



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BROM VE KLORLU 2-NİTRO-DİEN'DEN S- VE N,S-
SÜBSTİTÜYE TİYOETERLERİN SENTEZİ**

**Elif AYDIN
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

**Danışman
Prof. Dr. F.Serpil GÖKSEL**

Haziran, 2008

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BROM VE KLORLU 2-NİTRO-DİEN'DEN S- VE N,S-
SÜBSTİTÜYE TİYOETERLERİN SENTEZİ**

**Elif AYDIN
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

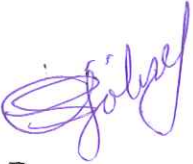
**Danışman
Prof. Dr. F.Serpil GÖKSEL**

Haziran, 2008

İSTANBUL

Bu çalışma 26/06/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Danışman

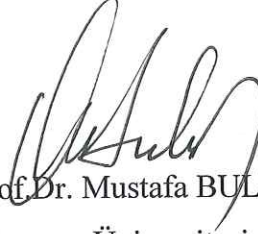
Prof.Dr. F.Serpil GÖKSEL
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof.Dr. Cemil İBİŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



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



Prof.Dr. Ayşe YUSUFOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Biriminin T-71/15122006 sayılı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında bana öncülük eden, bilgi ve yardımlarıyla katkıda bulunan sayın danışman hocam Prof.Dr. F.Serpil GÖKSEL'e, her türlü desteği sağlayan sayın hocam Prof. Dr. Cemil İBİŞ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince bana her konuda yardımcı olan değerli hocalarım Y.Doç.Dr. Nihal ONUL, Y.Doç.Dr. Zeliha GÖKMEN, Y.Doç.Dr. Çiğdem SAYIL, Y.Doç.Dr. Gökşin AYDINLI, Araş.Gör. Özlem ATASEVEN, Araş.Gör. Hatice YILDIRIM, Araş.Gör. Neslihan BEYAZIT, Araş.Gör. Funda ÖZKÖK, Nilüfer BAYRAK ve Amaç Fatih TUYUN'a çok teşekkür ederim.

Manevi desteğiyle her zaman yanımda olan eşim Ufuk AYDIN'a, kıymetli anneme ve oğluma minnettarlığımı sunarım.

Haziran, 2008

Elif AYDIN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ	VI
TABLO LİSTESİ	IX
ÖZET	X
SUMMARY	XII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. TİYOLLER.....	3
2.1.1. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
2.1.2. Tiyollerin Elde Edilme Yöntemleri.....	5
2.1.3. Tiyollerin Reaksiyonları	6
2.1.4. Tiyollerin Kullanım Alanları.....	8
2.2. TİYOETERLER	10
2.2.1. Tiyoterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	10
2.2.2. Tiyoterlerin Elde Edilme Yöntemleri	10
2.2.3. Tiyoterlerin Reaksiyonları.....	11
2.2.4. Tiyoterlerin Kullanım Alanları.....	12
2.3. AMİNLER	14
2.3.1. Aminlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	15
2.3.2. Aminlerin Elde Edilme Yöntemleri	15
2.3.3. Aminlerin Reaksiyonları	17
2.3.4. Aminlerin Kullanım Alanları.....	19
2.4. HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLER.....	21
2.4.1. Halojenli Organik Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	21
2.4.2. Halojenli Organik Bileşiklerin Elde Edilme Yöntemleri.....	22
2.4.3. Halojenli Organik Bileşiklerden Alkol ve Tiyollerin Oluşumu.....	22

2.4.4. Halojenli Organik Bileşiklerden Eter ve Sülfidlerin Oluşumu.....	23
2.4.5. Halojenli Organik Bileşiklerin Kullanım Alanları.....	23
2.5. BUTADİENLER VE NİTRO BİLEŞİKLERİ	25
2.5.1. Butadienlerin Yapısı	25
2.5.2. Nitrobutadien Bileşikleri	25
2.5.3. Nitrobutadien Bileşiklerinin Halojen Türevlerinin Reaksiyonları.....	26
3. MALZEME VE YÖNTEM	28
3.1. BAŞLANGIÇ MADDESİNİN SENTEZİ	28
3.1.1. 4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien (6)	28
3.2 MONO(TİYO)-SÜBSTİTÜYE NİTRODİENLERİN SENTEZİ	31
3.2.1. 4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien (6) ile Siklohekziltiyol (7)'un Reaksiyonu	31
3.2.2. 4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien (6) ile Dodekantiyol (9)'un Reaksiyonu	35
3.3 SENTEZLENEN TİYO-SÜBSTİTÜYE ÜRÜNLERİN PİPERAZİN TÜREVLERİ İLE REAKSİYONLARI.....	36
3.3.1. 4-Bromo-1-siklohekziltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) ile N- (difenil-metil)-piperazin (11)'in Reaksiyonu	36
3.3.2. 4-Bromo-1-siklohekziltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) ile N-(2- fluoro-fenil)-piperazin (13)'ün Reaksiyonu	40
3.3.3. 4-Bromo-1-siklohekziltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) ile N-(4- fluoro-fenil)-piperazin (15)'in Reaksiyonu	44
3.3.4. 4-Bromo-1-siklohekziltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) ile N- fenil-piperazin (17)'nin Reaksiyonu	48
3.3.5. 4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) ile N- (difenil-metil)-piperazin (11)'in Reaksiyonu	52
3.3.6. 4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) ile N-(2- fluoro-fenil)-piperazin (13)'ün Reaksiyonu	56
3.3.7. 4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) ile N-(4- fluoro-fenil)-piperazin (15)'in Reaksiyonu	60
3.3.8. 4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) ile N-fenil- piperazin (17)'nin Reaksiyonu	64

3.3.9.	4-Bromo-1-dodesiltiyoy-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) ile N-(2-metoksifenil)-piperazin (23)'in Reaksiyonu	68
3.3.10.	4-Bromo-1-dodesiltiyoy-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) ile N-etoksi-karbonil-piperazin (25)'ün Reaksiyonu	72
4.	BULGULAR	77
4.1.	DENEYSEL KISIM	77
4.1.1.	Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Aletler Ve Kimyasal Maddeler	77
4.2.	BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ	78
4.2.1.	1,3-Di-H-heksakloro-3-buten (2) Eldesi	78
4.2.2.	1,3-Di-H-tetrakloro-1,3-butadien (3) Eldesi.....	78
4.2.3.	3,4-Dibromo-1,1,3,4-tetrakloro-1-buten (4) Eldesi.....	78
4.2.4.	4-Bromo-2-H-tetrakloro-1,3-butadien (5) Eldesi.....	78
4.2.5.	4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien (6) Eldesi.....	78
4.3.	DENEMELER	79
4.3.1.	Deneme 01: 4-Bromo-1-sikloheksiltiyoy-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien(8)	79
4.3.2.	Deneme 02: 4-Bromo-1-dodesiltiyoy-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien(10)...	79
4.3.3.	Deneme 03: 4-Bromo-1-sikloheksiltiyoy-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (12)	80
4.3.4.	Deneme 04: 4-Brom-1-sikloheksiltiyoy-1-[N-(2-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-diklor-1,3-butadien (14)	80
4.3.5.	Deneme 05: 4-Bromo-1-sikloheksiltiyoy-1-[N-(4-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (16)	81
4.3.6.	Deneme 06: 4-Bromo-1-sikloheksiltiyoy-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (18)	81
4.3.7.	Deneme 07: 4-Bromo-1-dodesiltiyoy-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (19).....	82
4.3.8.	Deneme 08: 4-Bromo-1-dodesiltiyoy-1-[N-(2-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (20).....	82
4.3.9.	Deneme 09: 4-Bromo-1-dodesiltiyoy-1-[N-(4-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (21).....	83
4.3.10.	Deneme 10: 4-Bromo-1-dodesiltiyoy-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (22).....	83
4.3.11.	Deneme 11: 4-Bromo-1- dodesiltiyoy-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-	

nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (24).....	84
4.3.12. Deneme 12: 4-Bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-etoksikarbonil-piperazin]-2- nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (26).....	85
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	86
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU	88
KAYNAKLAR.....	90
ÖZGEÇMİŞ.....	94

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	: Halojenli organik bileşiklerin fonksiyonel dönüşümleri.....	21
Şekil 2.2	: s-trans-buta-1,3-dien'in yapısı.....	25
Şekil 3.1	: 8 bileşiğinin IR spektrumu (film).....	32
Şekil 3.2	: 8 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	33
Şekil 3.3	: 8 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	33
Şekil 3.4	: 8 bileşiğinin UV spektrumu(CHCl ₃).....	34
Şekil 3.5	: 8 bileşiğinin UV spektrumu(dioksan).....	34
Şekil 3.6	: 12 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	37
Şekil 3.7	: 12 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	38
Şekil 3.8	: 12 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	38
Şekil 3.9	: 12 bileşiğinin MS spektrumu.....	39
Şekil 3.10	: 12 bileşiğinin MS2 spektrumu.....	39
Şekil 3.11	: 14 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	41
Şekil 3.12	: 14 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	42
Şekil 3.13	: 14 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	42
Şekil 3.14	: 14 bileşiğinin MS spektrumu.....	43
Şekil 3.15	: 14 bileşiğinin MS2 spektrumu.....	43
Şekil 3.16	: 16 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	45
Şekil 3.17	: 16 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	46
Şekil 3.18	: 16 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	46
Şekil 3.19	: 16 bileşiğinin MS spektrumu.....	47
Şekil 3.20	: 16 bileşiğinin MS2 spektrumu.....	47
Şekil 3.21	: 18 bileşiğinin IR spektrumu (film).....	49
Şekil 3.22	: 18 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	50
Şekil 3.23	: 18 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	50
Şekil 3.24	: 12, 14, 16 ve 18 bileşiklerinin UV spektrumları(CHCl ₃).....	51
Şekil 3.25	: 12, 14, 16 ve 18 bileşiklerinin UV spektrumları(dioksan).....	51
Şekil 3.26	: 19 bileşiğinin IR spektrumu (film).....	53
Şekil 3.27	: 19 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	54
Şekil 3.28	: 19 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	54
Şekil 3.29	: 19 bileşiğinin MS spektrumu.....	55
Şekil 3.30	: 19 bileşiğinin MS2 spektrumu.....	55
Şekil 3.31	: 20 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	57
Şekil 3.32	: 20 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	58
Şekil 3.33	: 20 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	58
Şekil 3.34	: 20 bileşiğinin MS spektrumu.....	59
Şekil 3.35	: 20 bileşiğinin MS2 spektrumu.....	59
Şekil 3.36	: 21 bileşiğinin IR spektrumu (film).....	61
Şekil 3.37	: 21 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	62
Şekil 3.38	: 21 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	62
Şekil 3.39	: 21 bileşiğinin MS spektrumu.....	63
Şekil 3.40	: 21 bileşiğinin MS2 spektrumu.....	63
Şekil 3.41	: 22 bileşiğinin IR spektrumu (film).....	65
Şekil 3.42	: 22 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	66
Şekil 3.43	: 22 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	66

Şekil 3.44	: 22 bileşiğinin MS spektrumu	67
Şekil 3.45	: 22 bileşiğinin MS2 spektrumu	67
Şekil 3.46	: 24 bileşiğinin IR spektrumu (film).....	69
Şekil 3.47	: 24 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	70
Şekil 3.48	: 24 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	70
Şekil 3.49	: 24 bileşiğinin MS spektrumu	71
Şekil 3.50	: 24 bileşiğinin MS2 spektrumu	71
Şekil 3.51	: 26 bileşiğinin IR spektrumu (film).....	73
Şekil 3.52	: 26 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	74
Şekil 3.53	: 26 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	74
Şekil 3.54	: 26 bileşiğinin MS spektrumu	75
Şekil 3.55	: 26 bileşiğinin MS2 spektrumu	75
Şekil 3.56	: 19, 20, 21, 22, 24 ve 26 bileşiklerinin UV spektrumları(CHCl ₃).....	76
Şekil 3.57	: 19, 20, 21, 22, 24 ve 26 bileşiklerinin UV spektrumları(dioksan).....	76

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	: Tiyollerin fiziksel özellikleri	4
------------------	---	---

ÖZET

BROMO VE KLORO 2-NİTRODİEN'DEN S- VE N,S- SÜBSTİTÜYE TİYOETER'LERİN SENTEZİ

Çalışmalarımız, trikloroetilen'in radikalik dimerizasyonundan kolaylıkla elde edilen polihalojenli buten sentezi ve onun 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien(6)'e giden daha sonraki reaksiyonları ile başladı.

Çalışmanın sonraki aşamasında(6) bileşiğinin tiyollerle olan reaksiyonları incelenmiştir. Önce 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien (6)'in 1-siklohekziltiyol ile reaksiyonundan 4-bromo-1-siklohekziltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) bileşiği ve 1-dodekantiyol ile reaksiyonundan 4-bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) bileşiği sentezlenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında ise elde edilen mono(tiyosübstitüye nitrodien bileşiklerinin bazı piperazin türevleri ile reaksiyonları incelenmiştir.

4-Bromo-1-siklohekziltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) bileşiği, sırasıyla N-(difenilmetil)-piperazin (11), N-(2-fluorofenil)-piperazin (13), N-(4-fluorofenil)-piperazin (15) ve N-fenilpiperazin (17) ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyonlar sonucunda sırasıyla 4-bromo-1-siklohekziltiyo-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (12),4-bromo-1-siklohekziltiyo-1-[N-(2-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (14), 4-bromo-1-siklohekziltiyo-1-[N-(4-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (16) ve 4-bromo-1-siklohekziltiyo-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (18) bileşikleri sentezlenmiştir.

4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) bileşiği, sırasıyla N-(difenilmetil)-piperazin (11), N-(2-fluorofenil)-piperazin (13), N-(4-fluorofenil)-

piperazin (**15**), N-fenilpiperazin (**17**), N-(2-metoksifenil)-piperazin (**23**) ve N-etoksikarbonil-piperazin (**25**) ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyonlar sonucunda sırasıyla 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (**19**), 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(2-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (**20**), 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(4-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (**21**), 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (**22**), 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (**24**) ve 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-(N-etoksikarbonil-piperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (**26**) bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen yeni 1 adet mono(tiyonitro)-1,3-butadien bileşiği ve 10 adet piperazin türevi orijinaldir. Oluşan bu yeni ürünler, kristallendirme veya kolon kromatografisi yöntemlerinden biriyle saflaştırıldı. Yapıları, mikroanaliz ve spektroskopik yöntemler (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV ve MS) ile aydınlatıldı.

SUMMARY

THE SYNTHESIS OF S- AND N,S- SUBSTITUTED THIOETHERS FROM BROMO AND CHLORO-2-NITRODIENE

Our investigations started with the synthesis of polyhalogenated butene which is easily obtained from the radical dimerization of trichloroethylene and its subsequent reactions leading to the compound 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**6**).

In the following step, reactions of the compound with thiols (**6**) were investigated. Therefore, 4-bromo-1-cyclohexylthio-2-nitro-1,3,4-trichloro-1,3-butadiene (**8**) and 4-bromo-1-dodecylthio-2-nitro-1,3,4-trichloro-1,3-butadiene (**10**) were synthesized from the reactions of 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene (**6**) with 1-cyclohexylthiol and 1-dodecanethiol respectively.

In the last step, reactions of piperazine derivatives with the mono(thio)substituted nitrodiene compounds were studied.

To obtain 4-bromo-1-cyclohexylthio-1-[N-(diphenylmethyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-1,3-butadiene (**12**), 4-bromo-1-cyclohexylthio-1-[N-(2-fluorophenyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-1,3-butadiene (**14**), 4-bromo-1-cyclohexylthio-1-[N-(4-fluorophenyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-1,3-butadiene (**16**) and 4-bromo-1-cyclohexylthio-1-(N-phenylpiperazine)-2-nitro-3,4-dichloro-1,3-butadiene (**18**), the reactions of 4-bromo-1-cyclohexylthio-2-nitro-1,3,4-trichloro-1,3-butadiene (**8**) with the N-(diphenylmethyl)-piperazine (**11**), N-(2-fluorophenyl)-piperazine (**13**), N-(4-fluorophenyl)-piperazine (**15**) ve N-phenylpiperazine (**17**) were performed, respectively.

Analogously, 4-bromo-1-dodecylthio-1-[N-(diphenylmethyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-

dichloro-1,3-butadiene (**19**), 4-bromo-1-dodecylthio-1-[N-(2-fluorophenyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-1,3-butadiene (**20**), 4-bromo-1-dodecylthio-1-[N-(4-fluorophenyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-1,3-butadiene (**21**), 4-bromo-1-dodecylthio-1-(N-phenylpiperazine)-2-nitro-3,4-dichloro-1,3-butadiene (**22**) 4-bromo-1-dodecylthio-1-[N-(2-methoxyphenyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-1,3-butadiene (**24**) and 4-bromo-1-dodecylthio-1-[N-etoxy carbonyl-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-1,3-butadiene (**26**) were synthesized by the interaction of 4-bromo-1-dodecylthio-2-nitro-1,3,4-trichloro-1,3-butadiene (**10**) with the N-(diphenylmethyl)-piperazine (**11**), N-(2-fluorophenyl)-piperazine (**13**), N-(4-fluorophenyl)-piperazine (**15**) ve N-phenylpiperazine (**17**), N-(2-methoxyphenyl)-piperazine (**23**) and N-etoxy carbonyl-piperazine (**25**) respectively.

Synthesized one of the mono(thio)nitro-1,3-butadiene compound and ten piperazine derivatives are original. The novel products were purified either crystallization or via column chromatography. Structures of these novel products were characterized by microanalysis, spectroscopic methods (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV and MS).

1. GİRİŞ

Çeşitli organik bileşiklerin sentezlerinde ara ürün olarak kullanılmaları nedeniyle, nitro bileşiklerinin kimyası üzerinde son yıllarda önemli çalışmalar yapılmaktadır. Nitrodien bileşikleri, polifonksiyonel gruplu bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır[1].

S,N-, S,S- ve S,O- tipindeki bileşiklerin biyolojik aktivite gösterdiğini bilmekteyiz. Polihalojenli tetrakis(tiyosübstitüye)butadien bileşiğinin bir US-patentinde açıklandığı gibi fungusit, insektisit, herbisit gibi biyolojik aktivite gösterdiği belirtilmiştir[58a]. Sentezlenen bu tip yeni bileşiklerin de biyolojik aktivite göstereceğini ummaktayız. Bu sebeple bu çalışmanın organik kimya literatürüne yeni ve yararlı bileşikler kazandırması açısından katkıda bulunacağını düşünmekteyiz.

Polihalojenli butadien yapısına sahip olan heksaklorbutadien ve bromotetraklorbutadien çok reaktif bileşiklerdir. O-, S-, N-, O,S- ve N,S- gibi nükleofilik grup içeren amin, alkol ve tiyol gibi bileşiklerle kolayca reaksiyona girebilirler. Reaksiyon ortamına göre monoen, dien ve trien yapısında bileşikler oluşur[2,3].

Çalışmanın ilk aşamasında, S- ve N,S- sübstitüye bileşiklerin sentezlenmesi için önce 2-nitropentaklor-1,3-butadien ve 4-bromo-2-nitro-1,1,3, 4-tetrakloro-1,3-butadien bileşiği sentezlendi. Polihalo-2H-dien bileşiğindeki hidrojenin nitro grubuyla yer değiştirmesiyle 2-nitropolihalodien bileşikleri sentezlendi. Bu tür bileşiklerde nitro grubundan dolayı nükleofillere ilgi artar ve meydana gelecek nükleofilik reaksiyonda nitrovinil grubundaki klor ile yer değiştirme olur. Nitrovinil grubu, nitro grubunun eksi indüktif etkisiyle yüksek kimyasal aktivite kazanır[4,5]. Bu şekilde aktivite kazanmış C=C bağı S-, N-, S,S-, S,O- ve S,N- nükleofillerle katalizör gerektirmeden kolayca reaksiyona girebilir. Oluşan S-sübstitüye bileşikler amin ve türevleriyle tepkime verir[6].

Nitrovinil grubundaki klorür ile RS- grubunun yer değiştirmesi sonucunda nitro bileşinin aktivitesi azalmaktadır. Ancak nitrovinil grubuna bağlanan nükleofillerin sterik ve indüktif etkilerinden dolayı, mono(tiyo)sübstitüyenitro-1,3-butadien bileşikleri oda sıcaklığında bazı aminlerle yavaş reaksiyona girerken, bazıları ile de hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir[7].

Çalışmanın ikinci aşamasında, sentezlenen 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien bileşinin sikloheksiltiyol ve dodekantiyol ile reaksiyonundan mono(tiyo)sübstitüye nitrodien bileşikleri kazanıldı.

Çalışmanın son kısmında, kazanılan mono(tiyo)sübstitüye nitrodien bileşiklerinin bazı N-nükleofil bileşikleri (amin ve türevleri) ile reaksiyonundan bazı yeni N,S-disübstitüe-2-nitro-polihalo-1,3-butadien bileşikleri elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.

Sentezlenen bileşikler kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemleri kullanılarak saflaştırılmış, yapıları mikroanaliz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, UV, NMR, MS) aydınlatılmıştır.

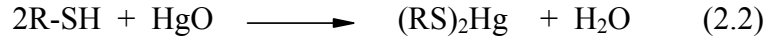
2. GENEL KISIMLAR

2.1. TİYOLLER

Genel formülleri R-SH olup, R; alkil veya aril grubu olabilir. Endüstride merkaptan olarak bilinirler. IUPAC sistemine göre tiyol eki en uzun hidrokarbon zincirinin sonuna getirilerek ya da alkil merkaptanlar şeklinde adlandırma yapılır; CH₃-SH metil merkaptan ya da metan tiyol ismini alır[8].

Tiyoller, alkollerin kükürt analoglarıdır. Alkollerin -2 değerlikli oksijeni yerine -2 değerlikli kükürt geçmiş türevleridir[8]. Alkollerden farklı olarak asidik özellik gösterirler.

Alkali metalleri ile suda çözünebilen alkali tuzları (merkaptid), ağır metallerle özellikle civa ile suda çözünmeyen tuzları (ağır metal merkaptidleri) verirler. Merkaptan ismi oluşan civa tuzundan gelir.



Merküri merkaptid

Serbest tiyoller genellikle doğal ürünlerde bulunur. Örneğin, sarımsakta allilmerkaptan, soğanda propantiyol, turpta metantiyol bulunur[9]

2.1.1. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Alifatik tiyoller 16 karbona kadar sarı renkli veya renksiz sıvılardır, yalnız metantiyol oda sıcaklığında gaz fazında bulunur[10].

Tiyoller genellikle hoşça gitmeyen karakteristik kokularıyla tanınır. Molekül ağırlığı arttıkça koku azalır. Küçük molekülü tiyollerin yüz milyonda bir (~0,01 ppm) derişimini insan burnu hemen fark edebilir[11].

Tiyollerde moleküller arası hidrojen bağı alkollerinkinden daha zayıftır. Bu nedenle alkantiyoller benzer alkollerden daha düşük kaynama noktasına sahiptirler. Örneğin

etanolün kaynama noktası 78°C iken, analogu olan etantiyolün kaynama noktası $34,7^{\circ}\text{C}$ ' dir. Molekül ağırlığı arttıkça, tiyoller ve alkoller arasında kaynama noktası farkı azalır[10].

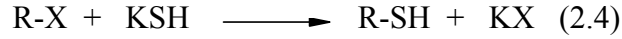
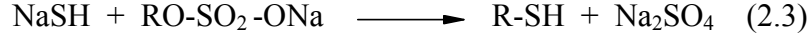
Tiyoller su ile hidrojen bağı oluşturamadıklarından , sudaki çözünürlükleri aynı karbon sayılı alkollerinkinden daha azdır[8]. Tiyollerin fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de özetlenmiştir[11].

Tablo 2.1: Tiyollerin fiziksel özellikleri

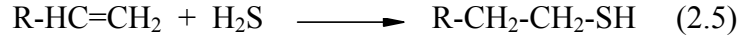
IUPAC Adı	Formülü	E.N.($^{\circ}\text{C}$)	K.N.($^{\circ}\text{C}$)
Metil Merkaptan	CH_3SH	-123	6
Etil Merkaptan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	-144	37
n-Propil Merkaptan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-113	67.5
2-Propantiyol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	-131	58
n-Butil Merkaptan	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$	-116	98
2-Butantiyol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	-165	84.5
1,2-Etandiyol	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-41	146

2.1.2. Tiyollerin Elde Edilme Yöntemleri

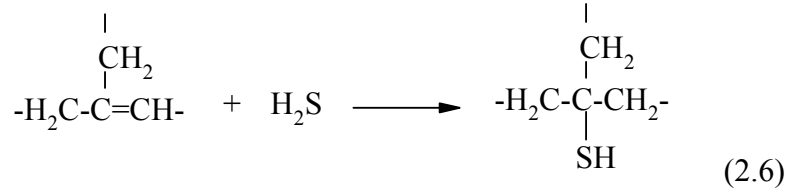
Tiyollerin ilk elde edilme metodu, alkali alkil sülfat ya da alkil halojenürün sodyum ve potasyum hidrojen sülfürlerle reaksiyonudur. Reaksiyonun hızlı gerçekleşmesi ve maliyetinin düşük olması nedeniyle bu yöntem günümüzde de çok sık kullanılmaktadır[8].



Primer merkaptanlar, alkenlere ultraviyole ışığı altında hidrojen sülfürün Anti-Markovnikov katılmasıyla elde edilebilir[12].



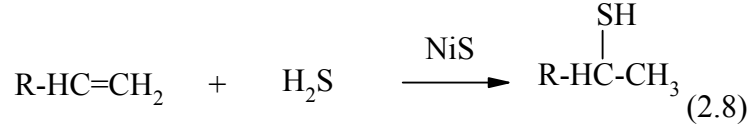
Sekonder merkaptanlar, alkenlere asidik bir katalizör varlığında (AlCl_3 , HF, asit halojenürler) hidrojen sülfürün Markovnikov katılmasıyla elde edilebilirler[12].



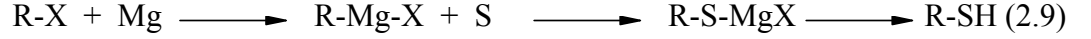
Yüksek molekül ağırlıklı alkollerin tiyollere dönüştürülmesinde, alkollerdeki $-\text{OH}$ grubunun $-\text{SH}$ grubuyla yer değiştirmesi önemli bir reaksiyondur. Alkol ile hidrojen sülfür buharları, 400°C 'de, toryum oksit katalizörü üzerinden geçirilerek tiyol elde edilir.



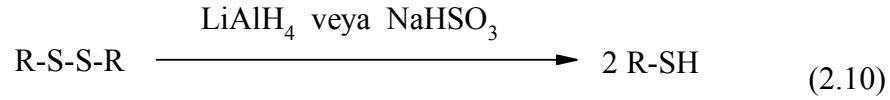
Alkol yerine alkenlerle hidrojen sülfürün nikel sülfür katalizörlüğünde reaksiyonundan da tiyol elde edilebilir.



Grignard reaktiflerinin kükürt ile oluşturduğu katılma reaksiyonu sonucu oluşan halomagnezil tiyol tuzlarının asitli ortamda hidrolizi tiyollerini oluşturur[11].



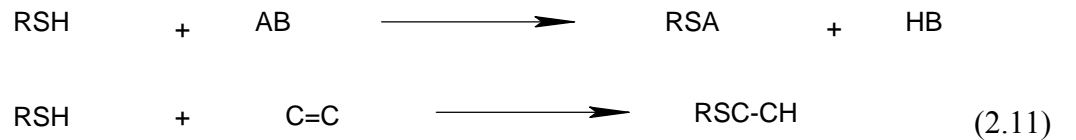
Disülfürler lityum alüminyum hidrür (LiAlH_4), sodyumbisülfid (NaHSO_3) gibi indirgenlerle tiyollere indirgenirler.



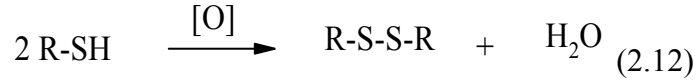
Disülfürlerin tiyollere indirgenmesi, büyük fizyolojik önemi olan tersinir bir reaksiyondur. Hidrojen, asit yanında çinko, hidrit kompleksleri veya Na genellikle indirgeme vasıtası olarak seçilirler.

2.1.3. Tiyollerin Reaksiyonları

Kükürtlü organik yapıların sentezinde tiyoller kullanılmaktadır. Tiyoller sülfütlere, disülfütlere, sülfonyum tuzlarına, sülfonlara, sülfoksitlere, sülfonik asitlere, tiyoasetallere ve tiyoasitlere dönüşebilmektedir; bu dönüşümler genellikle nükleofilik sübtitüsyonla, eliminasyonla, oksidasyonla veya kondenzasyonla gerçekleşmektedir[13]. Reaksiyonların iki basit çeşidinde nükleofil gibi davranırken, C=C gibi ikili bağlarla sübtitüsyon veya katılma reaksiyonu vermektedir.



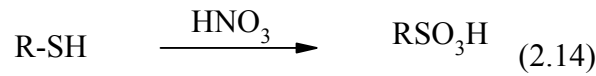
Alifatik ve aromatik tiyoller çeşitli reaktiflerle (hava oksijeni, hidrojen peroksit, demir (III) klorür, iyot gibi zayıf yükseltgenlerle) oksidasyon sonucu disülfütlere dönüşürler [14].



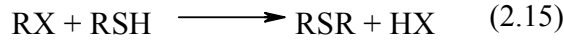
Merkaptidlerin sülfür ile reaksiyonu sonucu disülfidler oluşur.



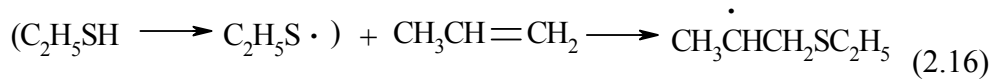
Tiyoller güçlü yükseltgenlerle (nitrik asit veya potasyum permanganat) sülfonik asitlere (RSO_3H) yükseltgenirler[15].



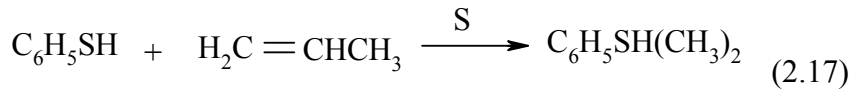
Alifatik bileşiklerin tiyollerle yer değiştirme reaksiyonlarında X halojen, metoksi, metansülfonat ve tosil gibi gruplar olabilir.



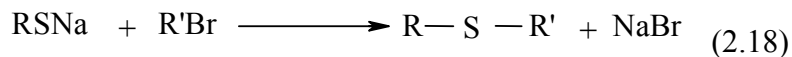
Tiyollerin alkenlere katılması sonucu tiyoeterler (organik monosülfürler) elde edilir. Bu reaksiyon uygun şartlarda (peroksit, azonitril ya da UV) serbest radikal mekanizması üzerinden yürür. Bu reaksiyon Anti-Markovnikov katılmasının bir sonucudur. Örneğin etantiyolün, propilene katılması sonucu etil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



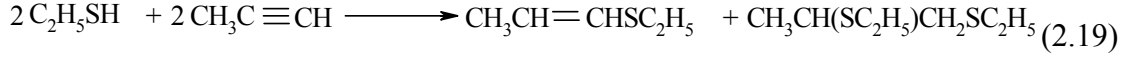
Tiyofenol, propilene birlikte elementel kükürt varlığında ısıtıldığında reaksiyon Markovnikov katılma mekanizmasına göre yürür[16].



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



Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılırlar. Alkilasetilenle birlikte Anti-Markovnikov mono ürünü ve 1,2- katılma ürünü verir[18].



2.1.4. Tiyollerin Kullanım Alanları

Tiyoller yeni maddeler sentezlemek için başlangıç maddeleri olarak kullanılırlar. Örneğin; doğal gaz dağıtım sistemindeki sızıntıları açığa çıkarmakta faydalanılan sülfanolün yapımında etantiyol kullanılmaktadır[19]

Dimerkaprol ya da BAL(British Anti Lewisite) olarak bilinen 2,3-dimerkaptopropanol, arsenik zehirlenmelerinde antidot olarak, ilk kez II. Dünya Savaşı yıllarında kullanılmıştır. BAL, arsenik dışında antimon, kurşun, civa, altın gibi metal iyonlarının yaptığı zehirlenmelerde de antidot olarak kullanılmaktadır[8].

Düşük molekül ağırlıklı alkan tiyoller ve *p*-klorobenzen tiyoller; insektisit, herbisit ve tarım kimyasallarının üretiminde ara madde olarak kullanılır. Merkaptosit esterleri ve alkan tiyoller, reçine stabilizasyonu için kullanılan bazı sülfidlerin hazırlanmasında ara maddelerdir[19].

Polimerizasyon sisteminde, polimer zincirinin uzunluğunu kontrol etmek amacıyla alifatik tiyoller kullanılır. Lastik ve plastik endüstrisinde, alifatik tiyoller ve tiyofenoller polimerizasyon düzenleyicisi olarak kullanılırlar[20]. Aromatik ditiyoller ise plastik endüstrisinde monomer ve değiştirici olarak kullanılır. Aren tiyollerin en önemli endüstriyel uygulamaları, eczacılıkta, boya üretiminde ara ürün olarak, pigment olarak ve elektronik endüstrisinde kimyasal olarak kullanılmalarıdır[19].

1940'ların başlarında, A.B.D.'de, sentetik kauçuğun hızla gelişmekte olduğu görülmüştür. Bu gelişmede merkaptan değiştiricilerinin büyük rol aldığı gözlenmiştir. Örneğin, 1-dodekantiyol, sentetik kauçuk imalinde kullanılan ilk tiyol bileşiği olmuştur. 2-merkaptobenzotiyazol ve türevleri kauçuk vulkanizasyon hızlandırıcı olarak kullanılır. Ayrıca merkaptobenzotiyazoller bakır ve bakır alaşımlarının korozyonunun engellenmesi için, sulu sistemlerde inhibitör olarak kullanılır[19].

Merkaptoasetik asidin amonyum ve alkanolamin tuzları, saçları yumuşatmak için permaların formülasyonunda kullanılır. 2-Piridintiyol-1-oksit'in çinko tuzu, şampuanlarda kepek önleyici olarak kullanılır[20].

Tiyoller tıbbi amaçlarla da kullanılır,yara tedavisinde dezenfektan rol oynarlar. Bazı sülfonik asit türevleri ve özellikle N-süstitüe p-aminobenzen sülfonik asit amidler, son zamanlarda ilaç kimyasında önem kazanmıştır[21].

Tiyoller zararlı böceklerle mücadele amacıyla da kullanılmaktadır. Örneğin, laurilmerkaptan, insektisit (böcek öldürücü), fungusit (mantar öldürücü) özellik gösterir. α -Tiyonaftol, sivrisinek larvalarına karşı etkilidir[11].

2.2. TİYOETERLER

Tiyoeterler özellikleri yönünden eterlere benzerler. Oksijen atomu yerine kükürt atomu içerirler. Genel formülleri R-S-R olarak gösterilir ve organik sülfürler olarak bilinirler. IUPAC sisteminde içerdikleri hidrokarbon kökü ve süstitüsyon ürünlerine göre adlandırılırlar. Örneğin, C₂H₅-S- C₂H₅, etiltiyoetan şeklinde adlandırılır[22].

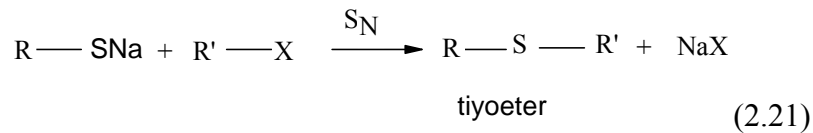
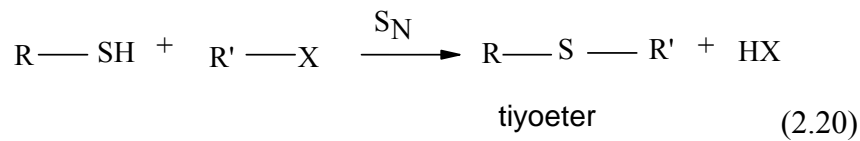
Açık zincirli ve siklik bileşiklerin her ikisini de içeren ham petrolde geniş bir sülfür çeşitliliği vardır. Dimetil sülfidler bazı yağlarda bulunur ve bunlar bitkilerden üretilir. Sülfür zincirinin biyolojik önem taşıdığı bilinmektedir. Örneğin; vitamin olan biotin, aminoasit olarak metiyonin ve lantiyonin gösterilebilir.

2.2.1. Tiyoeterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

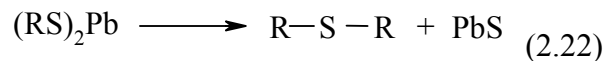
Tiyoeterler, suda ve bazda çözünmezler, organik çözücülerde çözünürler. Eterler gibi zayıf bazdır ve saf sülfirik asit içerisinde çözelti vermek üzere çözünürler. Böylece sulu çözeltide sülfonyum tuzu oluşur. Eterlere benzemelerine rağmen daha reaktifdirler. Paylaştırılmamış elektrona sahip kükürt atomu içeren sülfürler oluşturulabilir.

2.2.2. Tiyoeterlerin Elde Edilme Yöntemleri

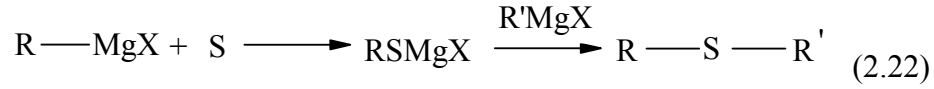
Tiyoeterlerin en genel elde edilme yöntemi, merkaptanların veya merkaptidlerin alkil halojenürlerle alkilendirilmesidir. Merkaptidler kullanıldığında karışık sülfidler oluşurlar[11].



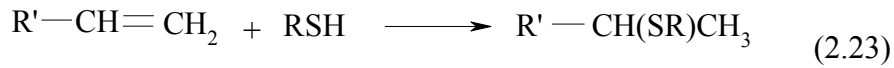
Kurşun veya civa merkaptürlerin ısıtılmasıyla tiyoeterler elde edilir.



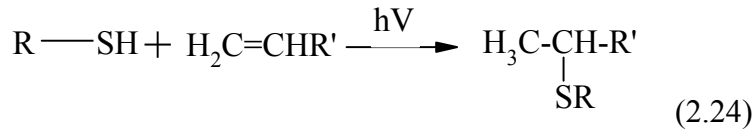
Grignard bileşiklerinin kükürt ile etkileşmesinden tiyoeterler elde edilir.



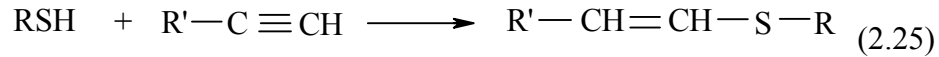
Tiyollerin doymamış bileşiklere katılması sonucu Markovnikov kuralına göre tiyoeterleri oluştururlar[23].



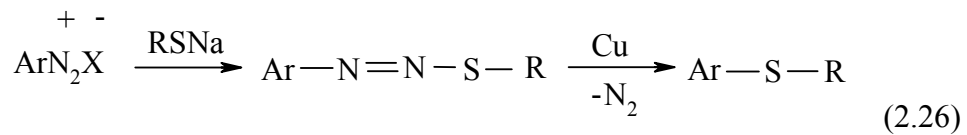
UV ışığı ve peroksit varlığında anti-Markovnikov ürünü elde edilir[23].



Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılırlar. Alkil asetilenle Anti-Markovnikov mono ürünü ve 1,2 ürünü elde edilir[24].



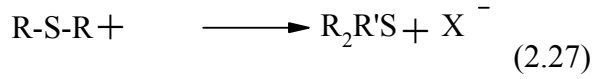
Aromatik diazonyum tuzlarının, tiyolatlar ile reaksiyonundan tiyoeterler elde edilir[11].



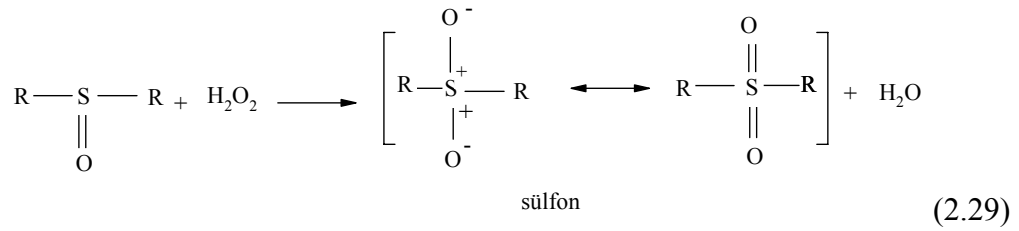
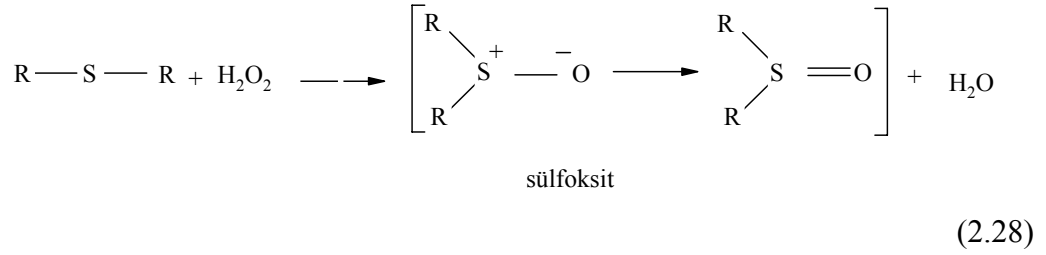
2.2.3. Tiyoterlerin Reaksiyonları

Tiyoterler eterlerden daha reaktiftirler. Kükürt atomu üzerindeki paylaşılmamış bir çift elektronu kolayca verirler ve çok çeşitli katılma ürünü oluştururlar[22].

Tiyoterler halojenlerle ve metal tuzlarıyla katılma reaksiyonu verirler. Alkil ve aril halojenürlerle sülfonyum tuzu kristallerini oluştururlar[22].



Tiyoeterler zayıf yükseltgenlerle(H_2O_2) sülfoksitlere, güçlü yükseltgenlerle(KMnO_4 , nitrik asit, perasitler) sülfonlara yükseltgenirler. Sülfonlar erime noktaları yüksek olan polar katı bileşiklerdir[25].



Tiyoeterler civa, platin gibi ağır metal tuzlarıyla kopleks oluştururlar.



2.2.4. Tiyoeterlerin Kullanım Alanları

Bir çok sülfür bileşiği ve bunların bulunduğu karışımların insektisit, fungusit, fumigantlar ve dezenfektanlar olarak kullanıldığı görülmüştür. Anestetik amaçla kullanılan eterde % 1 civarında bulunan etil sülfürün şiddetli gastroenterit geliştirdiği bildirilmiştir. Allil sülfürün antiseptik özelliklerinin olduğu ve erişilebilir tüberküloz lezyonlarında faydalı görüldüğü bulunmuştur.

Nitrofenil ve bis(nitrotrienil) sülfürlerin yanı sıra bir çok aromatik sülfür bileşiğinin antibakteriyel etkinliği test edilmiştir. Fenil sülfür ve pek çok metil ve halojen sübtitüe türevlerinin insektisidlerde kullanılan nikatin ile sinerji etkisi gösterdiği tespit edilmiştir.

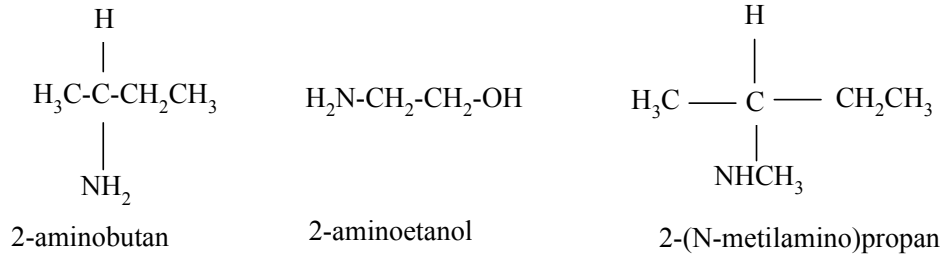
Metil ve etil sülfürün platin ve nikel dehidrojenasyon katalizörleri üzerine katalizör zehiri olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Bazı sülfürlerin vulkanizasyon hızlandırıcısı, bazılarının sabun ve kremlerde, bazılarının tekstil terbiyesinde ve bazılarının da kauçuk benzeri polimerlerin veya reğinelerin yapısında kullanıldığı bildirilmiştir.

2.3. AMİNLER

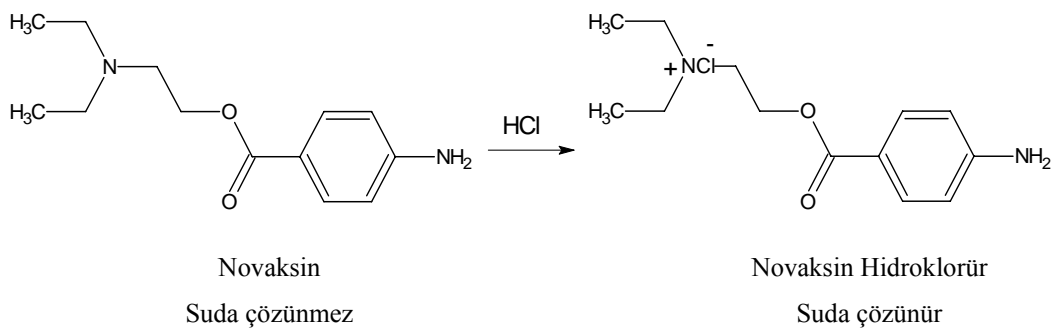
Amonyakta bulunan bir veya daha fazla hidrojen atomunun alifatik ya da aromatik gruplarla yer değiştirmesiyle oluşan amonyak türevleridir. Genel formülleri RNH_2 , R_2NH , R_3N ve $Ar-NH_2$ şeklinde gösterilir. Azot atomuna bağlı grup sayısına göre primer, sekonder ve tersiyer olarak sınıflandırılırlar.

Aminler genel isimleriyle, alkil amin olarak (CH_3NH_2 : metil amin, $CH_3NHC_2H_5$: etil metil amin) ya da IUPAC sisreminde $-NH_2$ grubu amino olarak adlandırılır. Aromatik aminler ise en basit üyesi olan anilinin türevi şeklinde adlandırılırlar.



Amonyak azotu üzerindeki çiftleşmemiş elektron amonyağa baziklik özelliği, ayrıca aminlere reaksiyonlar için uygun nükleofil olma özelliğini kazandırmaktadır.

Aminler asitlerle suda çözünen tuzları verirler. Aminlerin tanınması için tuzları yapılır. Kuaterner amonyum tuzları, alkil halojenür veya alkil sülfatların aminlerle reaksiyonundan son ürün olarak oluşurlar. Kuaterner tuzlar amin tuzları gibi bazlarla bozunmazlar. Bitkilerin kabuk ve yapraklarında doğal olarak bulunan ve alkaloidler olarak adlandırılan aminler, buldukları yerlerden bu yöntemle ekstrakte edilerek ayrılırlar. Amino grubu içeren bir çok bileşik ilaç olarak kullanılır. Bu ilaçlar suda çözünmeyen aminlerden çok suda çözünen tuzları şeklinde kullanılırlar[26].



Tetrametilendiamin (putresin) ve pentametilendiamin (kadaverin) gibi bazı diaminler proteinlerin bakteriler etkisiyle bozunmasından oluşurlar. Çoğu süstitüe aminler organizmalarda önemli roller oynamaktadır[27].

2.3.1. Aminlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Alifatik Aminler

Düşük primer aminler (C_1-C_2) gaz, (C_3-C_{11}) ise sıvıdır. Bunlar amonyok gibi kokarlar. Yüksek primer aminler katıdır. Dietilamin ve trietilamin haricindeki düşük karbon atomlu sekonder ve tersiyer aminler sıvıdır. Aynı köklere sahip primer, sekonder ve tersiyer alifatik aminleri karşılaştırırsak tersiyer amin en yüksek kaynama noktasına ve yoğunluğa sahiptir. Primer alifatik aminler ise en düşük kaynama noktasına ve yoğunluğa sahiptir.

Primer alifatik aminler (C_1-C_2) tamamen (hidrojen bağı oluşturabildiklerinden) su, alkol ve eter ile karışabilir. Molekül ağırlığı arttıkça sudaki çözünürlüğü azalır. Sekonder ve tersiyer alifatik aminler alkol ve eterde çözünür fakat sudaki çözünürlüğü sınırlıdır[26].

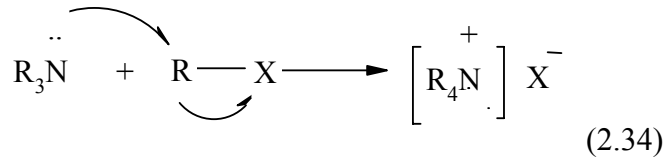
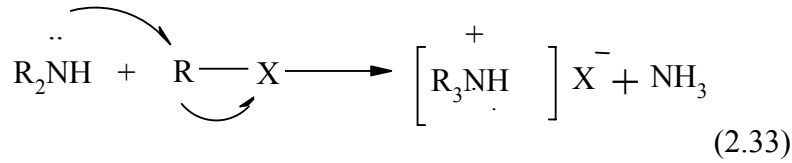
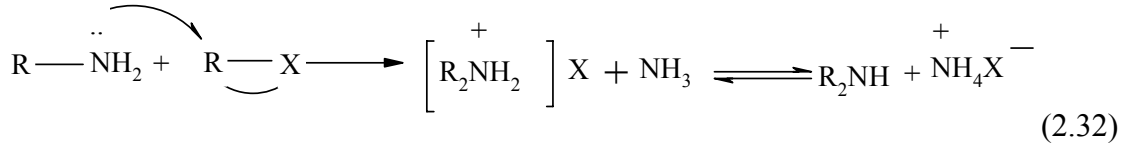
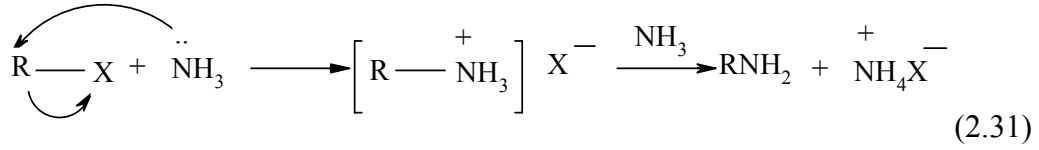
Aromatik Aminler

Aromatik aminler yüksek kaynayan yağmsı sıvı veya kristal yapılı maddelerdir. Sıvılar ışığa ve havaya maruz kaldığında koyu renk alırlar. Anilin haricinde süstitüe olmamış monoaminler suda çok az çözünürler. Diaminler ise suda daha çok çözünür. Çoğu aromatik amin organik çözücülerde çözünebilir. En basit aromatik diamin; o-, m- ve p-fenildiamin renksiz kristallerdir. Hava ile temasında kahverengine dönmektedirler[26].

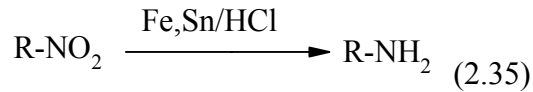
2.3.2. Aminlerin Elde Edilme Yöntemleri

Alifatik Aminler

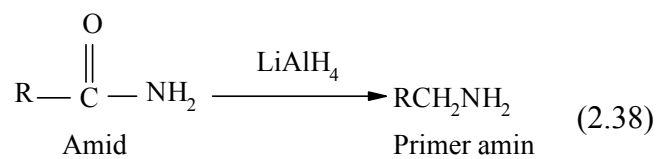
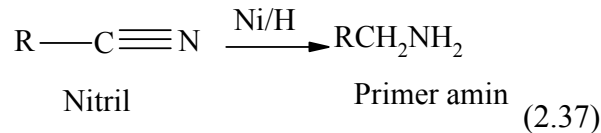
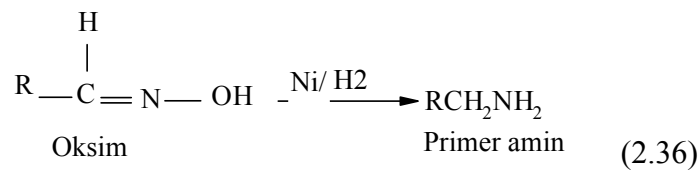
Amonyak ve alkil halojenürlerin nükleofilik reaksiyonları sonucu primer amin tuzları ve sentezlenen tuzun NaOH ile muamelesiyle primer aminler elde edilebilir. Alkil halojenürün aşırısı durumunda sekonder ve tersiyer aminler de oluşmaktadır[28].



Nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle de primer aminler elde edilirler.

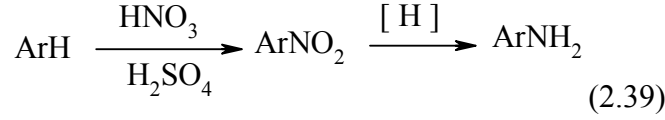


Oksim,nitril ve amidler indirgenerek primer aminler sentezlenebilir.

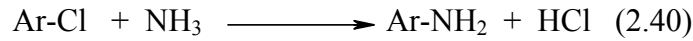


Aromatik Aminler

Aromatik aminlerin elde edilmesinde en yaygın kullanılan yöntem nitro grubunun amino grubuna indirgenmesidir[29].



Aril halojenürlerde halojen atomları kolayca yer değiştirir[26].



2.3.3. Aminlerin Reaksiyonları

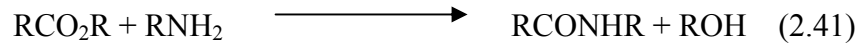
Aminler azot atomunun elektron çiftine sahip olduğundan çok güçlü nükleofillerdir. Bütün yer değiştirmeler nötr veya pozitif yüklü elektrofilik merkeze aminin nükleofilik saldırısından dolayı azot atomunda sonuçlanmaktadır. Reaksiyonun genel mekanizması ise iki adımda gerçekleşir. İlk adımda (a) kuaterner amonyum tuzu oluşurken ikinci adımda bu tuzun dekompozisyonu ile reaksiyon sonuçlanır.

2.3.3.1. Alifatik Aminler

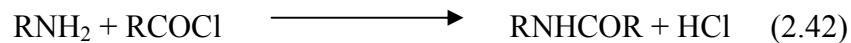
Açilasyonu

Primer ve sekonder aminler karbonil bileşikleri ile reaksiyonundan amitler meydana gelir. Bu reaksiyonlar karbonil grubunun etkinliğinden dolayı ilerlediğinden açıl halojenürler, anhidritler, esterler, aldehit ve ketonlar bu reaksiyonu verebilmektedir[26].

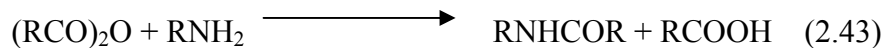
Esterler iyi bir açilasyon reaktifi olmadığı halde aminlerle reaksiyonundan amitleri elde etmek mümkündür.



Primer ve sekonder aminlerin açıl halojenürler ile reaksiyonu amit sentezi için en uygun metottur.

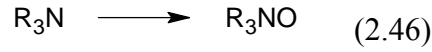
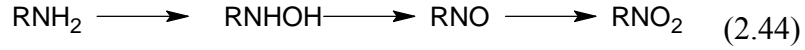


Açıl halojenürlerden daha az reaktif olan anhidritler aminlerden amit sentezi için kullanılan bileşiklerdir.



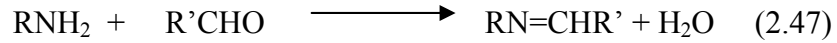
Oksidasyonu

Alkil aminlerin oksidatif yer değiştirme reaksiyonları ya hidroksil aminlerin ya da amin oksitlerin oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Hidroksil aminler de nitroso ve nitro turevlerine okside olabilirler[26].



Schiff Bazları

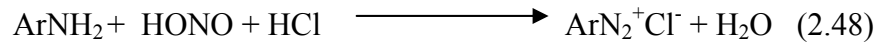
Primer aminlerin aldehitlere katılma reaksiyonudur[26].



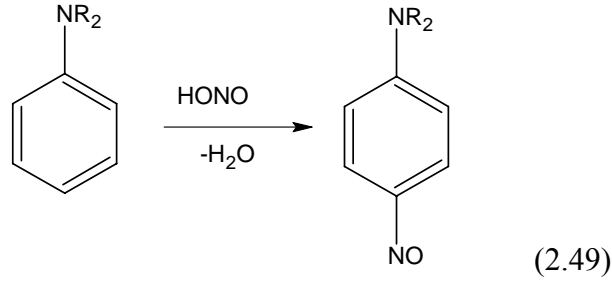
2.3.3.2. Aromatik Aminler

Amino grubunun reaksiyonları alifatik aminlerin reaksiyonlarında aēıklandığı gibi meydana gelir. Aēillendirme, alkilendirme, karbonil bileşikleri ile reaksiyonları bunların arasındadır[26].

Primer aromatik aminler, nitroz asidi ve mineral asitleri ile 0-10⁰C'de muamele edildiğinde diazonyum tuzlarını verirler. Bu tuzlar çok reaktif olup birçok organik sentezde kullanılırlar[26].



Sekonder aromatik aminler benzer řekilde nitroz asit ile reaksiyona sokulursa alifatik sekonder aminler gibi nitrozaminleri verirler. Tersiyer aromatik aminler nitroz asitle p-pozisyonunda sūbstitüsyon oluřtururlar[26].



Genellikle primer ve sekonder aromatik aminler oksidasyona alifatik aminlerden daha hassas davranırlar ve birçok ürün oluşur. Renksiz saf aromatik aminler havada koyu renkli hale gelirler[26].

2.3.4. Aminlerin Kullanım Alanları

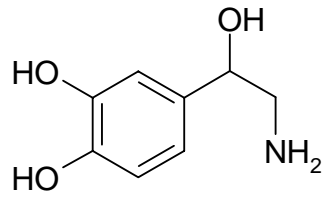
Aminler, başlıca ilaç, zirai, polimer, boya, tekstil sanayi olmak üzere çeşitli alanlarda kullanılırlar[26].

Düşük molekülü monometilamin (yatıştırıcı ve antiseptik ilaçların sentezinde), dimetilamin, dietilamin, trietilamin, butilamin (diyabetik ilaçların sentezinde) v.b. aminler zirai ve tıbbi amaçlarla kullanıldığı gibi tekstil ve polimer sanayinde de kullanılan önemli maddelerdir[30].

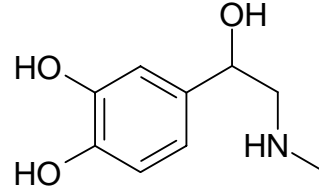
Kloralkil aminler ilaçların bileşiminde bulunan önemli bileşiklerdir. Dietilaminin diklor türevi günümüzde kanser mücadelede kullanılmaktadır. Dimetilbenzil alkil amonyum tuzu olan “zephirol” cerrahide dezenfekte edici olarak kullanılır[26].

Sülfanilamin ($p\text{-SO}_3\text{H-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$) sülf ilaçlarının ana maddesidir. Sülf ilaçlarında molekülün amit kısmına N-alkil grupları bağlıdır[31]

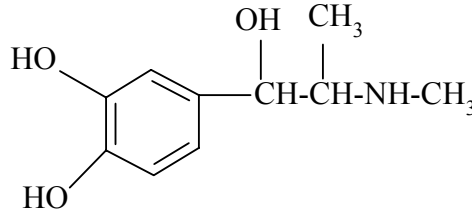
Aminlerin bir çoğu fizyolojik etkinlik gösterirler. Örneğin, insan vücudunun, sempatik sinir sisteminin (savaşmak ya da kaçmak) iki doğal uyarısı, norepinefrin ve epinefrin (adrenalin)dir. Norapinefrin ve epinefrinin her ikisi de β -fenilettilamindir (2-fenilettilamin)[32].



norepinefrin

epinefrin
(adrenalin)

Efedrin Çin'de çok eski çağlarda ilaç olarak kullanılıyordu. Günümüzde burun damlalarında, soğuk algınlığı ilaçlarında kullanılır. Geniz zarlarının büzülerek geniz salgısını azaltıcı rol oynar[32].



Efedrin

Organik boyar madde sentezinde çok kullanılan diazonyum tuzları aromatik primer aminlerden elde edilirler. Uzun zincirli alkilaminlerin çoğu katyonik yüzey aktif madde olarak kullanılırlar ve deterjanların bileşiminde de bulunmaktadır.

Hekzametilendiamin ($H_2N-(CH_2)_6-NH_2$), naylon endüstrisinde kullanılan önemli bir diamindir. Boyarmadde sentezinde önemli bir ara ürün de benzidindir (p,p'-diaminodifenil)[31].

Tersiyer alkil aminler ($tert-C_{12}H_{25}NH_2$ ' den $tert-C_{14}H_{29}NH_2$ ' ye ve $tert-C_{18}H_{37}NH_2$ ' den $tert-C_{22}H_{45}NH_2$ 'ye) sanayide korozyon önleyici, stabilizatör, kaydırıcı yağlarda pas önleyici ve jet-oto yakıtları için antioksidan olarak geniş çapta kullanılırlar. Ayrıca yangın söndürücü köpüklerde de kullanım alanı bulur. Bu uzun zincirli tersiyer aminlerin asetik asit ve glikolik asit gibi organik asitlerle oluşturduğu tuzlar bakteri öldürücü etki gösterirler. Ayrıca petrol endüstrisinde korozyon engelleyici, yakıt stabilizatörü olarak kullanılırlar ve deterjanların bileşiminde de bulunabilirler[33].

2.4. HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLER

Hidrokarbonların hidrojen atomları yerine halojen atomlarının geçmesiyle oluşan organik bileşiklere halojenli organik bileşikler denir. Halojenin bağlı olduğu karbon atomunu primer ($R-CH_2-X$), sekonder (R_2-CH-X) ve tersiyer (R_3-C-X) olmasına göre üç grupta sınıflandırılırlar[11].

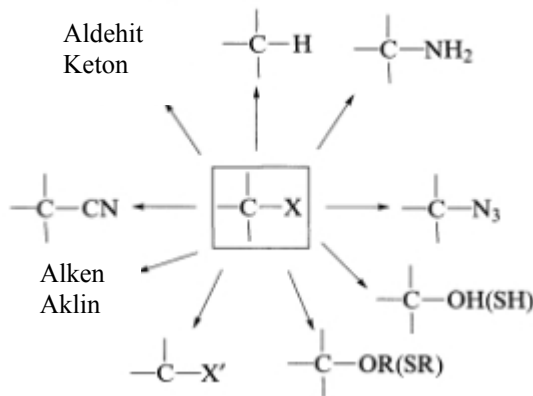
Halojenli organik bileşiklerde C-X bağı kovalent olmasına rağmen hetero atomlar karbondan daha elektronegatif olduğu için polar karaktere sahiptir[34].

2.4.1. Halojenli Organik Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Alifatik halojenli organik bileşiklerin kaynama noktaları benzer hidrokarbonlardan daha yüksektir. Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler oda sıcaklığında gaz, düşük molekül ağırlıklı olanlar ise sıvıdır. Zincir uzunluğuyla orantılı olarak bileşiklerin kaynama noktaları yükselir. Dallanmış alifatik halojenli organik bileşikler düşük kaynama noktasına sahiptirler. Alifatik halojenürler suda çok az çözündüğü halde organik çözücülerde iyi çözünürler[34].

Halojenli organik bileşiklerin reaksiyonları ; iyodür > bromür > klorür > florür ve tersiyer > sekonder > primer sırasını izler[34].

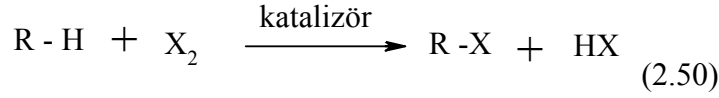
Elektrofil olan halojen atomu bağlı olduğu karbon atomunu ($R^{\delta+}-X^{\delta-}$) moleküle etkinlik getirir ve kolaylıkla yer değiştirme ve eliminasyon reaksiyonları verirler. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi halojenli organik bileşikler çok çeşitli diğer fonksiyonel gruplara dönüşebilmektedir[35].



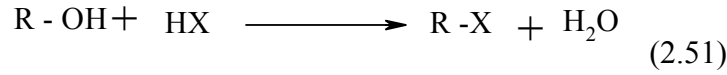
Şekil 2.1: Halojenli organik bileşiklerin fonksiyonel dönüşümleri

2.4.2. Halojenli Organik Bileşiklerin Elde Edilme Yöntemleri

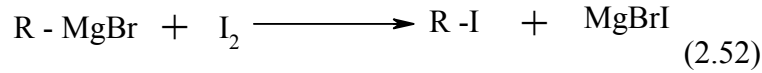
Halojenli organik bileşikler, hidrokarbonların doğrudan halojenlendirilmesiyle elde edilebilirler. Alkanlar ısı, ışık veya katalizör gibi etkenler vasıtasıyla halojenlendirilebilirler[11].



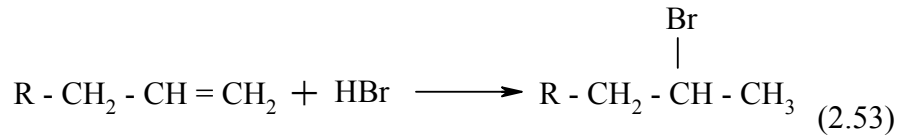
Alkollerin HBr, HI, HCl + ZnCl₂, PI₃, PBr₃ (PCl₅) ve SOCl₂ ile reaksiyonundan elde edilebilirler[36].



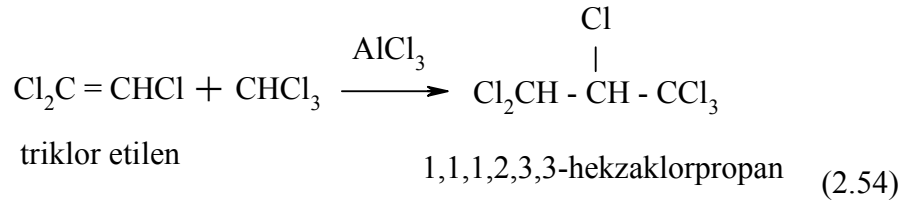
Grignard bileşiğinin halojenlerle reaksiyonundan da halojenli bileşikler elde edilebilir[34].



Alkenlere hidrojen halojenür veya halojen katılmasıyla Markovnikov katılma ürünü elde edilir.



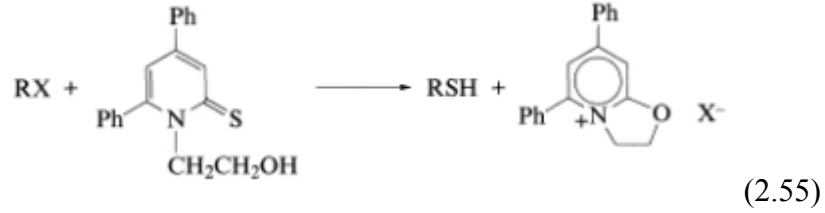
Halojenli alkenlere halojenli alkanların katılması sonucu polihalojenli bileşikler elde edilebilirler[34].



2.4.3. Halojenli Organik Bileşiklerden Alkol ve Tiyollerin Oluşumu

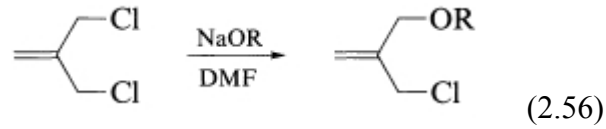
Halojenli bileşikler alkollere, fenollere ve fenollerin kükürt analoglarına çeşitli metotlarla dönüşebilmektedir. Alkil halojenürler, halojen atomunun karboksilat iyonu ile nükleofilik yer değiştirmesiyle esterlere dönüşürler. Esterlerin hidrolizi ise alkolleri vermektedir. Aril halojenürler, organolityum reaktifleri ile fenollere dönüşebilmektedir.

Alkil tiyollerin ve tiyofenoller halojenür bileşiklerinden başlanarak kolayca sentezlenebilmektedir. Halojenürün metantiyolat ile HMPA içerisinde 100°C 'deki reaksiyonundan yüksek verimde tiyofenoller sentezlenebilmektedir[37]. Alkil tiyol, alkil halojenür ile benzendeki ya da asetonitrildeki 1-(2-hidroksietil)-4,6-difenilpiridin-2-tiyon ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentezlenebilmektedir[38].

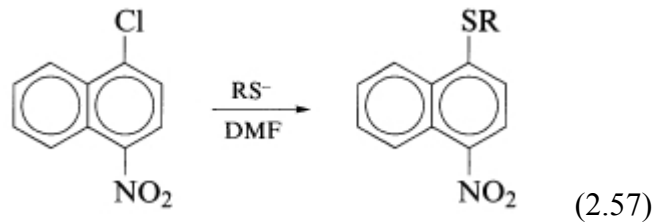


2.4.4. Halojenli Organik Bileşiklerden Eter ve Sülfidlerin Oluşumu

Alilik halojenürler DMF'de alkoksit iyonu ile reaksiyonundan eterler sentezlenebilmektedir. Monoalkoksilat ürün kabul edilebilir verimlerde oluşmaktadır[39].



Aktifleşmiş aril halojenürler tiyolat anyonları ile reaksiyonunda halojen atomunun tiyolat ile nükleofilik yer değiştirmesi sonucu tiyoeterler oluşabilmektedir. Reaksiyon genellikle DMF veya HMPA gibi polar ve aprotik çözücülerde gerçekleşmektedir[40].



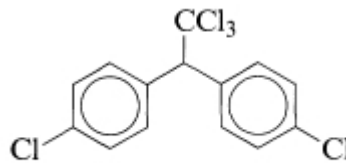
2.4.5. Halojenli Organik Bileşiklerin Kullanım Alanları

Halojenli organik bileşikler, pestisit olarak ve birçok endüstriyel uygulamalarda topluma oldukça yararlı olmaktadır. Bununla beraber, zehirleyici özellikleri ve bu

bileşiklerin çoğunun biyosferdeki kararlılığından dolayı beraberinde çevresel sorunlarını da getirmektedir.

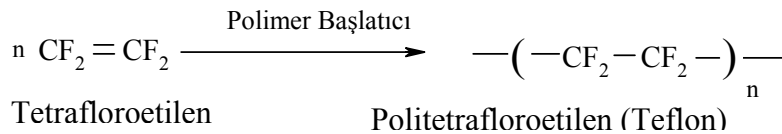
Düşük molekülü alkil halojenürler ile polihaloalkanlar çözücü olarak kullanılırlar. Klorun brom ve iyottan daha ucuz olması nedeniyle alkil klorürler diğerlerine göre daha çok tercih edilirler. Metanın üç klorlu türevi olan kloroform (CHCl_3) ağır, tatlı, yanmaz ve uçucu bir sıvıdır. Tıpta uzun yıllar anestezik uygulamalarda kullanılmış, kanserojen etkisinden dolayı günümüzde kullanılmamaktadır. Metilklorür (CH_3Cl) lokal anestezide ve buz dolaplarında soğutucu olarak kullanılır. Basınç altında kolayca sıvı hale geçer. Cam tüplerde basınç altında tutulan metilklorür cilde püskürtüldüğü zaman cildi soğutarak anestezik etki gösterir. Karbontetraklorür (CCl_4) yağ ve mum için iyi bir çözücü olduğunda kuru temizlemede kullanılır. Sıcakta hidroliz olarak çok zehirli bir gaz olan fosgeni verir[33].

DDT (2,2-Bis(p-klorofenil)-1,1,1-trikloroetan), Othmar Zeidler tarafından 1873'te ilk kez sentezlenen bu bileşik, omurgalı ve omurgasız canlılar için geniş spektrumlu bir pestisitir. 1939'dan beri kullanılmakta olup günümüzde yasaklanmıştır. Bu bileşik sıtma hastalığının sebebi olan anofel sivrisineği ile mücadelede çok iyi sonuçlar vermektedir[35].



DDT

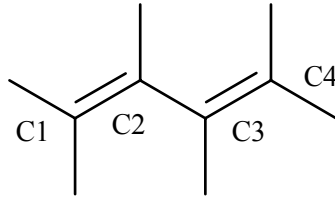
Tetrafluoretilen, bir polimer başlatıcı ile polimerleştiğinde politetrafluoretilen (teflon) oluşur. Teflon (tetrafluoretilen), erime ve bozunma sıcaklığı çok yüksek olan bir polimerdir. Yüzeyinin sürtünme katsayısı çok düşüktür ve kaygandır. Teflondan kimyasal aşınmaya dayanıklı tüpler, borular ve tıplar yapılabilmektedir. Kızartma tavalarının yüzeyini kaplamada ve daha başka birçok yerde kullanılan önemli bir malzemedir[33].



2.5. BUTADİENLER VE NİTRO BİLEŞİKLERİ

2.5.1. Butadienlerin Yapısı

Dienler, perisiklik reaksiyonlarda ve organik sentezlerde rol almalarından dolayı organik kimyada önemli bir yer tutarlar. Buta-1,3-dienlerin yapısı çeşitli yöntemlerle araştırılmıştır. *Cis-* ve *trans-* konformasyonlarına sahip olan molekülün, en kararlı yapısının *s-trans* konformasyonudur. *s-trans* konformasyonu oda sıcaklığında % 99 oranında bulunmaktadır[41]. Konjugasyon ve simetrik itme sayesinde 1,3-butadienlerin kararlı konformasyonları ve potansiyel fonksiyonlarının yapısı stabilize edilir.



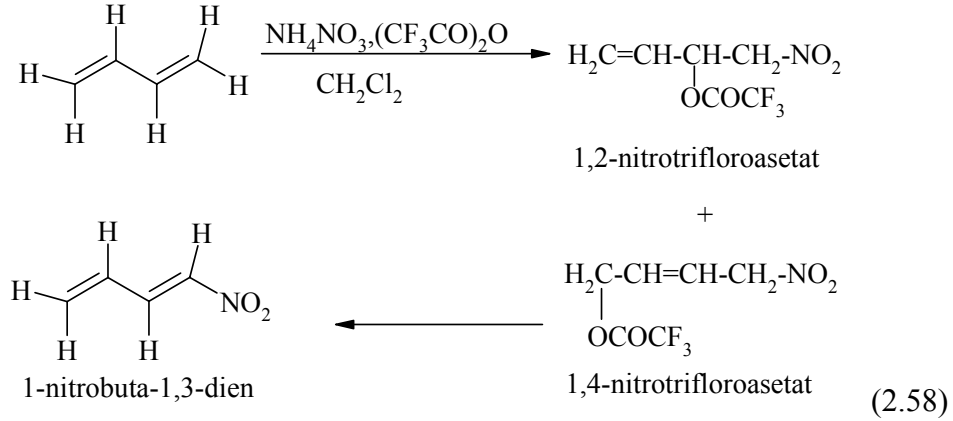
Şekil 2.2: s-trans-buta-1,3-dien'in yapısı

2.5.2. Nitrobutadien Bileşikleri

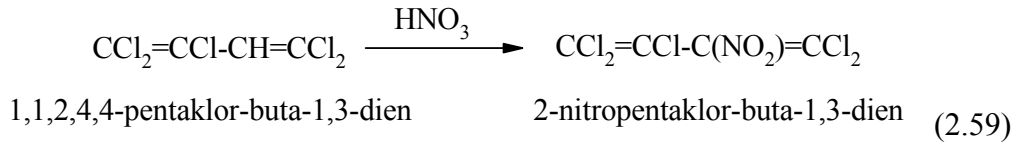
Nitro bileşikleri, boya ve patlayıcı sentezinde kullanılmalarının yanında; daha kompleks moleküllerin sentezinde de önemli bir reaktiftirler. Organik sentezlerde nitro bileşiklerinin geniş yer bulması, sentezinin ve çeşitli fonksiyonel gruplara dönüşümünün kolaylığıyla açıklanabilir.

Alifatik nitro bileşikleri üzerinde yapılan araştırmalar sonucu farklı sınıflardaki polifonksiyonel bileşiklerin sentezi için çok yüksek reaktiviteli nitrobutadien bileşikleri geliştirilmiştir. Örneğin değerli bir aminoasit olan lysine 1-nitro-1,3-butadien'den sentezlenmiştir[1].

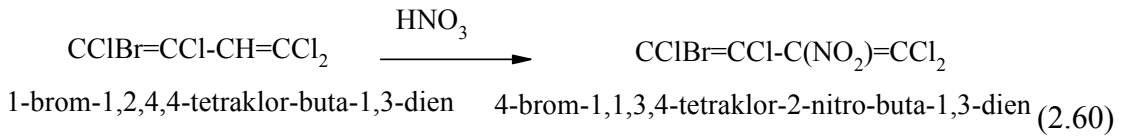
Butadienin trifloroasetilnitrat ile nitrolanması sonucu 1,2- ve 1,4-nitrotrifloroasetatların bir karışımı oluşur. Bu karışımın da, eterde potasyum asetat ile muamelesi sonunda nitrodienin bir izomeri sentezlenir[42].



Polihalojenonitrobutadienlerin sentezi için de dienlerin nitrolanmasından yararlanır. 1,1,2,4,4-pentaklor-buta-1,3-dien'in derişik nitrik asitle nitrolanmasında, diklorvinil grubundaki hidrojen atomunun nitro grubuyla elektrofilik sübtitüsyonu sonucu 2-nitro-pentaklor-buta-1,3-dien bileşigi elde edilir[29].



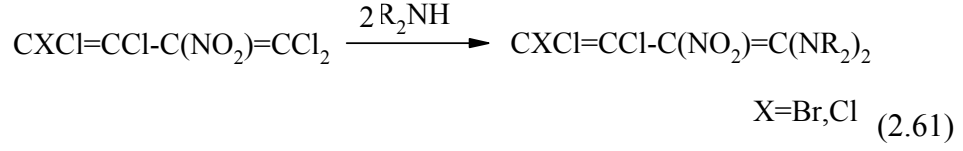
Bromoklorobutadienlerin nitrolanmasında, β,β -diklorvinil grubu içeren 1-brom-1,2,4,4,tetraklor-buta-1,3-dien'in derişik HNO_3 ile nitrolanması sonucu 4-brom-1,1,3,4-tetraklor-2-nitro-buta-1,3-dien %40 verimle oluşur[43].



2.5.3. Nitrobutadien Bileşiklerinin Halojen Türevlerinin Reaksiyonları

Nitrobutadienler, nitro grubunun elektrofilik etkisiyle nükleofilik katılma reaksiyonu verebilirler. Nitrobutadienler, butadienler ile karşılaştırıldığında elektrofilik sübtitüsyon reaksiyonlarında daha az reaktivite gösterirler. Sadece elektrofilik halojenlendirme reaksiyonu bilinmektedir[42].

Pentahalojenonitrobutadienler çeşitli aminlerle reaksiyon verebilirler. Primer ve sekonder aminlerle 2-nitrodienler ılımlı koşullarda (eter, etanol, diklorometan...vb) reaksiyonunda diklorvinil grubundaki iki klor atomunun süstitüsüonu söz konusudur[44].



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. BAŞLANGIÇ MADDESİNİN SENTEZİ

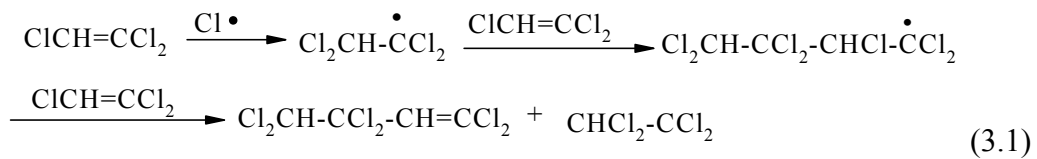
3.1.1. 4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien (6)

Trikloroetilen; renksiz, uçucu ve tatlı kokulu bir sıvıdır. Normal şartlar altında tutuşmaz, zehirli bir maddedir. Hava ile bozunmasını önlemek için piyasada satılan trikloroetilenle stabilizatör ilave edilir.

Trikloroetilen'in 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[45]. Bunlara ilaveten, tıpta güçlü uyuşturucu olarak da kullanılmaktadır[46]. Trikloroetilen'den çıkılarak sentezlenen birçok bileşik pestisit, herbisit, fungusit ve nematosit gibi özellikler gösterdiği kanıtlanmıştır[47].

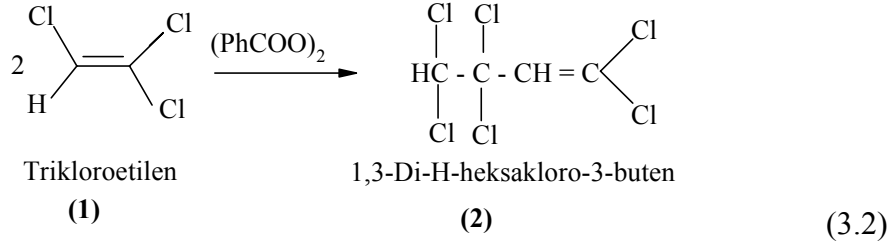
Doymamış bazı bileşikler polimerizasyon şartlarında yüksek molekül ağırlıklı ürünler vermeyip, dimer oluştururlar. Trikloroetilen, dikloroetilen ve metilklorür bu tip bileşiklerlerdir. Polimerin dimere oranı, ara ürün olarak oluşan dimer radikalinin durumuna bağlıdır. Radikallerin reaktivitesinin artmasıyla yüksek molekül ağırlıklı ürünler artar, daha az reaktifeler bir klor atomu kaybederek, daha çok dimer verirler. Radikal reaktivitesi yanında ısı da polimer/dimer oranını etkileyen faktörlerdendir. Isının artması dimer oranını artırır[48].

Trikloroetilen'den çıkan reaksiyonlarda trikloroetilen'in reaksiyon hızının yavaş olmasından dolayı dimer oranı yüksektir[47]. Trikloroetilen, benzoil peroksit gibi bir radikal başlatıcı madde ile dimerleşir ve 1,3-Di-H-heksakloro-3-buten elde edilir. Reaksiyonun ilerleyişi aşağıdaki gibidir[48].

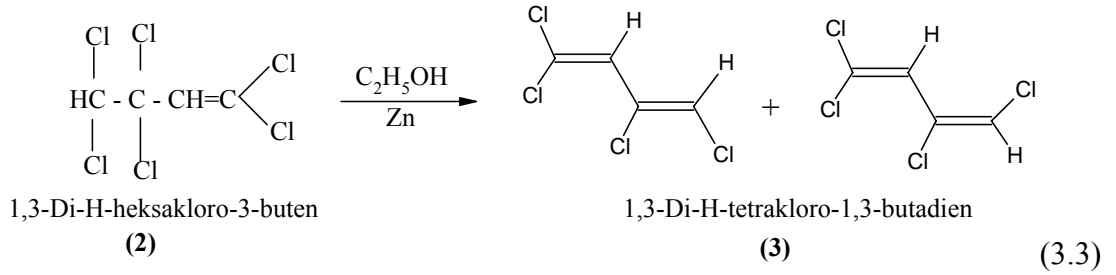


$C_4H_2Cl_6$, K.n.₁₀ : 104⁰C, d_{20}^{20} : 1.6790, n_D^{20} : 1.5461.

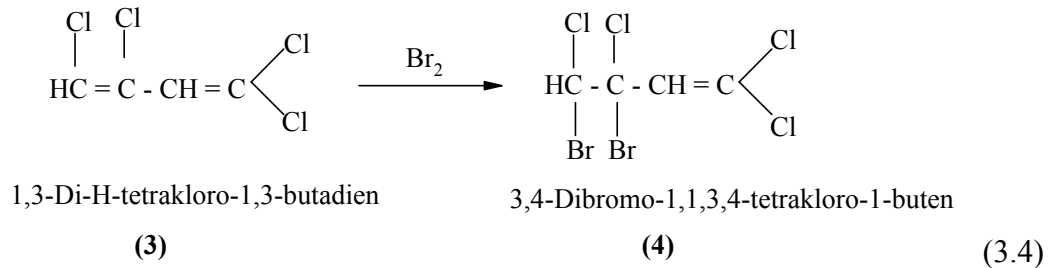
Reaksiyon ısı, 87-115⁰C'dir ve 96 saat geri soğutucu altında ısıtılır. Dimer : polimer oranı 9 olarak bulunmuştur[48]. Reaksiyon sonunda dönüşmeyen trikloroetilen normal destilasyonla alınır.



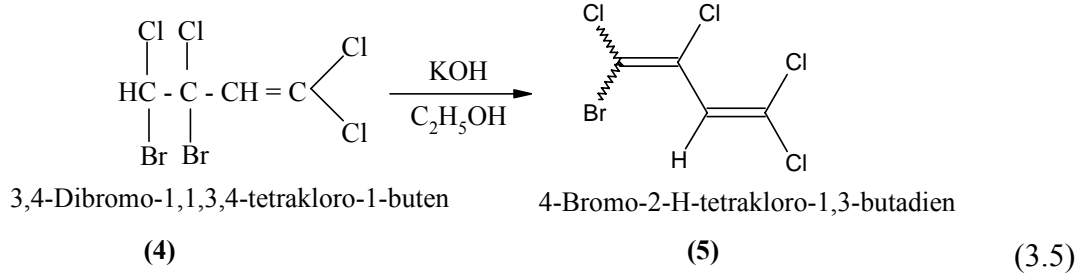
1,3-Di-H-heksakloro-3-buten'in buz banyosunda etanollü ortamda Zn granülleri ile dehidroklorlama reaksiyonundan, yüksek verimle *E* ve *Z* 1,3-Di-H-tetrakloro-1,3-butadien izomer karışımı elde edilir.



Dehidroklorlanma sonrasında izomer karışımı bromlandırılınca 3,4-Dibromo-1,1,3,4-tetrakloro-1-buten yüksek verimle elde edilir.

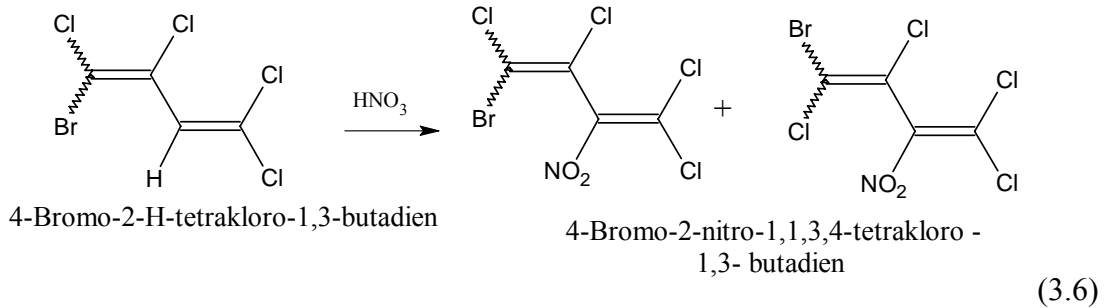


Bu bileşiğin de etanollü ortamda KOH ile dehidrobromlanması sonucunda *E* ve *Z* 4-Bromo-2-H-tetrakloro-1,3-butadien izomer karışımı elde edilir. GLC ve ¹H NMR verilerine göre bileşiğin izomer karışımının *Z*/*E* 25:75 olduğu kanıtlanmıştır.



2-*H*-pentahalo-1,3-butadienlerin % 65'lik HNO₃ ile 80-100⁰C'deki reaksiyonu sadece diendeki hidrojen atomu ile nitro grubunun yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir. Ancak reaksiyonun verimi % 45'i geçmemektedir. Yapılan çalışmalarda nitrat asidinin yanında derişik sülfürik asit veya fosforik asit kullanıldığında verimin % 55-60'lara kadar yükseldiği görülmüştür. 50⁰C'nin altında hiçbir reaksiyon gözlenmemiş, sülfürik asit veya fosforik asit fraksiyonunun artmasıyla yan reaksiyonların da artmasına sebep olmuştur.

4-Bromo-2-H-tetrakloro-1,3-butadien'in % 65'lik HNO₃ ile 80-100⁰C'deki reaksiyonu sonucunda E ve Z 4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien izomer karışımı ve az miktarda asit türevi (BrClC=CCl-COOH) elde edilir.

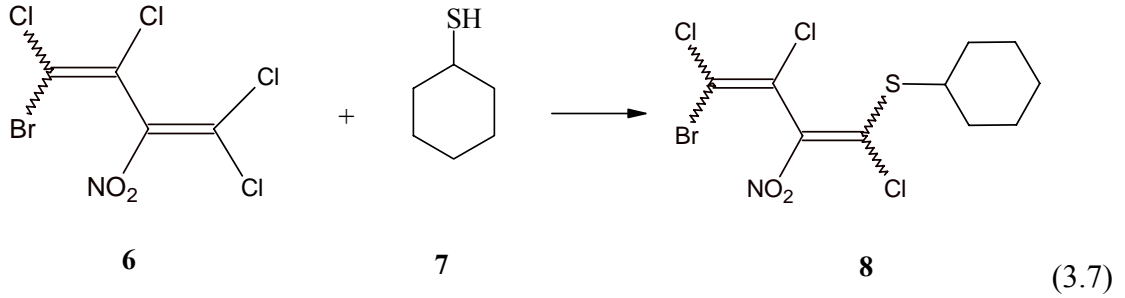


4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien yapısının düzlemsel olmadığı C¹C²C³C⁴ burulma açısının da 87,8⁰ olduğu saptanmış ve nitro grubunun diklorovinil kısmının düzlemine dik olduğu gözlenmiştir[49]. Bu bileşik keskin kokuya sahip, turuncu renkli bir yağdır.

3.2. MONO(TİYO)-SÜBSTİTÜYE NİTRODİENLERİN SENTEZİ

3.2.1. 4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien (6) ile 1-Sikloheksiltiyol (7)'ün Reaksiyonu

4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien (6) ile 1-sikloheksiltiyol (7) çözücüsüz ortamda oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. TLC ile belirli aralıklarla kontrol edilerek reaksiyon sonlandırıldıktan sonra kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz suyla yıkandıktan sonra MgSO₄ ile kurutulup süzüldü. Rotary evaporatorde derişiklendirilerek yeni 4-bromo-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) bileşigi kolon kromatografisi ile saflaştirılarak elde edildi. Oluşan 8 bileşigi 1-(mono)tiyo-süstitüye bileşiktir.



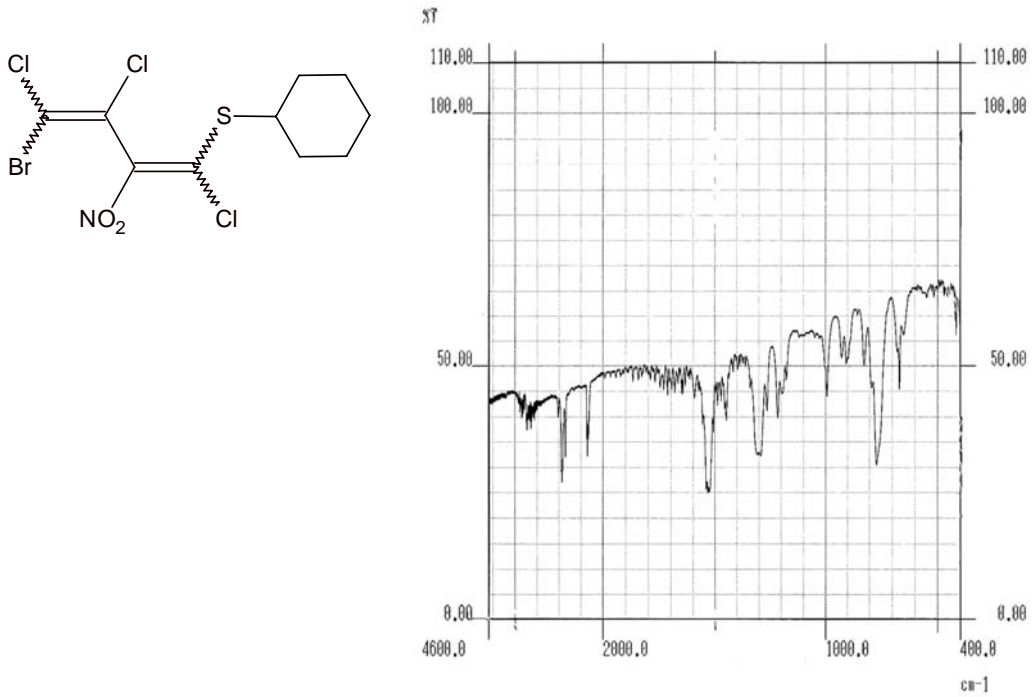
8 Bileşiginin IR (Film) spektrumunda; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 2900$ ve 2850 cm^{-1} 'de görüldü. Bileşikteki NO₂ grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1300 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1529 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak beklenen pikleri verdiği gözlenmiştir. Bileşigin yapısında bulunan C=C bağına ait zayıf asimetrik gerilme bandı $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlendi (Şekil 3.1).

8 Bileşiginin UV spektrumu; $\lambda (\text{CHCl}_3) = 249$ ve 351 nm 'de ve ayrıca $\lambda (\text{dioksan}) = 244$ ve 348 nm 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.4 ve 3.5).

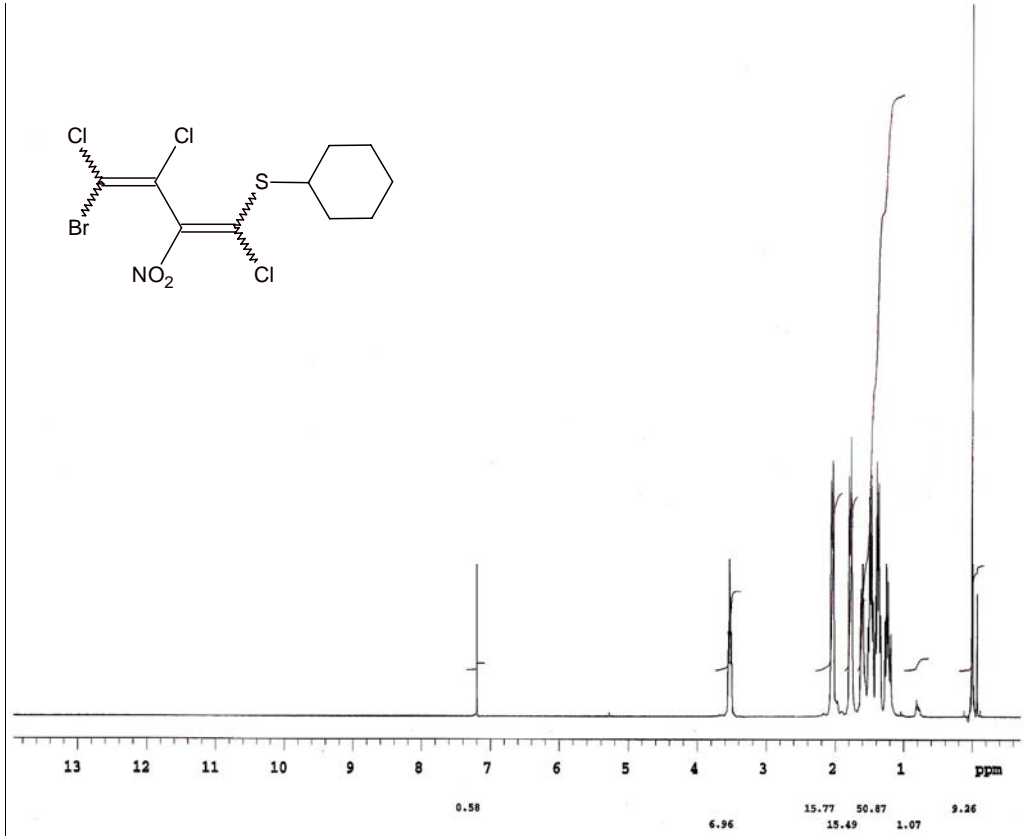
8 Bileşiginin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; sikloheksil halkasında bulunan ve S atomuna komşu olan CH- grubuna ait hidrojeni $\delta = 3.50$ - 3.56 ppm 'de multipler olarak, halkadaki diğer CH₂- hidrojenleri ise $\delta = 1.19$ - 2.10 ppm arasında multipler olarak gözlenmektedir(Şekil 3.2).

8 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; sikloheksil halkasındaki, S atomuna komşu CH - karbonu $\delta = 48.19$ ppm'de, 5 adet CH_2 - karbonu $\delta=24.14$ - 32.06 ppm'de görülmektedir. Butadien yapısındaki 4 adet karbon ise $\delta =113.86$, 122.21 , 139.00 , 155.35 ppm'de yer almaktadır.(Şekil 3.3).

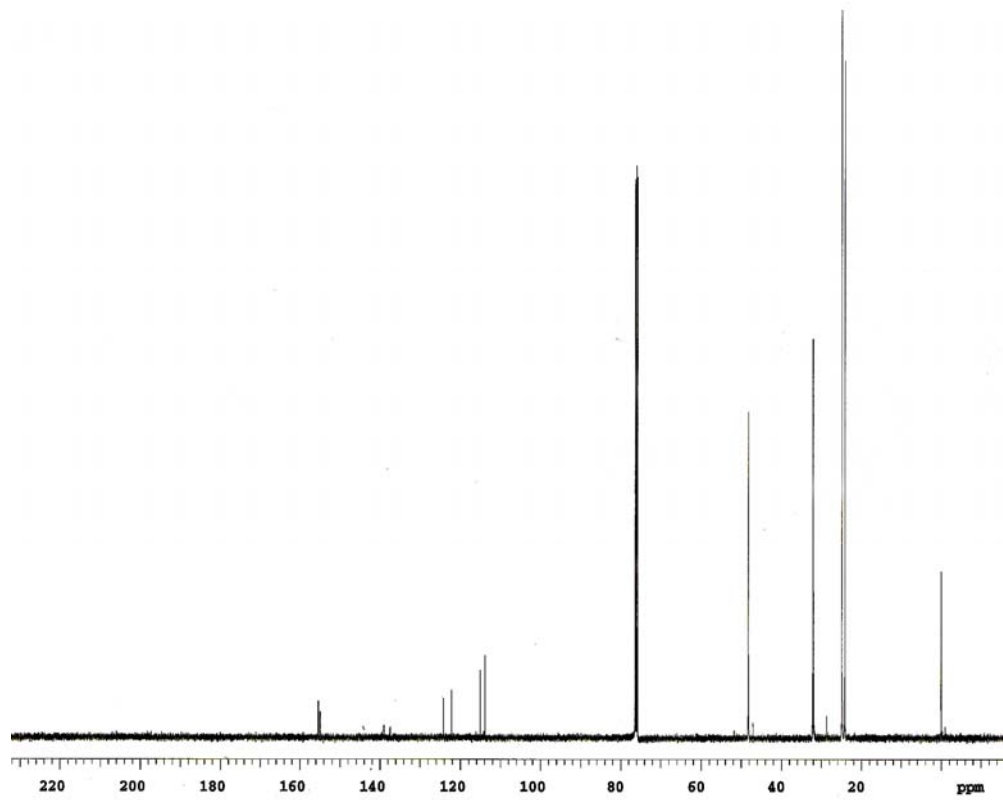
Kapalı formülü $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrCl}_3\text{NO}_2\text{S}$ ($M_A = 395.533$ g/mol) olan **8** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklenildiği gibidir. Bulunan: C: % 30.60, H: % 2.84, N: % 3.25, S: % 7.18; Hesaplanan: C: % 30.37, H: % 2.80, N: % 3.54, S: % 8.11.



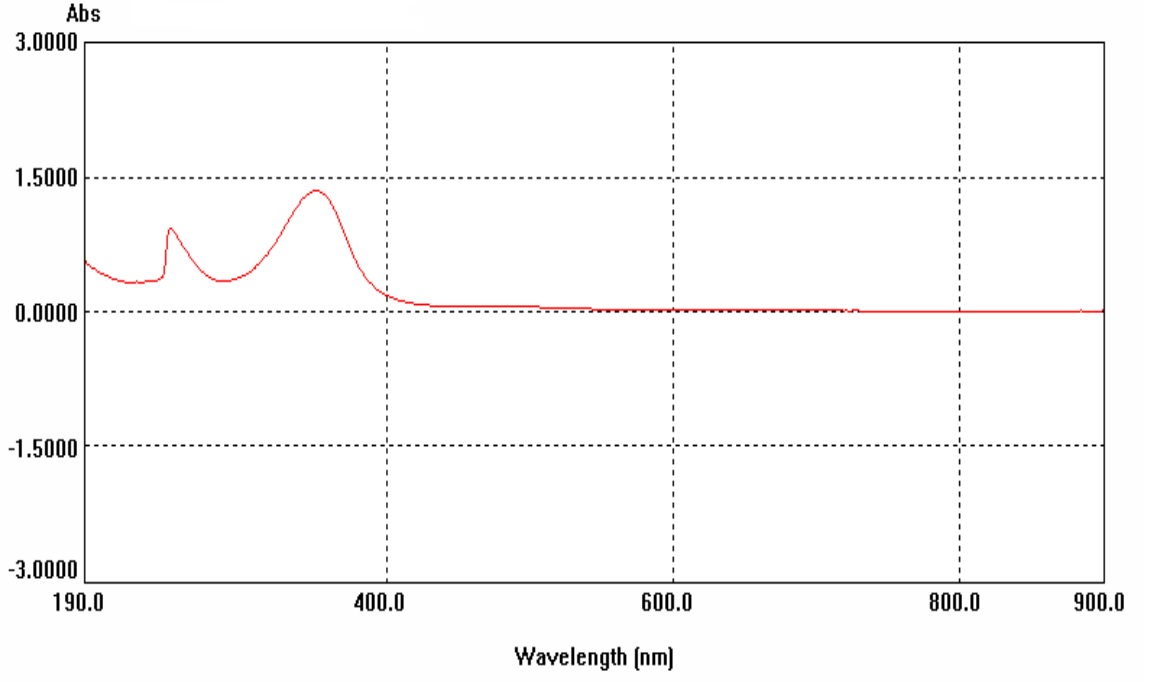
Şekil 3.1: **8** Bileşiğinin IR spektrumu (Film)



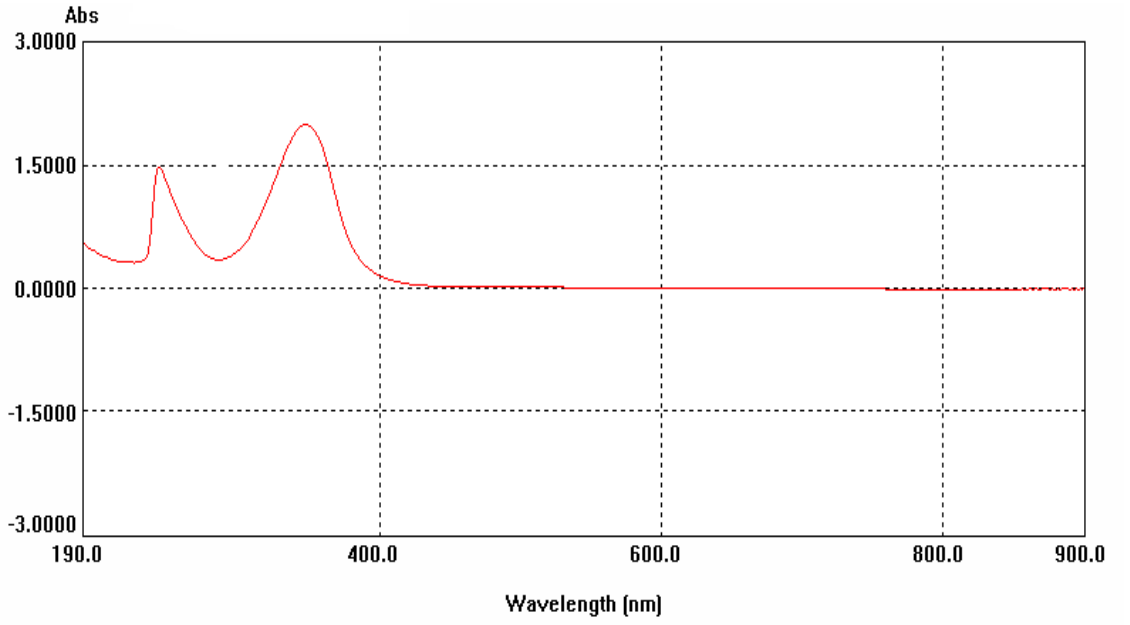
Şekil 3.2: **8** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.3: **8** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



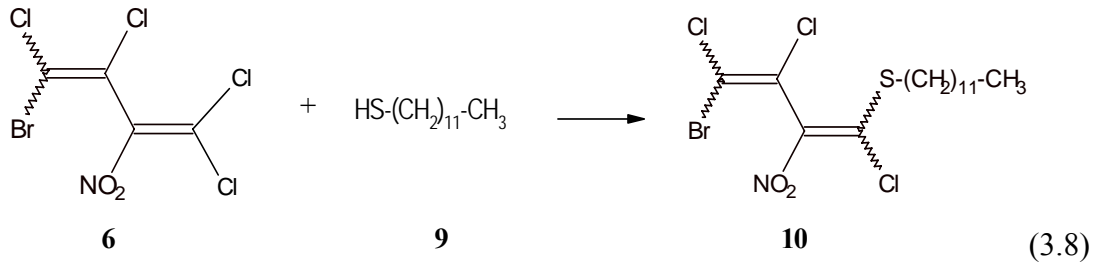
Şekil 3.4: 8 Bileşiğinin UV spektrumu (CHCl_3)



Şekil 3.5: 8 Bileşiğinin UV spektrumu (dioksan)

3.2.2. 4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien (6) ile 1-Dodekantiyol (9)'un Reaksiyonu

4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien (6) ile 1-dodekantiyol (9) çözücüsüz ortamda oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. TLC ile belirli aralıklarla kontrol edilerek reaksiyon sonlandırıldıktan sonra kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz suyla yıkandıktan sonra Na₂SO₄ ile kurutulup süzüldü. Rotary evaporatorde derişiklendirilerek bilinen 4-bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) bileşigi kolon kromatog- rafisi ile saflaştırılarak elde edildi[50]. Oluşan 10 bileşigi 1-alkiltiyo-süstitüye bileşiktir.

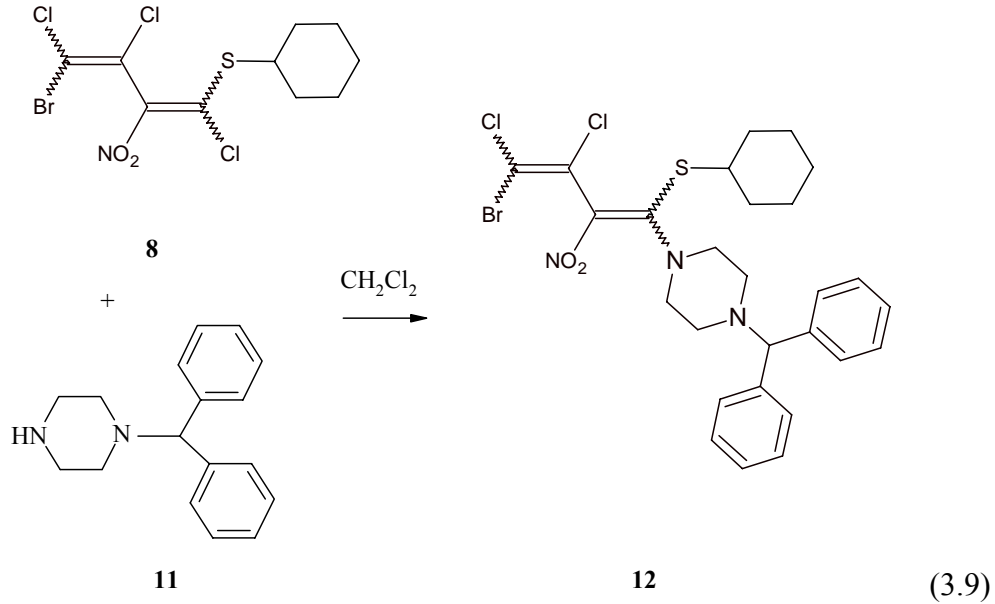


Kapalı formülü C₁₆H₂₅BrCl₃NO₂S olan **10** bileşiginin (M_A = 481.710 g/mol) 'dür. Hesaplanan: C: % 39.73, H: % 5.63, N: % 2.90, S: % 6.63.

3.3. SENTEZLENEN TİYO-SÜBSTİTÜYE ÜRÜNLERİN PİPERAZİN TÜREVLERİ İLE REAKSİYONLARI

3.3.1. 4-Bromo-1-siklohekziltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) ile N-(difenilmetil)-piperazin (11)'in Reaksiyonu

Bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-siklohekziltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) bileşiği ile N-(difenilmetil)-piperazin (11)'in, oda sıcaklığında, diklorometan'daki reaksiyonundan; bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-siklohekziltiyo-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (12) elde edildi. Oluşan 12 bileşiği, bir N,S-disübstitüye bileşiktir.



12 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 2850$ ve 2940 cm^{-1} 'de orta şiddette çıkmıştır. Aromatik yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3004 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak görüldü. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1273 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1525 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak beklenen pikleri verdiği gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait zayıf gerilme bandı $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Şekil 3.6).

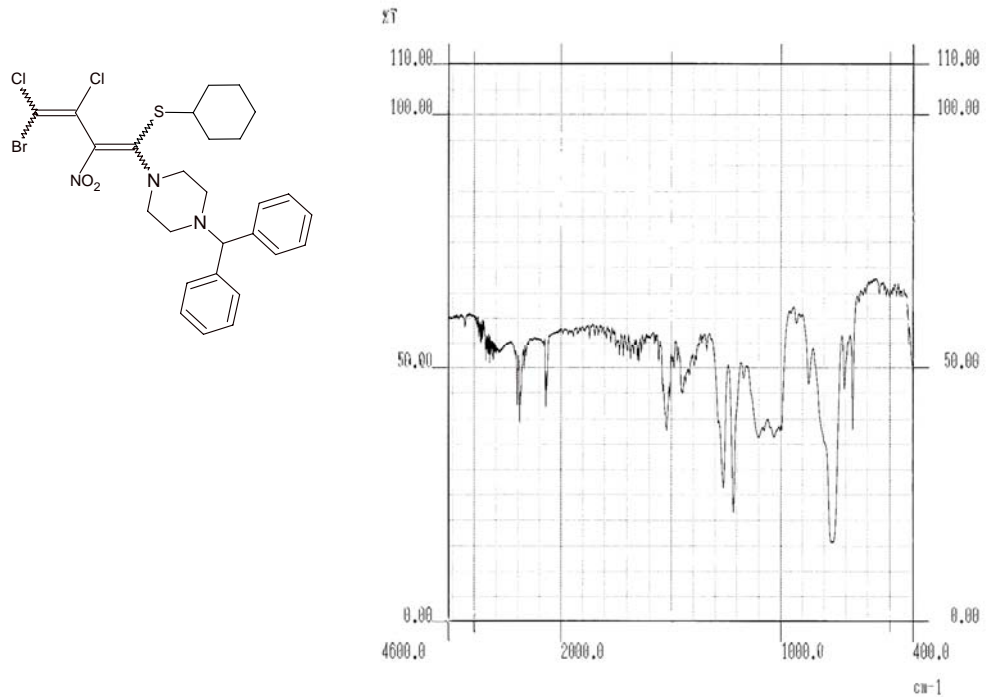
12 Bileşiğinin UV spektrumu; $\lambda (\text{CHCl}_3) = 251, 299$ ve 395 nm 'de, $\lambda (\text{dioksan}) = 242, 299$ ve 388 nm 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.24 ve 3.25).

12 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; sikloheksil halkasındaki CH_2 -hidrojenleri $\delta = 1.15\text{-}1.89$ ppm arasında multipler olarak, S atomuna komşu olan CH - grubuna ait hidrojen singlet olarak $\delta = 3.32$ ppm'de; aromatik halkalardaki hidrojenler $\delta = 7.14\text{-}7.43$ ppm'de multipler olarak; aromatik halkalara komşu olan CH - grubu hidrojeni $\delta = 4.21$ ppm'de singlet olarak gözlenirken; piperazin halkasındaki CH_2 -hidrojenleri $\delta = 2.47$ ve 3.32 ppm'de singlet olarak görülmektedir(Şekil 3.7).

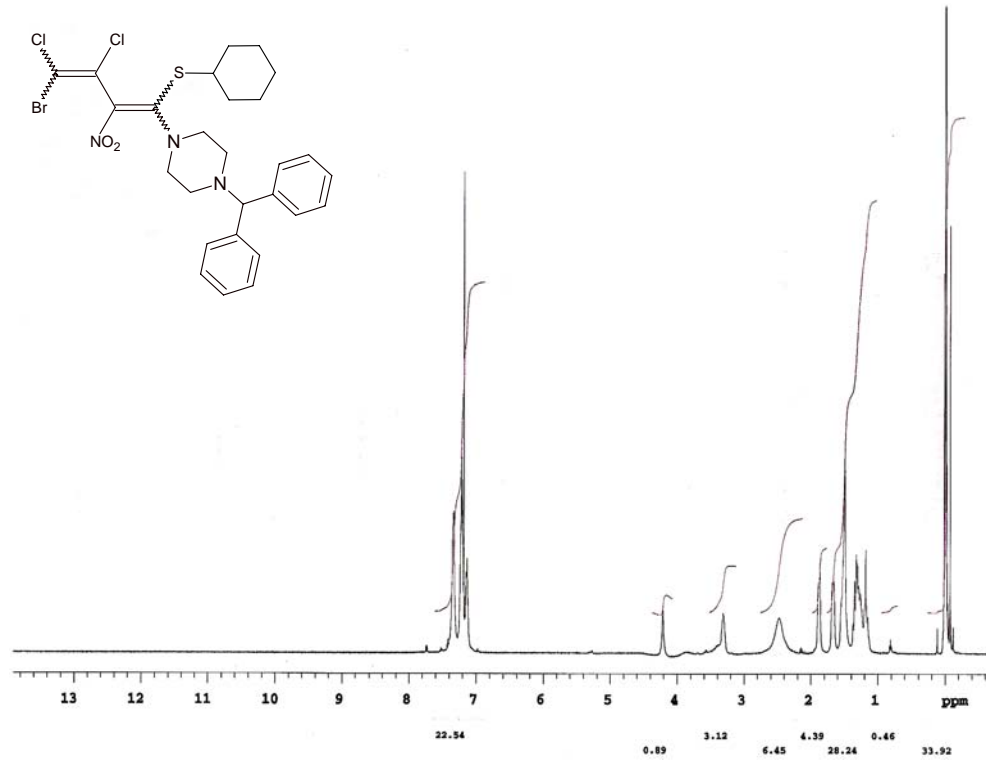
12 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; sikloheksil halkasındaki CH_2 -karbonları $\delta = 24.14\text{-}28.69$ ppm'de ve S atomuna komşu karbon atomu ise $\delta = 47.97$ ppm'de görülmektedir. Piperazin halkasındaki CH_2 - karbonları $\delta = 50.67$ ve 52.60 ppm'de; aromatik karbonlar ve butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 100\text{-}165$ ppm arasında görülmektedir(Şekil 3.8).

Kapalı formülü $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 611.43$ g/mol) olan **12** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 611.75'de gözlenmektedir (Şekil 3.9 ve Şekil 3.10).**12** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklenildiği gibidir. Bulunan: C: % 51.73, H: % 3.94, N: % 6,60, S: % 4,45; Hesaplanan: C: % 53.05, H: % 4.95, N: % 6.87, S: % 5.24.

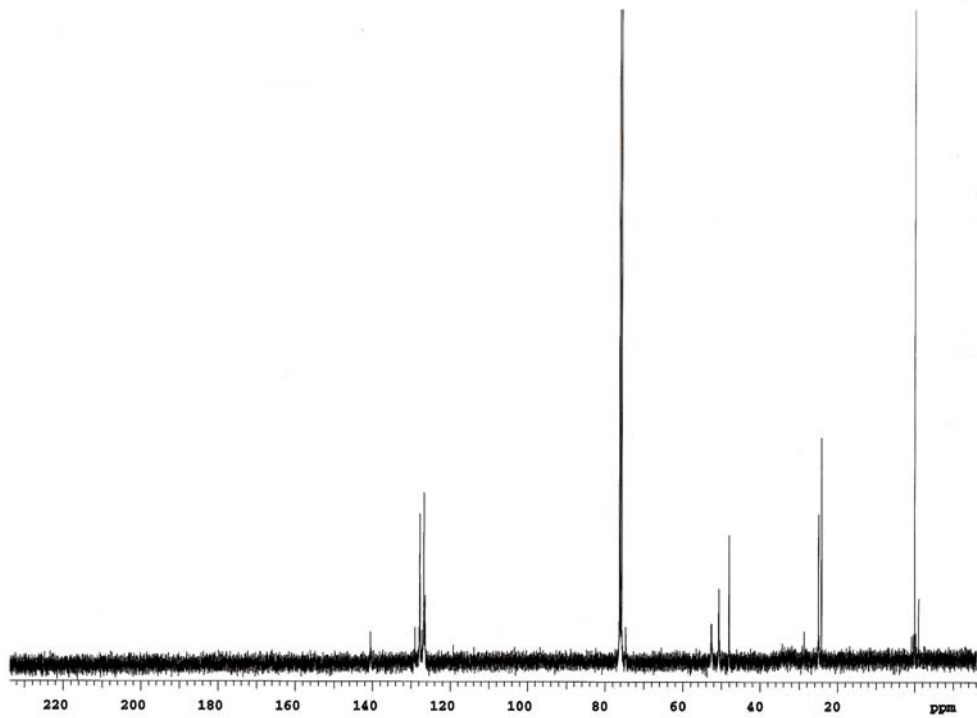
Spektroskopik veriler (**12**) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır



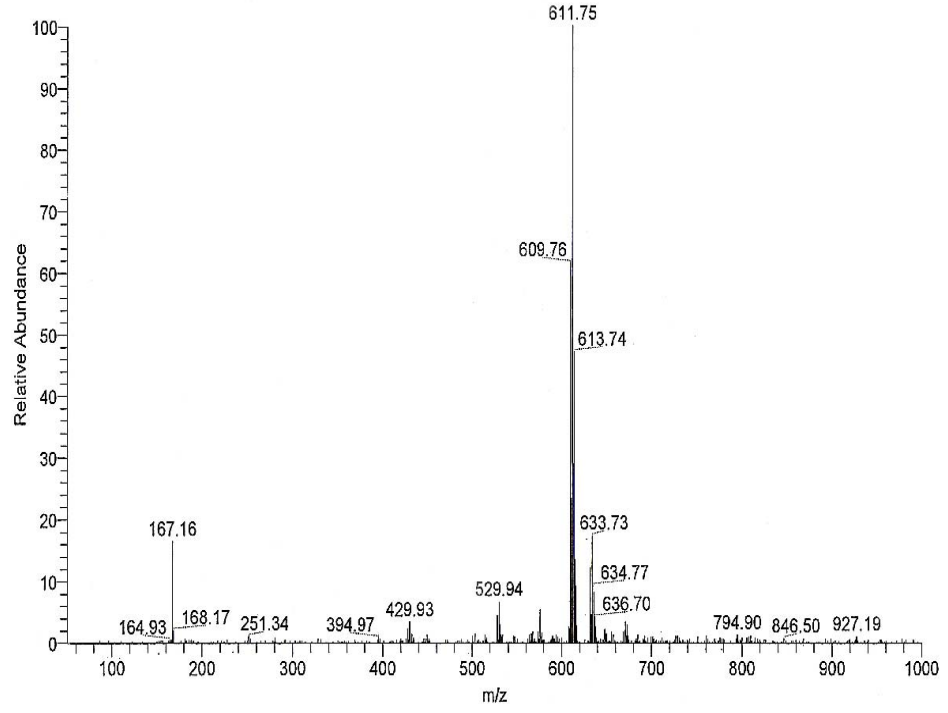
Şekil 3.6: **12** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)



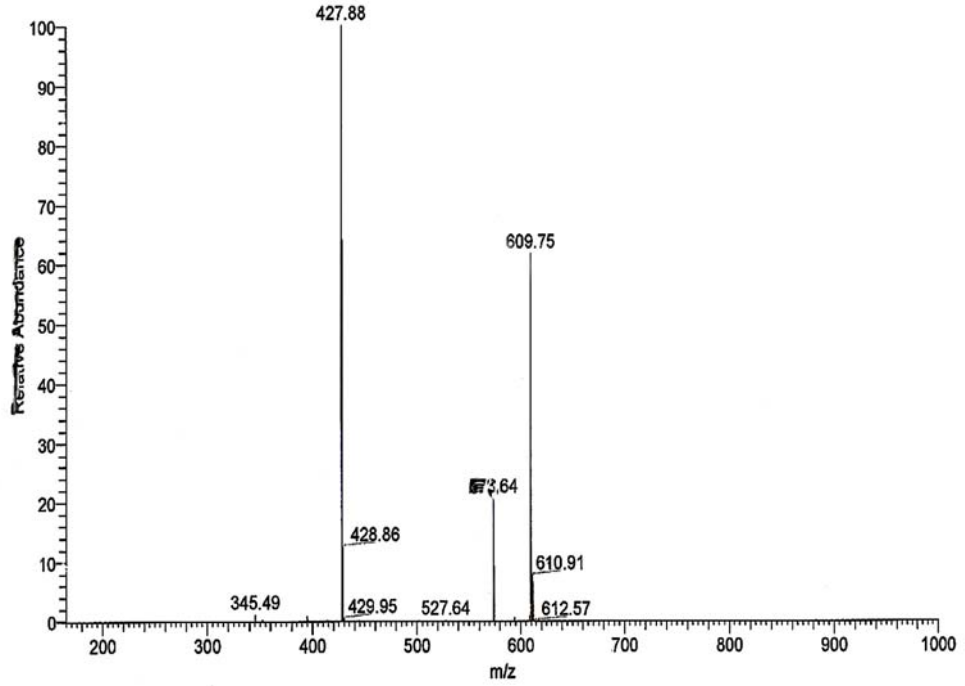
Şekil 3.7: **12** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.8: **12** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



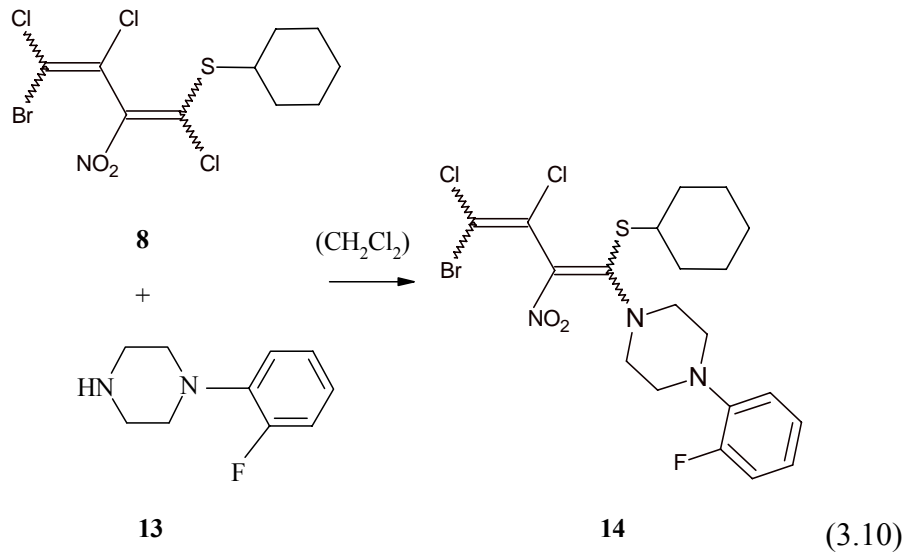
Şekil 3.9: 12 Bileşiğinin MS spektrumu



Şekil 3.10: 12 Bileşiğinin MS2 spektrumu

3.3.2. 4-Bromo-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (8) ile N-(2-fluoro-fenil)-piperazin (13)'in Reaksiyonu

Bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) bileşiği ile N-(2-fluorofenil)-piperazin (13)'in, oda sıcaklığında, diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-sikloheksiltiyo-1-[N-(2-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (14) elde edildi. Oluşan 14 bileşiği, bir N,S-disübstitüye bileşiktir.



14 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 2850$ ve 2940 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Aromatik yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak görüldü. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1280 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak beklenen pikleri verdiği gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait zayıf gerilme bandı $\nu = 1610 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlendi (Şekil 3.11).

14 Bileşiğinin UV spektrumu; $\lambda (\text{CHCl}_3) = 250, 287$ ve 397 nm 'de, $\lambda (\text{dioksan}) = 247, 291$ ve 389 nm 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.24 ve 3.25).

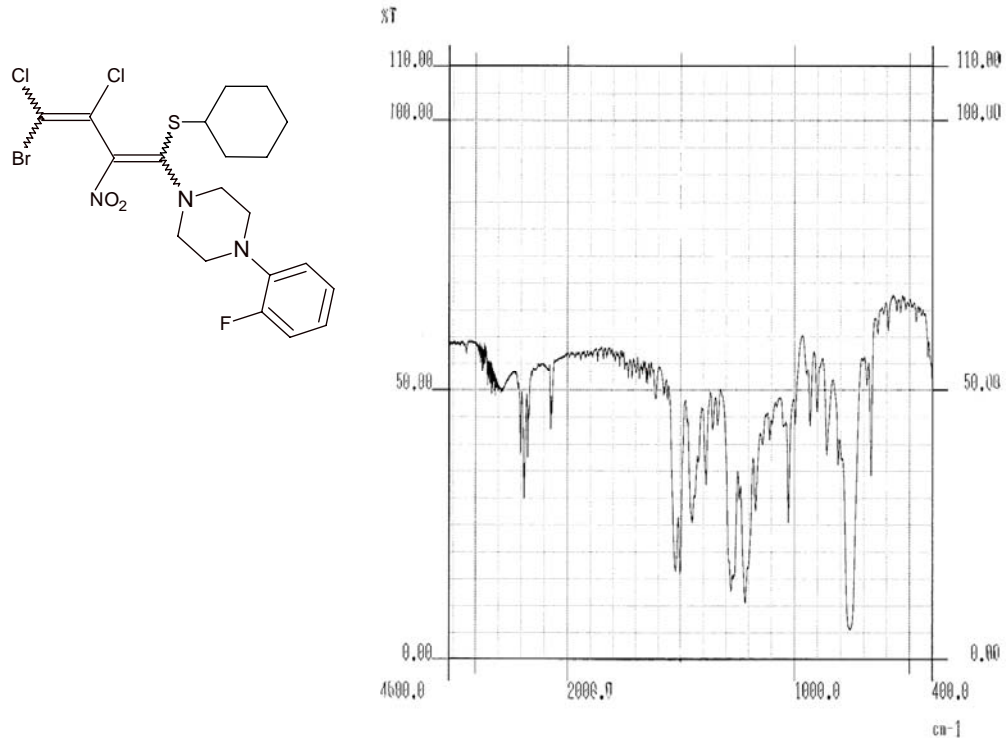
14 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; sikloheksil halkasındaki CH_2 -hidrojenleri $\delta = 1.23\text{-}2.02 \text{ ppm}$ 'de multipler, ayrıca sikloheksil halkasında bulunan ve S atomuna komşu olan CH- hidrojeni multipler olarak $\delta = 3.42\text{-}3.48 \text{ ppm}$ 'de gözlenirken,

aromatik halkadaki hidrojenler ise $\delta = 6.91-7.10$ ppm'de multiplet; piperazin halkasındaki CH_2 - hidrojenleri $\delta = 3.23$ ppm'de singlet ve $\delta = 3.40- 4.09$ ppm'de multiplet olarak yer almaktadır(Şekil 3.12).

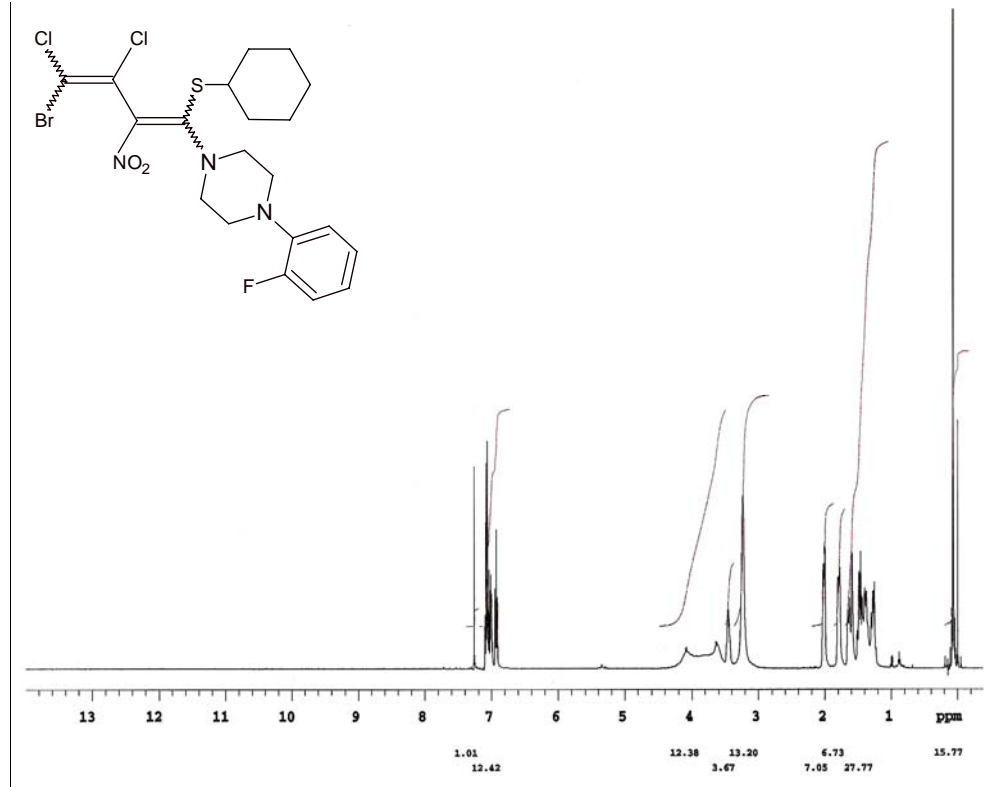
14 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; sikloheksil halkasındaki 5 adet CH_2 - karbonu $\delta = 24.19-25.00$ ppm'de , S atomuna komşu CH- karbonu ise $\delta = 48.10$ ppm'de görülmektedir. Piperazin halkasındaki CH_2 - karbonları $\delta = 49.43$ ve 52.49 ppm'de; aromatik halkadaki karbonlar ve butadien yapısındaki karbonlar ise $\delta = 100-160$ ppm arasında görülmektedir(Şekil 3.13).

Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{BrCl}_2\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 539.298$ g/mol) olan **14** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 539.83'de gözlenmektedir (Şekil 3.14 ve Şekil 3.15).**14** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklenildiği gibidir. Bulunan: C: % 45.22, H: % 3.90, N: % 7.71, S: % 5.16; Hesaplanan: C: % 44.54, H: % 4.29, N: % 7.79, S: % 5.94 .

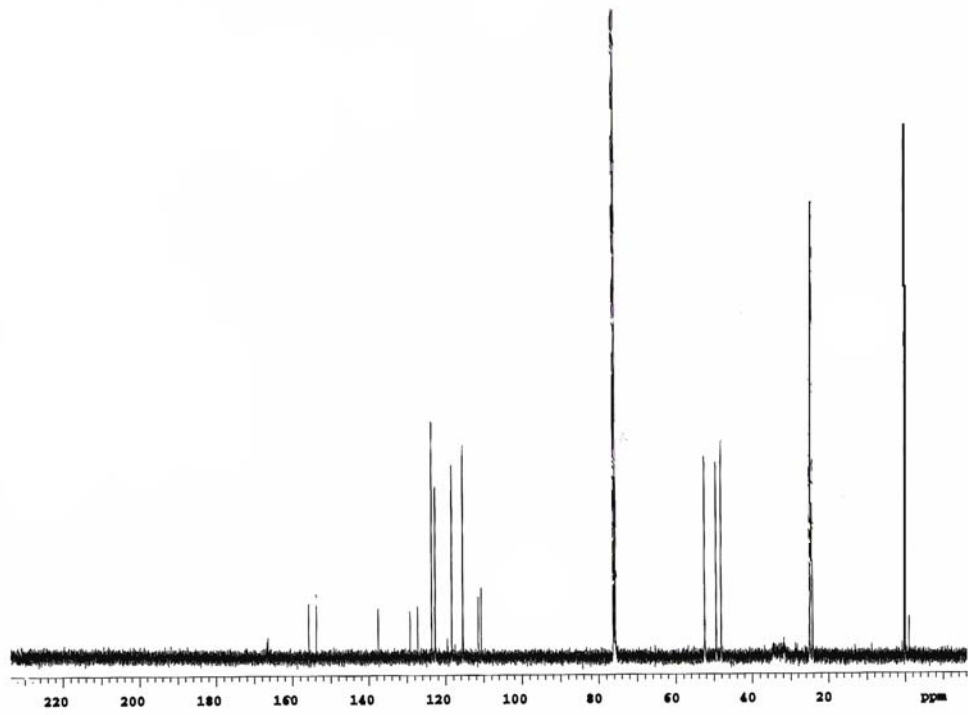
Spektroskopik veriler (**14**) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



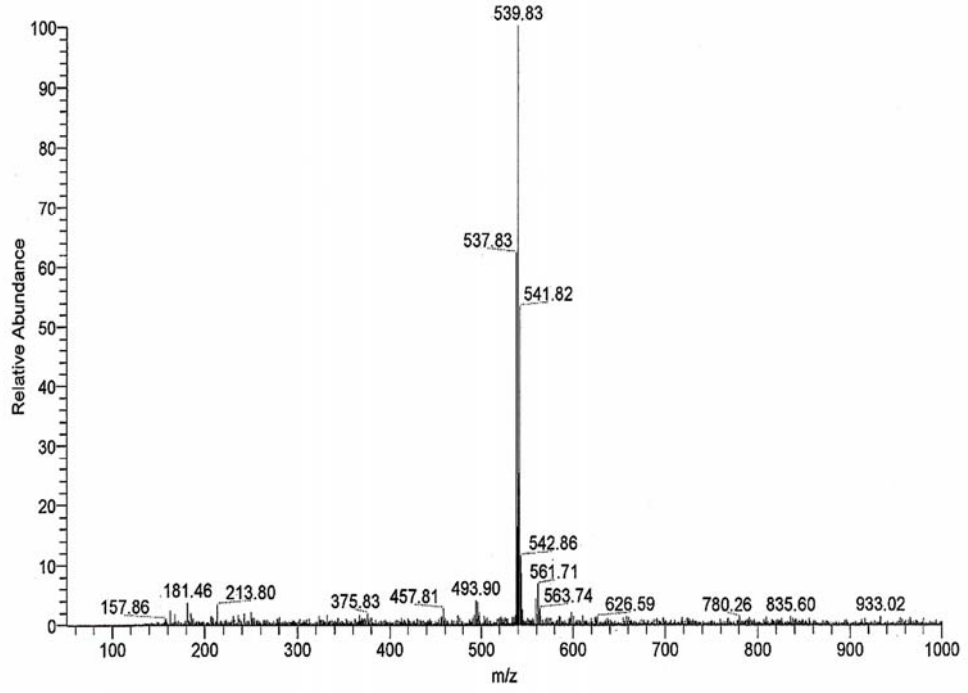
Şekil 3.11: **14** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)



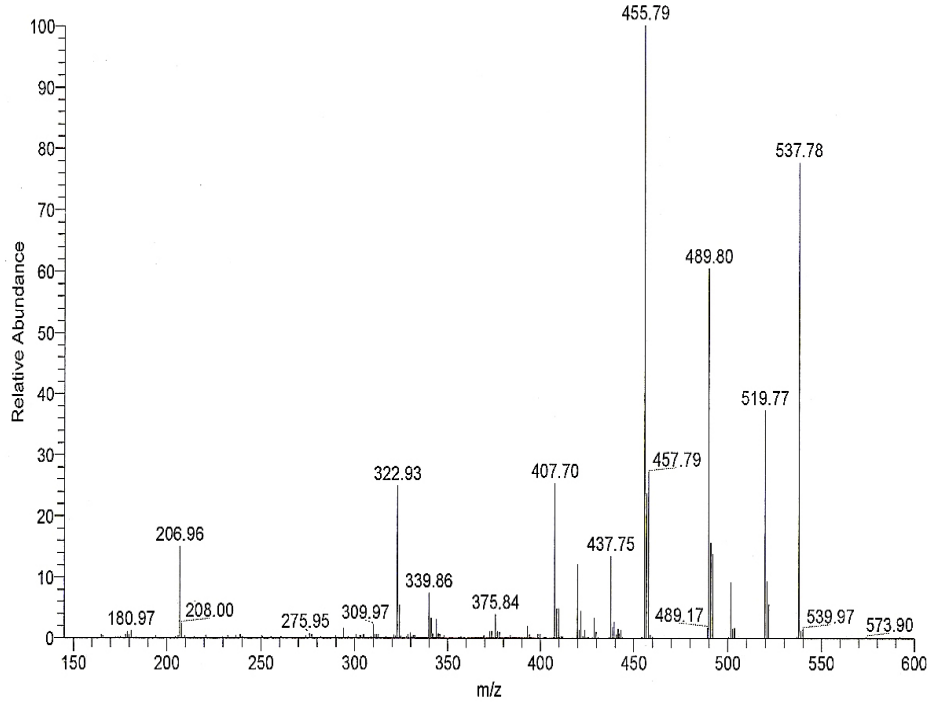
Şekil 3.12: 14 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.13: 14 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



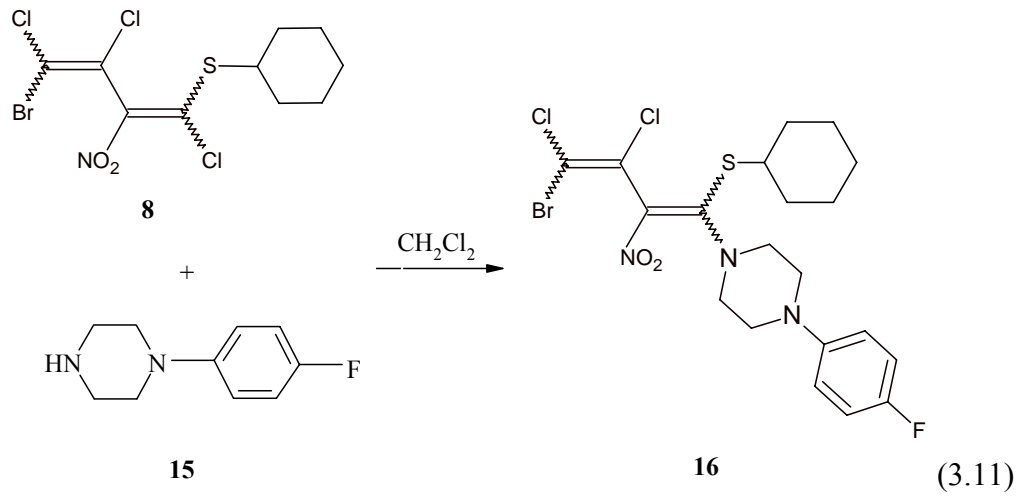
Şekil 3.14: 14 Bileşiğinin MS spektrumu



Şekil 3.15: 14 Bileşiğinin MS2 spektrumu

3.3.3. 4-Bromo-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) ile N-(4-fluorofenil)-piperazin (15)'in Reaksiyonu

Bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) bileşiği ile N-(4-fluorofenil)-piperazin (15)'in, oda sıcaklığında, diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-sikloheksiltiyo-1-[N-(4-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (16) elde edildi. Oluşan 16 bileşiği, bir N,S-disübstitüe bileşiktir.



16 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 2940 \text{ cm}^{-1}$ 'de çıkmıştır. Aromatik yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3047 \text{ cm}^{-1}$ 'de orta şiddette görüldü. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1286 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1534 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak beklenen pikleri verdiği gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait zayıf gerilme bandı $\nu = 1615 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlendi (Şekil 3.16).

16 Bileşiğinin UV spektrumu; $\lambda (\text{CHCl}_3) = 250, 295$ ve 397 nm 'de, $\lambda (\text{dioksan}) = 247, 296$ ve 389 nm 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.24 ve 3.25).

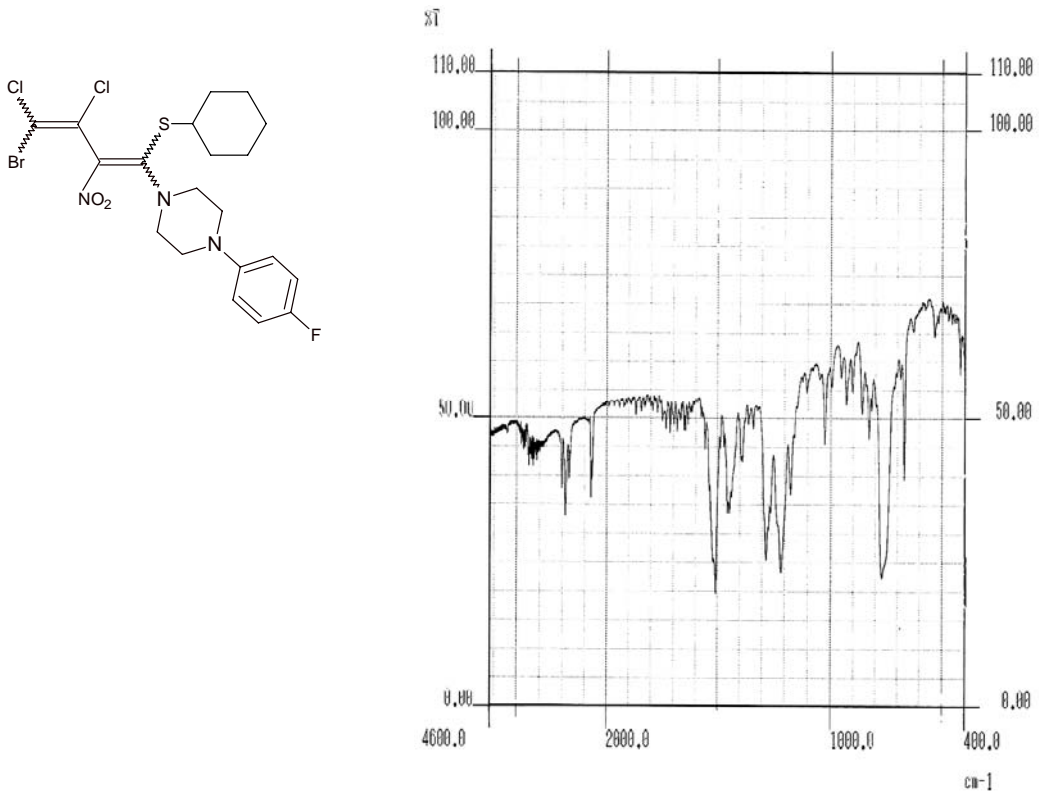
16 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; sikloheksil halkasındaki CH_2 -hidrojenleri $\delta = 1.16\text{-}1.95 \text{ ppm}$ arasında, S atomuna komşu olan CH- grubu hidrojeni multipler olarak $\delta = 3.35\text{-}3.41 \text{ ppm}$ 'de gözlenirken; aromatik halkadaki hidrojenler multipler olarak $\delta = 6.81\text{-}6.97 \text{ ppm}$ 'de; piperazin halkasındaki CH_2 - hidrojenleri $\delta =$

3.17 ppm'de singlet ve $\delta = 3.51-4.12$ ppm'de multipler olarak görülmektedir(Şekil 3.17).

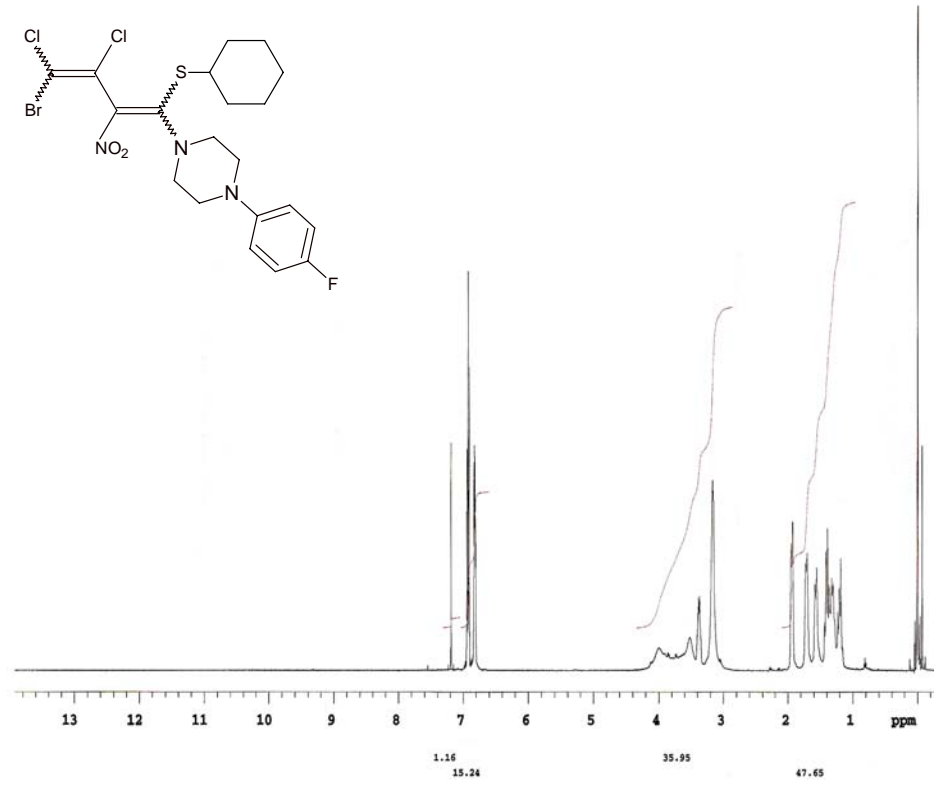
16 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; sikloheksil halkasındaki 5 adet CH_2 -karbonu $\delta = 24.18-24.97$ ppm'de, S atomuna komşu CH- karbonu ise $\delta = 48.11$ ppm'de görülmektedir. Piperazin halkasındaki CH_2 - karbonları $\delta = 49.52$ ve 52.18 ppm'de; aromatik halkadaki karbonlar ve butadien yapısındaki karbonlar $\delta = 100-160$ ppm arasında yer almaktadır(Şekil 3.18).

Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{BrCl}_2\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 539.298$ g/mol) olan **16** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z: 539.99$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.19 ve Şekil 3.20).**16** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklenildiği gibidir. Bulunan: C: % 44.82, H: % 5.04, N: % 7.34, S: % 5.75; Hesaplanan: C: % 44.54, H: % 4.29, N: % 7.79, S: % 5.94.

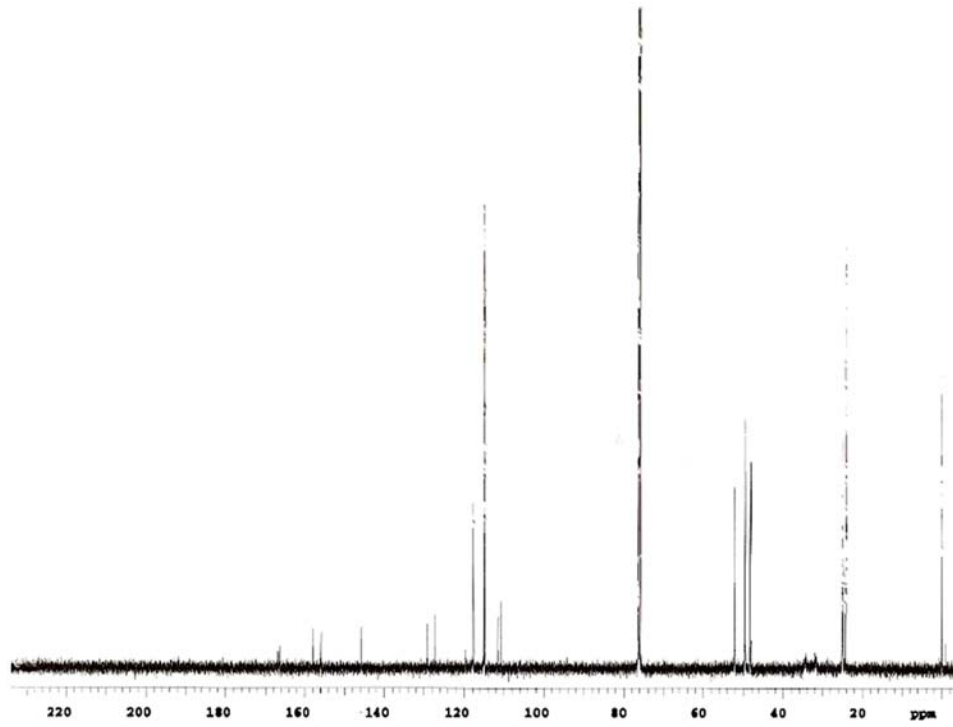
Spektroskopik veriler (**16**) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



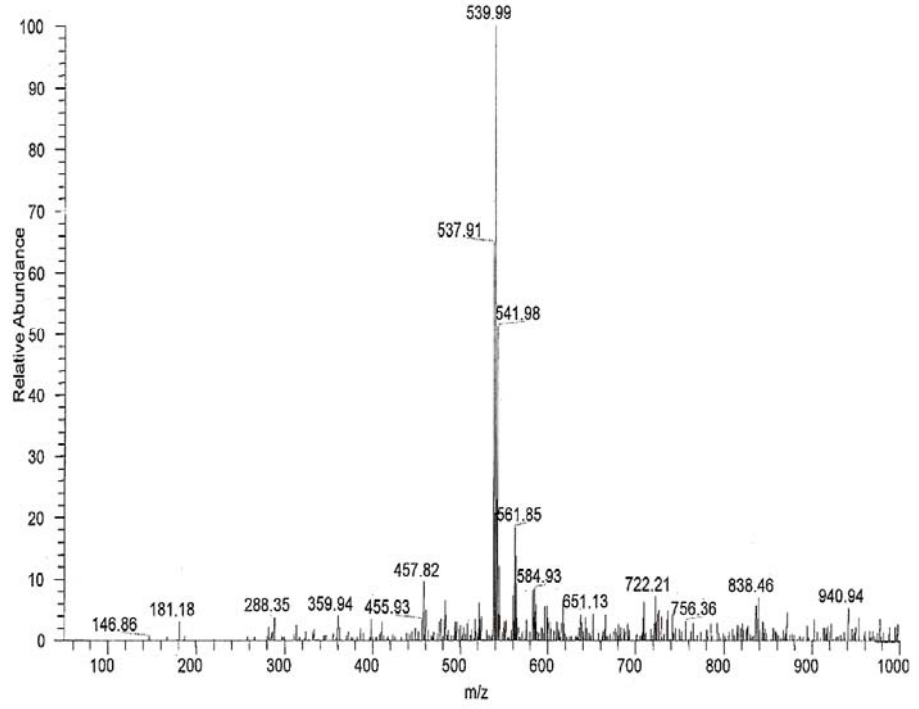
Şekil 3.16: **16** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)



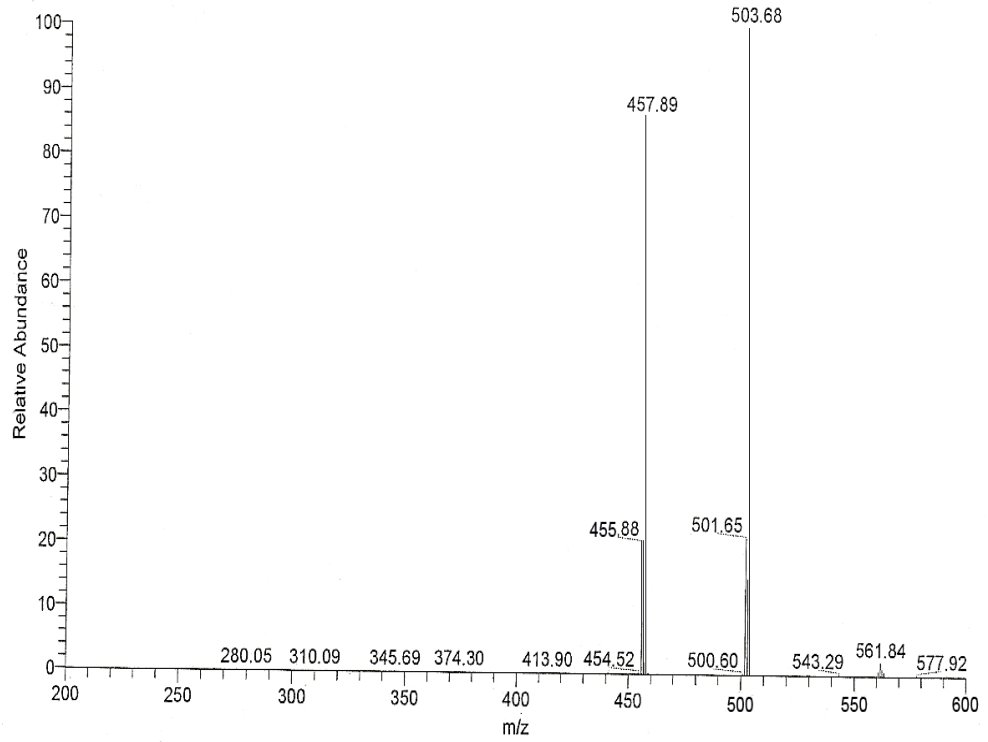
Şekil 3.17: 16 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.18: 16 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



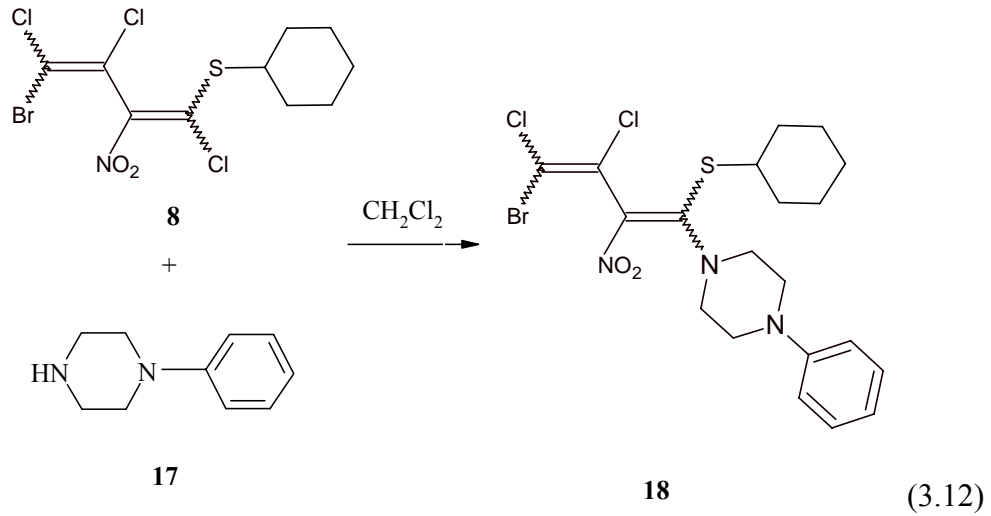
Şekil 3.19: 16 Bileşiğinin MS spektrumu



Şekil 3.20: 16 Bileşiğinin MS2 spektrumu

3.3.4. 4-Bromo-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) ile N-fenilpiperazin (17)'in Reaksiyonu

Bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) bileşiği ile N-fenilpiperazin (17)'in, oda sıcaklığında diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-sikloheksiltiyo-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (18) elde edildi. Oluşan 18 bileşiği, bir N,S-disübstitüye bileşiktir.



18 Bileşiğinin IR (Film) spektrumunda; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 2935$ ve 2876 cm^{-1} 'de çıkmıştır ve aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3020 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1300 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak beklenen pikleri verdiği gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait zayıf gerilme bandı $\nu = 1606 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Şekil 3.21).

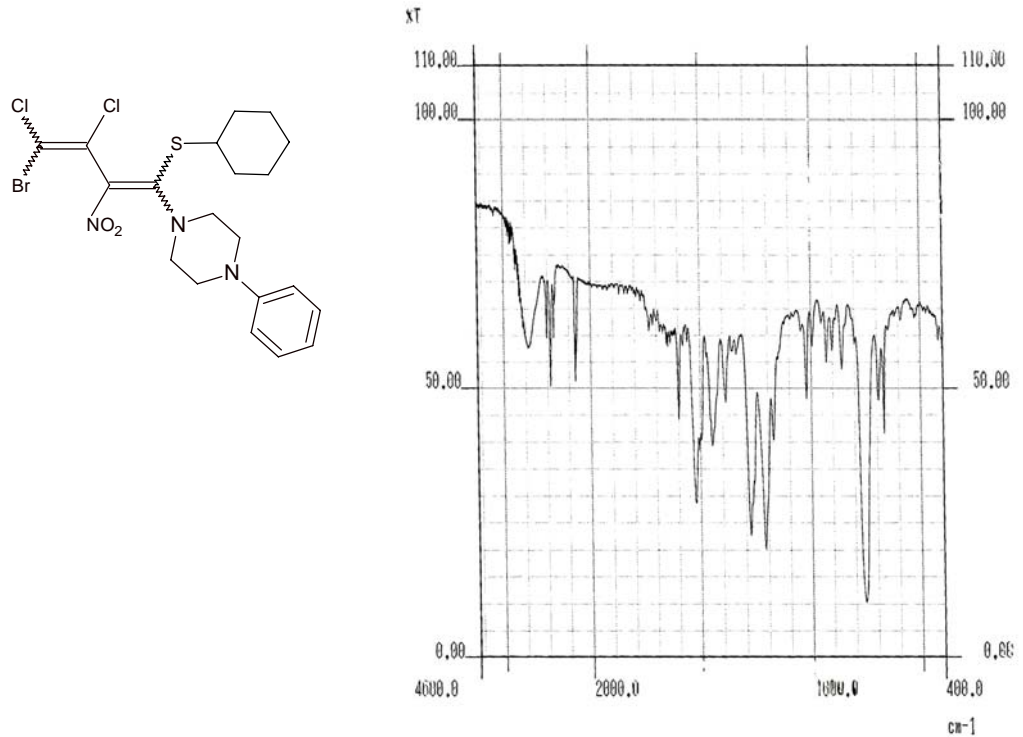
18 Bileşiğinin UV spektrumu; $\lambda (\text{CHCl}_3) = 255 \text{ nm}$ ve 396 nm 'de, $\lambda (\text{dioksan}) = 249, 296$ ve 390 nm 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.24 ve 3.25).

18 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; sikloheksil halkasındaki CH_2 -hidrojenleri $\delta = 0.79\text{-}2.30 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak, S atomuna komşu olan CH - grubu hidrojeni $\delta = 3.36\text{-}4.16 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak; piperazin halkasındaki CH_2 - gruplarına ait multipler ise $\delta = 2.9\text{-}4.2 \text{ ppm}$ arasında yer almaktadır. Aromatik halkadaki hidrojenler $\delta = 6.85\text{-}7.25 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak görülmektedir (Şekil 3.22).

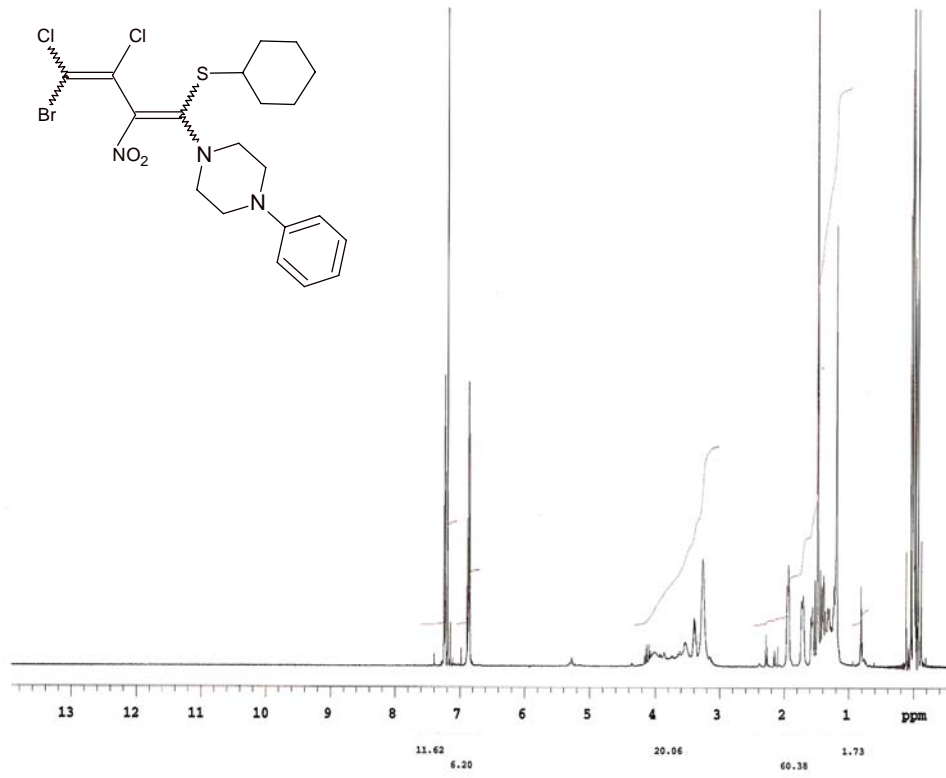
18 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; sikloheksil halkasındaki CH_2 -karbonları $\delta = 21.67\text{-}33.16$ ppm arasında, S atomuna komşu CH- karbonu ise $\delta = 48.13$ ppm'de görülmektedir. Piperazin halkasındaki CH_2 - karbonları $\delta = 48.50$ ve 52.16 ppm'de; Aromatik halkadaki karbonlar ve butadien yapısındaki karbonlar $\delta = 110.69\text{-}149.00$ ppm'de yer almaktadır (Şekil 3.23).

Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 521.307$ g/mol) olan **18** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklenildiği gibidir. Bulunan: C: % 45.25, H: % 5.37, N: % 7.34, S: % 5.60; Hesaplanan: C: % 46.08, H: % 4.64, N: % 8.06, S: % 6.15.

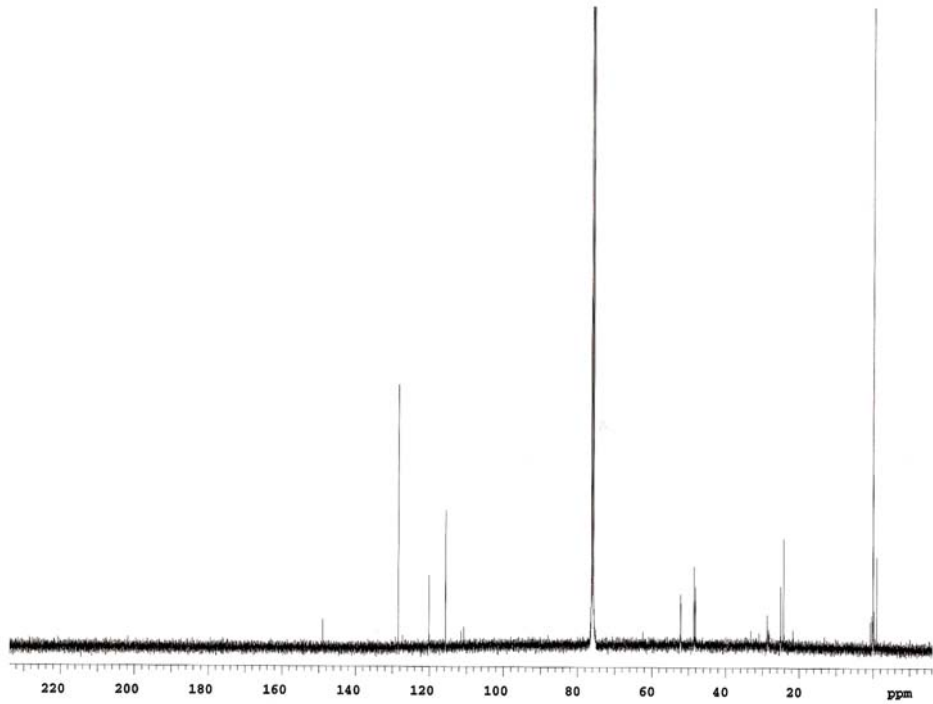
Spektroskopik veriler (**18**) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



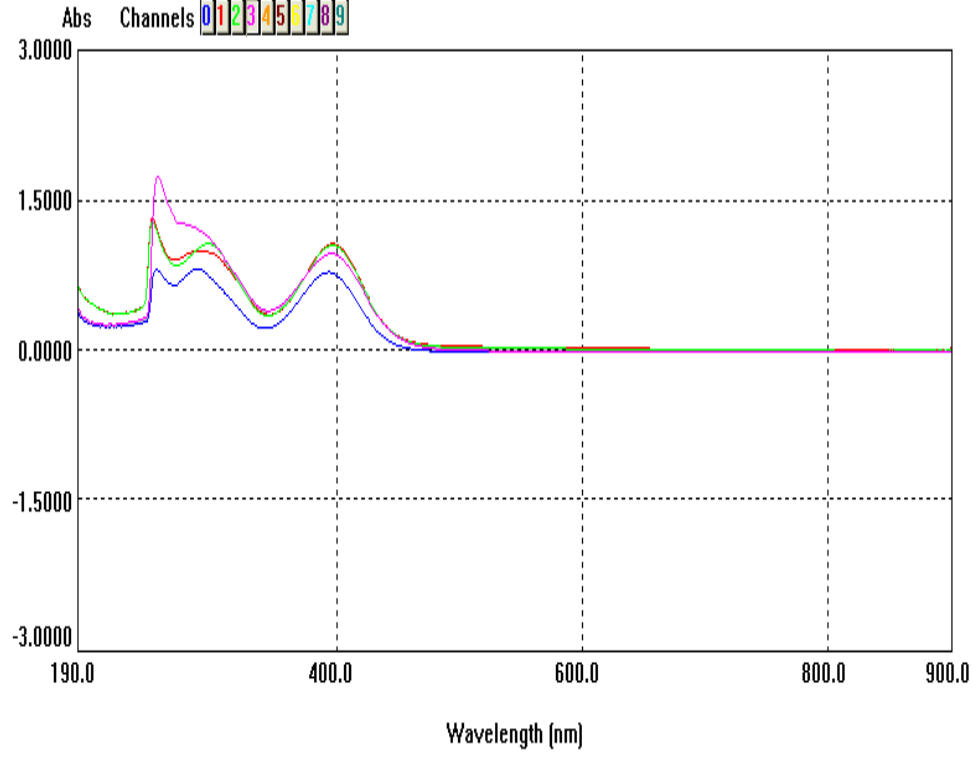
Şekil 3.21: **18** Bileşiğinin IR spektrumu (Film)



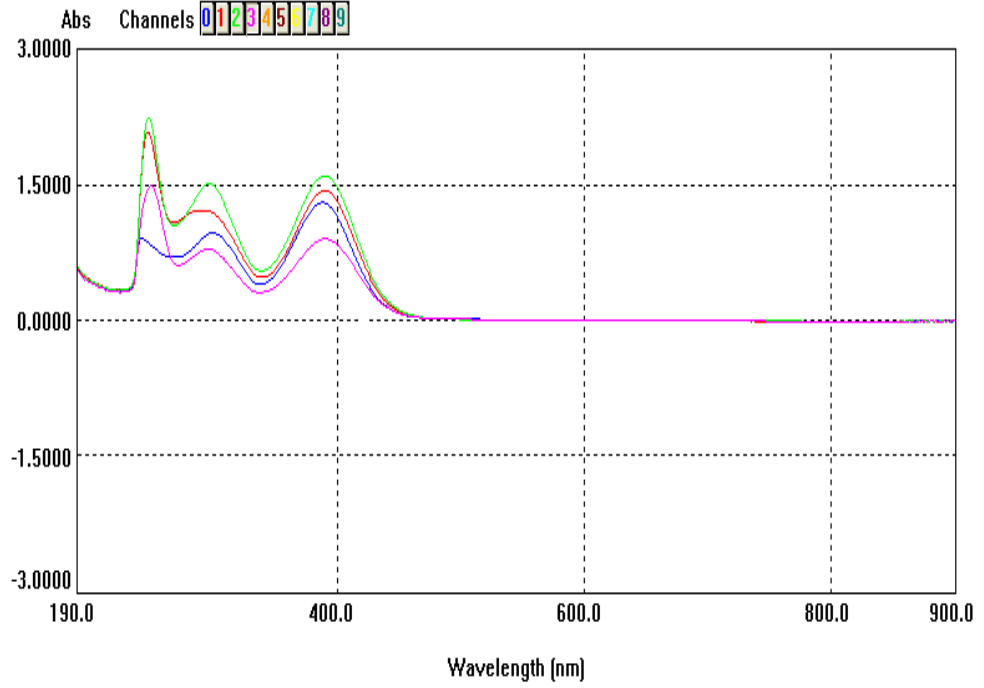
Şekil 3.22: **18** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.23: **18** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



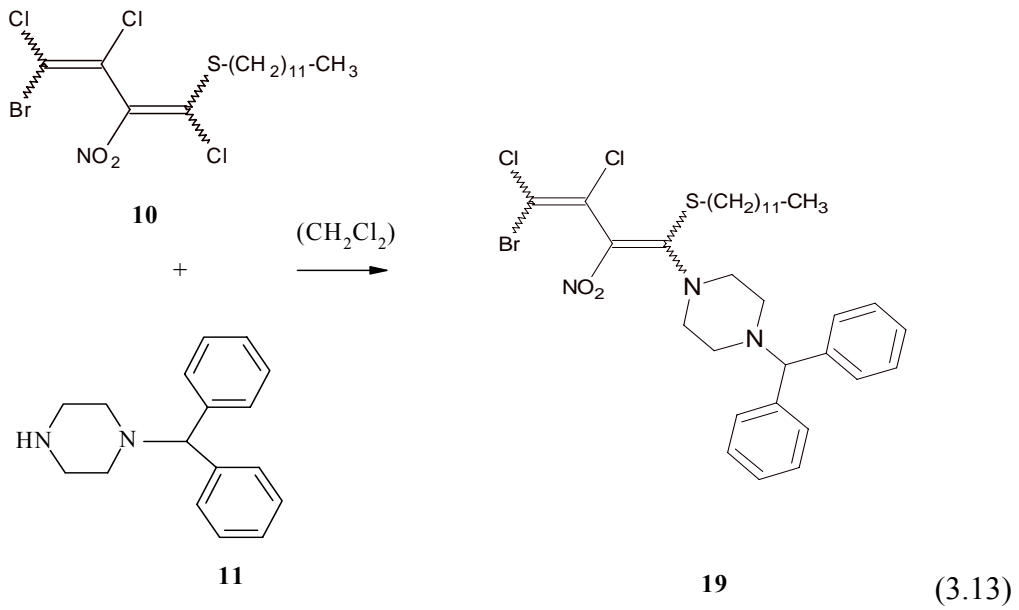
Şekil 3.24: 12,14, 16 ve 18 bileşiklerinin UV spektrumları (CHCl_3)



Şekil 3.25: 12,14, 16 ve 18 bileşiklerinin UV spektrumları (dioksan)

3.3.5. 4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) ile N-(difenilmetil)-piperazin (11)'in Reaksiyonu

Bilinen, 4-bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) bileşiği ile N-(difenilmetil)-piperazin (11)'in, oda sıcaklığında, diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (19) elde edildi. Oluşan 19 bileşiği, bir N,S-disübstitüye bileşiktir.



19 Bileşiğinin IR (Film) spektrumunda; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 2900$ ve 2850 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Aromatik yapıda bulunan C-H bağlarına ait şiddetli gerilme bandı $\nu = 3040 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1282 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1534 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak beklenen pikleri verdiği gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan C=C bağına ait zayıf gerilme bandı $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Şekil 3.26).

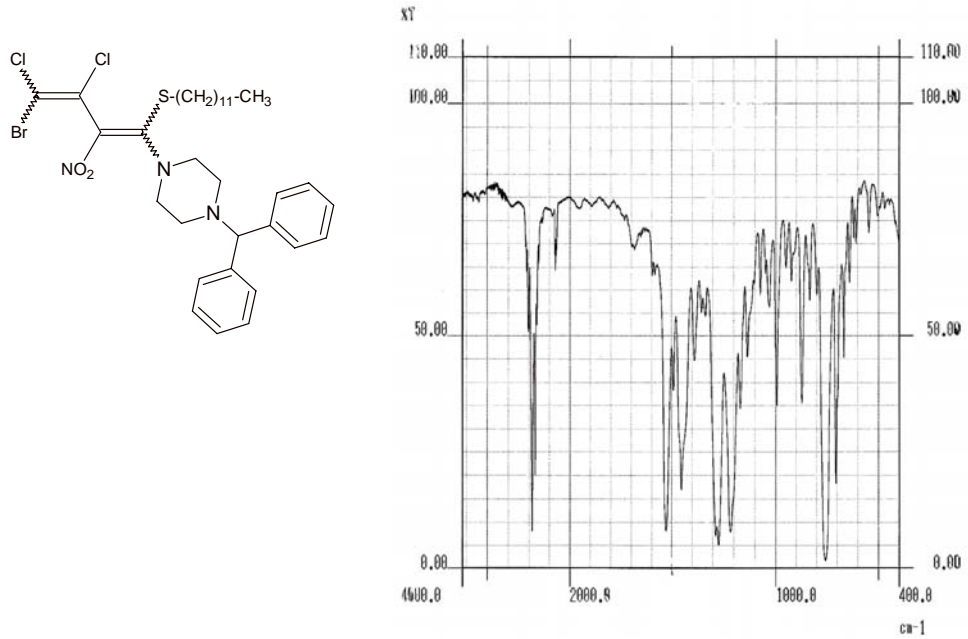
19 Bileşiğinin UV spektrumu; $\lambda (\text{CHCl}_3) = 297$ ve 395 nm 'de, $\lambda (\text{dioksan}) = 243, 297$ ve 384 nm 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.56 ve Şekil 3.57).

19 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki CH_3 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 0.80$ - 0.83 ppm 'de triplet olarak, alkil zincirinde bulunan S atomuna komşu olan CH_2 - hidrojenleri $\delta = 2.85 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak; alkil zincirindeki

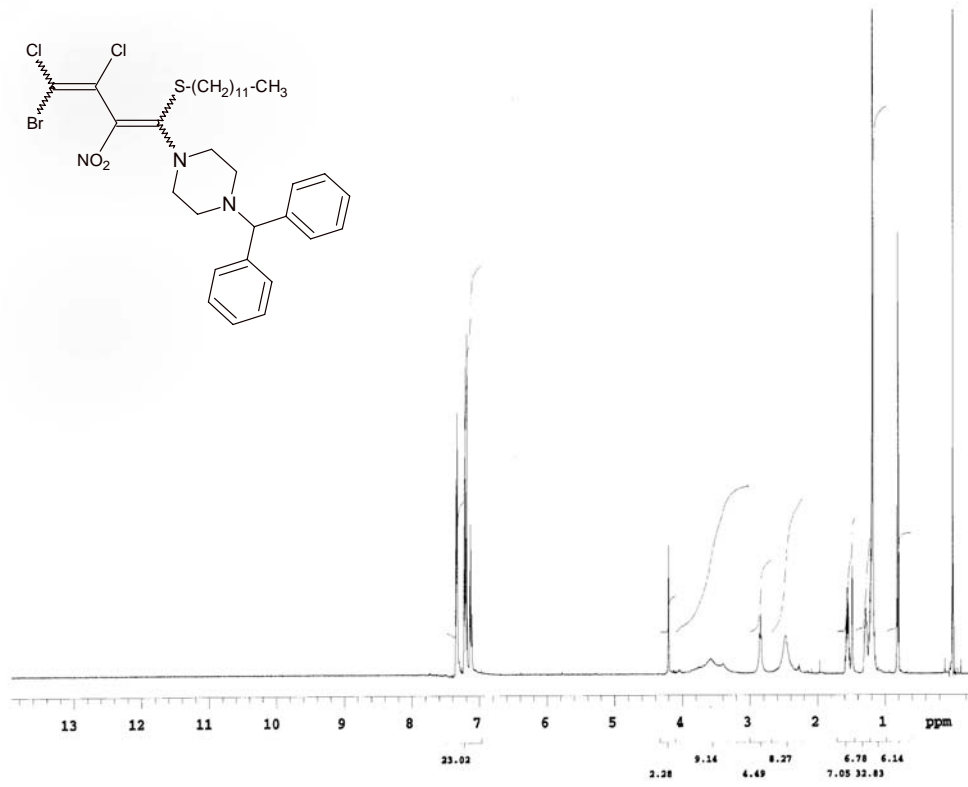
diğer CH₂- hidrojenleri multiyet olarak $\delta = 1.15-1.59$ ppm'de; aromatik halkadaki hidrojenler $\delta = 7.12-7.35$ ppm'de multiyet; aromatik halkalara komşu olan CH- grubu hidrojeni $\delta = 4.21$ ppm'de singlet olarak gözlenirken; piperazin halkasındaki CH₂- hidrojenleri $\delta = 2.48$ ppm'de singlet ve $\delta = 3.58$ ppm'de broad singlet olarak görülmektedir (Şekil 3.27).

19 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki CH₃- karbonu $\delta = 13.08$ ppm'de, alkil zincirindeki 11 adet CH₂- karbonu ise $\delta = 21.67-34.45$ arasında görülmektedir. Butadien yapısındaki 4 adet karbon ise $\delta = 110.16, 118.98, 129.35$ ve 167.41 ppm'de yer almaktadır. Piperazin halkasındaki CH₂- karbonları $\delta = 50.66$ ve 52.51 ppm'de; aromatik halkalara komşu olan CH- karbonu $\delta = 74.70$ ppm'de; aromatik halkadaki karbonlar ise $\delta = 125.55-140.59$ ppm arasında gözlenmektedir (Şekil 3.28).

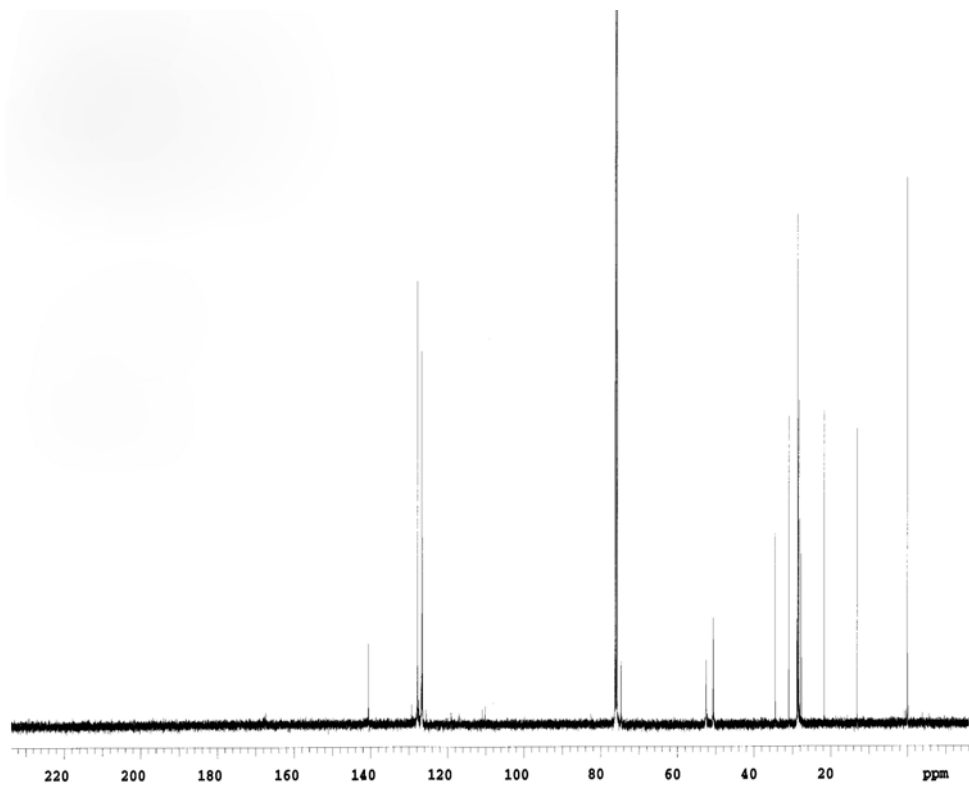
Kapalı formülü C₃₃H₄₄BrCl₂N₃O₂S (M_A = 697.612 g/mol) olan **19** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki *m/z*: 697.87'de gözlenmektedir (Şekil 3.29 ve Şekil 3.30). **19** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklenildiği gibidir. Bulunan: C: % 54.68, H: % 7.39, N: % 6,19, S: % 5,04; Hesaplanan: C: % 56.82, H: % 6.36, N: % 6.02, S: % 4.60. Spektroskopik veriler (**19**) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



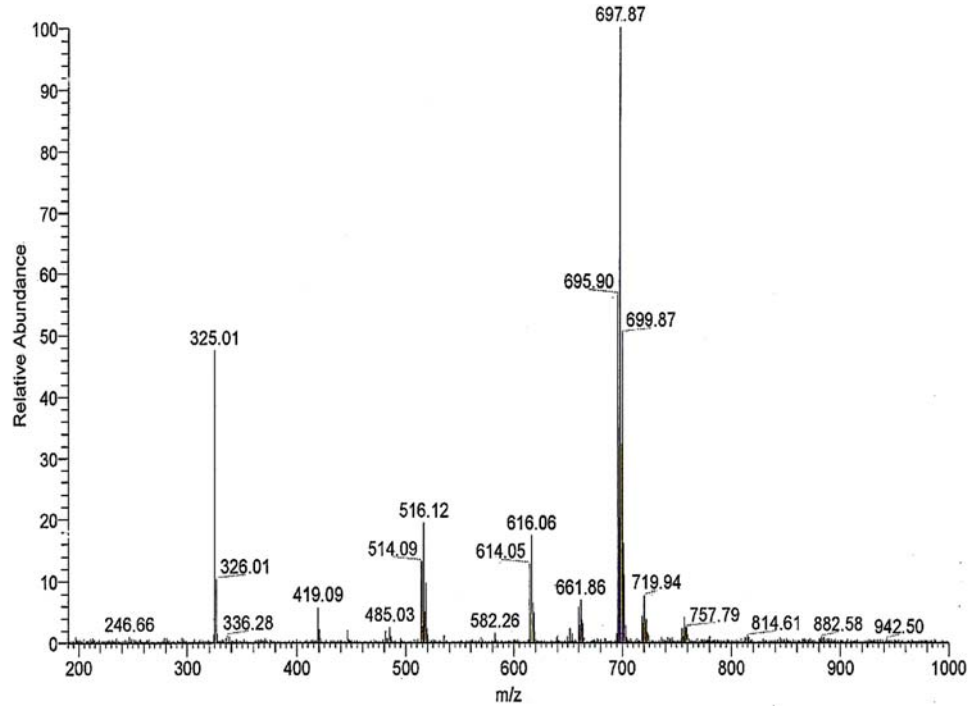
Şekil 3.26: **19** Bileşiğinin IR spektrumu (Film)



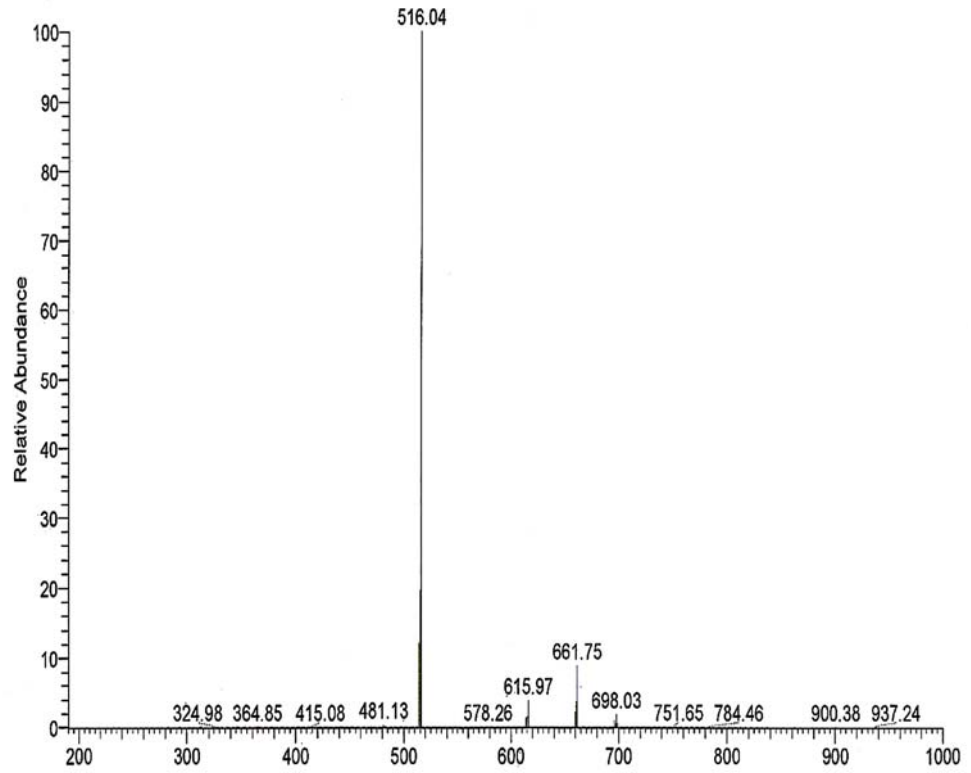
Şekil 3.27: 19 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.28: 19 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl₃)



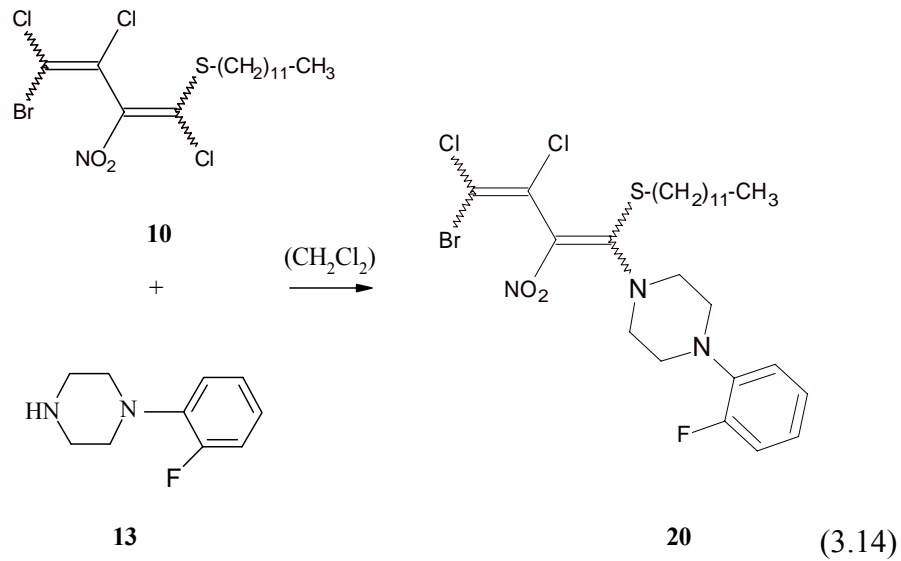
Şekil 3.29: **19** Bileşiğinin MS spektrumu



Şekil 3.30: **19** Bileşiğinin MS2 spektrumu

3.3.6. 4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien(10) ile N-(2-fluorofenil)-piperazin (13)'in Reaksiyonu

Bilinen, 4-bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) bileşiği ile N-(2-fluorofenil)-piperazin (13)'in, oda sıcaklığında, diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(2-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien(20) elde edildi. Oluşan 20 bileşiği, bir N,S-disübstitüye bileşiktir.



20 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 2900$ ve 2850 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Aromatik yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3040 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli görüldü. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1282 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1529 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak beklenen pikleri verdiği gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait zayıf gerilme bandı $\nu = 1615 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Şekil 3.31).

20 Bileşiğinin UV spektrumu; $\lambda (\text{CHCl}_3) = 253, 284$ ve 394 nm 'de, $\lambda (\text{dioksan}) = 247, 286$ ve 387 nm 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.56 ve Şekil 3.57).

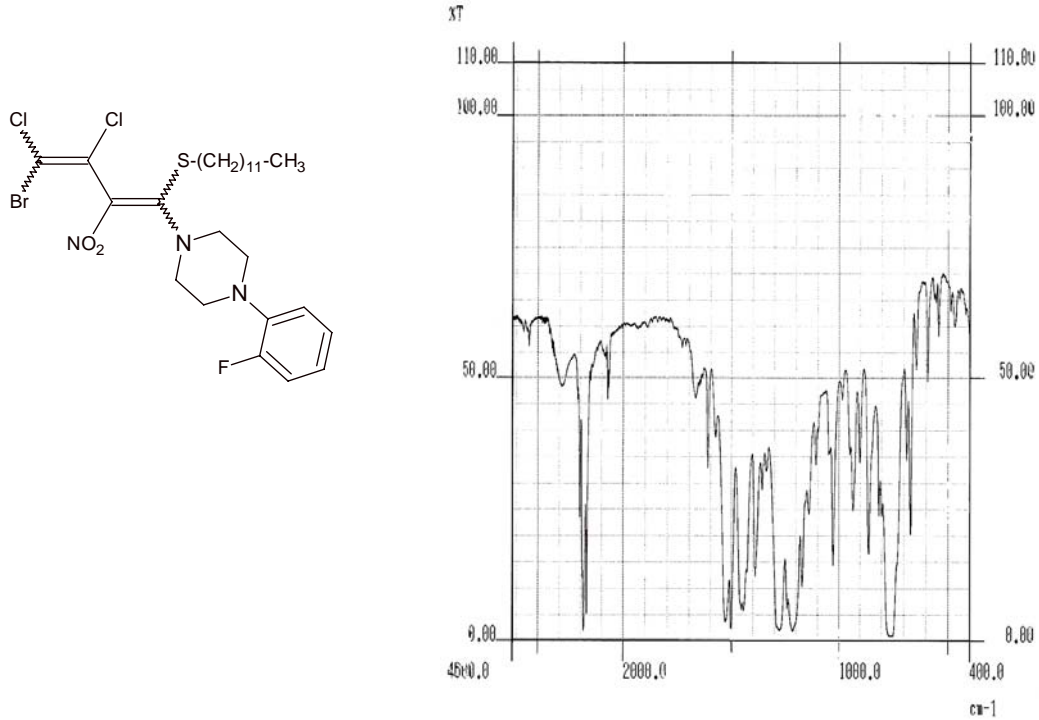
20 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki CH_3 - grubuna ait hidrojenler triplet olarak $\delta = 0.80-0.83 \text{ ppm}$ arasında, alkil zincirinde bulunan S atomuna komşu olan CH_2 - hidrojenleri $\delta = 2.92 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak; alkil zincirindeki diğer CH_2 - hidrojenleri multipler olarak $\delta = 1.19-1.65 \text{ ppm}$ arasında;

aromatik halkadaki hidrojenler $\delta = 6.86-7.20$ ppm'de multiyet olarak gözlenirken; piperazin halkasındaki CH_2 - hidrojenleri $\delta = 3.17$ ppm'de singlet ve $\delta = 3.75$ ppm'de broad singlet olarak görülmektedir (Şekil 3.32).

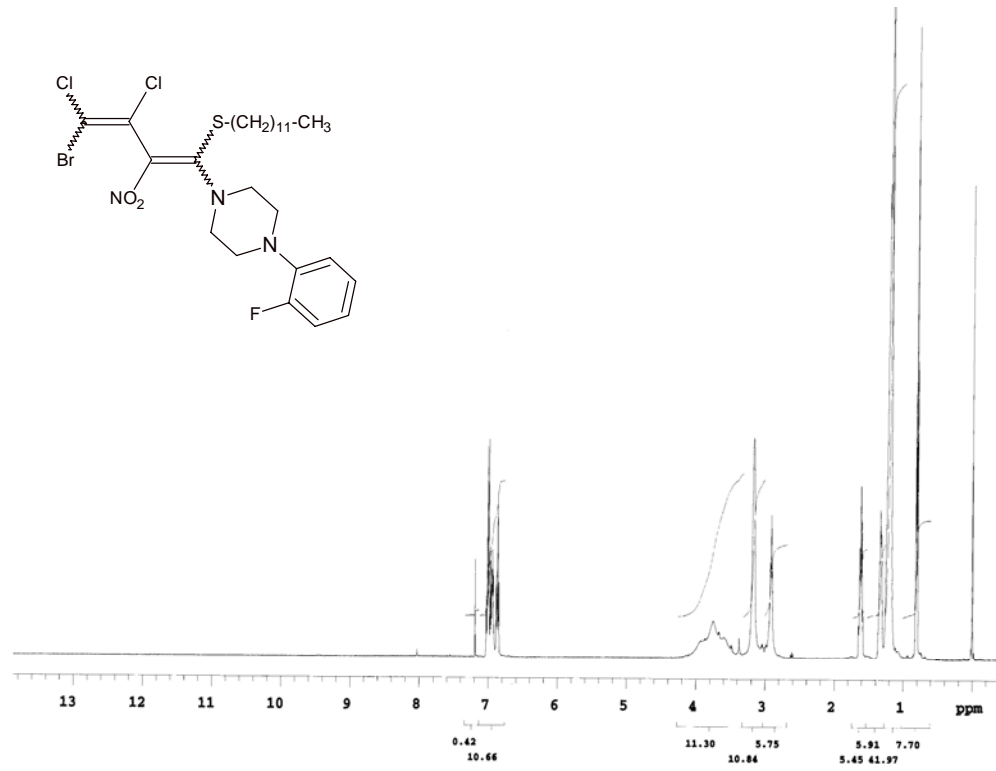
20 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki CH_3 - karbonu $\delta = 13.08$ ppm'de, alkil zincirindeki 11 adet CH_2 - karbonu ise $\delta = 21.66-34.55$ ppm arasında görülmektedir. Butadien yapısındaki 4 adet karbon ise $\delta = 110.40, 118.40, 129.30$ ve 168.25 ppm'de yer almaktadır. Piperazin halkasındaki CH_2 - karbonları $\delta = 49.37$ ve 52.38 ppm'de; aromatik halkadaki karbonlar ise $\delta = 115.39-155.77$ ppm'de; gözlenmektedir (Şekil 3.33).

Kapalı formülü $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{BrCl}_2\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 625.476$ g/mol) olan **20** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z: 625.99$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.34 ve Şekil 3.35). **20** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklenildiği gibidir. Bulunan: C: % 50.17, H: % 6.01, N: % 6.75, S: % 5.17; Hesaplanan: C: % 49.93, H: % 5.96, N: % 6.72, S: % 5.13

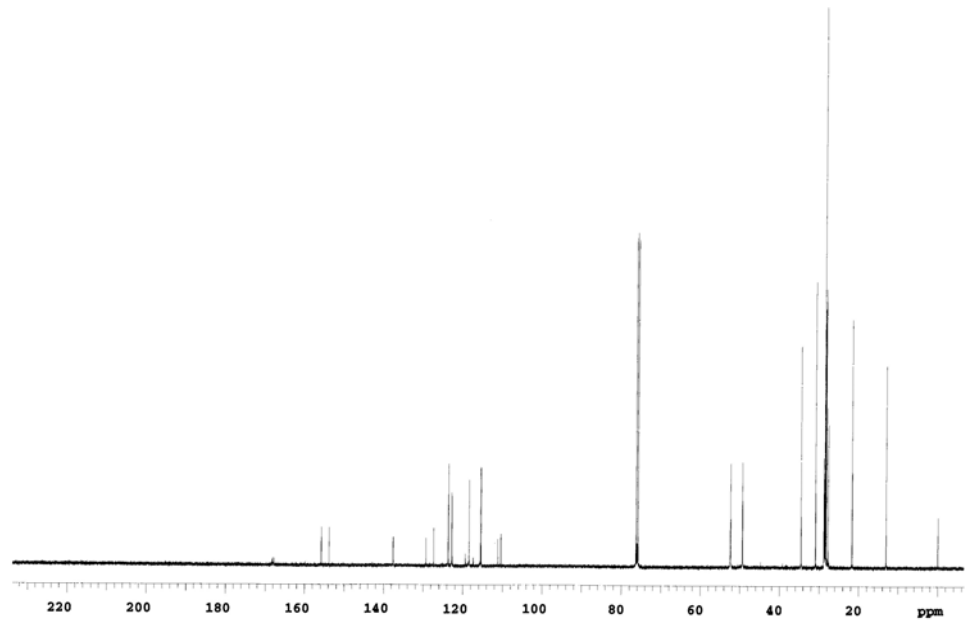
Spektroskopik veriler (**20**) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



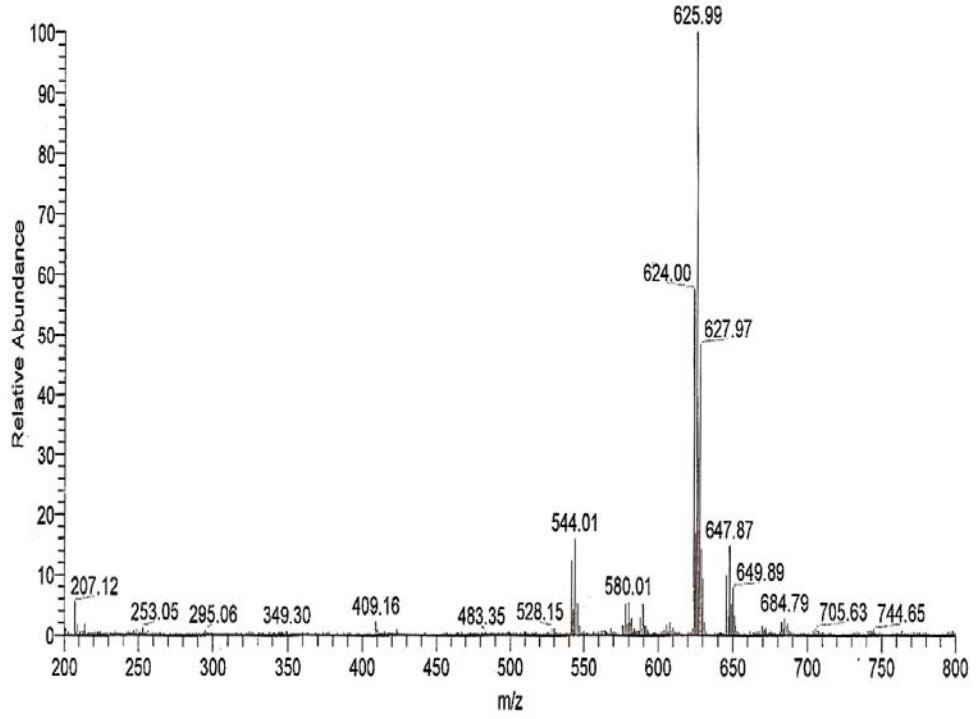
Şekil 3.31: **20** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr)



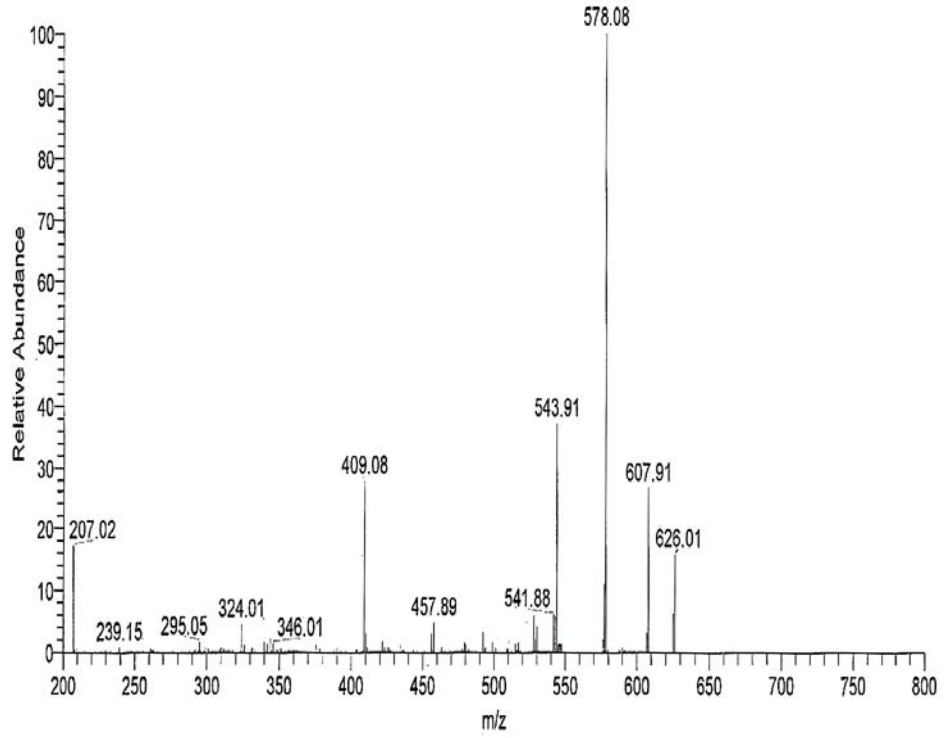
Şekil 3.32: **20** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



Şekil 3.33: **20** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3)



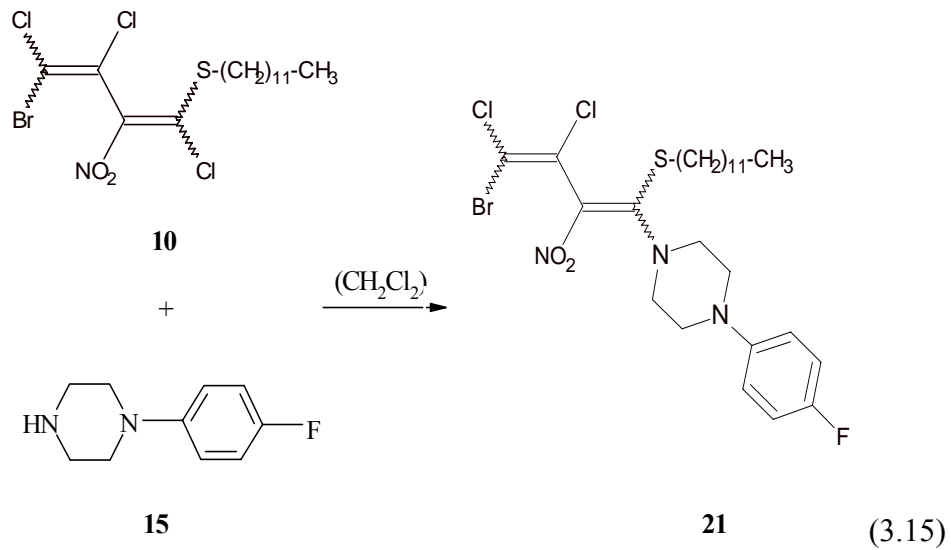
Şekil 3.34: **20** Bileşiğinin MS spektrumu



Şekil 3.35: **20** Bileşiğinin MS2 spektrumu

3.3.7. 4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien(10) ile N-(4-fluorofenil)-piperazin (15)'in Reaksiyonu

Bilinen, 4-bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) bileşiği ile N-(4-fluorofenil)-piperazin (15)'in, oda sıcaklığında, diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(4-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (21) elde edildi. Oluşan 21 bileşiği, bir N,S-disübstitüye bileşiktir.



21 Bileşiğinin IR (Film) spektrumunda; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 2925$ ve 2855 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Aromatik yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3040 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak görüldü. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1277 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1512 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak beklenen pikleri verdiği gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait zayıf gerilme bandı $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Şekil 3.36).

21 Bileşiğinin UV spektrumu; $\lambda (\text{CHCl}_3) = 252,293$ ve 394 nm 'de, $\lambda (\text{dioksan}) = 247, 294$ ve 387 nm 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.56 ve Şekil 3.57).

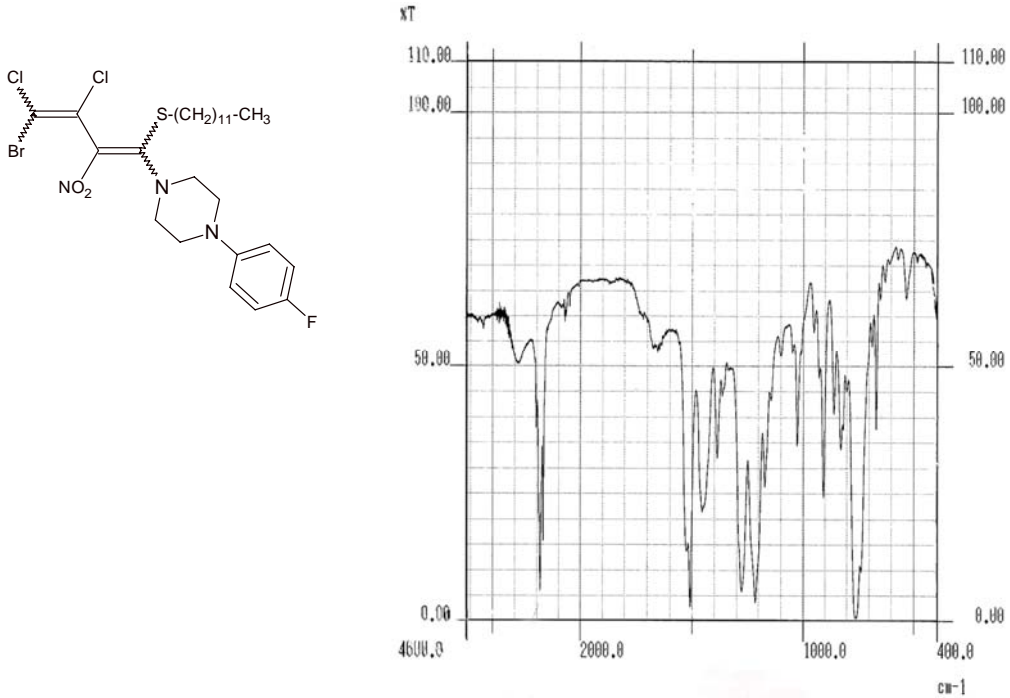
21 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki CH_3 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 0.80$ - 0.83 ppm arasında triplet olarak, alkil zincirinde bulunan S atomuna komşu olan CH_2 - hidrojenleri $\delta = 2.91 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak; alkil zincirindeki diğer CH_2 - hidrojenleri multipler olarak $\delta = 1.19$ - 1.65 ppm arasında; aromatik hidrojenler ise multipler olarak $\delta = 6.83$ - 6.95 ppm 'de gözlenirken; piperazin

halkasındaki CH₂- hidrojenleri $\delta = 3.19$ ppm'de singlet ve $\delta = 3.74$ ppm'de broad singlet olarak görülmektedir (Şekil 3.37).

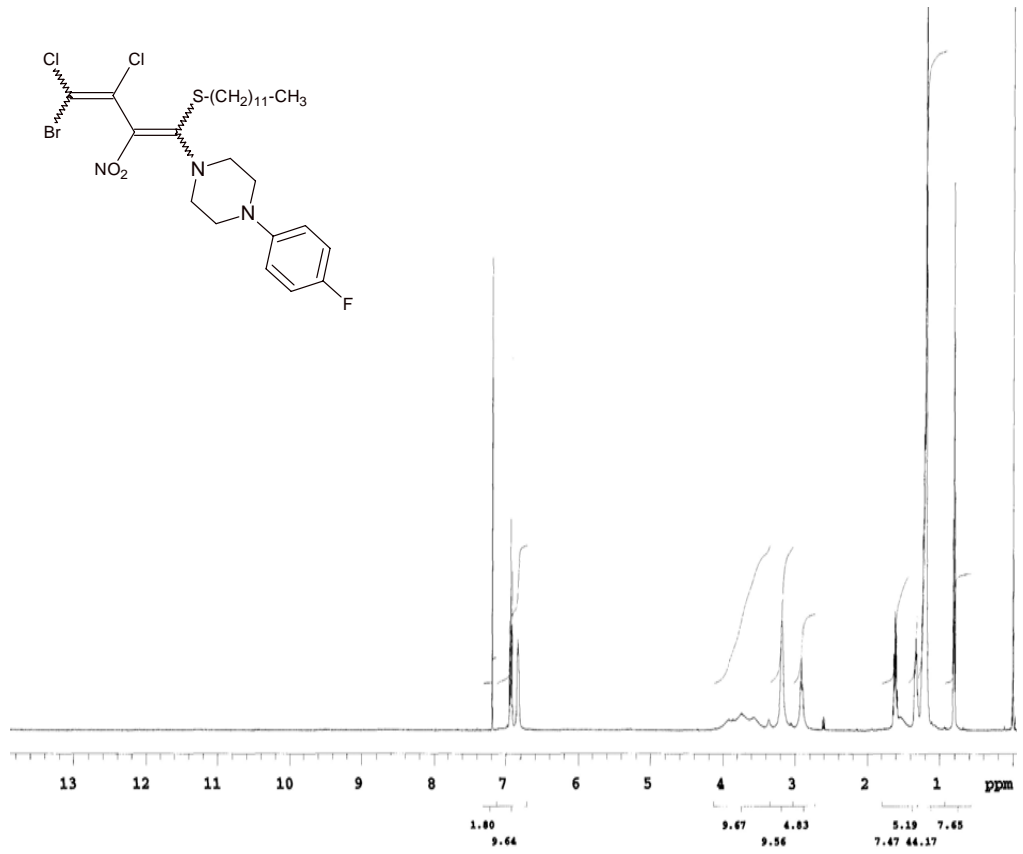
21 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki CH₃- karbonu $\delta = 13.08$ ppm'de, alkil zincirindeki 11 adet CH₂- karbonu ise $\delta = 21.67$ -34.57 arasında görülmektedir. Piperazin halkasındaki CH₂- karbonları $\delta = 49.54$ ve 52.02 ppm'de; aromatik halkadaki karbonlar ve butadien karbonları $\delta = 100$ -160 ppm arasında yer almaktadır(Şekil 3.38).

Kapalı formülü C₂₆H₃₇BrCl₂FN₃O₂S (M_A = 625.476 g/mol) olan **21** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki *m/z*: 626.02'de gözlenmektedir (Şekil 3.39 ve Şekil 3.40). **21** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklenildiği gibidir. Bulunan: C: % 51.73, H: % 7.18, N: % 7.36, S: % 6.78; Hesaplanan: C: % 49.93, H: % 5.96, N: % 6.72, S: % 5.13.

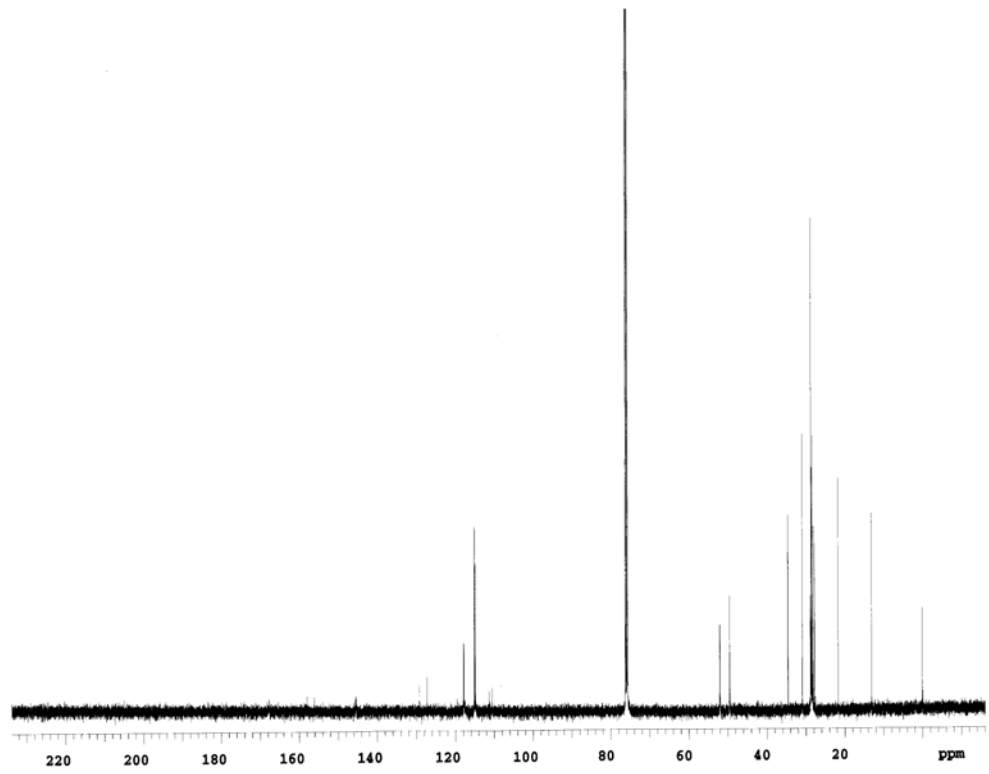
Spektroskopik veriler (**21**) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



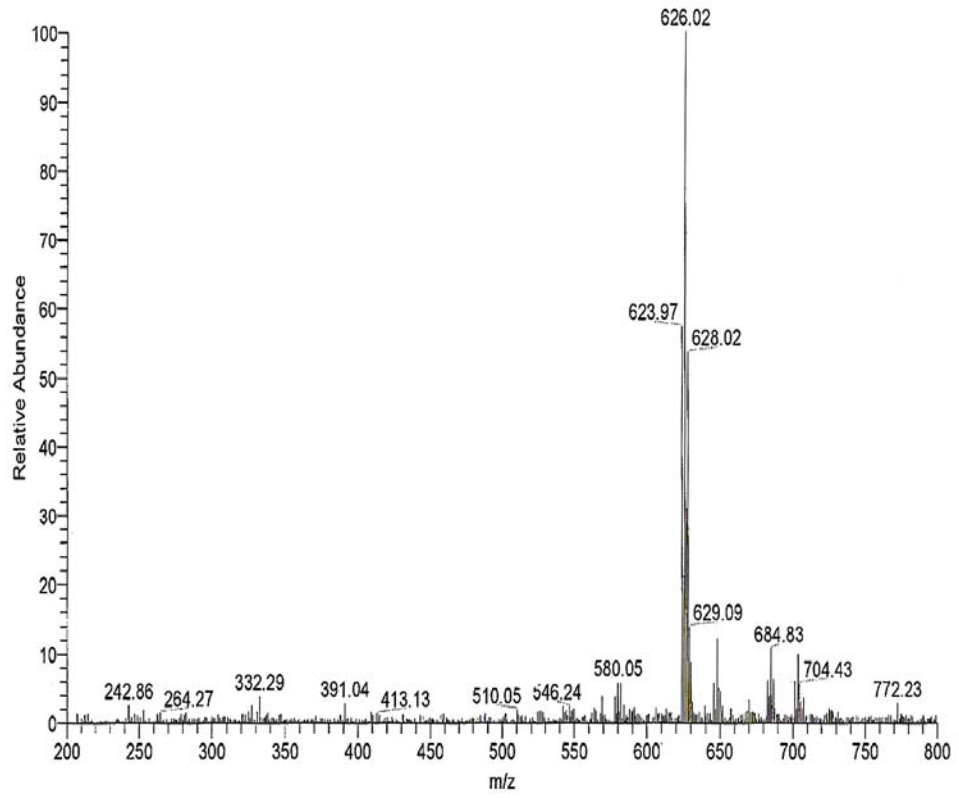
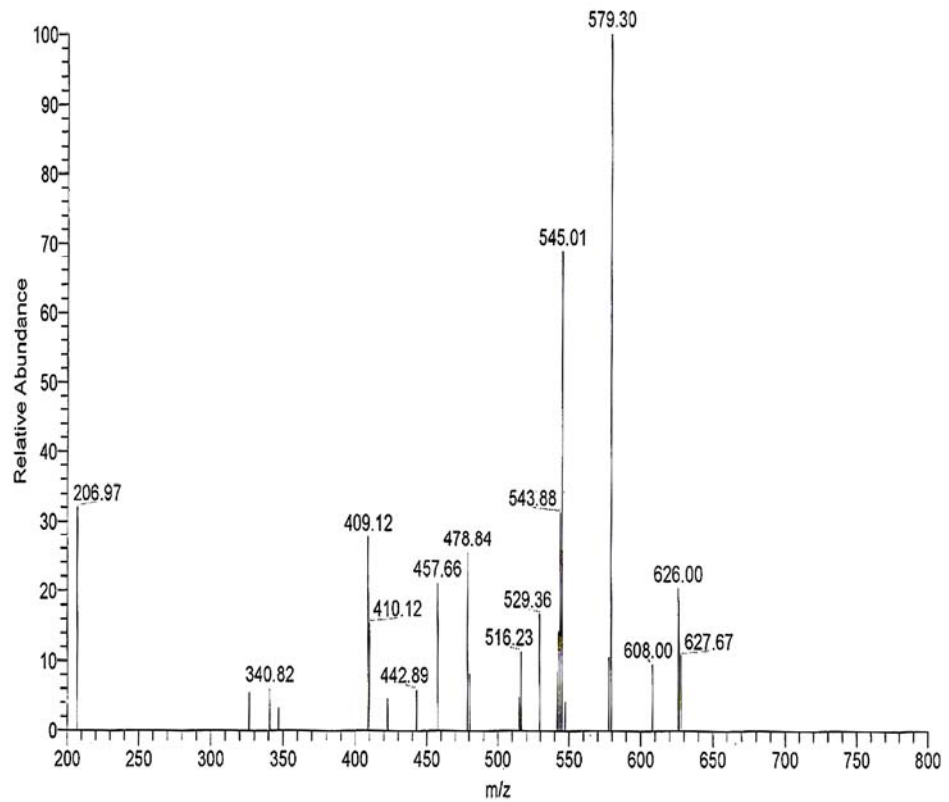
Şekil 3.36: **21** Bileşiğinin IR spektrumu (Film)



Şekil 3.37: 21 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃)

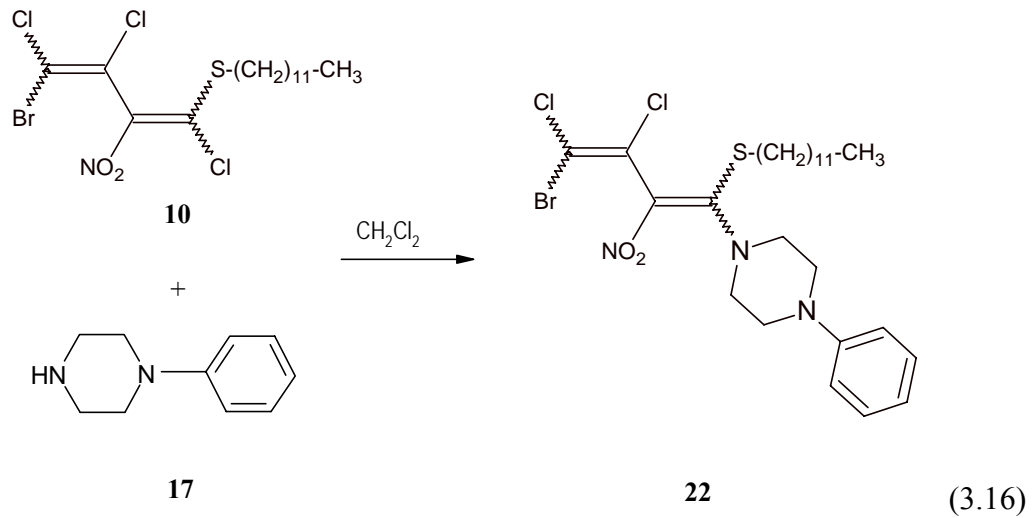


Şekil 3.38: 21 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl₃)

Şekil 3.39: **21** Bileşiğinin MS spektrumuŞekil 3.40: **21** Bileşiğinin MS2 spektrumu

3.3.8. 4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien(10) ile N-fenilpiperazin (17)'in Reaksiyonu

Bilinen, 4-bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) bileşiği ile N-fenilpiperazin (17)'in, oda sıcaklığında, diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (22) elde edildi. Oluşan 22 bileşiği, bir N,S-disübstitüye bileşiktir.



22 Bileşiğinin IR (Film) spektrumunda; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 2930$ ve 2850 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Aromatik yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3040 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak görüldü. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1286 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1534 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak beklenen pikleri verdiği gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait zayıf gerilme bandı $\nu = 1607 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi (Şekil 3.41).

22 Bileşiğinin UV spektrumu; $\lambda (\text{CHCl}_3) = 255, 291$ ve 393 nm 'de, $\lambda (\text{dioksan}) = 249, 290$ ve 387 nm 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.56 ve Şekil 3.57).

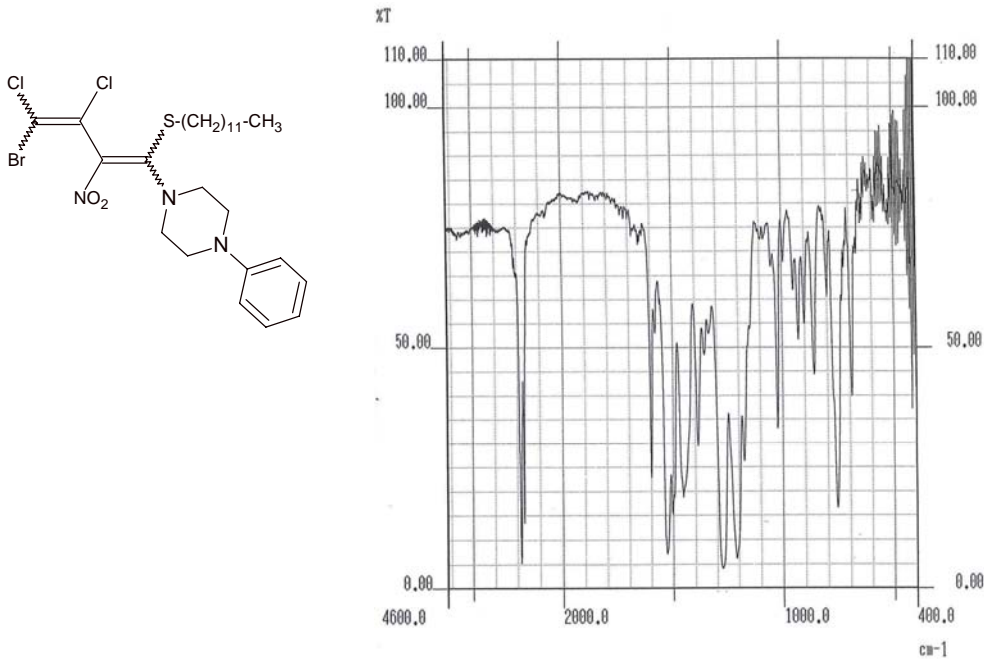
22 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki CH_3 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 0.81 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak, alkil zincirinde bulunan S atomuna komşu olan CH_2 - hidrojenleri $\delta = 2.91 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak; alkil zincirindeki diğer CH_2 - hidrojenleri multipler olarak $\delta = 1.19-1.65 \text{ ppm}$ arasında; aromatik hidrojenler ise multipler olarak $\delta = 6.85-7.25 \text{ ppm}$ 'de gözlenirken; piperazin

halkasındaki CH₂- hidrojenleri $\delta = 3.27$ ppm'de singlet ve $\delta = 3.57-3.75$ ppm'de multipler olarak görülmektedir (Şekil 3.42).

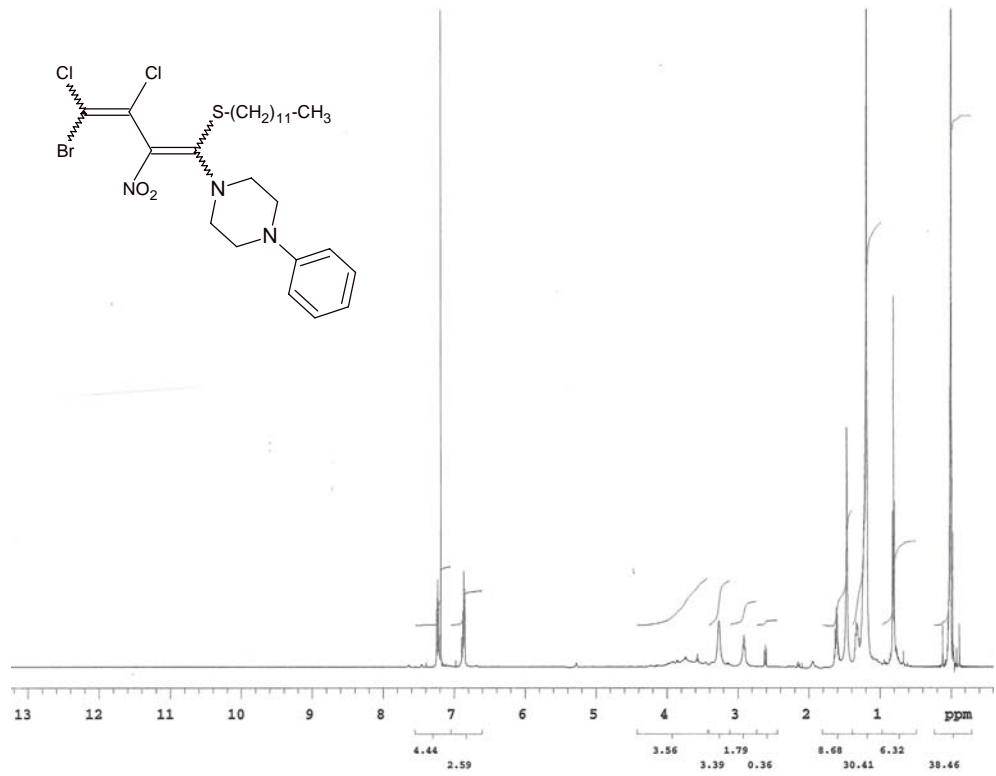
22 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki CH₃- karbonu $\delta = 13.07$ ppm'de, alkil zincirindeki 11 adet CH₂- karbonu ise $\delta = 21.67-34.58$ arasında görülmektedir. Piperazin halkasındaki CH₂- karbonları $\delta = 48.45$ ve 52.06 ppm'de; aromatik halkadaki karbonlar ve butadien karbonları $\delta = 110-150$ ppm arasında yer almaktadır (Şekil 3.43).

Kapalı formülü C₂₆H₃₈BrCl₂N₃O₂S (M_A = 607.486 g/mol) olan **22** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki *m/z*: 608.65de gözlenmektedir (Şekil 3.44 ve Şekil 3.45). **22** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklenildiği gibidir. Bulunan: C: % 58.53, H: % 8.87, N: % 4.66, S: % 5.33; Hesaplanan: C: % 51.41, H: % 6.31, N: % 6.92, S: % 5.28.

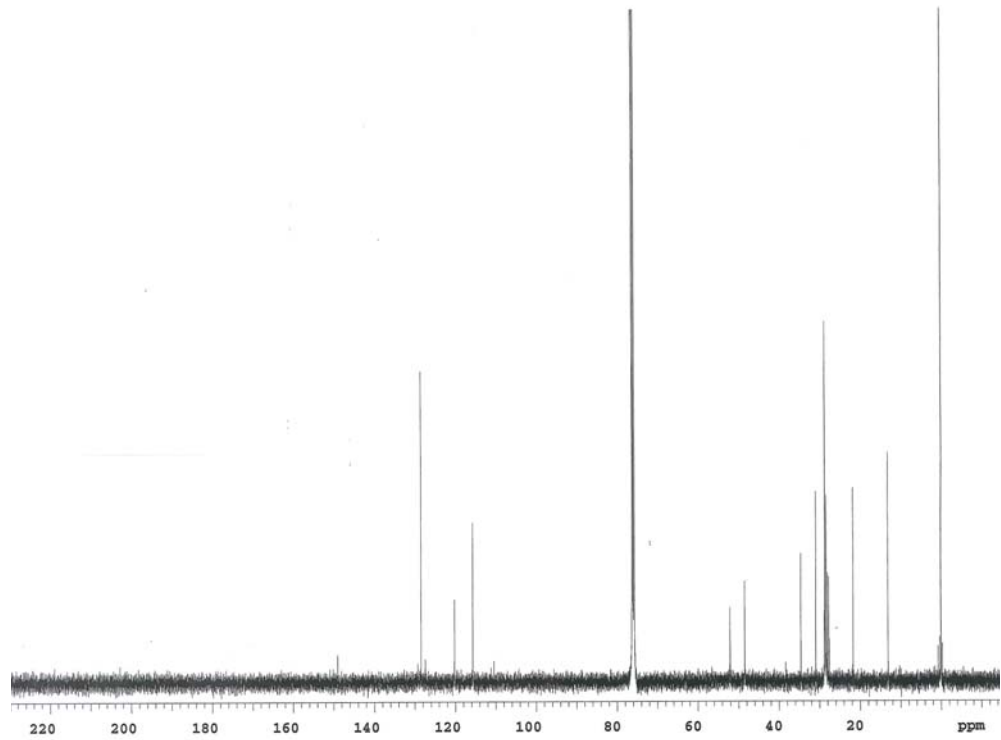
Spektroskopik veriler (**22**) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



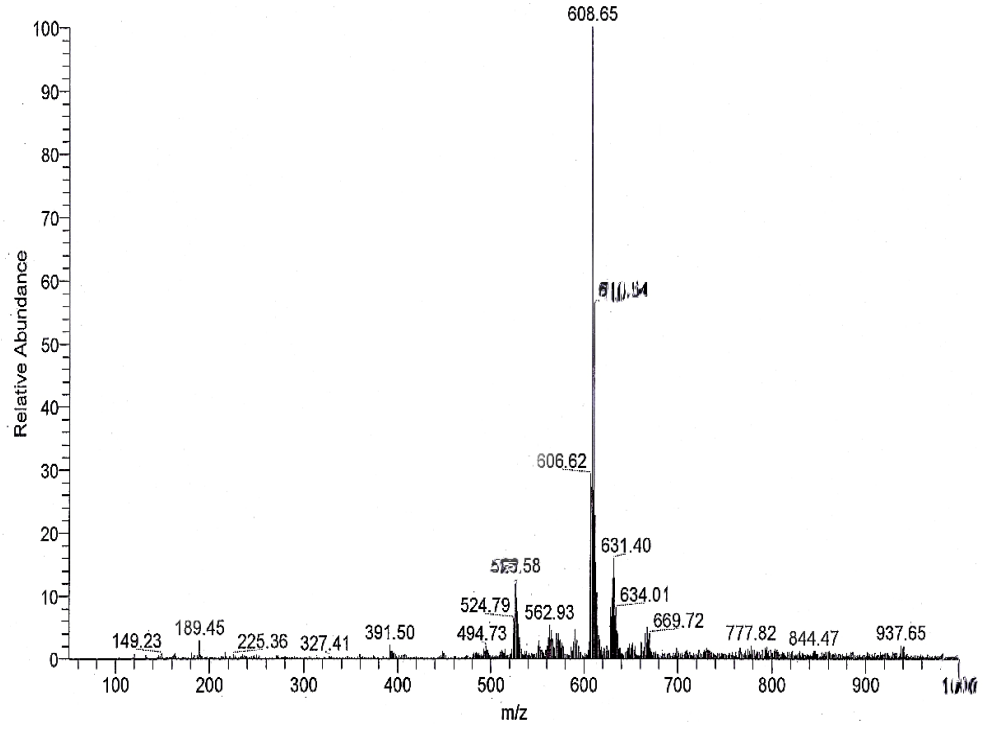
Şekil 3.41: **22** Bileşiğinin IR spektrumu (Film)



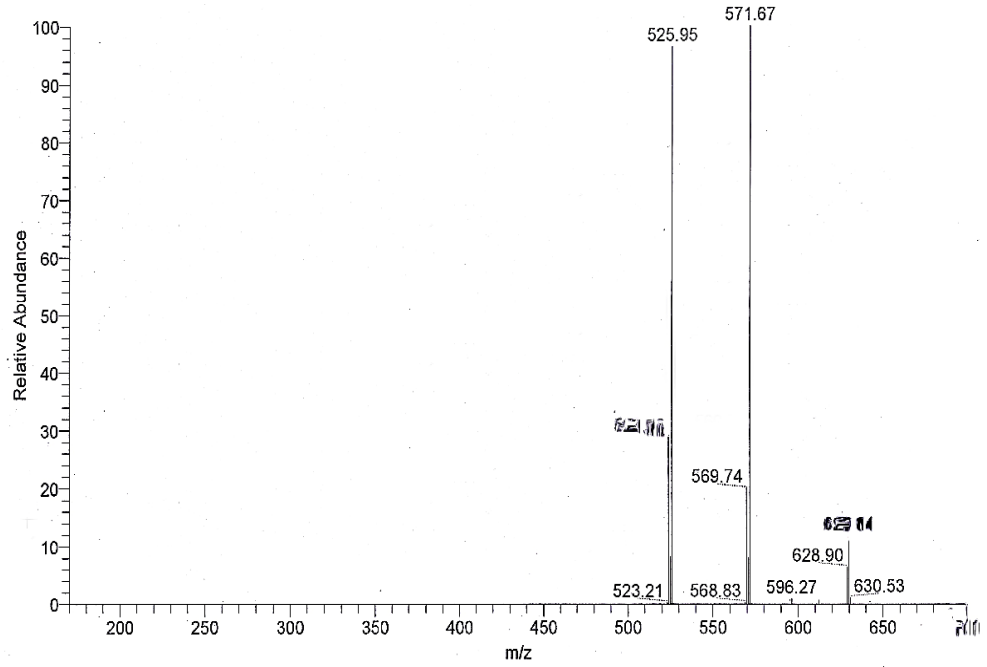
Şekil 3.42: **22** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.43: **22** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl₃)



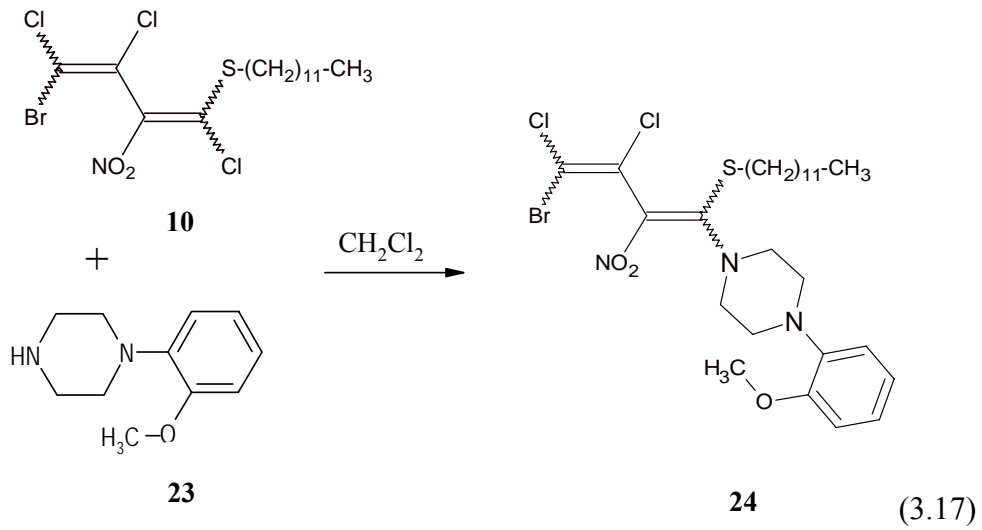
Şekil 3.44: 22 Bileşiğinin MS spektrumu



Şekil 3.45: 22 Bileşiğinin MS2 spektrumu

3.3.9. 4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien(10) ile N-(2-metoksifenil)-piperazin (23)'in Reaksiyonu

Bilinen, 4-bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) bileşiği ile N-(2-metoksifenil)-piperazin (23)'in, oda sıcaklığında, diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (24) elde edildi. Oluşan 24 bileşiği, bir N,S-disübstitüye bileşiktir.



24 Bileşiğinin IR (Film) spektrumunda; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$ 'de çıkmıştır. Aromatik yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3020 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf görüldü. $\nu = 2815 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band metoksi grubundaki simetrik C-H bandıdır. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1282 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1534 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak beklenen pikleri verdiği gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan $\text{C}=\text{C}$ bağına ait zayıf asimetrik gerilme bandı $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlendi (Şekil 3.46).

24 Bileşiğinin UV spektrumu; $\lambda (\text{CHCl}_3) = 255, 287$ ve 393 nm 'de, $\lambda (\text{dioksan}) = 249, 287$ ve 387 nm 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.56 ve Şekil 3.57).

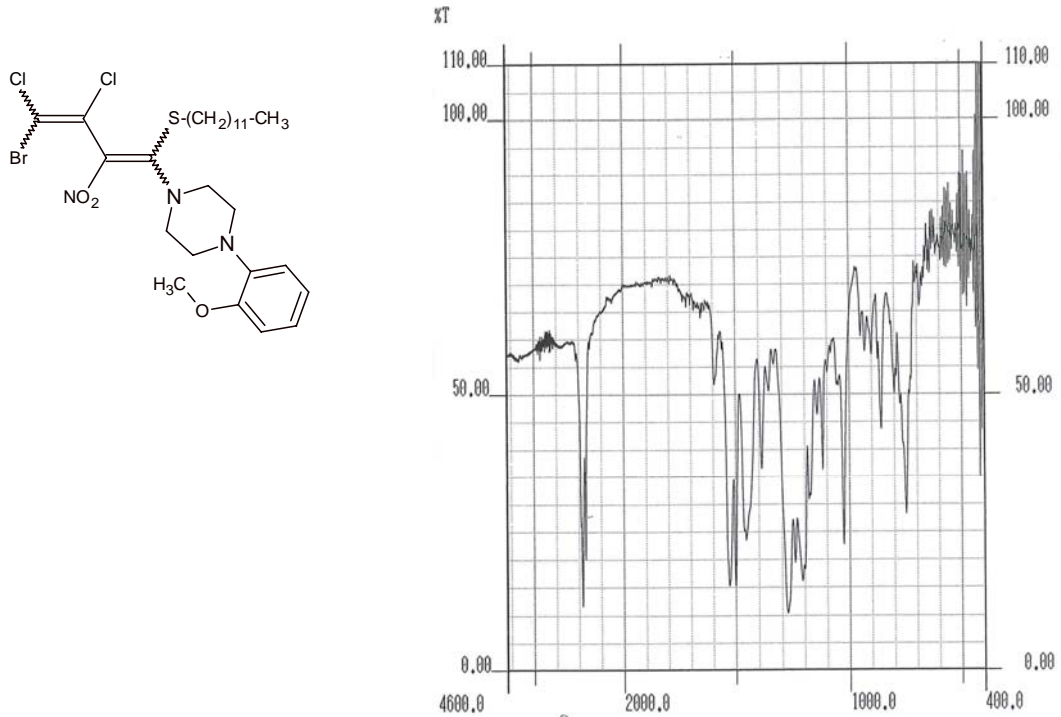
24 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki CH_3 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 0.80\text{-}0.82 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak, alkil zincirinde bulunan S atomuna komşu olan CH_2 - hidrojenleri $\delta = 2.92 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak; alkil zincirindeki diğer CH_2 - hidrojenleri multipler olarak $\delta = 1.19\text{-}1.65 \text{ ppm}$ arasında; metoksi grubunun

hidrojenleri $\delta = 3.79-3.81$ ppm'de multiyet gözlenmiştir. Aromatik hidrojenler ise multiyet olarak $\delta = 6.83-7.19$ ppm'de gözlenirken; piperazin halkasındaki CH_2 -hidrojenleri $\delta = 3.15$ ppm'de singlet ve $\delta = 3.73-3.77$ ppm'de multiyet olarak görülmektedir (Şekil 3.47).

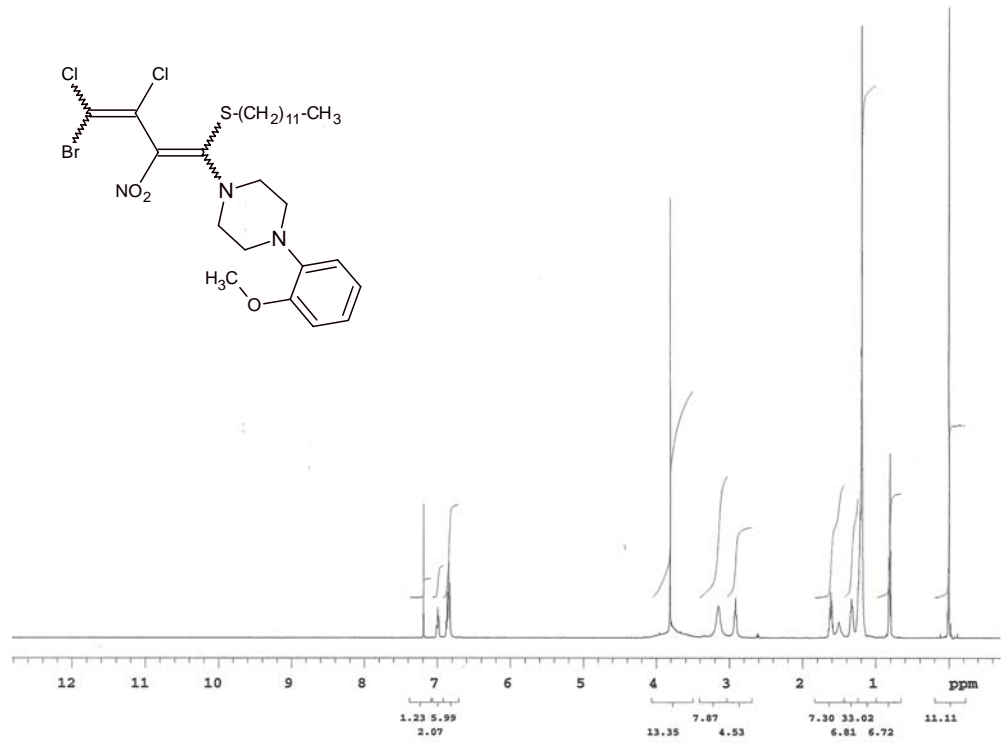
24 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki CH_3 -karbonu $\delta = 13.07$ ppm'de, alkil zincirindeki 11 adet CH_2 - karbonu ise $\delta = 21.66-34.55$ arasında görülmektedir. Piperazin halkasındaki CH_2 - karbonları $\delta = 49.49$ ve 52.61 ppm'de; aromatik halkadaki karbonlar ve butadien karbonları $\delta = 110-160$ ppm arasında gözlenirken, metoksi grubunun karbonu $\delta = 54.55$ ppm'de yer almaktadır (Şekil 3.48)

Kapalı formülü $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ ($M_A = 637.512$ g/mol) olan **24** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 638.08'de gözlenmektedir (Şekil 3.49 ve Şekil 3.50). Elementel analiz sonuçları beklenildiği gibidir. Bulunan: C: % 51.44, H: % 6.01, N: % 6.36, S: % 5.09; Hesaplanan: C: % 50.87, H: % 6.32, N: % 6.59, S: % 5.03.

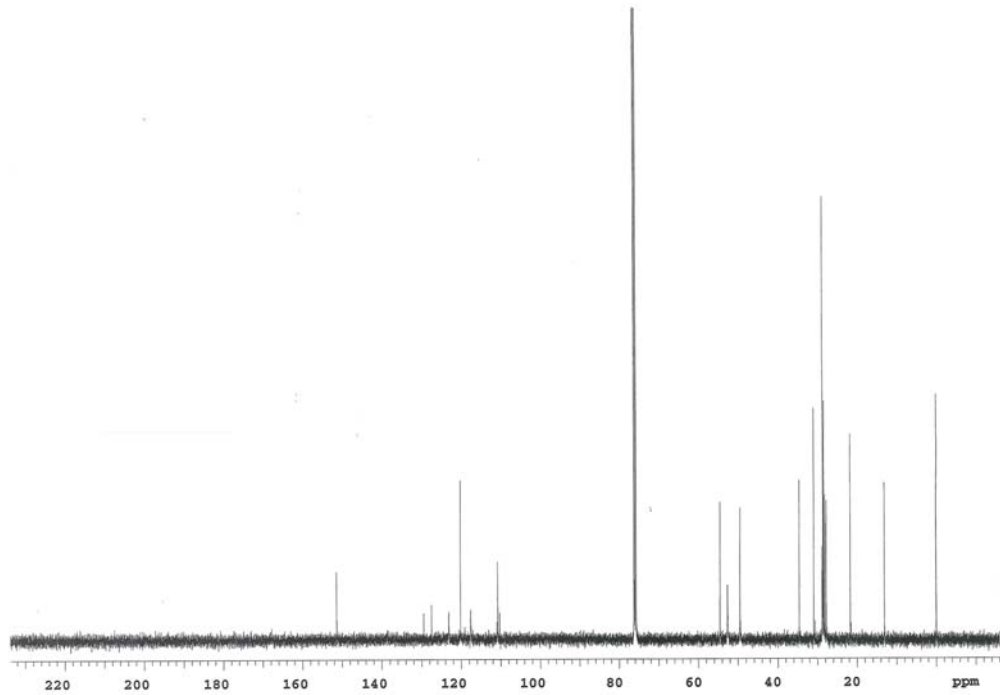
Spektroskopik veriler (**24**) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



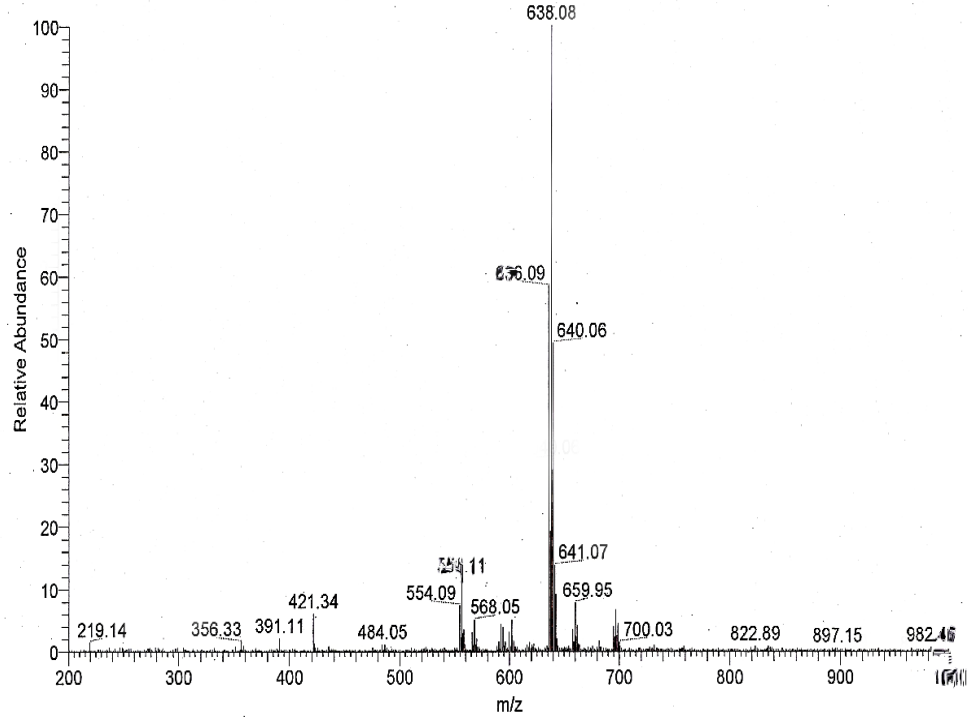
Şekil 3.46: **24** Bileşiğinin IR spektrumu (Film)



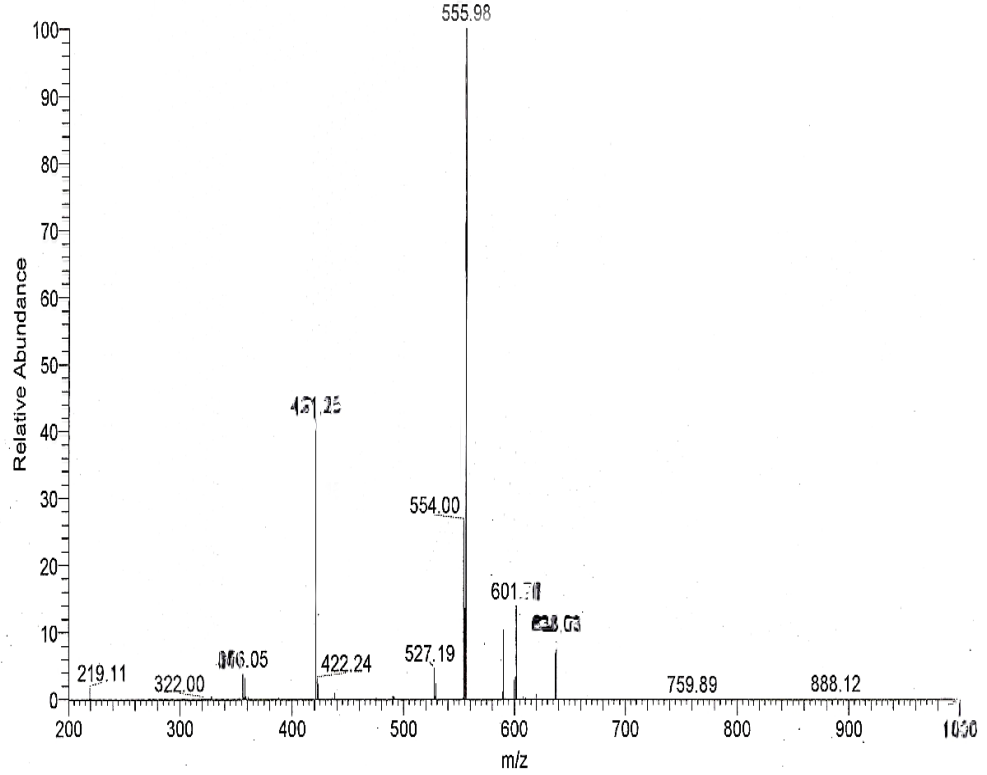
Şekil 3.47: 24 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃)



Şekil 3.48: 24 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl₃)



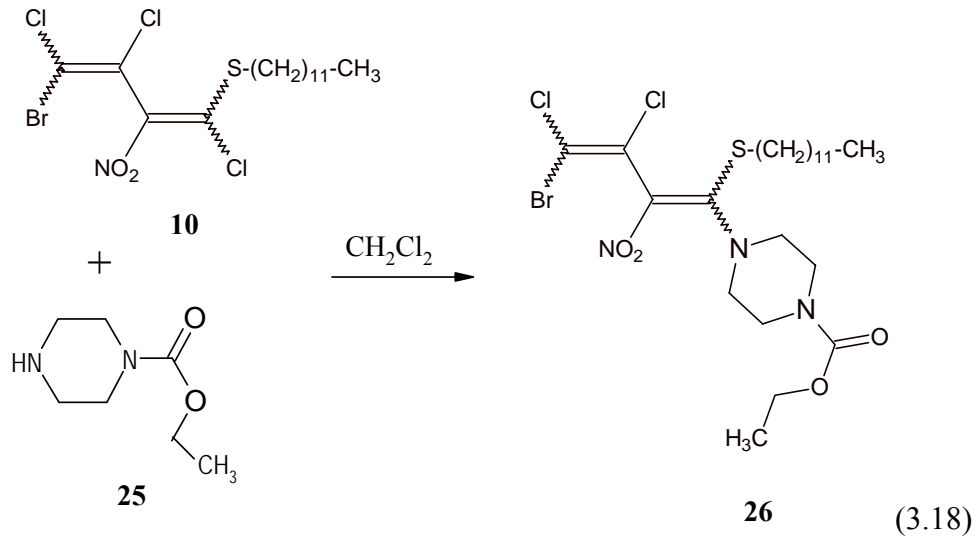
Şekil 3.49: 24 Bileşiğinin MS spektrumu



Şekil 3.50: 24 Bileşiğinin MS2 spektrumu

3.3.10. 4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien(10) ile N-etoksikarbonil-piperazin (25)'in Reaksiyonu

Bilinen, 4-bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) bileşiği ile N-etoksikarbonil-piperazin (25)'in, oda sıcaklığında, diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-etoksikarbonilpiperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (26) elde edildi. Oluşan 26 bileşiği, bir N,S-disübstitüye bileşiktir.



26 Bileşiğinin IR (Film) spektrumunda; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 2900$ ve 2850 cm^{-1} 'de çıkmıştır. Yapıdaki karbonil (C=O) grubu bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşiminin $\nu = 1273 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşiminin ise $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak beklenen pikleri verdiği gözlenmiştir. Bileşiğin yapısında bulunan C=C bağına ait zayıf gerilme bandı $\nu = 1575 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlendi (Şekil 3.51).

26 Bileşiğinin UV spektrumu; $\lambda (\text{CHCl}_3) = 293 \text{ nm}$ ve 393 nm 'de, $\lambda (\text{dioksan}) = 244, 293$ ve 386 nm 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.56 ve Şekil 3.57).

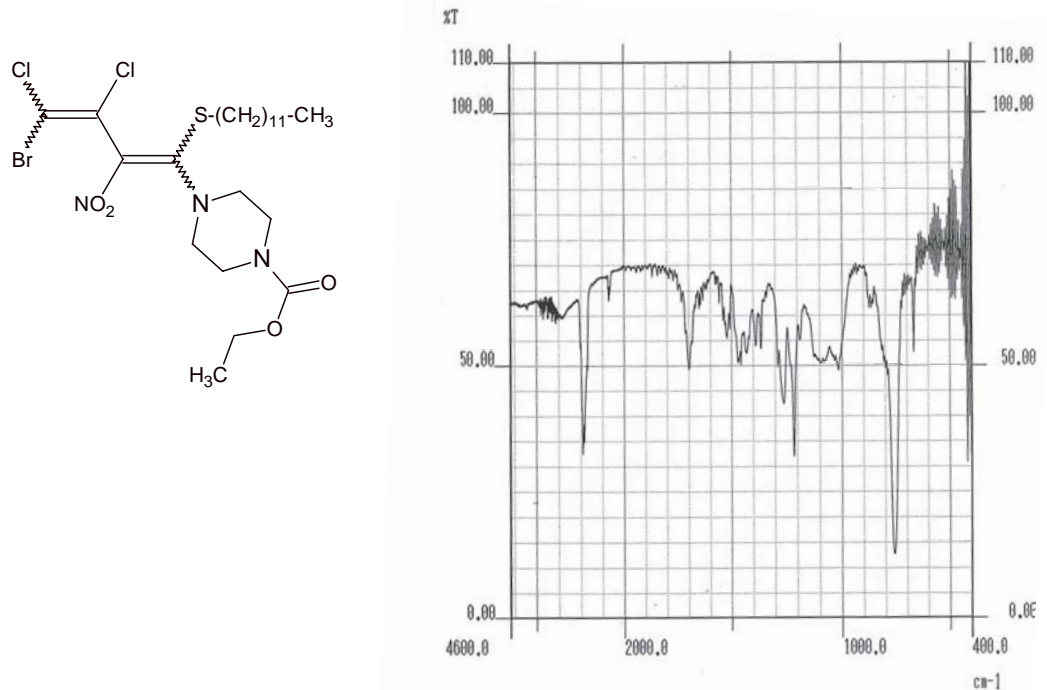
26 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki CH_3 - grubuna ait hidrojenler $\delta = 0.80-0.83 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak, alkil zincirinde bulunan S atomuna komşu olan CH_2 - hidrojenleri $\delta = 2.61-2.90 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak; alkil zincirindeki diğer CH_2 - hidrojenleri ile etoksi grubunun CH_3 - hidrojenleri multipler olarak $\delta = 1.19-1.63 \text{ ppm}$ arasında; etoksi grubunun CH_2 - hidrojenleri ise quartet olarak

$\delta = 4.14$ ppm'de gözlenirken; piperazin halkasındaki CH_2 - hidrojenleri $\delta = 3.57$ ppm'de broad singlet olarak görülmektedir (Şekil 3.52).

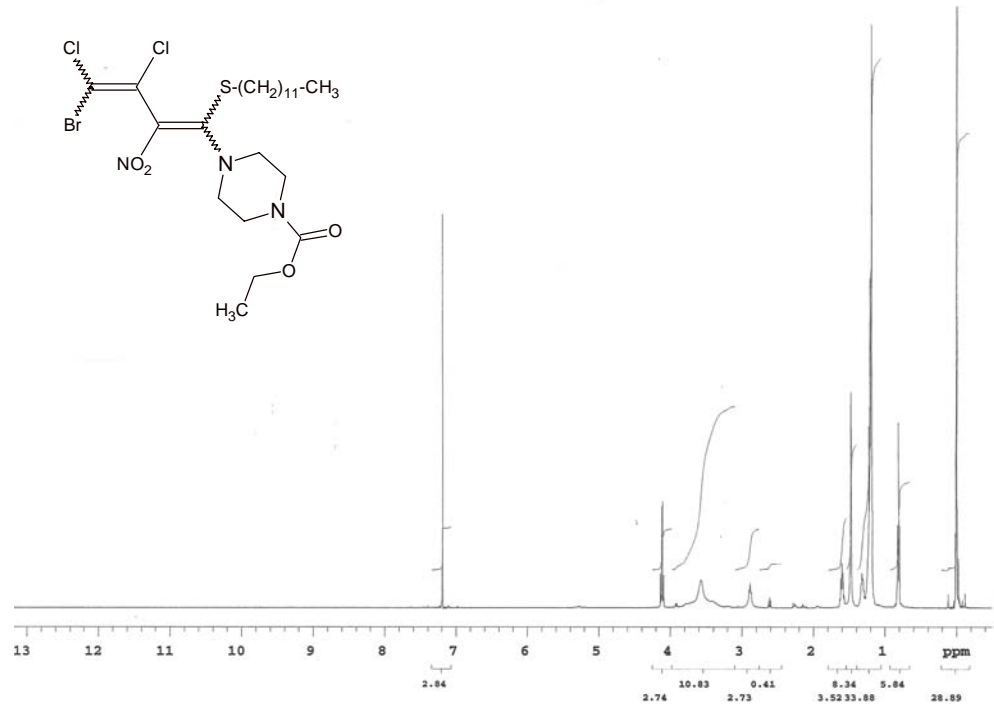
26 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki CH_3 - karbonu $\delta = 13.07$ ppm'de, alkil zincirindeki 11 adet CH_2 - karbonu ise $\delta = 21.66$ - 34.55 arasında görülmektedir. Butadien yapısındaki 4 adet karbon ise $\delta = 110.68$, 119.93 , 127.12 ve 170.57 ppm'de yer almaktadır. Piperazin halkasındaki CH_2 - karbonları $\delta = 42.30$ ve 51.81 ppm'de gözlenmektedir. Ester yapısındaki bileşiğin karbonil grubu karbonu $\delta = 154.09$ ppm'de; etoksi grubunun CH_3 - karbonu $\delta = 13.58$ ppm'de gözlenirken; CH_2 - karbonunun $\delta = 61.10$ ppm'de yer aldığı gözlenmiştir (Şekil 3.53).

Kapalı formülü $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ ($M_A = 603.451$ g/mol) olan **26** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 604.17 'de gözlenmektedir (Şekil 3.54 ve Şekil 3.55). Elementel analiz sonuçları beklenildiği gibidir. Bulunan: C: % 48.36, H: % 5.40, N: % 6.39, S: % 5.63; Hesaplanan: C: % 45.78, H: % 6.35, N: % 6.96, S: % 5.31.

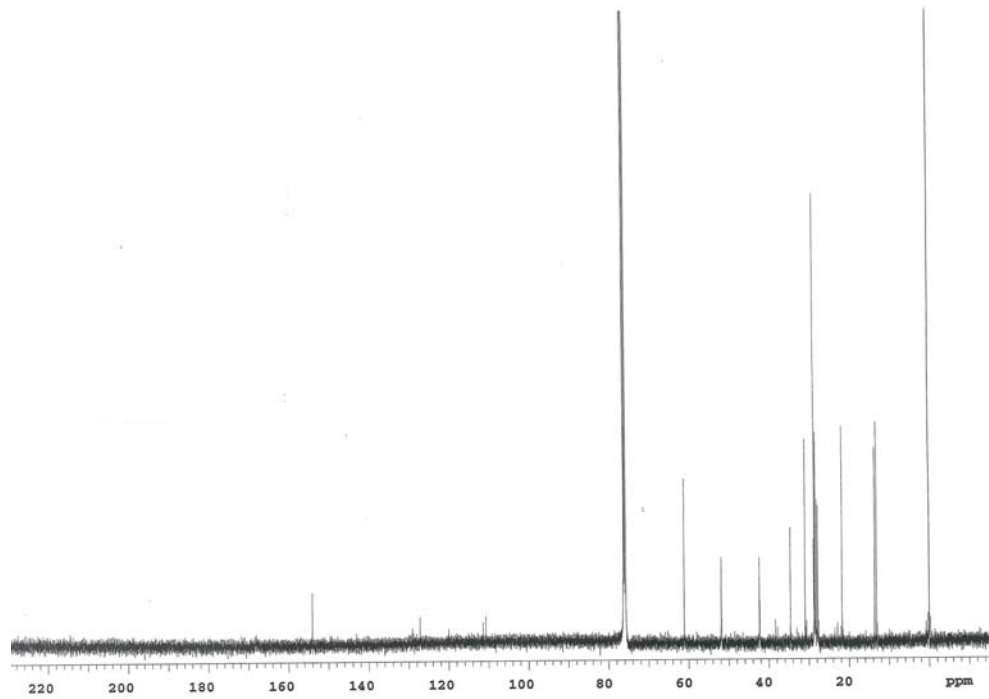
Spektroskopik veriler (**26**) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



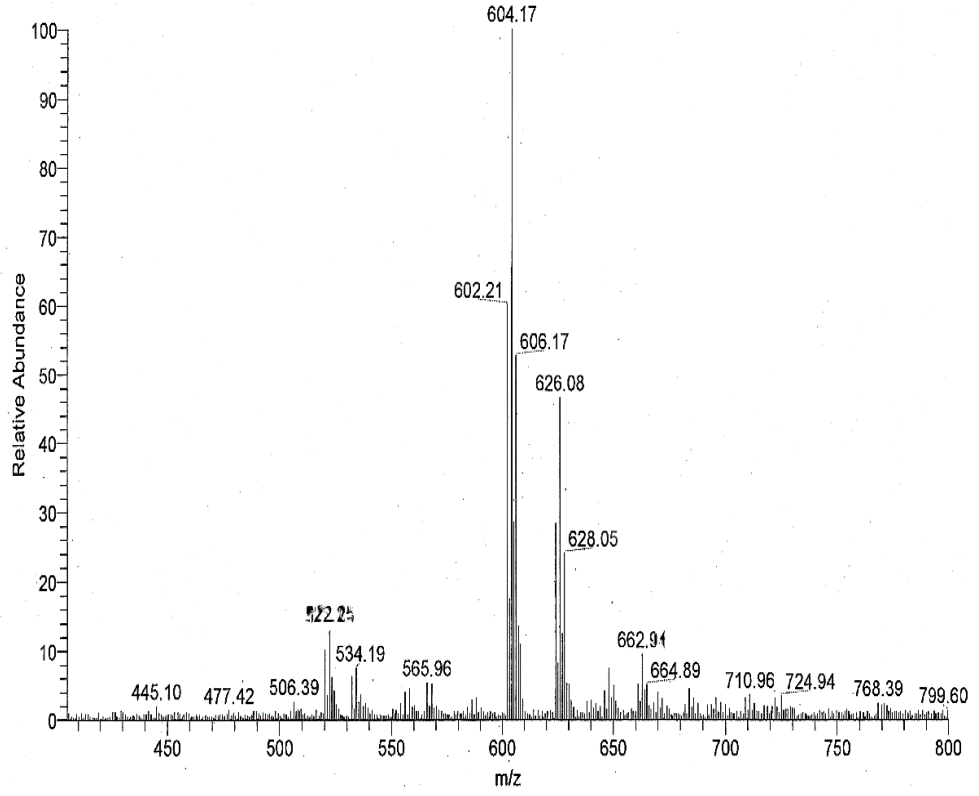
Şekil 3.51: **26** Bileşiğinin IR spektrumu (Film)



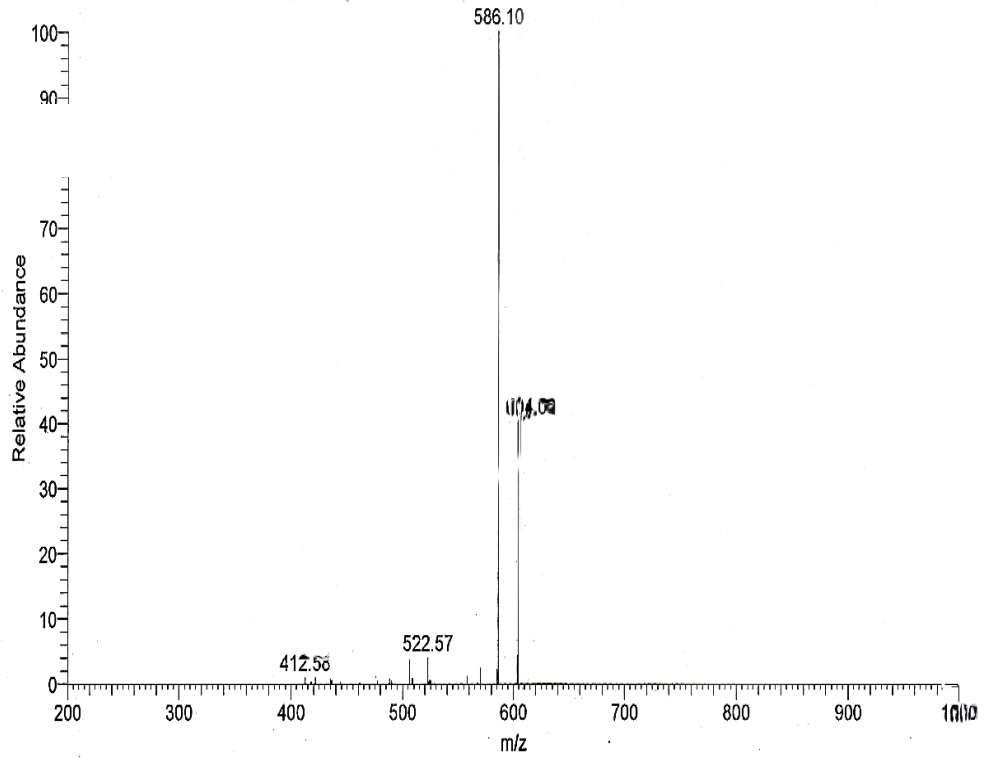
Şekil 3.52: 26 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl₃)



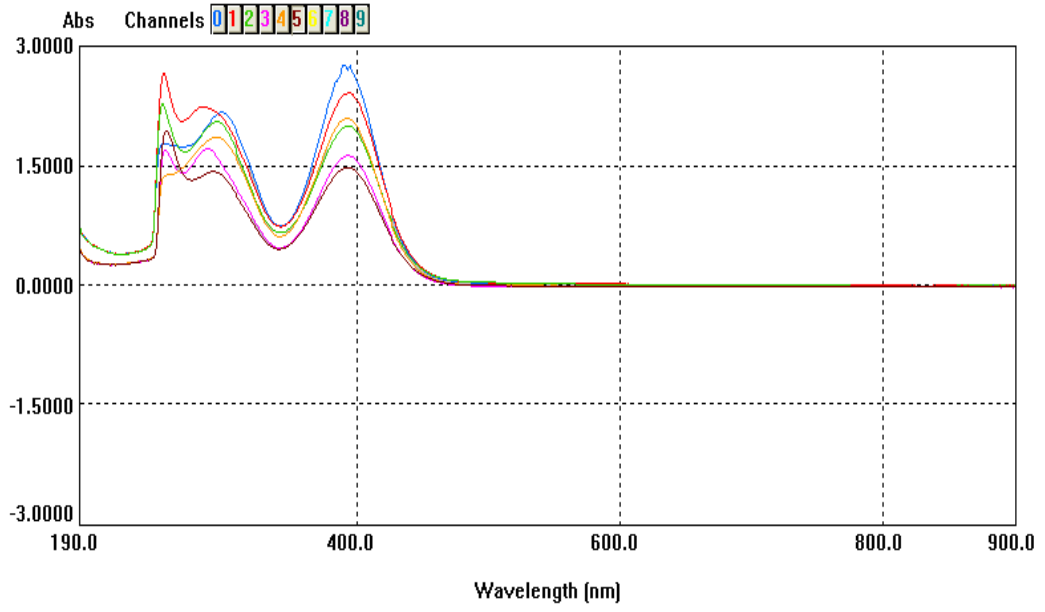
Şekil 3.53: 26 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl₃)



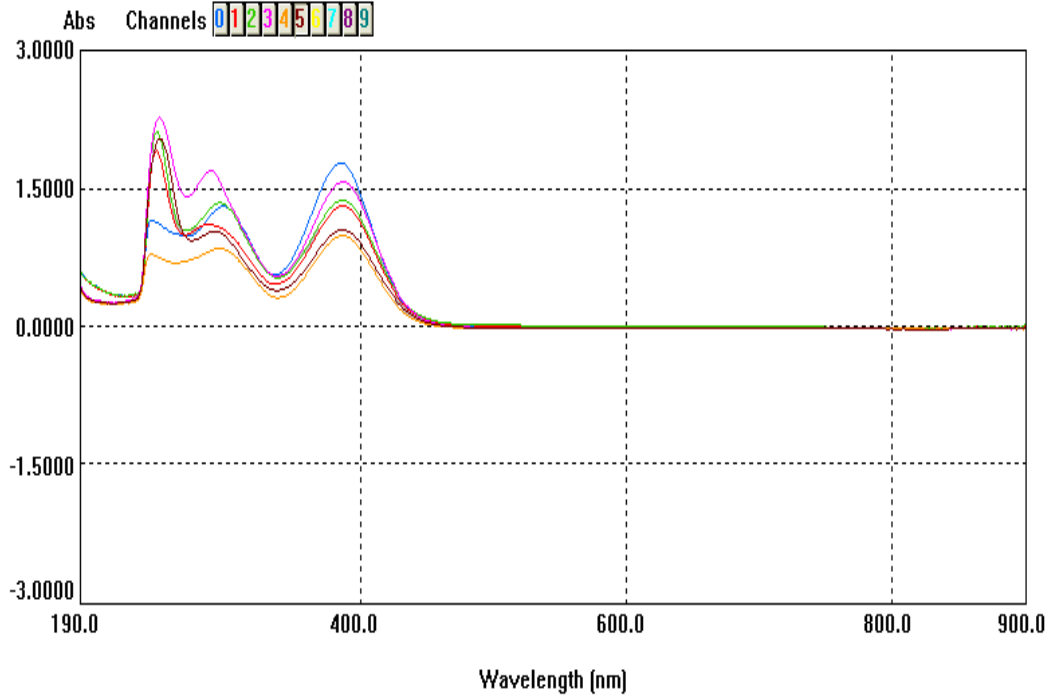
Şekil 3.54: 26 Bileşiğinin MS spektrumu



Şekil 3.55: 26 Bileşiğinin MS2 spektrumu



Şekil 3.56: 19, 20, 21, 22, 24 ve 26 bileşiklerinin UV spektrumları (CHCl₃)



Şekil 3.57: 19, 20, 21, 22, 24 ve 26 bileşiklerinin UV spektrumları (dioksan)

4. BULGULAR

4.1. DENEYSEL KISIM

Tezin bu bölümünde deneysel çalışmalarda kullanılan aletler, kimyasal maddeler, başlangıç maddelerinin ve yeni maddelerin sentezi hakkında bilgi verilmektedir. Elde edilen yeni bileşiklere ait spektroskopik veriler ve mikroanaliz sonuçları toplu halde sunulmuştur.

4.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Aletler ve Kimyasal Maddeler

İnce tabaka kromatografisi; DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄, (20x20 cm, Merck). Kieselgel 60 (63-200 µm, Merck). UV lambası; CAMAG Muttentz-Schweiz 29200. Rotavapor; Büchi Heating Bath B-490. Kurutma cihazı; Chem-Dry-Laboratory Devices Inc., U.S.A.. Erime noktası cihazı; Büchi SMP 20 (B-540). Elemental analiz cihazı; Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series. UV spektrofotometresi; UV-Vis Spektrofotometre TU-1901. IR spektrometresi; Shimadzu FT-IR 8101 (Shimadzu Corporation Analytical Instruments). NMR spektrometresi; Varian ^{UNITY}INOVA 500. Kütle spektrometresi; Finnigan LCQ Advantage MAX MS.

Hekzan (Merck), dietil eter, petrol eteri (Riedel-de Haën) ve etil alkol saflaştırılmadan kullanılmıştır. Diklorometan, karbon tetra klorür, kloroform ve etil asetat literatüre (kurutucu olarak difosfor pentaoksit kullanılmıştır) uygun olarak kurutularak kullanılmıştır[51].

Trikloroetilen teknik olarak alınıp kullanılmıştır. Sentezlerde kullanılan diğer bütün kimyasal maddelerin belirtilen markaları kullanılmıştır: Benzoil peroksit (Merck), KOH (Merck), NaOH (Merck), HNO₃ (Merck), Na₂S₂O₅ (Merck), CaCl₂ (Merck), MgSO₄ (Merck), NaSO₄ (Carlo Erba), Zn granülleri (Merck), Brom (Riedel-de Haën), 1-Dodekantiyol (Fluka), 1-Sikloheksiltiyol (Fluka), N-(difenilmetil)-piperazin (Fluka), N-(2-fluorofenil)-piperazin (Aldrich), N-(2-metoksifenil)-piperazin (Aldrich), N-etoksikarbonilpiperazin (Merck), N-(4-fluorofenil)-piperazin (Aldrich), N-fenilpiperazin (Merck).

4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

4.2.1. 1,3-Di-H-heksakloro-3-buten (2) Eldesi

358 ml Trikloretillen(1) iki boyunlu balona konulup geri soğutucu altında ısıtıldı. Bu esnada kısımlar halinde 11.616 g benzoil peroksit ilave edildi. Reaksiyona 96 saat devam edildi. Reaksiyona girmeyen trikloretillen destillenerek ayrıldı. Geriye kalan kaynama noktası yüksek fraksiyon vakum altında destillenerek 1,3-Di-H-heksakloro-3-buten(2) elde edildi. (Verim: 315 g, % 60).

4.2.2. 1,3-Di-H-tetrakloro-1,3-butadien (3) Eldesi

75 g 1,3-Di-H-heksakloro-3-buten alındı. 100 ml etanol ile karıştırıldı. 18.619 g Zn granülleri ilave edildi. Reaksiyon 3,5-4 saat devam etti. Ayırma hunisine alınıp CHCl_3 ile ekstrakte edildi. Organik faz su ile 3 kez yıkanarak, MgSO_4 ile kurutuldu. Kalan organik faza vakum destilasyonu uygulandı. 1,3-Di-H-tetrakloro-1,3-butadien (3) elde edildi. (K.n.₁₈ =75-80 °C, Verim: 34.862 g, % 65).

4.2.3. 3,4-Dibromo-1,1,3,4-tetrakloro-1-buten (4) Eldesi

34.86 g 1,3-Di-H-tetrakloro-1,3-butadien iki boyunlu balona alındı. Magnetik karıştırıcıda karıştırılmaya ve geri soğutucu altında ısıtılmaya başlandı. Üzerine 45-50°C'de 9.30 ml Brom damlatıldı. Reaksiyona 12 saat devam edildi. Reaksiyona girmeyen brom fazlası %3'lük sodyummetabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ile giderildi. Eter ile ekstrakte edilerek 3,4-dibromo-1,1,3,4-tetrakloro-1-buten organik faza çekildi. Organik faz MgSO_4 ile kurutuldu. Eter rotavaporda uzaklaştırılarak 3,4-dibromo-1,1,3,4-tetrakloro-1-buten (4) elde edildi. (Verim: 54.07g, % 82).

4.2.4. 4-Bromo-2-H-tetrakloro-1,3-butadien (5) Eldesi

54.07 g 3,4-Dibromo-1,1,3,4-tetrakloro-1-buten karıştırırken, üzerine 8.60 g KOH'ın 255 ml etanollü çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyona 6,5-7 saat devam edildi. Sonra ekstraksiyon karışımı üzerine su ilave edildi. CHCl_3 ile ekstrakte edilerek organik faz MgSO_4 ile kurutuldu. Çözücü rotavaporda uzaklaştırıldı. 4-Bromo-2-H-tetrakloro-1,3-butadien (5) elde edildi. (Verim: 32.44 g, % 80)

4.2.5. 4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien (6) Eldesi

32.44 g 4-Bromo-2-H-tetrakloro-1,3-butadien iki boyunlu balona alındı. Banyo sıcaklığı 85°C oluncaya kadar geri soğutucu altında ısıtıldı. İstenilen sıcaklığa ulaşıncaya kadar yan taraftan 71.3 ml % 65'lik HNO_3 , 30 dakika boyunca ilave edildi. Reaksiyona 12 saat

devam edildi. Reaksiyon karışımı soğutuldu ve 350 ml su ile seyreltildi. Ayrılan yağ eterle ekstrakte edildi. Eter fazı suyla yıkandıktan sonra %3'lük KOH çözeltisiyle çalkalandı. Tekrar su ile yıkandı. MgSO₄ ile kurutuldu. Eter rotavaporda uzaklaştırıldı. Reaksiyon sonunda 4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien(**6**) elde edildi. (Verim:15.8 g)

4.3. DENEMELER

4.3.1. Deneme 01:4-Bromo-1-siklohekziltiyol-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (**8**)

Nitro dien (**6**) (4.00 g, 12.67 mmol) ile 1-siklohekziltiyol'ün (**7**) (1.47 g, 12.67 mmol) çözücüsüz ortamdaki reaksiyonundan, yeni 4-bromo-1-siklohekziltiyol-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (**8**) bileşiği, % 21.31 verimle (1.064 g) elde edildi.

8 : Açık turuncu viskoz yağ. R_f (CCl₄): 0.50. -IR (Film): ν (cm⁻¹) = 2900,2850 (C-H_{alifatik}), 1595 (C=C), 1300, 1529 (NO₂). -UV (CHCl₃): λ = 249, 351 nm, (Dioksan): λ = 244, 348 nm. -¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.50-3.56 ppm (m, 1H, S-CH), 1.19-2.10 ppm (m, 10H, CH₂-(siklohekzil)). -¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 48.19 ppm (S-CH), 24.14-32.06 ppm (CH₂-(siklohekzil)), 113.86, 122.21, 139.00, 155.35 (C_{butadien}). - C₁₀H₁₁BrCl₃NO₂S (M_A = 395.533 g/mol) -Hesaplanan: C: % 30.37, H: % 2.80, N: % 3.54, S: % 8.11; Bulunan: C: % 30.60, H: % 2.84, N: % 3.25, S: % 7.18

4.3.2. Deneme 02:4-Bromo-1-dodesiltiyol-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (**10**)

Nitro dien (**6**) (4.00 g, 12.67 mmol) ile 1-dodesiltiyol'ün (**9**) (2.564 g, 12.67 mmol) çözücüsüz ortamdaki reaksiyonundan, bilinen 4-bromo-1-dodesiltiyol-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (**10**) bileşiği, % 30.23 verimle (1.845 g) elde edildi.

10 : Turuncu viskoz yağ.

C₁₆H₂₅BrCl₃NO₂S (M_A = 481.710 g/mol) -Hesaplanan: C: % 39.73, H: % 5.63, N: % 2.90, S: % 6.63.

Standart Çalışma Metodu

Alkiltiyol-süstitüe nitrodien bileşiği ve piperazin türevleri eşit mol oranlarında alınarak diklormetan'da çözüldü ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda 4-6 saat karıştırıldı. TLC ile belirli aralıklarla kontrol edilerek reaksiyon sonlandırıldıktan sonra kloroform veya diklorometan ile ekstrakte edildi. Organik faz suyla yıkandıktan sonra MgSO₄, CaCl₂ veya Na₂SO₄ ile kurutulup, süzülde. Rotary evaporatorde derişiklendirildikten sonra ham ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

4.3.3. Deneme 03: 4-Bromo-1-sikloheksiltiyo-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (12)

4-Bromo-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (**8**) (150 mg, 0.379 mmol) ile N-(difenilmetil)-piperazin'in (**11**) (95.70 mg, 0.379 mmol) standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan, yeni 4-bromo-1-sikloheksiltiyo-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (**12**) bileşiği, % 14.67 verimle (34 mg) elde edildi.

12 : Sarı kristal. **E.n.**: 176-177⁰C. **R_f** (CHCl₃): 0.49. **-IR** (KBr): ν (cm⁻¹) = 3004 (C-H_{aromatik}), 2850, 2940 (C-H_{alifatik}), 1590 (C=C), 1273, 1525 (NO₂). **-UV** (CHCl₃): λ = 251, 299, 395 nm, (Dioksan): λ = 242, 299, 388 nm. **-¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.32 ppm (s, 1H, S-CH), 1.15-1.89 ppm (m, 10H, CH₂-(sikloheksil)), 2.47, 3.32 ppm (s, 8H, CH₂piperazin), 4.21 ppm (s, 1H, (C₆H₅)₂-CH), 7.14-7.43 ppm (m, 10H, CH-(aromatik)). **-¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 47.97 ppm (S-CH), 24.14-28.69 ppm (CH₂-(sikloheksil)), 50.67, 52.60 ppm (N-CH₂), 100-165 ppm (C_{aromatik}, C_{butadien}), **-MS** (APCI) *m/z* (%): 611.75 [M⁺] (100); MS2 = 573.64 [M⁺-Cl] (20.63), 529.94 [M⁺-NO₂-Cl] (6.74). **-C₂₇H₃₀BrCl₂N₃O₂S** (M_A = 611.43 g/mol) Hesaplanan: C: % 53.05, H: % 4.95, N: % 6.87, S: % 5.24 Bulunan: C: % 51.73, H: % 3.94, N: % 6,60, S: % 4,45.

4.3.4. Deneme 04: 4-Bromo-1-sikloheksiltiyo-1-[N-(2-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (14)

4-Bromo-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (**8**) (200 mg, 0.506 mmol) ile N-(2-fluorofenil)-piperazin'in (**13**) (91.13 mg, 0.506 mmol) standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan, yeni 4-bromo-1-sikloheksiltiyo-1-[N-(2-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (**14**) bileşiği, % 17.96 verimle (120 mg) elde edildi.

14 : Sarı kristal; **E.n.**: 152-153⁰C. **R_f** (CHCl₃): 0.66. **-IR** (KBr): ν (cm⁻¹) = 3050 (C-H_{aromatik}), 2850, 2940 (C-H_{alifatik}), 1610 (C=C), 1280, 1530 (NO₂). **-UV** (CHCl₃): λ = 250, 287, 397 nm, (Dioksan): λ = 247, 291, 389 nm. **-¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.42-3.48 ppm (m, 1H, S-CH), 1.23-2.02 ppm (m, 10H, CH₂-(sikloheksil)), 3.23 ppm (s, 4H, CH₂piperazin), 3.40-4.09 ppm (m, 4H, CH₂piperazin), 6.91-7.10 ppm (m, 4H, CH_{aromatik}). **-¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 48.10 ppm (S-CH), 24.19-25.00 ppm (CH₂-(sikloheksil)), 49.43, 52.49 ppm (N-CH₂), 100-160 ppm (C_{aromatik}, C_{butadien}). **-MS** (APCI) *m/z* (%): 539.83 [M⁺] (100); MS2 = 455.79 [M⁺-NO₂-Cl] (100), 519.77 [M⁺-F] (37.30). -

$C_{20}H_{23}BrCl_2FN_3O_2S$ ($M_A = 539.298$ g/mol) -Hesaplanan: C: % 44.54, H: % 4.29, N: % 7.79, S: % 5.94 Bulunan: C: % 45.22, H: % 3.90, N: % 7.71, S: % 5.16.

4.3.5. Deneme 05: 4-Bromo-1-sikloheksiltiyo-1-[N-(4-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (16)

4-Bromo-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (**8**) (200 mg, 0.506 mmol) ile N-(4-fluorofenil)-piperazin'in (**15**) (91.13 mg, 0.506 mmol) standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan, yeni 4-bromo-1-sikloheksiltiyo-1-[N-(4-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (**16**) bileşiği, % 23.91 verimle (65 mg) elde edildi.

16 : Turuncu kristal; **E.n.**: 151-152⁰C. **R_f** (CHCl₃): 0.20. -**IR** (KBr): ν (cm⁻¹) = 3047 (C-H_{aromatik}), 2940 (C-H_{alifatik}), 1615 (C=C), 1286, 1534 (NO₂). -**UV** (CHCl₃): λ = 250, 295, 397 nm, (Dioksan): λ = 247, 296, 389 nm. -**¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.35-3.41 ppm (m, 1H, S-**CH**), 1.16-1.95 ppm (m, 10H, **CH**₂-(sikloheksil)), 3.17 ppm (s, 4H, **CH**₂piperazin), 3.51-4.12 ppm (m, 4H, **CH**₂piperazin), 6.81-6.97 ppm (m, 4H, **CH**_{aromatik}). -**¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 48.11 ppm (S-**CH**), 24.18-24.97 ppm (**CH**₂-(sikloheksil)), 49.52, 52.18 ppm (N-**CH**₂), 100-160 ppm (**C**_{aromatik}, **C**_{butadien}). -**MS** (APCI) *m/z* (%): 539.99 [**M**⁺] (100); MS2 = 503.68 [**M**⁺-Cl] (100), 457.89 [**M**⁺-NO₂-Cl] (86.15), 519.98 [**M**⁺-F] (3.39). - $C_{20}H_{23}BrCl_2FN_3O_2S$ ($M_A = 539.298$ g/mol) -Hesaplanan: C: % 44.54, H: % 4.29, N: % 7.79, S: % 5.94; Bulunan: C: % 44.82, H: % 5.04, N: % 7.34, S: % 5.75.

4.3.6. Deneme 06: 4-Bromo-1-sikloheksiltiyo-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (18)

4-Bromo-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (**8**) (200 mg, 0.506 mmol) ile N-fenilpiperazin'in (**17**) (82.04 mg, 0.506 mmol) standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan, yeni 4-bromo-1-sikloheksiltiyo-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (**18**) bileşiği, % 31.85 verimle (84 mg) elde edildi.

18 : Sarı vizkoz yağ. **R_f** (CHCl₃): 0.71. -**IR** (Film): ν (cm⁻¹) = 3020 (C-H_{aromatik}), 2935, 2876 (C-H_{alifatik}), 1606 (C=C), 1300, 1530 (NO₂). -**UV** (CHCl₃): λ = 255, 396 nm, (Dioksan): λ = 249, 296, 390 nm. -**¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.36-3.42 ppm (m, 1H, S-**CH**), 0.79-2.30 ppm (m, 10H, **CH**₂-(sikloheksil)), 2.9-4.2 ppm (m, 8H, **CH**₂piperazin), 6.85-7.25 ppm (m, 4H, **CH**_{aromatik}). -**¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 48.13 ppm (S-**CH**), 21.67-33.16 ppm (**CH**₂-(sikloheksil)), 48.50, 52.16 ppm (N-**CH**₂), 110.69-149.00 ppm

(*C*_{aromatik}, *C*_{butadien}). - **C₂₀H₂₄BrCl₂N₃O₂S** ($M_A = 521.307$ g/mol) -Hesaplanan: C: % 46.08, H: % 4.64, N: % 8.06, S: % 6.15; Bulunan: C: % 45.25, H: % 5.37, N: % 7.34, S: % 5.60.

4.3.7. Deneme 7: 4-Bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (19)

4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (**10**) (300 mg, 0.623 mmol) ile N-(difenilmetil)-piperazin'in (**11**) (157 mg, 0.623 mmol) standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan, yeni 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (**19**) bileşiği, % 57.29 verimle (249 mg) elde edildi.

19 : Açık turuncu vizkoz yağ. R_f (CHCl₃): 0.32. -**IR** (Film): ν (cm⁻¹) = 3040 (C-H_{aromatik}), 2900, 2850 (C-H_{alifatik}), 1600 (C=C), 1282, 1534 (NO₂). -**UV** (CHCl₃): λ = 297, 395 nm, (Dioksan): λ = 243, 297, 384 nm. -**¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.80-0.83 ppm (t, 3H, **CH**₃), 1.15-1.59 ppm (m, 20H, **CH**_{2-(dodesil)}), 2.85 ppm (t, ³J = 7.32 Hz, 2H, S-**CH**₂), 2.48 ppm (s, 4H, **CH**_{2piperazin}), 3.58 ppm (bs, 4H, **CH**_{2piperazin}), 4.21 ppm (s, 1H, (C₆H₅)₂**CH**), 7.12-7.35 ppm (m, 10H, **CH**_{aromatik}). -**¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 13.08 ppm (**CH**₃), 21.67-34.45 ppm (**CH**_{2-(dodesil)}), 110.16, 118.98, 129.35, 167.41 ppm (*C*_{butadien}), 50.66, 52.51 ppm (N-**CH**₂), 74.70 ppm (C₆H₅)₂**CH**, 125.55-140.59 ppm (*C*_{aromatik}). -**MS** (APCI) m/z (%): 697.87 [M]⁺ (100) ; MS2 = 616.06 [M⁺-NO₂-Cl] (17.45), 661.75 [M⁺-Cl] (8.92). - **C₃₃H₄₄BrCl₂N₃O₂S** ($M_A = 697.612$ g/mol) -Hesaplanan : C: % 56.82, H: % 6.36, N: % 6.02, S: % 4.60; Bulunan: C: % 54.68, H: % 7.39, N: % 6,19, S: % 5,04.

4.3.8. Deneme 8: 4-Bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(2-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (20)

4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (**10**) (300 mg, 0.623 mmol) ile N-(2-fluorofenil)-piperazin'in (**13**) (112 mg, 0.623 mmol) standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan, yeni 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(2-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (**20**) bileşiği, % 76.99 verimle (300 mg) elde edildi.

20 : Kırmızı kristal; **E.n.**: 77-78⁰C. R_f (CHCl₃): 0.41. -**IR** (KBr): ν (cm⁻¹) = 3040 (C-H_{aromatik}), 2900, 2850 (C-H_{alifatik}), 1615 (C=C), 1282, 1529 (NO₂). -**UV** (CHCl₃): λ = 253, 284, 394 nm, (Dioksan): λ = 247, 286, 387 nm. -**¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.80-0.83 ppm (t, 3H, **CH**₃), 1.19-1.65 ppm (m, 20H, **CH**_{2-(dodesil)}), 2.92 ppm (t, ³J = 7.32 Hz, 2H, S-**CH**₂), 3.17 ppm (s, 4H, **CH**_{2piperazin}), 3.75 ppm (bs, 4H, **CH**_{2piperazin}),

6.86-7.20 ppm (m, 4H, $\text{CH}_{\text{aromatik}}$). - $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.08$ ppm (CH_3), 21.66-34.55 ppm ($\text{CH}_2\text{-}(\text{dodesil})$), 110.40, 118.40, 129.30, 168.25 ppm ($\text{C}_{\text{butadien}}$), 49.37, 52.38 ppm (N- CH_2), 115.39-155.77 ppm ($\text{C}_{\text{aromatik}}$). - MS (APCI) m/z (%): 625.99 $[\text{M}]^+$ (100) ; MS2 = 578.08 $[\text{M}^+\text{-NO}_2]$ (100), 607.91 $[\text{M}^+\text{-F}]$ (26.60), 543.91 $[\text{M}^+\text{-NO}_2\text{-Cl}]$ (37.14).- $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{BrCl}_2\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 625.476$ g/mol) . -Hesaplanan: C: % 49.93, H: % 5.96, N: % 6.72, S: % 5.13; Bulunan: C: % 50.17, H: % 6.01, N: % 6.75, S: % 5.17.

4.3.9. Deneme 9: 4-Bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(4-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (21)

4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) (300 mg, 0.623 mmol) ile N-(4-fluorofenil)-piperazin'in (15) (112 mg, 0.623 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(4-fluorofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (21) bileşiği % 31.57 verimle (123 mg) elde edildi.

21 : Kahve-sarı viskoz yağ. R_f (CHCl_3): 0.65. - IR (Film): ν (cm^{-1}) = 3040 ($\text{C-H}_{\text{aromatik}}$), 2925, 2855 ($\text{C-H}_{\text{alifatik}}$), 1590 ($\text{C}=\text{C}$), 1277, 1512 (NO_2). - UV (CHCl_3): $\lambda = 252, 293, 394$ nm, (Dioksan): $\lambda = 247, 294, 387$ nm. - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.80\text{-}0.83$ ppm (t, 3H, CH_3), 1.19-1.65 ppm (m, 20H, $\text{CH}_2\text{-}(\text{dodesil})$), 2.91 ppm (t, $^3\text{J} = 7.32$ Hz, 2H, S- CH_2), 3.19 ppm (s, 4H, $\text{CH}_2\text{piperazin}$), 3.74 ppm (bs, 4H, $\text{CH}_2\text{piperazin}$), 6.83-6.95 ppm (m, 4H, $\text{CH}_{\text{aromatik}}$). - $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.08$ ppm (CH_3), 21.67-34.57 ppm ($\text{CH}_2\text{-}(\text{dodesil})$), 49.54, 52.02 ppm (N- CH_2), 100-160 ppm ($\text{C}_{\text{aromatik}}, \text{C}_{\text{butadien}}$). - MS (APCI) m/z (%): 626.02 $[\text{M-H}]^+$ (100) ; MS2 = 579.30 $[\text{M}^+\text{-NO}_2]$ (100), 545.01 $[\text{M}^+\text{-NO}_2\text{-Cl}]$ (68.77), 608.00 $[\text{M}^+\text{-F}]$ (9.49) - $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{BrCl}_2\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 625.476$ g/mol). -Hesaplanan: C: % 49.93, H: % 5.96, N: % 6.72, S: % 5.13; Bulunan: C: % 51.73, H: % 7.18, N: % 7.36, S: % 6.78.

4.3.10. Deneme 10: 4-Bromo-1-dodesiltiyo-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (22)

4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) (300 mg, 0.623 mmol) ile N-fenilpiperazin'in (17) (101mg, 0.623 mmol) standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan, yeni 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (22) bileşiği, % 54.70 verimle (207 mg) elde edildi.

22 : Kırmızı viskoz yağ. R_f (CHCl_3): 0.36. - IR (Film): ν (cm^{-1}) = 3040 ($\text{C-H}_{\text{aromatik}}$), 2930,2850 ($\text{C-H}_{\text{alifatik}}$), 1607 ($\text{C}=\text{C}$), 1286, 1534 (NO_2). - UV (CHCl_3): $\lambda = 255, 291, 393$ nm, (Dioksan): $\lambda = 249, 290, 387$ nm. - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta =$

0.81 ppm (t, $^3J = 6.83$ Hz, 3H, CH_3), 1.19-1.65 ppm (m, 20H, CH_2 -(*dodesil*)), 2.91 ppm (t, $^3J = 7.32$ Hz, 2H, S- CH_2), 3.27 ppm (s, 4H, CH_2 _{piperazin}), 3.57-3.75 ppm (m, 4H, CH_2 _{piperazin}), 6.85-7.25 ppm (m, 5H, CH _{aromatik}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.07$ ppm (CH_3), 21.67-34.58 ppm (CH_2 -(*dodesil*)), 48.45, 52.06 ppm (N- CH_2), 110-150 ppm ($C_{aromatik}$, $C_{butadien}$). $-\text{MS}$ (APCI) m/z (%): 608.65 $[\text{M-H}]^+$ (100) ; MS2 = 571.67 $[\text{M}^+-\text{Cl}]$ (100), 525.95 $[\text{M}^+-\text{NO}_2-\text{Cl}]$ (96.47). - $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 607.486$ g/mol). $-\text{Hesaplanan}$: C: % 51.41, H: % 6.31, N: % 6.92, S: % 5.28 Bulunan : C: % 58.53, H: % 8.87, N: % 4.66, S: % 5.33.

4.3.11. Deneme 11: 4-Bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (24)

4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (**10**) (300 mg, 0.623 mmol) ile N-(2-metoksifenil)-piperazin (**23**) (120 mg, 0.623 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (**24**) bileşiği % 42.55 verimle (169 mg) elde edildi.

24 : Turuncu vizkoz yağ. R_f (CH_2Cl_2): 0.24. $-\text{IR}$ (Film): ν (cm^{-1}) = 3020 ($C-H_{aromatik}$), 2900 ($C-H_{alifatik}$), 2815 ($O-\text{CH}_3$), 1600 ($C=C$), 1282, 1534 (NO_2). $-\text{UV}$ (CHCl_3): $\lambda = 255, 287, 393$ nm, (Dioksan): $\lambda = 249, 287, 387$ nm. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.80-0.82$ ppm (t, 3H, CH_3), 1.19-1.65 ppm (m, 20H, CH_2 -(*dodesil*)), 2.92 ppm (t, $^3J = 7.32$ Hz, 2H, S- CH_2), 3.15 ppm (s, 4H, CH_2 _{piperazin}), 3.73-3.77 ppm (m, 4H, CH_2 _{piperazin}), 3.79-3.81 ppm (m, 3H, O- CH_3), 6.83-7.19 ppm (m, 4H, CH _{aromatik}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.07$ ppm (CH_3), 21.66-34.55 ppm (CH_2 -(*dodesil*)), 49.49, 52.61 ppm (N- CH_2), 54.55 ppm (O- CH_3), 110-160 ppm ($C_{aromatik}$, $C_{butadien}$). $-\text{MS}$ (APCI) m/z (%): 638.08 $[\text{M-H}]^+$ (100) ; MS2 = 555.98 $[\text{M}^+-\text{NO}_2-\text{Cl}]$ (100), 601.76 $[\text{M}^+-\text{Cl}]$ (13.95). - $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ ($M_A = 637.512$ g/mol) $-\text{Hesaplanan}$: C: % 50.87, H: % 6.32, N: % 6.59, S: % 5.03; Bulunan : C: % 51.44, H: % 6.01, N: % 6.36, S: % 5.09

4.3.12. Deneme 12: 4-Bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-etoksikarbonil-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (26)

4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (**10**) (300 mg, 0.623 mmol) ile N-etoksikarbonil-piperazin (**25**) (98.5 mg, 0.623 mmol) standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan, yeni 4-bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-etoksikarbonil-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien (**26**) bileşiği, % 47.35 verimle (178 mg) elde edildi.

26 : Sarı vizkoz yağ. **R_f** (CH₂Cl₂): 0.08. **-IR** (Film): ν (cm⁻¹) = 2900, 2850 (C-H_{alifatik}), 1700 (C=O), 1575 (C=C), 1273, 1530 (NO₂). **-UV** (CHCl₃): λ = 293, 393 nm, (Dioksan): λ = 244, 293, 386 nm. **-¹H-NMR** (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.80-0.83 ppm (m, 3H, **CH₃**), 1.19-1.63 ppm (m, 20H, **CH₂**-(dodesil)), 2.61-2.90 ppm (m, 2H, S-**CH₂**), 3.57 ppm (bs, 8H, **CH₂**piperazin), 4.14 ppm (q, 2H, O-**CH₂**) **-¹³C-NMR** (125 MHz, CDCl₃): δ = 13.07 ppm (**CH₃**), 13.58 ppm (OCH₂-**CH₃**), 21.66-34.55 ppm (**CH₂**-(dodesil)), 110.68, 119.93, 127.12, 170.57 ppm (**C**_{butadien}), 42.30, 51.81 ppm (N-**CH₂**), 61.10 ppm (O-**CH₂**), 154.09 ppm (C=O). **-MS** (APCI) *m/z* (%): 604.17 [M-H]⁺ (100) ; MS2 = 522.57 [M⁺-NO₂-Cl] (4.04), 524.23 [M⁺-Br] (0.56) - **C₂₃H₃₈BrCl₂N₃O₄S** (M_A = 603.451 g/mol). - Hesaplanan: C: % 45.78, H: % 6.35, N: % 6.96, S: % 5.31 ; Bulunan: C: % 48.36, H: % 5.40, N: % 6.39, S: % 5.63.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

2-Nitropolihalodien bileşiklerinin, yapıdaki nitro grubundan dolayı nükleofillere ilgisi artar ve meydana gelebilecek nükleofilik reaksiyonda, nitrovinil grubundaki klor ile yer değiştirme olur. Nitrovinil grubu, nitro grubunun eksi indüktif etkisiyle yüksek kimyasal aktivite kazanır. Bu tür bileşiklerin O-, S- ve N- gibi nükleofilik gruplar içeren amin, alkol ve tiyol bileşikleriyle kolayca reaksiyon verdikleri; çeşitli tiyollerle reaksiyonlarından mono-, di-, tri-, tetra-, penta(tiyosübstitüye), ditiyollerle reaksiyonlarından ise heterosiklik bileşikler elde edildiği literatürden bilinmektedir[52a,b], [53a,b], [54], [55].

Tez çalışmasında önce 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien bileşiğinin (6) dodekantiyol ve siklohekziltiyol ile daha önce yapılan reaksiyonları incelenerek, siklohekzil ile reaksiyonundan yeni (8), dodekantiyol ile reaksiyonundan bilinen (10) S-sübstitüye polihalonitro-1,3-butadien bileşikleri sentezlendi. Daha sonra ise sentezlenen bu yeni mono(tiyosübstitüye) nitrodienlerin N-(difenilmetil)-piperazin (11), N-(2-florofenil)-piperazin (13), N-(4-florofenil)-piperazin (15), N-fenilpiperazin (17), N-(2-metoksifenil)-piperazin (23), N-etoksikarbonil-piperazin (25) ile reaksiyonları incelendi. Bu reaksiyonlar sonucu yeni S,N-disübstitüye polihalonitrodien bileşikleri (12, 14, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 24, 26) sentezlendi.

4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-1,3-butadien (6) bileşiği ile dodekantiyolün reaksiyonundan sentezlenen 4-bromo-1-dodesiltiyol-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (10) bileşiği ile piperazinlerin reaksiyonlarından oluşan (19), (20), (21) nolu bileşiklerin, ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde; yapıdaki piperazin hidrojenlerinde herhangi bir yarımla olmadığı görülmüştür.

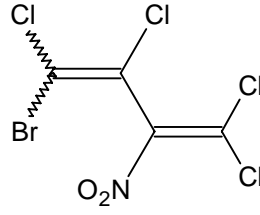
4-Bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-buta-1,3-dien (6) bileşiği ile siklohekziltiyol'ün reaksiyonundan sentezlenen 4-bromo-1-siklohekziltiyol-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien (8) 'nin piperazinlerle olan reaksiyonlarından oluşan (12), (14), (16), (18) nolu bileşiklerin, piperazin hidrojenlerinde ise yarımlar gözlenmiştir. Yapıya bağlanan halkalı yapıdaki tiyolün piperazin halkasının hareketini kısıtladığı ve dolayısıyla piperazin halkasına ait piklerde yarımla eğiliminin arttığı saptanmıştır.

4-Bromo-1-dodesiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-1,3-butadien(**10**) bileşiğinin N-etoksikarbonil-piperazin(**25**) ile reaksiyonundan sentezlenen yeni 4-Bromo-1-dodesiltiyo-1-[N-(2-etoksikarbonil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-1,3-butadien(**26**) bileşiğinin IR spektrumunda C=O grubu 1700 cm^{-1} 'de beklenen şiddetli karakteristik gerilme bandını verdi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, (-CO-CH₂-) grubu $\delta = 4.14\text{ ppm}$ 'de quartet olarak gözlemlendi. Piperazin halkasına ait ester grubuna bağlı CH₃- grubuna ait multipler ise $\delta = 1.19-1.63\text{ ppm}$ arasında yer almaktadır. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda, ester yapısındaki bileşiğin karbonil grubu karbonu $\delta = 154.09\text{ ppm}$ 'de; etoksi grubunun CH₃- karbonu $\delta = 61.10\text{ ppm}$ 'de görülmektedir.

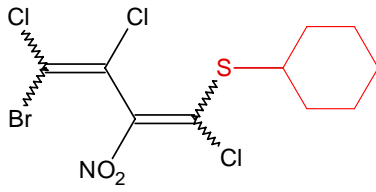
Sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları, yapılan analiz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, UV, NMR, MS) doğrulanmıştır.

Polihalonitro-1,3-butadienden çıkılarak sentezlenen birçok bileşiğin antitümör[56], anti-HIV-1[57] ve pestisit[58] gibi çeşitli biyolojik özellik gösterdiği bilinmektedir. Bir çok patentte özellikle halojenlendirilmiş nitro-1,3-butadien bileşiklerinin zirai amaçlı olarak böceklerin kontrolünde kullanıldığı açıklanmıştır[58]. Bu tez çalışmasında sentezlenen bileşiklerin de biyolojik aktiviteye sahip olduğu düşünülmektedir.

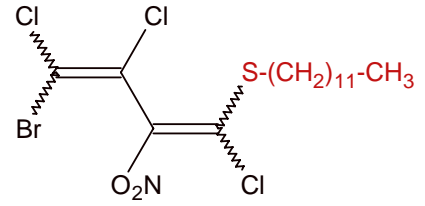
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU



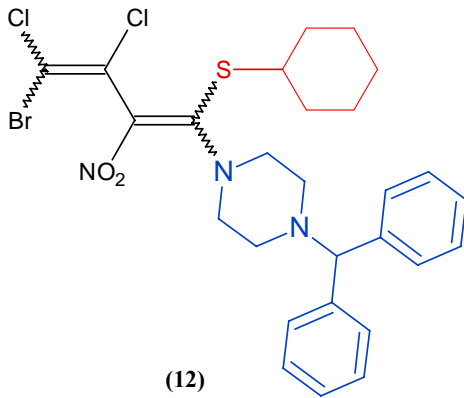
(6)



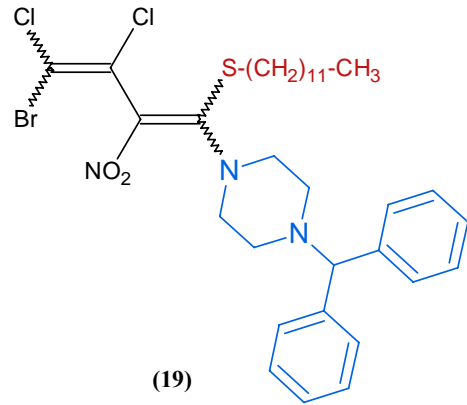
(8)



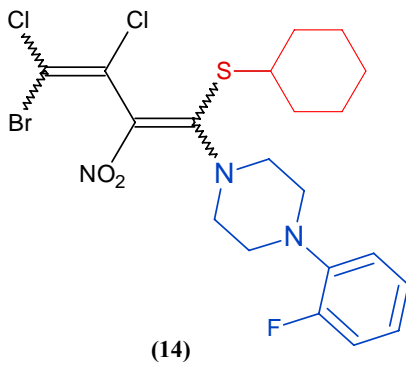
(10)



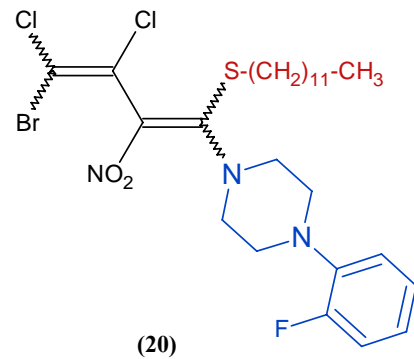
(12)



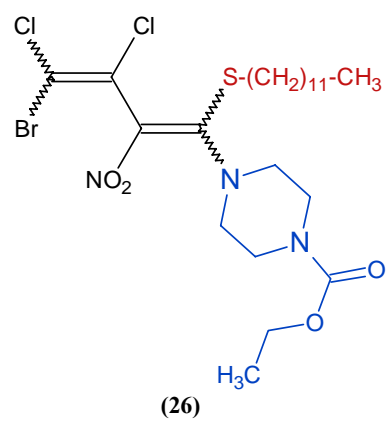
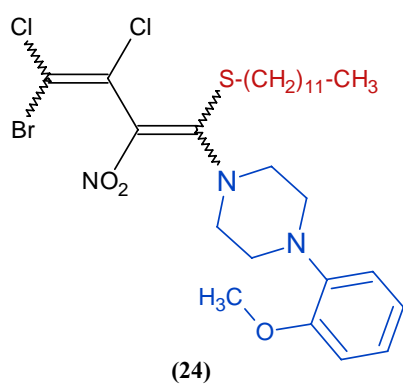
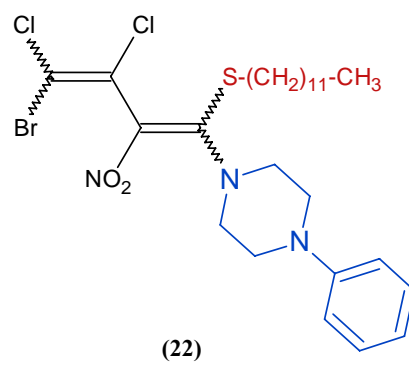
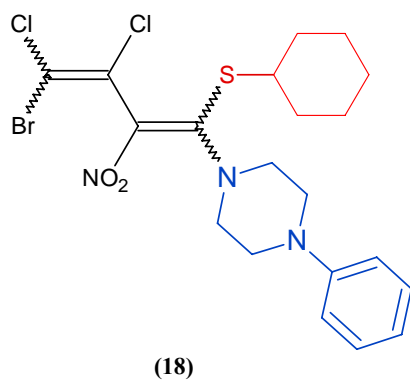
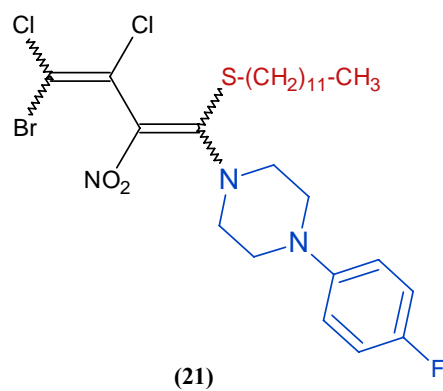
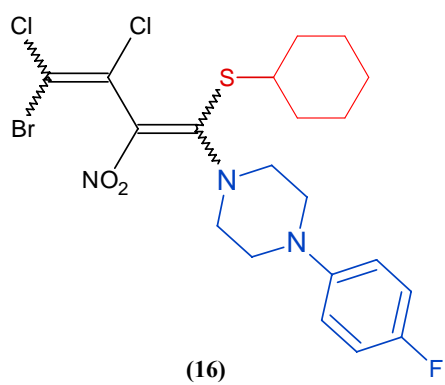
(19)



(14)



(20)



KAYNAKLAR

1. R. V. Kaberdin, V. I. Potkin, V. A. Zapol'skii, **1997**, *Russian Chemical Reviews*, 66(10), 827-842.
2. C. İbiş, Ç. Sayıl, **1994**, *Synth. Commun.*, 24, pp.2797-2804.
3. Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, **1976**, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 14, 1594.
4. V. I. Potkin, R. V. Kaberdin, V. A. Zapol'skii, **1993**, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 29, (5), 885.
5. Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, V. I. Potkin, N. V. Kokorev, **1987**, *Ser. Khim. Navuk.*, 3, 62.
6. Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, V. I. Potkin, **1979**, *Zhur. Org. Khim.*, 15, (5), 1099.
7. Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, **1986**, *Zhur. Org. Khim.*, 22, (7), 1389-1393.
8. S. D. Turk, Thiols, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **1963**, 2nd Edition, 8, 858-867.
9. G.D. Hinds, Proc.Am.Petrol.Inst.Sect.VIII, **1962**, 42, 18.
10. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **1969**, 20, Interscience Publishers, a division of John Wiley & sons, Inc., New York, 205-215.
11. Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, **1964**, Second Edition, 73-92.
12. W. E. Vaungan, F. F. Rust, *J. Org. Chem*, **1942**, 7, 472.
13. S. Patai, The Chemistry of the Thiol Group, Part 2, **1974**, John Wiley & Sons An Interscience Publication, ISBN 0-471-66498-2.
14. C. F. Fryling, in G. S. Whitby, *Synthetic Rubber*, **1963**, John Wiley&Sons, Inc.4, Newyork.
15. J. Xan, E. A. Wilson, L. D. Roberts, N. H. Harton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 1139.
16. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **1969**, 20, Interscience Publishers, a Division of John Wiley&Sons, Inc., Newyork, 205-215.
17. A. A. Oswald, K. Griesbaum, *Organic Sulfur Compounds*, Vol. II, **1966**, Chapter 9.

18. F. W. Stacey, J. F. Harris, *Organic Reactions*, **1963**, 4, John Wiley&Sons, Inc.
19. T. B. Johnson, G. Ettibert, *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 51, 1526.
20. Ullmann, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **1986**, Vol.AG, VCH Verlagsgesellschaft.
21. F. S. Hammet, S. P. Reinman, *J.Exptl.Med.*, **1929**, 50, 445.
22. R. Connor, *Organic Sulfur Compounds in Gilman, Organic Chemistry*, second, N. Y. Wiley, **1943**, 1, 853.
23. J. I. Cuneen, *J. Chem.Soc.*, **1947**, 36, 1127.
24. E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 56, 727.
25. F. L. Breusch, E. Ulusoy, *Genel Organik Kimya*, **1981**, 84-91.
26. S. D. Turk, Amines, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, **1963**, 2nd Edition, 2, 702-717.
27. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, **1963**, 2nd Edition, 2, 99-154.
28. Pollard and Macdowell, A New Synthesis of N-monophenylpiperazine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, 56, 2199.
29. Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, **1976**, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 12, 9, 2039.
30. C. İbiş, F. S. Göksel, **1994**, "Neue Thioeter aus 2-Nitro-pentachlor-1,3-butadiene und Sulfonyl- und Sulfinyl-1,3-butadiene aus Tetrakis(organylthio)- und Tris(organylthio)-1,3-butadien" *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 97, 165.
31. Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, V. I. Potkin, I. A. Shingel, **1979**, *Zhur. Org. Khim.*, 15 (1), 46-50.
32. R. J. Fessenden (T. Uyar, Çeviri Editörü), *Fessenden's Organic Chemistry*, **1992**, 824-829, ISBN 0-534-12252-3.
33. F. Özkök, **2004**, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
34. S. Coffey, Halogenated Aliphatic Hydrocarbon, *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, **1965**, 1, Part A, Elsevier Publishing Company, New York, 510-522.
35. A. F. Tuyun, **2007**, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
36. C. Djerassi, **1948**, *Chem. Reviews.*, 43, 271.
37. L. Testaferri, M. Tingoli and M. Tiecco, **1980**, *Tetrahedron Lett.*, 21, 3099.

38. P. Molina, M. Alajarin, M. J. Vilaplana and A. R. Katritzky, **1985**, *Tetrahedron Lett.*, 26, 469.
39. a) J. van der Louw, J. L. van der Baan, F. J. J. deKanter, F. Bickelhaupt and G. W. Klumpp, **1992**, *Tetrahedron*, 48, 6087. b) J. R. Beck and J. A. Yahner, **1978**, *J. Org. Chem.*, 43, 2048.
40. a) L. Testaferri, M. Tingoli and M. Tiecco, **1980**, *J. Org. Chem.*, 45, 4376. b) A. Alemagna, P. Del Buttero, C. Gorini, D. Landini, E. Licandro and S. Maiorana, **1983**, *J. Org. Chem.*, 48, 605.
41. a) K. P. Gross and O. Schnepp, **1978**, *J. Chem. Phys.*, 68, 2647. b) H. H. Jaff'e and M. Orchin, **1962**, *Theory and Applications of UV Spectroscopy*, Wiley, New York.
42. A. J. Bloom, J. M. Mellor, **1987**, Synthesis of 1-Nitro-1,3-dienes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 12, 2737.
43. Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, and E. E. Buslovskaya, I. A. Shingel, **1979**, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 15, 6, 1321-1322.
44. R. V. Kaberdin, V. I. Potkin, V. A. Zapol'skii, **1994**, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 30, 1452, 1368.
45. O. Paterno, *Chem. Ber.*, **1906**, 7, 81.
46. D. L. Hewer, *Cah. Anesthesiol*, **1976**, 24, 163.
47. R. V. Kaberdin, V. I. Potkin, *Russian Chemical Reviews*, **1994**, 63 (8), 641-659.
48. E. Frank, A. U. Balckham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 3283.
49. V. I. Potkin, V. I. Gogolinskii, N. I. Nechai, V. A. Zapol'skii, R. V. Kaberdin, **1995**, *Russian Journal of Organic Chemistry*, 31(12), pp. 1610-1616.
50. C. İbiş, Ç. Sayıl, **1995**, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 106, pp. 29-36.
51. J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Advanced Practical Organic Chemistry*, 7th Edition, VCH, Weinheim, **1996**, Stanley Thornes Ltd., ISBN 0 7487 4071 6.
52. a) C. İbiş, **1996**, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 118, pp. 49-60. b) C. İbiş, **1996**, *Bull.Soc.Chim.Belg.*, 105, 317.
53. a) C. İbiş, F. S. Göksel, **1994**, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 97, pp. 165-171. b) C. İbiş, Ç. Sayıl, **1994**, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 92, pp. 39-44.
54. C. İbiş, Z. Gökmen, **1998**, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 130, 79.
55. C. İbiş, G. Aydınli, **1999**, *Sulfr Letters*, 23 (2), pp. 67-77.

56. "Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie", Vol. 6, edited by R. Kreher, Thieme, Stuttgart, **1994**, pp. 193.
57. H. Mohamadi, M. M. Spees, and G. B. Grindey, *J. Med. Chem.*, **1992**, 35, 3012.
58. a) Diamond Alkali Company (Ert. H. Bluestone), *US-Pat. 3021370*, **1962** *Chem. Abstr.* (1962) 57, 3293c. b) Bayer Cropscience Lp Patent Department- Pittsburgh, PA, US, **2005**, C07D207/46 (Intl. Class). c) D. E. Kaufmann, V. A. Zapol'skii, Herstellung Biologisch Aktiver Nitromethylen-heterocyclen. In: Patentanmeldung (DE 2001).

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Gümüşhane’de doğdu. İlk öğrenimini Gazi Paşa İlkokulu’nda, orta ve lise öğrenimini Gümüşhane Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 1996 yılında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü’ne girdi. 2000 yılında Kimya Öğretmenliği Bölümü’nden mezun oldu. 2003-2004 öğretim yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya programında yüksek lisans eğitimine başladı.