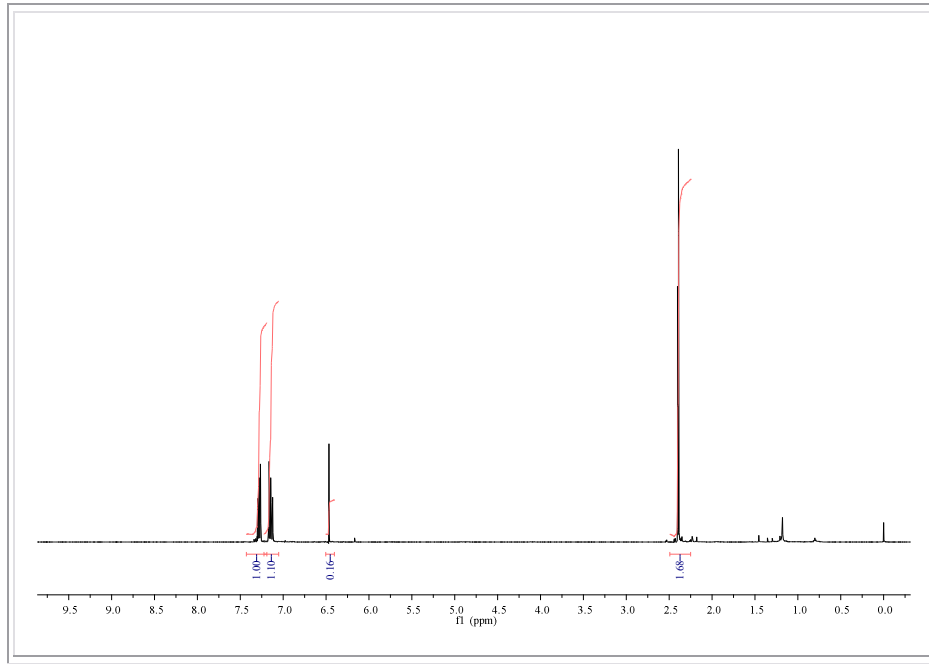
3.25

30 ve **31** karışımının IR (KBr) spektrumunda; **30** bileşiğinin yapısında bulunan üçlü bağ ($C\equiv C$) gerilmesi $\nu = 2154 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir (Şekil 3.164).



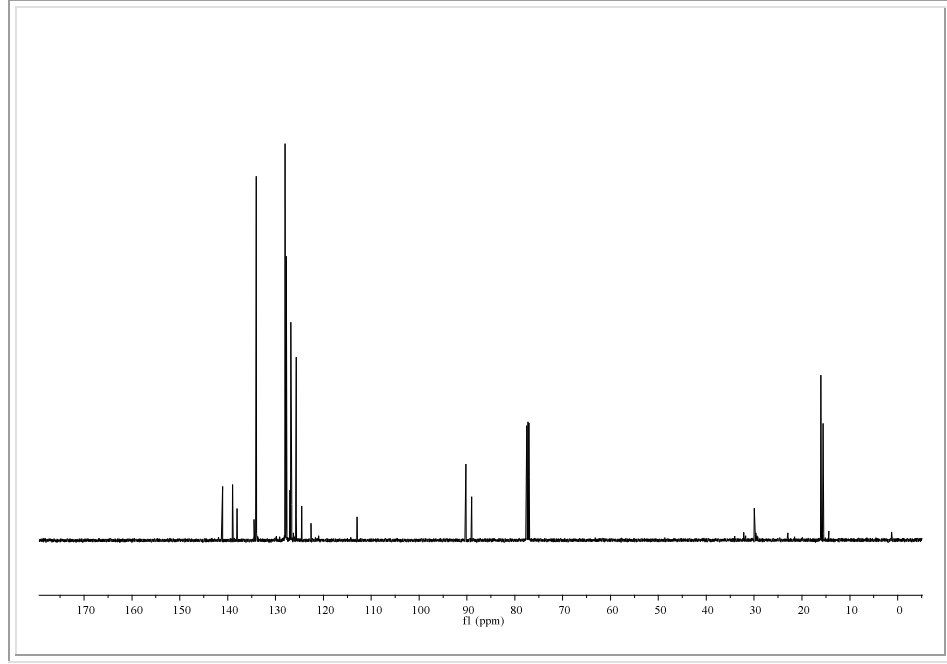
Şekil 3.164 : **30** ve **31** karışımının IR spektrumu (KBr)

30 ve **31** bileşik karışımına ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 7.31\text{-}7.25$ ppm'de ve $\delta = 7.18\text{-}7.12$ ppm'de birer multiplet sinyali vermiştir. **31** bileşiğinin butadien yapısında bulunan vinilik proton $\delta = 6.47$ ppm'de bir singlet verirken yapılarıdaki CH_3 protonları $\delta = 2.40$ ve 2.39 ppm'de birer singlet vermiştir. (Şekil 3.165). İki bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spekturumundan elde edilen veriler ışığında **30:31** oranının $59:41$ olduğu tespit edilmiştir.



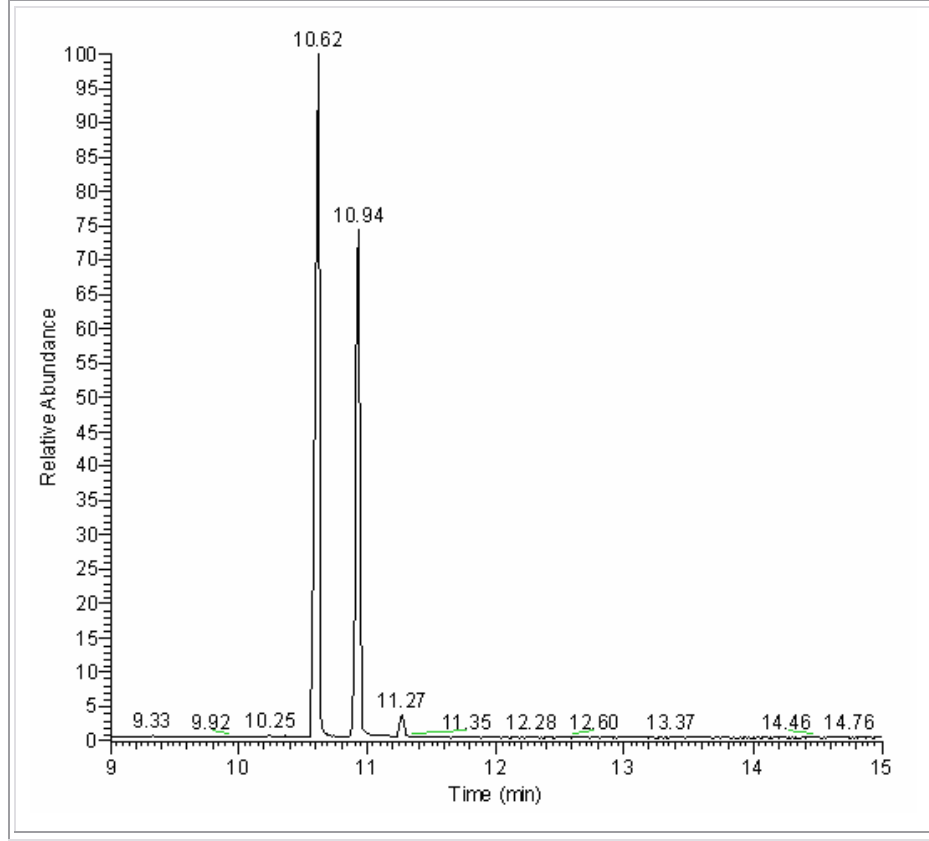
Şekil 3.165 : **30** ve **31** bileşiklerinden oluşan karışımın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

30 ve **31** karışımının $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; butadien ve butenin iskeletindeki kuvarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuvarterner karbonlar $\delta = 141.1, 138.9, 138.0, 127.0, 126.6, 124.5, 112.9$ ppm'de gözlenirken, butenin yapısındaki $\text{C}\equiv\text{C}$ grubu karbonları $\delta = 90.3, 89.0$ ppm'de pik vermiştir. **30** ve **31** bileşiklerinde bulunan fenil grubundaki CH karbonlarının kimyasal kayma değerleri $\delta = 134.0, 128.0, 127.7, 126.8, 125.7$ ppm'dir. Karışımdaki CH_3 karbonları $\delta = 16.0$ ve 15.6 ppm'de pik vermiştir (Şekil 3.166).

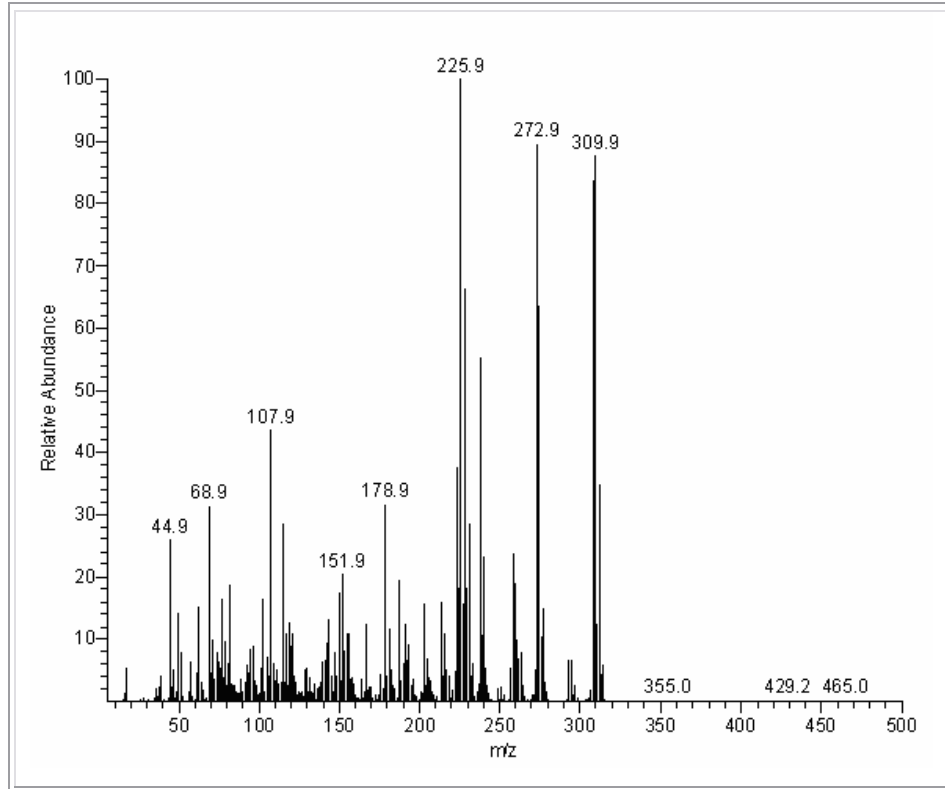


Şekil 3.166 : **30** ve **31** bileşiklerinden oluşan karışımın ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

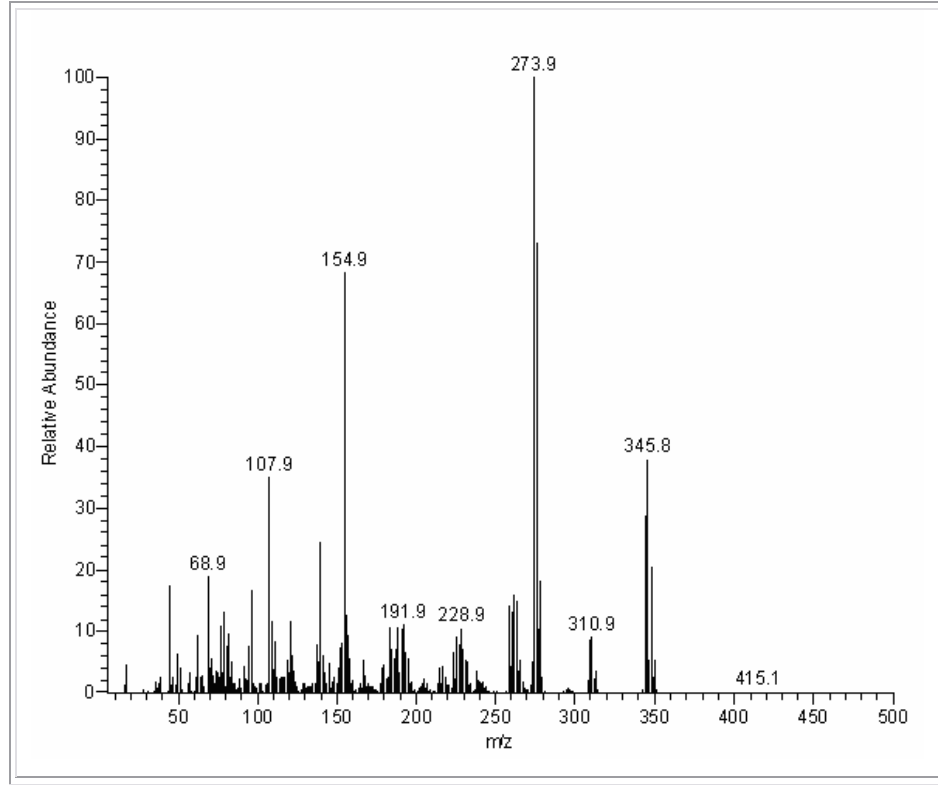
GC-MS spektrumu maddenin karışım olduğunu doğrulamaktadır. Hareketli faz olarak heksanın kullanıldığı ince tabaka kromatografisinde tek olarak görülen ve kolon kromatografisiyle saflaştırılamayan **30** ve **31** bileşiklerinin GC-MS spektrumunda alıkonma faktörleri 10.62 ve 10.94 olan iki farklı maddeden oluştuğu anlaşılmıştır. Alıkonma faktörü 10.62 olan bileşik $M_A = 309.66$ g/mol olan 1,1,2-triklor-4-[(4-metiltiyofeniltiyol)-1-buten-3-in (**30**) ve alıkonma faktörü 10.94 olan bileşik ise $M_A = 346.12$ g/mol olan 1,3,4,4-triklor-1-[(4-metiltiyofeniltiyol)-2-H-1,3-butadien (**31**) bileşiğidir. GC-MS spektrumlarında sırasıyla gözlenen m/z : 309.9 ve 345.8 iyon pikleri yapıyı doğrulamaktadır (Şekil 3.167, Şekil 3.168, Şekil 3.169).



Şekil 3.167 : **30** ve **31** karışımının GC-MS spektrumu



Şekil 3.168 : **30** bileşiminin GC-MS spektrumu (alınma faktörü 10.62)

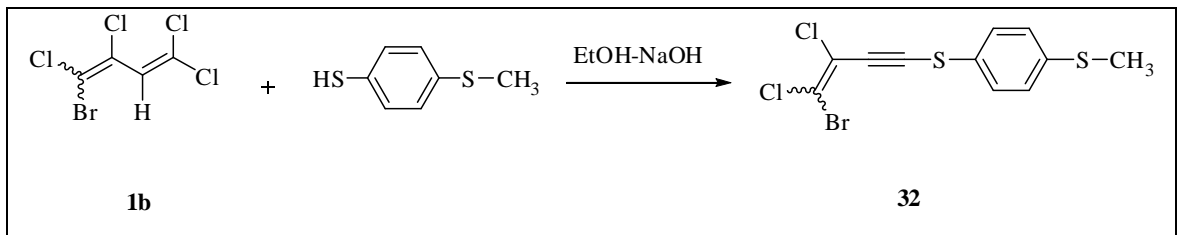


Şekil 3.169 : **31** bileşiğinin GC-MS spektrumu (alınma faktörü 10.94)

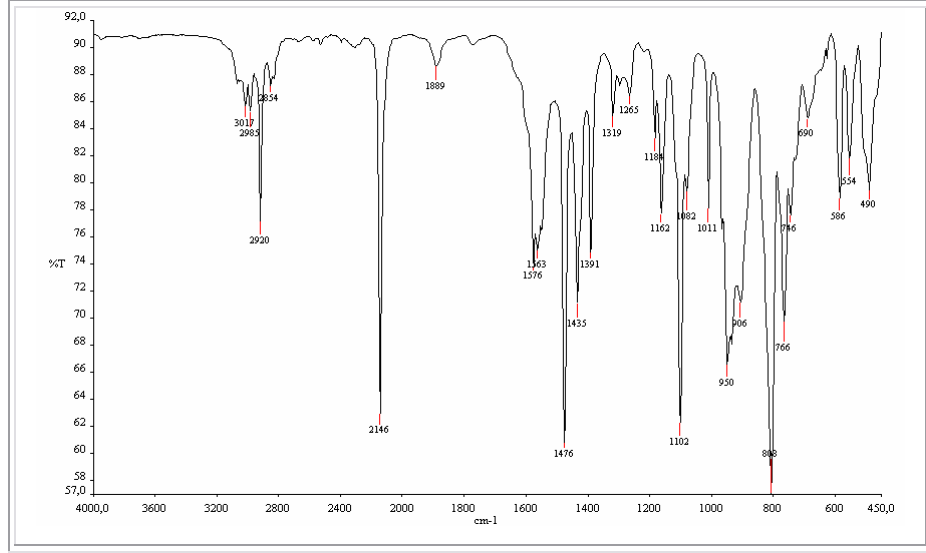
30 ve **31** bileşikler karışımının tüm spektroskopik verileri elde edilen yapıları doğrulamaktadır.

3.2.2 1-Brom-1,2,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**1b**) ve 4-metiltiyofenil merkaptanın reaksiyonu

1-Brom-1,2,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**1b**) ile 4-metiltiyofenil merkaptanın reaksiyonundan 1-brom-1,2-diklor-4-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1-buten-3-in (**32**) elde edildi.

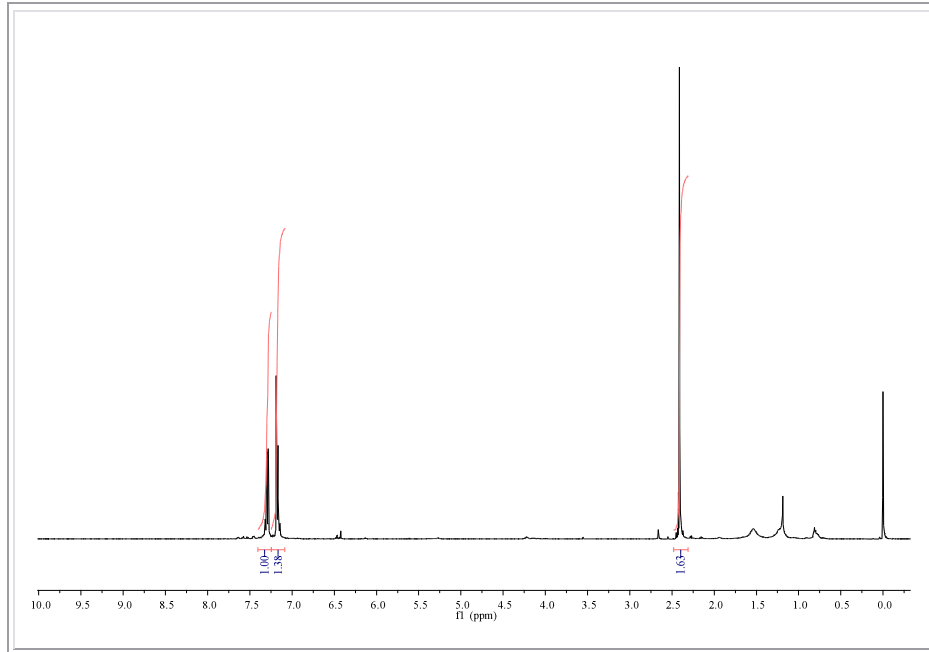


32 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H gerilmesi $\nu = 3050, 3017 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilmesi ise $\nu = 2985, 2920, 2854 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. $\nu = 2146 \text{ cm}^{-1}$ 'de yapıdaki üçlü bağ ($\text{C}\equiv\text{C}$) gerilmesi gözlenmiştir (Şekil 3.170).



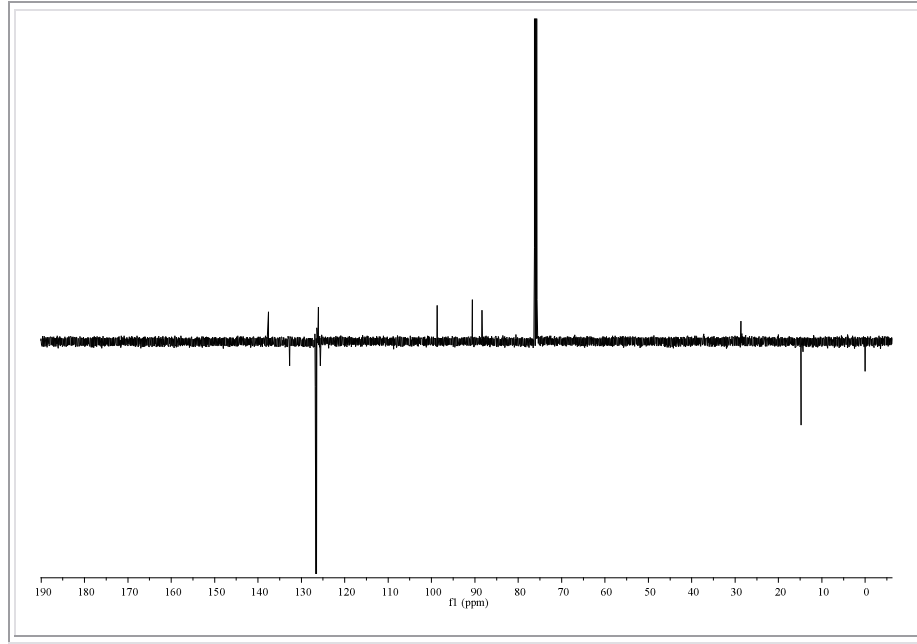
Şekil 3.170 : **32** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

32 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 7.33\text{-}7.27 \text{ ppm}$ 'de ve $\delta = 7.20\text{-}7.14 \text{ ppm}$ 'de birer multiplet sinyali vermiştir. Yapıdaki CH_3 protonları $\delta = 2.41 \text{ ppm}$ 'de bir singlet vermiştir (Şekil 3.171).



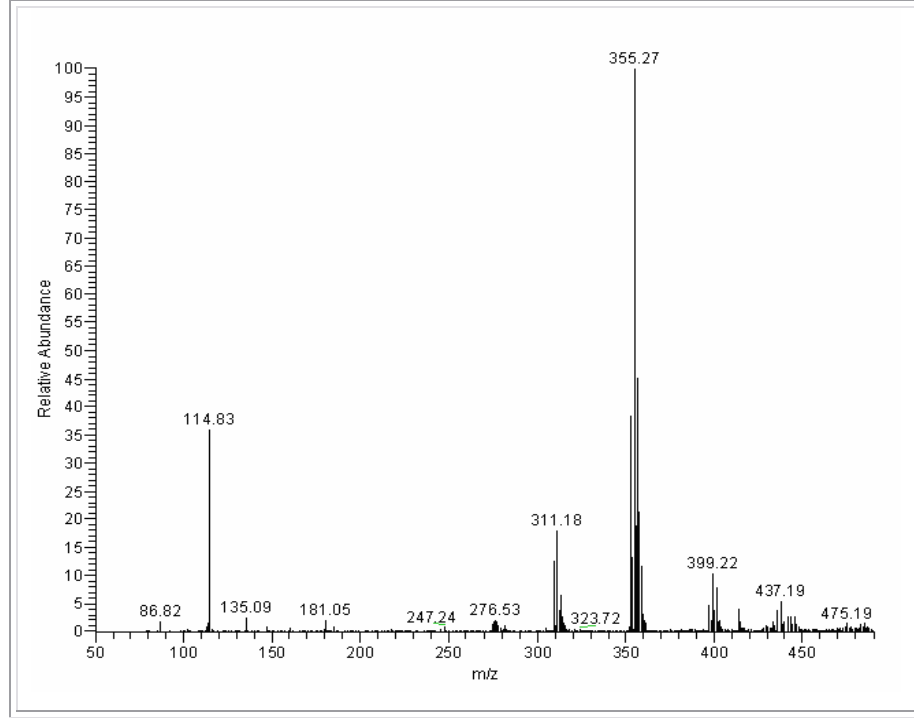
Şekil 3.171 : **32** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)

32 bileşiğinin APT-NMR (CDCl_3) spektrumunda; butenin iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 137.6, 126.1, 98.7$ ppm'de gözlenirken, butenin yapısındaki $\text{C}\equiv\text{C}$ grubu karbonları $\delta = 90.6, 88.4$ ppm'de pik vermiştir. Yapıda bulunan aromatik CH karbonlarının kimyasal kayma değerleri $\delta = 126.7, 126.5$ ppm'dir. Yapıdaki CH_3 karbonu ise $\delta = 14.8$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.172).



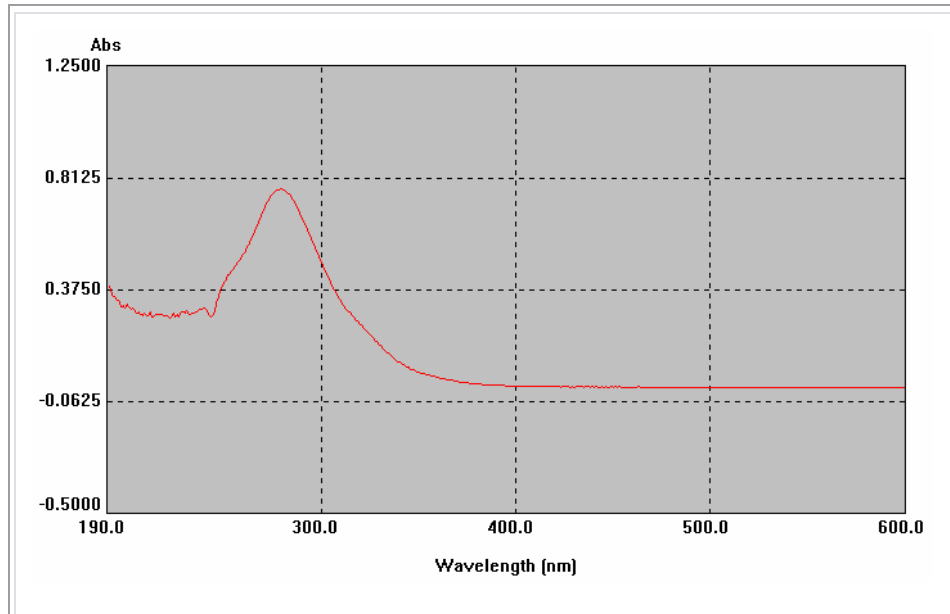
Şekil 3.172 : **32** bileşiğinin APT spektrumu

32 ($\text{C}_{11}\text{H}_7\text{BrCl}_2\text{S}_2$, $M_A = 354.11$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 355.27'de bileşiğe ait mol piki $[\text{M}+\text{H}]^+$ görülmüştür (Şekil 3.173).



Şekil 3.173 : 32 bileşiğinin MS (+ESI) spektrumu

32 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl₃) = 279 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.174).

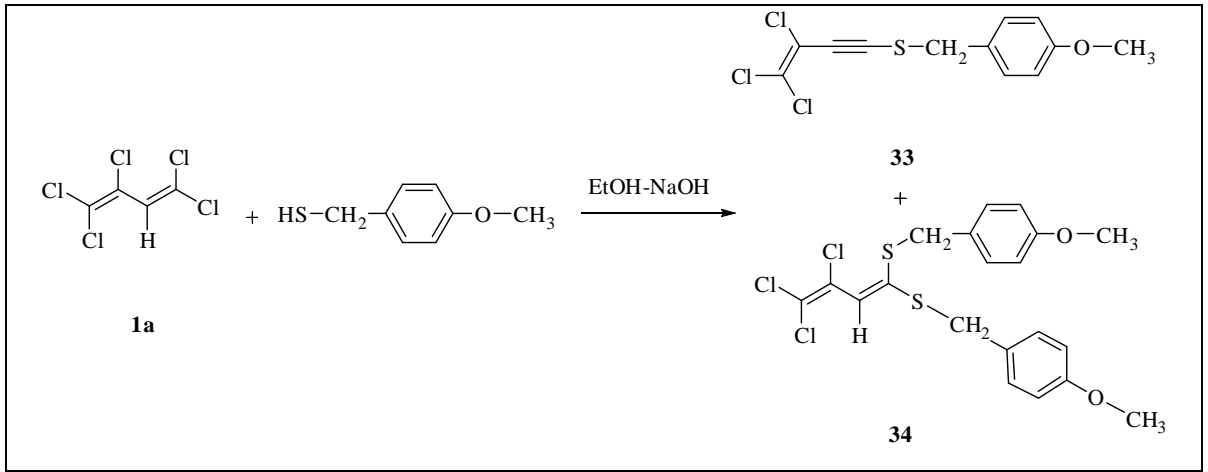


Şekil 3.174 : 32 bileşiğinin UV spektrumu

32 bileşiminin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşimin yapısını doğrulamaktadır.

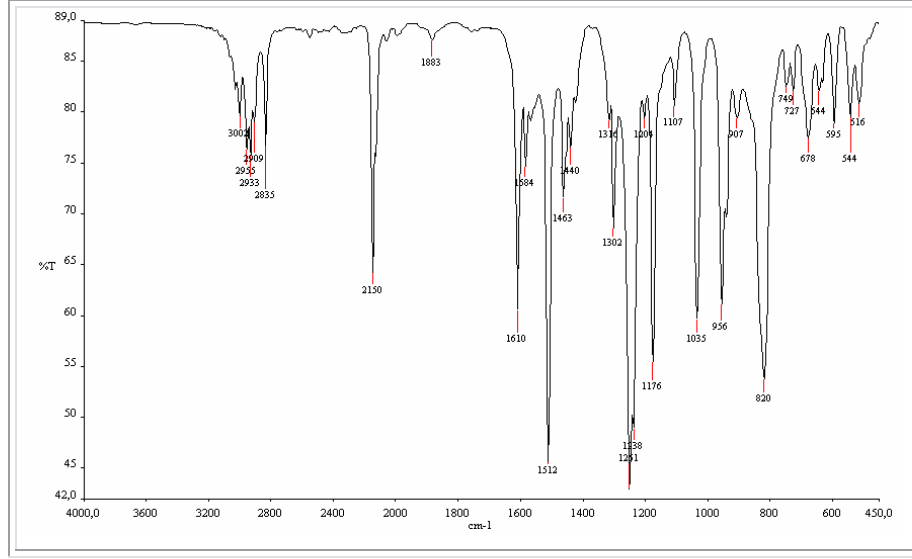
3.2.3 1,1,2,4,4-Pentaklor-1,3-butadien (**1a**) ve 4-metoksifenil merkaptanın reaksiyonu

1,1,2,4,4-Pentaklor-1,3-butadien (**1a**) ile 4-metoksifenil merkaptanın reaksiyonundan 4-(4-metoksifeniltiyo)-1,1,2-triklor-1-buten-3-in (**33**) ve 1,1-bis(4-metoksifeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**34**) elde edildi.



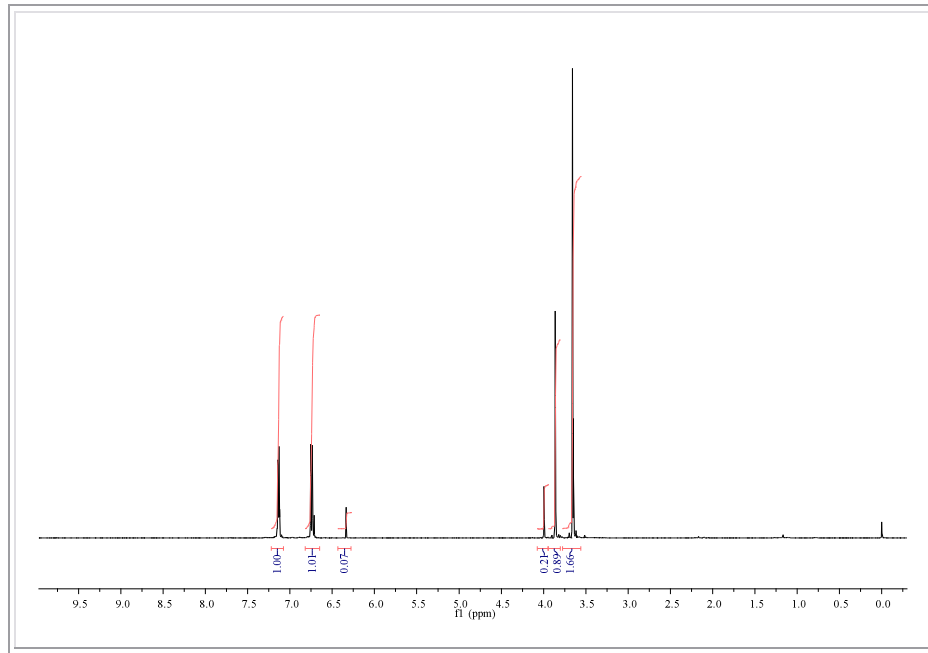
3.27

33 bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H gerilmesi $\nu = 3002 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilmesi ise $\nu = 2955, 2933, 2835 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. $\nu = 2150 \text{ cm}^{-1}$ 'de yapıdaki üçlü bağ ($\text{C}\equiv\text{C}$) gerilmesi gözlenmiştir (Şekil 3.175).



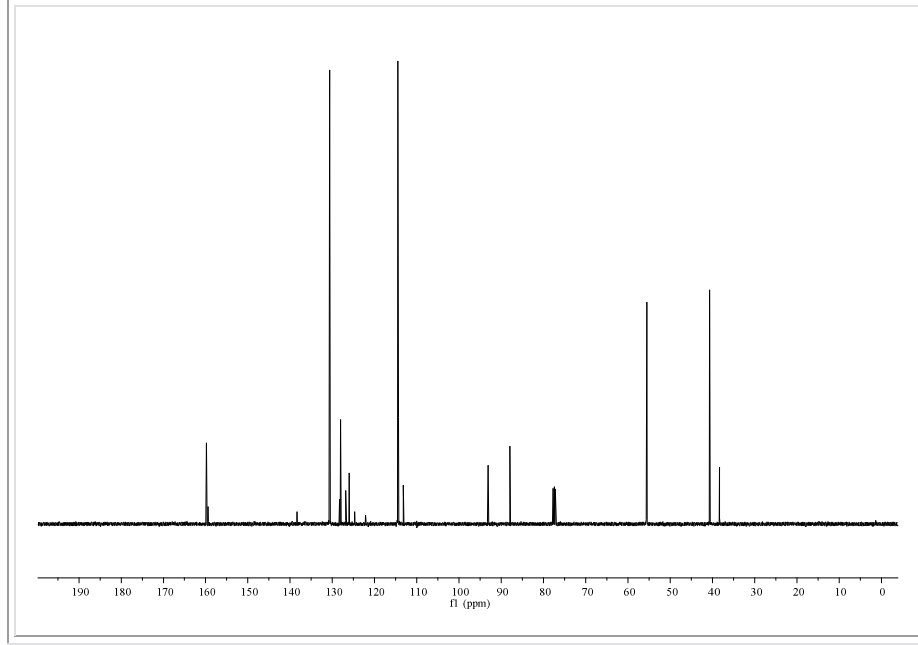
Şekil 3.175 : **33** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

33 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 7.14$ ppm'de ve $\delta = 6.75$ ppm'de birer dublet sinyali vermiştir. Yapıdaki CH_2 protonları $\delta = 3.86$ ppm'de bir singlet verirken, CH_3 protonları $\delta = 3.66$ ppm'de bir singlet vermiştir. (Şekil 3.176).



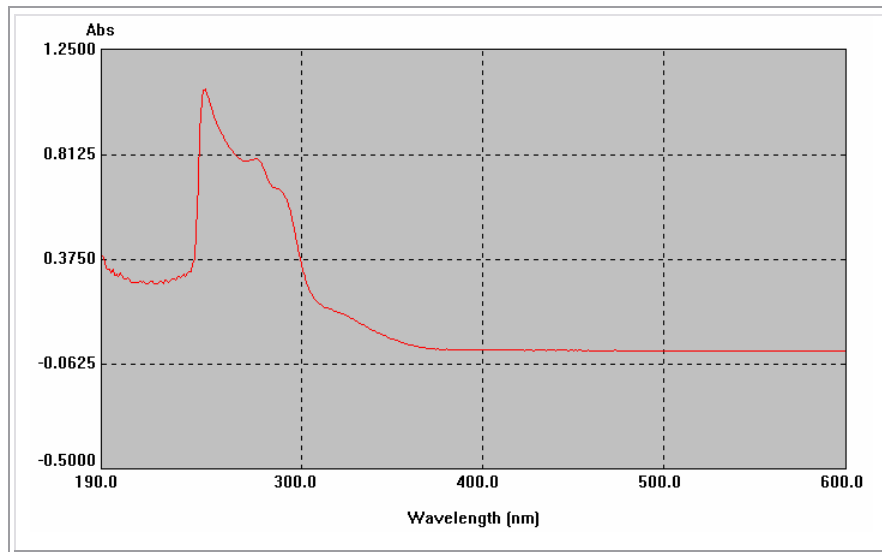
Şekil 3.176 : **33** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3)

33 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; butenin iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 159.8, 128.3, 126.8, 126.0$ ppm'de gözlenirken, butenin yapısındaki $\text{C}\equiv\text{C}$ grubu karbonları $\delta = 93.1, 87.9$ ppm'de pik vermiştir. Yapıda bulunan aromatik CH karbonlarının kimyasal kayma değerleri $\delta = 130.6, 114.5$ ppm'dir. Yapıdaki CH_2 karbonu $\delta = 40.6$ ppm'de ve CH_3 karbonu $\delta = 55.5$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.177).



Şekil 3.177 : **33** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

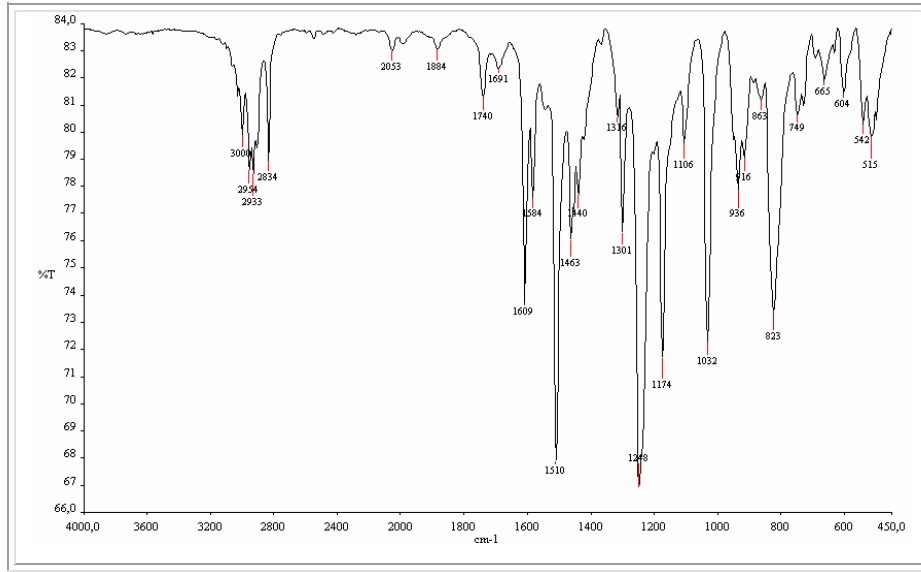
33 bileşiğinin UV spektrumunda; λ (CHCl_3) = 247 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.178).



Şekil 3.178 : **33** bileşiğinin UV spektrumu

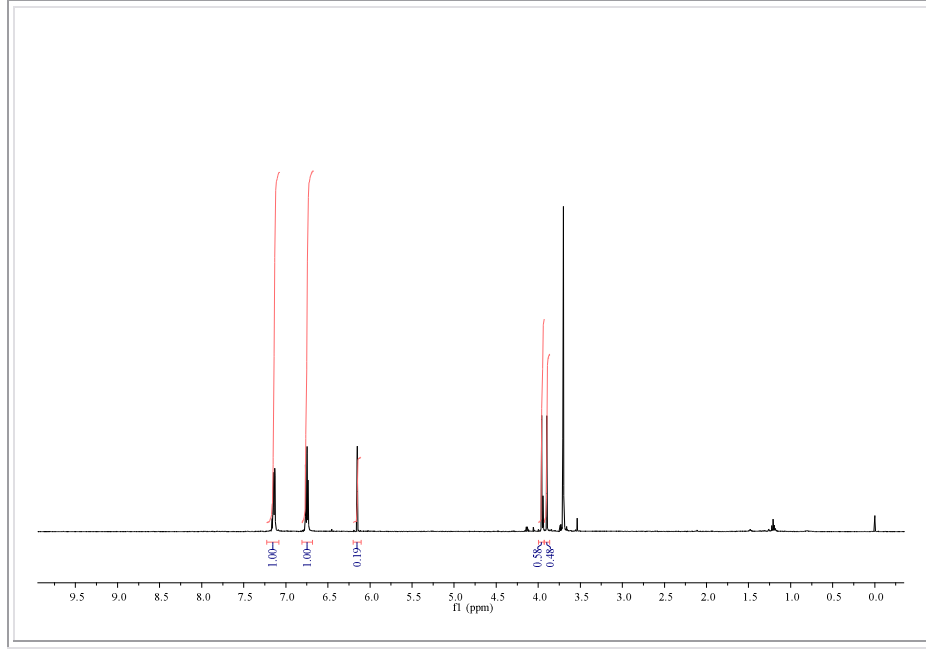
33 bileşğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşğın yapısını doğrulamaktadır.

34 bileşğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H gerilmesi $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilmesi ise $\nu = 2954, 2933, 2834 \text{ cm}^{-1}$ 'de görölmüştür. $\nu = 1609, 1584 \text{ cm}^{-1}$ 'de yapıdaki konjuge bağ (C=C) gerilmesi gözlenmiştir (Şekil 3.179).



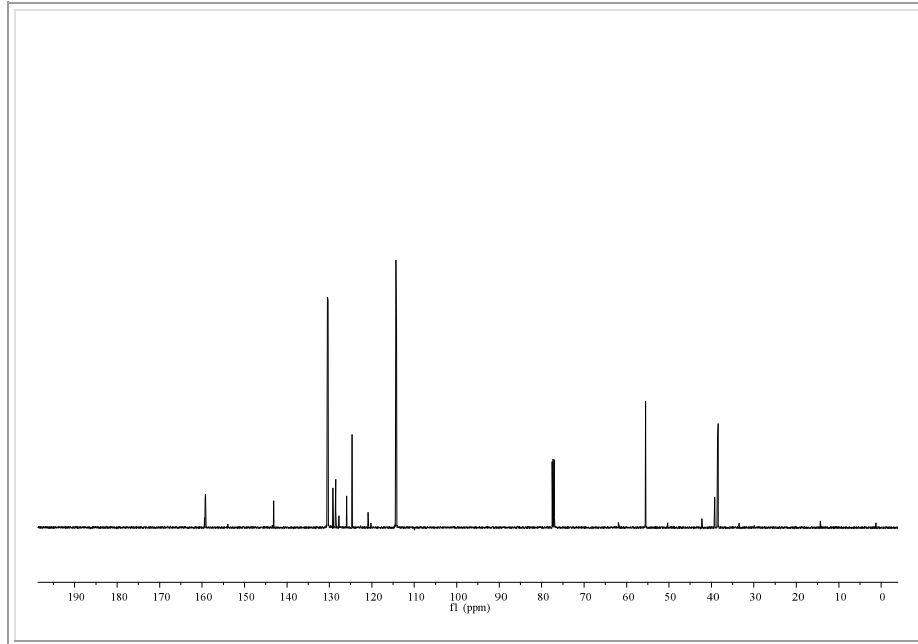
Şekil 3.179 : **34** bileşğinin IR spektrumu (KBr)

34 bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubun protonları $\delta = 7.18\text{-}7.10 \text{ ppm}$ 'de ve $\delta = 6.78\text{-}6.72 \text{ ppm}$ 'de birer multiplet sinyali vermiştir. Butadien zincirindeki vinilik proton $\delta = 6.15 \text{ ppm}$ 'de singlet vermiştir. Yapıdaki CH_2 protonları $\delta = 3.96$ ve 3.90 ppm 'de birer singlet verirken, CH_3 protonları $\delta = 3.71$ ve 3.70 ppm 'de birer singlet vermiştir. (Şekil 3.180).



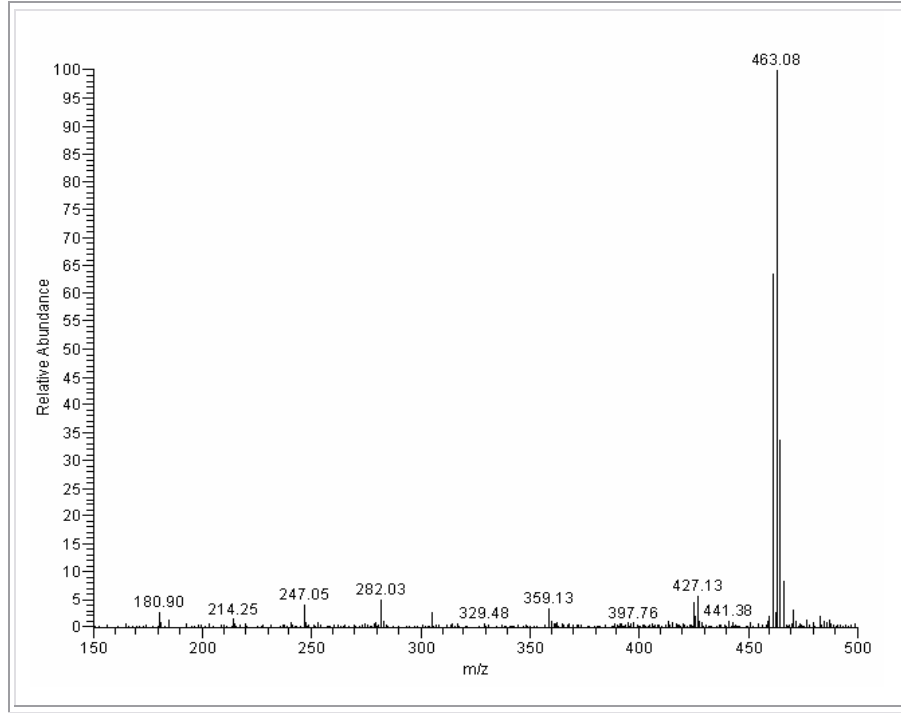
Şekil 3.180 : **34** bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3)

34 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; butadien iskeletindeki kuarterner karbonlar ve aromatik halkadaki kuarterner karbonlar $\delta = 159.3, 159.2, 143.2, 129.2, 128.5, 125.9, 120.9$ ppm'de gözlenirken, butadien yapısındaki $=\text{CH}$ grubu karbon $\delta = 124.7$ ppm'de gözlenmiştir. Yapıda bulunan aromatik CH karbonlarının kimyasal kayma değerleri $\delta = 130.5, 130.3, 114.3, 114.2$ ppm'dir. Yapıdaki CH_2 karbonları $\delta = 38.5, 38.4$ ppm'de ve CH_3 karbonları $\delta = 55.5$ ppm'de sinyal vermiştir (Şekil 3.181).



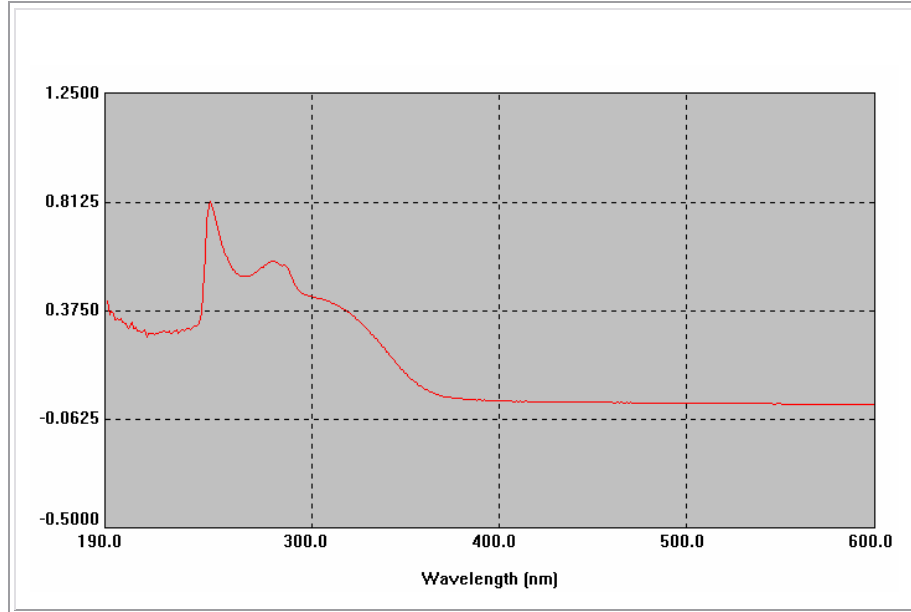
Şekil 3.181 : **34** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3)

34 ($C_{20}H_{19}Cl_3O_2S_2$, $M_A = 461.85$ g/mol) bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 463.08'de mol piki görülmüştür (Şekil 3.182).



Şekil 3.182 : **34** bileşiğinin MS spektrumu

34 bileşiğinin UV spektrumunda; λ ($CHCl_3$) = 278 ve 246 nm'de maksimum soğurma verdiği görülmüştür (Şekil 3.183).



Şekil 3.183 : **34** bileşiğinin UV spektrumu

34 bileşiğinin elementel analiz sonuçları ve tüm spektroskopik verileri elde edilen bileşiğin yapısını doğrulamaktadır.

4 BULGULAR

4.1 DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN CİHAZ VE KİMYASAL MADDELER

İnce tabaka kromatografisi; D-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). Kolon kromatografisi dolgu maddesi; Kieselgel 60 (63-200 µm) (Fluka). Rotavapor; Büchi Heating Bath B-490. Kurutma cihazı; Chem-Dry-Laboratory Devices Inc., USA. Erime noktası cihazı; Büchi SMP 20 (B-540). Elementel analiz cihazı; Termo Finnigan Flash EA 1112 Series. UV-spektrofotometresi; Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS ve UV-Vis Spektrofotometre TU-1901. IR spektrometresi; Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR. NMR spektrometresi; Varian ^{UNITY}INOVA 500 MHz. Kütle spektrometresi; Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS.

Hekzan, petrol eteri, metilen klorür, kloroform, etanol saflaştırılarak kullanılmıştır. Trikloretillen teknik olarak kullanılmıştır. Sentezlerde kullanılan diğer kimyasal maddelerin belirtilen markaları kullanılmıştır. Dietileter(Lachema), Benzoil peroksit (Merck), KOH (Merck), NaOH (Merck), HNO₃ (Merck), Na₂S₂O₅ (Merck), CaCl₂ (Merck), MgSO₄ (Merck), NaSO₄ (Merck), Brom (Riedel-de Haen), Benzil merkaptan (Merck), 2-Naftil merkaptan (Merck), 4-Metoksibenzil merkaptan (Merck), 4-(Metiltiyo)fenil merkaptan (Merck), 2-Metil-2-propantiyol (Merck), 2-Propantiyol (Fluka), Morfolin (Merck), Tiyomorfolin (Fluka), 1-(2-florofenil) piperazin (Aldrich), 1-(4-florofenil) piperazin (Aldrich), 1-(4-hidroksifenil) piperazin (Acros Organics), 4-floroanilin (Merck), homopiperazin (Merck).

4.2 POLİHALOBUTADIEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Trikloretillen (CHCl=CCl₂) benzoil peroksit varlığında ısıtılarak dimerleşmesi ile 1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-buten (CHCl₂CCl₂CH=CCl₂) bileşiği elde edildi [57]. 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten'in etanollü ortamda KOH ile eliminasyon reaksiyonu

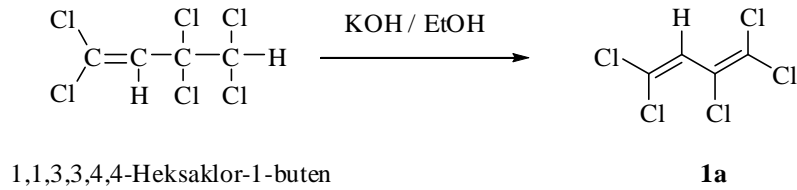
sonucu 2H-pentaklor-1,3-butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CCl}_2$) (**1a**) bileşiği sentezlendi. Bu bileşikteki hidrojenin, nitrolama reaksiyonu sonucu nitro grubuyla yer değiştirmesiyle 2-nitropentaklor-1,3-butadien (**2a**) bileşiği elde edildi.

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten'in etanollü ortamda Zn ile reaksiyonuyla 1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien elde edildi. Bu bileşiğin önce bromlanması sonra da etanollü ortamda KOH ile eliminasyon reaksiyonu sonucu 1-brom-1,2,4,4-tetraklor-1,3-butadien ($\text{ClBrC}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CCl}_2$) (**1b**) bileşiği elde edildi. Bu bileşiğin nitrolanması sonucu ise 4-brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) bileşiği elde edildi.

Nitro grubunun varlığı, bileşiğin nükleofillere olan ilgisini artırır ve meydana gelecek nükleofilik reaksiyonda nitrovinil grubundaki klor atomu ile yer değiştirmeyi kolaylaştırır. Burada nitro grubunun $-\text{I}$ (negatif indüktif) etkisi molekülün nitrovinil grubuna yüksek kimyasal reaktivite kazandırmıştır. Bu şekilde aktivite kazanmış $>\text{C}=\text{C}<$ bağı N-, S- ve O- nükleofillerle katalizöre gerek kalmadan kolayca reaksiyona girebilir.

4.2.1 2H-Pentaklor-1,3-butadien (1a) Sentezi

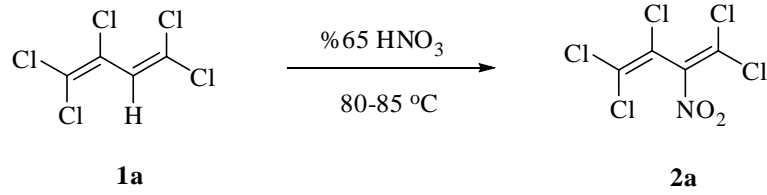
1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten 'in etanollü ortamda KOH ile eliminasyon reaksiyonu sonucu 2H-pentaklor-1,3-butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CCl}_2$) (**1a**) bileşiği sentezlendi [36].



4.1

4.2.2 2-Nitropentaklor-1,3-butadien (2a) Sentezi

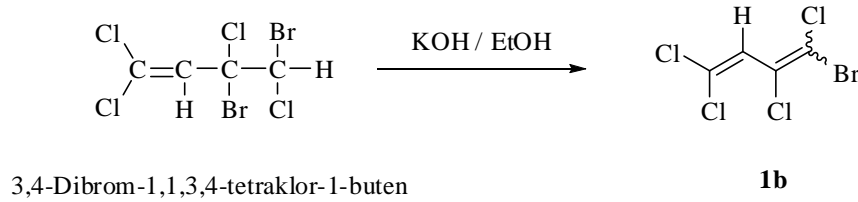
2H-pentaklor-1,3-butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CCl}_2$) (**1a**) bileşiğindeki hidrojen atomunun, nitrolama reaksiyonu sonucu nitro ($-\text{NO}_2$) grubuyla yer değiştirmesiyle 2-nitropentaklor-1,3-butadien (**2a**) bileşiği elde edildi [34].



4.2

4.2.3 1-Brom-1,2,4,4-tetraklor-1,3-butadien (1b) Sentezi

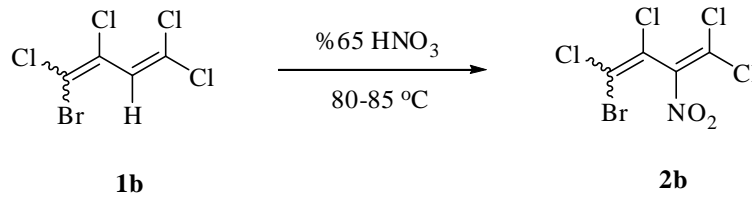
3,4-Dibrom-1,1,3,4-tetraklor-1-buten bileşiğinin etanollü ortamda KOH ile eliminasyon reaksiyonu sonucu 1-brom-1,2,4,4-tetraklor-1,3-butadien ($\text{ClBrC}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CCl}_2$) (**1b**) bileşiği elde edildi [36].



4.3

4.2.4 4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (2b) Sentezi

1-Brom-1,2,4,4-tetraklor-1,3-butadien ($\text{ClBrC}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CCl}_2$) (**1b**) bileşiğinin nitrolanması sonucu ise 4-brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) bileşiği elde edildi [34].



4.4

4.3 GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

4.3.1 Metod 1a

Polihalo-2-nitro-1,3-butadien (**2a** ve **2b**) ve tiyol eşit mol oranlarında çözücüsüz ortamda ve oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 12-48 saat süre aralığında

karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi TLC (ince tabaka kromatografisi) ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı kloroform (CHCl_3) ve 200 mL (4x 50 mL) su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat (Na_2SO_4) ile kurutularak çözücüsü evaporatörde geri kazanıldı. Geriye kalan ham ürün karışımı kolon kromatografisi yöntemiyle uygun mobil faz ile saflaştırıldı.

4.3.2 Metod 1b

Polihalo-2-nitro-1,3-butadien (**2a** ve **2b**) ve tiyol 1:3 mol oranlarında çözücüsüz ortamda ve oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 12-48 saat süre aralığında karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi TLC (ince tabaka kromatografisi) ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı kloroform (CHCl_3) ve 200 mL (4x 50 mL) su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat (Na_2SO_4) ile kurutularak çözücüsü evaporatörde geri kazanıldı. Geriye kalan ham ürün karışımı kolon kromatografisi yöntemiyle uygun mobil faz ile saflaştırıldı.

4.3.3 Metod 2

Polihalo-2-nitro-1,3-butadien (**2a** ve **2b**) ve tiyol eşit mol oranlarında etanol (EtOH) ortamında ve oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 6-48 saat süre ile karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi TLC (ince tabaka kromatografisi) ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı kloroform (CHCl_3) ve 200 mL su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat (Na_2SO_4) ile kurutularak çözücüsü evaporatörde geri kazanıldı. Geriye kalan ham ürün karışımı kolon kromatografisi yöntemiyle uygun mobil faz ile saflaştırıldı.

4.3.4 Metod 3

Polihalo-2-nitro-1,3-butadien (**2a** ve **2b**) ve tiyol eşit mol oranlarında sodyum hidroksit ve etanol ($\text{NaOH} + \text{EtOH}$) ortamında ve oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 2 saat süre ile karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi TLC (ince tabaka kromatografisi) ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı kloroform (CHCl_3) ve 200 mL su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat (Na_2SO_4) ile kurutularak çözücüsü evaporatörde geri kazanıldı. Geriye kalan ham ürün karışımı kolon kromatografisi yöntemiyle uygun mobil faz ile saflaştırıldı.

4.3.5 Metod 4

S-monosübstitüe polihalo-2-nitro-1,3-butadien ve N- nükleofil bileşiği eşit mol oranlarında kloroform (CHCl₃) ortamında, oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 12 - 48 saat süre aralığında karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi TLC (ince tabaka kromatografisi) ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı kloroform (CHCl₃) ve 200 mL su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat (Na₂SO₄) ile kurutularak çözücüsü evaporatörde geri kazanıldı. Geriye kalan ham ürün karışımı kolon kromatografisi yöntemiyle uygun mobil faz ile saflaştırıldı.

4.3.6 Metod 5

2H-polihalo-1,3-butadien (**1a** ve **1b**) ve tiyol bileşiği sodyum hidroksit ve etanol (NaOH+EtOH) ortamında oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 2 saat karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi TLC (ince tabaka kromatografisi) ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı dietileter (CH₃CH₂OC₂CH₃) ve 200 mL su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat (Na₂SO₄) ile kurutularak çözücüsü evaporatörde geri kazanıldı. Geriye kalan ham ürün karışımı kolon kromatografisi yöntemiyle uygun mobil faz ile saflaştırıldı.

4.4 POLİHALO-2-NİTRO-1,3-BUTADIENLER'İN TİYOLLER VE N-NÜKLEOFİLLER İLE REAKSİYONLARI

4.4.1 Deneme 1: 1,1-Bis(2-metil-2-propiltiyol)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (3)

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (2g, 7mmol) (**2a**) ile 2-metil-2-propantiyol (0.67g, 7mmol)'ün çalışma metodu 3'ye göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1-bis(2-metil-2-propiltiyol)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**3**) bileşiği elde edildi.

3: Sarı renkli yağ; 0.63 g (% 44); R_f (Petrol eteri): 0.22; IR (KBr, cm⁻¹): ν 2965, 2923, 2898 (C-H_{alifatik}), 1541, 1365 cm⁻¹ (NO₂); ¹H-NMR (499.83MHz, CDCl₃, ppm): δ 1.41; 1.42 (s, 18H, CH₃); ¹³C-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 152.1; 140.1; 128.3; 119.7 ppm (C_{butadien}), 51.9; 51.0 ppm (C_q), 31.1; 31.0 ppm (CH₃); UV-vis (CHCl₃):

λ_{\max} (log ϵ) 247 (3.87); MS (-ESI): m/z 379.37 [M]⁻, MS2 (-ESI): m/z 341.49 [M-Cl]⁻; C₁₂H₁₈Cl₃NO₂S₂ (M, 378.77); Hesap.: C, 38.05; H, 4.79; N,3.70; S, 16.93. Bul.: C, 37.96; H, 4.19; N,3.39; S, 15.20.

4.4.2 Deneme 2: 1,1-Bis(2-metil-2-propiltiyolo)-4-brom-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (4)

4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (2g, 6mmol) (**2b**) ile 2-metil-2-propantiyol (0.57g, 6mmol)'ün çalışma metodu 3'ye göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1-bis(2-metil-2-propiltiyolo)-4-brom-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (**4**) bileşiği elde edildi.

4: Sarı renkli yağ; 0.53 g (% 40); R_f (Petrol eteri): 0.19; IR (KBr, cm⁻¹): ν 2964, 2923 (C-H_{alifatik}), 1541, 1365 (NO₂); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 1.40, 1.41, 1.42, 1.43 (s, 18H, CH₃); ¹³C-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 152.8, 151.9, 140.0, 139.6, 122.9, 121.1, 115.8, 114.6 (C_{butadien}), 52.3, 51.8, 51.1, 51.0 (C_q), 31.2, 31.1, 31.0, 30.9 (CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ) 249 (4.22); MS (-ESI): m/z 422.39 [M-H]⁻, 397.80 [M-(2CH₃)]⁻; C₁₂H₁₈BrCl₂NO₂S₂ (M, 423.22); Hesap.: C, 34.06; H, 4.29; N,3.31; S, 15.15. Bul.: C, 35.56; H, 3.30; N,3.25; S, 8.40.

4.4.3 Deneme 3: 4-Brom-1-(2-naftiltiyolo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (5)

4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (2g, 6mmol) (**2b**) ile 2-naftilmerkaptan (1.02g, 6mmol)'in genel çalışma metodu 2'ye göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 4-brom-1-(2-naftiltiyolo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**5**) bileşiği elde edildi.

5: Sarı kristal; 0.56 g (% 20); R_f (Petrol eteri): 0.08; EN: 129.7-32.0 °C; IR (KBr, cm⁻¹): ν 2963 (C-H_{arom}), 1521, 1342 (NO₂), 1581 (C=C_{konjuge}); ¹H-NMR (499.83MHz, CDCl₃, ppm): δ 8.12 (s, 1H, Arom-H), 7.95-7.86 (q, J: 8.3Hz, 3H, Arom-H), 7.66-7.57 (m, 2H, Arom-H), 7.53 (d, J: 8.3 Hz, 1H, Arom-H); APT-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 156.5, 156.1, 133.1, 132.3, 124.7, 123.6, 121.7, 115.3, 114.1 (butadien ve aromatik C_q), 135.5, 130.3, 128.5, 127.4, 127.3, 126.9, 126.3 (CH_{aromatik}); UV-vis (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ)

344 (5.0), 247 (5.04); MS (-ESI): m/z 440.23 [M]⁻, 418.38'de [M-O]⁻, 197.97'da [M-(Cl+Br+naftil)]⁻; C₁₄H₇BrCl₃NO₂S (M, 439.54); Hesap.: C, 38.26; H, 1.61; N,3.19; S, 7.30. Bul.: C, 38.49; H, 1.98; N,3.03; S, 5.01

4.4.4 Deneme 4: 4-Brom-3,4-driklor-1-[(4-florofenil)piperazinil]-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (6)

4-Brom-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (0.036g, 0.08mmol) (**5**) ile 1-(4-florofenil) piperazin (0.014g, 0.08mmol)'in çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 4-brom-3,4-driklor-1-[(4-florofenil)piperazinil]-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (**6**) bileşiği elde edildi.

6: Sarı kristal; 0.042 g (% 89); R_f (Petrol eteri): 0.85; EN: 178.3-179.0 °C; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3054 (C-H_{arom}), 2926, 2841 (C-H_{alifatik}), 1510, 1380 (NO₂), 1600 (C=C_{konjuge}); ¹H-NMR (499.83MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.95 (d, J : 10.1 Hz, 1H, Arom-H), 7.83-7.79 (dd, J : 8.6, 1.5 Hz, 1H, Arom-H), 7.79-7.72 (m, 2H, Arom-H), 7.52-7.46 (m, 2H, Arom-H), 7.45-7.38 (dd, J : 19.2, 8.6 Hz, 1H, Arom-H), 6.83-6.76 (td, J : 8.6, 3.5 Hz, 2H, Arom-H), 6.58-6.49 (td, J : 8.4, 4.5 Hz, 2H, Arom-H), 3.80-3.60 (bs, 2H, CH₂piperazin), 3.60-3.40 (bs, 2H, CH₂piperazin), 2.80-2.60 (bs, 4H, CH₂piperazin); APT-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 165.3, 159.1, 157.1, 146.8, 134.0, 133.3, 128.0, 113.2, 112.6 (butadien ve aromatik C_q), 132.9, 130.3, 129.1, 129.0, 128.2, 128.0, 127.9, 127.7, 119.0, 118.9, 116.1, 115.9 (CH_{aromatik}), 53.2, 49.7 (CH₂ piperazin); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (log ϵ) 389 (4.59), 250 (4.95); MS (+ESI): m/z : 584.08 [M+H]⁺, 605.98 [M+Na]⁺; MS2: m/z : 536.03 [M-(NO₂)]⁺, 501.87 [M-(Cl+NO₂)]⁺; C₂₄H₁₉BrCl₂FN₃O₂S (M, 583.30); Hesap.: C, 49.42; H, 3.28; N,7.20; S, 5.50. Bul.: C, 50.07; H, 2.74; N,6.93; S, 5.81.

4.4.5 Deneme 5: 1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (7)

4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (1g, 3.2mmol) (**2b**) ile benzilmerkaptan (0.39g, 3.2mmol)'ın çalışma metodu 1a'ya göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**7**) bileşiği elde edildi.

7: Sarı renkli kristal; 0.47 g (% 37); R_f (CHCl_3 :Petrol eteri-1:1): 0.7; EN: 101.1-102.2 °C; IR (KBr, cm^{-1}): ν 3062, 3028 (C-H_{arom}), 2963, 2925, 2852 ($\text{C-H}_{\text{alifatik}}$), 1526, 1298 (NO_2), 1593 ($\text{C=C}_{\text{konjuge}}$); $^1\text{H-NMR}$ (499.83MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.4-7.2 (m, 5H, Arom-**H**), 4.3 (s, 2H, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.68 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 155.5, 155.1, 131.7, 123.7, 121.7, 115.3, 114.2 (butadien ve aromatik C_q), 128.5, 128.2, 127.6 ($\text{CH}_{\text{aromatik}}$), 40 (CH_2); UV-vis (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ) 349 (4.23), 248 (4.07); MS (+ESI): m/z 332.32 [$\text{M}-(2\text{Cl})$] $^+$; MS2: m/z 240.18 [$\text{M}-(2\text{Cl}+\text{CH}_2+\text{Ph})$] $^+$; $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{BrCl}_3\text{NO}_2\text{S}$ (M, 403.51); Hesap.: C, 32.74; H, 1.75; N,3.47; S, 7.95. Bul.: C, 32.66; H, 1.61; N,2.63; S, 7.59.

4.4.6 Deneme 6: 1-Benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (8)

1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (0.273g, 0.68mmol) (**7**) ile 1-(4-florofenil) piperazin (0.11g, 0.68mmol)'in çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (**8**) bileşiği elde edildi.

8: Sarı kristal; 0.3 g (% 81); R_f (CHCl_3): 0.69; EN: 165.0-168.0 °C; IR (KBr, cm^{-1}): ν 3065, 3034 (C-H_{arom}), 2915, 2866 ($\text{C-H}_{\text{alifatik}}$), 1538, 1509, 1371 (NO_2), 1580 ($\text{C=C}_{\text{konjuge}}$); $^1\text{H-NMR}$ (499.83 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.30-7.18 (m, 5H, Arom-**H**), 6.94-6.87 (t, J : 8.3 Hz, 2H, Arom-**H**), 6.82-6.77 (dd, J : 4.4, 2.4 Hz, 2H, Arom-**H**), 4.13 (s, 2H, Ar- CH_2), 3.95-3.30 (bs, 4H, CH_2 piperazin), 3.2-3.0 (s, 4H, CH_2 piperazin); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.68 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 166.3, 165.9, 157.9, 155.9, 145.6, 134.5, 134.4, 129.1, 127.1, 111.7, 111.1 (butadien ve aromatik C_q), 128.2, 127.9, 127.8, 127.3, 117.7, 117.6, 114.9, 114.8 ($\text{CH}_{\text{aromatik}}$), 39.2 (S- CH_2), 52.1; 49.4; 49.3 (piperazin- CH_2); UV-vis (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ) 394(4.08), 293(4.04), 248(4.14); MS (+ESI): m/z 548.21 [M] $^+$; MS2: m/z 499.91 [$\text{M}-\text{NO}_2$] $^+$, 465.94 [$\text{M}-(\text{NO}_2+\text{Cl})$] $^+$, 331.06 [$\text{M}-(\text{Cl}+\text{piperazin grubu})$] $^+$; $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrCl}_2\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ (M, 547.27); Hesap.: C, 46.09; H, 3.50; N,7.68; S, 5.86. Bul.: C, 46.21; H, 2.25; N, 7.63; S, 6.01.

4.4.7 Deneme 7: 1-Benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-morfolino-2-nitro-1,3-butadien (9)

1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (0.158g, 0.39mmol) (7) ile morfolin (0.034g, 0.39mmol)'in çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-morfolino-2-nitro-1,3-butadien (9) bileşiği elde edildi.

9: Sarı kristal; 0.16 g (% 90); R_f (CHCl₃): 0.50; EN: 147.5-149.1 °C; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3000, 2988 (C-H_{arom}), 2921, 2855 (C-H_{alifatik}), 1530, 1357 (NO₂), 1585 (C=C_{konjuge}); ¹H-NMR (499.83MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.30-7.21 (m, 3H, Arom-H), 7.21-7.17 (d, J : 7.3 Hz, 2H, Arom-H), 4.10 (s, 2H, S-CH₂), 3.80-3.62 (bs, 4H, CH₂_{morfolin}), 3.60-3.20 (b, 4H, CH₂_{morfolin}); ¹³C-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 166.2, 165.9, 134.5, 134.4, 129.3, 127.1, 111.8, 111.1 (butadien ve aromatik C_q), 128.2, 127.9, 127.3, 127.1 (CH_{aromatik}), 39.2 (S-CH₂), 65.4; 52.6 (morfolin-CH₂); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (log ϵ) 397(4.8), 295(4.7); MS (+ESI): m/z 454.87 [M+H]⁺; MS2: m/z 436.80 [M-O]⁺, 316.93 [M-(NO₂+CH₂+Ph)]⁺; C₁₅H₁₅BrCl₂N₂O₃S (M, 454.17); Hesap.: C, 39.67; H, 3.33; N,6.17; S, 7.06. Bul.: C, 38.87; H, 3.20; N, 6.68; S, 7.61.

4.4.8 Deneme 8: 1-Benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(2-florofenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (10)

1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (0.101g, 0.25mmol) (7) ile 1-(2-florofenil) piperazin (0.045g, 0.25mmol)'in çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(2-florofenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (10) bileşiği elde edildi.

10: Sarı kristal; 0.10 g (% 73); R_f (CHCl₃): 0.65; EN: 163.7-165.2 °C; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3000, 2994 (C-H_{arom}), 2951, 2928, 2838 (C-H_{alifatik}), 1530, 1331 (NO₂), 1610, 1574 (C=C_{konjuge}); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.32-7.20 (m, 5H, Arom-H), 7.04-6.89 (m, 3H, Arom-H), 6.87-6.80 (t, J : 8.5 Hz, 1H, Arom-H), 4.2 (s, 2H, S-CH₂), 4.0-3.25 (b, 4H, CH₂_{piperazin}), 3.1 (s, 4H, CH₂_{piperazin}); APT-NMR (125.68 MHz, CDCl₃,

ppm): δ 155.7, 153.8, 137.5, 134.5, 129.1, 127.2, 111.6, 110.9 (butadien ve aromatik C_q), 128.1, 127.9, 127.3, 123.6, 122.7, 118.3, 115.5, 115.4 ($CH_{aromatik}$), 39.2 (S- CH_2), 52.3, 49.4 (N- CH_2); UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} (log ϵ) 394 (4.1), 282 (4.1), 247 (4.2); MS (+ESI): m/z 569.96 $[M+Na]^+$, 547.99 $[M]^+$; MS2: m/z 529.73 $[M-O]^+$, 499.82 $[M-NO_2]^+$, 330.98 $[M-(Cl+piperazin\ grubu)]^+$; $C_{21}H_{19}BrCl_2FN_3O_2S$ (M, 547.27); Hesap.: C, 46.09; H, 3.50; N, 7.68; S, 5.86. Bul.: C, 45.77; H, 4.11; N, 7.14; S, 5.33.

4.4.9 Deneme 9: 1-Benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(4-hidroksifenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (11)

1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (0.115g, 0.28mmol) (7) ile 1-(4-hidroksifenil) piperazin (0.051g, 0.28mmol)'in çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(4-hidroksifenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (11) bileşiği elde edildi.

11: Koyu turuncu viskoz sıvı; 0.09 g (% 58); R_f ($CHCl_3$): 0.06; IR (KBr, cm^{-1}): ν 3356 cm^{-1} (OH); ν 3027 (C- H_{arom}), 2919, 2822 (C- $H_{alifatik}$), 1513, 1386 (NO_2); 1H -NMR (499.83 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 7.30-7.16 (m, 5H, Arom-**H**), 6.76-6.68 (m, 4H, Arom-**H**), 4.15 (s, 2H, S- CH_2), 3.80-3.40 (bs, 4H, CH_2 _{piperazin}), 3.07 (s, 4H, CH_2 _{piperazin}); ^{13}C -NMR (125.68 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 168.2, 167.8, 151.5, 143.9, 135.6, 130.3, 128.3, 120.8, 118.8, 112.9, 112.3 (butadien ve aromatik C_q), 129.4, 129.2, 129.1, 128.6, 119.5, 116.4 ($CH_{aromatik}$), 40.5 (S- CH_2), 53.5, 51.3, 51.2 (N- CH_2); UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} (log ϵ) 395 (3.8), 245 (4.5); MS (+ESI): m/z 568.25 $[M+Na]^+$, 545.94 $[M]^+$, 452.12 $[M-(CH_2+Ph)]^+$, 372.26 $[M-(Br+OH+Ph)]^+$; $C_{21}H_{20}BrCl_2N_3O_3S$ (M, 545.28); Hesap.: C, 46.26; H, 3.70; N, 7.7; S, 5.88. Bul.: C, 47.31; H, 4.61; N, 6.29; S, 5.61.

4.4.10 Deneme 10: 1-Benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (12)

1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (0.15g, 0.37mmol) (7) ile tiyomorfolin (0.038g, 0.37mmol)'in çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen

reaksiyonundan 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (**12**) bileşiği elde edildi.

12: Sarı katı; 0.14 g (% 80); R_f (CHCl_3): 0.38; E.N: 158.2-162.5 °C; IR (KBr, cm^{-1}): ν 3000 (C-H_{arom}), 2924, 2850 ($\text{C-H}_{\text{alifatik}}$), 1521, 1379 (NO_2), 1583 ($\text{C=C}_{\text{konjuge}}$); $^1\text{H-NMR}$ (499.83 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.35-7.15 (m, 5H, Arom-**H**), 4.11 (s, 2H, S-**CH**₂), 4.0-3.4 (bs, 4H, **CH**₂tiyomorfolin), 2.66 (s, 4H, **CH**₂tiyomorfolin); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.68 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 167.7; 167.4; 134.4; 134.3; 128.6; 127.5; 120.7; 118.8; 111.8; 111.1 (butadien ve aromatik **C**_q), 128.2; 127.9; 127.8; 127.3 (**CH**_{aromatik}), 39.1 (Ph-**CH**₂), 54.9, 26.9 (tiyomorfolin-**CH**₂); UV-vis (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ) 398 (3.9), 293 (3.9), 254 (3.9); MS (+ESI): m/z 470.78 [**M**]⁺; MS2: m/z 452.74 [**M-O**]⁺, 332.80 [**M-(NO**₂+**CH**₂+**Ph**)]⁺; C₁₅H₁₅BrCl₂N₂O₂S₂ (M, 470.23); Hesap.: C, 38.31; H, 3.22; N,5.96; S, 13.64. Bul.: C, 40.05; H, 3.98; N, 5.38; S, 13.23.

4.4.11 Deneme 11: 1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) ve 1,1-bis[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**14**)

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (1g, 3.7mmol) (**2a**) ile 4-metiltiyofenil merkaptan (0.58g, 3.7mmol)'in çalışma metodu *1a*' ya göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) ve 1,1-bis[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**14**) bileşiği elde edildi.

13: Turuncu katı; 1.03 g (% 72); R_f (Petrol eteri): 0.14;E.N: 78.5-79.8 °C; IR (KBr, cm^{-1}): ν 3059 (C-H_{arom}), 2922, 2851 ($\text{C-H}_{\text{alifatik}}$), 1535, 1392 (NO_2), 1601, 1575 ($\text{C=C}_{\text{konjuge}}$); $^1\text{H-NMR}$ (499.83 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.37 (d, J : 8.8 Hz, 2H, Arom-**H**), 7.22 (d, J : 8.8 Hz, 2H, Arom-**H**), 2.46 (s, 3H, S-**CH**₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.68 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 157.0, 143.3, 127.8, 122.9, 120.3 (butadien ve aromatik **C**_q), 135.1, 125.4 (**CH**_{aromatik}), 13.9 (S-**CH**₃); UV-vis (CHCl_3): λ_{max} (log ϵ) 395 (3.8), 245 (4.5); MS (-ESI): m/z 372.12 [**M-O**]; C₁₁H₇Cl₄NO₂S₂ (M, 391.12); Hesap.: C, 33.78; H, 1.80; N, 3.58; S, 16.40. Bul.: C, 35.62; H, 1.83; N, 3.57; S, 16.66.

14: Turuncu katı; 0.094 g (% 5); R_f (CHCl₃: Petrol eteri/ 1:1): 0.56; E.N: 94.6-96.0 °C; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3056 (C-H_{arom}), 2920, 2852 (C-H_{alifatik}), 1509, 1392 (NO₂), 1573 (C=C konjuge); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.96-6.92 (m, 6H, Arom-**H**), 6.81-6.76 (m, 2H, Arom-**H**), 2.41 ve 2.39 (s, 6H, S-**CH**₃); ¹³C-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 160.2, 141.1, 139.8, 138.5, 127.3, 121.4 (butadien ve aromatik C_q), 133.7, 130.9, 125.4, 124.7 (CH_{aromatik}), 14.4, 14.1 (S-**CH**₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (log ϵ) 397 (4.1), 283 (4.6); MS (+ESI): m/z 511.91 [M+H]⁺, 533.91 [M+Na]⁺; C₁₈H₁₄Cl₃NO₂S₄ (M, 510.93); Hesap.: C, 42.31; H, 2.76; N, 2.74; S, 25.10. Bul.: C, 42.5; H, 3.01; N, 2.57; S, 23.37.

4.4.12 Deneme 12: 1-[(4-Florofenil) piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (15)

1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (0.1g, 0.26 mmol) (**13**) ile 1-(4-florofenil) piperazin (0.046g, 0.26 mmol)'in çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[(4-florofenil) piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**15**) bileşiği elde edildi.

15: Turuncu katı; 0.128 g (% 93); R_f (CHCl₃): 0.5; E.N: 188.0-189.7 °C; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3075 (C-H_{arom}), 2917, 2849 (C-H_{alifatik}), 1510, 1393 (NO₂), 1572, 1605 (C=C konjuge); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.30 (d, J : 8.3 Hz, 2H, Arom-**H**), 7.20 (d, J : 8.3 Hz, 2H, Arom-**H**), 6.90-6.85 (m, 2H, Arom-**H**), 6.72-6.68 (m, 2H, Arom-**H**), 3.8-3.3 (bs, 4H, N-**CH**₂), 2.9-2.6 (bs, 4H, N-**CH**₂), 2.39 (s, 3H, S-**CH**₃); ¹³C-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 164.6, 157.8, 155.9, 145.7, 141.1, 125.7, 125.2, 124.4 (butadien ve aromatik C_q), 132.2, 126.4, 117.8, 117.7, 114.9, 114.7 (CH_{aromatik}), 51.9, 48.5 (N-**CH**₂), 14.3 (S-**CH**₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (log ϵ) 389 (4.0), 278 (4.2), 245 (4.1); MS (+ESI): m/z 535.96 [M]⁺; C₂₁H₁₉Cl₃FN₃O₂S₂ (M, 534.88); Hesap.: C, 47.16; H, 3.58; N, 7.86; S, 11.99. Bul.: C, 45.55; H, 3.89; N, 7.53; S, 9.18.

4.4.13 Deneme 13: 1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-1-morfolino-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (16)

1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (0.317g, 0.81 mmol) (13) ile morfolin (0.071g, 0.81 mmol)'in çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1-morfolino-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (16) bileşiği elde edildi.

16: Sarı katı; 0.28 g (% 78); R_f (CHCl₃: Petrol eteri/ 1:1): 0.62; E.N: 142.3-143.8 °C; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3000 (C-H_{arom}), 2963, 2917, 2864 (C-H_{alifatik}), 1533, 1385 (NO₂), 1552 (C=C_{konjuge}); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.30 (d, J : 8.8 Hz, 2H, Arom-H), 7.20 (d, J : 8.3 Hz, 2H, Arom-H), 3.62-3.18 (bs, 8H, CH₂), 2.41 (s, 3H, S-CH₃); ¹³C-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 164.3, 141.2, 125.6, 125.1, 124.5, 118.8 (butadien ve aromatik C_q), 132.1, 126.3 (CH_{aromatik}), 64.4 (O-CH₂), 52.3 (N-CH₂), 14.2 (S-CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (log ϵ) 390 (4.3), 279 (4.5); MS (+ESI): m/z 442.92 [M]⁺; MS2: m/z 424.91 [M-O]⁺, 406.94 [M-Cl]⁺; C₁₅H₁₅Cl₃N₂O₃S₂ (M, 441.78); Hesap.: C, 40.78; H, 3.42; N, 6.34; S, 14.52. Bul.: C, 41.13; H, 3.32; N, 6.31; S, 15.02.

4.4.14 Deneme 14: 1-[(2-Florofenil) piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (17)

1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (0.1g, 0.26 mmol) (13) ile 1-(2-florofenil) piperazin (0.05g, 0.26 mmol)'in çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[(2-florofenil) piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (17) bileşiği elde edildi.

17: Sarı katı; 0.13 g (% 94); R_f (CH₃Cl): 0.53; E.N: 181.1-183.3 °C; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3069, 3050 (C-H_{arom}), 2959, 2913, 2848, 2822 (C-H_{alifatik}), 1522, 1504, 1355 (NO₂), 1611, 1573 (C=C_{konjuge}); ¹H-NMR (499.83 MHz, DMSO, 100°C, ppm): δ 7.48 (d, J : 8.4 Hz, 2H, Arom-H), 7.40 (d, J : 8.4 Hz, 2H, Arom-H), 7.16-7.04 (m, 2H, Arom-H), 7.03-6.95 (t, 1H, Arom-H), 6.91-6.83 (t, 1H, Arom-H), 3.58 (s, 4H, CH₂), 2.82 (s, 4H, CH₂), 2.47 (s, 3H, S-CH₃); ¹³C-NMR (125.68 MHz, DMSO, ppm): δ 156.5, 154.6, 142.2,

139.2, 127.5, 126.0 (butadien ve aromatik C_q), 133.9, 129.8, 127.9, 127.3, 125.5, 120.1, 116.9, 116.7 (CH_{aromatik}), 53.8, 49.3 (N-CH₂), 15.1 (S-CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (log_e) 389 (4.3), 278 (4.5); MS (+ESI): *m/z* 536.24 [M+H]⁺, 558.10 [M+Na]⁺; MS2: *m/z* 517.84 [M-O]⁺, 488.02 [M-NO₂]⁺, 362.98 [M-(O+2S+CH₃+Ph)]⁺; C₂₁H₁₉Cl₃FN₃O₂S₂ (M, 534.88); Hesaplanan: C, 47.16; H, 3.58; N, 7.86; S, 11.99. Bulunan: C, 47.31; H, 3.39; N, 7.85; S, 9.24.

4.4.15 Deneme 15: 1-[(4-Hidroksifenil)piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (18)

1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (0.1g, 0.26 mmol) (**13**) ile 1-(4-hidroksifenil) piperazin (0.05g, 0.26 mmol)'in çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[(4-hidroksifenil) piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil) tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**18**) bileşiği elde edildi.

18: Koyu sarı katı; 0.10 g (% 74); R_f (CH₃Cl): 0.06; E.N: 219.2-222.9 °C; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3305 (OH), 2921, 2823 (C-H_{alifatik}), 1537, 1512, 1349 (NO₂), 1595 (C=C konjuge); ¹H-NMR (499.83 MHz, DMSO, ppm): δ 8.90 (s, 1H, OH); 7.45 (d, *J*: 8.5 Hz, 2H, Arom-H), 7.38 (d, *J*: 8.5 Hz, 2H, Arom-H), 6.67 (d, *J*: 8.9 Hz, 2H, Arom-H), 6.62 (d, *J*: 8.9 Hz, 2H, Arom-H), 3.70-3.40 (bs, 4H, CH₂), 2.90-2.55 (bs, 4H, CH₂), 2.45 (s, 3H, S-CH₃); ¹³C-NMR (125.68 MHz, DMSO, ppm): δ 152.4; 143.5; 142.2; 127.6; 126.1; 124.9 (butadien ve aromatik C_q), 133.9; 127.9; 119.2; 116.2 (CH_{aromatik}), 53.8; 49.7 (N-CH₂), 15.1 (S-CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (log_e) 389 (4.4), 277 (4.6), 246 (4.7); MS (+ESI): *m/z* 534.11 [M+H]⁺, 556.67 [M+Na]⁺; MS2: *m/z* 451.86 [M-(NO₂+Cl)]⁺, 361.01 [M-(OH+2S+CH₃+Ph)]⁺; C₂₁H₂₀Cl₃N₃O₃S₂ (M, 532.89); Hesaplanan: C, 47.33; H, 3.78; N, 7.89; S, 12.03. Bulunan: C, 46.94; H, 4.22; N, 7.39; S, 11.48.

4.4.16 Deneme 16: 1-(4-Floroanilino)-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (19)

1-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (0.1g, 0.26 mmol) (**13**) ile 4-floroanilin (0.03g, 0.26 mmol)'in çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-(4-floroanilinil)-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**19**) bileşiği elde edildi.

19: Koyu sarı katı; 0.11 g (% 92); R_f (CHCl₃): 0.26; E.N: 125.4-127.3 °C; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3059 (C-H_{arom.}), 2962, 2919 (C-H_{alifatik}), 1558, 1547, 1346 (NO₂), 1606 (C=C konjuge); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 11.43 (s, 1H, NH), 6.90-6.76 (m, 8H, Arom-H), 2.35 (s, 3H, S-CH₃); ¹³C-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 161.5, 159.5, 158.8, 140.6, 132.1, 127.2, 122.8, 122.7, 120.4 (butadien ve aromatik C_q), 132.2, 126.7, 126.6, 125.5, 114.9, 114.7 (CH_{aromatik}), 14.3 (S-CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (log ϵ) 379 (4.4), 281 (4.4); MS(-ESI): m/z 465.08 [M]; MS2: m/z 428.91 [M-Cl]; C₁₇H₁₂Cl₃FN₂O₂S₂ (M, 465.78); Hesap.: C, 43.84; H, 2.60; N, 6.01; S, 13.77. Bul.: C, 44.51; H, 2.63; N, 5.99; S, 11.27.

4.4.17 Deneme 17: 1-(4-Metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (20) ve 1,1-bis(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (21)

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (1g, 3.69 mmol) (**2a**) ile 4-metoksibenzil merkaptan (0.57g, 3.69 mmol)'in çalışma metodu 1a' ya göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**20**) ve 1,1-bis(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**21**) bileşikleri elde edildi.

20: Açık sarı katı; 0.72 g (% 50); R_f (CHCl₃:Petrol eteri /1:1): 0.63; E.N: 112.2-114.2 °C; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3013 (C-H_{aromatik}), 2949, 2928, 2850, 2831 (C-H_{alifatik}), 1518, 1305 (NO₂), 1609, 1585 (C=C konjuge); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.20 (d, J : 8.3 Hz, 2H, Arom-H), 6.81 (d, J : 8.8 Hz, 2H, Arom-H), 4.26 (s, 2H, S-CH₂), 3.72 (s, 3H, O-CH₃); APT-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 160.1, 157.2, 138.7, 129.0, 124.3,

121.6 (butadien ve aromatik C_q), 131.1, 114.9 (CH_{aromatik}), 40.9 (S-CH₂), 55.6 (O-CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (logε) 351 (4.3), 247 (4.3); MS (+ESI): *m/z* 316.67 [M-2Cl]⁺, 288.72 [M-(Cl+3O+CH₃)]⁺, 256.72 [M-(CH₃+2Cl+NO₂)]⁺; C₁₂H₉Cl₄NO₃S (M, 389.08); Hesap.: C, 37.04; H, 2.33; N, 3.60; S, 8.24. Bul.: C, 40.26; H, 2.23; N, 3.94; S, 10.78.

21: Koyu sarı yağ; 0.22 g (% 24); R_f (CHCl₃:Petrol eteri /1:1): 0.33; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3013, 2991 (C-H_{aromatik}), 2959, 2934, 2833 (C-H_{alifatik}), 1523, 1511, 1303 (NO₂), 1609, 1583 (C=C konjuge); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.16 (d, *J*: 8.8 Hz, 2H, Arom-**H**), 7.11 (d, *J*: 8.8 Hz, 2H, Arom-**H**), 6.80 (d, *J*: 8.8 Hz, 2H, Arom-**H**), 6.76 (d, *J*: 8.8 Hz, 2H, Arom-**H**), 4.14 (s, 2H, S-CH₂), 4.09 (s, 2H, S-CH₂), 3.72 (s, 3H, O-CH₃), 3.71 (s, 3H, O-CH₃); APT-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 158.7, 158.5, 158.2, 140.2, 126.9, 126.0, 125.4, 121.8 (butadien ve aromatik C_q), 129.6, 129.4, 113.4, 113.3 (CH_{aromatik}), 40.7, 39.5 (S-CH₂), 54.4, 54.3 (O-CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (logε) 369 (4.1), 242 (4.6); MS (+ESI): *m/z* 530.10 [M+Na]⁺; C₂₀H₁₈Cl₃NO₄S₂ (M, 506.85); Hesap.: C, 47.39; H, 3.58; N, 2.76; S, 12.65. Bul.: C, 47.93; H, 3.47; N, 2.13; S, 11.02.

4.4.18 Deneme 18: 1,1-Bis(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (21) ve 4,4-diklor-2-nitro-1,1,3-tris(4-metoksibenziltiyo)-1,3-butadien (22)

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (1g, 3.69 mmol) (**2a**) ile 4-metoksibenzil merkaptan (1.71g, 11.06 mmol)'in çalışma metodu *1b*'ye göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1-bis(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**21**) ve 4,4-diklor-2-nitro-1,1,3-tris(4-metoksibenziltiyo)-1,3-butadien (**22**) bileşikleri elde edildi.

21: Koyu sarı yağ; 0.75 g (% 37); R_f (CHCl₃:Petrol eteri /1:1): 0.33; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3002 (C-H_{aromatik}), 2957, 2933, 2837 (C-H_{alifatik}), 1513, 1301 (NO₂), 1609, 1584 (C=C konjuge); ¹H-NMR (499.83MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.17 (d, *J*: 8.3 Hz, 2H, Arom-**H**), 7.11 (d, *J*: 8.3 Hz, 2H, Arom-**H**), 6.85-6.74 (m,4H, Arom-**H**), 4.14 (s, 2H, S-CH₂), 4.09 (s, 2H, S-CH₂), 3.72 (s, 3H, O-CH₃), 3.71 (s, 3H, O-CH₃); APT-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 160.0, 159.8, 159.4, 141.5, 128.1, 127.3, 126.6, 123.1 (butadien ve aromatik C_q), 130.8, 130.7, 114.7, 114.6 (CH_{aromatik}), 42.0, 40.7 (S-CH₂), 55.6, 55.5 (O-

CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ) 369 (4.3), 247 (4.6); MS (+ESI): m/z 529.74 [M+Na]⁺; C₂₀H₁₈Cl₃NO₄S₂ (M, 506.85); Hesap.: C, 47.39; H, 3.58; N, 2.76; S, 12.65. Bul.: C, 48.42; H, 3.64; N, 2.50; S, 10.89.

22: Koyu sarı yağ; 0.4 g (% 21); R_f (CHCl₃:Petrol eteri /1:1): 0.1; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3000 (C-H_{aromatik}), 2917, 2836 (C-H_{alifatik}), 1512, 1302 (NO₂), 1609, 1583 (C=C konjuge); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.18 (d, *J*: 8.8 Hz, 2H, Arom-H), 7.14 (d, *J*: 8.8 Hz, 2H, Arom-H), 7.03 (d, *J*: 8.8 Hz, 2H, Arom-H), 6.78-6.70 (m, 6H, Arom-H), 4.06 (sb, 4H, S-CH₂), 3.73-3.70 (b, 2H, S-CH₂), 3.69 (s, 3H, O-CH₃), 3.63 (s, 3H, O-CH₃), 3.62 (s, 3H, O-CH₃); APT-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 158.5, 158.3, 158.2, 150.6, 143.3, 127.8, 126.7, 126.3, 126.2, 123.8 (butadien ve aromatik C_q), 129.5, 129.4, 113.4, 113.2, 113.1 (CH_{aromatik}), 39.5, 38.7, 36.1 (S-CH₂), 54.3, 54.2 (O-CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ) 252 (5.3); MS (+ESI): m/z 645.85 [M+Na]⁺; C₂₈H₂₇Cl₂NO₅S₃ (M, 624.62); Hesap.: C, 53.84; H, 4.36; N, 2.24; S, 15.40. Bul.: C, 54.76; H, 4.70; N, 2.55; S, 15.81.

4.4.19 Deneme 19: 1-[(4-Florofenil) piperazinil]-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (23)

1-(4-Metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (0.57g, 1.47 mmol) (**20**) ile 1-(4-florofenil)-piperazin (0.26g, 1.47 mmol)'in çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-[(4-florofenil) piperazinil]-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**23**) bileşiği elde edildi.

23: Turuncu katı; 0.51 g (% 71); R_f (CHCl₃): 0.39; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3072, 3002 (C-H_{aromatik}), 2955, 2915, 2833 (C-H_{alifatik}), 1539, 1511, 1389, 1370 (NO₂), 1607, 1582 (C=C konjuge); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.12 (d, *J*: 8.3 Hz, 2H, Arom-H), 6.94-6.87 (t, 2H, Arom-H), 6.82-6.76 (m, 4H, Arom-H), 4.10 (bs, 2H, S-CH₂), 3.87-3.30 (b, 4H, N-CH₂), 3.12 (bs, 4H, N-CH₂), 3.72 (s, 3H, O-CH₃); ¹³C-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 166.7, 158.6, 157.9, 155.9, 145.7, 126.3, 125.8, 124.1 (butadien ve aromatik C_q), 129.2, 117.7, 117.6, 114.9, 114.8, 113.6 (CH_{aromatik}), 52.1, 49.4, 38.9 (CH₂), 54.3 (O-CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{\max} (log ϵ) 397 (4.1), 287 (4.1), 248 (4.2);

MS(+ESI): m/z 556.25 $[M+Na]^+$; 534.06 $[M+H]^+$; $C_{22}H_{21}Cl_3FN_3O_3S$ (M, 532.84); Hesap.: C, 49.59; H, 3.97; N, 7.89; S, 6.02. Bul.: C, 51.38; H, 3.78; N, 8.83; S, 8.13.

4.4.20 Deneme 20: 4-Brom-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (24)

4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (1g, 3.17 mmol) (**2b**) ile 4-metoksibenzil merkaptan (0.49g, 3.17 mmol)'in çalışma metodu *1a*'ya göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 4-Brom-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**24**) bileşiği elde edildi.

24: Sarı katı; 0.47 g (% 34); R_f ($CHCl_3$): 0.78; E.N: 76.9-78.3 °C; IR (KBr, cm^{-1}): ν 3013 (C-H_{aromatik}), 2948, 2929, 2906, 2831 (C-H_{alifatik}), 1512 (NO₂), 1608, 1585 (C=C konjuge); ¹H-NMR (499.83 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 7.22 (d, J : 8.8 Hz, 2H, Arom-H), 6.83 (d, J : 8.3 Hz, 2H, Arom-H), 4.28 (s, 2H, S-CH₂), 3.74 (s, 3H, O-CH₃); APT-NMR (125.68 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ 160.1, 156.9, 156.5, 124.9, 124.3, 123.0, 116.5, 115.3 (butadien ve aromatik C_q), 131.1, 114.9 (CH_{aromatik}), 40.9 (CH₂), 55.6 (O-CH₃); UV-vis ($CHCl_3$): λ_{max} (log ϵ) 351 (4.3), 247 (4.2); MS(-ESI): m/z 354.55 $[M-Br]^-$; MS2: m/z 317.92 $[M-(Br+Cl)]^-$; $C_{12}H_9BrCl_3NO_3S$ (M, 433.54); Hesap.: C, 33.59; H, 2.67; N, 3.51; S, 7.29. Bul.: C, 33.25; H, 2.09; N, 3.23; S, 7.40.

4.4.21 Deneme 21: 4-Brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil)piperazinil]-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (25)

4-Brom-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**24**) ile 1-(4-florofenil) piperazin (0.04g, 0.23 mmol)'in çalışma metodu *4'*e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 4-brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil)piperazinil]-1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (**25**) bileşiği elde edildi.

25: Turuncu katı; 0.095 g (% 71); R_f ($CHCl_3$): 0.54; E.N: 161.6-162.4 °C; IR (KBr, cm^{-1}): ν 3072, 3050 (C-H_{aromatik}), 2954, 2931, 2913, 2820 (C-H_{alifatik}), 1538, 1510, 1370

(NO₂), 1607, 1582 (C=C konjuge); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.13 (d, *J*: 8.3 Hz, 2H, Arom-**H**), 6.95-6.87 (m, 2H, Arom-**H**), 6.83-6.76 (m, 4H, Arom-**H**), 4.11 (s, 2H, S-**CH**₂), 4.0-3.3 (b, 4H, N-**CH**₂), 3.13 (bs, 4H, N-**CH**₂), 3.73 (s, 3H, O-**CH**₃); APT-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 158.6, 157.9, 156.0, 145.6, 127.2, 126.3, 126.2, 111.6, 110.9 (butadien ve aromatik C_q), 129.2, 129.1, 117.8, 117.7, 115.0, 114.8, 113.5 (CH_{aromatik}), 52.0, 49.5, 49.4 (N-**CH**₂), 38.9 (S-**CH**₂), 54.3 (O-**CH**₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (logε) 396 (4.2), 387 (4.2), 247 (4.4); MS (+ESI): *m/z* 600.12 [M+Na]⁺; MS2: *m/z* 541.60 [M-Cl]⁺, 495.88 [M-Br]⁺, 443.91 [M-(2Cl+NO₂+CH₃)]⁺; C₂₂H₂₁Cl₂BrFN₃O₃S (M, 577.30); Hesap.: C, 45.77; H, 3.67; N, 7.28; S, 5.55. Bul.: C, 46.97; H, 4.10; N, 7.15; S, 5.86.

4.4.22 Deneme 22: 1,4-Bis[1-(4-bromofeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitrobuta-1,3-dienil]-1,4-diazepan (27)

1-(4-Bromfeniltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (26) ile homopiperazin (0.047g, 0.47 mmol)'in çalışma metodu 4'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,4-bis[1-(4-bromofeniltiyo)-3,4,4-triklor-2-nitrobuta-1,3-dienil]-1,4-diazepan (27) bileşiği elde edildi.

27: Sarı katı; 0.12 g (% 58); R_f (CHCl₃:Petrol eteri/1:1): 0.05; E.N: 217.9-218.4 °C; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3086 (C-H_{aromatik}), 2925 (C-H_{alifatik}), 1523, 1389 (NO₂), 1562 (C=C konjuge); ¹H-NMR (499.83 MHz, DMSO, ppm): δ 7.68 (d, *J*: 8.5 Hz, 4H, Arom-**H**), 7.35 (d, *J*: 8.5 Hz, 4H, Arom-**H**), 4.40-3.5 (b, 8H, N-**CH**₂), 2.10-1.80 (b, 2H, N-**CH**₂); ¹³C-NMR (125.68 MHz, DMSO, ppm): δ 129.9, 127.5, 124.6, 124.2, 119.0 (butadien ve aromatik C_q), 134.7, 133.8 (CH_{aromatik}), 55.0, 54.8 (N-**CH**₂), 29.7 (CH₂); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (logε) 394 (4.6), 251 (4.9); MS (+ESI): *m/z* 874.37 [M]⁺; C₂₅H₁₈Br₂Cl₆N₄O₄S₂ (M, 875.09); Hesap.: C, 34.31; H, 2.07; N, 6.40; S, 7.33. Bul.: C, 35.14; H, 2.15; N, 5.52; S, 7.89.

4.4.23 Deneme 23: 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-propiltiyo)-1,3-butadien (28)

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (1g, 3.68 mmol) (**2a**) ile 2-propil merkaptan (0.28g, 3.68 mmol)'in çalışma metodu *Ia*'ya göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-propiltiyo)-1,3-butadien (**28**) bileşiği elde edildi.

28: Sarı katı; 0.75 g (% 65); R_f (Petrol eteri): 0.19; E.N: 66.5-67.1 °C; IR (KBr, cm^{-1}): ν 2965, 2930, 2870 (C-H_{alifatik}), 1524, 1316 (NO₂), 1604 (C=C_{konjuge}); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 3.8-3.7 (m, J : 6.8Hz, 1H, CH), 1.40 (d, J : 6.8Hz, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 156.7, 128.9, 125.8, 121.8 (butadien C_q), 41.6 (CH), 23.2 (CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (log ϵ) 348 (4.0), 246 (3.8); MS (+ESI): m/z 311.73 [M]⁺; C₇H₇Cl₄NO₂S (M, 311.01); Hesap.: C, 27.03; H, 2.27; N, 4.50; S, 10.31. Bul.: C, 27.51; H, 2.44; N, 4.36; S, 10.58.

4.4.24 Deneme 24: 4-Brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1-(2-propiltiyo)-1,3-butadien (29)

4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (1g, 3.17 mmol) (**2b**) ile 2-propil merkaptan (0.24g, 3.17 mmol)'in çalışma metodu *Ia*'ya göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1-(2-propiltiyo)-1,3-butadien (**29**) bileşiği elde edildi.

29: Sarı katı; 0.54 g (% 51); R_f (CHCl₃:Petrol eteri): 0.67; E.N: 69.1-72.4 °C; IR (KBr, cm^{-1}): ν 2976, 2954, 2925, 2865 (C-H_{alifatik}), 1528, 1370 (NO₂), 1596 (C=C_{konjuge}); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 3.83-3.70 (m, J : 6.8 Hz, 1H, CH), 1.41 (d, J : 6.8 Hz, 6H, CH₃); ¹³C-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 155.3, 154.9, 124.0, 122.1, 115.1, 113.9 (butadien C_q), 40.3 (CH), 22.0 (CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (log ϵ) 349 (4.3), 248 (4.1); GC-MS: m/z 355.0 [M]⁺, 266.9 [M-(2Cl+CH₃)]⁺; C₇H₇BrCl₃NO₂S (M, 355.46); Hesap.: C, 23.65; H, 1.98; N, 3.94; S, 9.02. Bul.: C, 23.64; H, 2.11; N, 3.74; S, 9.16.

4.4.25 Deneme 25: 4-[(4-Metiltiyofenil)tiyo]-1,1,2-triklor-1-buten-3-in (30) ve 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (31)

1,1,2,4,4-Pentaklor-1,3-butadien (1g, 4.42 mmol) (**1a**) ile 4-metiltiyofenil merkaptan (0.69 g, 4.42 mmol)'in çalışma metodu 5'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 4-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1,1,2-triklor-1-buten-3-in (**30**) ve 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**31**) bileşiği elde edildi.

30 ve **31**: Koyu sarı viskoz sıvı; R_f (Heksan): 0.54; IR (KBr, cm^{-1}): ν 3050, 3017, 2985 ($\text{C-H}_{\text{aromatik}}$), 2921, 2852 ($\text{C-H}_{\text{alifatik}}$), 2154 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1576 ($\text{C}=\text{C}_{\text{konjuge}}$); $^1\text{H-NMR}$ (499.83 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.31-7.25 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.18-7.12 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.47 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{vinilik}}$), 2.40 (s, 3H, CH_3) ve 2.39 (s, 3H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.68 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 141.1, 138.9, 138.0, 127.0, 126.6, 124.5, 112.9 (butenin, butadien ve aromatik C_q), 90.3, 89.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 134.0, 128.0, 127.7, 126.8, 125.7 (aromatik CH), 16.0, 15.6 (CH_3).

30: GC-MS: m/z 309.9 $[\text{M}]^+$, 272.9 $[\text{M-Cl}]^+$, 225.9 $[\text{M-(Cl+S+CH}_3)]^+$, R_i : 10.62; $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{S}_2$ (M, 309.66).

31: GC-MS: m/z 345.8 $[\text{M}]^+$, 273.9 $[\text{M-2Cl}]^+$, 154.9 $[\text{S-Ph-S-CH}_3]^+$, R_i : 10.94; $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{S}_2$ (M, 346.12).

4.4.26 Deneme 26 : 1-Brom-1,2-diklor-4-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1-buten-3-in (32)

1-Brom-1,2,4,4-tetraklor-1,3-butadien (1g, 3.69 mmol) (**1b**) ile 4-metiltiyofenil merkaptanın (0.58 g, 3.69 mmol)'in çalışma metodu 5'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1-brom-1,2-diklor-4-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1-buten-3-in (**32**) bileşiği elde edildi.

32: Açık sarı viskoz sıvı; 0.14 g (% 11); R_f (Heksan): 0.37; IR (KBr, cm^{-1}): ν 3050, 3017 (C-H_{arom}), 2985, 2920, 2854 ($\text{C-H}_{\text{alifatik}}$), 2146 ($\text{C}\equiv\text{C}$); $^1\text{H-NMR}$ (499.83 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.33-7.27 (m, 2H, Arom-H), 7.20-7.14 (m, 2H, Arom-H), 2.41 (s, 3H, CH_3); APT-NMR (125.68 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 137.6, 126.1, 98.7 (butenin ve

aromatik C_q), 90.6, 88.4 (C≡C), 126.7, 126.5 (CH_{arom.}), 14.8 (CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (logε) 279 (4.1); MS(+ESI): *m/z* 355.27 [M]⁺; C₁₁H₇BrCl₂S₂ (M, 354.11); Hesap.: C, 37.31; H, 1.99; S, 18.11. Bul.: C, 36.21; H, 1.96; S, 18.57.

4.4.27 Deneme 27: 4-(4-Metoksifeniltiyo)-1,1,2-triklor-1-buten-3-in (33) ve 1,1-bis(4-metoksifeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (34)

1,1,2,4,4-Pentaklor-1,3-butadien (1g, 4.42 mmol) (**1a**) ile 4-metoksifenil merkaptan (0.68 g, 4.42 mmol)'in çalışma metodu 5'e göre gerçekleştirilen reaksiyonundan 1,1,2-triklor-4-(4-metoksifeniltiyo)-1-buten-3-in (**33**) ve 3,4,4-triklor-1,1-bis(4-metoksifeniltiyo)-1,3-butadien (**34**) bileşikleri elde edildi.

33: Açık sarı viskoz sıvı; 0.41 g (% 30); R_f (Petrol eteri): 0.38; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3002 (C-H_{arom.}), 2955, 2933, 2835 (C-H_{alifatik}), 2150 (C≡C), 1610 (C=C_{konjuge}); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.14 (d, *J*: 8.6 Hz, 2H, Arom-H), 6.75 (d, *J*: 8.7 Hz, 2H, Arom-H), 3.86 (s, 2H, S-CH₂), 3.66 (s, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 159.8, 128.3, 126.8, 126.0 (butenin ve aromatik C_q), 93.1, 87.9 (C≡C), 130.6; 114.5 (CH_{aromatik}), 40.6 (S-CH₂), 55.5 (CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (logε) 247 (4.3); C₁₂H₉Cl₃OS (M, 307.6); Hesap.: C, 46.85; H, 2.95; S, 10.42. Bul.: C, 46.15; H, 3.02; S, 11.08.

34: Koyu sarı viskoz sıvı; 0.08 g (% 5); R_f (CHCl₃:Petrol eteri 1:1): 0.39; IR (KBr, cm⁻¹): ν 3000 (C-H_{arom.}), 2954, 2933, 2834 (C-H_{alifatik}), 1609, 1584 (C=C_{konjuge}); ¹H-NMR (499.83 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.18-7.10 (m, 4H, Arom-H), 6.78-6.72 (m, 4H, Arom-H), 6.15 (s, 1H, CH_{vinilik}), 3.96 (s, 2H, CH₂), 3.90 (s, 2H, CH₂), 3.71 (s, 3H, CH₃), 3.70 (s, 3H, CH₃); ¹³C-NMR (125.68 MHz, CDCl₃, ppm): δ 159.3, 159.2, 143.2, 129.2, 128.5, 125.9, 120.9 (butadien ve aromatik C_q), 124.7 (CH_{butadien}), 130.5; 130.3; 114.3; 114.2 (CH_{arom.}), 38.5; 38.4 (S-CH₂), 55.5 (CH₃); UV-vis (CHCl₃): λ_{max} (logε) 278 (4.2), 293 (3.9), 246 (4.4); MS: *m/z* 463.08 [M+H]⁺; C₂₀H₁₉Cl₃O₂S₂ (M, 461.85); Hesap.: C, 52.01; H, 4.15; S, 13.89. Bul.: C, 51.14; H, 4.46; S, 14.33.

5 TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızın ilk aşamasında, başlangıç maddeleri 2H-pentaklor-1,3-butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CCl}_2$) (**1a**), 2-nitropentaklor-1,3-butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{C}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2$) (**2a**), 1-brom-1,2,4,4-tetraklor-1,3-butadien ($\text{ClBrC}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CCl}_2$) (**1b**) ve 4-brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien ($\text{ClBrC}=\text{CCl}-\text{C}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2$) (**2b**) bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşikler yapıları itibariyle güçlü elektrofillerdir ve S-, N-, O- gibi nükleofilik gruplar içeren tiyoller, aminler ve alkollerle kolay reaksiyona girerler.

Bu tez çalışmamızda öncelikle güçlü elektrofil olan polihalo-1,3-butadienler ile güçlü nükleofil olan tiyollerin reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlar neticesinde mono-, bis-, tris(tiyosübstitüe-1,3-butadien bileşikleri elde edilmiştir. Mono(tiyosübstitüe-2-nitropoli halo-1,3-butadien bileşikleri; morfolin, tiyomorfolin ve bazı piperazin türevleri ile uygun şartlarda reaksiyona sokulmuş ve sonuçta iyi verimle, yeni N,S-sübstitüe 2-nitropoli halo-1,3-butadien bileşikleri elde edilmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşikler kristalizasyon ve kolon kromatografisi gibi saflaştırma yöntemleriyle saflaştırılmış ve yapıları mikroanaliz ve spektroskopik yöntemlerle (FTIR, NMR, MS, UV) aydınlatılmıştır.

Başlangıç maddeleri 2-nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2a**) ve 4-brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ile 2-metil-2-propantiyolün bazik ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarından sırasıyla 1,1-bis(2-metil-2-propiltiyosübstitüe)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**3**) ve 1,1-bis(2-metil-2-propiltiyosübstitüe)-4-brom-3,4-diklor-2-nitro-1,3-butadien (**4**) bileşikleri elde edildi. **3** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda metil grubu protonlar 1.41 ve 1.42 ppm'de birer singlet verirken; **4** bileşiğinin yapısında bulunan brom atomunun yapıya kazandırdığı izomerlik nedeniyle $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda metil grubu protonlar 1.40, 1.41, 1.42, 1.43 ppm'de birer singlet vermiştir. Benzer şekilde **3** bileşiğinin CH_3 grubu karbonları $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda 31.1; 31.0 ppm'de gözlenirken, **4** bileşiğinin CH_3 grubu karbonları 31.2, 31.1, 31.0, 30.9 ppm'de gözlenmiştir.

4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ile 2-naftilmerkaptanın etanolü ortamda gerçekleştirilen reaksiyonundan 4-brom-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**5**) bileşiği elde edilmiştir. **5** bileşiğinin 1-(4-florofenil)-piperazin ile reaksiyonundan ise 4-brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil)piperazinil]-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (**6**) bileşiği elde edilmiştir. Kapalı formülü $C_{14}H_7BrCl_3NO_2S$ (M_A : 439.54 g/mol) olan **5** bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 440.23'de moleküler iyon piki görülmüştür. **5** bileşiğinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda ise δ (ppm): 8.12 (s), 7.95-7.86 (q), 7.66-7.57 (m) ve 7.53 (d) aromatik halka protonları gözlenmiştir. Kapalı formülü $C_{24}H_{19}BrCl_2FN_3O_2S$ (M_A :583.30 g/mol) olan **6** bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 584.08'de molekül iyon piki, 605.98'de ise $[M+Na]^+$ iyon piki görülmüştür. **6** bileşiğinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda ise δ (ppm): 7.95 (d), 7.81 (d), 7.79-7.72 (m), 7.52-7.46 (m), 7.42 (d), 6.83-6.76 (t), 6.58-6.49 (t) aromatik halka protonlarına ait pikler görülürken, δ (ppm): 3.80-3.60 (bs), 3.60-3.40 (bs) ve 2.80-2.60 (bs) piperazin halkasındaki N-CH₂ grubu protonlara ait pikler görülmüştür.

4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ile benzilmerkaptanın direkt reaksiyonundan 1-Benziltiyo-4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**7**) bileşiği elde edilmiş, bunun da çeşitli piperazin türevleri ile reaksiyonları sonucu 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (**8**), 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-morfolino-2-nitro-1,3-butadien (**9**), 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(2-florofenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (**10**), 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-[(4-hidroksifenil) piperazinil]-2-nitro-1,3-butadien (**11**) ve 1-benziltiyo-4-brom-3,4-diklor-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (**12**) bileşikleri sentezlenmiştir. **7** bileşiğinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda aromatik halka protonları δ (ppm) 7.4-7.2 (m), CH₂ protonları ise δ (ppm) 4.3 (s)'de gözlenirken bileşiğe ait ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda δ (ppm) 40 CH₂ karbonuna ait sinyal yapıyı doğrulamaktadır. **8** bileşiğine ait 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda yapıdaki fenil grubu protonları δ (ppm) 7.30-7.18 (m), 6.94-6.87 (t), 6.80 (d) sinyal verirken S-CH₂ protonları δ (ppm) 4.13 (s)'de sinyal vermiştir. Piperazin halkasındaki CH₂ protonları ise δ (ppm) 3.95-3.75 (bs), 3.50-3.30 (bs), 3.11 (s) sinyali vermiştir. **8** bileşiğinin ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda S-CH₂ karbonu δ (ppm) 39.2'de sinyal verirken piperazin halkasındaki CH₂ karbonları δ (ppm) 52.1, 49.4, 49.3'de sinyal vermiştir. **9** bileşiğinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda S-CH₂ protonları δ (ppm) 4.10 (s), morfolin halkasındaki CH₂ protonları ise δ (ppm) 3.80-

3.62 (bs), 3.60-3.20 (b) sinyali vermiştir. Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda S- CH_2 karbonu $\delta(\text{ppm})$ 39.2'de sinyal verirken morfolin halkasındaki CH_2 karbonları $\delta(\text{ppm})$ 65.4, 52.6'da sinyal vermiştir. Kapalı formülü $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (M_A :454.17 g/mol) olan **9** bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 454.87'de moleküler iyon piki gözlenmiştir. **10** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda S- CH_2 protonları $\delta(\text{ppm})$ 4.20(s) sinyali verirken piperazin halkasındaki CH_2 protonları ise $\delta(\text{ppm})$ 4.0-3.25 (b), 3.10 (s)'de pik vermiştir. **10** bileşiğinin APT (CDCl_3) spektrumunda S- CH_2 karbonu $\delta(\text{ppm})$ 39.2, piperazin halkasındaki CH_2 karbonları ise $\delta(\text{ppm})$ 52.3, 49.4'de sinyal vermiştir. Kapalı formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrCl}_2\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ (M_A : 547.27 g/mol) olan bileşik MS spektrumunda m/z : 569.96 'da $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 547.99'da ise $[\text{M}]^+$ moleküler iyon piki vermiştir. **11** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda S- CH_2 protonları $\delta(\text{ppm})$ 4.15 (s), piperazin halkasındaki CH_2 protonları ise $\delta(\text{ppm})$ 3.80-3.40 (bs), 3.07 (s)'de sinyal vermiştir. Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda S- CH_2 karbonu $\delta(\text{ppm})$ 40.5'de sinyal verirken piperazin halkasındaki CH_2 karbonları $\delta(\text{ppm})$ 53.5, 51.3, 51.2'de sinyal vermiştir. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (M_A : 545.28 g/mol) kapalı formülüne sahip **11** bileşiğine ait MS spektrumunda m/z : 568.25'de $[\text{M}+\text{Na}]^+$, m/z : 545.93'de $[\text{M}]^+$ iyon pikleri gözlenmiştir. **12** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda S- CH_2 protonları $\delta(\text{ppm})$ 4.11 (s), tiyomorfolin halkasındaki CH_2 protonları ise $\delta(\text{ppm})$ 4.0-3.4 (b), 2.66 (s)'de sinyali vermiştir. Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda ise S- CH_2 karbonu $\delta(\text{ppm})$ 39.1'de, tiyomorfolin halkasındaki CH_2 karbonları $\delta(\text{ppm})$ 54.9, 26.9'de sinyal vermiştir. Kapalı formülü $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (M_A :470.23 g/mol) olan bileşiğinin MS spektrumunda m/z : 470.78'de moleküler iyon piki gözlenmiştir. Sentezlenen bileşiklere ait spektrumlar yapıları doğrulamaktadır.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2a**) ile 4-metiltiyofenil merkaptanın reaksiyonundan 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**13**) ve 1,1-bis[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**14**) bileşikleri elde edildi. **13** bileşiğinin çeşitli piperazin türevleri ile reaksiyonu neticesinde 1-[(4-florofenil) piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**15**), 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1-morfolino-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**16**), 1-[(2-florofenil) piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**17**), 1-[(4-hidroksifenil)piperazinil]-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**18**) ve 1-(4-floroanilino)-1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-

butadien (**19**) bileşikleri sentezlendi. **13** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda CH_3 protonları ise δ (ppm) 2.46 (s)'de sinyal vermiştir. Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda ise CH_3 karbonu δ (ppm) 13.9'de pik vermiştir. **14** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda CH_3 protonları ise δ (ppm) 2.41 ve 2.39'de birer singlet ve $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda CH_3 karbonları δ (ppm) 14.4 ve 14.1'de sinyal vermiştir. Yapıya ait MS spektrumunda ise moleküler iyon piki m/z : 511.91'de gözlenmiştir. **15** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda piperazin halkasındaki CH_2 protonları δ (ppm) 3.8-3.3 (bs), 2.9-2.6 (bs)'de pik verirken, CH_3 karbonu ise δ (ppm) 2.39(s)'de pik vermiştir. Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda piperazin halkasındaki CH_2 karbonları δ (ppm) 51.9, 48.5'de, CH_3 karbonu ise δ (ppm) 14.3'de sinyal vermiştir. **16** bileşiği $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda yapıdaki CH_2 protonları δ (ppm) 3.62-3.18(b), CH_3 protonları ise δ (ppm) 2.41 (s)'de pik vermiştir. Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda yapıdaki CH_2 karbonları δ (ppm) 64.4, 52.3'de, CH_3 karbonu ise δ (ppm) 14.2'de sinyal vermiştir. Kapalı formülü $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (M_A :441.78 g/mol) olan bileşiğin mol piki MS spektrumunda m/z : 442.92'de gözlenmiştir. **17** bileşiğinin DMSO içindeki çözeltisininin 40, 60, 80, 100 °C'de çekilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında piperazin halkasındaki CH_2 protonlarına ait piklerin sıcaklık artışıyla broad sinyalden singlete değiştiği gözlenmiştir. **17** bileşiğinin APT-NMR (DMSO) spektrumunda yapıdaki CH_2 karbonları δ (ppm) 53.8, 49.3'de, CH_3 karbonu ise δ (ppm) 15.1'de sinyal vermiştir. **18** bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda yapıda bulunan OH'a ait gerilme bandı $\nu = 3301 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. **18** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) spektrumunda piperazin halkasındaki CH_2 protonları $\delta = 3.70\text{-}3.40$ (b), $2.90\text{-}2.55$ (b) sinyali vermiş ve sıcaklık artışıyla bu piklerin broad sinyalden singlete değiştiği gözlenmiştir. Kapalı formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$ (M_A : 532.89 g/mol) olan bileşiğin MS spektrumunda m/z : 534.11'de bileşiğinin moleküler iyon piki gözlenmiştir. **19** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda yapıdaki N-H protonu $\delta = 11.43$ ppm'de bir singlet sinyali verirken yapıda bulunan CH_3 protonları δ (ppm) 2.35(s)'de pik vermiştir. Elde edilen analiz verileri sentezlenen bileşiklerin yapılarını desteklemektedir.

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2a**) ile 4-metoksibenzil merkaptanın 1:1 ve 1:3 mol oranına göre kurulan reaksiyonlarından 1-(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**20**), 1,1-bis(4-metoksibenziltiyo)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**21**) ve 4,4-diklor-2-nitro-1,1,3-tris(4-metoksibenziltiyo)-1,3-butadien (**22**)

bileşikleri elde edildi. Bu bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumlarında CH_3 protonları **20**'de $\delta(\text{ppm})$ 3.72 (s), **21**'de $\delta(\text{ppm})$ 3.72 (s) ve 3.71 (s), **22**'de $\delta(\text{ppm})$ 3.69 (s), 3.63 (s) ve 3.62 (s) pikleri gözlenmiştir. Mono(tiyosübstitüe nitrobutadien bileşiği olan **20**'nin 1-(4-florofenil)-piperazin ile reaksiyonu neticesi 1-[(4-florofenil) piperazinil]-1-(4-metoksibenziltiyos)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**23**) bileşiği elde edilmiştir. Kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{FN}_3\text{O}_3\text{S}$ ($M_A= 532.84$ g/mol) olan bileşiğin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 534.06'da gözlenmiştir.

4-Brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ile 4-metoksibenzil merkaptanın reaksiyonu neticesinde 4-brom-1-(4-metoksibenziltiyos)-2-nitro-1,3,4-triklor-1,3-butadien (**24**) bileşiği sentezlenmiştir. Bu bileşiğin 1-(4-florofenil)-piperazin ile reaksiyonundan ise 4-brom-3,4-diklor-1-[(4-florofenil)piperazinil]-1-(4-metoksibenziltiyos)-2-nitro-1,3-butadien (**25**) bileşiği elde edilmiştir. Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda piperazin halkasındaki CH_2 protonları $\delta(\text{ppm})$ 4.0-3.3 (b), 3.13 (bs) ve CH_3 protonları ise $\delta(\text{ppm})$ 3.73 (s)'de gözlenmiştir.

1-(4-Bromfeniltiyos)-2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**26**) bileşiği ile homopiperazinin reaksiyonu sonucu 1,4-bis[1-(4-bromofeniltiyos)-3,4,4-triklor-2-nitrobuta-1,3-dienil]-1,4-diazepan (**27**) bileşiği elde edildi. Sentezlenen bu bileşiğin DMSO içindeki çözeltilsinin farklı sıcaklıklarda (40, 60, 80, 100 °C) çekilen $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda homopiperazin halkasındaki CH_2 protonlarına ait $\delta(\text{ppm})$ 4.40-3.5 (b) ve 2.1-1.8 (b) piklerin sıcaklık artışıyla broad sinyalden singlete değiştüğü gözlenmiştir.

2-Propil merkaptanın 2-nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien (**2a**) ve 4-brom-2-nitro-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien (**2b**) ile reaksiyonu sonucu sırasıyla 2-nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(2-propiltiyos)-1,3-butadien (**28**) ve 4-brom-2-nitro-1,3,4-triklor-1-(2-propiltiyos)-1,3-butadien (**29**) bileşikleri sentezlenmişti. Kapalı formülü $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_4\text{NO}_2\text{S}$ ($M_A:311.01$ g/mol) olan **28** bileşiğinin moleküler iyon piki MS spektrumunda m/z : 311.73'de gözlenirken, kapalı formülü $\text{C}_7\text{H}_7\text{BrCl}_3\text{NO}_2\text{S}$ ($M_A:355.46$ g/mol) olan **29** bileşiğinin moleküler iyon piki ise m/z : 355.0'da gözlenmiştir.

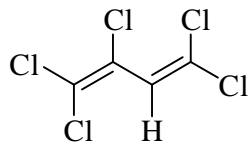
1,1,2,4,4-Pentaklor-1,3-butadien (**1a**) ve 1-brom-1,2,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**1b**)'in 4-metiltiyofenil merkaptan ile bazik ortamdaki reaksiyonlarından ise sırasıyla 4-[(4-

metiltiyofenil)tiyo]-1,1,2-triklor-1-buten-3-in (**30**) ve 1-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butadien (**31**) bileşiklerin karışımı ve 1-brom-1,2-diklor-4-[(4-metiltiyofenil)tiyo]-1-buten-3-in (**32**) bileşikleri sentezlenmiştir. **30** ve **31** bileşiklerinin karışımı kolon kromatografisi ile ayırlamadığı halde karışıma ait $^1\text{H-NMR}$ ve GC-MS spektrumlarından her iki bileşiğin de yapısı aydınlatılmıştır. **30** ve **31** bileşiklerinin IR (KBr) spektrumunda ν 2154 cm^{-1} 'de yapıdaki üçlü bağa ($\text{C}\equiv\text{C}$) ait bant görülürken $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda butadiende bulunan vinilik proton $\delta(\text{ppm})$ 6.47'de bir singlet vermiştir. **32** bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda ν 2146 cm^{-1} 'de yapıdaki üçlü bağ ($\text{C}\equiv\text{C}$) gerilmesi gözlenmiştir. Bileşiğin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 355.27'de gözlenmiştir.

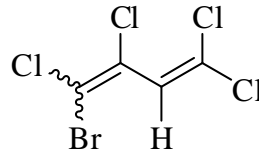
1,1,2,4,4-Pentaklor-1,3-butadien (**1a**) bileşiğinin 4-metoksifenil merkaptan ile reaksiyonundan 4-(4-metoksifeniltiyo)-1,1,2-triklor-1-buten-3-in (**33**) ve 1,1-bis(4-metoksifeniltiyo)-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**34**) bileşikleri elde edilmiştir. **33** bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda gözlenen $\nu = 2150 \text{ cm}^{-1}$ piki yapıdaki üçlü bağın ($\text{C}\equiv\text{C}$) varlığını kanıtlamaktadır. Ayrıca bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda $\text{C}\equiv\text{C}$ grubu karbonları $\delta(\text{ppm})$ 93.1 ve 87.9'da görülmüştür. **34** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda butadiendeki vinilik proton $\delta(\text{ppm})$ 6.15 (s)'de pik vermiştir. Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{O}_2\text{S}_2$ (M_A :461.85 g/mol) olan bileşiğin MS spektrumunda m/z : 463.08'de moleküler iyon piki yapıyı desteklemiştir.

Sentezlenen bu yeni bileşiklerin kimya literatürüne ve kimya endüstrisine olumlu katkılar sağlayacağını düşünmekteyiz.

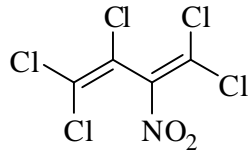
6 BAŞLANGIÇ MADDELERİ VE SENTEZLENEN MADDELERİNİN TOPLU HALDE SUNUMU



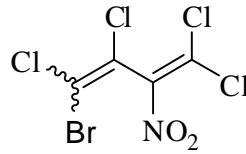
1a



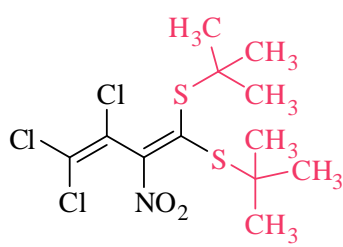
1b



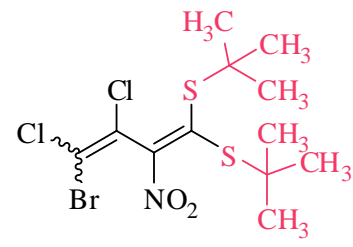
2a



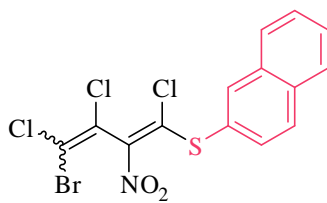
2b



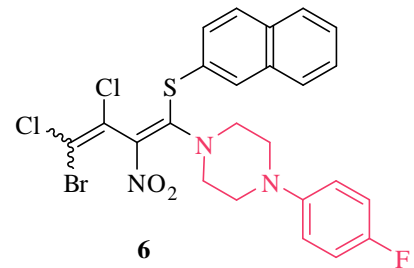
3



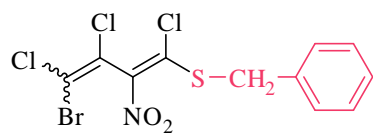
4



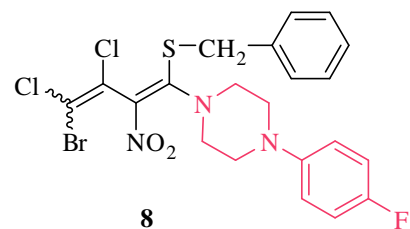
5



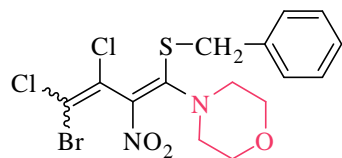
6



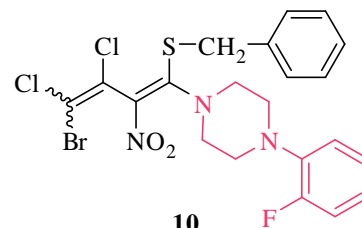
7



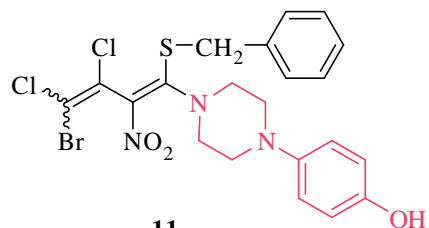
8



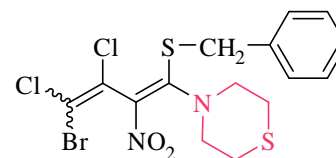
9



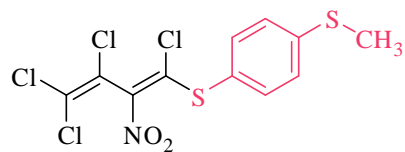
10



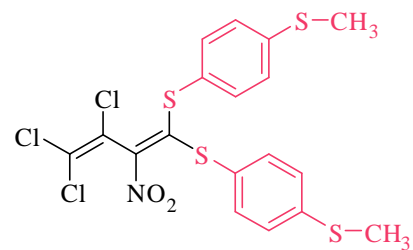
11



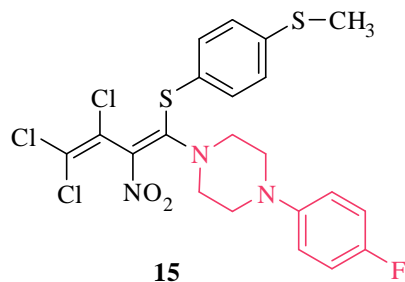
12



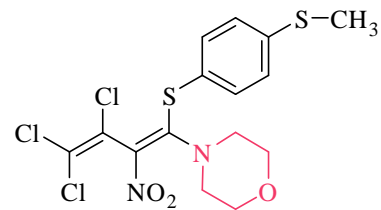
13



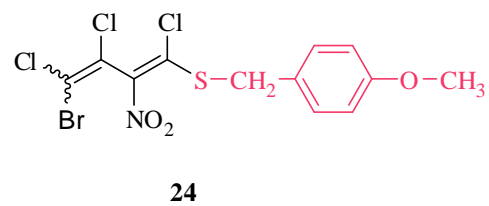
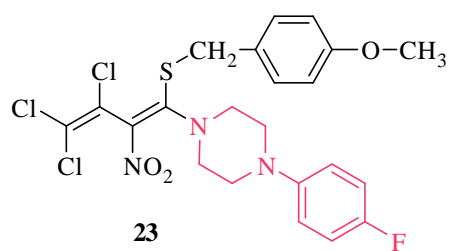
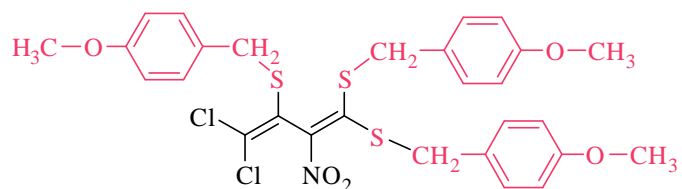
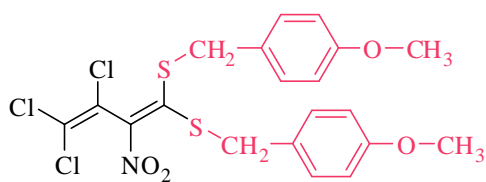
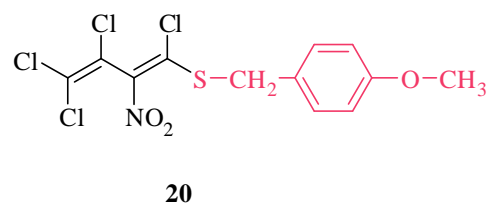
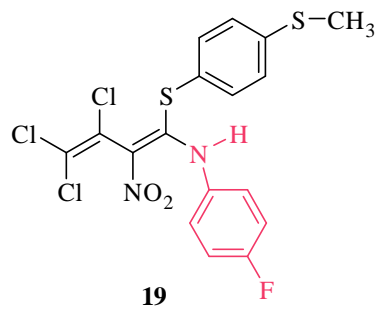
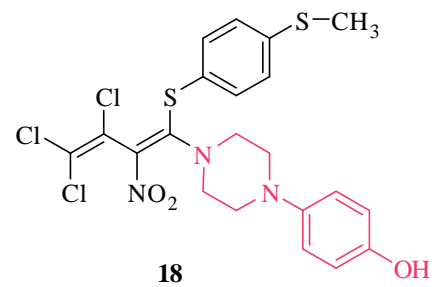
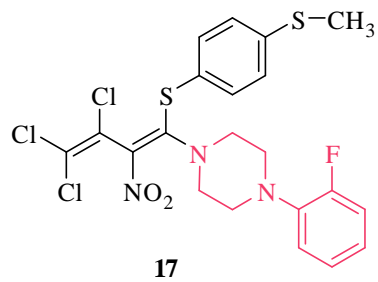
14

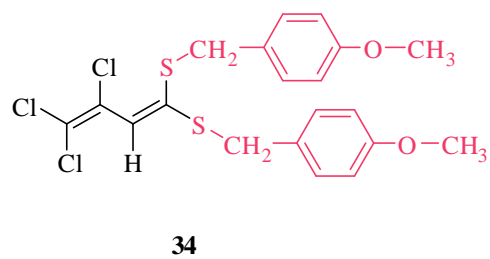
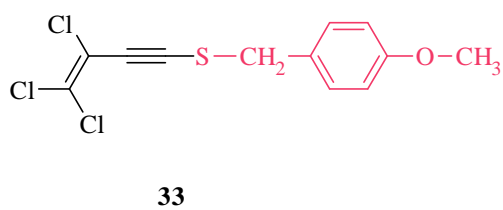
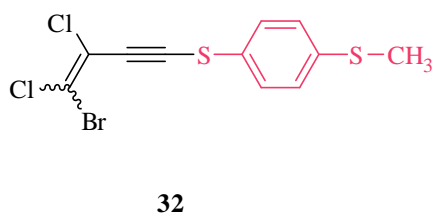
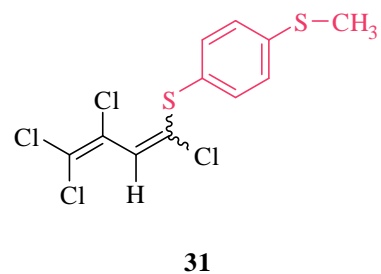
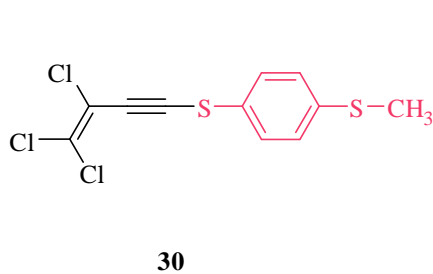
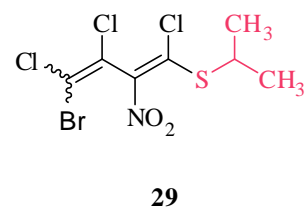
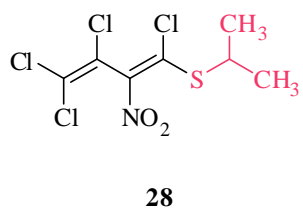
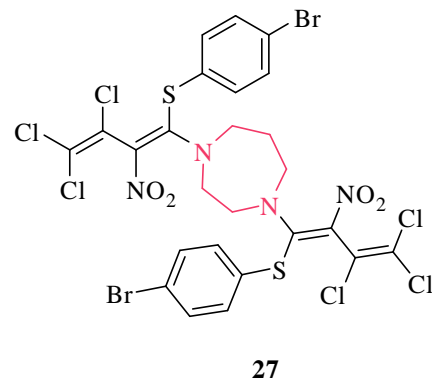
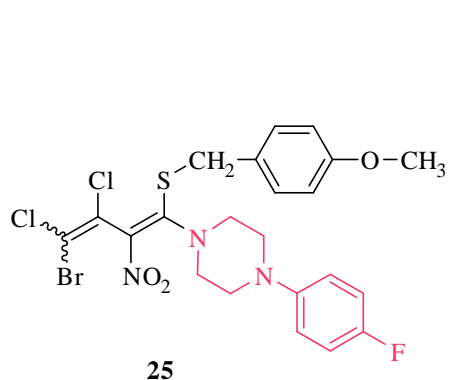


15



16





7 KAYNAKLAR

1. MALAMA, A.A., KALATSKAYA, L.M., KABERDIN, R.V., POTKIN, V.I., BUSLOVSKAYA, E.E., OL'DEKOP, Yu A., 1984, Antifungal activity of some C4-polychloro organic chemicals, *Mikolog. Fitopatolog.*, 18, 125-129.
2. KALATSKAYA, L.M., MALAMA, A.A., 1986, The effect of unsaturated halogenated hydrocarbons on the permeability of some fungal cell membranes, *Mikrobiologia*, 55 (4), 618-621.
3. KABERDIN, R.V. and POTKIN, V.I., 1991, Polychloro-1,3-butadienes, *Minsk: Nauk i Tekhnika*, 175.
4. POTKIN, V.I., KABERDIN, R.V., and OL'DEKOP, Yu A., 1986, Synthesis and properties of mixed perhalo derivatives of 2-nitro-1,3-butadiene, *Zh. Org. Khim.*, 22(7), 1389-1393.
5. İBİŞ, C., GÖKSEL, F.S., 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.
6. İBİŞ, C., ONUL, N., 2005, The novel N,S-substituted Halonitrodienes from the reactions of thiosubstituted nitrodiene with piperazine and morpholine, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 180, 2787-2792.
7. İBİŞ, C., GÖKMEN, Z., 2006, 3,4,4-Trichloro-1-(4-chlorophenylsulfanyl)-1-[4-(2-fluorophenyl)piperazinyl]-2-nitrobuta-1,3-diene, *Acta Cryst.*, E62, o2932-2933.
8. İBİŞ, C., DİB BRİMO, W.M., AYDINLI, G., 2001, Die synthese von einigen neuen S-, S,S- und N,S-substituirten 1,3-halonitrodienen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 170, 221-231.
9. İBİŞ, C., AYDINLI, G., 2007, Novel N,S and S,S-substituted dienes synthesised from mercapto triazole and some amine derivatives, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 182, 1427-1436.
10. 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 J. of Chem.*, 22 (2), 1360-1368.
11. İBİŞ, C., SAYIL, Ç., 2001, Neue N-,S-substituierte Nitrodiene aus Reaktionen von Primären und Sekundären Aminen mit den Mono(thio)substituierten Nitrodienen, *Revue Roumaine de Chimie*, 46(3), 211-216.

12. İBİŞ, C., GÖKMEN, Z., 2006, N,S-, S-, S,S-, >S=O, and >SO₂-substituted dienes from halo-1,3-butadienes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 181, 939-945.
13. İBİŞ, C., DENİZ, N.G., 2007, 1,1-Dichloro-3-(6,1,3-oxadithiaoctocan-2-ylidene)-3-nitro-2-(4-methylphenyl-sulfanyl)propene, *Acta Cryst.*, E63, o3058.
14. İBİŞ, C., YILDIRIM, H., 2009, New N,S-substituted nitrobutadienes from mono(arylthio)substituted nitrobutadienes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 184, 369-378.
15. CLAYDEN, J.P., GREEVES, N., WARREN, S., WOTHERS, P.D., 2001, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 0-19-850346-6.
16. KUMARNISKY, L.A., CHRISTOPHERSON, R.J., BASU, T.K., 2003, Sulfur: Its Clinical and Toxicologic Aspects, *Nutrition*, 19, 54-61.
17. NISHIDE, K., MIYAMOTO, T., KUMAR, K., OHSUGI, S., NODE, M., 2002, Synthetic equivalents of benzenethiol and benzyl mercaptan having faint smell: odor reducing effect of trialkylsilyl group, *Tetrahedron Lett.*, 43, 8569-8573.
18. KIRK-OTHMER, 1969, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley&Sons, Inc., Newyork, 20, 0471483390.
19. BRUICE, P.Y., 2007, *Organic Chemistry*, 5th ed., Prentice Hall, New Jersey, 0131963163.
20. HATHAWAY, B.A., 2005, Barron's *Organic Chemistry*, Barron's Educational Series Inc., New York, 0-7641-2794-2.
21. GÖKSEL, F.S., İBİŞ, C., BAYRAK, N.A., 2005, New bis(thio)-, tris(thio)-, and tetrakis(thio)-substituted quinones from the reactions of p-chloranil with some thiols and dithiols, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 180, 1961-1965.
22. İBİŞ, C., ONUL, N., 2006, New N,S-derivatives of nitrodienes from thioallyl- and thiodibromopropyl nitrodienes, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 181, 2411-2417.
23. İBİŞ, C., GÜNEŞ, Z.Ö., 2007, The synthesis and spectral properties of novel thioquinone dyes, *Dyes and Pigments*, 1-4.
24. İBİŞ, C., ONUL, N., 2004, The Novel macrocyclic and linear-chain thioethers from perchlorobutadiene and dithioles, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 179, 2543-2548.
25. Determination of Noncancer Chronic Reference Levels, Batch2A, CAS-106-99-0, December 2000, *Chronic Toxicity Summary: 1,3-Butadiene* [online], California Office of Environmental Health Hazard Assessment

http://www.oehha.org/air/chronic_rels/pdf/106990.pdf [Ziyaret tarihi: 27 Mart 2010].

26. WILSON, R.H., 1944, Health hazards encountered in the manufacture of synthetic rubber, *J. Am. Med. Assoc.*, 124(11), 701-703.
27. KABERDIN, R.V., POTKIN, V.I., ZAPOL'SKII, V.A., 1999, Synthesis and reactions of mixed halogenobuta-1,3-dienes, *Russ. Chem. Rev.*, 68 (9), 765-779.
28. BOTHNER-BY, A.A., KOSTER, D.F., 1968, Nuclear Magnetic Resonance Studies of 1,3-butadienes. V. Conformations of 1,1-dichloro-3-fluoro-1,3-butadiene and 1,1-dibromo-3-fluoro-1,3-butadiene, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2351.
29. ANDERSON, J.L., PUTNAM, R.E., SHARKEY, W.H., 1961, Fluorodienes. I. Synthesis from Cyclobutenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 382-385.
30. RAULET, C., LEVAS, E., 1970, Polyhaloacroleins. Synthesis of polyhalobutadienes and 2-phenyl-3,3-dichloroacrolein, *Seanced Acad. Sci.*, Ser. C 270 (17), 1467-1470.
31. RAULET, C., LEVAS, E., 1971, Use of phosphorus ylides prepared from carbon tetrachloride and carbon tetrabromide in synthesis. Polyhalobutadienes, dihalomethacrylic acid esters, α -phenyl β,β -dichloroacrolein, and derivatives, *Bul. Soc. Chim. Fr.*, 7, 2598-2606.
32. ZAPOL'SKII, V.A., POTKIN, V.I., KABERDIN, R.V., 1994, Bromination of 1-bromo-1,4,4-trichloro-1,3-butadiene and some transformations of the obtained reaction products, *Zh. Org. Khim.*, 30(10), 1452-1457.
33. NECHAI, N.I., POTKIN, V.I., KURMAN, P., KABERDIN, R.V., 1998, Reaction of 1-bromo-1,2,4,4-tetrachloro-1,3-butadiene with chlorosulfonic acid, *Zh. Org. Khim.*, 34(9), 1252-1255.
34. KABERDIN, R.V., POTKIN, V.I., ZAPOL'SKII, V.A., 1997, Nitrobutadienes and their halogen derivatives: synthesis and reactions, *Russian Chemical Reviews*, 66(10), 827-842.
35. OL'DEKOP, Yu.A., KABERDIN, R.V., BUSLOVSKAYA, E.E., 1979, 4-Bromo-1,1,3,4-tetrachloro-2-nitro-1,3-butadiene, *Zh. Org. Khim.*, 15 (6), 1321-1322.
36. POTKIN, V.I., GOGOLINSKII, V.I., NECHAI, N.I., 1995, Synthesis and some reactions of 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene, *Russ. J. of Org. Chem.*, 31(12), 1816-1822.

37. İBİŞ, C., 1996, Neue thioethermit dien- und tetraenstruktur aus reaktionen von 2-nitropentachlorbutadien mit dithiolen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 105, 317-320.
38. İBİŞ, C., SAYIL, M.Ç., DENİZ, N.G., 2006, 1,3,4,4-Tetrachloro-4-(4-chlorophenyl-sulfanyl)-2-nitrobuta-1,3-diene, *Acta Cryst.*, E62, o800-o801.
39. AYDINLI, G., SAYIL, Ç., İBİŞ, C., 2009, 2,4,4-Tris(benzylsulfanyl)-1,1-dichloro-3-nitrobuta-1,3-diene, *Acta Cryst.*, E65, o272.
40. İBİŞ, C., KIRBAŞLAR, F.G., AYDINLI, G., 2006, New N,S-substituted dienes from mono(thio)substituted-2-nitrohalo-1,3-diene and some amines, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 181, 573-579 .
41. İBİŞ, C., SAYIL, Ç., ÖZKÖK, F., 2006, The reactions of some alkyl(thio)-substituted-2-nitrodienes with piperazines and structural study, *Z. Naturforsch.*, 61b, 1174-1179.
42. İBİŞ, C., SAYIL, M.Ç., ÖZKÖK, F., 2006, 3,4,4-Trichloro-1-[4-(2-fluorophenyl)piperazinyl]-1-(n-hexadecylsulfanyl)-2-nitrobuta-1,3-diene, *Acta Cryst.*, E62, o1147-1148.
43. İBİŞ, C., DENİZ, N.G., 2006, 3,4,4-Trichloro-2-nitro-1-propylsulfanyl-1-(4-thiomorpholinyl)buta-1,3-diene, *Acta Cryst.*, E62, o5373-o5374.
44. İBİŞ, C., DENİZ, N.G., 2007, The novel N,S-substituted nitro dienes from the reactions of some mono(alkylthio)-substituted 2-nitrodienes with piperazine and thiomorpholine and a structural study, *Indian J. Of Chem.*, 46B, 674-680.
45. AYDINLI, G., SAYIL, Ç., İBİŞ, C., 2010, Crystal structures of 4-methyl-1-(3,4,4-trichloro-1-cyclohexylsulfanyl-2-nitrobuta-1,3-dienyl)piperidine and 4-(3,4,4-trichloro-1-decylsulfanyl-2-nitrobuta-1,3-dienyl)morpholine and spectroscopic properties, *Spect. Lett.*, 43, 44-50.
46. ZAPOL'SKII, V.A., POTKIN, V.I., NECHAI, N.I., KABERDIN, R.V., 1993, Reaction of halo-substituted nitro-1,3-butadienes with benzotriazole and indole, *Zh. Org. Khim.*, 29, 885-888.
47. POTKIN, V.I., ZAPOL'SKII, V.A., NECHAI, N.I., KABRDIN, R.V., 1996, Synthesis of polyfunctional heterocyclic drivatives of halonitrobutadienes, *Dokl. Akad. Nauk Belarusi*, 40(3), 81-85.
48. EICHER, T., HAUPTMANN, S., 2003, *The Chemistry of Heterocycles*, 2nd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KgaA, Weinheim, 3-527-30720-6.

49. KEANE, P.E., STROLIN BENEDETTI, M., DOW, J., 1982, The effect of niaprazine on the turnover of 5-hydroxytryptamine in the rat brain, *Neuropharmacology*, 21(2), 163-169.
50. SINGH, U., RAJU, B., LAM, S., ZHOU, J. GADWOOD, R.C., FORD, C.W., ZURENKO, G.E. SCHAADT, R.D., MORIN, S.E. ADAMS, W.J., FRIIS, J.M., COURTNEY, M., PALANDRA, J., HACKBARTH, C.J., LOPEZ, S., WU, C., MORTELL, K.H., TRIAS, J., YUAN, Z., PATEL, D.V., GORDEEV, M.F., 2003, New antibacterial tetrahydro-4(2H)-thiopyran and thiomorpholine S-oxide and S,S-dioxide phenyloxazolidinones, *Bioorg. and Med. Chem. Lett.*, 13, 4209-4212.
51. COMBOURIEU, B., POUPIN, P., BESSE, P., SANCELME, M., VESCAMBRE, H., TRUFFAUT, N., DELORT, A., 1998, Thiomorpholine and morpholine oxidation by a cytochrome P450 in Mycobacterium aurum MO1. Evidence of intermediates by n situ ¹H-NMR, *Biodegradation*, 9, 433-442.
52. NISHIYAMA, M., YAMAMOTO, T., KOIE, Y., 1998, Synthesis of N-Arylpiperazines from Aryl Halides and Piperazine under a Palladium Tri-tert-butylphosphine Catalyst, *Tetrahedron Letters*, 39, 617-620.
53. KNAPP, J.S., CALLELY, A.G., MAINPRIZE, J., 1982, The microbial degradation of morpholine, *J. Appl. Bacteriol*, 52, 5-13.
54. DMITRENKO, G.N., UDOD, V.M., GVOZDYAK, P.I., 1985, Destruction of morpholine by fixed bacteria, *Khim. Teknol. Vody*, 7, 97-99.
55. CECH, J.S., HARTMAN, P., SLOSAREK, M., CHUDOBA, J., 1988, Isolation and identification of a morpholine-degrading bacterium, *Appl. Environ. Microbiol*, 54, 619-621.
56. KABERDIN, R. V. , POTKIN, V. I., 1994, Trichloroethylene in organic synthesis, *Russian Chemical Reviews*, 63 (8), 641-659.
57. FRANK, E., BLACKHAM, A.U., 1950, Free-radical initiated dimerizations, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3283-3285.
58. ROEDIG, A., KLOSS, R., 1957, Zur konstitution des dimeren trichlorathylens und seiner dehydrochlorierungsprodukte, *Chem. Ber.*, 90, 2902.
59. OL'DEKOP, Yu.A., KABERDIN, R.V., 1976, 2-Nitropentachloro-1,3-butadiene, *Zh. Org. Khim.*, 12(9), 2039-2040.

8 ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve ortaokulu Bahçelievler Kazım Karabekir İlköğretim Okulu'nda, liseyi ise Bahçelievler Lisesi'nde okudu. 1997 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 2001 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Programı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2002 yılında İ.Ü. Müh. Fak. Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. Yüksek lisans eğitimini 2005 yılında tamamlayarak aynı yıl İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Programı'nda doktora eğitimine başladı. Halen İ.Ü. Müh. Fak. Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak, İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvarı'nda Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi (NMR) ve Elementel Analiz cihazlarında operatör olarak görevini sürdürmektedir.