



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HALODİENLERDEN**  
**YENİ TİYOETERLERİN SENTEZİ**

**Kim.Müh. Amaç Fatih TUYUN**

**Kimya Anabilim Dalı**  
**Organik Kimya Programı**

**Danışman**  
**Prof.Dr. Cemil İBİŞ**

**2. Danışman**  
**Y.Doç.Dr. Gökşin AYDINLI**

**Haziran, 2007**

**İSTANBUL**

Bu çalışma 12/07/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Danışman

Prof.Dr. Cemil İBİŞ

İstanbul Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr. Süleyman TANYOLAÇ

İstanbul Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr. Ayőe YUSUFOĐLU

İstanbul Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Prof.Dr. Mustafa BULUT

Marmara Üniversitesi

Fen-Edebiyat Fakültesi

Prof.Dr. F.Serpil GÖKSEL

İstanbul Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Biriminin T-863/02062006 sayılı projesi ile desteklenmiştir.

## **ÖNSÖZ**

Öncelikle lisans, yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmamın her aşamasında her türlü desteği sağlayan, yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Cemil İBİŞ ve ikinci danışmanım Y.Doç.Dr. Gökşin Aydınlı'ya en içten dileklerle teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım süresince bana her türlü konuda yardım ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof.Dr. F.Serpil GÖKSEL, Y.Doç.Dr. Nihal ONUL, Y.Doç.Dr. Zeliha GÖKMEN, Araş.Gör. Özlem ATASEVEN, Araş.Gör. Hatice YILDIRIM, Araş.Gör. Neslihan BEYAZIT, Nilüfer BAYRAK'a ve manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim dostlarım Mahmut YILDIZ, Yavuz Selim AŞÇI ve Gökçe TAŞSETEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Öğrenimim süresi içerisinde bana göstermiş oldukları güler yüz ve yardımlarını asla unutamayacağım enstitü sekreteri Ümran SARAÇ, enstitü öğrenci işleri şefi Nurcan BEYHATUN, Ali Keskin YILDIZAY, Ali SEVİNÇ ve Emine COŞ OFLUOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Bana olan güvenleriyle, sevgileriyle ve göstermiş oldukları sabırlarıyla her zaman yanımda hissettiğim kıymetli annem Muazzez NALBANT, ablam Feray TUYUN ve Canan KAYA'ya sonsuz minnettar olduğumu bilmelerini isterim.

Çalışmamın bu konuda araştırma yapan ve bilgi edinmek isteyen arkadaşlarıma yararlı olmasını dilerim.

**Haziran, 2007**

**Amaç Fatih TUYUN**

# İÇİNDEKİLER

|  |     |
|--|-----|
| ÖNSÖZ.....   | I   |
| İÇİNDEKİLER .....  | II  |
| ŞEKİL LİSTESİ .....  | VI  |
| TABLO LİSTESİ .....  | IX  |
| ÖZET .....   | X   |
| SUMMARY .....  | XII |
| 1. GİRİŞ.....  | 1   |
| 2. GENEL KISIMLAR .....  | 4   |
| 2.1. BUTA-1,3-DİENLERİN KİMYASI .....                              | 4   |
| 2.1.1. Giriş .....   | 4   |
| 2.1.2. Buta-1,3-dien'in Yapısı .....                               | 7   |
| 2.1.3. Buta-1,3-dien'in Geometrisi .....                           | 7   |
| 2.1.4. Diels Alder Reaksiyonu.....                                 | 8   |
| 2.1.5. Buta-1,3-dien'in Perisiklik Reaksiyonları.....              | 8   |
| 2.1.6. Dienlerin Bazı Sentez Reaksiyonları .....                   | 10  |
| 2.1.7. Butatrienil Katyonlar.....                                  | 11  |
| 2.2. HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLERİN KİMYASI .....                  | 12  |
| 2.2.1. Polihalo Organik Moleküller.....                            | 12  |
| 2.2.2. Alkollerin ve Tiyollerin Oluşumu .....                      | 14  |
| 2.2.3. Eterlerin ve Sülfidlerin Oluşumu .....                      | 15  |
| 2.2.4. Halojenli Organik Bileşiklerin Kullanım Alanları.....       | 16  |
| 2.3. ORGANİK KİMYADA NİTRO (-NO <sub>2</sub> ) GRUBUNUN ÖNEMİ..... | 18  |
| 2.3.1. Giriş .....   | 18  |
| 2.3.2. Nitro Bileşiklerinin Sentezi.....                           | 19  |
| 2.3.3. Nitroalkanların Reaksiyonları.....                          | 22  |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>2.4. AMİNLERİN KİMYASI.....</b>  | <b>24</b> |
| 2.4.1. Giriş .....  | 24        |
| 2.4.2. Aminlerin Reaksiyonları.....   | 25        |
| 2.4.3. Aminlerin Kullanım Alanları.....   | 28        |
| <b>2.5. TİYOLLERİN KİMYASI .....</b>  | <b>29</b> |
| 2.5.1. Giriş .....  | 29        |
| 2.5.2. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....   | 29        |
| 2.5.3. Tiyollerin Reaksiyonları .....   | 31        |
| 2.5.4. Tiyollerin Kullanım Alanları.....  | 39        |
| <b>2.6. TİYOETERLERİN KİMYASI.....</b>  | <b>40</b> |
| 2.6.1. Giriş .....  | 40        |
| 2.6.2. Tiyoterlerin Fizyolojik Etkileri ve Endüstriyel Kullanım Alanları .....  | 41        |
| <b>2.7. BAŞLANGIÇ MADDESİNİN SENTEZİ .....</b>  | <b>43</b> |
| <b>3. MALZEME VE YÖNTEM .....</b>   | <b>51</b> |
| <b>3.1. POLİHALONİTROBUTA-1,3-DİENLERİN S-NÜKLEOFİLLERLE<br/>OLAN REAKSİYONLARI.....</b>  | <b>51</b> |
| 3.1.1. 4-bromo-2-nitro-1,1,2,4-tetrakloro-buta-1,3-dien (6) ile 1-Dekantiyol<br>(14)'ün Reaksiyonu .....                          | 53        |
| 3.1.2. 4-bromo-2-nitro-1,1,2,4-tetrakloro-buta-1,3-dien (6) ile 4-Bromotiyofenol<br>(16)'ün Reaksiyonu .....                      | 57        |
| <b>3.2. OLUŞAN 1-ALKİL(ARİL)TİYO-SÜBSTİTÜE ÜRÜNLERİN MORFO-<br/>LİN VE PİPERAZİN TÜREVLERİ İLE REAKSİYONLARI .....</b>            | <b>61</b> |
| 3.2.1. 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-(difenil-<br>metil)-piperazin (18)'in Reaksiyonu ..... | 62        |
| 3.2.2. 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-(2-floro-<br>fenil)-piperazin (20)'in Reaksiyonu ..... | 66        |
| 3.2.3. 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile Morfolin<br>(22)'in Reaksiyonu .....                     | 70        |
| 3.2.4. 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-(2-<br>metoksifenil)-piperazin (24)'in Reaksiyonu..... | 73        |
| 3.2.5. 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-etoksi-<br>karbonil-piperazin (26)'in Reaksiyonu ..... | 77        |

|   |            |
|---|------------|
| 3.2.6. 4-bromo-1-desiltiyoy-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-(4-florofenil)-piperazin (28)'in Reaksiyonu .....             | 81         |
| 3.2.7. 4-bromo-1-desiltiyoy-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-fenilpiperazin (30)'in Reaksiyonu .....                       | 84         |
| 3.2.8. 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) ile N-(difenilmetil)-piperazin (18)'in Reaksiyonu.....     | 87         |
| 3.2.9. 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) ile N-(2-florofenil)-piperazin (20)'in Reaksiyonu .....    | 91         |
| 3.2.10. 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) ile Morfolin (22)'in Reaksiyonu .....                     | 94         |
| 3.2.11. 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) ile N-(2-metoksifenil)-piperazin (24)'in Reaksiyonu ..... | 98         |
| 3.2.12. 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) ile N-etoksikarbonil-piperazin (26)'in Reaksiyonu .....   | 101        |
| 3.2.13. 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-(4-florofenil)-piperazin (28)'in Reaksiyonu .....   | 104        |
| 3.2.14. 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-fenilpiperazin (30)'in Reaksiyonu.....              | 108        |
| <b>4. BULGULAR .....</b>  | <b>113</b> |
| <b>4.1. DENEYSEL KISIM .....</b>  | <b>113</b> |
| 4.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Aletler Ve Kimyasal Maddeler .....  | 113        |
| <b>4.2. DENEMELER .....</b>   | <b>114</b> |
| 4.2.1. Deneme 01: 4-bromo-1-desiltiyoy-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15)....  | 114        |
| 4.2.2. Deneme 02: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17).....  | 114        |
| 4.2.3. Deneme 03: 4-bromo-1-desiltiyoy-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (19).....                         | 115        |
| 4.2.4. Deneme 04: 4-bromo-1-desiltiyoy-1-[N-(2-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (21).....                         | 116        |
| 4.2.5. Deneme 05: 4-bromo-1-desiltiyoy-1-morfolino-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (23).....  | 116        |
| 4.2.6. Deneme 06: 4-bromo-1-desiltiyoy-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (25) .....                      | 117        |

|  |            |
|--|------------|
| 4.2.7. Deneme 07: 4-bromo-1-desiltiyoy-1-[N-etoksikarbonil-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (27) .....             | 117        |
| 4.2.8. Deneme 08: 4-bromo-1-desiltiyoy-1-[N-(4-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (29).....              | 118        |
| 4.2.9. Deneme 09: 4-bromo-1-desiltiyoy-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (31).....                        | 118        |
| 4.2.10. Deneme 10: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (32) .....   | 119        |
| 4.2.11. Deneme 11: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-1-[N-(2-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (33) .....   | 119        |
| 4.2.12. Deneme 12: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-1-morfolino-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (34).....                       | 120        |
| 4.2.13. Deneme 13: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (35) ..... | 120        |
| 4.2.14. Deneme 14: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-1-[N-etoksikarbonil-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (36) .....   | 121        |
| 4.2.15. Deneme 15: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-1-[N-(4-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (37) .....   | 121        |
| 4.2.16. Deneme 16: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyoy)-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (38) .....             | 122        |
| <b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>   | <b>123</b> |
| <b>5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU .....</b>  | <b>125</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>  | <b>128</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>   | <b>133</b> |



## ŞEKİL LİSTESİ

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Şekil 1.1  | : Sentez ağacı.....   | 1  |
| Şekil 1.2  | : Literatürdeki bazı polihalonitrobuta-1,3-dienler .....  | 2  |
| Şekil 2.1  | : Buta-1,3-dien'e 1,2- ve 1,4- katılması .....  | 5  |
| Şekil 2.2  | : Buta-1,3-dien'e Cl <sub>2</sub> katılması.....  | 6  |
| Şekil 2.3  | : Buta-1,3-dien'in delokalize sistemi .....   | 6  |
| Şekil 2.4  | : Konjuge buta-1,3-dien'in C2-C3 tekli bağ etrafındaki rotasyon sonucu oluşan s-trans konformasyonu ..... | 7  |
| Şekil 2.5  | : s-trans-buta-1,3-dien'in yapısının şematik olarak gösterimi .....                                       | 7  |
| Şekil 2.6  | : Dihedral açısının konformasyona olan etkisi .....   | 8  |
| Şekil 2.7  | : Buta-1,3-dien ve etilenin Diels Alder reaksiyonundaki geçiş durumu .....                                | 8  |
| Şekil 2.8  | : [2+2] Buta-1,3-dien'in fotokimyasal dimerleşmesi.....   | 9  |
| Şekil 2.9  | : [4+4] Siklo katılması.....  | 9  |
| Şekil 2.10 | : Tiyosüstitüe butenin eldesi.....  | 11 |
| Şekil 2.11 | : Halojenli organik bileşiklerin fonksiyonel dönüşümleri.....   | 12 |
| Şekil 2.12 | : Nitro bileşiklerinin sentezi .....  | 18 |
| Şekil 2.13 | : Nitro bileşiklerinin bazı reaksiyonları .....   | 18 |
| Şekil 2.14 | : Tiyollerin oksidasyon ilerleyişleri.....  | 33 |
| Şekil 2.15 | : Halonitrodien türevlerinin sentezi .....  | 43 |
| Şekil 2.16 | : Trikloroetilen'in dimerleşme mekanizması .....  | 45 |
| Şekil 2.17 | : <i>E,Z</i> -5 bileşiğinin <sup>1</sup> H NMR değerleri.....   | 46 |
| Şekil 2.18 | : <i>E,Z</i> -6 bileşiğinin yapıları .....  | 47 |
| Şekil 2.19 | : 7 bileşiğinin sentezi .....   | 47 |
| Şekil 2.20 | : 7 bileşiğinin başka bir yöntemle sentezi.....   | 48 |
| Şekil 2.21 | : 8 bileşiğinden sentezlenebilen diğer polihalonitrodienler.....  | 49 |
| Şekil 3.1  | : Polihalonitrobuta-1,3-dienlerin tiyollerle olan reaksiyonları .....                                     | 51 |
| Şekil 3.2  | : Reaksiyon şartlarına göre oluşan ürünler .....  | 52 |
| Şekil 3.3  | : 15 bileşiğinin IR spektrumu (film).....   | 54 |
| Şekil 3.4  | : 15 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....                                  | 55 |
| Şekil 3.5  | : 15 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....                                 | 55 |
| Şekil 3.6  | : 15 bileşiğinin MS spektrumu .....   | 56 |
| Şekil 3.7  | : 15 bileşiğinin MS2 spektrumu .....  | 56 |
| Şekil 3.8  | : 17 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....  | 58 |
| Şekil 3.9  | : 17 bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ).....                         | 59 |
| Şekil 3.10 | : 17 bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ).....                        | 59 |
| Şekil 3.11 | : 17 bileşiğinin APT spektrumu (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ).....  | 60 |
| Şekil 3.12 | : 6, 15 ve 17 bileşiklerinin UV spektrumları (CHCl <sub>3</sub> ).....                                    | 60 |
| Şekil 3.13 | : Mono(tiyo)-süstitüe bileşiklerin piperazin türevleri ve morfolin ile reaksiyonları.....                 | 61 |

|                   |  |     |
|-------------------|--|-----|
| <b>Şekil 3.14</b> | : <b>19</b> bileşiğinin IR spektrumu (film).....                                 | 63  |
| <b>Şekil 3.15</b> | : <b>19</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....  | 64  |
| <b>Şekil 3.16</b> | : <b>19</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) ..... | 64  |
| <b>Şekil 3.17</b> | : <b>19</b> bileşiğinin MS spektrumu .....                                       | 65  |
| <b>Şekil 3.18</b> | : <b>19</b> bileşiğinin MS2 spektrumu .....                                      | 65  |
| <b>Şekil 3.19</b> | : <b>21</b> bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....                                  | 67  |
| <b>Şekil 3.20</b> | : <b>21</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....  | 68  |
| <b>Şekil 3.21</b> | : <b>21</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....  | 68  |
| <b>Şekil 3.22</b> | : <b>21</b> bileşiğinin MS spektrumu .....                                       | 69  |
| <b>Şekil 3.23</b> | : <b>21</b> bileşiğinin MS2 spektrumu .....                                      | 69  |
| <b>Şekil 3.24</b> | : <b>23</b> bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....                                  | 71  |
| <b>Şekil 3.25</b> | : <b>23</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....  | 72  |
| <b>Şekil 3.26</b> | : <b>23</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....  | 72  |
| <b>Şekil 3.27</b> | : <b>25</b> bileşiğinin IR spektrumu (film).....                                 | 74  |
| <b>Şekil 3.28</b> | : <b>25</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....  | 75  |
| <b>Şekil 3.29</b> | : <b>25</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....  | 75  |
| <b>Şekil 3.30</b> | : <b>25</b> bileşiğinin APT spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....                 | 76  |
| <b>Şekil 3.31</b> | : <b>27</b> bileşiğinin IR spektrumu (film).....                                 | 78  |
| <b>Şekil 3.32</b> | : <b>27</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....  | 79  |
| <b>Şekil 3.33</b> | : <b>27</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....  | 79  |
| <b>Şekil 3.34</b> | : <b>27</b> bileşiğinin APT spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....                 | 80  |
| <b>Şekil 3.35</b> | : <b>29</b> bileşiğinin IR spektrumu (film).....                                 | 82  |
| <b>Şekil 3.36</b> | : <b>29</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....  | 83  |
| <b>Şekil 3.37</b> | : <b>29</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....  | 83  |
| <b>Şekil 3.38</b> | : <b>31</b> bileşiğinin IR spektrumu (film).....                                 | 85  |
| <b>Şekil 3.39</b> | : <b>31</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....  | 86  |
| <b>Şekil 3.40</b> | : <b>31</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....  | 86  |
| <b>Şekil 3.41</b> | : <b>32</b> bileşiğinin IR spektrumu (film).....                                 | 88  |
| <b>Şekil 3.42</b> | : <b>32</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....  | 89  |
| <b>Şekil 3.43</b> | : <b>32</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....  | 89  |
| <b>Şekil 3.44</b> | : <b>32</b> bileşiğinin MS spektrumu .....                                       | 90  |
| <b>Şekil 3.45</b> | : <b>33</b> bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....                                  | 92  |
| <b>Şekil 3.46</b> | : <b>33</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....  | 93  |
| <b>Şekil 3.47</b> | : <b>33</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....  | 93  |
| <b>Şekil 3.48</b> | : <b>34</b> bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....                                  | 95  |
| <b>Şekil 3.49</b> | : <b>34</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....  | 96  |
| <b>Şekil 3.50</b> | : <b>34</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....  | 96  |
| <b>Şekil 3.51</b> | : <b>34</b> bileşiğinin MS spektrumu .....                                       | 97  |
| <b>Şekil 3.52</b> | : <b>35</b> bileşiğinin IR spektrumu (film).....                                 | 99  |
| <b>Şekil 3.53</b> | : <b>35</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....  | 100 |
| <b>Şekil 3.54</b> | : <b>35</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....  | 100 |
| <b>Şekil 3.55</b> | : <b>36</b> bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....                                  | 102 |
| <b>Şekil 3.56</b> | : <b>36</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....  | 103 |
| <b>Şekil 3.57</b> | : <b>36</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....  | 103 |
| <b>Şekil 3.58</b> | : <b>37</b> bileşiğinin IR spektrumu (film).....                                 | 105 |
| <b>Şekil 3.59</b> | : <b>37</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....  | 106 |
| <b>Şekil 3.60</b> | : <b>37</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....  | 106 |

|                   |   |     |
|-------------------|---|-----|
| <b>Şekil 3.61</b> | : <b>37</b> bileşiğinin MS spektrumu .....  | 107 |
| <b>Şekil 3.62</b> | : <b>38</b> bileşiğinin IR spektrumu (film).....                                  | 109 |
| <b>Şekil 3.63</b> | : <b>38</b> bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ) .....   | 110 |
| <b>Şekil 3.64</b> | : <b>38</b> bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu (CDCl <sub>3</sub> ).....   | 110 |
| <b>Şekil 3.65</b> | : <b>38</b> bileşiğinin MS spektrumu .....  | 111 |
| <b>Şekil 3.66</b> | : <b>19, 21, 23, 25, 27, 29</b> ve <b>31</b> bileşiklerinin UV spektrumları ..... | 112 |
| <b>Şekil 3.67</b> | : <b>32, 33, 34, 35, 36, 37</b> ve <b>38</b> bileşiklerinin UV spektrumları ..... | 112 |

## TABLO LİSTESİ

|                  |  |    |
|------------------|--|----|
| <b>Tablo 2.1</b> | : Tiyollerin fiziksel özellikleri .....  | 30 |
| <b>Tablo 2.2</b> | : Bazı disülfidlerin fiziksel özellikleri.....   | 37 |
| <b>Tablo 2.3</b> | : 2-nitropolihalobuta-1,3-dienlerdeki karbon atomları üzerindeki<br>oluşan yük değerleri ..... | 50 |

## ÖZET

### HALODİENLERDEN YENİ TİYOETERLERİN SENTEZİ

Bu çalışmaya trikloroetilen'in radikalik dimerleşmesi ile hazırlanan polihalojenli organik bileşiğin sentezlenmesi ve çeşitli reaksiyonları ile elde edilen 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-buta-1,3-dien bileşiğinin (**6**) sentezlenmesi ile başlandı.

Çalışmanın sonraki aşamasında (**6**) bileşiğinin tiyollerle olan reaksiyonları incelendi. Çalışmaya 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-buta-1,3-dien (**6**) 1-dekantiyol ile reaksiyonundan 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**15**) bileşiği ve *p*-bromotiyofenol ile reaksiyonundan 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**17**) bileşiği sentezlenerek devam edildi.

Çalışmanın son aşamasında ise elde edilen mono(tiyosübstitüe nitrodien bileşiklerinin morfolin ve bazı piperazin türevleri ile reaksiyonları incelendi.

4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**15**) bileşiği, sırasıyla N-(difenilmetil)-piperazin (**18**), N-(2-florofenil)-piperazin (**20**), morfolin (**22**), N-(2-metoksifenil)-piperazin (**24**), N-etoksikarbonil-piperazin (**26**), N-(4-florofenil)-piperazin (**28**) ve N-fenilpiperazin (**30**) ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyonlar sonucunda sırasıyla 4-bromo-1-desiltiyo-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**19**), 4-bromo-1-desiltiyo-1-[N-(2-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**21**), 4-bromo-1-desiltiyo-1-morfolin-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**23**), 4-bromo-1-desiltiyo-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**25**), 4-bromo-1-desiltiyo-1-[N-etoksikarbonil-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**27**), 4-bromo-1-desiltiyo-1-[N-(4-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**29**) ve 4-bromo-1-desiltiyo-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**31**) bileşikleri sentezlendi.

4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) bileşigi, sırasıyla N-(difenilmetil)-piperazin (18), N-(2-florofenil)-piperazin (20), morfolin (22), N-(2-metoksifenil)-piperazin (24), N-etoksikarbonil-piperazin (26), N-(4-florofenil)-piperazin (28) ve N-fenilpiperazin (30) ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyonlar sonucunda sırasıyla 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (32), 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(2-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (33), 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-morfolino-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (34), 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (35), 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-etoksikarbonilpiperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (36), 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(4-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (37) ve 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (38) bileşikleri sentezlendi.

Sentezlenen yeni 2 adet mono(tiy)nitrobuta-1,3-dien bileşikleri ve bu bileşiklerin 14 adet piperazin türevi ürünleri orjinaldir. Oluşan bu yeni ürünler kristallendirme veya kolon kromatografisi yöntemlerinden biriyle saflaştırıldı. Yapıları mikroanaliz ve spektroskopik yöntemler (IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV ve MS) ile aydınlatıldı.

## SUMMARY

### THE SYNTHESIS OF NEW THIOETHERS FROM HALODIENES

Our investigations started with the synthesis of polyhalogenated butenes 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-buta-1,3-dien (**6**).

In the following step, reactions of thiols with the compound (**6**) were investigated. Therefore, 4-bromo-1-decylthio-2-nitro-1,3,4-trichloro-buta-1,3-dien (**15**) and 4-bromo-1-(4-bromophenylthio)-2-nitro-1,3,4-trichloro-buta-1,3-dien (**17**) were synthesized from the reactions of 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrachloro-buta-1,3-dien (**6**) with 1-decanethiol and *p*-bromothiophenol, respectively.

In the last step, reactions of morpholine and derivatives of piperazine with the mono(thio)substituted nitrodien compounds were explored.

To obtain 4-bromo-1-decylthio-1-[N-(diphenylmethyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-buta-1,3-dien (**19**), 4-bromo-1-decylthio-1-[N-(2-fluorophenyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-buta-1,3-dien (**21**), 4-bromo-1-decylthio-1-morpholine-2-nitro-3,4-dichloro-buta-1,3-dien (**23**), 4-bromo-1-decylthio-1-[N-(2-metoxyphenyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-buta-1,3-dien (**25**), 4-bromo-1-decylthio-1-[N-etoxy-carbonyl-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-buta-1,3-dien (**27**), 4-bromo-1-decylthio-1-[N-(4-fluorophenyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-buta-1,3-dien (**29**) and 4-bromo-1-decylthio-1-(N-phenylpiperazine)-2-nitro-3,4-dichloro-buta-1,3-dien (**31**), the reactions of 4-bromo-1-decylthio-2-nitro-1,3,4-trichloro-buta-1,3-dien (**15**) with the N-(diphenylmethyl)-piperazine (**18**), N-(2-fluorophenyl)-piperazine (**20**), morpholine (**22**), N-(2-metoxyphenyl)-piperazine (**24**), N-etoxy-carbonyl-piperazine (**26**), N-(4-fluorophenyl)-

piperazine (**28**) ve N-phenylpiperazine (**30**) were performed, respectively.

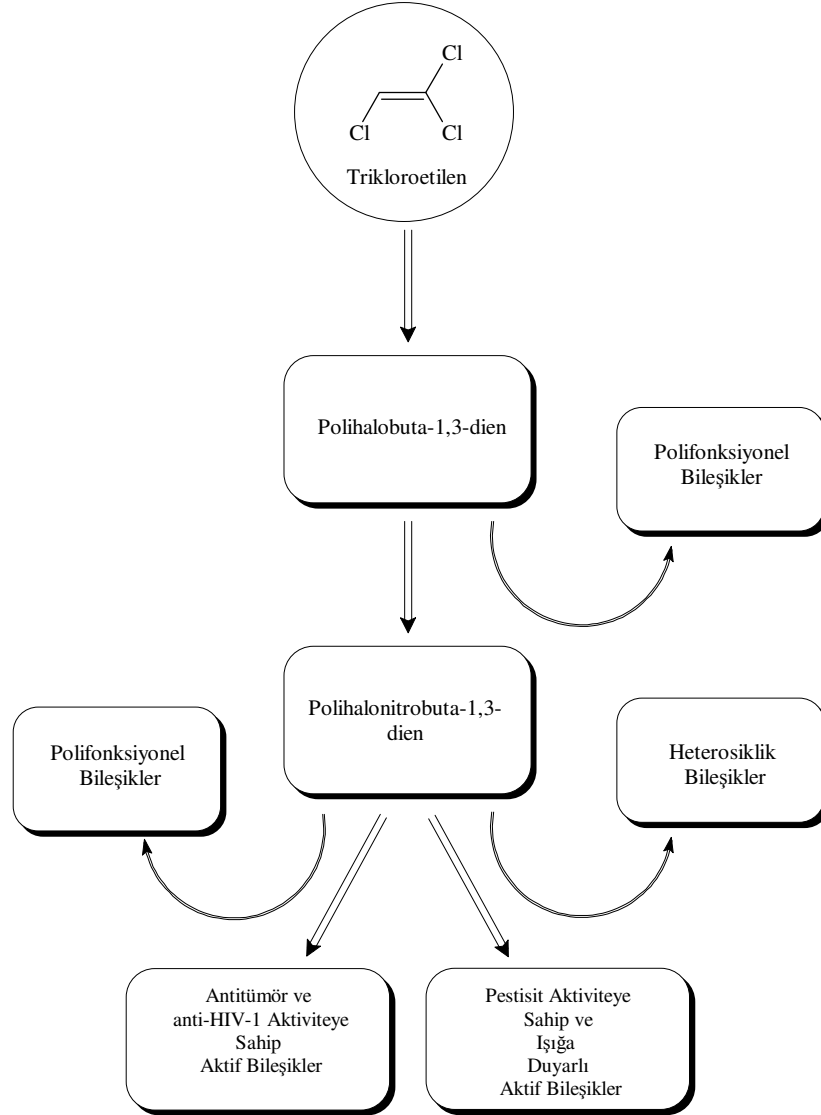
Analogously, 4-bromo-1-(4-bromophenylthio)-1-[N-(diphenylmethyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-buta-1,3-dien (**32**), 4-bromo-1-(4-bromophenylthio)-1-[N-(2-fluorophenyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-buta-1,3-dien (**33**), 4-bromo-1-(4-bromophenylthio)-1-morpholine-2-nitro-3,4-dichloro-buta-1,3-dien (**34**), 4-bromo-1-(4-bromophenylthio)-1-[N-(2-metoxyphenyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-buta-1,3-dien (**35**), 4-bromo-1-(4-bromophenylthio)-1-[N-etoxykarbonil-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-buta-1,3-dien (**36**), 4-bromo-1-(4-bromophenylthio)-1-[N-(4-fluorophenyl)-piperazine]-2-nitro-3,4-dichloro-buta-1,3-dien (**37**) and 4-bromo-1-(4-bromophenylthio)-1-(N-phenylpiperazine)-2-nitro-3,4-dichloro-buta-1,3-dien (**38**) were synthesized by the interaction of 4-bromo-1-(4-bromophenylthio)-2-nitro-1,3,4-trichloro-buta-1,3-dien (**17**) with the N-(diphenylmethyl)-piperazine (**18**), N-(2-fluorophenyl)-piperazine (**20**), morpholine (**22**), N-(2-metoxyphenyl)-piperazine (**24**), N-etoxykarbonil-piperazine (**26**), N-(4-fluorophenyl)-piperazine (**28**) ve N-phenylpiperazine (**30**), respectively.

Synthesized two mono(thio)nitrobuta-1,3-dien compounds and their fourteen piperazine derivatives are original. The novel products were purified either crystallization or via column chromatography. Structure of these novel products were characterized by microanalysis, spectroscopic methods (IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, UV and MS).



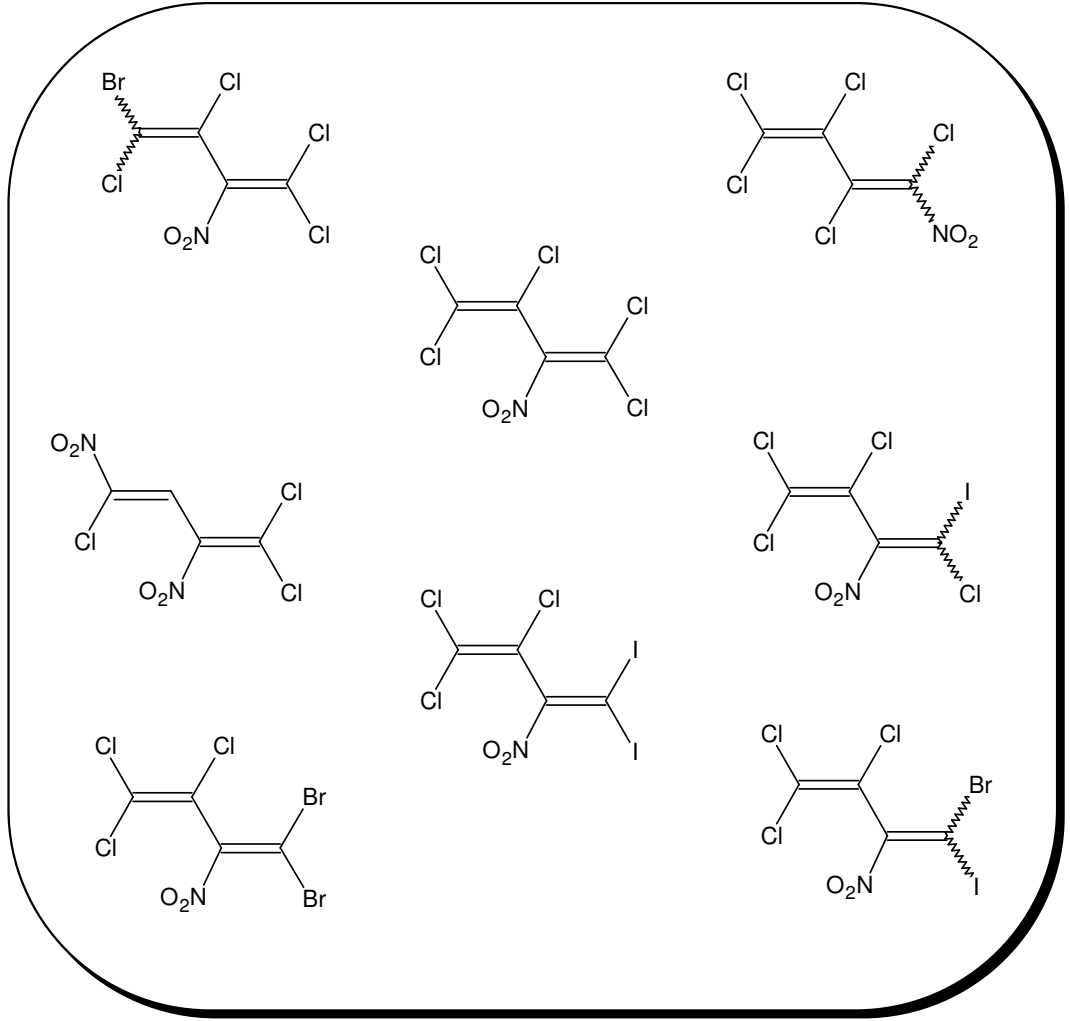
## 1. GİRİŞ

Son 20-25 yıl boyunca nitro bileşiklerinin kimyası çalışılmaktadır. Literatürde nitro bileşiklerinin sentezi, reaksiyonları ve özellikleri hakkında bir çok makale vardır[1]. Nitro bileşiklerine olan ilgi bu bileşiklerin çeşitli yeni organik bileşiklerin sentezinde rol oynamasında büyük önem taşımasından dolayıdır (Şekil 1.1). Nitekim ki 1-nitrobuta-1,3-dien bileşiğinden yola çıkılarak önemli bir amino asit olan lysin sentezi literatürde



Şekil 1.1: Sentez ağacı

mevcuttur[1a]. Son yıllarda nitro alkenlerin, nitro alkadienlerin ve özellikle de nitrobuta-1,3-dienlerin sentezi ve reaksiyonlarına ilgi daha artmıştır. İlginin sebebi yapıdaki nitrovinil grubundaki  $-C=C-$  bağının, nitro grubunun eksi indüktif etkisinden dolayı polarlaşmasıyla, bileşiği nükleofillere karşı oldukça reaktif bir hale getirmesidir.  $-C=C-$  bağı S-, N-, S,S-, S,O- ve S,N- nükleofillerle katalizör olmadan reaksiyona girebilmektedir. Nitrovinil grubundaki klorür ile RS- grubunun yer değiştirmesi sonucunda nitro bileşiğinin aktivitesi azalmaktadır. Ancak nitrovinil grubuna bağlanan nükleofillerin sterik ve indüktif etkilerinden dolayı, mono(tiyosübstitüenitrobuta-1,3-dien bileşikleride oda sıcaklığında bazı aminlerle yavaş reaksiyona girerken, bazıları ile de hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir[2].



Şekil 1.2: Literatürdeki bazı polihalonitrobuta-1,3-dienler

Prof.Dr. Cemil İBİŞ 2-nitropolihalobuta-1,3-dien bileşiklerinin çeşitli tiyollerle (RSH)[3] reaksiyonlarından mono-, di-, tri-, tetra-, penta(tiyosüstitü), ditiyollerle (HS-R-SH)[4] reaksiyonlarından ise heterosiklik bileşikleri literatüre kazandırmıştır. Elde edilen bu bileşikler alifatik ve heterosiklik yapıları tiyoeterler ve disüfitlerdir. Nitrobuta-1,3-dienlerin ve mono(tiyosüstitü)nitropolihalobuta-1,3-dienlerin bazı düz uzun zincirli tiyollerle, taçeter veya kuvvetli koordinasyon eğilimi olan tiyotaçeter yapısında halkalı yapıların oluştuğu gözlenmiştir[5].

Önceki çalışmalarda 2-nitro-1,1,2,4,4-pentaklorobuta-1,3-dien ile 1,2-etanditiyol reaksiyonundan elde edilen yeni heterosiklik bileşimin[6] sekonder aminlerle reaksiyonundan sonra halka kapanmasıyla antibakteriyel, antelmintik etki gösteren 4-nitrotiyofen türevleri elde edildiği yayınlanmıştır[7]. 1-benziltiyosüstitü-1-piperidino-2-nitro-triklorobuta-1,3-dien bileşimi, 2-nitro-1,1,2,4,4-pentaklorobuta-1,3-dien ile benzil tiyolün reaksiyonundan elde edilen mono(tiyosüstitü) ürünün piperidin bileşimiyle reaksiyonundan elde edilmiş ve bu bileşimin ışığa karşı duyarlı olduğu da yayınlanmıştır[78c].

Çalışmanın ilk aşamasında başlangıç maddesi olarak 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetraklorobuta-1,3-dien bileşimi sentezlendi. Daha sonra sentezlenen bu başlangıç maddesinin çeşitli tiyollerle reaksiyonları incelenmiş, elde edilen mono(tiyosüstitü)-2-nitro-polihalobuta-1,3-dien bileşiminin bazı piperazin türevleri ve morfolin ile reaksiyonlarından yeni N,S-disüstitü-2-nitro-polihalobuta-1,3-dien bileşikleri elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenen yeni bileşiklerin organik kimya literatürüne katkı yapacağı düşünülmektedir.

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

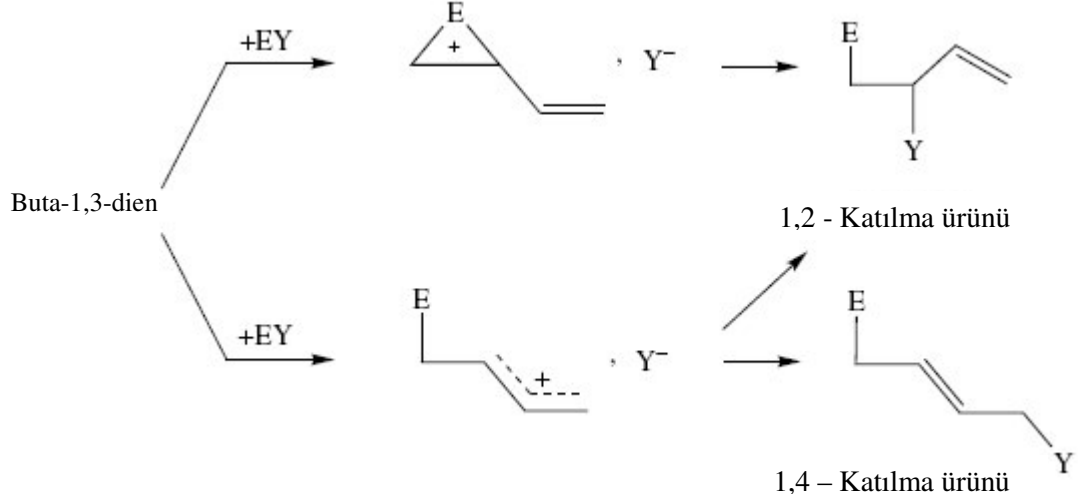
## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1. BUTA-1,3-DIENLERİN KİMYASI

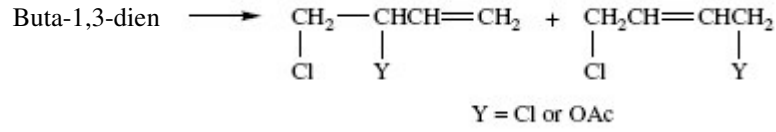
#### 2.1.1. Giriş

Biyolojide, malzeme biliminde ve organik sentezdeki önemli rollerinden dolayı dienler büyük ilgi görmektedir. Dienler aynı zamanda organik reaksiyonların en önemli reaksiyonlarından biri olan perisiklik reaksiyonlarda da yer almaktadır.

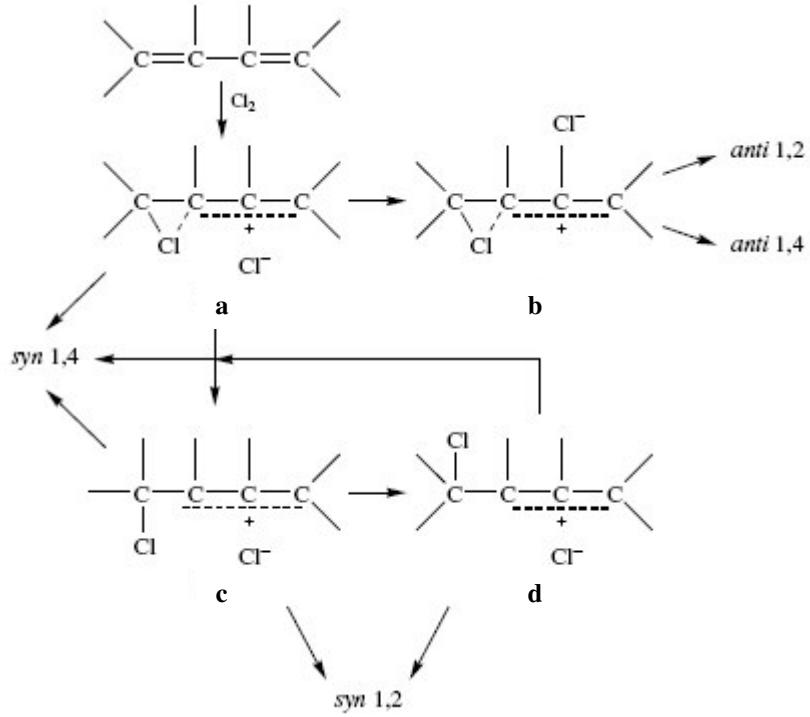
Dienler teorik ve sentez açısından organik kimya için çok büyük rol oynamaktadır. Dienlerin önemli olmasının bir diğer nedeni ise dienlerin ve olefinlerin altı üyeli halkalı bileşikleri veren Diels-Alder reaksiyonudur[8]. Bu reaksiyon dien'in dört karbon atomuna, olefin'in de iki karbon atomuna sahip olmasından dolayı 4+2 siklokatalması olarak adlandırılır. Bu reaksiyonun mekanizması 1964 yılına kadar açıklanamamıştı ta ki Woodward and Hoffmann tarafından önerilen ve daha sonraları Woodward-Hoffmann kuralı olarak bilinen kural açıklanana kadar[9]. Önerilen bu kural orbital simetrilerinin önemli rol oynadığı elektrosiklik reaksiyonlarının dünya literatüründe önünü açmıştır. Konjuge buta-1,3-dienler sadece kararlı olmakla kalmayıp aynı zamanda elektrofilik reaktiflerle reaksiyonlarında karakteristik davranışlar göstermektedirler. Mesela, buta-1,3-dien'e 1,4-brom katılması ile oluşan 1,4-dibrom-2-buten'in mekanizmasını ana ürün olan 3,4-dibrom-1-buten'e kıyasla teorik kimyacılar için açıklaması zor bir konuydu. 1,2- katılması kimyacılar için beklenen bir durumdu ancak 1,4- katılması alışılmamış bir durumdu. Daha sonra anlaşıldı ki bu durum kararlılıkla ve  $\pi$ -elektronlarının delokalizasyonu ile gerçekleşmekteydi (Şekil 2.1)[10].



Asetik asitteki  $\text{Cl}_2$ 'un buta-1,3-dien'e katılması ile 3-asetoksi(kloro)-4-kloro-1-buten ve 1-asetoksi(kloro)-4-kloro-2-buten oluşmaktadır.

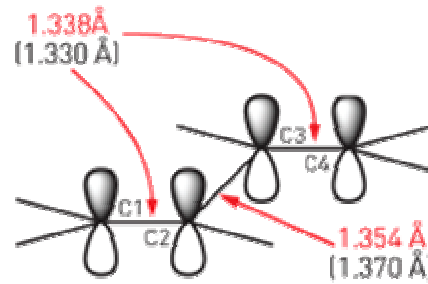


Mekanizmaya göre, ilk oluşan iyon a yapısıdır. Alilik sistemdeki dağılmadan dolayı, C2 atomu ile halojen atomu arasındaki bağ zayıflar. Bundan dolayı da anyonun ön taraftan saldırma ihtimaline izin veren c yapısı oluşmaktadır ki oluşan ürün syn-1,2-diklorürdür. c yapısındaki C1 ve C2 bağının rotasyonu ile oluşan d yapısı arka taraftan saldırılması sonucu syn-1,2-diklorür ürün oluşturmaktadır. a, c veya d yapılarından herhangi birinin C4 atomuna anyonun saldırması sonucu syn-1,4- ürünleri meydana gelmektedir. anti-1,2-diklorür ya da anti-1,4-diklorür ise a yapısının b yapısını vermek üzere transyerleşmesi sonucu oluşabilmektedir. Anyon'un b yapısındaki C2 atomuna saldırması sonucu anti-1,2-diklorür ürünü; C4 atomuna saldırması sonucu ise anti-1,4-diklorür ürünü oluşmaktadır (Şekil 2.2). Bromlama da klorlama reaksiyon mekanizması üzerinden yürümektedir.



Şekil 2.2: Buta-1,3-dien'e  $\text{Cl}_2$  katılması

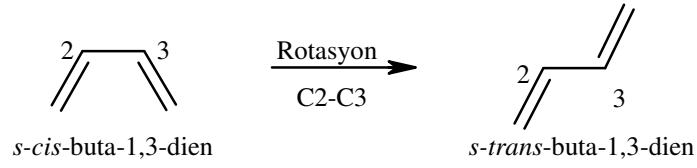
Yapı kimyacıları sonraları buta-1,3-dien'in yapısını aydınlatmayı başarabildiler. İlk başta C1-C2 ve C3-C4 bağlarının eşit ve  $1,338 \text{ \AA}$ 'a C2-C3 tekli bağının ise  $1,354 \text{ \AA}$  olduğu düşünülüyordu. Ancak Profesör C. Craig ve ekibi kuantum kimyası ve yüksek çözünürlüklü IR yardımıyla C1-C2 ve C2-C3 bağlarının uzunluklarını aslında, sırasıyla,  $1,330$  ve  $1,370 \text{ \AA}$  olarak bulmuştur[11] (Şekil 2.3). Bu alilik katyonun  $\pi$ -elektronlarının delokalizasyonu ile gerçekleşmektedir.



Şekil 2.3: Buta-1,3-dien'in delokalize sistemi

### 2.1.2. Buta-1,3-dien'in Yapısı

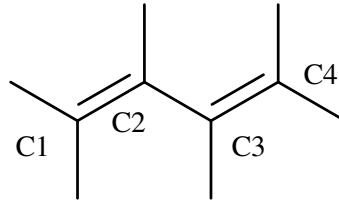
Buta-1,3-dien'in yapısı çeşitli teoriksel metotlar kullanılarak geniş bir şekilde incelenmiştir[12]. Bu molekül için, C-C tek bağı rotasyonu ile meydana gelen iki konformasyonu mevcuttur (Şekil 2.4). Deneysel bulgular en kararlı konformasyonunun *s-trans* konformasyonu olduğunu göstermektedir. Konjuge buta-1,3-dien bileşiği, iki karbon-karbon çifte bağ arasında herhangi bir etkileşme olmaması bakımından da dikkat çekicidir.



Şekil 2.4: Konjuge buta-1,3-dien'in C2-C3 tekli bağ etrafındaki rotasyon sonucu oluşan *s-trans* konformasyonu

### 2.1.3. Buta-1,3-dien'in Geometrisi

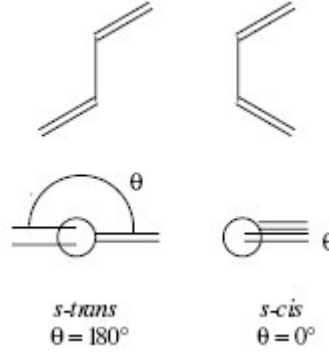
Şekil 2.5'de *s-trans*-buta-1,3-dien'in şematik olarak yapısı görülmektedir.



Şekil 2.5: *s-trans*-buta-1,3-dien'in yapısının şematik olarak gösterimi

Buta-1,3-dienlerin kararlı konformasyonları ve potansiyel fonksiyonlarının yapısı iki basit etkileşme ile açıklanabilir: konjugasyon ve sterik itme. Konjugasyon düzlemsel konformasyonları stabilize etmeye ayarlar (*s-cis* ya da *s-trans*). Sterik itme ise stabilize etmeyi düzlemsel konformasyonlarda en güçlü şekilde yaparken, düzlemsel olmayanlarda çok zayıf şekilde yapmaktadır. Şekil 2.6'de dihedral açısının konformasyona olan etkisi görülmektedir. Dihedral açısı konformasyon ve

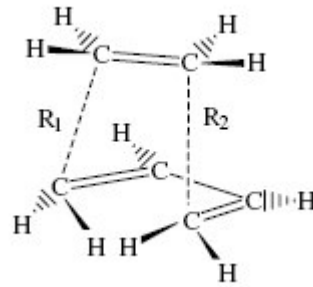
konfigurasyon analizinde önemli derecede rol oynayan bir faktördür. *s-trans* konformasyonu oda sıcaklığında % 99 oranında bulunmaktadır[13].



Şekil 2.6: Dihedral açısının konformasyona olan etkisi

#### 2.1.4. Diels Alder Reaksiyonu

Diels Alder reaksiyonu organik kimyanın en etkili reaksiyonları arasındadır. Reaktivitesi, mekanizması, seçiciliği, çözücü etkileri, katalizi ve dahası hakkında çok fazla sayıda teorik çalışmalar söz konusudur[14]. Hatta bu yöntem doğal ürünler sentezinde bile kendine yer bulabilmektedir[15]. Diels Alder reaksiyonuna en basit örnek Şekil 2.7'deki buta-1,3-dien ve etilenin reaksiyonu gösterilebilir.



Şekil 2.7: Buta-1,3-dien ve etilenin Diels Alder reaksiyonundaki geçiş durumu

#### 2.1.5. Buta-1,3-dien'in Perisiklik Reaksiyonları

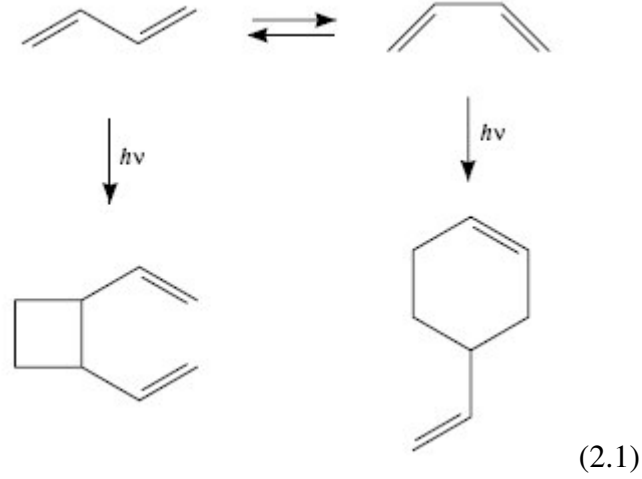
Konjuge dienlerin çoğu reaksiyonları perisiklik reaksiyonlar adı verilen "uyumlu" (tek basamaklı) reaksiyonlar şeklinde gerçekleşir. Yani eski bağların kopması ve yenilerinin



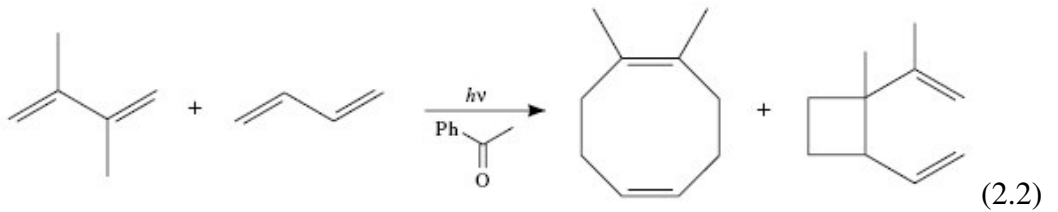
oluşması, eş zamanlı olarak, tek basamakta oluşur. Perisiklik reaksiyonların en belirgin özelliği, geçiş durumunda  $\pi$ -bağlarının katılımıyla halkalı bir yapının ortaya çıkmasıdır. Perisiklik reaksiyonların aktivasyon enerjisi ısısal uyarımlı ya da fotokimyasal uyarımlı ışınlarla sağlanır. Perisiklik reaksiyonlar genellikle stereospesifiktir ve ısı uyarılmış tepkimenini ürünü ile fotokimyasal tepkimenin ürünü çoğu kez zıt stereokimyaya sahiptir[16].

Buta-1,3-dien'in fotokimyasal uyarımına örnek olarak dimerleşmesini Şekil 2.8'yi gösterebiliriz (Elektrosiklik Reaksiyonu).

Buta-1,3-dien'in halka katılmasına örnek olarak Şekil 2.9'i örnek gösterebiliriz (Halkalı Katılma Reaksiyonu).



Şekil 2.8: [2+2] Buta-1,3-dien'in fotokimyasal dimerleşmesi

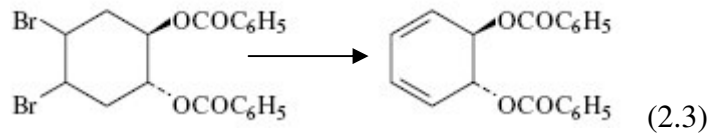


Şekil 2.9: [4+4] Siklo katılması

## 2.1.6. Dienlerin Bazı Sentez Reaksiyonları

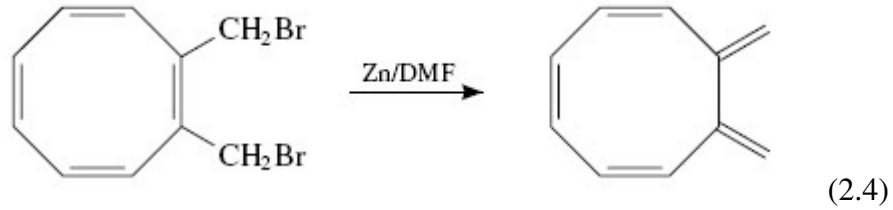
### 2.1.6.1. Dehidrohalojenleme

Dienlerin bromlanması moleküler brom[17] ya da piridinyum bromür perbromür[17] ile yapılabilir. Dehidrobromasyon için reaksiyonlarda çeşitli bazlar kullanılmaktadır. KOH ve NaOMe uzun bir süre kullanılmasına rağmen, son yıllarda DMF içindeki lityum karbonat ve lityum klorür kullanılmaktadır[18].



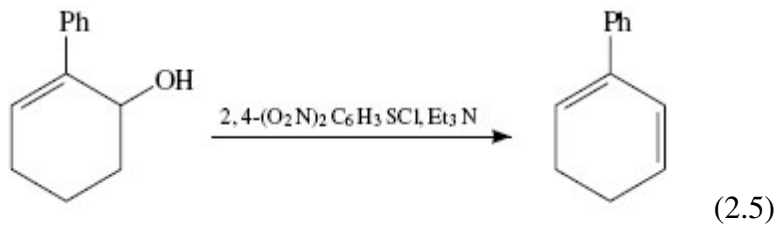
### 2.1.6.2. Dehalojenasyon

Dehalojenasyon, özellikle debromlama, DMF ortamında Zn amalgam[19] ya da aktif çinko/potasyum iyodür[20] ile gerçekleştirilebilir.



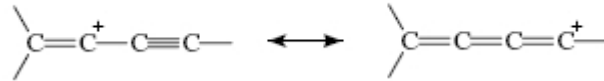
### 2.1.6.3. Dehidrasyon

$\alpha$ - $\beta$ -doymamış karbonil grubunun 1,2-indirgenmesi ile veya vinil grubun karbonil gruba nükleofilik katılması alilik alkollerin dehidrasyonu sonucu 1,3-dienler elde edilebilir. Reaksiyonlar sülfürik asit, fosforik asit veya Lewis asidi gibi asidik reaktiflerle gerçekleşmektedir. Dehidrasyon ajanı olarak 2,4-dinitrobenzen sülfonil klorür, tri etil amin kullanılabilir[21].

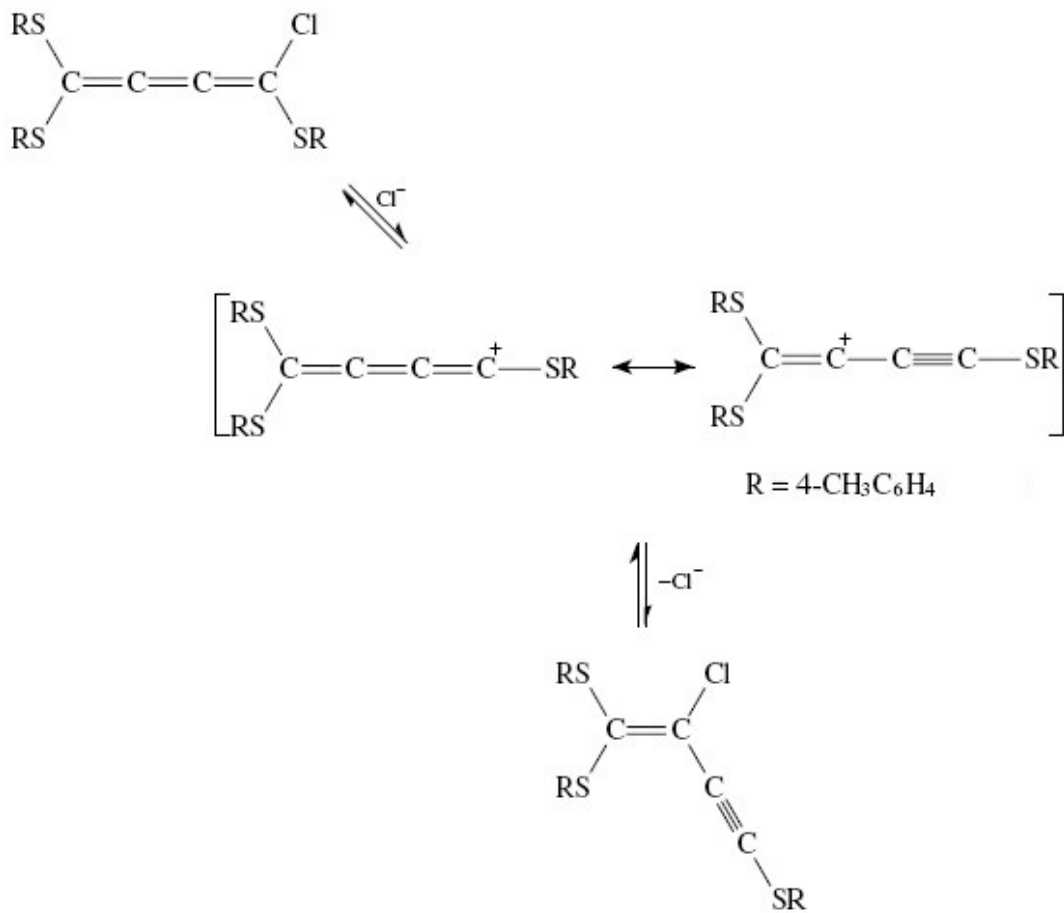


### 2.1.7. Butatrienil Katyonlar

Allenil katyonun homologu olan butatrienil katyon etinil stabilize vinil katyonun mezomerik formudur. Bu çeşit moleküller ilk defa Kobayashi, Sonoda ve Taniguchi tarafından 1977'de butatrienil halojenlerin etanollü ortamda solvolizi ile sentezlenmiştir[22].



Allenil katyon oda sıcaklığında 1-kloro-1,4,4-tri(4-metilfeniltiyo)butatrienin izomerizasyonundan tri(4-metilfeniltiyo)butenin eldesinde geçiş formu olarak görülmektedir[23] (Şekil 2.10).

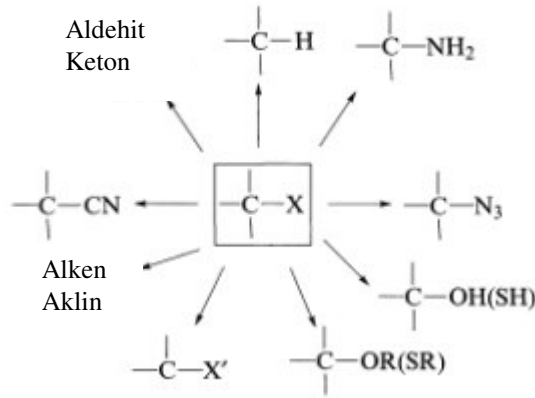


(2.6)

Şekil 2.10: Tiyosüstitüe butenin eldesi

## 2.2. HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLERİN KİMYASI

Alkil halojenürler suda çözünmezler. Flor bileşikleri hariç diğer halojenli bileşiklerin kaynama noktaları ve yoğunlukları hidrokarbonlarıkinden yüksektir. Elektrofil olan halojen atomu bağlı olduğu karbon atomunu ( $R^{\delta+}-X^{\delta-}$ ) moleküle etkinlik getirir ve kolaylıkla yer değiştirme ve eliminasyon reaksiyonları verirler. Şekil 2.11’de görüldüğü gibi halojenli organik bileşikler çok çeşitli diğer fonksiyonel gruplara dönüşebilmektedir.



Şekil 2.11: Halojenli organik bileşiklerin fonksiyonel dönüşümleri

Karbon-halojen bağı, potansiyel tıbbi ve farmakolojik ajanların biyolojik olarak aktif bileşiklerin benzerlerinin geliştirilmesinde önemli bir stratejik öneme sahiptir. Floroasetatın, florokortiksteroidlerin ve 5-floroürasilin önemli biyokimyasal araştırmalarında anahtar rolü oynayan halojenli organik bileşiklere örneklerdir. Halojenli organik bileşiklerin etkinliği 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.

### 2.2.1 Polihalo Organik Moleküller

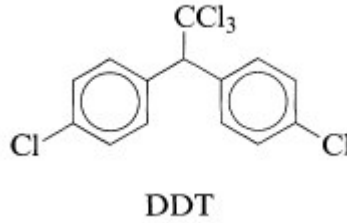
Polihalo bileşiklerin bir kaç çeşidi endüstride ve ticarete uygulamaları çok geniş yer bulmaktadır. Böcek öldürücüler, polihalo aromatik hidrokarbonlar, fenoller, dibenzofuranlar ve dioksinler örnek olarak gösterilebilir. Bu bileşiklerin bazıları besin zincirinde yağ dokularında biriktiğinden (klorohidrokarbonlar yağda çözüldüğünden)

zehirliliği ve çevresel sorunlar doğurduğu kanıtlanmıştır. Halo uçucu anesteziikleri ve yapay oksijen taşıyıcıları polihalo bileşiklerin tıptaki uygulamalarıdır.

#### **A. Klorlu Pestisitlerin Biyokimyası ve Zehirliliği**

##### **2,2-Bis(p-klorofenil)-1,1,1-trikloroetan (DDT)**

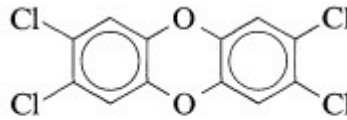
DDT, Othmar Zeidler tarafından 1873'te ilk kez sentezlenen bu bileşik, omurgalı ve omurgasız canlılar için geniş spektrumlu bir pestisit. 1939'dan beri kullanılmakta olup şu anda yasaklanmıştır. Bu bileşik sıtma hastalığının sebebi olan anofel sivrisineği ile mücadelede çok iyi sonuçlar vermektedir.



#### **B. Dioksinlerin Zehirliliği ve Biyokimyası**

##### **2,3,7,8-tetraklorodibenzodioxin (TCDD)**

Oldukça kararlı olan TCDD çevrede bozulmadan kalır ve yağda çözünme özelliğinden dolayı besin zincirine katılabilir. Akut toksisite miktarının altında alındığında klorakne denilen cildi çirkinleştiren bir hastalığa yol açmaktadır.

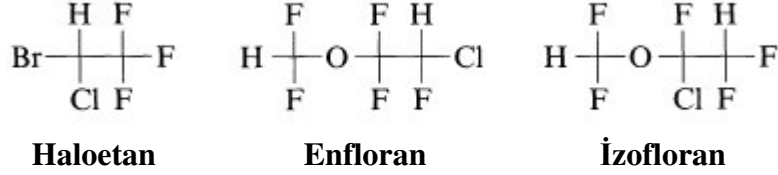


**2,3,7,8-Tetrakloro-p-dioksin  
(TCDD)**

#### **C. Halo Uçucu Anestezitler**

İkinci Dünya Savaşı boyunca genel anestezi için uygun olan yanıcı olmayan uçucu bileşikler arasında yeni florlu bileşikler sentezlenmiştir. Ancak çeşitli denemelerden

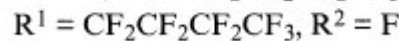
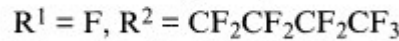
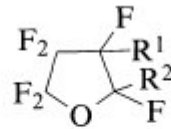
sonra çeşitli sebeplerden (zehirlilik ve düşük potansiyelinden dolayı) dolayı uygun bulunmamıştır.



Haloetan 1950'lerde klinik olarak ilk kullanılan bileşiktir. Enfloran ve izofloran haloetandan daha karardır. İzofloran 1981'de klinik olarak kullanıma girmiştir. İzofloran ve enfloran'ın metabolizma çalışmaları literatürde mevcuttur[24].

#### D. Perflorokarbonların Yapay Oksijen Taşıyıcıları

Perflorokarbonlar çeşitli benzersiz özelliklere sahiptirler. Gazların PFK'daki yüksek çözünürlüğünden dolayı tıbbi uygulamalarda büyük önem taşımaktadır. Clark ve Gollan tarafından bir çalışmada farelerin oksijenlendirilmiş perflorobutil-tetrahidrofuranda uzun bir süre zarar görmeden yaşayabildiğini göstermekle PFK'larda gazların çözündüğünü de kanıtlamıştır[25]. Oksijenlendirilmiş PFK'ların medikal uygulamalardaki sonraki araştırması ise oksijenlendirilmiş tümörlerin bu yolla radyasyona olan hassasiyetini arttırmaktır. Bununla beraber, PFK'ların kırmızı kan hücreleri ile yer değiştirmesi ile oksijeni ve karbon dioksiti taşıması da büyük ilgi çekmiştir[26].

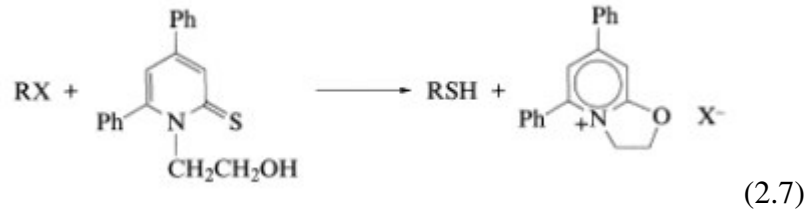


#### Perflorobutiltetrahidrofuran

#### 2.2.2. Alkollerin ve Tiyollerin Oluşumu

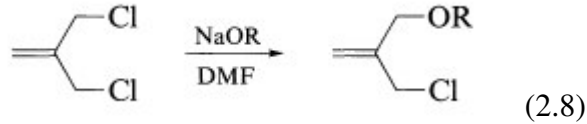
Halojenli bileşikler alkollere, fenollere ve fenollerin kükürt analoglarına çeşitli metotlarla dönüşebilmektedir. Alkil halojenürler, halojen atomunun karboksilat iyonu

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<sup>0</sup>C'deki reaksiyonundan yüksek verimde tiyofenoller sentezlenebilmektedir[27]. Alkil tiyol, alkil halojenür ile benzendeki ya da asetonitrildeki 1-(2-hidroksietil)-4,6-difenilpiridin-2-tiyon ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentezlenebilmektedir[28].



### 2.2.3. Eterlerin ve Sülfidlerin Oluşumu

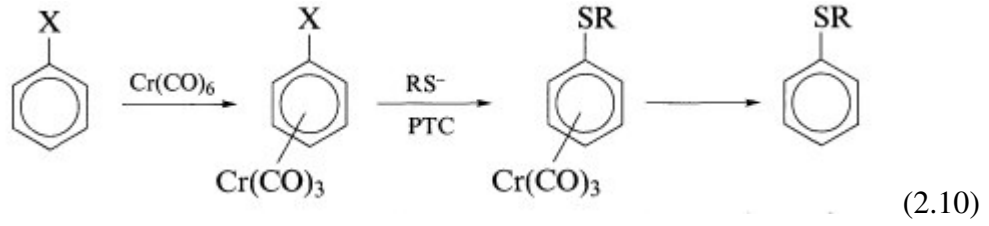
Alilik halojenürler DMF'de alkoksit iyonu ile reaksiyonundan eterler sentezlenebilmektedir. Monoalkoksilat ürün kabul edilebilir verimlerde olmaktadır[29].



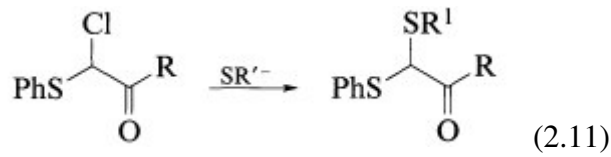
Aktifleřmiř aril halojenürler tiyolat anyonları ile reaksiyonunda halojen atomunun tiyolat ile nükleofilik yer değiştirmesi sonucu tiyoeterler oluşabilmektedir. Reaksiyon genellikle DMF veya HMPA gibi polar ve aprotik çözücülerde gerçekteřmektedir[30].



Aril halojenürler de tiyolat anyonu ile reaksiyonunda faz transfer koşulları altında trikarbonil krom kompleksinin aktivasyonu ile sentezlenebilmektedir[31].



$\alpha$ -kloro- $\beta$ -ketosülfitler aynı şekilde tiyolat anyonları ile reaksiyonundan yüksek verimde yeni ditiyoasetaller sentezlenebilmektedir[32].



#### 2.2.4. Halojenli Organik Bileşiklerin Kullanım Alanları

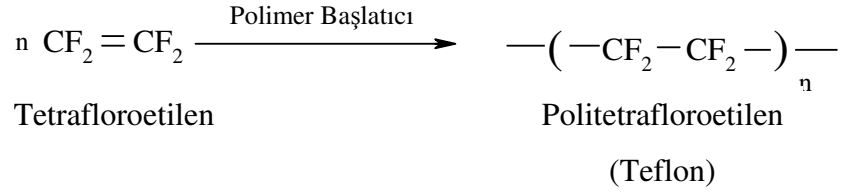
Halojenli bileşiklerin pestisit olarak, çözücü olarak, soğutucularda, ateş söndürücülerde ve yavaşlatıcılarda, içme sularının dezenfektasyonunda, ilaçlarda ve elektronik kimyasallar olarak endüstride sayısız uygulaması bulunmaktadır.

Bağışıklık, endokrin ve sinir sistemindeki zararlı etkilere sahip olduğunu kanıtlayan bulgular vardır. Kloroflorokarbonların ozon tabakasına verdiği zarar iyi bilinmektedir[33]. 16000 klorlu ve bromlu bileşik -kloroflorokarbonlar, DDT- birçok ülkede yasaklanmıştır.

Metilklorür lokal anestezik 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. Kloroform ağır, tatlı, yanmaz ve uçucu bir sıvıdır. Tıpta uzun yıllar anestezide kullanılmıştır. Karaciğer üzerindeki zehirli etkisinden ve kansere yol açtığı şüphesinden dolayı kullanımından vazgeçilmektedir. Karbon tetraklorür mum ve yağları iyi çözdüğünden dolayı kuru temizlemede kullanılır.

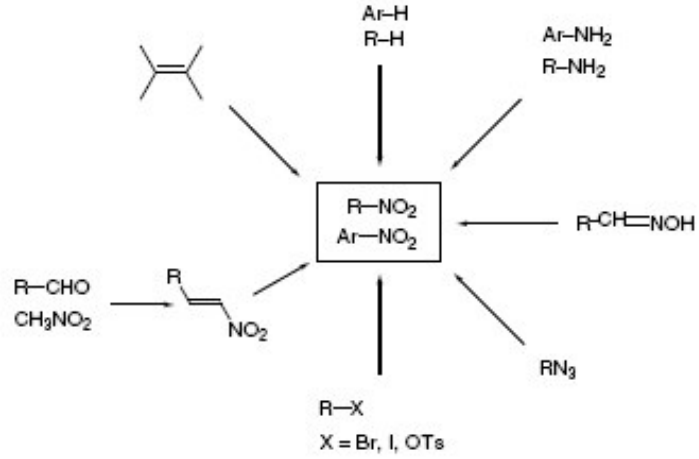


Teflon (tetrafloroetilen), erime ve bozunma sıcaklığı çok yüksek olan bir polimerdir. Yüzeyinin sürtünme katsayısı çok düşüktür ve kaygandır. Teflondan kimyasal aşınmaya dayanıklı tüpler, borular ve tıplar yapılabilmektedir. Kızartma tavalarının yüzeyini kaplamada ve daha başka birçok yerde kullanılan önemli bir malzemedir[34].



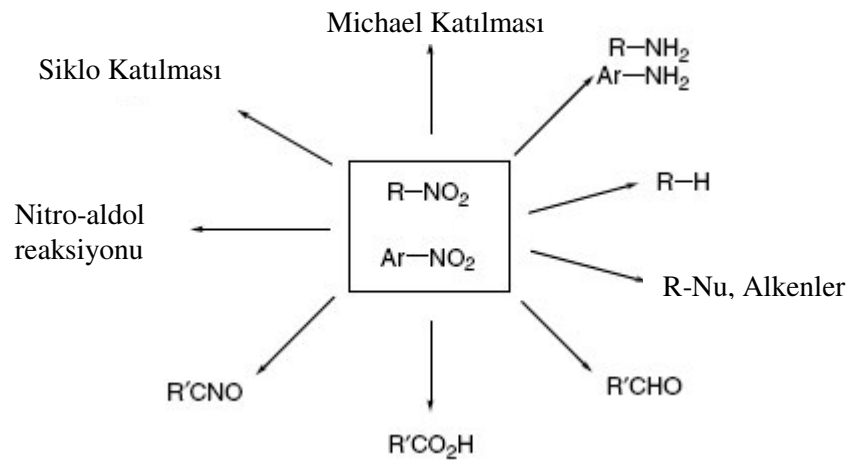
## 2.3. ORGANİK KİMYADA NİTRO (-NO<sub>2</sub>) GRUBUNUN ÖNEMİ

### 2.3.1. Giriş



Şekil 2.12: Nitro bileşiklerinin sentezi

Tarihsel olarak ele alındığında nitro bileşikleri, özellikle de aromatik nitro bileşikleri, azo boyaların ve patlayıcıların sentezi açısından oldukça önemlidir. Her geçen gün nitro bileşikleri boya ve patlayıcı sentezindeki önemini kaybetmemiştir; buna ek olarak, daha kompleks moleküllerin sentezi için önemli bir reaktif olduğu da kanıtlanmıştır. Sentezinin ve diğer çeşitli fonksiyonel gruplara dönüşümünün kolaylığı, nitro bileşiklerine organik sentezdeki çeşitliliğinde geniş yer bulmasına olanak vermiştir.



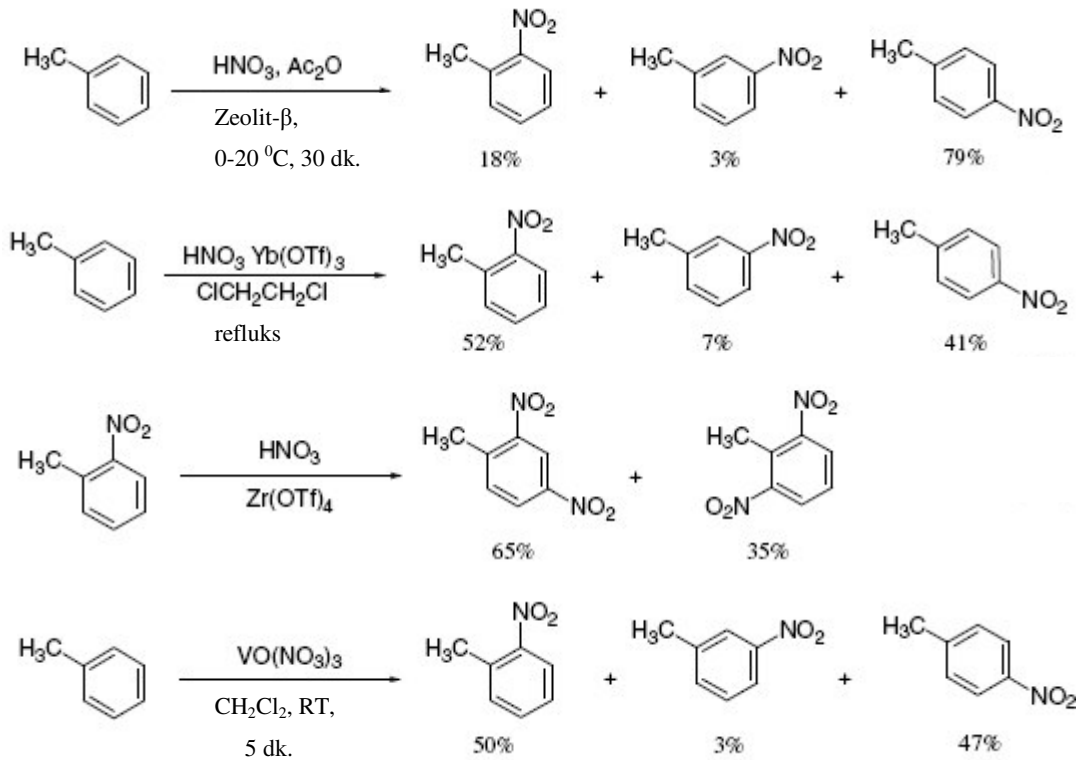
Şekil 2.13: Nitro bileşiklerinin bazı reaksiyonları

## 2.3.2. Nitro Bileşiklerinin Sentezleri

### 2.3.2.1. Hidrokarbonların Nitrolanması

#### Aromatik Bileşiklerin Nitrolanması

Aromatik bileşiklerin nitrolanması nitro bileşik sentezleri arasında belki de en fazla çalışılmıştır. Klasik olarak nitrolama derişik  $H_2SO_4$  varlığında  $HNO_3$ 'ün aşırısı ile yapılmaktadır. Yeni yöntem olarak geliştirilen katı asit katalizörleri reaksiyon ortamından ayrılması ve geri kazanımından sonra tekrar kullanılma imkanı sağlaması sebebiyle ilgiyi üzerlerine çekmektedir. Aşağıda toluenin çeşitli reaktiflerle nitrolanması gösterilmektedir[35].



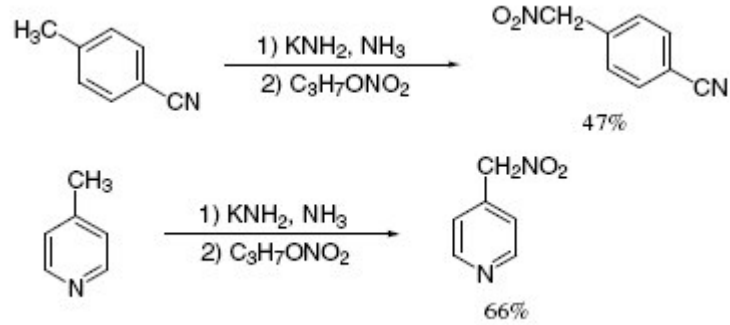
(2.12)

#### Doymuş Alifatik Hidrokarbonların Nitrolanması

Aromatik hidrokarbonların nitrolanmasının aksine, doymuş alifatik hidrokarbonlar uygun koşullarda geleneksel nitrolayıcılara karşı tepkisizdir. Alkanların elektrofilik nitrolanması aromatlere göre –yan ürünlerin oluşması hızının yüksek olması sebebiyle- daha zor bir prosestir.

### Aktifleştirilmiş C-H Bileşiklerin Nitrolanması

Aktif metilen bileşiklerinin nitrolanması genellikle alkil nitrat gibi elektrofilik nitrolama ajanı ile karbanyonik ara ürün üzerinden gerçekleşmektedir. Toluen türevleri sıvı amonyak içerisinde  $\text{KNH}_2$  varlığında alkil nitratlarla nitrolanması bu şekilde gerçekleşmektedir[36].

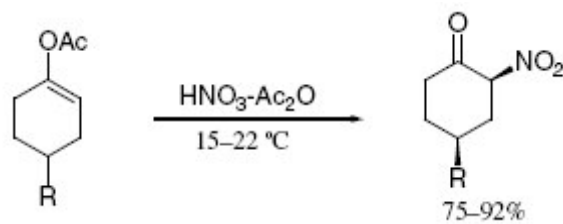


### Alkenlerin Nitrolanması

Alkenlerin nitrolanması ile organik sentezde yararlı ve çok çeşitli ara ürünler olan konjuge nitroalkenler elde edilmektedir. Nitroalkenler genellikle ya alkenlerin nitrolanması ile ya da Henry reaksiyonu ile oluşan 2-nitroalkollerin dehidrasyonu ile sentezlenmektedir. Nitrolama  $\text{HNO}_3$  ile yapıldığında kabul edilir verimlerde nitroalkenler elde edilmektedir ancak seçicilikteki yetersizliği ve alkenlerin bozunma ihtimalinin artması nedeniyle bu proses laboratuvar ortamında az kullanılmaktadır.

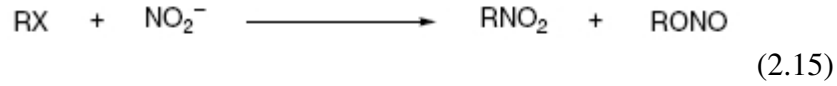
### Ketonların Nitrolanması

Ketonların nitrolanması kimyacılar  $\alpha$ -nitro ketonların sentezi için önemli bir metodu sağlamaktadır. Ketonların  $\text{HNO}_3$  ile direk nitrolanması sonucu çeşitli oksidatif yan ürünlerin oluşumuna sebebiyet vermektedir. Bu yüzden ketonların enolatlara, enol asetatlara ya da enol esterlere dönüşümünü ardından geleneksel nitrolama ajanı ile muamelesinin ardından  $\alpha$ -nitro alkenler oluşmaktadır[37].



### Alkil Halojenürlerin Nitrolanması

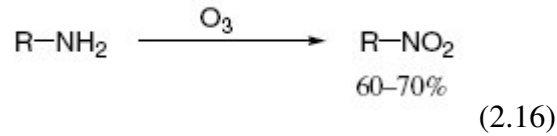
Alkil halojenürler ile metal nitritlerin reaksiyonu nitroalkanların sentezi açısından en önemli metodlardan biridir. Metal nitrit olarak, gümüş nitrit, potasyum nitrit ya da sodyum nitrit en çok kullanılanlardandır. Ürün ise nitroalkan ve alkil nitrit karışımıdır[38].



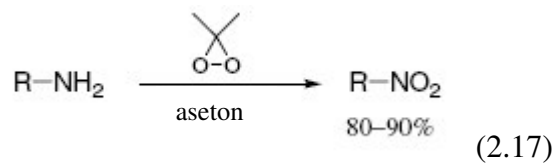
### 2.3.2.2. Nitro Bileşiklerinin Oksidasyon ile Sentezi

#### Aminlerin Oksidasyonu

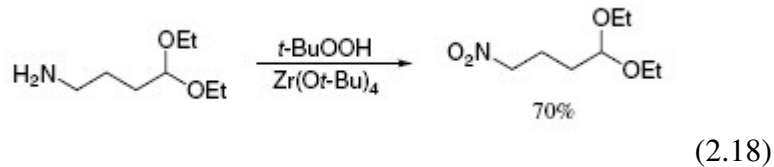
Primer aminlerin nitro türevlerine direk oksidasyonu hem endüstriyel çapta hem de organik sentez açısından oldukça ilgi çekicidir. Çünkü bazı bileşiklerin direk nitrolama metodu ile nitrolanması oldukça güçtür. Doymuş primer aminler ozon ile oksidasyonu nitroalkanları vermektedir[39].



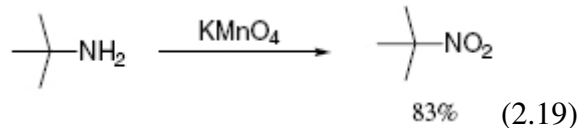
Alifatik ve aromatik primer aminlerin nitro bileşiklerine oksidasyonu dimetildioksiranın aseton çözeltisi ile gerçekleşmektedir[40].



Son yıllarda, primer alifatik aminlerin nitro bileşiklerine oksidasyonu zirkonyum tetra tert-butoksit ve tert-butil hidroperoksit katalizör sistemi ile de mümkün kılınmıştır[41].

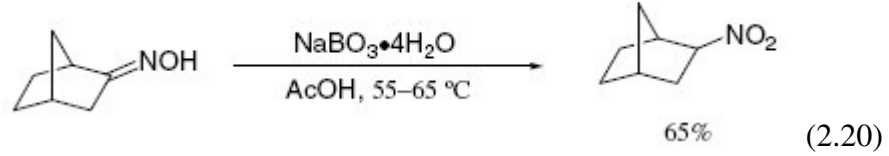


Tersiyer aminlerin nitro bileşiklerine oksidasyonu ise  $\text{KMnO}_4$  ile mümkündür[42].



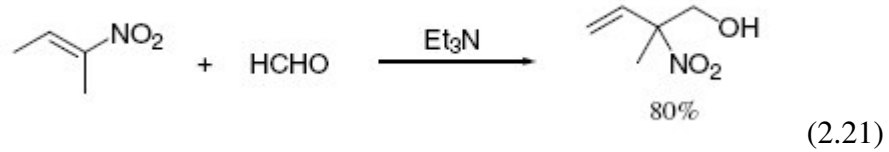
### Oksimlerin Oksidasyonu

Oksimlerin nitro bileşiklerine uygun oksidasyonu asetik asitli sodyum perborat ile mümkündür[43].

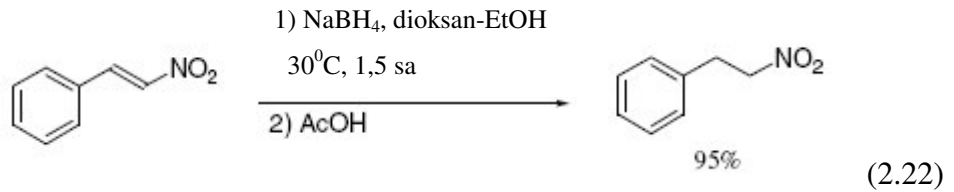


### 2.3.3. Nitroalkenlerin Reaksiyonları

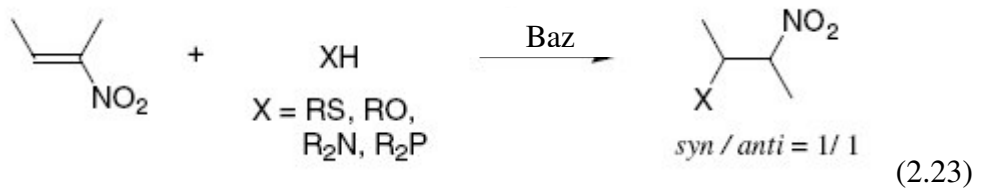
Konjuge nitroalkenler bazik ortamda alilik nitro bileşiklerine dönüşebilmektedir.  $\alpha,\beta$ -doymamış nitroalkenlerin aldehytlerle bazik ortamdaki reaksiyonları  $\gamma,\delta$ -doymamış  $\beta$ -nitro alkollere ukaşmamızı sağlamaktadır[44].



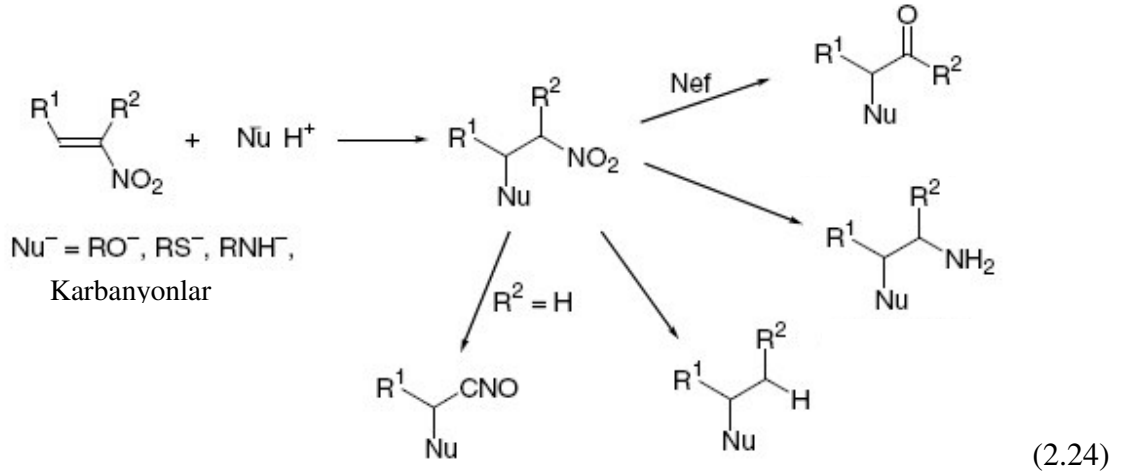
Nitroalkenlerin  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenmesi nitroalkanların sentezi için kullanılan önemli bir metoddur[45].



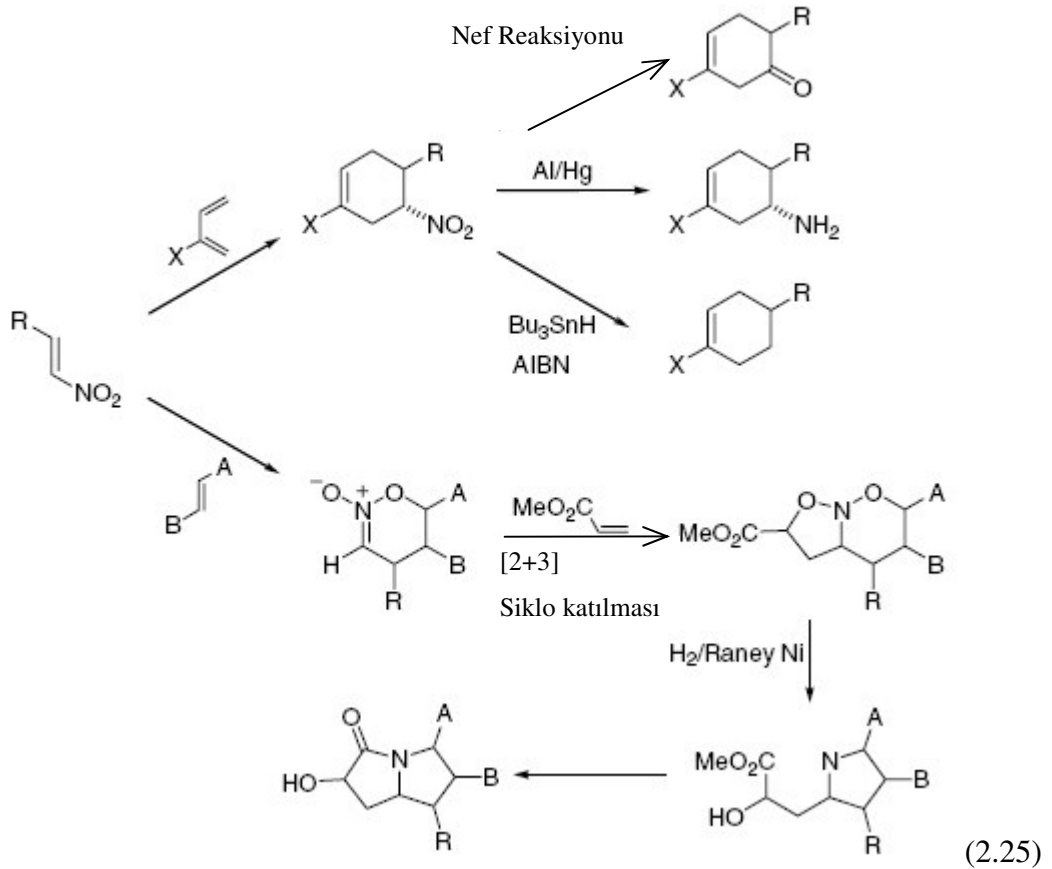
Oksijen, sülfür ve azot gibi heteroatom merkezli nükleofiller nitroalkenlere Michael katılması için uygun nükleofillerdir. Nükleofillerle nitroalkenlerin reaksiyonu baz varlığında  $\beta$ -nitro bileşiklerini vermektedir[46].



Bu reaksiyondan çıkarak ayrıca çeşitli yeni maddelerin sentezi de mümkün olmaktadır.



Sentetik organik kimyanın en önemli reaksiyonlarından biri de Diels-Alder reaksiyonudur. Çeşitli dienler ve dienofiller bu reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Nitroalkenlerin Diels-Alder reaksiyonları çeşitli kompleks doğal ürün sentezlerinde sık kullanılmaktadır[47].



## 2.4. AMİNLERİN KİMYASI

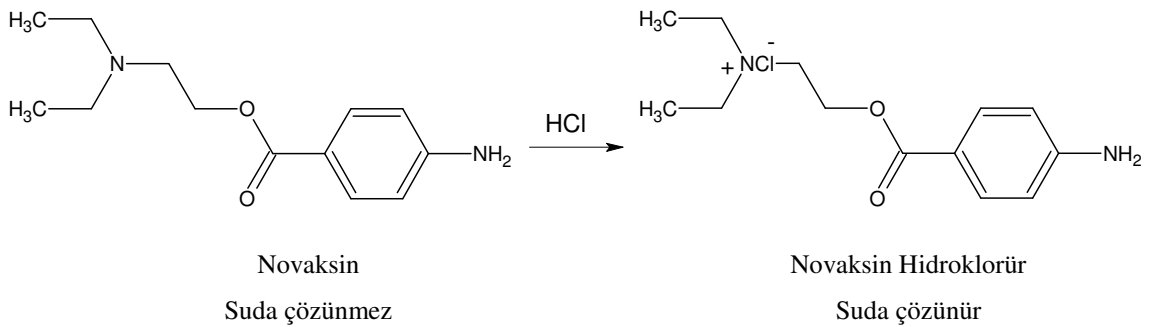
### 2.4.1. Giriş

Genel formülleri  $RNH_2$ ,  $R_2NH$  ve  $R_3N$  şeklinde gösterilir. Genel formül itibariyle amonyak ( $NH_3$ ) en basit amin türevidir. Azot atomuna bağlı grup sayısına göre primer, sekonder ve tersiyer olarak adlandırılırlar.



Aminlerin yapısındaki azot atomunun elektron çiftine sahip olması; aminlerin bazik özellik göstermesine sebep oldukları gibi aminlere reaksiyonlar için uygun nükleofil olma özelliğini de 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[48].



Tetrametilendiamin (putresin) ve pentametilendiamin (kadaverin) gibi bazı diaminler proteinlerin bakteriler etkisiyle bozunmasından oluşurlar. Çoğu süstitüe aminler organizmalarda önemli roller oynamaktadır[49].



### *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.

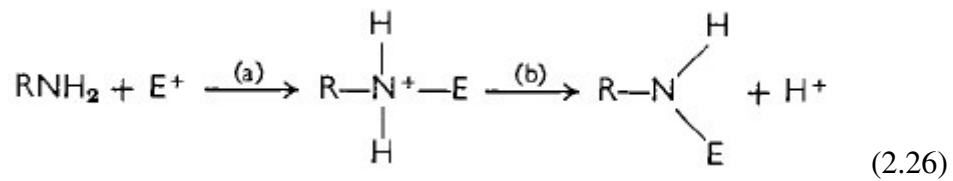
Primer alifatik aminler ( $C_1-C_2$ ) tamamen (hidrojen bağı oluşturabildiklerinden) su, alkol ve eter ile karışabilir. Molekül ağırlığı arttıkça sudaki çözünürlüğü azalır. Sekonder ve tersiyer alifatik aminler alkol ve eterde çözünür fakat sudaki çözünürlüğü sınırlıdır[48].

### *Aromatik Aminler*

Aromatik aminler yüksek kaynayan yağmsı sıvı veya kristal yapılu 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[48].

## **2.4.2. Aminlerin Reaksiyonları**

Aminler azot atomunun elektron çiftine sahip olduğundan çok güçlü nükleofillerdir. Bütün yer değiştirmeler nötr veya pozitif yüklü elektrofilik merkeze aminin nüklefilik 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.



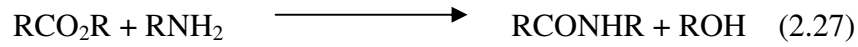
### 2.4.2.1. Alifatik Aminler

#### Açılasyonu

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[48].

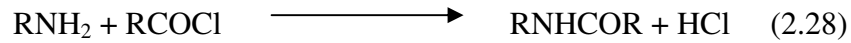
#### A. Esterler ile Açılasyonu

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



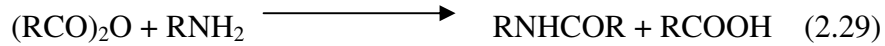
#### B. Açıl Halojenür ile Açılasyonu

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



#### C. Anhidritler ile Açılasyonu

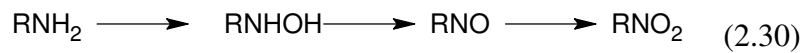
Açıl halojenürlerden daha az reaktif olan anhidritler aminlerden amit sentezi için kullanılan bileşiklerdir.



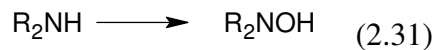
#### Oksidasyonu

Alkil aminlerin oksidatif yer değiştirme reaksiyonları ya hidroksil aminlerin ya da amin oksitlerin oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Hidroksil aminler de nitroso ve nitro türevlerine okside olabirler[48].

#### A. Primer Alkilaminlerin Oksidasyonu



#### B. Sekonder Aminlerin Oksidasyonu

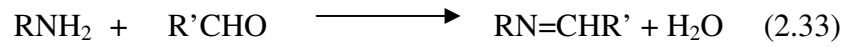


#### C. Tersiyer Aminlerin Oksidasyonu



### Schiff Bazları

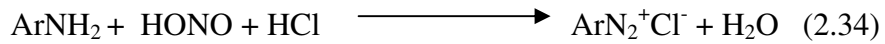
Primer aminlerin aldehitlere katılma reaksiyonudur[48].



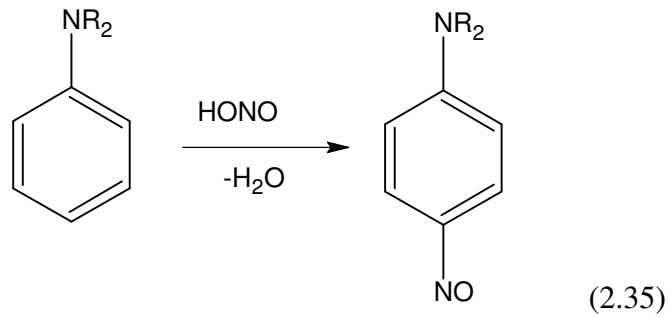
#### 2.4.2.2. Aromatik Aminler

Amino grubunun reaksiyonları alifatik aminlerin reaksiyonlarında açıklandığı gibi meydana gelir. Açillendirme, alkilendirme, karbonil bileşikleriyle reaksiyonları bunların arasındadır[48].

Primer aromatik aminler, nitroz asidi ve mineral asitleri ile 0-10<sup>0</sup>C'de muamele edildiğinde diazonyum tuzlarını verirler. Bu tuzlar çok reaktif olup birçok organik sentezde kullanılırlar[48].



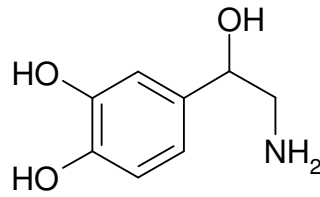
Sekonder aromatik aminler benzer şekilde nitroz asit ile reaksiyona sokulursa alifatik sekonder aminler gibi nitrozaminleri verirler. Tersiyer aromatik aminler nitroz asitle p-pozisyonunda süstitüsyon oluştururlar[48].



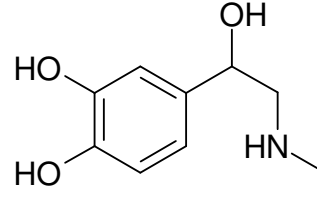
Genellikle primer ve sekonder aromatik aminler oksidasyona alifatik aminlerden daha hassas davranırlar ve birçok ürün oluşur. Renksiz saf aromatik aminler havada koyu renkli hale gelirler[48].

### 2.4.3. Aminlerin Kullanım Alanları

Aminler ilaç, zirai, polimer, boya ve tekstil sanayinde çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. 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  $\beta$ -feniletilamindir (2-feniletilamin)[50].



norepinefrin



epinefrin  
(adrenalin)

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 bulunmaktadırlar. 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[34].

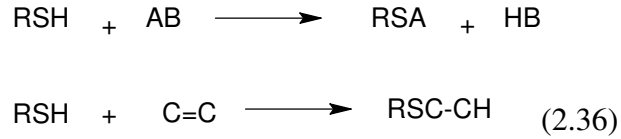
Hekzametilendiamin ( $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ ), naylon endüstrisinde kullanılan önemli bir diamindir. Boyarmadde sentezinde önemli bir ara ürün de benzidindir (p,p'-diaminodifenil)[34].

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[34].

## 2.5. TİYOLLERİN KİMYASI

### 2.5.1. Giriş

Kükürtlü organik yapıların sentezinde tiyoller kullanılmaktadır. Tiyoller sülfütlere, disülfütlere, sülfonyum tuzlarına, sülfonlara, sülfoksitlere, sülfonik asitlere, tiyoasetallere ve tiyoasitlere dönüşebilmektedir; bu dönüşümler genellikle nükleofilik yer sübtitüsyonla, eliminasyonla, oksidasyonla veya kondenzasyonla gerçekleşmektedir[51]. Reaksiyonların iki basit çeşidinde nükleofil gibi davranırken, C=C gibi ikili bağlarla sübtitüsyon veya katılma reaksiyonu vermektedir.



Tiyoller, doğal materyallerde büyük oranlarda bulunurlar. –SH grubu ve disülfid bağları içeren bileşikler, hayvansal veya bitkisel kaynaklı olabildiği gibi biyolojik süreçlerde de önemli rol oynarlar[52].

Alkollerden farklı olarak asidik özellik gösterirler, alkali metalleri ile suda çözünen, ağır metallerle özellikle civa ile suda çözünmeyen tuzlar verirler.

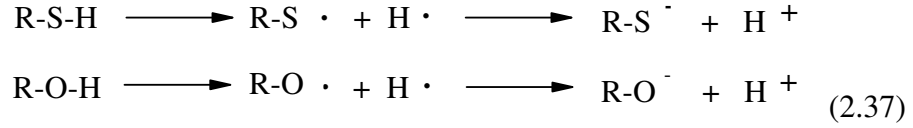
### 2.5.2. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tiyol bileşiklerinin karakteristik özellikleri hoş olmayan kokularıdır. Molekül ağırlığı arttıkça koku azalmaktadır. Yalnız metantiyol oda sıcaklığında gazdır, 16 karbon atomluya kadar olan alifatik tiyoller, renksiz veya sarı renkli sıvıdırlar.

Tiyollerde moleküller arası hidrojen bağı alkollerinkinden daha zayıftır. Bu nedenle alkantiyoller benzer alkollerden daha düşük kaynama noktasına sahiptirler. Molekül ağırlığı arttıkça tiyoller ve alkoller arasında kaynama noktası farkı azalır[52, 53].

Tiyollerdeki kükürde bağlanmış hidrojen atomu, alkollerdeki oksijene bağlanmış hidrojen atomundan daha asidiktir. Bunun nedeni, tiyol ve alkollerin iyonlaşmasının

ikişer basamaklı reaksiyon olduğunu kabul etmekle açıklanabilir. İkinci basamak S-H bağ enerjisinin (81 kcal/mol) O-H bağ enerjisinden (110 kcal/mol) daha az olması nedeniyle, tiyoller için daha kolaydır.



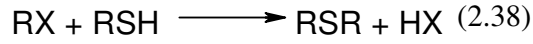
Tiyoller hoş gitmeyen karakteristik kötü kokulu ve zehirli bileşiklerdir. Küçük moleküllü tiyollerin yüz milyonda bir derişimini (~0,01 ppm) insan burnu hemen fark eder. Bu özelliğinden faydalanılarak küçük moleküllü tiyollerin çok az miktarı LPG ve doğal gaza katılır. Böylelikle herhangi bir gaz kaçağı durumunda hemen fark edilir. Tiyollerin fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de özetlenmiştir[54].

Tablo 2.1: Tiyollerin fiziksel özellikleri

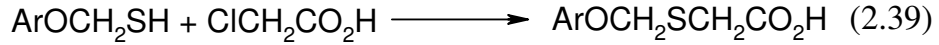
| IUPAC Adı          | Formülü   | E.N.(°C) | K.N.(°C) |
|--------------------|---|----------|----------|
| Metil Merkaptan    | CH <sub>3</sub> SH                                    | -123     | 6        |
| Etil Merkaptan     | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH                    | -144     | 37 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

### 2.5.3. Tiyollerin Reaksiyonları

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



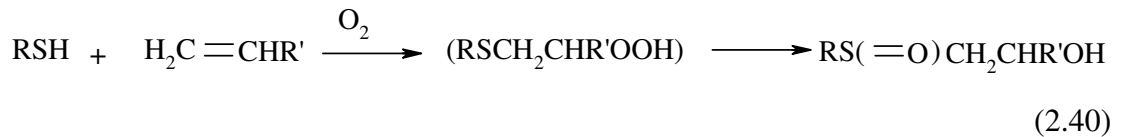
Alkil(tiyosüstitüe bileşikler tiyollerdeki hidrojen atomuyla organik bileşikteki halojen atomuyla yer değiştirmesi sonucu elde edilebilir[51].



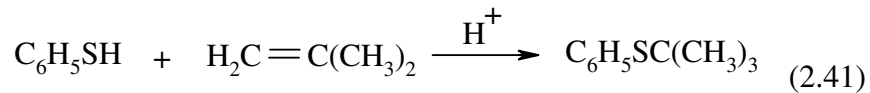
Alifatik ve aromatik tiyoller çeşitli reaksiyonlarla (Hava oksijeni, hidrojen peroksit, demir (III) klorür, iyot gibi zayıf yükseltgenlerle) oksidasyon sonucu disülfidlere dönüşürler (Şekil 2.14).

Tiyoller genelde sıvıdırlar ancak bunlardan oluşan disülfidler ise sabit erime noktalı katı maddelerdir[55].

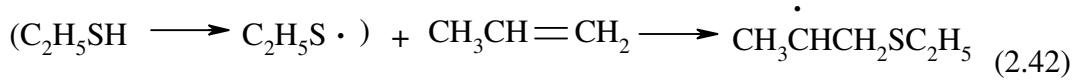
Tiyollerin, olefinlere oksidatif katılması sonucu  $\beta$ -hidroksisülfoksitler meydana gelir. Ara ürün olarak hidroperoksit oluşur fakat oda sıcaklığında kararlı değildir ve tekrar sülfoksitlere döner[56].



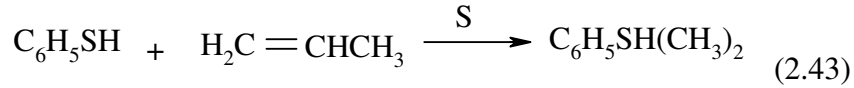
Tiyollerin olefinlere katılması iyonik mekanizmayla da mümkündür. Bu mekanizmaya göre tiyofenol ile isobutilen, sülfirik asit beraberinde fenil ter-butil sülfürleri verir[57].



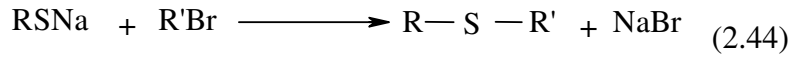
Tiyollerin olefinlere katılması sonucu tiyoeterler (organik monosülfürler) elde edilir. Bu reaksiyon uygun şartlarda (peroksit, azonitril yada UV) serbest radikal mekanizması üzerinden yürür. Bu reaksiyon Anti-Markovnikof katılmasının bir sonucudur. Örneğin etantiyolün, propilene katılması sonucu etil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



Tiyofenol, propilene birlikte elementel kükürt varlığında ısıtıldığında reaksiyon Markovnikof katılma mekanizmasına göre yürür[58].

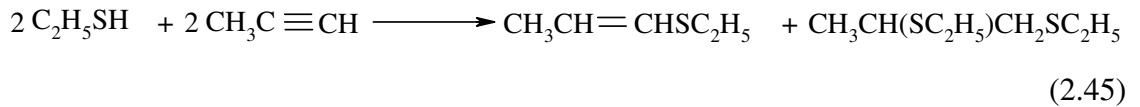


Tiyoller kuvvetli nükleofildirler ve birçok reaksiyonlarında tiyolat yapısından yararlanılır. Tiyolatlar alkil ve aril halojenürlerle tiyoeterleri oluştururlar[59].



Nitrik asit veya potasyum permanganat ile tiyollerin şiddetle yükseltgenmesiyle sülfonik asitler (RSO<sub>3</sub>H) elde edilir.

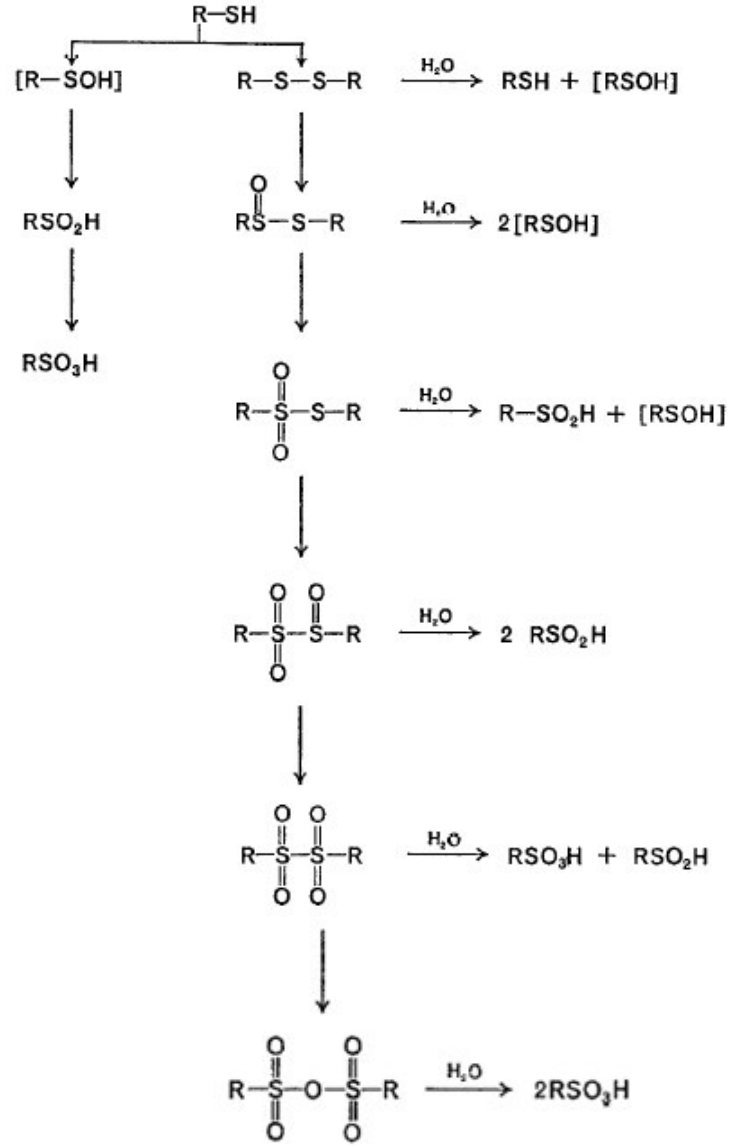
Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılırlar. Alkilasetilenle birlikte Anti-Markovnikof mono ürünü ve 1,2- katılma ürünü verir[60].



Elementel kükürt ile amin veya sodyum hidroksit varlığında trisülfürleri oluştururlar.





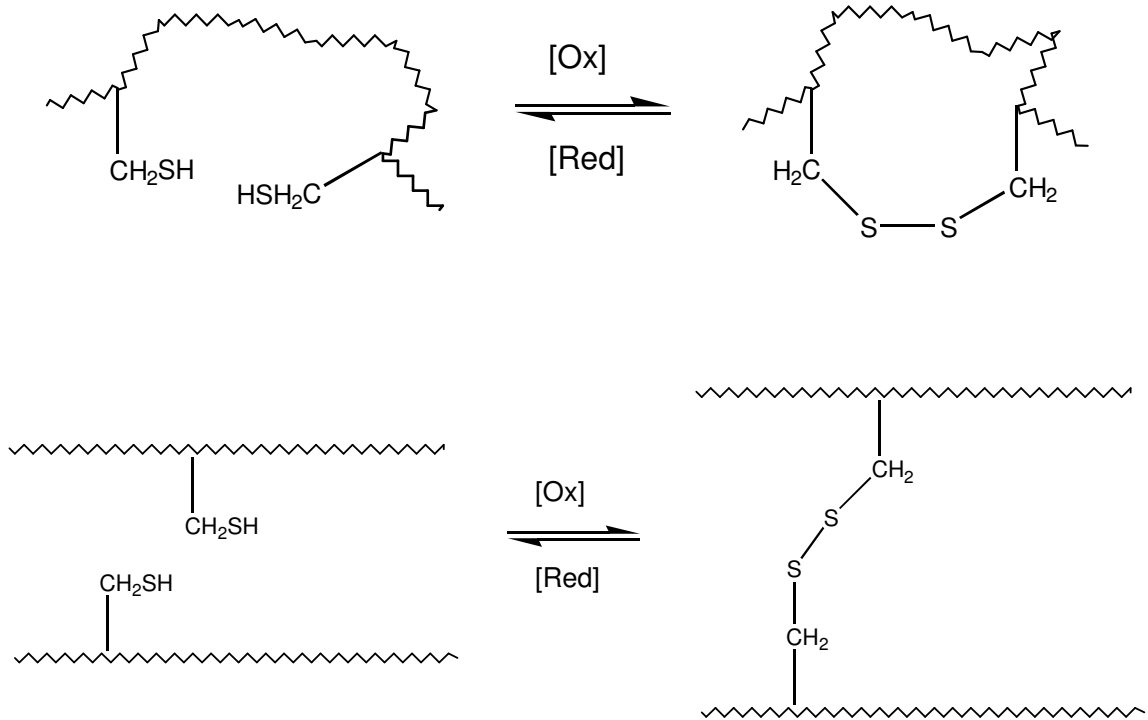


Şekil 2.14: Tiyollerin oksidasyon ilerleyişleri

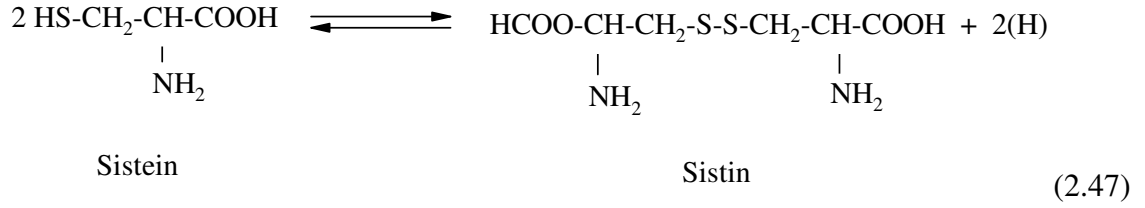
### Disülfidler[34]

Dialkil disülfidler  $R-S-S-R$  genel formülüyle gösterilirler. Disülfid bağlarına doğal ürünlerde rastlanır. Disülfidler özellikle saç proteinini oluşturduklarından dolayı ilginçtirler. Saçların kıvrılması ve yeniden düz hale geçebilmesi disülfid bağlarının yeniden düzenlenmesi ile gerçekleşmektedir. Bu esnada gerçekleşen S-S bağlarının hava oksijeni ile indirgenerek S-H yapısına dönüşmesi yada tekrar yükseltgenip farklı S-H grupları arasında S-S bağlarını oluşturması olayıdır. Tiyoller disülfidlerini vermek üzere oksitleyici eşleşmeye uğrayabilirler. İki sistein birimi arasındaki bu eşleşme sistin aminoasidini verir ve protein zincirlerindeki çapraz bağlanmaya olanak sağlar.

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



Kimi biyolojik olaylarda Tiyol-disülfid dönüşümü önemlidir. Tiyol grubu içeren amino asit sisteindir, disülfid şekli sistindir.



Kimi proteinlerin konformasyon oluşumu için disülfid köprüleri gereklidir. Ayrıca bir tripeptid olan glutatyon, tiyol grubu içerir ve kolaylıkla disülfid haline dönüşebilir.



Bu reaksiyonla, biyokimyasal moleküller arasında elektron taşınır. Bellek olayının, nöronlarda birtakım moleküller arasında disülfid oluşumuyla ilgili olduğu düşünülmektedir.

Siklik disülfidler oldukça önemli doğal ürünlerdir. Ve bunların geniş kullanım alanları bulunmaktadır. (*e.g.* neristoxin,  $\alpha$ -lipoic acid and asparagusic acid).

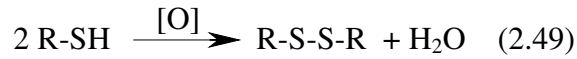
Diallildisülfid [ $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-SS-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ ] karakteristik sarımsak kokusundadır. Allisin ve sülfidler “Allium”(soğanlı sebzeler) cinslerinin başlıca tad ve kokularının kaynağıdır. Böyle cinsler arasındaki koku farkı, hiç olmazsa kısmen, buharlarındaki disülfid bileşiklerinin nitel ve nicel içeriklerinden ileri gelir. Soğanlı sebzelerde bulunan “soğan yağı” başlıca disülfidlerden ibarettir. Soğan yağında ise % 80-93 di-n-propil disülfid ve % 1’den az allildisülfid bulunur. Di-n-propil disülfid soğan kokusundadır.

Metil-n-propil disülfid, di-n-propil disülfidin soğan kokusunu değiştirmekte ve yeşil soğanın ılımlı aromasını meydana getirmektedir.

Sistin amino asidi, “ $(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH})_2$ ” çoğu polipeptidler ve protein molekülleri arasında çapraz bağlantı yapar. Alil disülfid gibi daha basit disülfidler, doğal kaynaklardan izole edilebilirler[54].

Düşük molekül ağırlıklı alkil sülfidler, keskin hoş olmayan kokuya sahiptirler. Soğan ve sarımsak yağında bu bileşiklerden bulunmaktadır. Alifatik sülfidler, disülfidler ve poli sülfidler renksizden sarı veya portakal rengine doğru olan sıvılardır. Büyük kısmı suda çözünmez, fakat eter, aseton, kloroform ve etanolde çözünürler. Örneğin Sistin aminoasidi çok zor çözünen bir maddedir. Onun için hidroliz ürünlerinden kolayca kristal halinde ayrılır. Bazı alkil disülfidlerin fiziksel özellikleri Tablo 2.2'de özetlenmiştir[64].

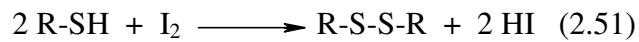
Tiyoller hava oksijeni veya hidrojen peroksit gibi ılımlı yükseltgenlerle yavaşça disülfidlere yükseltgenebilirler[65].



Merkaptidlerin sülfür ile reaksiyonu sonucu disülfidler oluşur.



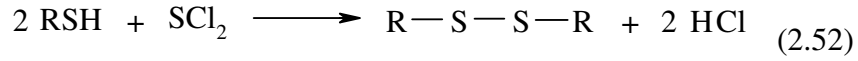
Disülfidler, sülfidlerin sentezinde yan ürün olarak elde edilirler. En önemli elde edilme yöntemleri tiyollerin iyot ile yükseltgenmesidir.



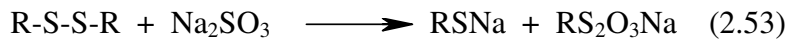
Tablo 2.2: Bazı disülfidlerin fiziksel özellikleri[64]

|  | E.N.       | K.N.       | d      |
|--|------------|------------|--------|
| Me <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                   | -84.72 °C  | 109.75 °C  | 1.0647 |
| Et <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                   | -101.42 °C | 153.5 °C   | 0.9882 |
| n-Pr <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                 | -85.59 °C  | 194 °C     | 0.9599 |
| n-Bu <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                 | -          | 226 °C     | 0.928  |
| n-Hept <sub>2</sub> S <sub>2</sub>               | -          | 164 °C     | 0.9073 |
| n-Okt <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                | -          | 178-183 °C | -      |
| n-Non <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                | -          | 211-212 °C | 0.8772 |
| n-Dek <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                | -          | 206-207 °C | 0.8894 |
| n-Dodek <sub>2</sub> S <sub>2</sub>              | 34 °C      | -          | -      |
| n-Tridek <sub>2</sub> S <sub>2</sub>             | 44 °C      | -          | -      |
| Alil <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                 | -          | 174 °C     | 0.9919 |
| Siklopent <sub>2</sub> S <sub>2</sub>            | -          | 110.5 °C   | 1.0617 |
| Sikloheks <sub>2</sub> S <sub>2</sub>            | -          | 288 °C     | 1.0489 |
| Ph <sub>2</sub> S <sub>2</sub>                   | 61 °C      | -          | -      |
| (o-MePh) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>             | 39 °C      | -          | -      |
| (p-MePh) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>             | 48 °C      | -          | -      |
| (PhCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> | 74 °C      | -          | -      |
| α- naftil <sub>2</sub> S <sub>2</sub>            | 91 °C      | -          | -      |

Dialkildisülfidler, tiyollerin ve kükürt diklorürün reaksiyonundan elde edilir. Tetra- ve pentasülfürler, alkil halojenürler ve alkalimetale polisülfürlerden hazırlanır.

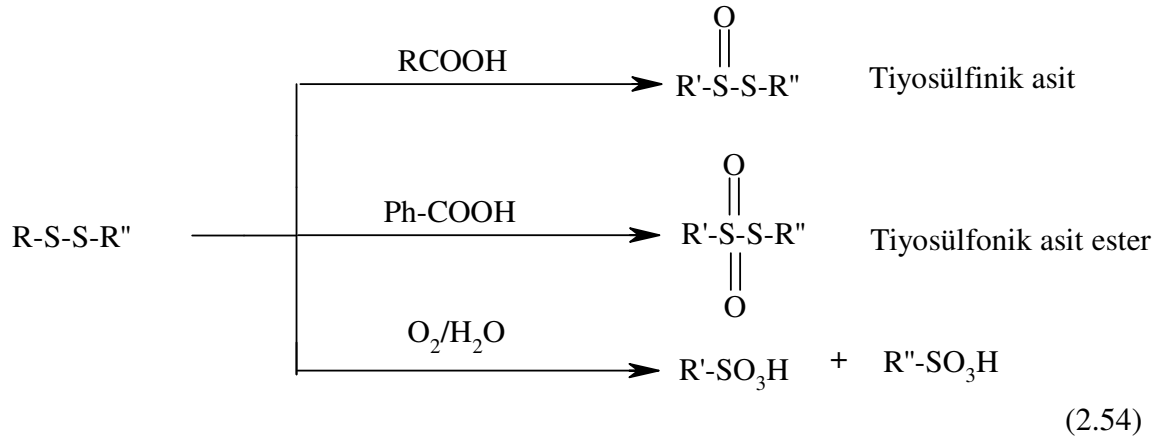


Alkil disülfidler, sodyum sülfid ile Tiyosülfatları oluştururlar.

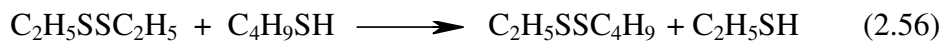
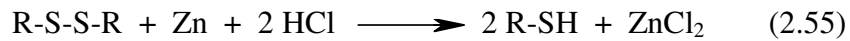


C-C bağının desülfürizasyonu ile eşanlı olan sülfid oluşum reaksiyonu organik sentezlerde önemlidir. Değişik koşullarda disülfidlerden tiyosülfonik asit, tiyosülfonik asit esteri veya sülfonik asit gibi bileşikler kazanılır.

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



Oksidasyona uğramış tiyol, disülfitten tekrar indirgeme vasıtaları ile geri dönebilir. İndirgen vasıta başka bir tiyol olabilir.



#### 2.5.4. Tiyollerin Kullanım Alanları

Tiyollerin ve çeşitli bileşiklerinden çıkarak yeni maddeler sentezlenebildiği için cazip başlangıç maddeleridir. Etantiyol, sülfanol ( $\text{Me}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{Et})_2$ ) yapımı için uzun bir süreden beri başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu maddenin şiddetli kokusundan doğal gaz dağıtım sistemindeki sızıntıları açığa çıkarma işleminde faydalanılır. Metil tiyol metiyonin'in endüstriyel sentezinde kullanılır.

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.

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

Alifatik tiyoller emülsiyon polimerizasyon sisteminde polimer zincirinin uzunluğunu kontrol etmek için kullanılır. 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 kauçukvulkanizasyon hızlandırıcı olarak kullanılır. Ayrıca merkaptobenzotiyazoller bakır ve bakır alaşımlarının korozyonunun engellenmesi için sulu sistemlerde inhibitör olarak kullanılır[61].

Tiyoller tıbbi kullanım alanına da sahiptir. 2-merkaptoetil amin iyonu radyasyonun etkisine karşı hayvanlarda biraz koruma sağlar. 2-piridintiyol-1-oksit ise şampuanlar içerisinde kepek önleyici olarak kullanılır. Tiyoller zararlı böceklerle mücadele amacıyla da kullanılmaktadır. Örneğin, laurilmerkaptan insektisit (böcek öldürücü) fungusit (mantar öldürücü) özellik gösterir.  $\alpha$ -tiyonaftol sivrisinek larvalarına karşı etkilidir[54].

## 2.6. TİYOETERLERİN KİMYASI

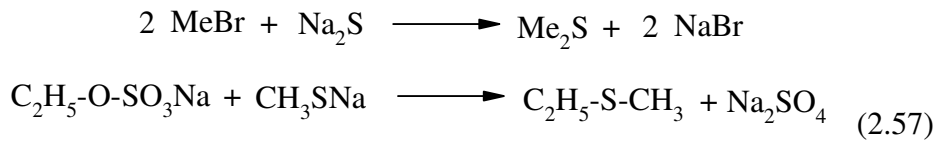
### 2.6.1. Giriş

Eter bileşikleri oksijen yerine kükürt atomu içerdiklerinde tiyoeter olarak adlandırılırlar. Tiyollerin aksine çok saf olduklarından kokusuzdurlar. I.U.P.A.C sisteminde ise hidrokarbonların süstitüsyon ürünleri gibi düşünülerek metiltiyoetan adı kullanılır.

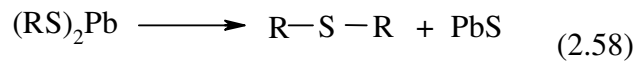
Açık zincirli ve siklik bileşiklerin her ikisini de içeren ham petrolde geniş bir sülfür çeşitliliği vardır. Dimetil sülfidler bazı yağlarda bulunur ve bunlar bitkilerden üretilir. Sülfür zincirinin biyolojik önem taşıdığı bilinmektedir. Örneğin; vitamin olan biotin, aminoasit olarak metiyonin ve lantiyonin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

Tiyoeterler, suda ve bazda çözünmezler, organik çözücülerde çözünürler. Eterler gibi zayıf bazdırlar 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.

Tiyoeterler alkali metal sülfidler veya merkaptidlerin alkil halojenürlerle veya sodyum alkil sülfatlarla alkillenmesiyle elde edilirler. Merkaptidler kullanıldığında karışık sülfidler oluşurlar[54].

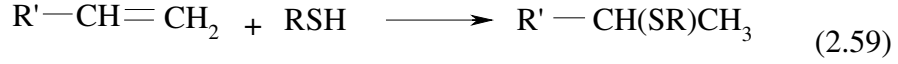


Kurşun veya civa merkaptürlerin ısıtılmasıyla tiyoeterler elde edilir.

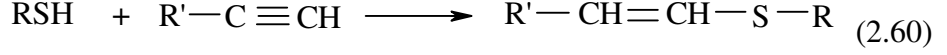


Tiyollerin olefinlere katılması sonucu tiyoeterler elde edilir. Katılma reaksiyonları elektrofilik, nükleofilik yada serbest radikal mekanizmasıyla mümkündür. Basit alkenlere katılma, Markovnikof kurallarına uygun olarak gerçekleşir. Ortamda ışık veya peroksit olmamalıdır. Fakat bu reaksiyon genelde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

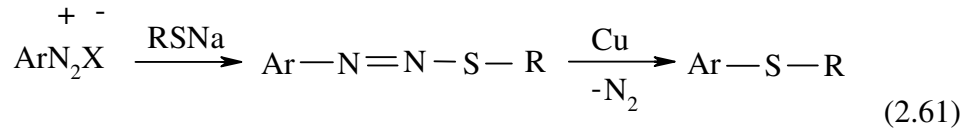




Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılırlar. Alkil asetilenle Anti-Markovnikof mono ürünü ve 1,2 ürünü elde edilir[62].



Aromatik diazonyum tuzlarının, tiyolatlar ile reaksiyonundan tiyoeterler elde edilir[54].



Mustard (Hardal) gazı olarak bilinen  $\beta$ - $\beta^1$ -diklorodietilsülfit bileşiği,  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ , 1. dünya savaşı süresince kullanılan çok zehirli bir gazdır. Kaynama noktası  $217^0\text{C}$  olan ağır bir sıvıdır. Buharının solunması halinde akciğerlerde ve deride kabarma ve yanıklara neden olur[63].

### 2.6.2. Tiyoterlerin Fizyolojik Etkileri ve Endüstriyel Kullanım Alanları

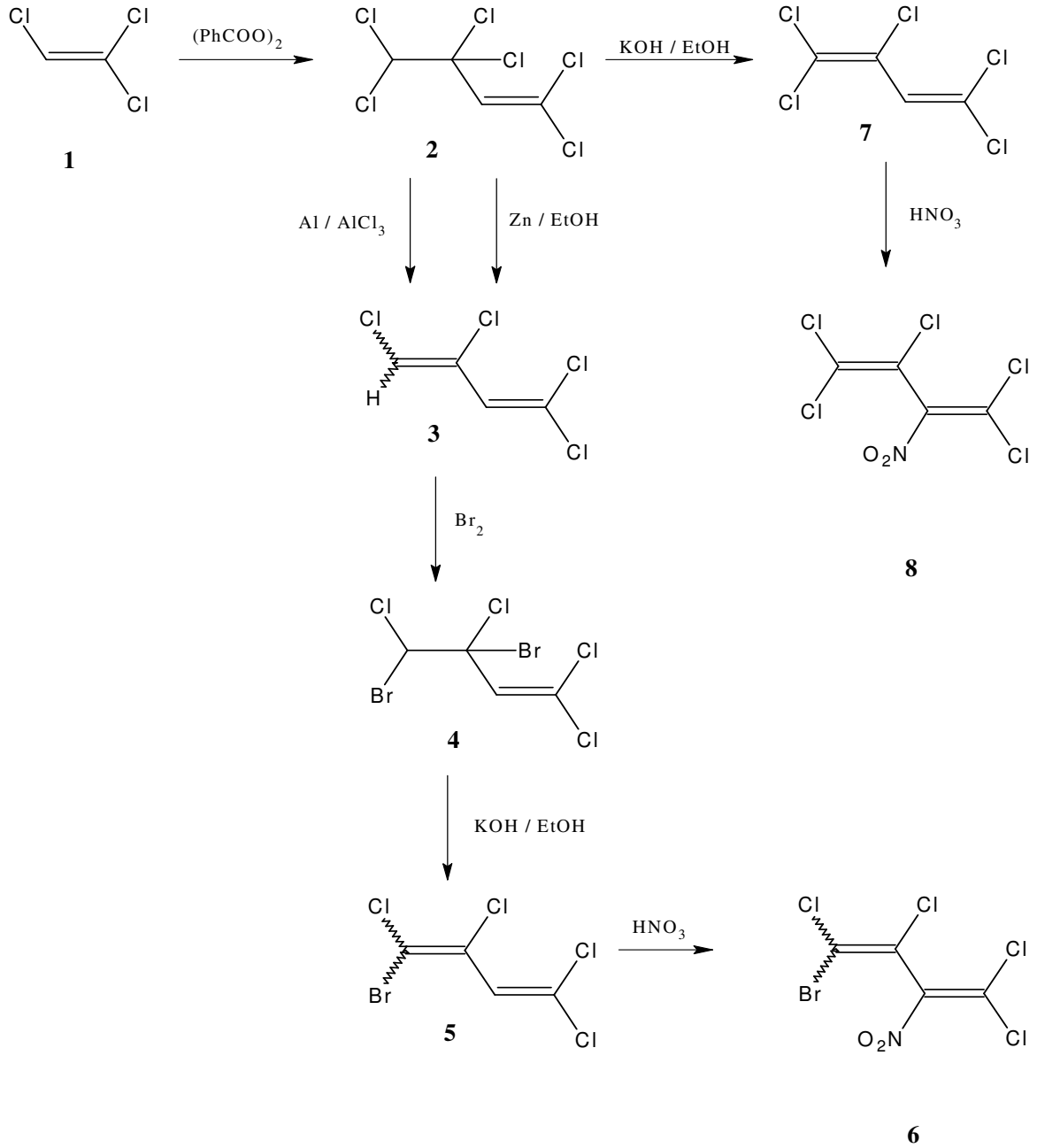
Metil sülfürün fizyolojik etkisi ile ilgili yapılan çalışmalarda, az derecede zehirli olduğu ve sıçanları 15 dakikada öldürmek için hacimce % 5'lik bir konsantrasyona ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. Bir başka çalışmada, anestetik amaçla kullanılan eterde % 1 civarında bulunan etil sülfürün şiddetli gastroenterit geliştirdiği bildirilmiştir. Alil sülfürün üzerinde yapılan çalışmalar daha fazla olup, bu ilgi, doymuş sülfürlere nazaran daha aktif olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiğin meduladaki solunum merkezine etki ettiği ve civcivlerde bulunan bir tür asalak solucanın öldürülmesinde kullanıldığı, ayrıca domuzlarda yapılan denemelerde, uyguladıktan bir süre sonra idrardaki kükürt miktarında artış olduğuna dair çalışmalar literatürde mevcuttur. Allil sülfürün antiseptik özelliklerinin olduğu ve erişilebilir tüberküloz lezyonlarında faydalı görüldüğü bulunmuştur. PhSEt ve *p*-RSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(NH)NH<sub>2</sub> bileşiklerinin tuberculosis, basillus ve pneumococcus bakterilerine karşı aktivitelerinin test edildiği bildirilmektedir.

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

Bir çok sülfür bileşiği ve bunların bulunduğu karışımların insektisit, fungusit, fumigantlar ve dezenfektanlar olarak kullanıldığı görülmüştür.

Bazı sülfürlerin vulkanizasyon hızlandırıcısı, bazılarının sabun ve kremlerde, bazılarının tekstil terbiyesinde ve bazılarının da kauçuk benzeri polimerlerin veya reçinelerin yapısında kullanıldığı bildirilmiştir[66].

## 2.7. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ



(2.62)

Şekil 2.15: Halonitrodien türevlerinin sentezi

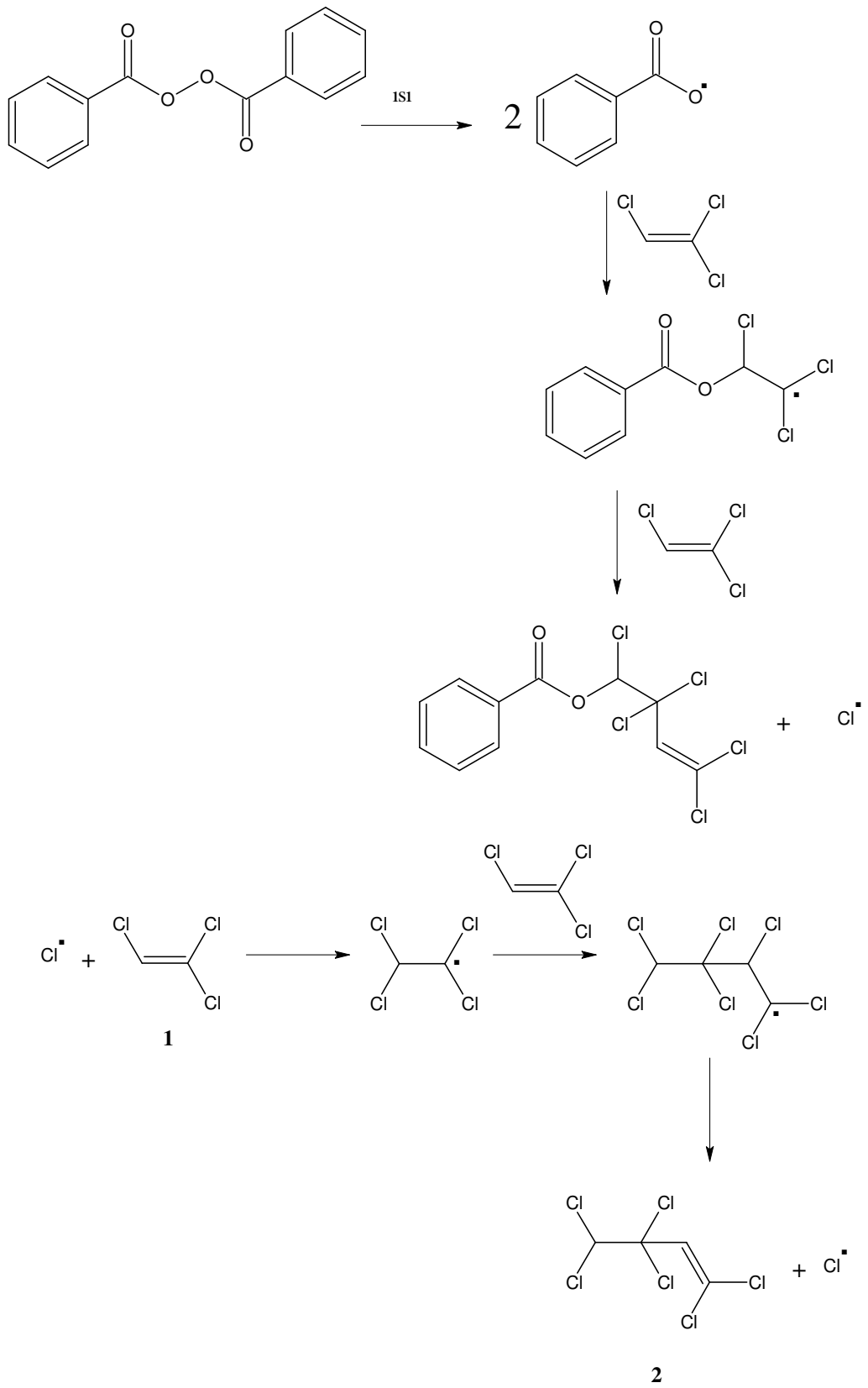
Trikloroetilen renksiz, uçucu ve tatlı kokulu bir sıvıdır. Normal şartlar altında tutuşmaz, zehirli bir maddedir. Trikloroetilen'in hava ile bozunmasını önlemek için piyasada satılan trikloroetilen'e stabilizatör ilave edilir.

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[68]. Bunlara ilaveten, tıpta güçlü uyuşturucu olarak ta kullanılmaktadır[69]. Trikloroetilenden çıkılarak sentezlenen bir çok bileşik pestisit, herbisit, fungusit ve nematosit gibi özellikler gösterdiği kanıtlanmıştır[70].

Doymamış bazı bileşikler polimerizasyon şartlarında yüksek molekül ağırlıklı ürünler vermeyip, dimer oluştururlar. Trikloroetilen, dikloroetilen ve metilklorür bu tip bileşikler olarak tespit edilmiştir. Polimerin dimere oranı ara ürün olarak oluşan dimer radikalinin durumuna bağlıdır. Radikallerin reaktivitesinin artmasıyla yüksek molekül ağırlıklı ürünler artar, daha az reaktif iseler bir kloro atomu kaybederek, daha çok dimer verirler. Radikal reaktivitesi yanında ısıda polimer dimer oranını etkileyen faktörlerdendir. Isının artması ile dimer oranı da artmaktadır[71].

Trikloroetilenden çıkılan reaksiyonlarda trikloroetilen'in reaksiyon hızının yavaş olmasından dolayı dimer oranı yüksektir. Trikloroetilen benzoil peroksit varlığında (radikal başlatıcı) serbest radikal dimerleşmesi sonucu 1,1,3,3,4,4-hekzaklorobuten elde edilir (Şekil 3.2)[70].

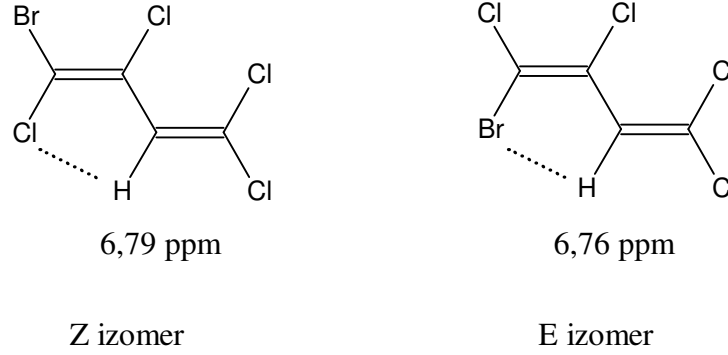
1,1,3,3,4,4-hekzaklorobuten'in buz banyosunda etanollü ortamda Zn granülleri ile reaksiyonundan yüksek verimde *E,Z*-1,1,3,4-tetraklorobuta-1,3-dien (**3**) isomer karışımı elde edilir. 1,1,3,3,4,4-hekzaklorobuten'in bir diğer elde edilme yöntemi ise Al ve AlCl<sub>3</sub> ile reaksiyonundan 4-dibromo-1,1,3,4-tetrakloro-but-1-en (**4**) elde edilir[72]. Dehidroklorlanma sonrasında isomer karışımı bromlandırılınca 3,4-dibromo-1,1,3,4-tetraklorobut-1-en (**4**) yüksek verimle elde edilir. Bu bileşiğin de etanollü ortamda KOH ile dehidrobromlanması sonucunda *E,Z*-4-bromo-1,1,3,4-tetrakloro-buta-1,3-dien (**5**) isomer karışımı elde edilir.



(2.63)

Şekil 2.16: Trikloroetilen'in dimerleşme mekanizması

GLC ve  $^1\text{H}$  NMR verilerine göre 4-bromo-1,1,3,4-tetrakloro-buta-1,3-dien (**5**) bileşiği isomer karışımının Z:E 25:75 olduğu kanıtlanmıştır. Bu bileşiğin MNDO kuantum kimyasal hesaplamalarla moleküler geometrisi bulunmuş ve **5** yapısının düzlemsel olmadığı  $\text{C}^1\text{C}^2\text{C}^3\text{C}^4$  burulma açısının da  $88^\circ$  olduğu saptanmıştır.

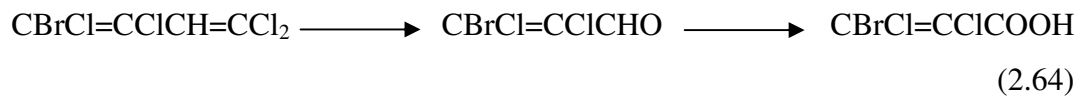


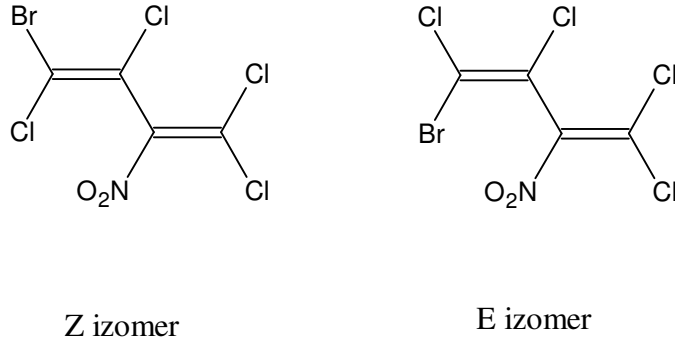
Şekil 2.17: *E,Z*-**5** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR değerleri

**5** yapısının *E* izomeri 6,76 ppm'de singlet bir pik verirken, *Z* izomeri ise 6,79 ppm'de bir singlet pik vermektedir. *Z* izomerinin sinyalindeki aşağı alana kayma 2,4-etkileşmesinin sonucu olarak açıklanabilmektedir. *Z* izomerinde klor atomunun etkisi *E* izomerindeki brom atomunun etkisinden daha güçlüdür.

2-*H*-pentahalobuta-1,3-dienlerin (**5**) % 65'lik  $\text{HNO}_3$  ile  $80-100^\circ\text{C}$ 'deki reaksiyonu sadece diendeki hidrojen atomu ile nitro grubunun yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir. Ancak reaksiyonun verimi % 45'i geçmemektedir. Başka çalışmalarda nitrat asidinin yanında derişik sülfürik asit veya fosforik asit kullanıldığında verimin arttığı görülmüştür. **5** yapısının  $\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$  ve  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  karışımları ile çeşitli reaksiyonlar denenmiş ve sonunda şu sonuçlar elde edilmiş:  $95-100^\circ\text{C}$ 'de,  $\text{HNO}_3\text{:H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ) 10:1 oranında 2-3 saatlik reaksiyon sonunda reaksiyon tamamlanmış ve verimin % 55-60'lara kadar yükseldiği görülmüştür.

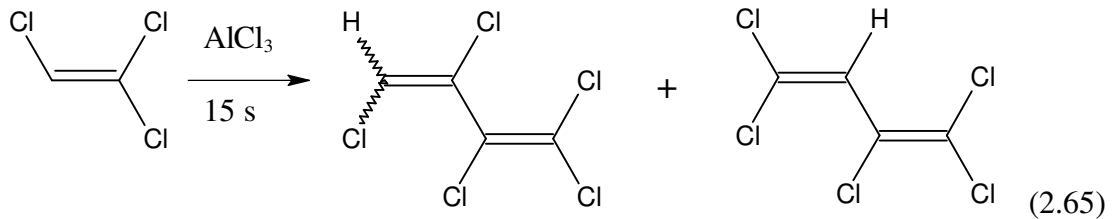
$50^\circ\text{C}$ 'nin altında hiçbir reaksiyon gözlenmemiş, sülfürik asit veya fosforik asit fraksiyonunun artmasıyla yan reaksiyonların da artmasına sebep olmuştur.



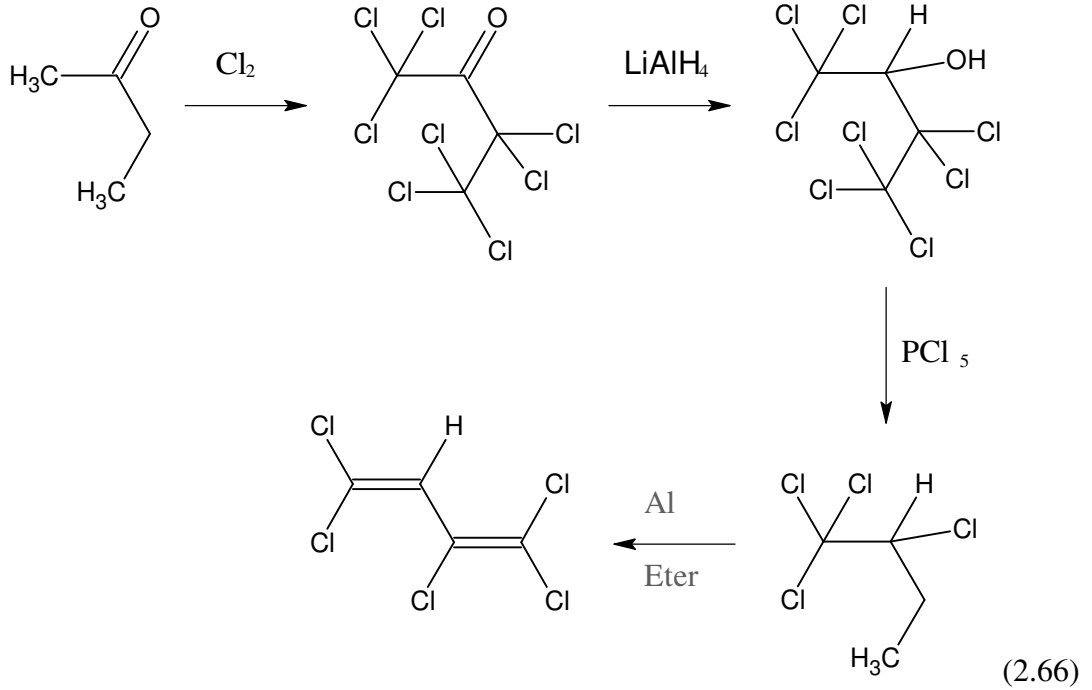
Şekil 2.18: *E,Z*-6 bileşiğinin yapıları

**5** yapısının nitrolanması sonucu **6** yapısının izomer karışımı elde edilmektedir. İkili izomer karışımı düşük sıcaklıklı kristalizasyon ve devamında kolon kromatografisi ile saflaştırılabilmektedir. Bu bileşiğin MNDO kuantum kimyasal hesaplamalarla moleküler geometrisi bulunmuş ve **6** yapısının düzlemsel olmadığı,  $C^1C^2C^3C^4$  burulma açısının da  $87,8^0$  olduğu saptanmış ve nitro grubunun diklorovinil kısmının düzlemine dik olduğu gözlenmiştir[1b]. **6** bileşiği keskin bir kokuya sahip, turuncu renkli bir yağdır.

1,1,3,3,4,4-hekzaklorobuten'in dehidroklorlanması sonucunda **7** yapısı elde edilir[73]. **7** bileşiğinin diğer bir elde etme yöntemi ise trikloroetilen'in  $AlCl_3$  ile uzun süre kaynatılmasıyla elde edilir. Kondenzasyon-dimerizasyon reaksiyonları sonucunda izomer karışımı oluşur ve fraksiyonel ayırma ile iki ürün elde edilir[74] (Şekil 3.5).

Şekil 2.19: **7** bileşiğinin sentezi

Roedig ise 1-*H*- ve 2-*H*-pentakloro-buta-1,3-dien elde etmek için  $LiAlH_4$  ve  $PCl_5$  kullanmıştır.  $LiAlH_4$  ile 1-*H*-pentakloro-buta-1,3-dien'in cis izomeri oldukça saf elde edilir. **7** bileşiğinin sentezinde eterdeki perklorobutanon'a yine eterdeki  $LiAlH_4$  ilave edilir[72] (Şekil 3.6).



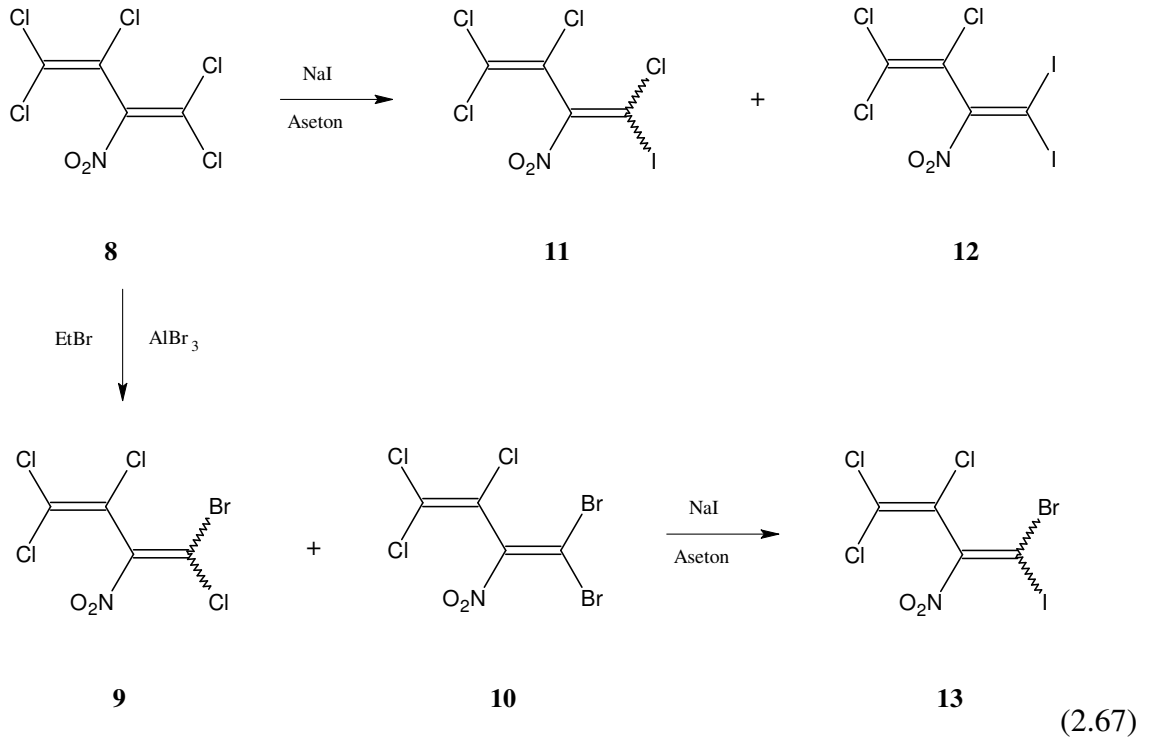
Şekil 2.20: 7 bileşiğinin başka bir yöntemle sentezi

7 bileşiğinin 80-85<sup>0</sup>C'de % 65'lik HNO<sub>3</sub> ile muamele edildiğinde 2-nitropentakloro-buta-1,3-dien (**8**) oluşur. Bu bileşik HNO<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> veya HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile nitrolandığında verimin arttığı görülmekte, ancak bazı yan reaksiyonların da oluşabilme ihtimalinin arttığı gözlenmiştir[1c]. **8** bileşiği keskin bir kokuya sahip, sarı renkli bir yağdır.

**8** bileşiğinin AlBr<sub>3</sub> ile reaksiyonundan 1-bromo-2-nitro-1,3,4,4-tetrakloro-buta-1,3-dien (**9**) ve 1,1-dibromo-2-nitro-3,4,4-trikloro-buta-1,3-dien (**10**) bileşiklerinin bir karışımı oluşur[2].

**8** bileşiğinin NaI ile asetondaki reaksiyonundan % 60 verimle 1-iyodo-2-nitro-1,3,4,4-tetrakloro-buta-1,3-dien (**11**) ve 1,1-diiyodo-2-nitro-3,4,4-trikloro-buta-1,3-dien (**12**) bileşiklerini verirken; aynı şartlarda **9** bileşiğinin reaksiyonundan da 1-bromo-1-iyodo-2-nitro-3,4,4-trikloro-buta-1,3-dien (**13**) bileşiği elde edilir[2].





Şekil 2.21: **8** bileşiğinden sentezlenebilen diğer polihalonitrodienler

4-bromo-2-nitro-1,1,2,4-tetrakloro-buta-1,3-dien bileşiğinin *E* ve *Z* izomerlerinde dien zincirindeki maksimum pozitif yük en son karbon atomu olan C1'de bulunmaktadır. Moleküler orbitallerde boş olan en düşük enerjili moleküler orbital (LUMO) nitrodiklorovinil grubunda bulunmaktadır. Bilindiği üzere bir molekül elektron alıyorsa ilk olarak bu LUMO'yu doldurur. *Z* izomeri için bu değer % 85,3 iken *E* izomerinde % 85,1 olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra bileşiğin en elektrofilik grubu ise = C1Cl<sub>2</sub> olarak bulunmuştur (~ % 60). Nükleofillerle olan reaksiyonlarıyla olan etkileşimlerini tam olarak anlayabilmek için yapılan bu çalışmalar sonucunda, nükleofilik saldırının en elektrofilik merkeze yani C1 atomundaki nitrodiklorovinil kısmının C=C bağına seçimsel olarak saldırması ile sonuçlanmakta olduğu anlaşılmaktadır. 4-bromo-2-nitro-1,1,2,4-tetrakloro-buta-1,3-dien bileşiği; 2-nitro-1,1,2,4,4-pentakloro-buta-1,3-dien bileşiği ile kıyaslama yapıldığında C1 atomu üzerindeki pozitif yük değeri yaklaşık 1.6 katı değerinde olduğundan 4-bromo-2-nitro-1,1,2,4-tetrakloro-buta-1,3-dien bileşiğinin daha kuvvetli bir elektrofilik merkeze sahip olduğu hesap edilebilir[75] (Tablo 2.3).

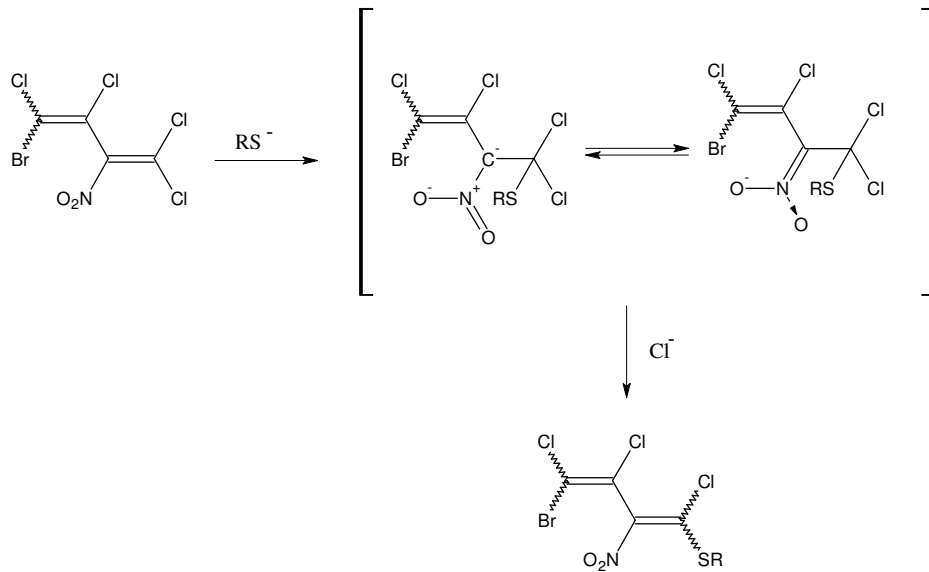
Tablo 2.3: 2-nitropolihalobuta-1,3-dienlerdeki karbon atomları üzerindeki oluşan yük değerleri

| Atom      | (6)             |                 | (8)    |
|-----------|-----------------|-----------------|--------|
|           | <i>E</i> izomer | <i>Z</i> izomer |        |
| <b>C1</b> | +0,124          | +0,124          | +0,077 |
| <b>C2</b> | -0,031          | -0,029          | -0,038 |
| <b>C3</b> | +0,005          | +0,005          | +0,025 |
| <b>C4</b> | +0,021          | +0,022          | +0,065 |

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

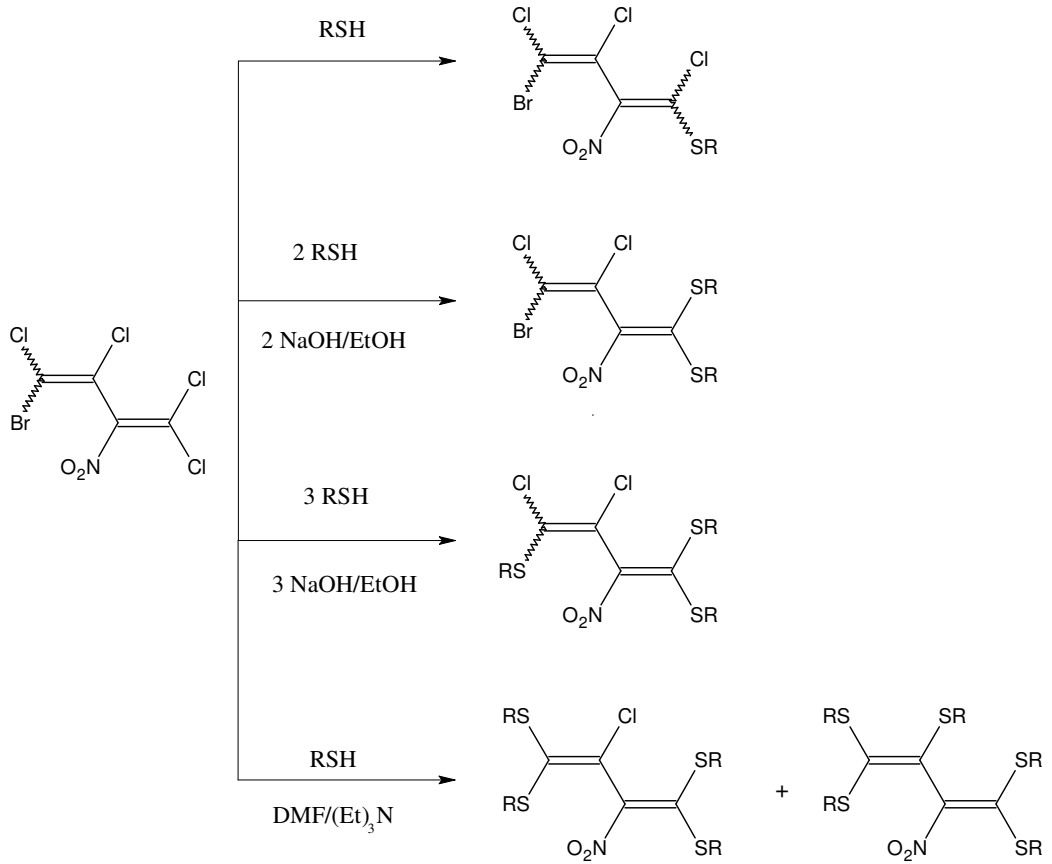
#### 3.1. POLİHALONİTROBUTA-1,3-DİENLERİN S-NÜKLEOFİLLERLE OLAN REAKSİYONLARI

Polihalobuta-1,3-dienler nükleofilik süstitüsyon için ideal olan çok yüksek derecede elektrofilik bileşiklerdir. Süstitüsyon reaksiyonu nitrovinil kısmındaki karbona bağlı kloro atomlarından gerçekleşmektedir. Polihalobuta-1,3-dienlerden çıkılarak bir çok yeni organik bileşik sentezlenebilmektedir. Polihalobuta-1,3-dienlerin tiyollerle olan reaksiyonları oda sıcaklığında ve katalizörsüz ortamda gerçekleşebilir. Ortamın bazikliğine ve reaktanların oranına göre mono-, di-, tris-, tetra(tiy)ürünler elde edilebilmektedir. Başlangıçta tipik bir  $S_N2$  reaksiyonuna benzemesine rağmen aslında sırasıyla katılma-eliminasyon reaksiyonudur.  $S_N2$  mekanizması doymuş sistemlerde uygulandığından, polihalonitrobuta-1,3-dienlerin tiyollerle olan reaksiyon mekanizması  $S_{N2}V$ in (nükleofilik vinil süstitüsyon)'dir. Yapıda klor gibi elektronegatif bir atom olmasaydı tiyolat direk olarak  $C=C$  çifte bağın açılmasını sağlayacak ve ikinci bir atomun ayrılmasına gerek kalmayacaktı. Ancak yapıda elektronegatif bir atom bulunduğundan dolayı yapıdan bu elektronegatif atom ayrılarak çifte bağın tekrar oluşmasını sağlamaktadır[76].



Şekil 3.1: Polihalonitrobuta-1,3-dienlerin tiyollerle olan reaksiyon mekanizması

Reaksiyona doğrudan tiyol bileşiği katılarak başlandıysa muhtemel ürün mono(tiyosübstitüedir. Ancak etanollü ortamda NaOH çözeltisi varlığında yapılırsa di(tiyosübstitüe bileşikleri elde edilebilir. Reaksiyon daha ileri basamaklara götürülmek istenirse mono(tiyosübstitüe ile tiyol farklı mol oranlarında etanollü ortamda NaOH varlığında reaksiyona sokulur. Aynı zamanda tri(tiyosübstitüe ve tetra(tiyosübstitüe bileşikler elde edilebilir (Şekil 3.2). DMF ve  $(Et)_3N$  varlığında ise penta(tiyosübstitüe bileşikler elde edilir[77].



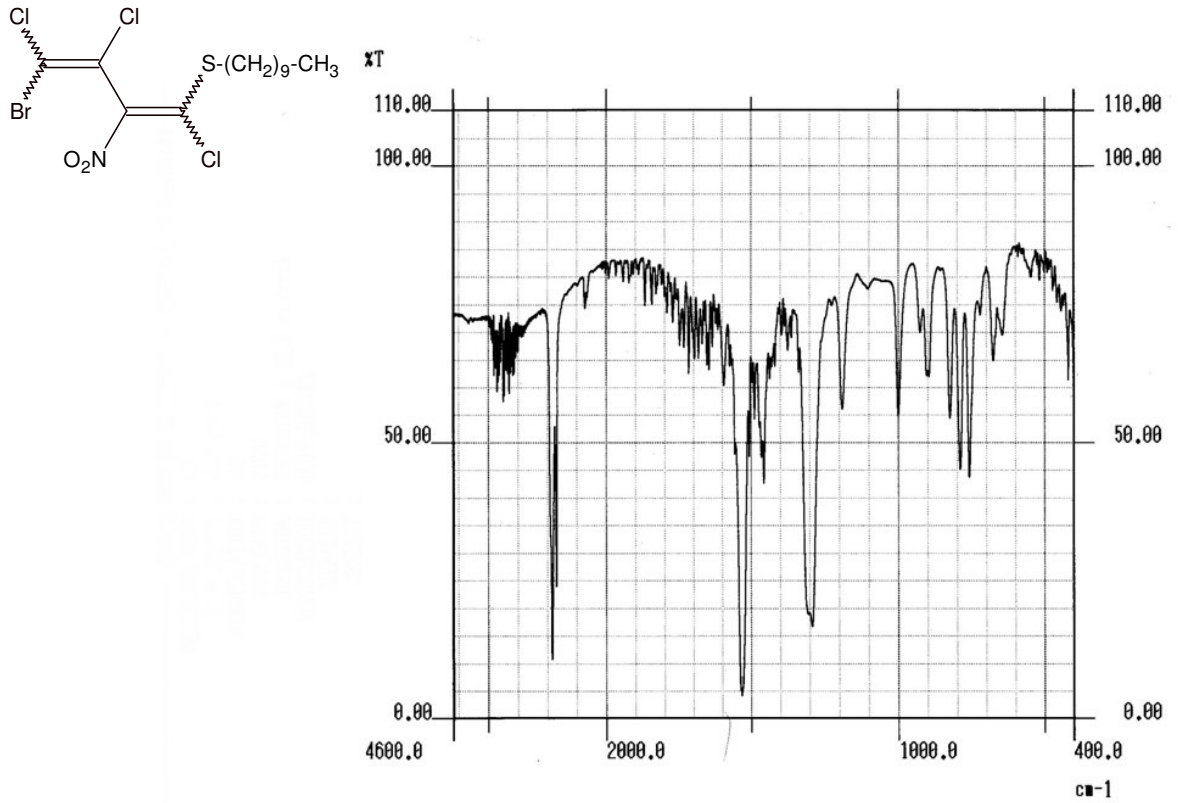
Şekil 3.2: Reaksiyon şartlarına göre oluşan ürünler



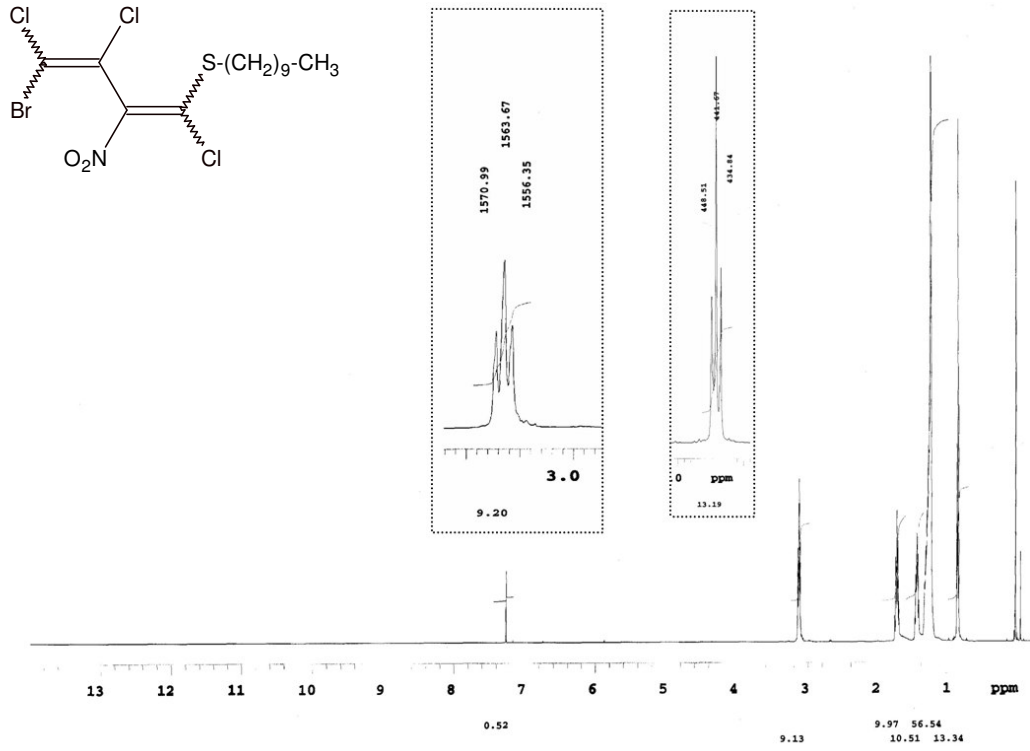
**15** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil karbonu  $\delta = 13.07$  ppm'de, alkil zincirindeki 9 adet metilen karbonları ise  $\delta = 21.65$ - $35.04$  arasında görülmektedir. Butadien yapısındaki 4 adet karbon ise  $\delta = 113.91$ ,  $122.07$ ,  $137.67$  ve  $156.27$  ppm'de yer almaktadır (Şekil 3.5).

Kapalı formülü  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BrCl}_3\text{NO}_2\text{S}$  ( $M_A = 453.66$  g/mol) olan **15** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z$ : 453.65'de gözlenmektedir (Şekil 3.6 ve Şekil 3.7).

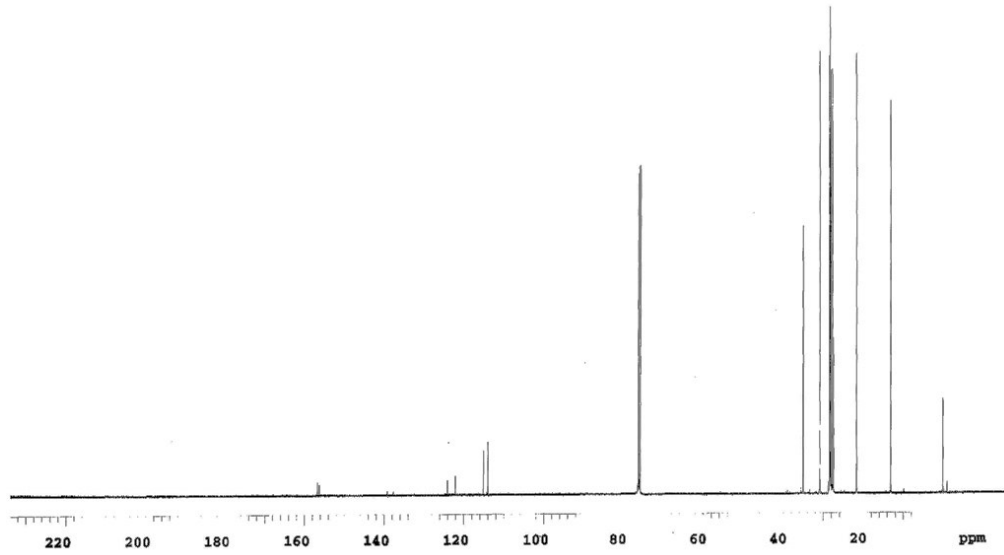
**15** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 37.59, H: % 5.35, N: % 3.08, S: % 6.78; Hesaplanan: C: % 37.07, H: % 4.66, N: % 3.09, S: % 7.06.



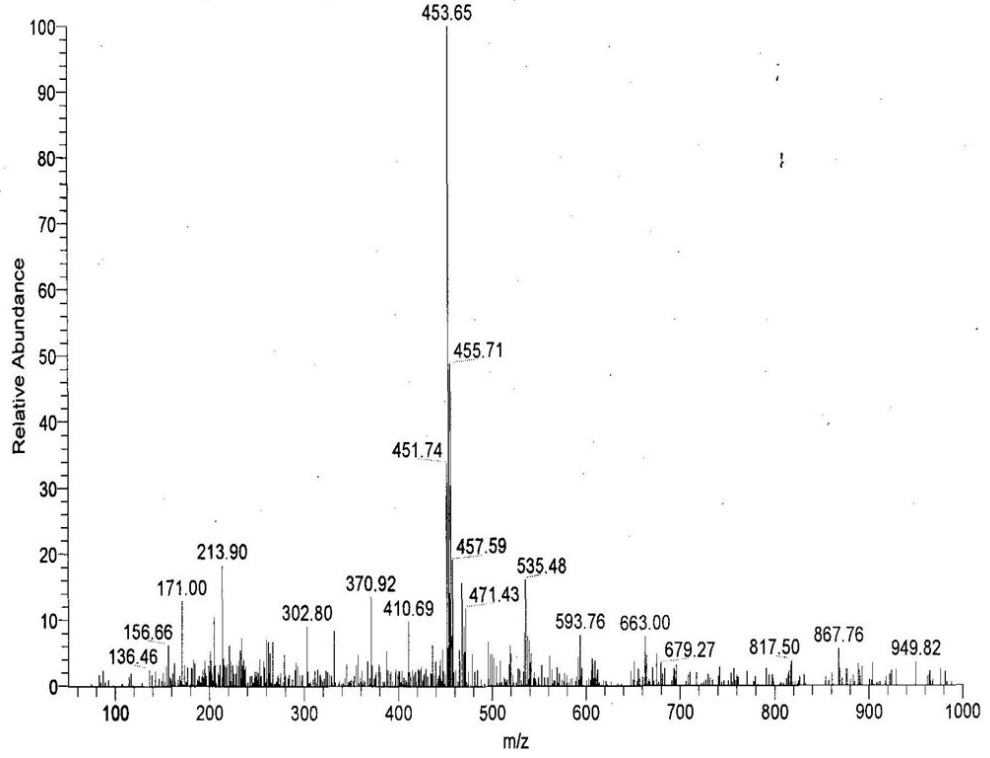
Şekil 3.3: **15** bileşiğinin IR spektrumu (film)



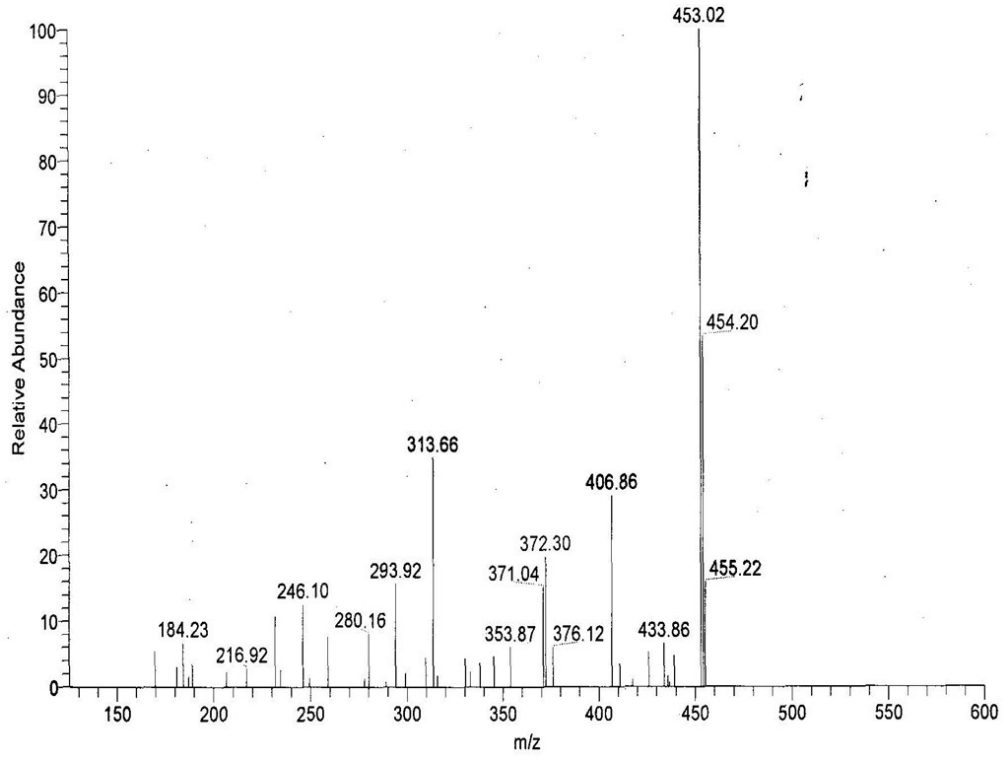
Şekil 3.4: **15** bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



Şekil 3.5: **15** bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



Şekil 3.6: **15** bileşiğinin MS spektrumu

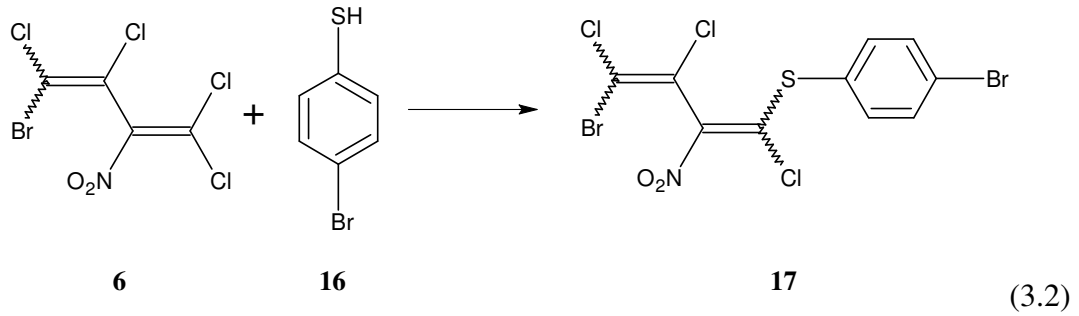


Şekil 3.7: **15** bileşiğinin MS2 spektrumu



### 3.1.2. 4-bromo-2-nitro-1,1,2,4-tetrakloro-buta-1,3-dien (6) ile 4-Bromotiyofenol (16)'ün Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, 4-bromo-2-nitro-1,1,2,4-tetrakloro-buta-1,3-dien (6) ile 4-bromotiyofenol (16) çözücüsüz ortamda 24 saat karıştırıldı. TLC ile belirli aralıklarla kontrol edilerek reaksiyon sonlandırıldıktan sonra kloroform ile ekstrakte edildi. Organik faz suyla yıkandıktan sonra MgSO<sub>4</sub> ile kurutulup süzüldü. Rotary evaporatorde derişiklendirilerek yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) bileşigi metanolden kristallendirilerek saflaştırıldı. Oluşan 17 bileşigi 1-(ariltiyo)-süstitüe bileşigidir.



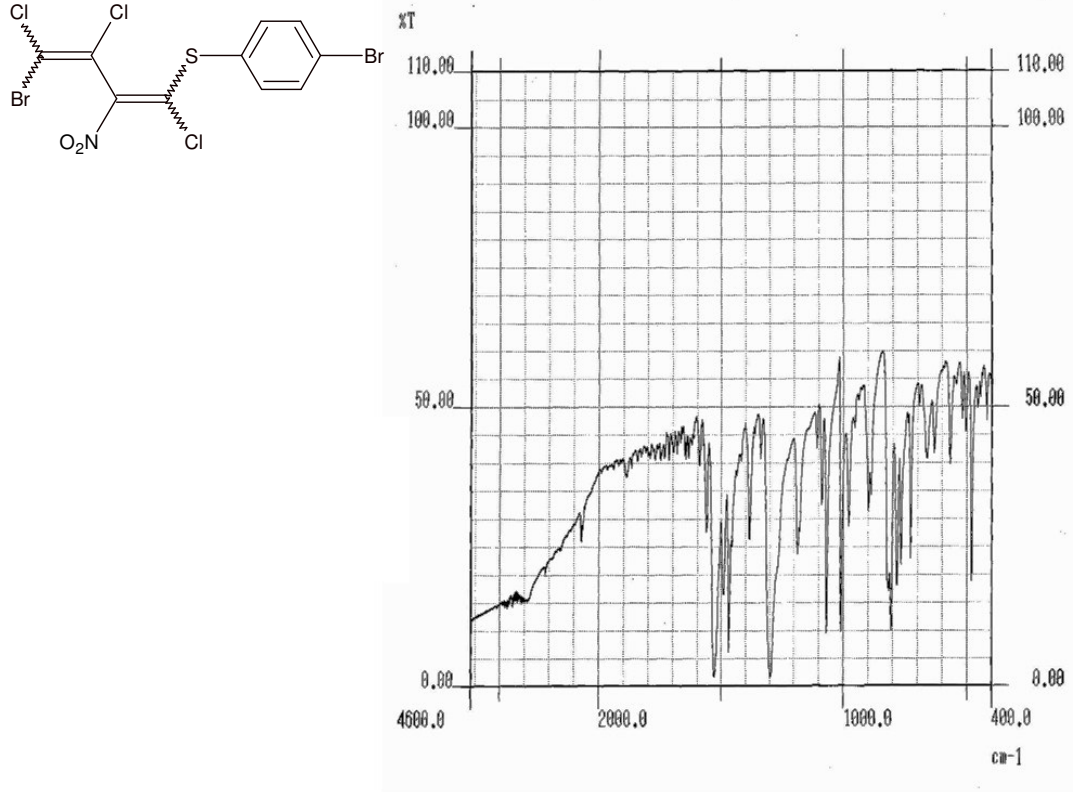
17 bileşiginin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3100 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak çıkmıştır. Yapıdaki NO<sub>2</sub> grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1300 \text{ cm}^{-1}$ , asimetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1595$  ve  $1580 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.8).

17 bileşiginin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 243 \text{ nm}$  ve  $362 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.12).

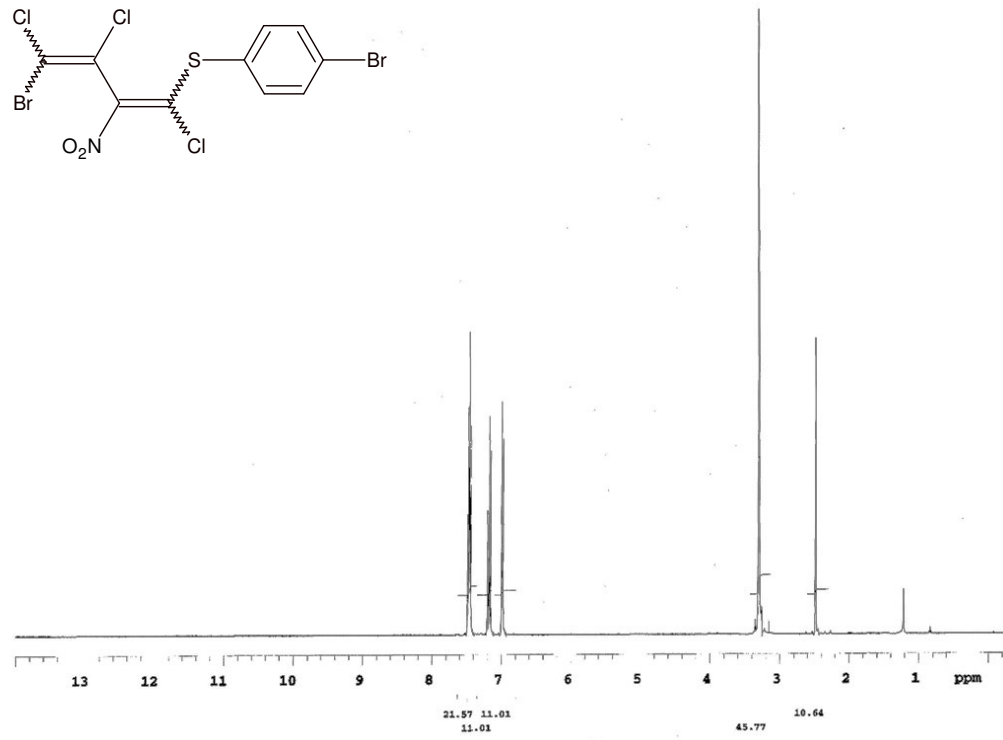
17 bileşiginin <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) spektrumunda; aromatik halkadaki metin protonlarına ait protonlar  $\delta = 6.98\text{-}7.2 \text{ ppm}$ 'de multiyet vermektedir (Şekil 3.9).

**17** bileşiminin  $^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ) spektrumunda; butadien yapısındaki kuvaterner karbonlar  $\delta = 116.44, 123.46, 125.05$  ve  $160.31$  ppm'de gözlenmektedir. Yapıdaki tersiyer karbonlar ise APT tekniği kullanılarak  $\delta = -132.99$  ve  $-136.82$  ppm'de gözlenmektedir. Halkadaki kuvaterner karbonlar ise  $\delta = 130.13$  ve  $141.71$  ppm'de görülmektedir (Şekil 3.10 ve Şekil 3.11).

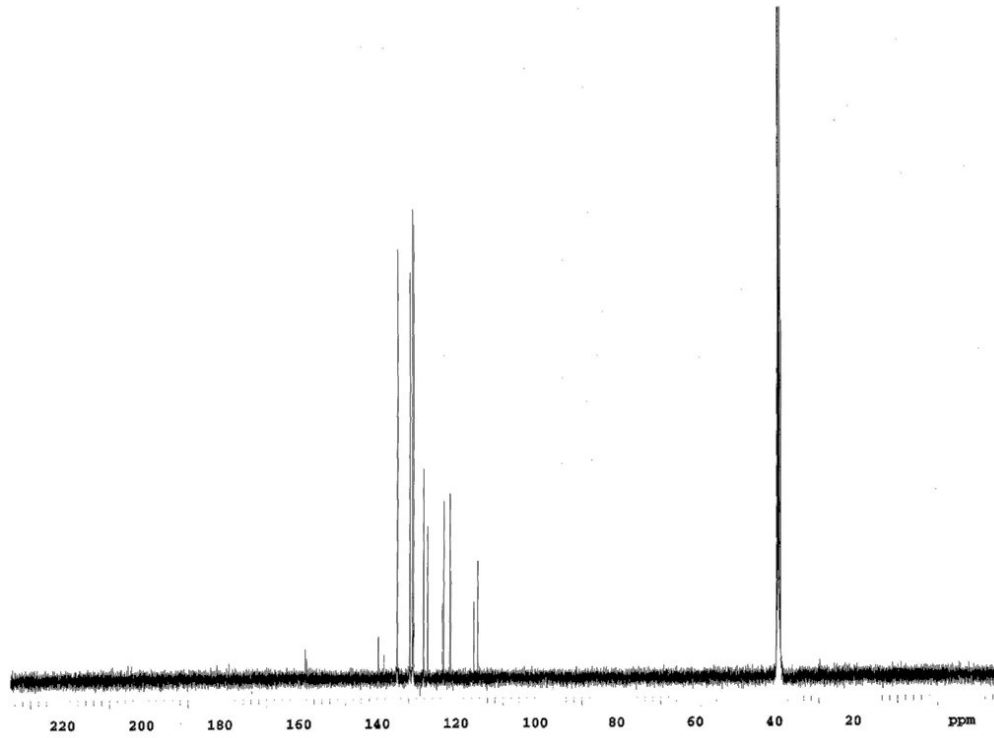
Kapalı formülü  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Br}_2\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}$  ( $M_A = 468.38$  g/mol) olan **17** bileşiminin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 25.71, H: % 1.20, N: % 2.54, S: % 7.20; Hesaplanan: C: % 25.64, H: % 0.86, N: % 2.99, S: % 6.84.



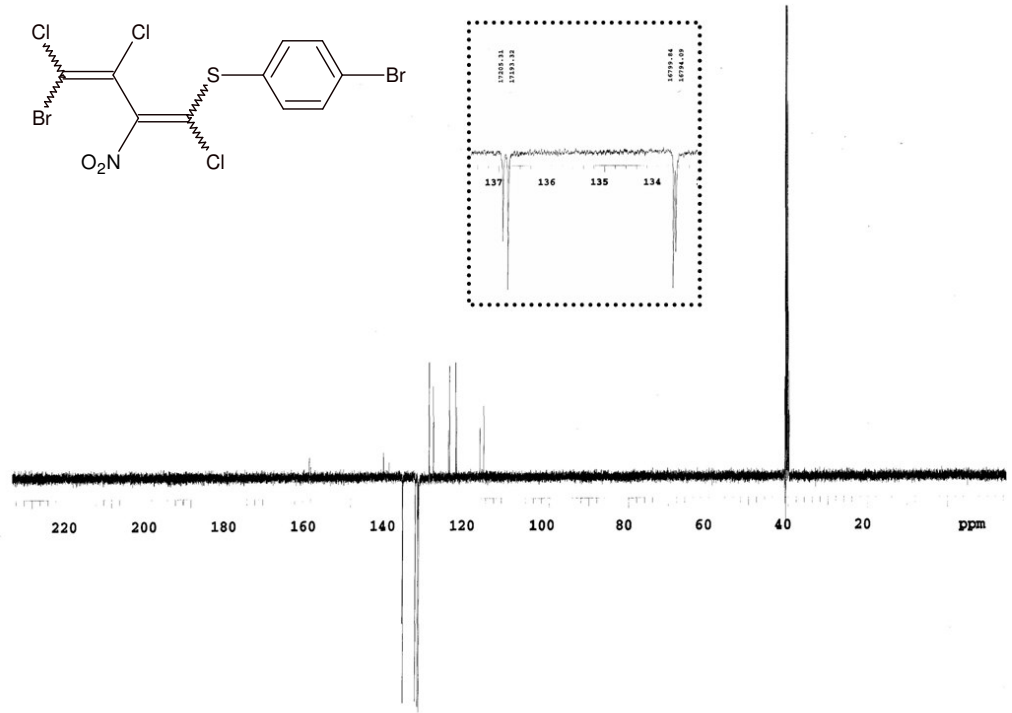
Şekil 3.8: **17** bileşiminin IR spektrumu (KBr)



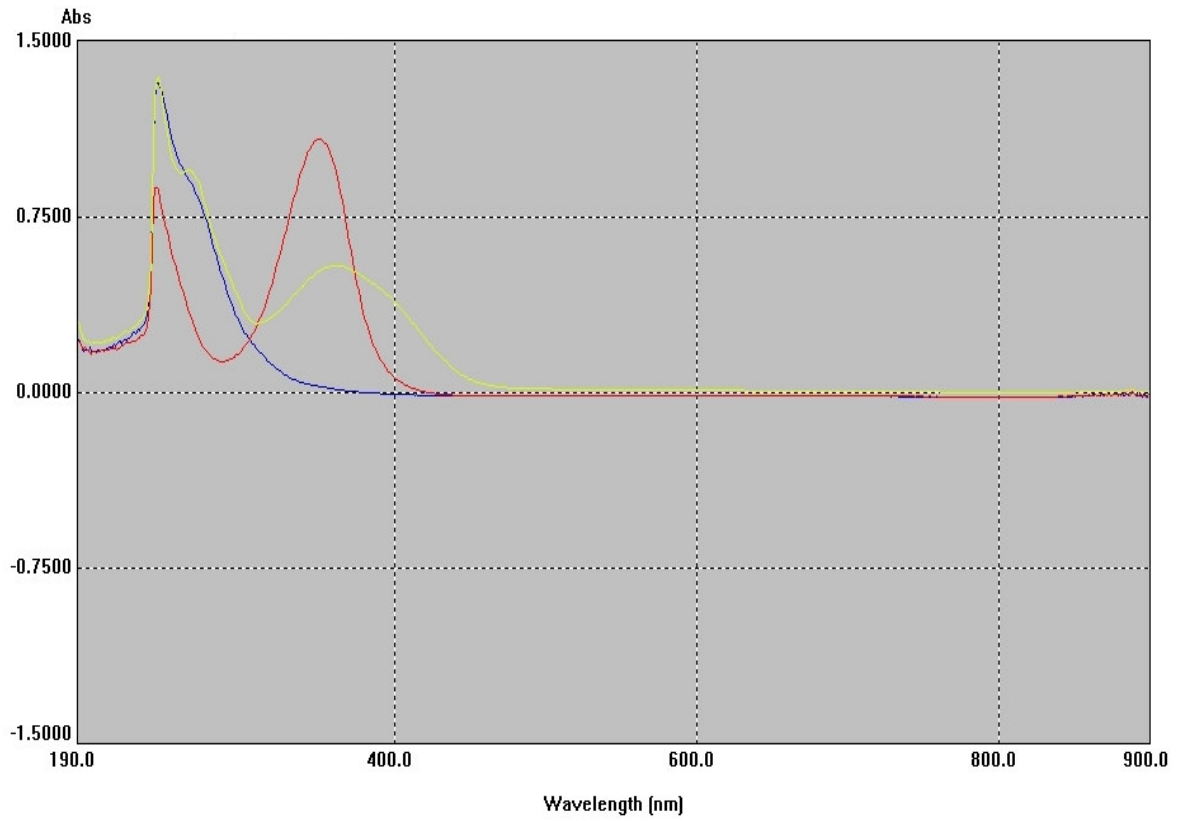
Şekil 3.9: 17 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-}d_6$ )



Şekil 3.10: 17 bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{DMSO-}d_6$ )



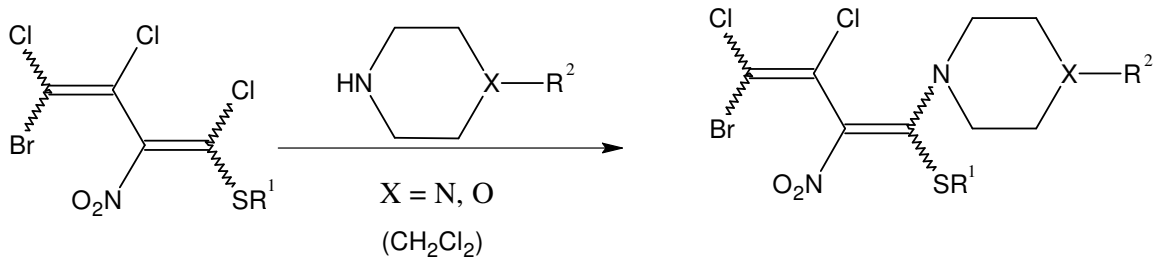
Şekil 3.11: **17** bileşiğinin APT spektrumu (DMSO-*d*<sub>6</sub>)



Şekil 3.12: **6**, **15** ve **17** bileşiklerinin UV spektrumları (CHCl<sub>3</sub>)

### 3.2. OLUŞAN 1-ALKİL(ARİL)TİYO-SÜBSTİTÜE ÜRÜNLERİN MORFOLİN VE PİPERAZİN TÜREVLERİ İLE REAKSİYONLARI

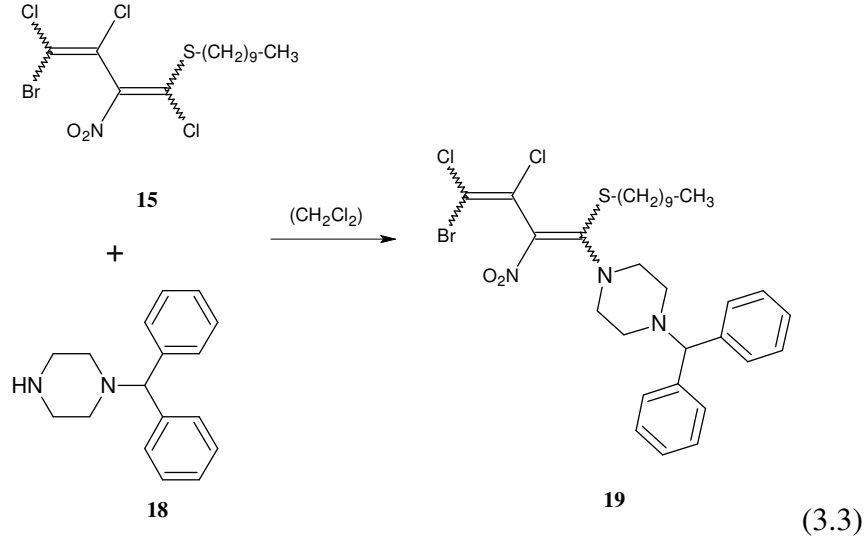
Mono(tiyos)üstütle bileşiklerin piperazin türevleri ile reaksiyonları bileşikte bulunan  $-\text{NO}_2$  grubundan dolayı daha kolay gerçekleşir. Süstitüsyon  $-\text{NO}_2$  grubuna bağıl vinyl grubundaki klor atomunun eliminasyonu sonucu gerçekleşir. Reaksiyonları katalizörsüz ve diklorometan ortamında gerçekleştirilir.



Şekil 3.13: Mono(tiyos)üstütle bileşiklerin piperazin türevleri ve morfolin ile reaksiyonları

### 3.2.1. 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-(difenilmetil)-piperazin (18)'in Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, yeni 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) bileşiği ile N-(difenilmetil)-piperazin (18)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-desiltiyo-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (19) elde edildi. Oluşan 19 bileşiği N,S-disüstitüe bileşiğidir.



19 bileşiğinin IR (film) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3100 \text{ cm}^{-1}$ 'de; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak çıkmıştır. Yapıdaki  $\text{NO}_2$  grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1310 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise  $\nu = 1525 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bant yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.14).

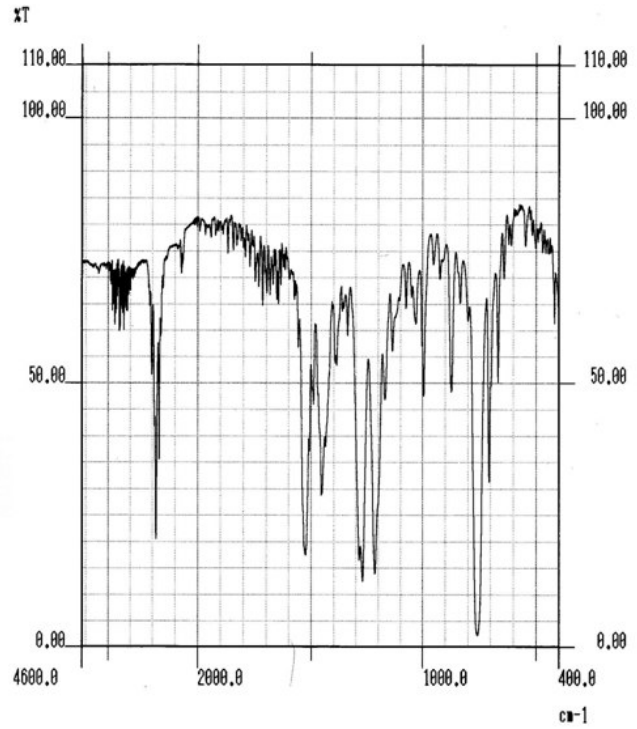
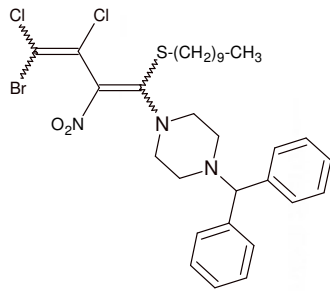
19 bileşiğinin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 240 \text{ nm}$  ve  $392 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.66).

19 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil grubuna ait protonlar triplet olarak  $\delta = 0.88 \text{ ppm}$ 'de, alkil zincirinde bulunan S atomuna komşu olan metilen protonları  $\delta = 2.91 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak; alkil zincirindeki diğer metilen protonları multipler olarak  $\delta = 1.26-1.67 \text{ ppm}$  arasında; aromatik halkadaki protonlar  $\delta = 7.19-7.42 \text{ ppm}$ 'de; aromatik halkalara komşu olan metin grubu protonu  $\delta = 4.28 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak gözlenirken; piperazin halkasındaki metilen protonları  $\delta = 2.54 \text{ ppm}$ 'de singlet ve  $\delta = 3.64 \text{ ppm}$ 'de broad singlet olarak görülmektedir (Şekil 3.15).

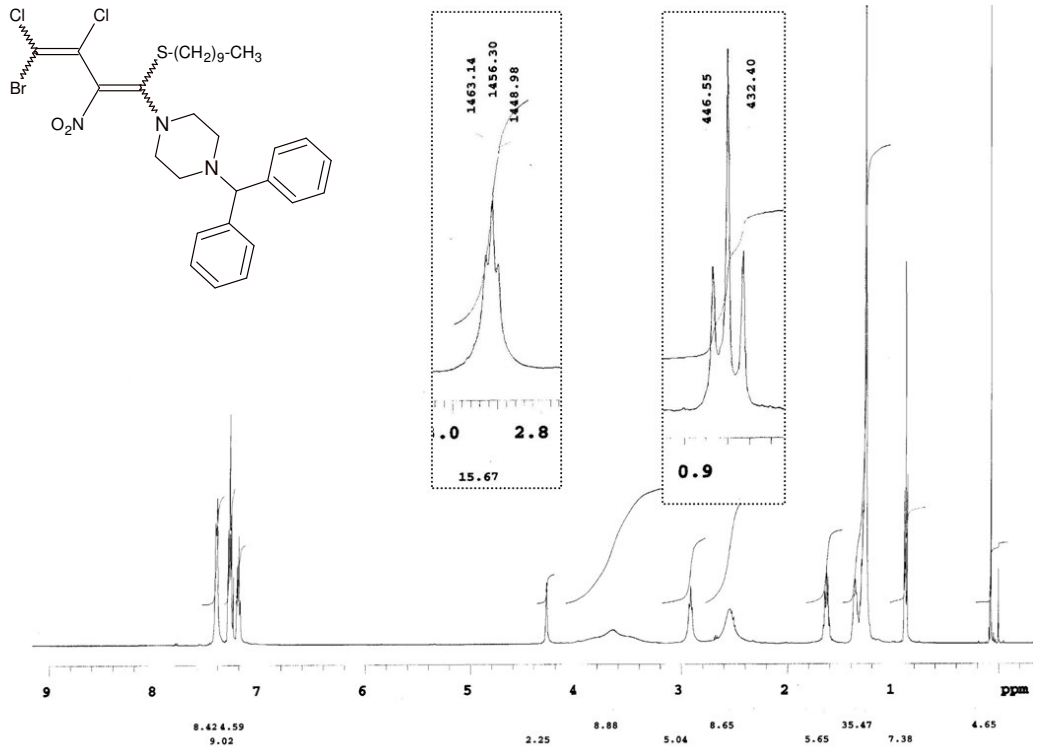
**19** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil karbonu  $\delta = 14.09$  ppm'de, alkil zincirindeki 9 adet metilen karbonları ise  $\delta = 22.65$ - $35.46$  arasında görülmektedir. Butadien yapısındaki 4 adet karbon ise  $\delta = 111.17$ ,  $119.94$ ,  $130.36$  ve  $168.38$  ppm'de yer almaktadır. Piperazin halkasındaki metilen karbonları  $\delta = 51.65$  ve  $53.52$  ppm'de; aromatik halkalara komşu olan tersiyer karbonu  $\delta = 75.69$  ppm'de; aromatik halkadaki tersiyer karbonlar  $\delta = 127.48$ ,  $127.73$  ve  $128.81$  ppm'de; aromatik halkadaki kvaterner karbon ise  $\delta = 141.58$  ppm'de gözlenmektedir (Şekil 3.16).

Kapalı formülü  $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  ( $M_A = 669.56$  g/mol) olan **19** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z$ :  $669.88$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.17 ve Şekil 3.18).

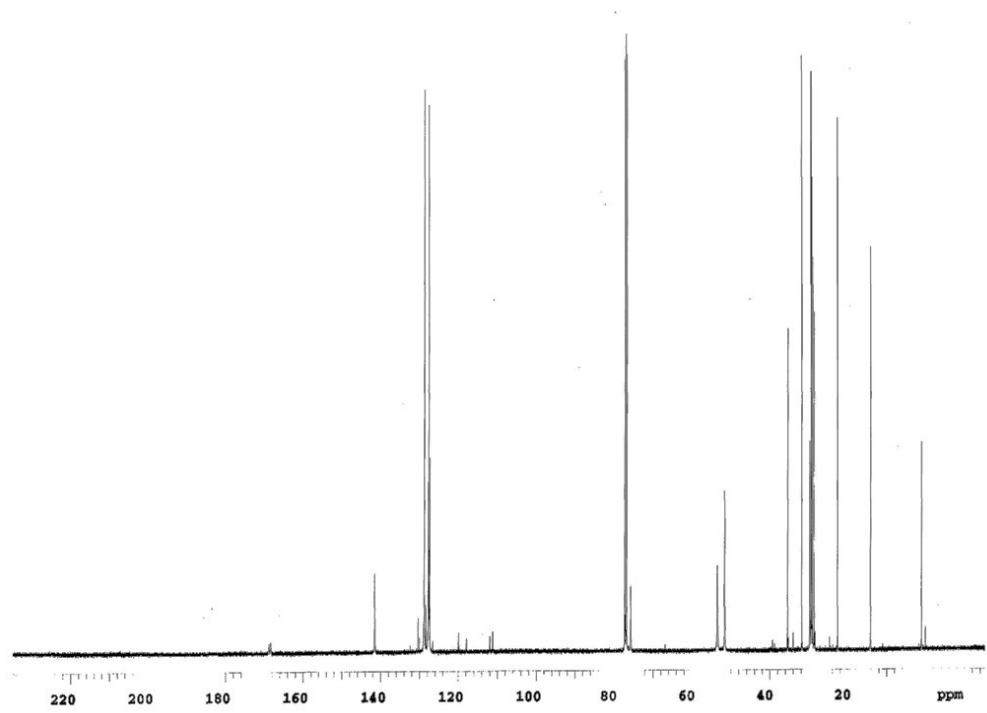
**19** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 55.91, H: % 6.33, N: % 5.98, S: % 5.23; Hesaplanan: C: % 55.61, H: % 6.02, N: % 6.27, S: % 4.79.



Şekil 3.14: **19** bileşiğinin IR spektrumu (film)

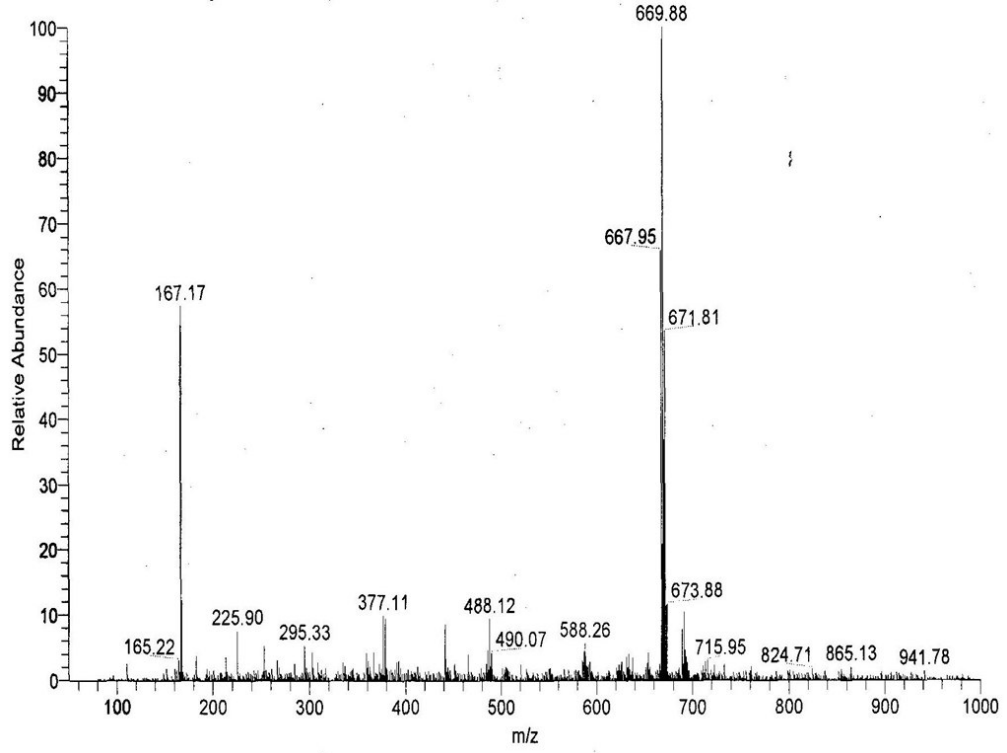


Şekil 3.15: **19** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

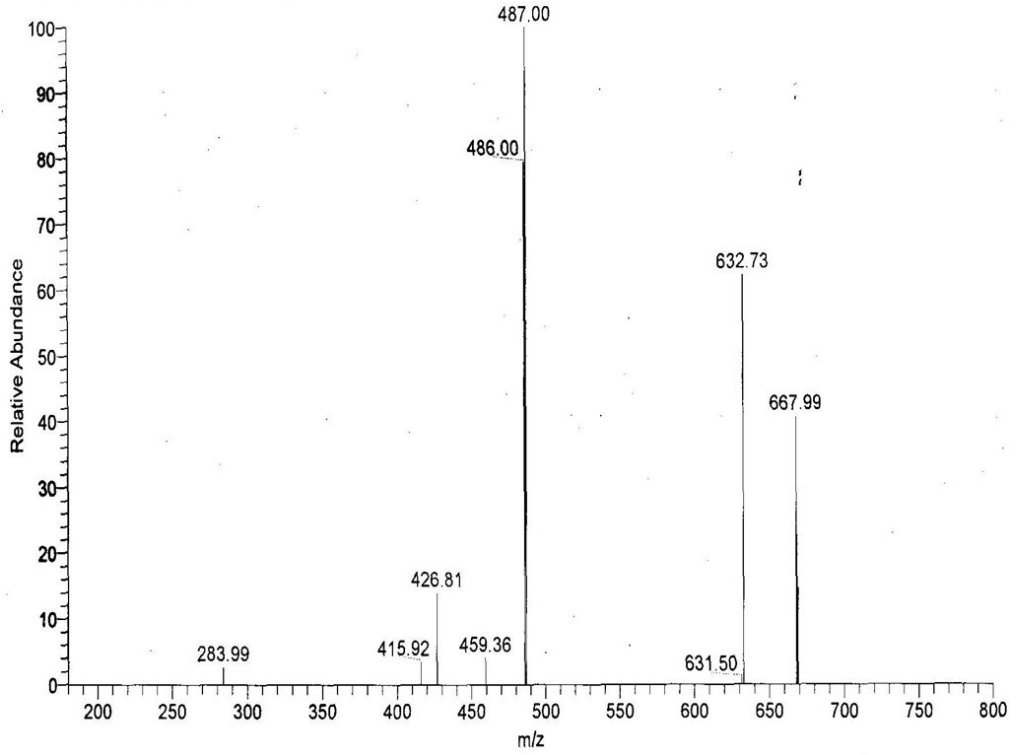


Şekil 3.16: **19** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )





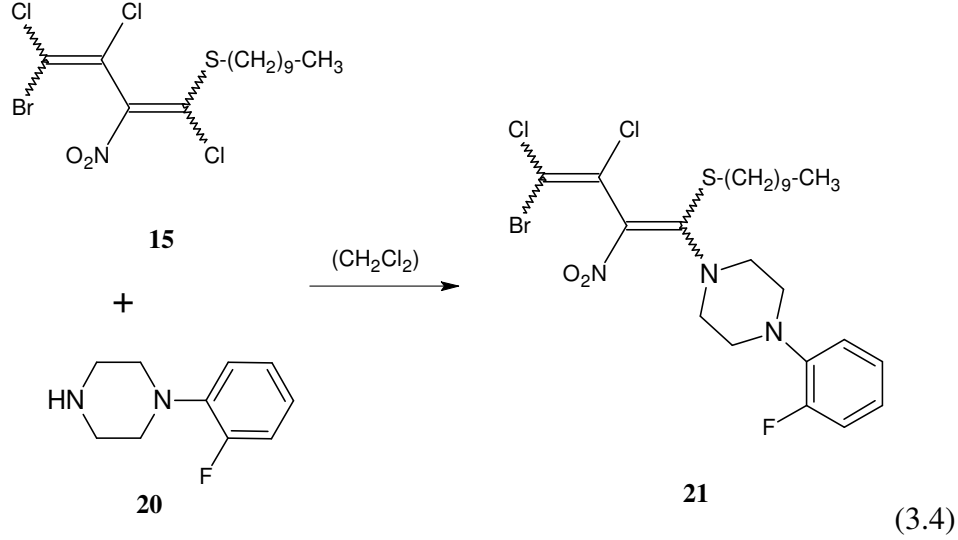
Şekil 3.17: **19** bileşiğinin MS spektrumu



Şekil 3.18: **19** bileşiğinin MS2 spektrumu

### 3.2.2. 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-(2-florofenil)-piperazin (20)'in Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, yeni 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) bileşiği ile N-(2-florofenil)-piperazin (20)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-desiltiyo-1-[N-(2-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (21) elde edildi. Oluşan 21 bileşiği N,S-disüstitüe bileşiğidir.



21 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$ 'de; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak çıkmıştır. Yapıdaki NO<sub>2</sub> grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1310 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise  $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1580$  ve  $1565 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.19).

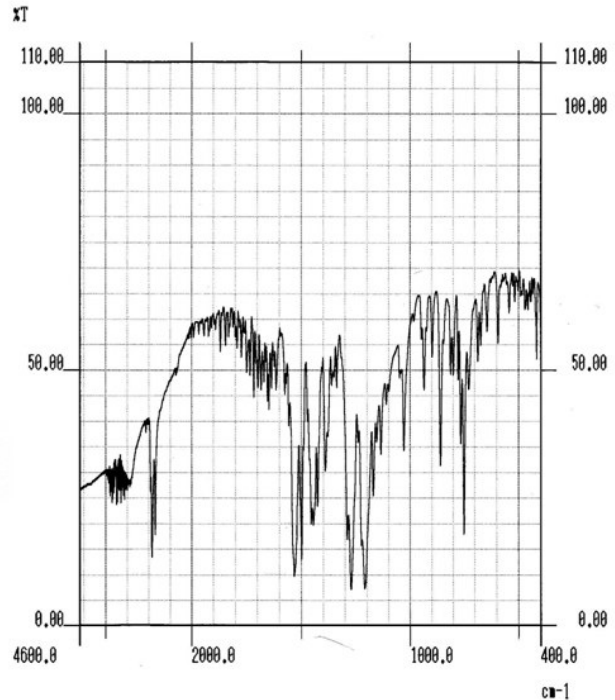
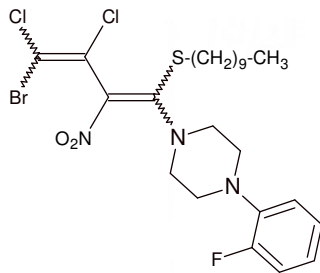
21 bileşiğinin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 243 \text{ nm}$  ve  $392 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.66).

21 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil grubuna ait protonlar triplet olarak  $\delta = 0.88 \text{ ppm}$ 'de, alkil zincirinde bulunan S atomuna komşu olan metilen protonları  $\delta = 2.98 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak; alkil zincirindeki diğer metilen protonları multipler olarak  $\delta = 1.27-1.72 \text{ ppm}$  arasında; aromatik halkadaki protonlar  $\delta = 6.92-7.10 \text{ ppm}$ 'de gözlenirken; piperazin halkasındaki metilen protonları  $\delta = 3.24 \text{ ppm}$ 'de singlet ve  $\delta = 3.82 \text{ ppm}$ 'de broad singlet olarak görülmektedir (Şekil 3.20).

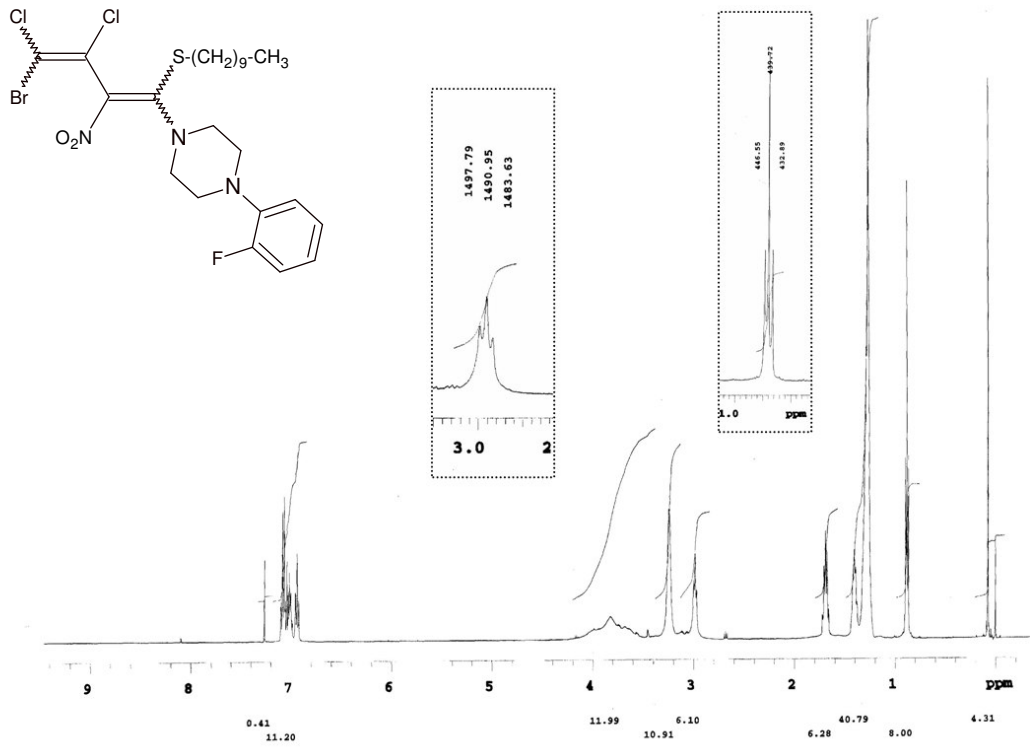
**21** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil karbonu  $\delta = 14.09$  ppm'de, alkil zincirindeki 9 adet metilen karbonları ise  $\delta = 22.66$ - $35.56$  arasında görülmektedir. Butadien yapısındaki 4 adet karbon ise  $\delta = 111.42$ ,  $118.32$ ,  $128.38$  ve  $168.86$  ppm'de yer almaktadır. Piperazin halkasındaki metilen karbonları  $\delta = 50.38$  ve  $53.39$  ppm'de; aromatik halkadaki tersiyer karbonlar  $\delta = 116.40$ ,  $119.41$ ,  $123.75$  ve  $124.65$  ppm'de; aromatik halkadaki kvaterner karbonlar ise  $\delta = 138.53$ ,  $154.80$  ve  $156.77$  ppm'de gözlenmektedir (Şekil 3.21).

Kapalı formülü  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{BrCl}_2\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$  ( $M_A = 597.42$  g/mol) olan **21** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z$ :  $597.90$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.22 ve Şekil 3.23).

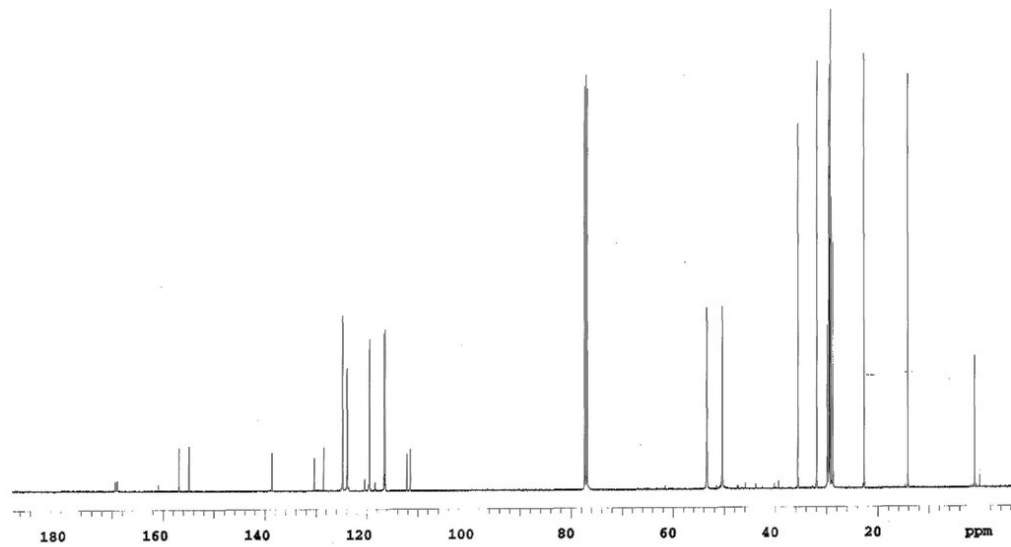
**21** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 49.36, H: % 6.06, N: % 7.02, S: % 4.38; Hesaplanan: C: % 48.25, H: % 5.57, N: % 7.03, S: % 5.36.



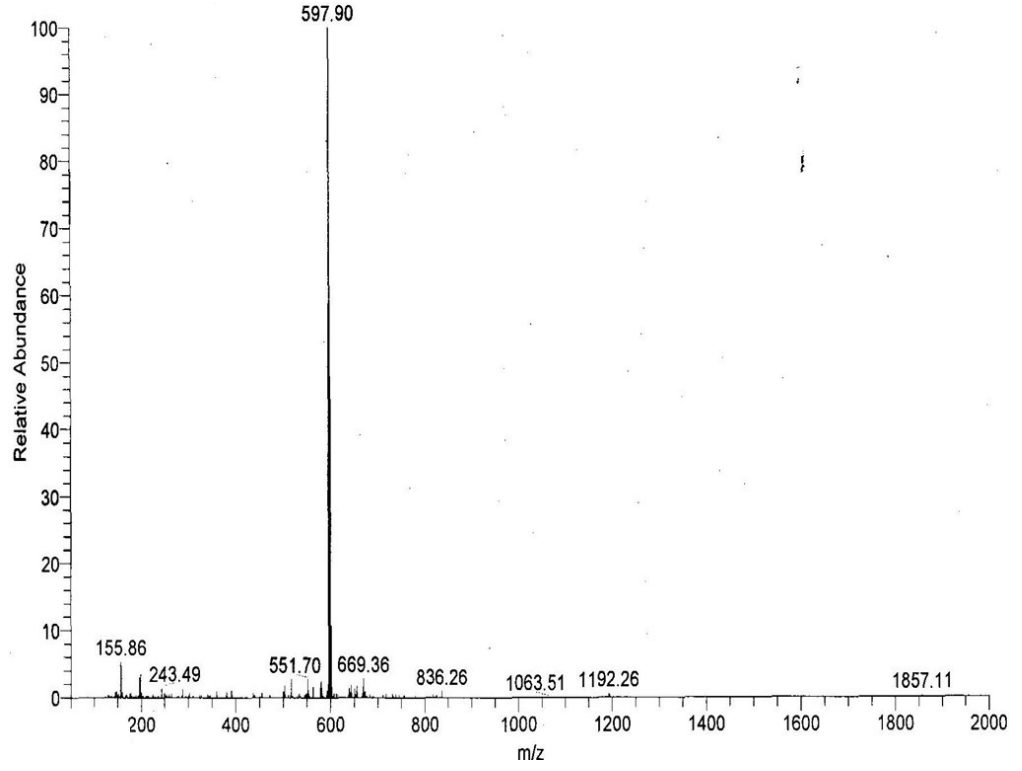
Şekil 3.19: **21** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)



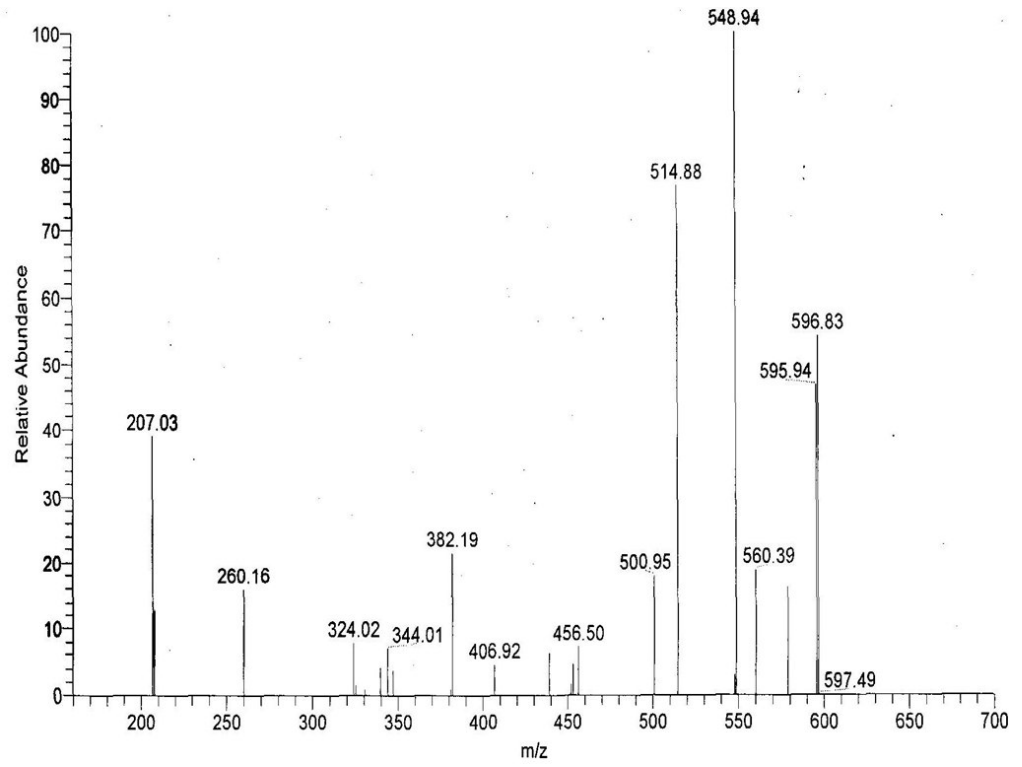
Şekil 3.20: **21** bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



Şekil 3.21: **21** bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



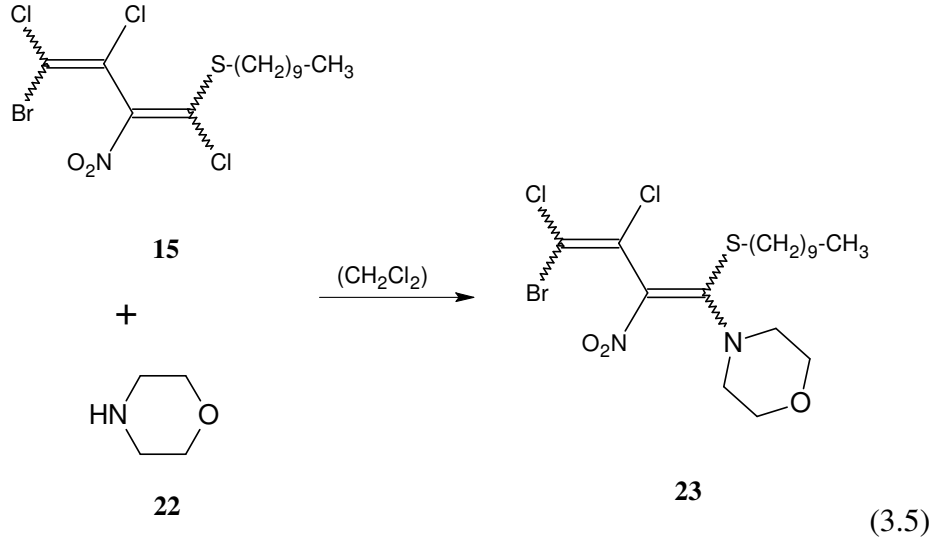
Şekil 3.22: 21 bileşiğinin MS spektrumu



Şekil 3.23: 21 bileşiğinin MS2 spektrumu

### 3.2.3. 4-bromo-1-desiltiyu-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile Morfolin (22)'in Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, yeni 4-bromo-1-desiltiyu-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) bileşiği ile Morfolin (22)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-desiltiyu-1-morfolino-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (23) elde edildi. Oluşan 23 bileşiği N,S-disüstitüe bileşiğidir.



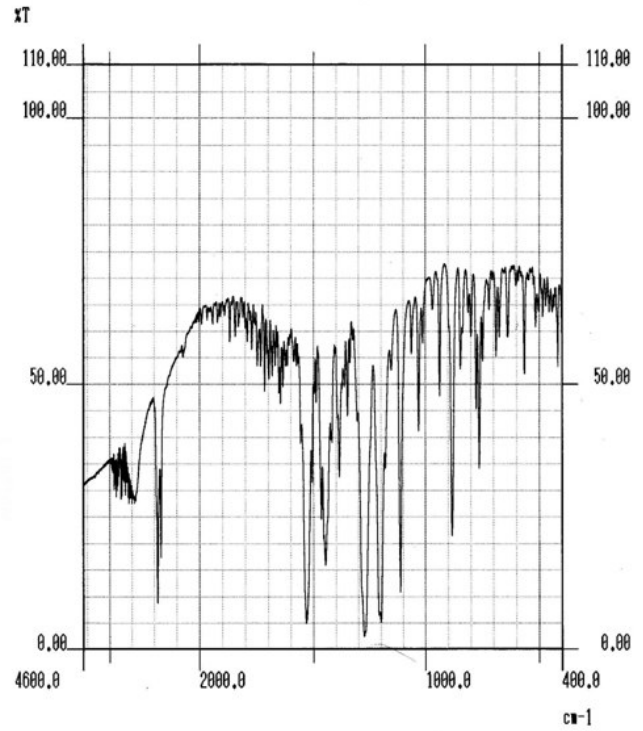
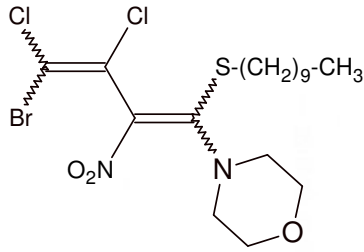
23 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak çıkmıştır. Yapıdaki  $\text{NO}_2$  grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1290 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise  $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bant yapıdaki  $\text{C}=\text{C}$  bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.24).

23 bileşiğinin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 242 \text{ nm}$  ve  $394 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.66).

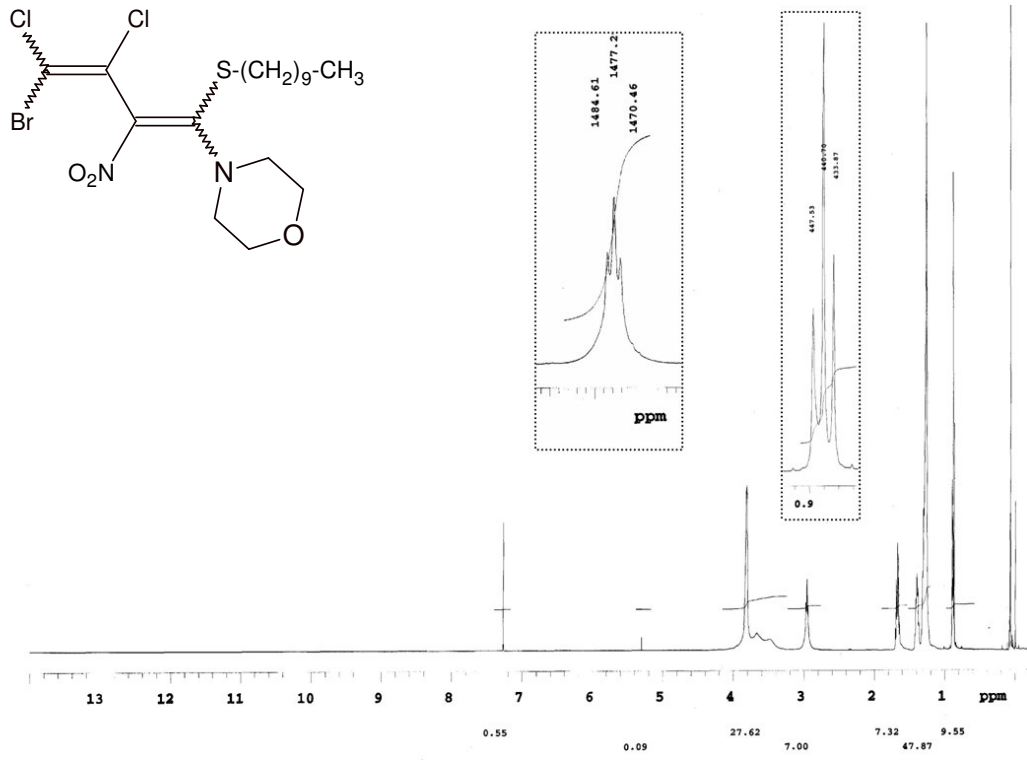
23 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil grubuna ait protonlar triplet olarak  $\delta = 0.88 \text{ ppm}$ 'de, alkil zincirinde bulunan S atomuna komşu olan metilen protonları  $\delta = 2.96 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak; alkil zincirindeki diğer metilen protonları multipler olarak  $\delta = 1.26-1.70 \text{ ppm}$  arasında gözlenirken; piperazin halkasındaki metilen protonları  $\delta = 3.66 \text{ ppm}$ 'de broad singlet ve  $\delta = 3.81 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak görülmektedir (Şekil 3.25).

**23** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil karbonu  $\delta = 13.07$  ppm'de, alkil zincirindeki 9 adet metilen karbonları ise  $\delta = 21.65$ - $34.52$  arasında görülmektedir. Butadien yapısındaki 4 adet karbon ise  $\delta = 111.22$ ,  $119.20$ ,  $129.16$  ve  $167.81$  ppm'de yer almaktadır. Piperazin halkasındaki metilen karbonları  $\delta = 52.61$  ve  $65.40$  ppm'de gözlenmektedir (Şekil 3.26).

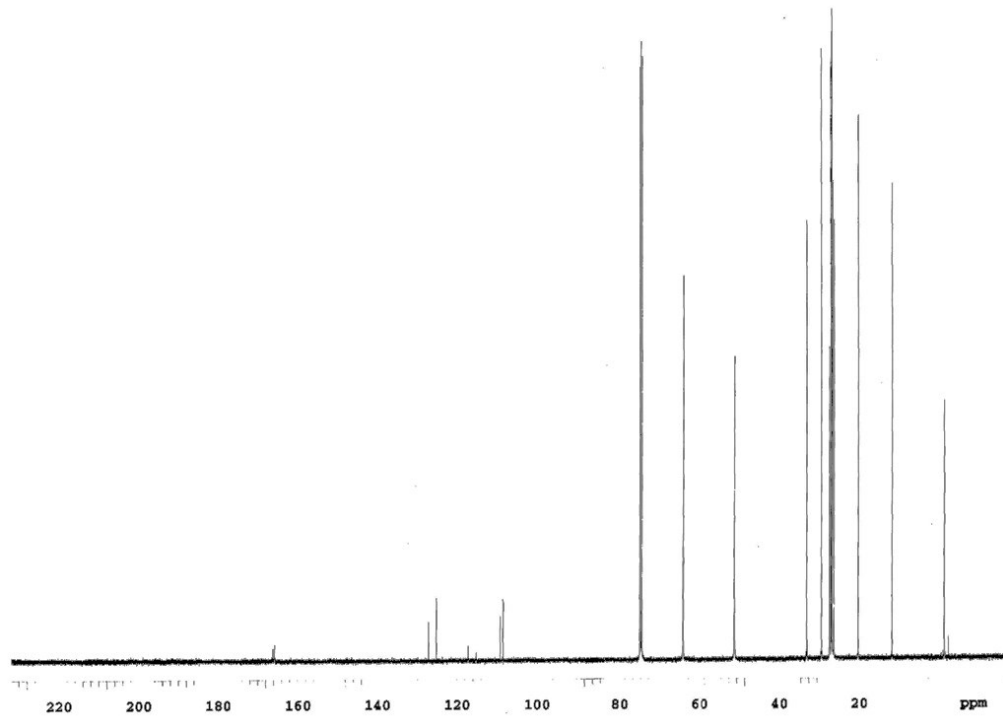
Kapalı formülü  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  ( $M_A = 504.32$  g/mol) olan **23** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 42.79, H: % 5.98, N: % 5.63, S: % 5.82; Hesaplanan: C: % 42.87, H: % 5.80, N: % 5.55, S: % 6.35.



Şekil 3.24: **23** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)



Şekil 3.25: **23** bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

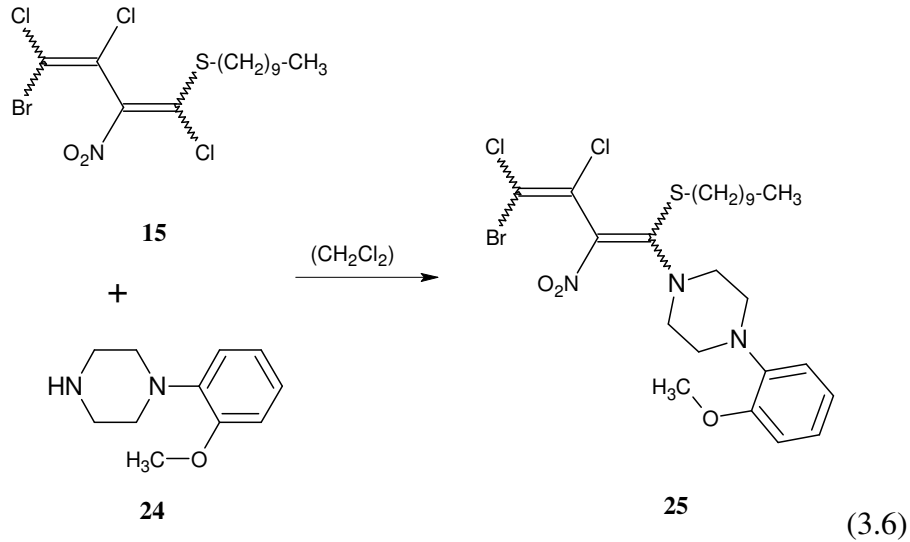


Şekil 3.26: **23** bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



### 3.2.4. 4-bromo-1-desiltiy-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-(2-metoksifenil)-piperazin (24)'in Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, yeni 4-bromo-1-desiltiy-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) bileşiği ile N-(2-metoksifenil)-piperazin (24)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-desiltiy-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (25) elde edildi. Oluşan 25 bileşiği N,S-disüstitüe bileşiğidir.



25 bileşiğinin IR (film) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3020 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak çıkmıştır.  $\nu = 2815 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen band metoksi grubundaki simetrik C-H bandıdır. Yapıdaki NO<sub>2</sub> grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1285 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise  $\nu = 1520 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bant yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.27).

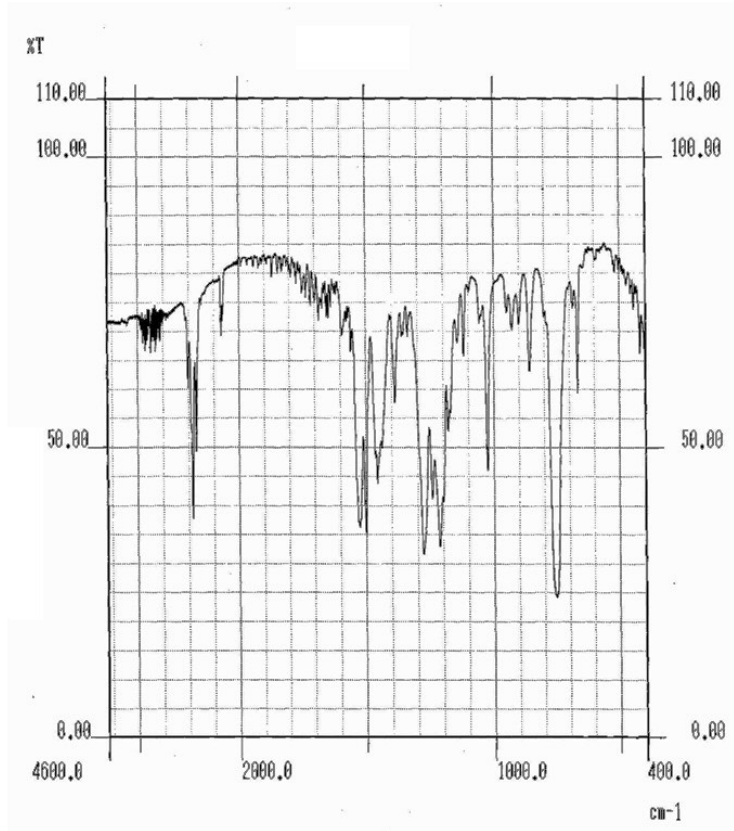
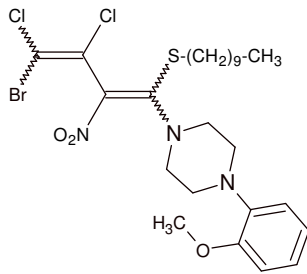
25 bileşiğinin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 245 \text{ nm}$  ve  $393 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.66).

25 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil grubuna ait protonlar triplet olarak  $\delta = 0.88 \text{ ppm}$ 'de, alkil zincirinde bulunan S atomuna komşu olan metilen protonları  $\delta = 2.98 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak; alkil zincirindeki diğer metilen protonları multipler olarak  $\delta = 1.26-1.72 \text{ ppm}$  arasında; metoksi grubunun protonları  $\delta = 3.88 \text{ ppm}$ 'de; aromatik protonlar ise multipler olarak  $\delta = 6.90-7.08$

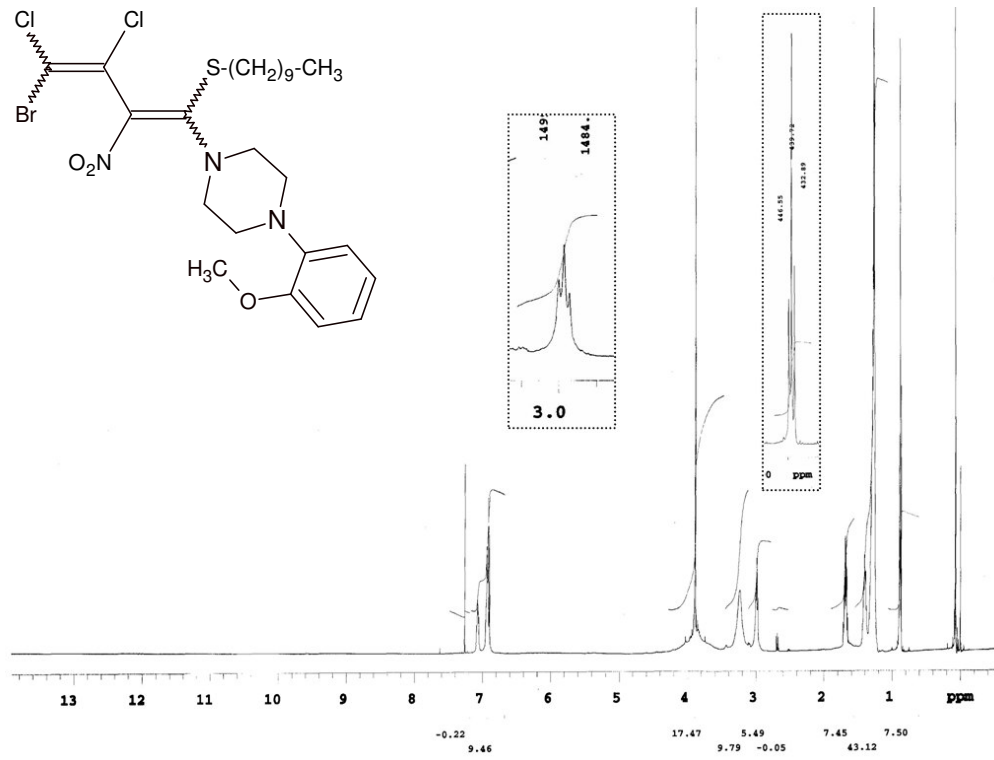
ppm'de gözlenirken; piperazin halkasındaki metilen protonları  $\delta = 3.23$  ppm'de singlet ve  $\delta = 3.81$  ppm'de singlet olarak görülmektedir (Şekil 3.28).

**25** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil karbonu  $\delta = 13.07$  ppm'de, alkil zincirindeki 9 adet metilen karbonları ise  $\delta = 21.65$ - $34.54$  arasında görülmektedir. Butadien yapısındaki 4 adet karbon ise  $\delta = 110.26$ ,  $117.64$ ,  $129.37$  ve  $168.27$  ppm'de yer almaktadır. Piperazin halkasındaki metilen karbonları  $\delta = 49.47$  ve  $52.56$  ppm'de gözlenmektedir. Aromatik halkadaki kuvaterner karbonlar  $\delta = 139.45$  ve  $151.33$  ppm'de gözlenirken; tersiyer karbonlar ise  $\delta = 110.73$ ,  $120.15$ ,  $123.20$  ve  $127.46$  ppm'de gözlenmektedir. Metoksi grubunun karbonu ise APT spektrumunda  $\delta = -54.55$  ppm'de yer almaktadır (Şekil 3.29 ve Şekil 3.30).

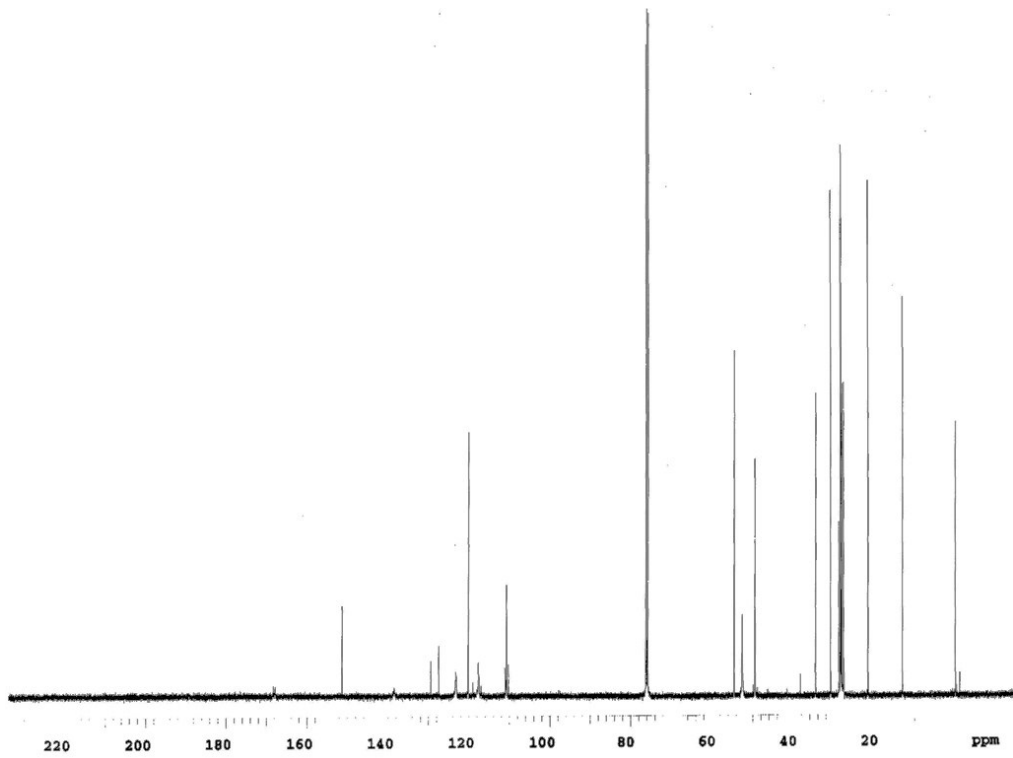
Kapalı formülü  $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  ( $M_A = 609.46$  g/mol) olan **25** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 50.00, H: % 5.90, N: % 7.14, S: % 5.83; Hesaplanan: % 49.27, H: % 5.95, N: % 6.90, S: % 5.26.



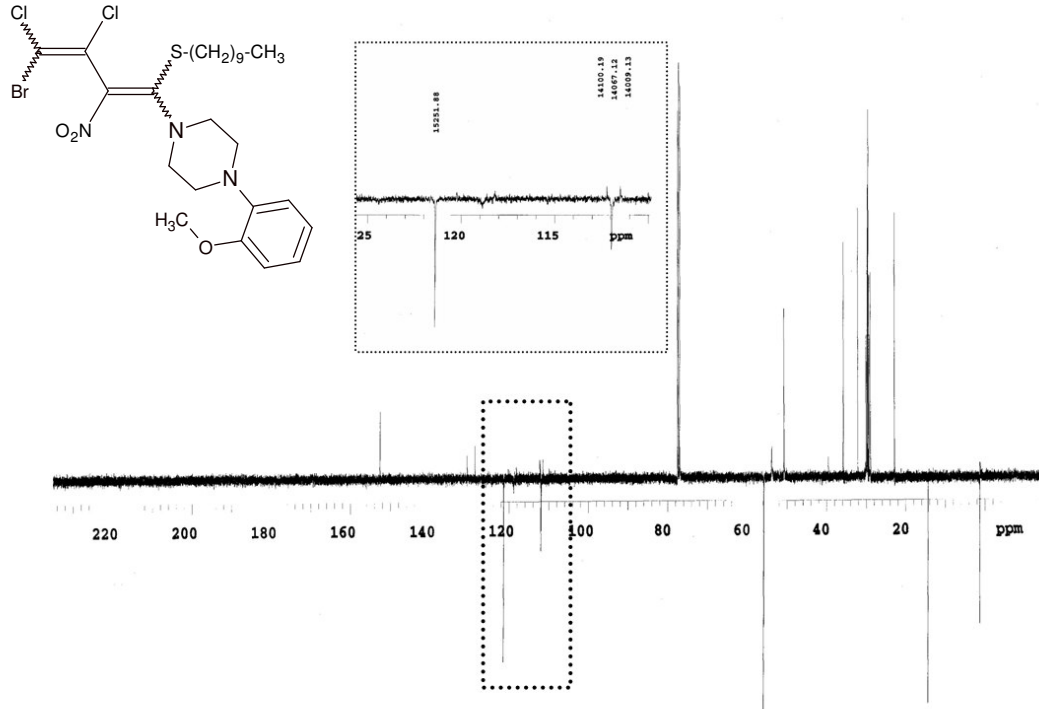
Şekil 3.27: **25** bileşiğinin IR spektrumu (film)



Şekil 3.28: **25** bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



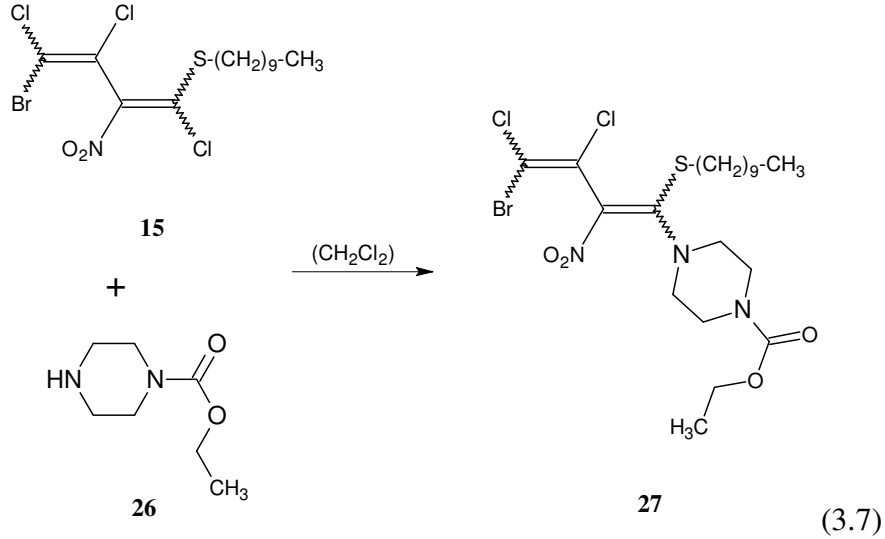
Şekil 3.29: **25** bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



Şekil 3.30: **25** bileşiğinin APT spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

### 3.2.5. 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-etoksikarbonil-piperazin (26)'in Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, yeni 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) bileşiği ile N-etoksikarbonil-piperazin (26)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-desiltiyo-1-[N-etoksikarbonilpiperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (27) elde edildi. Oluşan 27 bileşiği N,S-disüstitüe bileşiğidir.



27 bileşiğinin IR (film) spektrumunda; yapıda bulunan alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2850 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak çıkmıştır. Bileşikteki karbonil (C=O) grubu bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Yapıdaki  $\text{NO}_2$  grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1280 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise  $\nu = 1525 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bant yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.31).

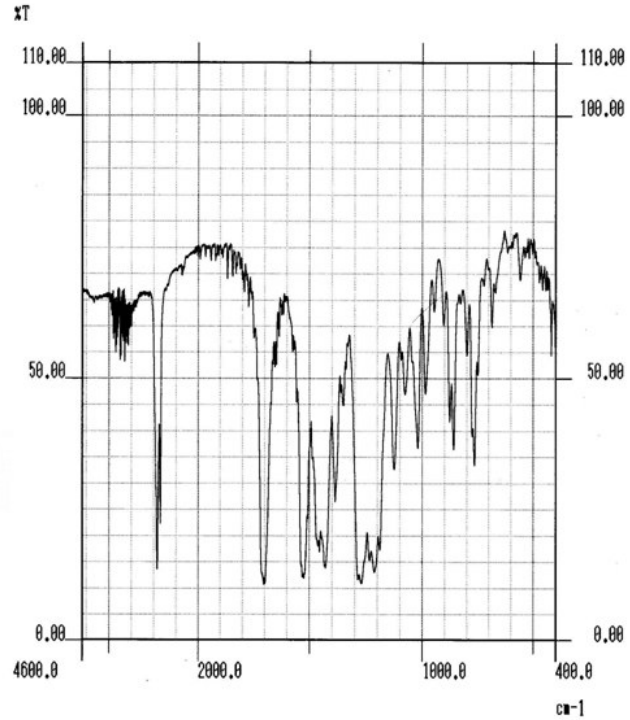
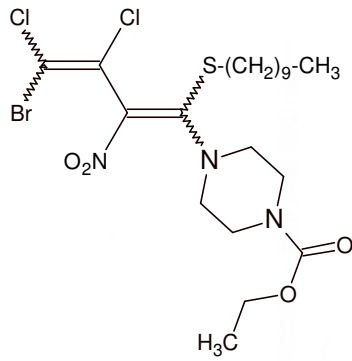
27 bileşiğinin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 240 \text{ nm}$  ve  $393 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.66).

27 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil grubuna ait protonlar triplet olarak  $\delta = 0.88 \text{ ppm}$ 'de, alkil zincirinde bulunan S atomuna komşu olan metilen protonları  $\delta = 2.95 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak; alkil zincirindeki diğer metilen protonları ile etoksi grubunun metil protonları multipler olarak  $\delta = 1.26-1.70 \text{ ppm}$  arasında; etoksi grubunun metilen protonları ise quartet olarak  $\delta = 4.19 \text{ ppm}$ 'de

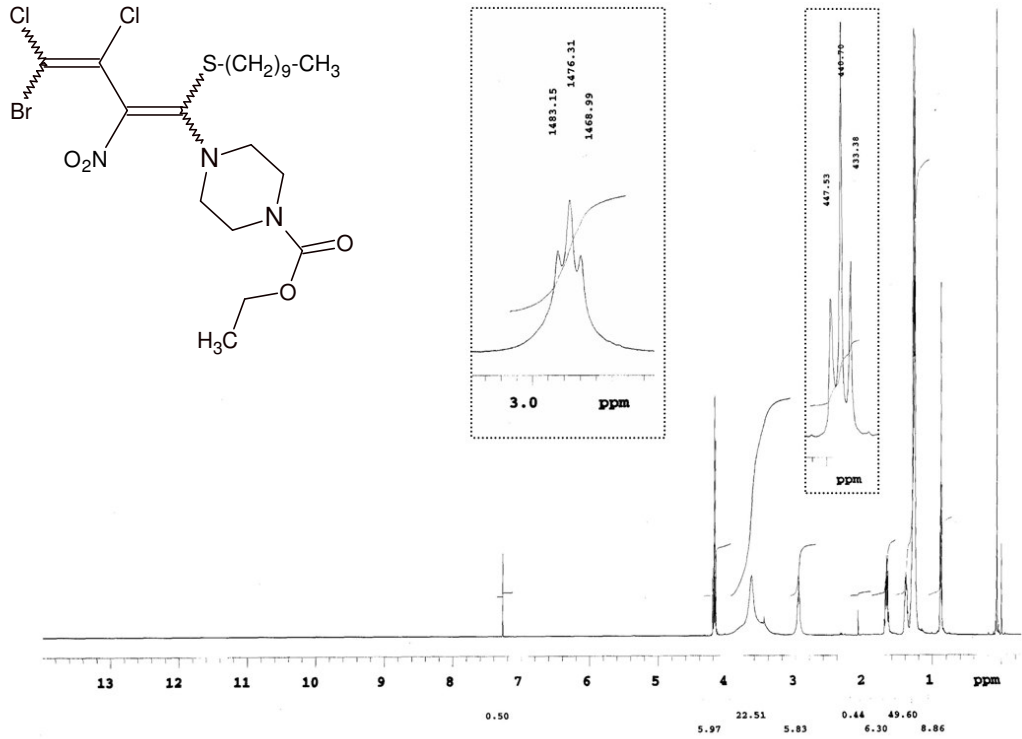
gözlenirken; piperazin halkasındaki metilen protonları  $\delta = 3.46-3.64$  ppm'de broad singlet olarak görülmektedir (Şekil 3.32).

**27** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil karbonu  $\delta = 14.09$  ppm'de, alkil zincirindeki 9 adet metilen karbonları ise  $\delta = 22.66-35.56$  arasında görülmektedir. Butadien yapısındaki 4 adet karbon ise  $\delta = 111.67, 118.87, 128.14$  ve  $169.22$  ppm'de yer almaktadır. Piperazin halkasındaki metilen karbonları  $\delta = 43.29$  ve  $52.84$  ppm'de gözlenmektedir. Ester yapısındaki bileşiğin karbonil grubu karbonu  $\delta = 155.097$  ppm'de; etoksi grubunun metilen karbonu  $\delta = 62.12$  ppm'de gözlenirken; etoksi grubunun metil karbonu gerek APT tekniği ile gerekse  $^{13}\text{C-NMR}$  ile  $\delta = 14.6$  ppm'de yer aldığı belirlenmiştir (Şekil 3.33 ve Şekil 3.34).

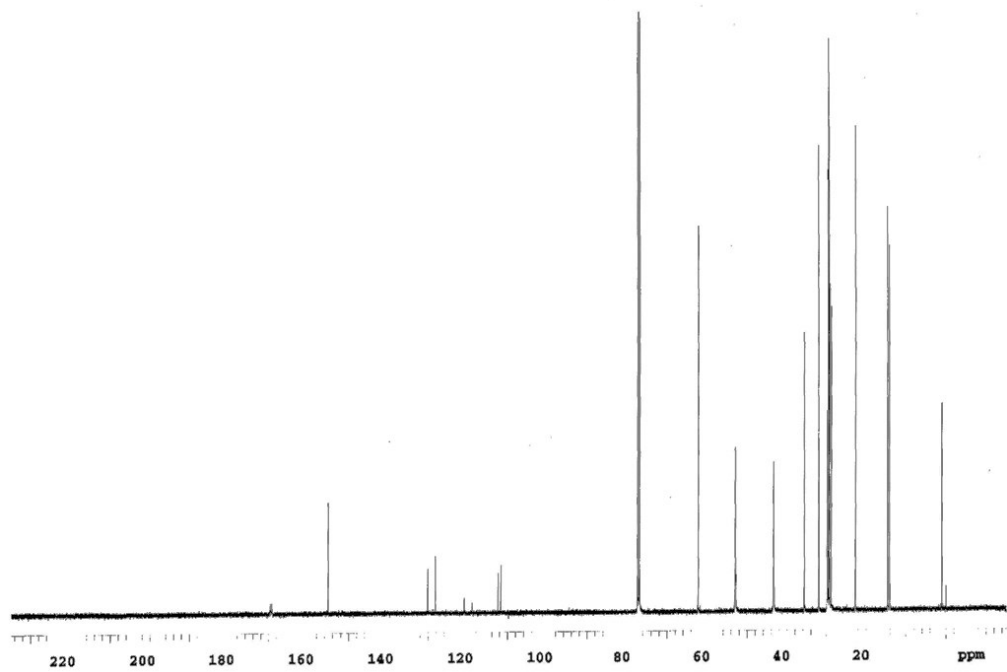
Kapalı formülü  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$  ( $M_A = 575.40$  g/mol) olan **27** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 44.90, H: % 6.33, N: % 7.14, S: % 5.33; Hesaplanan: C: % 43.84, H: % 5.96, N: % 7.30, S: % 5.57.



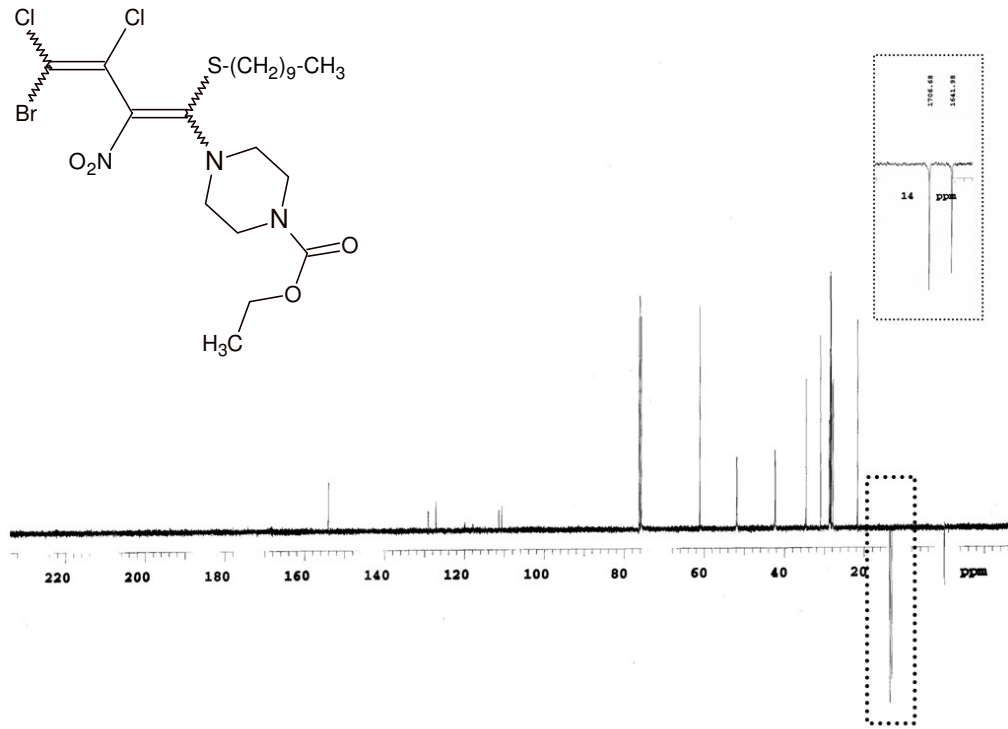
Şekil 3.31: **27** bileşiğinin IR spektrumu (film)



Şekil 3.32: 27 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



Şekil 3.33: 27 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

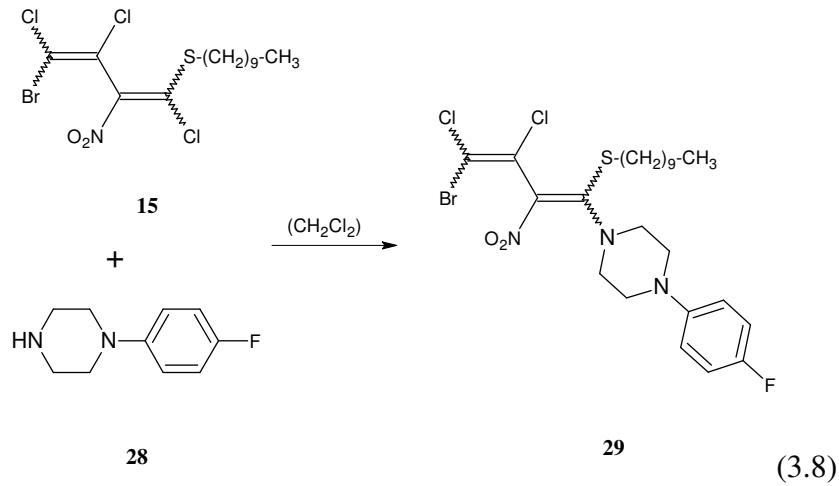


Şekil 3.34: **27** bileşiğinin APT spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



### 3.2.6. 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-(4-florofenil)-piperazin (28)'in Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, yeni 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) bileşiği ile N-(4-florofenil)-piperazin (28)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-desiltiyo-1-[N-(4-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (29) elde edildi. Oluşan 29 bileşiği N,S-disüstitüe bileşiğidir.



29 bileşiğinin IR (film) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3020 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf gözükürken; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak çıkmıştır. Yapıdaki NO<sub>2</sub> grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1280 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise  $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bant yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.35).

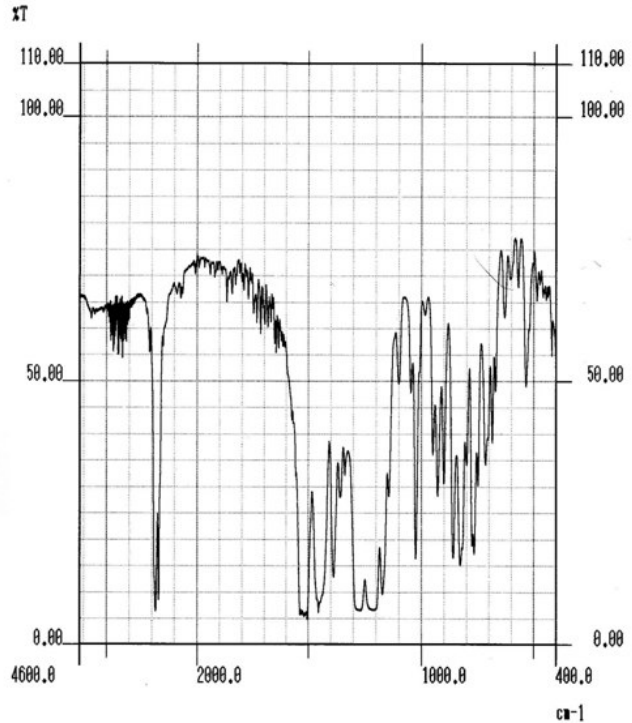
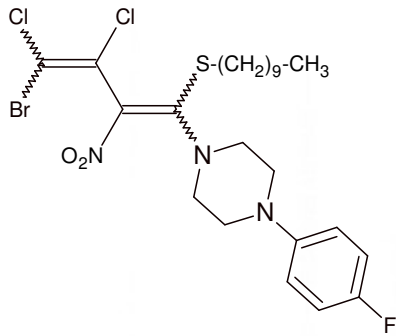
29 bileşiğinin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 242 \text{ nm}$  ve  $394 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.66).

29 bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil grubuna ait protonlar triplet olarak  $\delta = 0.88 \text{ ppm}$ 'de, alkil zincirinde bulunan S atomuna komşu olan metilen protonları  $\delta = 2.98 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak; alkil zincirindeki diğer metilen protonları ile etoksi grubunun metil protonları multipler olarak  $\delta = 1.26-1.71 \text{ ppm}$  arasında; aromatik protonlar ise multipler olarak  $\delta = 6.88-7.00 \text{ ppm}$ 'de

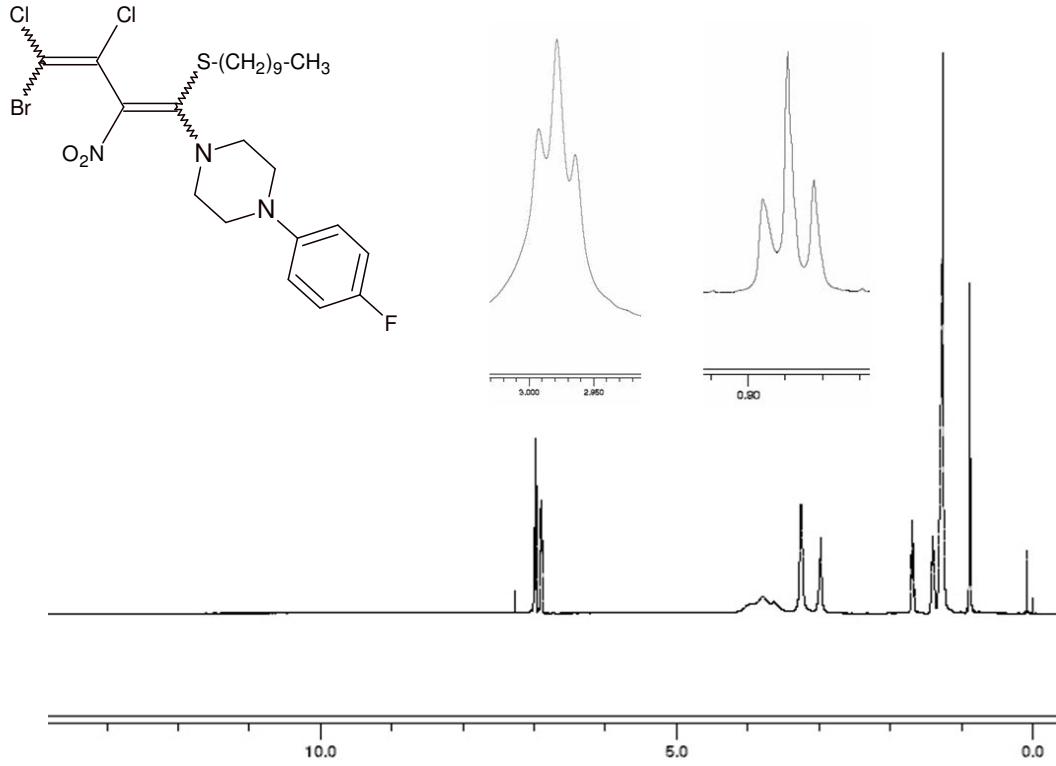
gözlenirken; piperazin halkasındaki metilen protonları  $\delta = 3.24$  ppm'de singlet ve  $\delta = 3.61-3.99$  ppm'de multipler olarak görülmektedir (Şekil 3.36).

**29** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil karbonu  $\delta = 13.09$  ppm'de, alkil zincirindeki 9 adet metilen karbonları ise  $\delta = 21.64-34.58$  arasında görülmektedir. Butadien yapısındaki 4 adet karbon ise  $\delta = 110.43, 119.42, 129.81$  ve  $167.68$  ppm'de yer almaktadır. Piperazin halkasındaki metilen karbonları  $\delta = 49.37$  ve  $52.10$  ppm'de; aromatik halkadaki tersiyer karbonlar  $\delta = 114.95$  ve  $117.69$  ppm'de; aromatik halkadaki kvaterner karbonlar ise  $\delta = 145.68, 155.93$  ve  $157.84$  ppm'de yer almaktadır (Şekil 3.37).

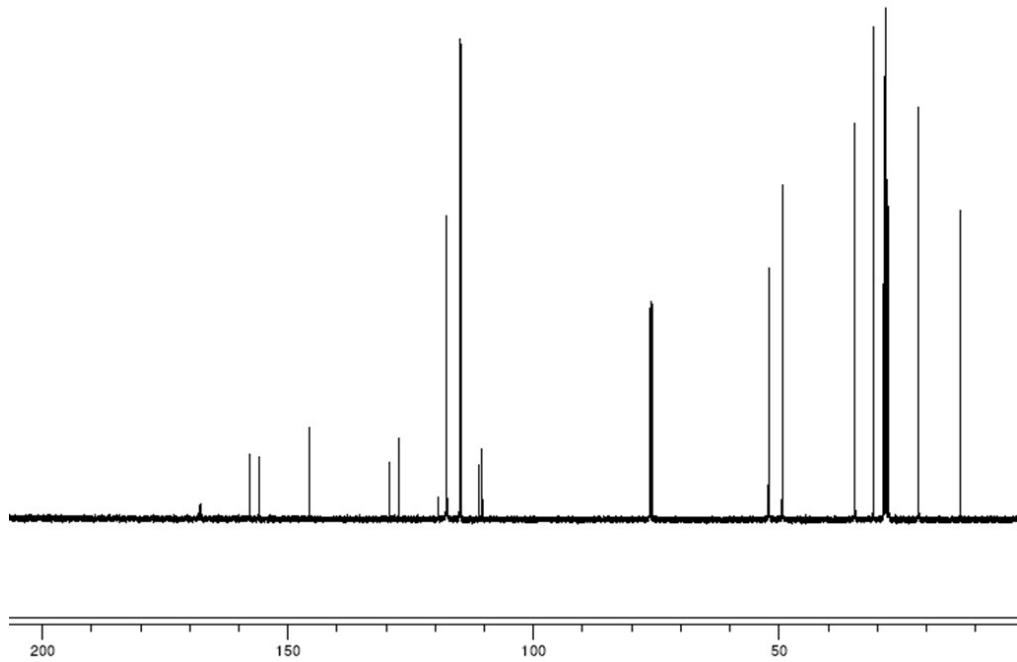
Kapalı formülü  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{BrCl}_2\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$  ( $M_A = 597.411$  g/mol) olan **29** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 48.18, H: % 4.90, N: % 7.03, S: % 5.12; Hesaplanan: C: % 48.25, H: % 5.56, N: % 7.03, S: % 5.36.



Şekil 3.35: **29** bileşiğinin IR spektrumu (film)



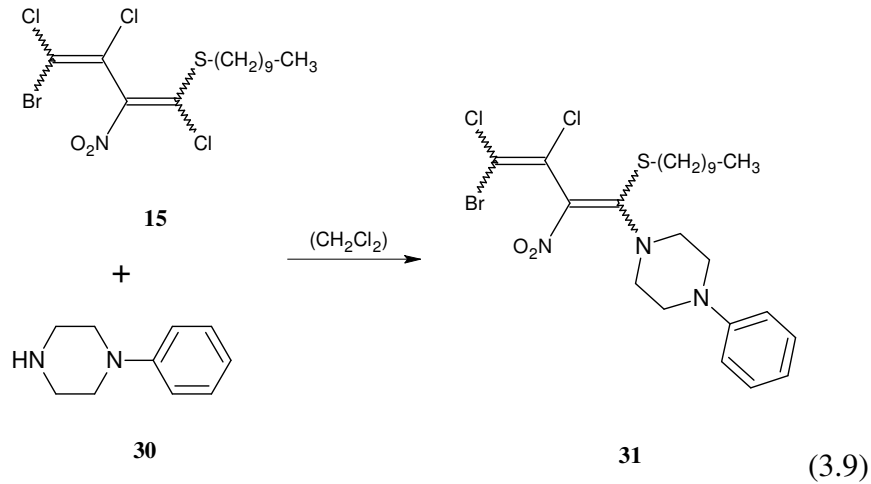
Şekil 3.36: **29** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



Şekil 3.37: **29** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

### 3.2.7. 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-fenilpiperazin (30)'in Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, yeni 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) bileşiği ile N-fenilpiperazin (30)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-desiltiyo-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (31) elde edildi. Oluşan 31 bileşiği N,S-disüstitüe bileşiğidir.



31 bileşiğinin IR (film) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3020 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf gözükürken; alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2850 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak çıkmıştır. Yapıdaki  $\text{NO}_2$  grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1280 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise  $\nu = 1525 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1600$  ve  $1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.38).

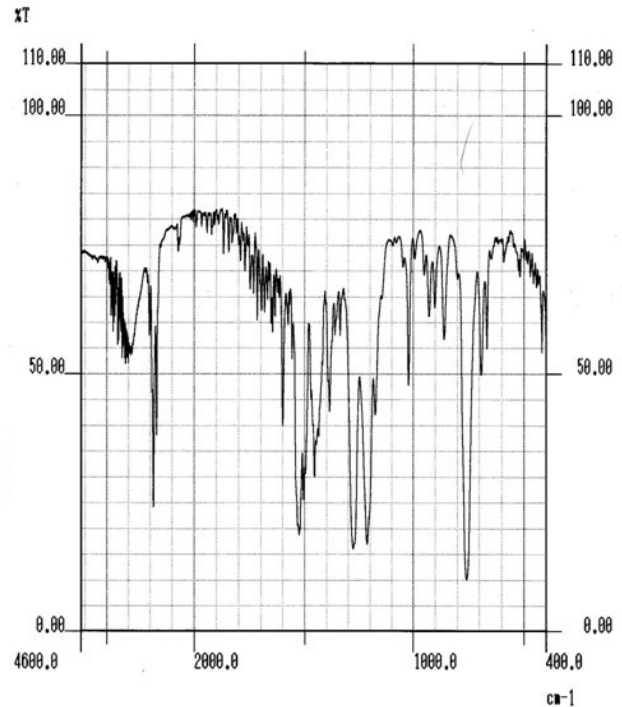
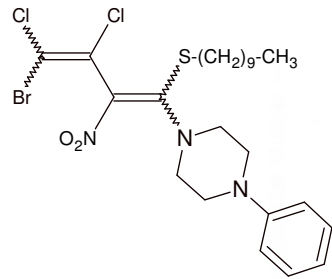
31 bileşiğinin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 249 \text{ nm}$  ve  $392 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.66).

31 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil grubuna ait protonlar triplet olarak  $\delta = 0.88 \text{ ppm}$ 'de, alkil zincirinde bulunan S atomuna komşu olan metilen protonları  $\delta = 2.98 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak; alkil zincirindeki diğer metilen protonları multipler olarak  $\delta = 1.26-1.68 \text{ ppm}$ 'de; piperazin halkasındaki metilen protonları  $\delta = 3.34 \text{ ppm}$ 'de singlet ve  $\delta = 3.61-4.00 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak

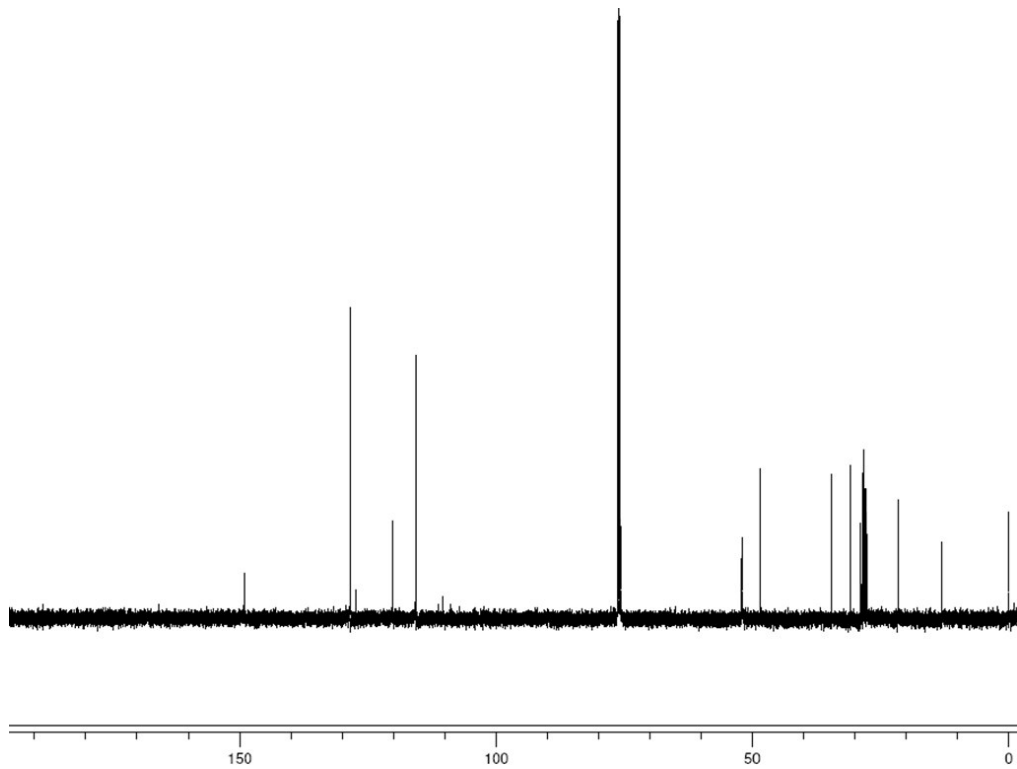
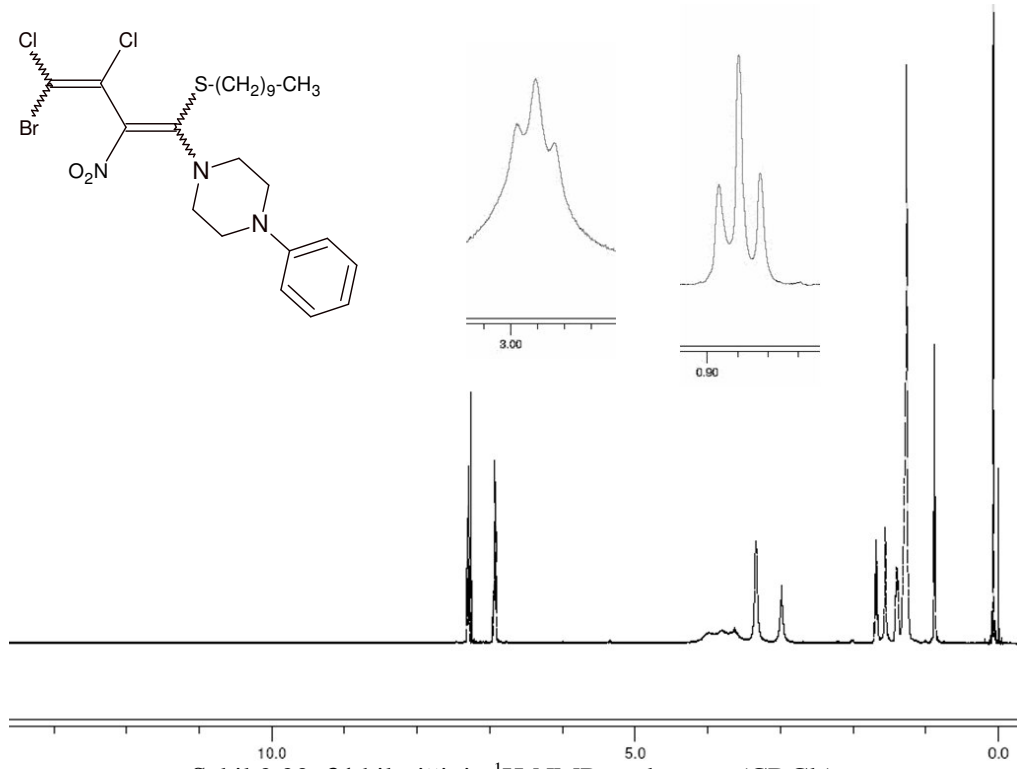
gözlenirken; aromatik protonlar  $\delta = 6.92-7.32$  ppm'de multiplet olarak görülmektedir (Şekil 3.39).

**31** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil karbonu  $\delta = 13.06$  ppm'de, alkil zincirindeki 9 adet metilen karbonları ise  $\delta = 21.64-34.58$  arasında görülmektedir. Butadien yapısındaki 4 adet karbon ise  $\delta = 110.44, 120.14, 127.32$  ve  $165.70$  ppm'de yer almaktadır. Piperazin halkasındaki metilen karbonları  $\delta = 48.44$  ve  $52.05$  ppm'de; aromatik halkadaki tersiyer karbonlar  $\delta = 115.64$  ve  $128.40$  ppm'de; aromatik halkadaki kuvaterner karbon ise  $\delta = 149.02$  ppm'de yer almaktadır (Şekil 3.40).

Kapalı formülü  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  ( $M_A = 579.421$  g/mol) olan **31** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 49.98, H: % 5.14, N: % 7.14, S: % 4.77; Hesaplanan: C: % 49.75, H: % 5.91, N: % 7.25, S: % 5.53.

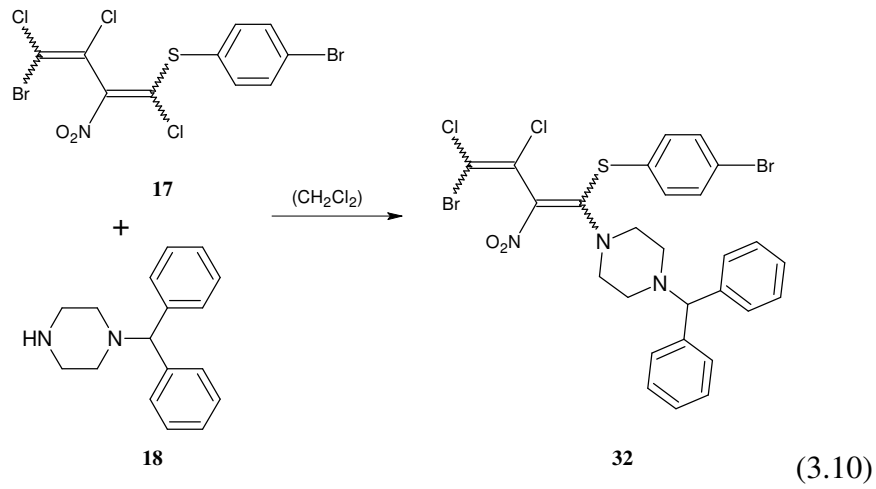


Şekil 3.38: **31** bileşiğinin IR spektrumu (film)



### 3.2.8. 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) ile N-(difenilmetil)-piperazin (18)'in Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) bileşiği ile N-(difenilmetil)-piperazin (18)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (32) elde edildi. Oluşan 32 bileşiği N,S-disüstitüe bileşiğidir.



32 bileşiğinin IR (film) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3020 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak çıkmıştır. Yapıdaki  $\text{NO}_2$  grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1275 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise  $\nu = 1540 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bant yapıdaki  $\text{C}=\text{C}$  bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.41).

32 bileşiğinin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 242 \text{ nm}$  ve  $388 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.67).

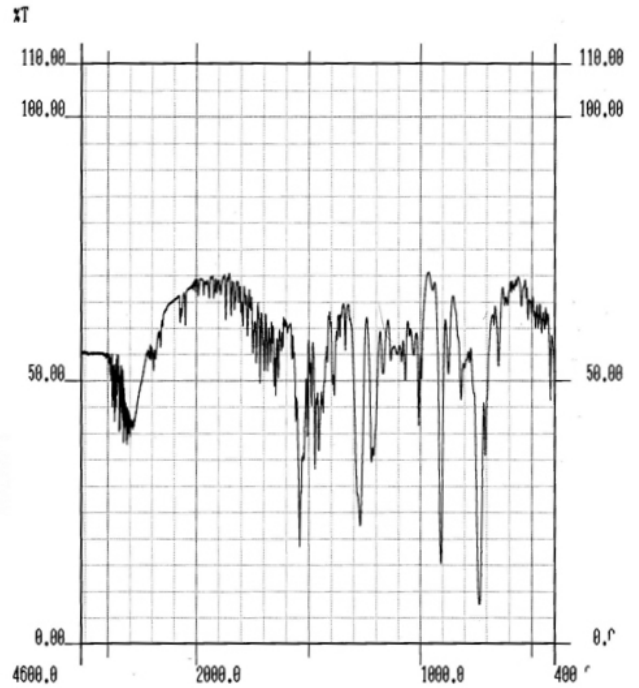
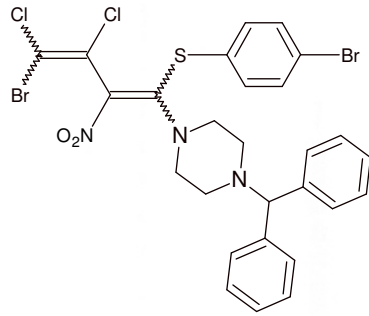
32 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; aromatik halkadaki metin protonları  $\delta = 7.13\text{-}7.51 \text{ ppm}$ 'de multiyet verirken; piperazin halkasındaki metilen protonları  $\delta = 3.41\text{-}3.62 \text{ ppm}$ 'de duplet,  $\delta = 2.17 \text{ ppm}$ 'de de singlet olarak yer alırken; aromatik olmayan metin protonu ise  $\delta = 4.13 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.42).

32 bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; piperazin halkasındaki sekonder karbonlar  $\delta = 49.38$  ve  $52.33 \text{ ppm}$ 'de; butadien yapısındaki kuvaterner karbonlar  $\delta =$

111.20, 120.66, 124.30 ve 162.99 ppm'de gözlenmektedir. Bileşikteki aromatik tersiyer karbonlar  $\delta = 126.42, 126.79, 127.70, 132.26$  ve  $133.19$  ppm'de gözlenirken; aromatik olmayan tersiyer karbon ise  $\delta = 74.43$  ppm'de gözlenmektedir. Yapıdaki aromatik kuvaterner karbonlar ise  $\delta = 127.21, 128.02$  ve  $140.23$  ppm'de görülmektedir (Şekil 3.43).

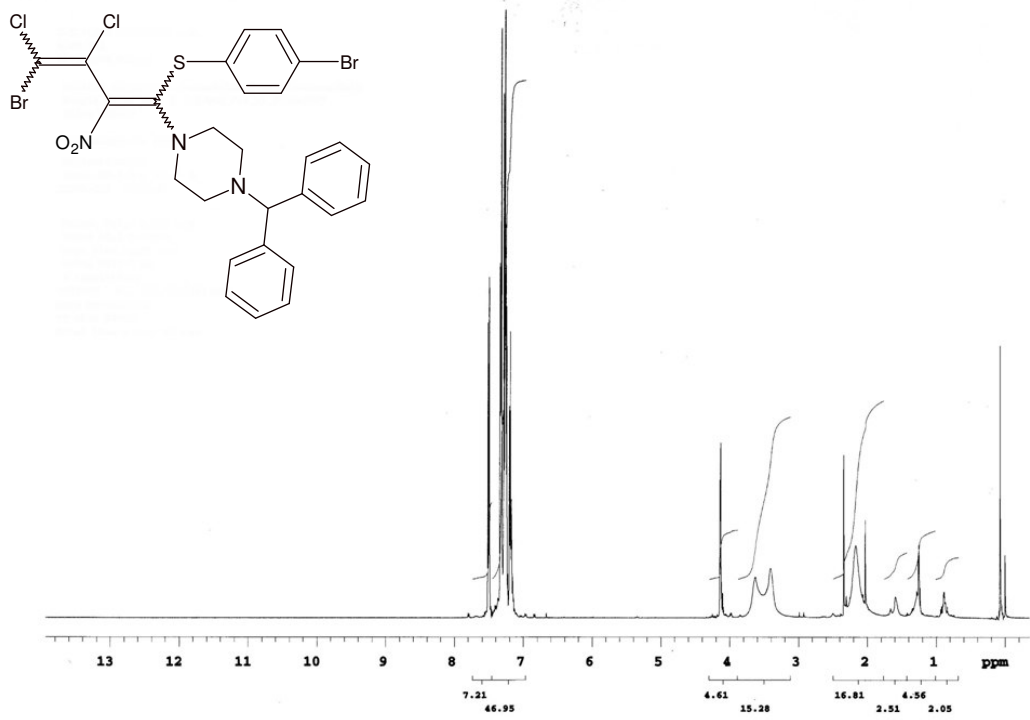
Kapalı formülü  $C_{27}H_{23}Br_2Cl_2N_3O_2S$  ( $M_A = 684.28$  g/mol) olan **32** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z: 683.50$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.44).

**32** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 47.53, H: % 3.71, N: % 5.71, S: % 4.27; Hesaplanan: C: % 47.39, H: % 3.39, N: % 6.14, S: % 4.69.

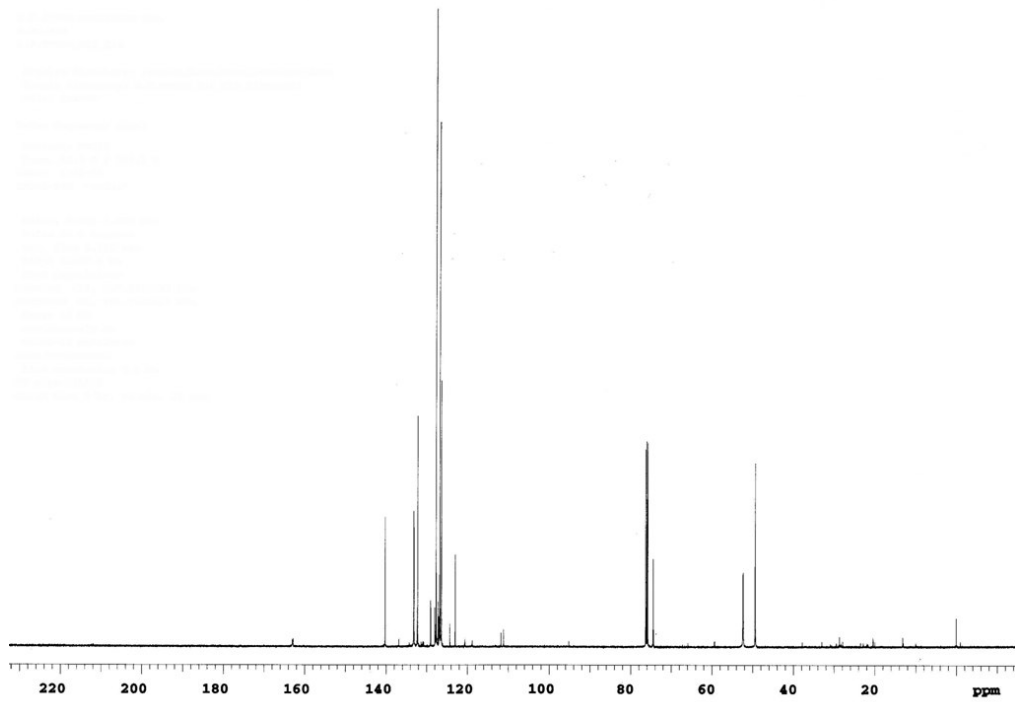


Şekil 3.41: **32** bileşiğinin IR spektrumu (film)

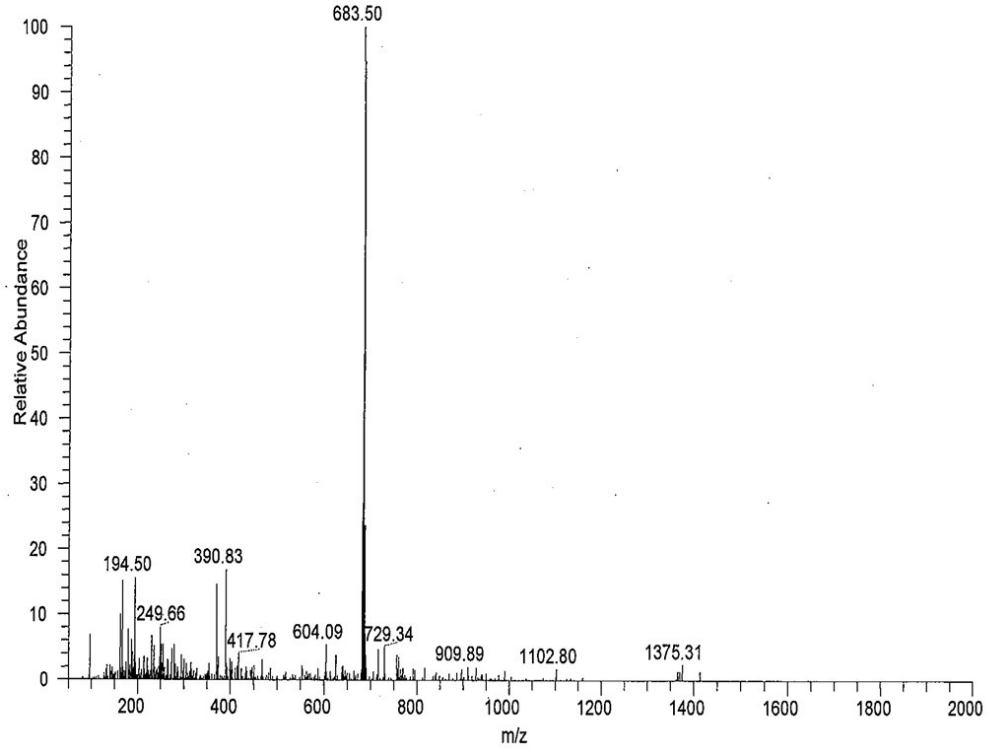




Şekil 3.42: **32** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



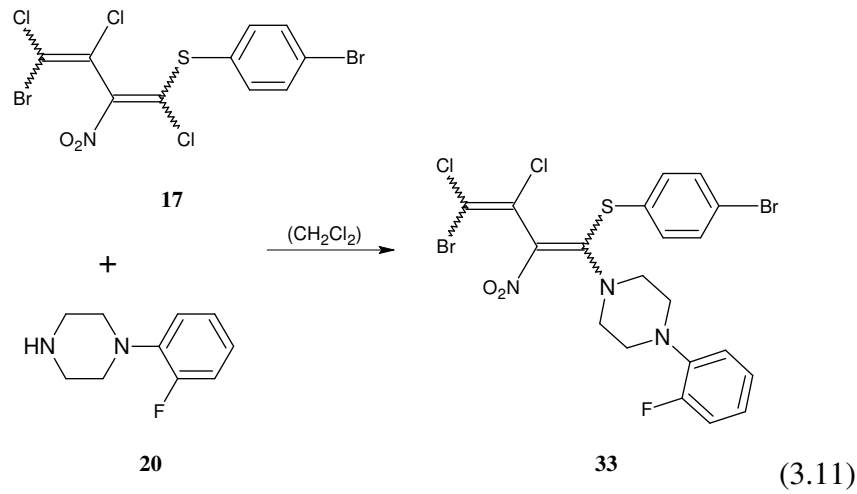
Şekil 3.43: **32** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



Şekil 3.44: **32** bileşiğinin MS spektrumu

### 3.2.9. 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) ile N-(2-florofenil)-piperazin (20)'in Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) bileşiği ile N-(2-florofenil)-piperazin (20)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(2-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (33) elde edildi. Oluşan 33 bileşiği N,S-disübstitüe bileşiğidir.



33 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak çıkmıştır. Yapıdaki  $\text{NO}_2$  grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1280 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise  $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1610$  ve  $1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.45).

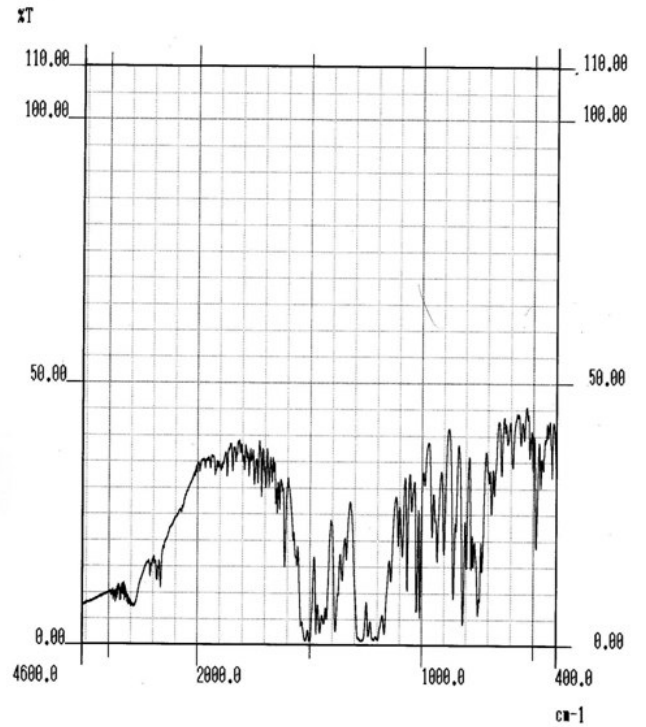
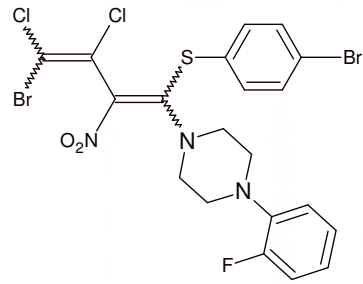
33 bileşiğinin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 245 \text{ nm}$  ve  $388 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.67).

33 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; aromatik halkadaki metin protonları  $\delta = 6.77\text{-}7.58 \text{ ppm}$ 'de multiyet verirken; piperazin halkasındaki metilen protonları  $\delta = 3.58\text{-}3.77 \text{ ppm}$ 'de duplet olarak ve  $\delta = 2.90 \text{ ppm}$ 'de de singlet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.46).

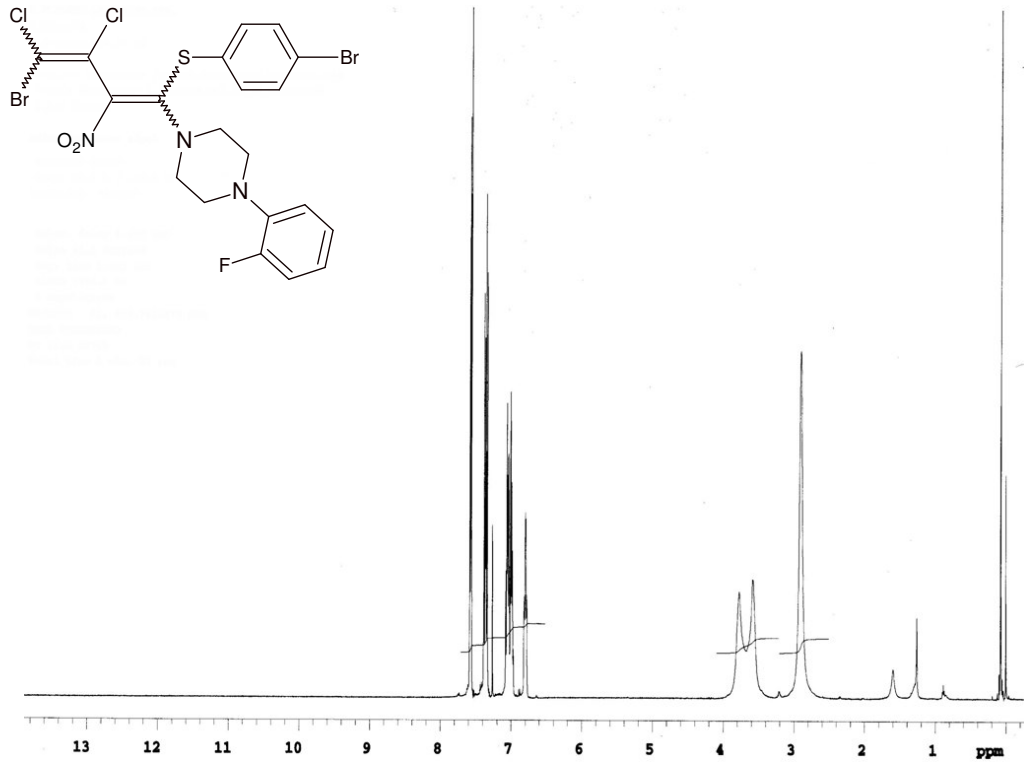
33 bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; piperazin halkasındaki sekonder karbonlar  $\delta = 48.45$  ve  $52.22 \text{ ppm}$ 'de; butadien yapısındaki kuvaterner karbonlar  $\delta =$

112.06, 115.50, 128.92 ve 163.15 ppm'de gözlenmektedir. Bileşikteki aromatik tersiyer karbonlar  $\delta = 123.22, 123.65, 123.68, 132.37$  ve  $133.10$  ppm'de gözlenirken; aromatik kuvaterner karbonlar ise  $\delta = 126.91, 137.50, 153.82$  ve  $155.77$  ppm'de gözlenmektedir (Şekil 3.47).

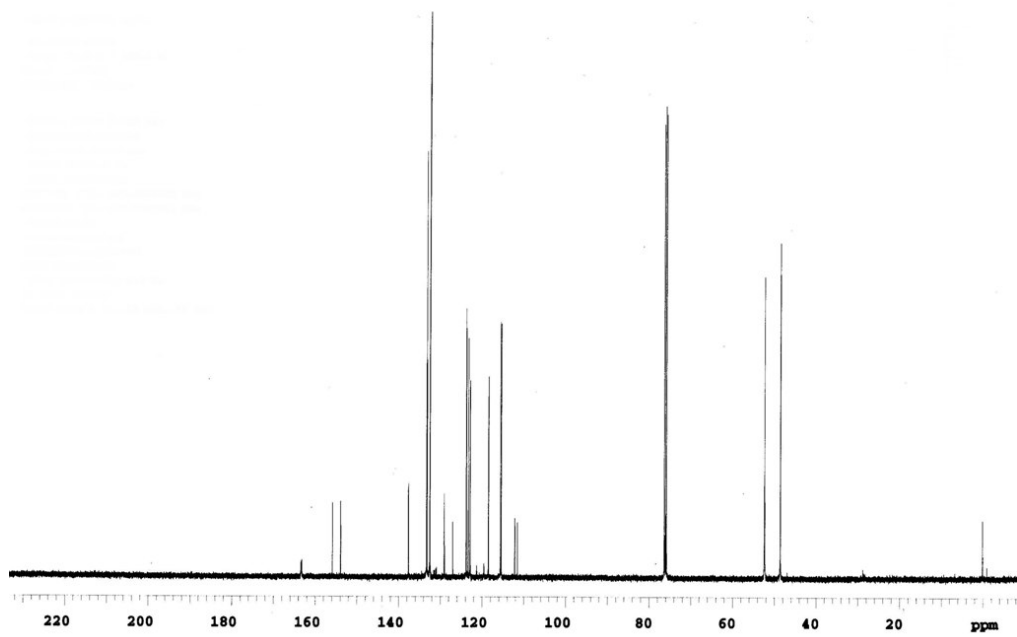
Kapalı formülü  $C_{20}H_{16}Br_2Cl_2FN_3O_2S$  ( $M_A = 612.15$  g/mol) olan **33** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 39.33, H: % 2.93, N: % 6.78, S: % 5.68; Hesaplanan: C: % 39.24, H: % 2.63, N: % 6.86, S: % 5.24.



Şekil 3.45: **33** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)



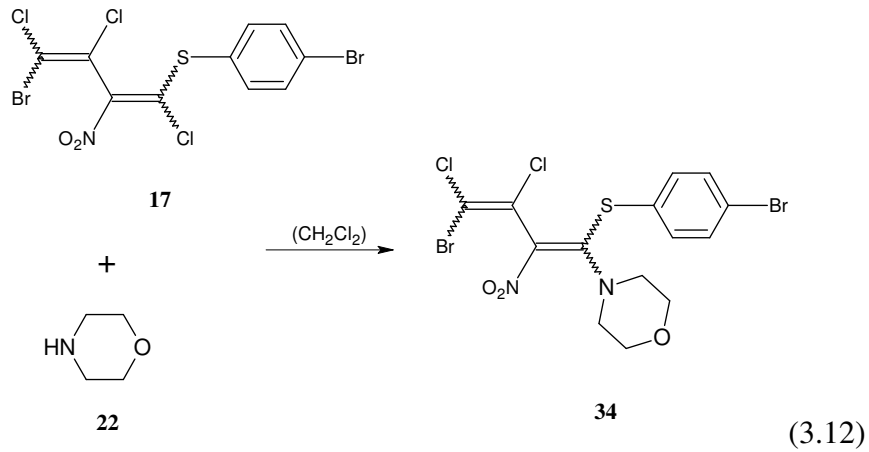
Şekil 3.46: **33** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



Şekil 3.47: **33** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

### 3.2.10. 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) ile Morfolin (22)'in Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) bileşiği ile Morfolin (22)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-morfolino-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (34) elde edildi. Oluşan 34 bileşiği N,S-disüstitüe bileşiğidir.



34 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3000 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak çıkmıştır. Yapıdaki  $\text{NO}_2$  grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1280 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise  $\nu = 1520 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1580$  ve  $1560 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki  $\text{C}=\text{C}$  bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.48).

34 bileşiğinin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 251 \text{ nm}$  ve  $387 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.67).

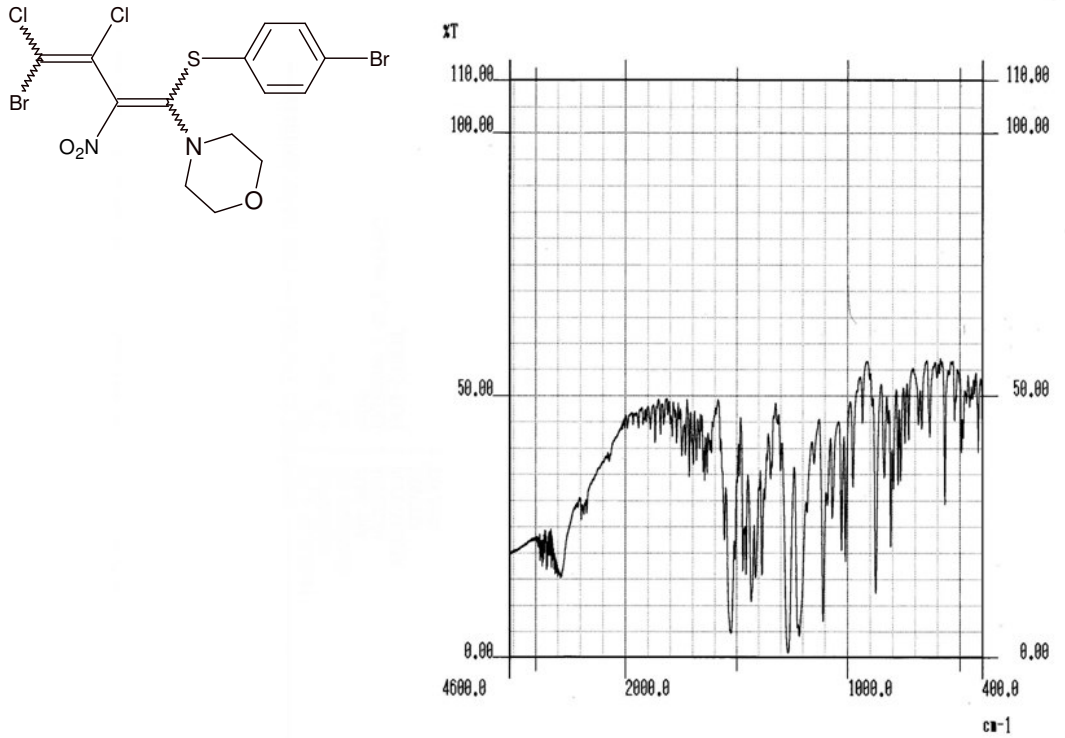
34 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda; aromatik halkadaki metin protonları  $\delta = 7.20\text{-}7.52 \text{ ppm}$ 'de multiplet verirken; piperazin halkasındaki metilen protonları  $\delta = 3.35\text{-}3.51 \text{ ppm}$ 'de multiplet olarak yer almaktadır (Şekil 3.49).

34 bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) spektrumunda; piperazin halkasındaki sekonder karbonlar  $\delta = 52.30$  ve  $64.46 \text{ ppm}$ 'de; butadien yapısındaki kuvaterner karbonlar  $\delta = 112.22, 126.74, 129.85$  ve  $162.93 \text{ ppm}$ 'de gözlenmektedir. Bileşikteki aromatik tersiyer

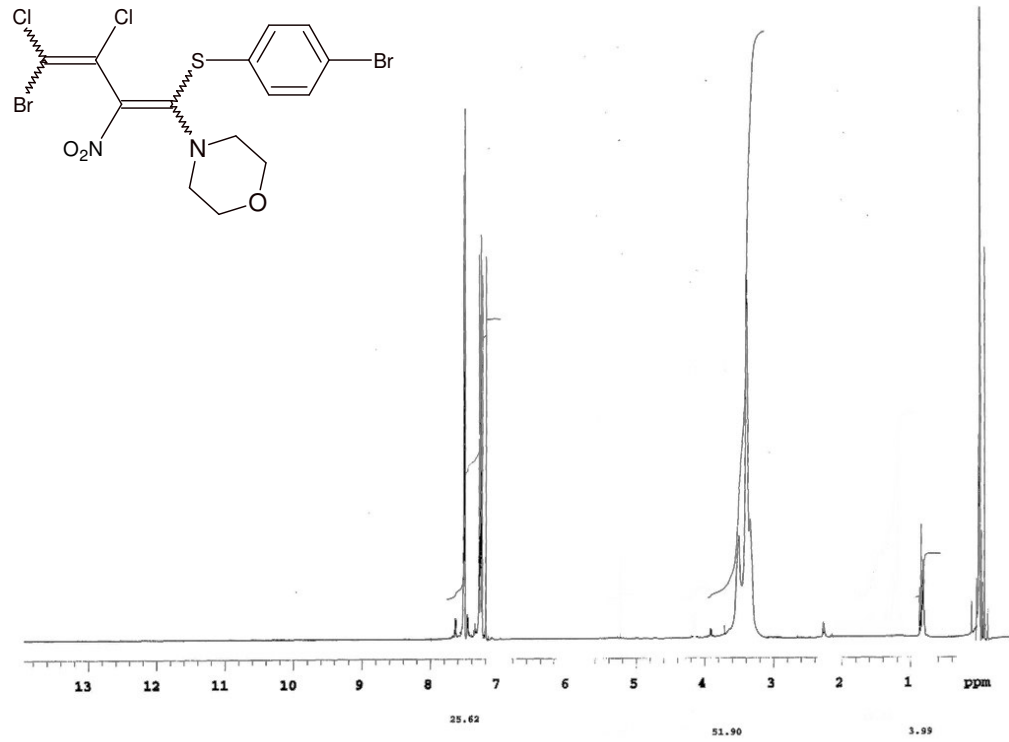
karbonlar  $\delta = 132.44$  ve  $133.06$  ppm'de gözlenirken; yapıdaki aromatik kvaterner karbonlar ise  $\delta = 123.32$  ve  $128.85$  ppm'de görülmektedir (Şekil 3.50).

Kapalı formülü  $C_{14}H_{12}Br_2Cl_2N_2O_3S$  ( $M_A = 519.04$  g/mol) olan **34** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z: 520.74$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.51).

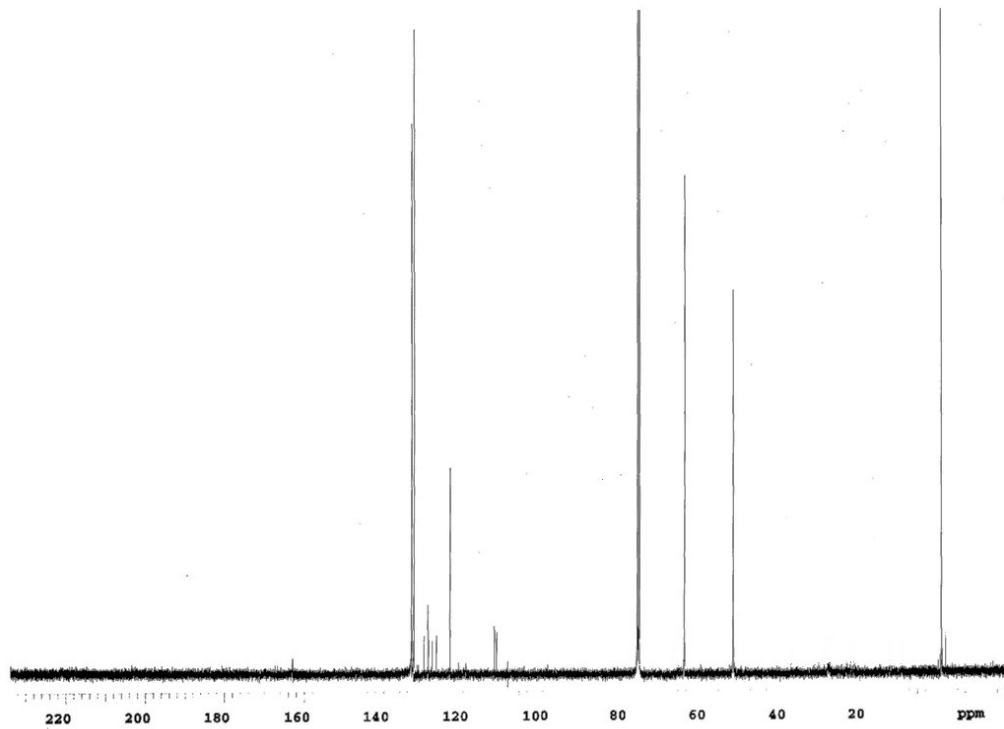
**34** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 32.75, H: % 2.98, N: % 5.56, S: % 7.21; Hesaplanan: C: % 32.40, H: % 2.33, N: % 5.40, S: % 6.18.



Şekil 3.48: **34** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)

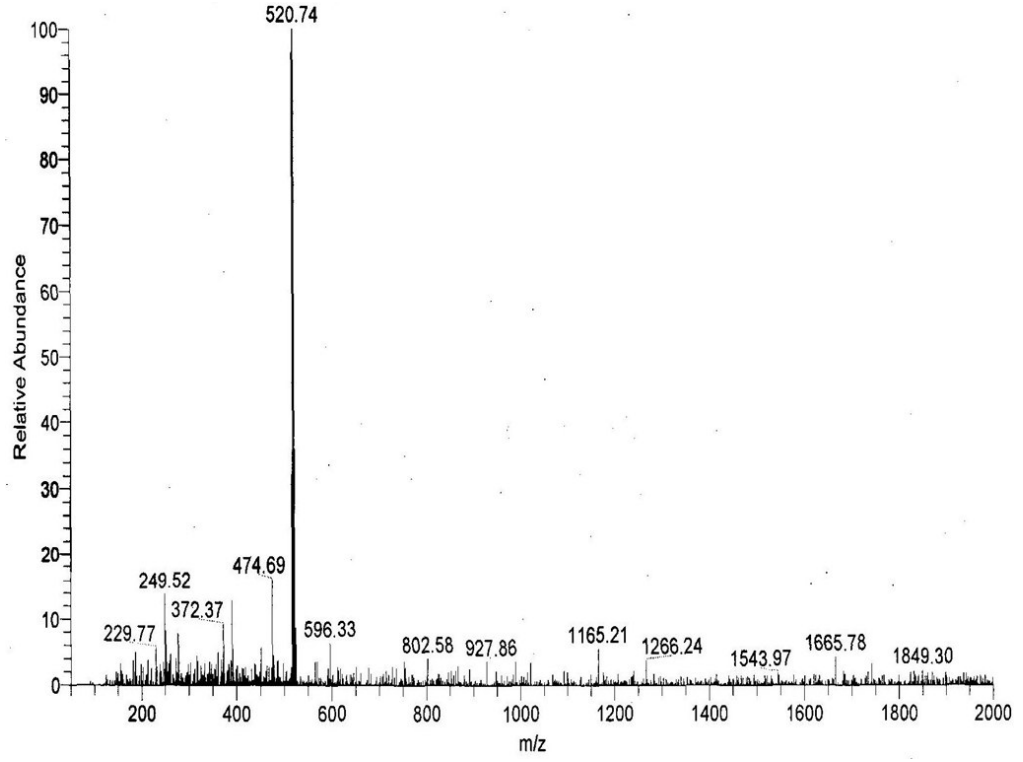


Şekil 3.49: **34** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



Şekil 3.50: **34** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

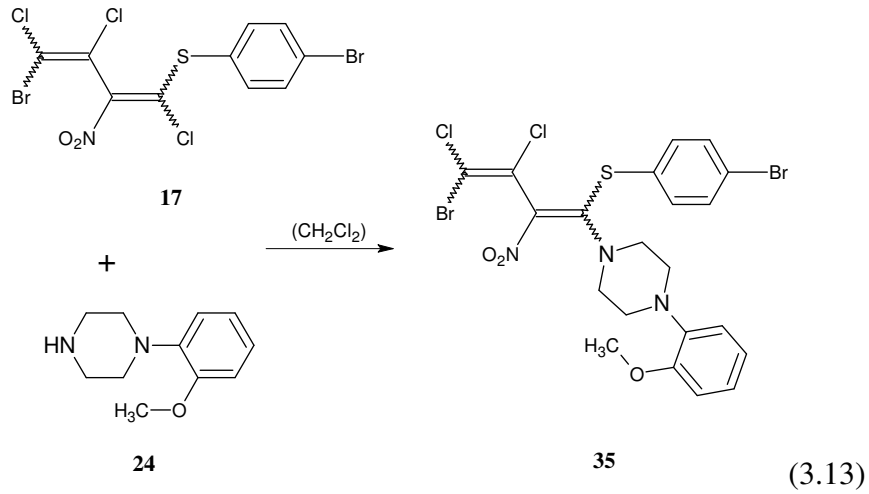




Şekil 3.51: **34** bileşiğinin MS spektrumu

### 3.2.11. 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) ile N-(2-metoksifenil)-piperazin (24)'in Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) bileşiği ile N-(2-metoksifenil)-piperazin (24)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (35) elde edildi. Oluşan 35 bileşiği N,S-disübstitüe bileşiğidir.



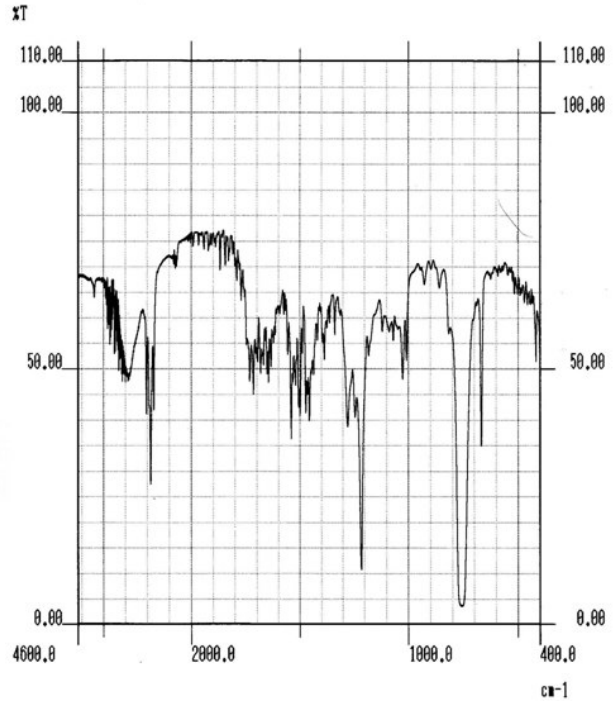
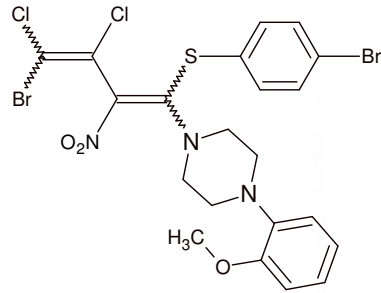
35 bileşiğinin IR (film) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3020 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak çıkmıştır. Metoksi grubu ise  $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak görülmektedir. Yapıdaki  $\text{NO}_2$  grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1280 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise  $\nu = 1540 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bant yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.52).

35 bileşiğinin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 244 \text{ nm}$  ve  $387 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.67).

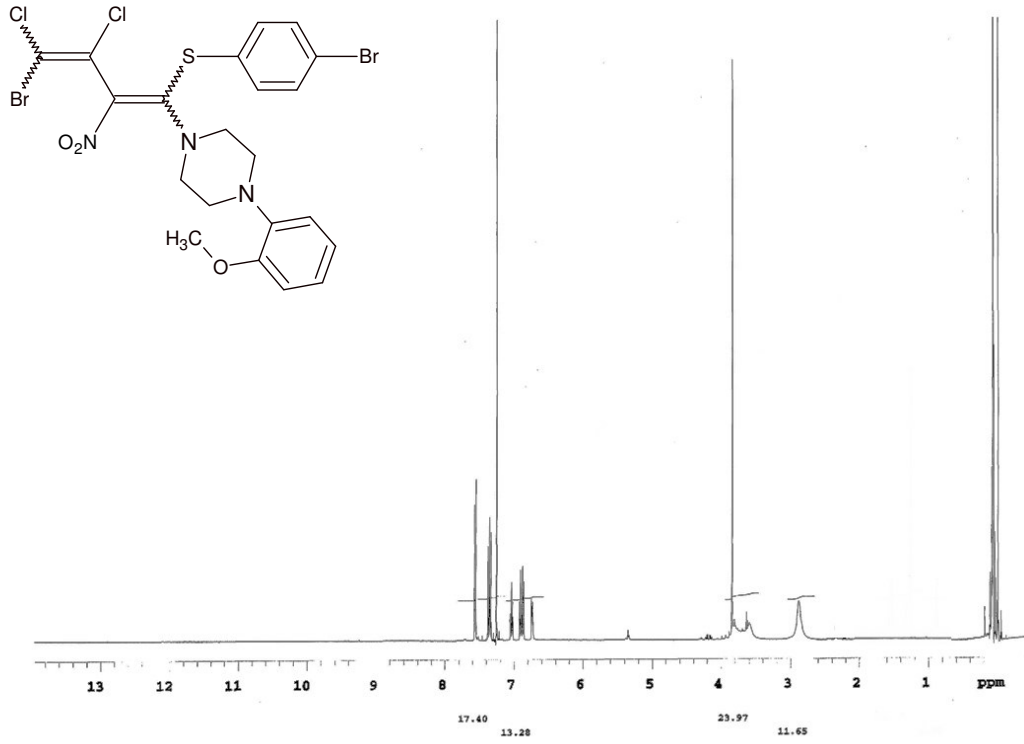
35 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; aromatik halkadaki metin protonları  $\delta = 6.72\text{-}7.57 \text{ ppm}$ 'de multiyet verirken; piperazin halkasındaki metilen protonları  $\delta = 2.88 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak gözlenirken;  $\delta = 3.64 \text{ ppm}$ 'de de multiyet olarak gözlenmektedir. Metoksi grubunun metil grubu protonları ise  $\delta = 3.85 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.53).

**35** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; piperazin halkasındaki sekonder karbonlar  $\delta = 48.51$  ve  $52.50$  ppm'de; butadien yapısındaki kuvaterner karbonlar  $\delta = 110.56, 117.48, 129.02$  ve  $162.80$  ppm'de gözlenmektedir. Bileşikteki aromatik tersiyer karbonlar  $\delta = 120.13, 123.04, 123.15, 132.34, 132.35$  ve  $133.19$  ppm'de gözlenirken; aromatik kuvaterner karbonlar ise  $\delta = 138.62$  ve  $151.31$  ppm'de gözlenmektedir. Metoksi grubunun primer karbonu ise  $\delta = 54.48$  ppm'de görülmektedir (Şekil 3.54).

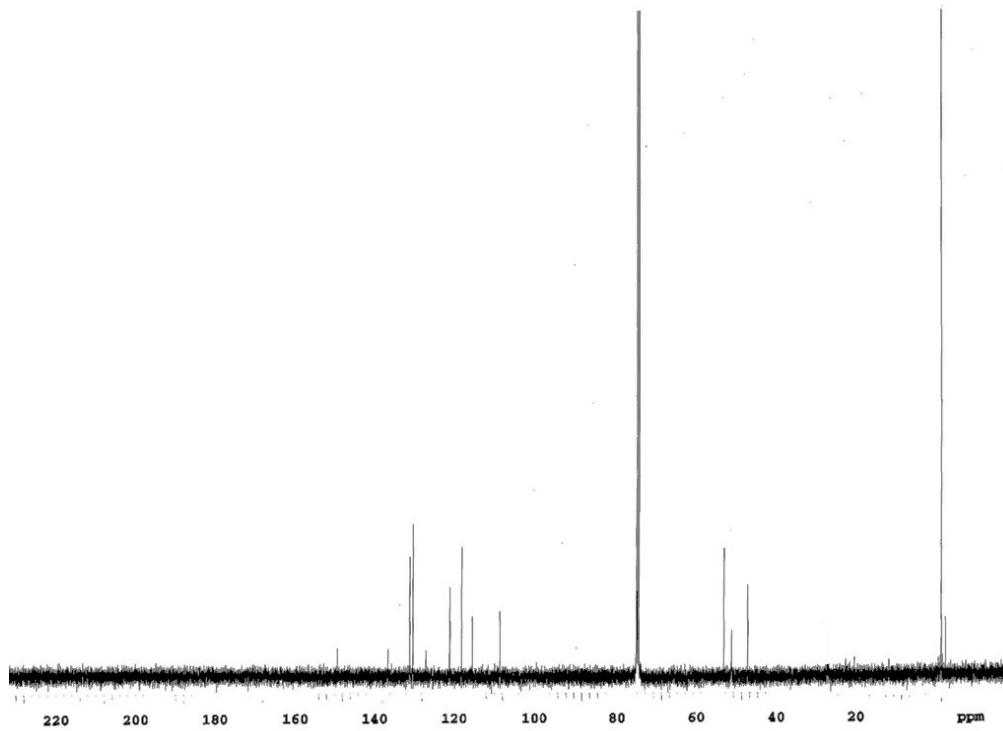
Kapalı formülü  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  ( $M_A = 624.18$  g/mol) olan **35** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 40.78, H: % 3.29, N: % 6.20, S: % 5.52; Hesaplanan: C: % 40.41, H: % 3.07, N: % 6.73, S: % 5.14.



Şekil 3.52: **35** bileşiğinin IR spektrumu (film)



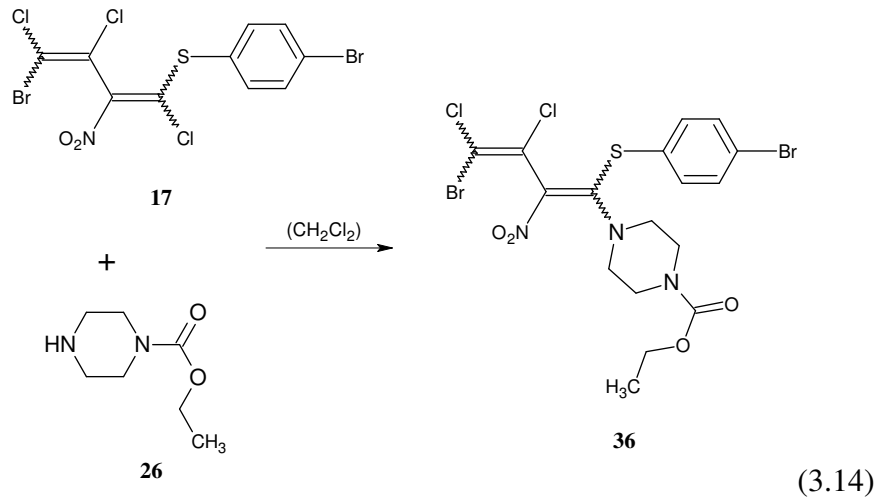
Şekil 3.53: **35** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



Şekil 3.54: **35** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )

### 3.2.12. 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) ile N-etoksikarbonil-piperazin (26)'in Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) bileşiği ile N-etoksikarbonil-piperazin (26)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-etoksikarbonilpiperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (36) elde edildi. Oluşan 36 bileşiği N,S-disüstitüe bileşiğidir.



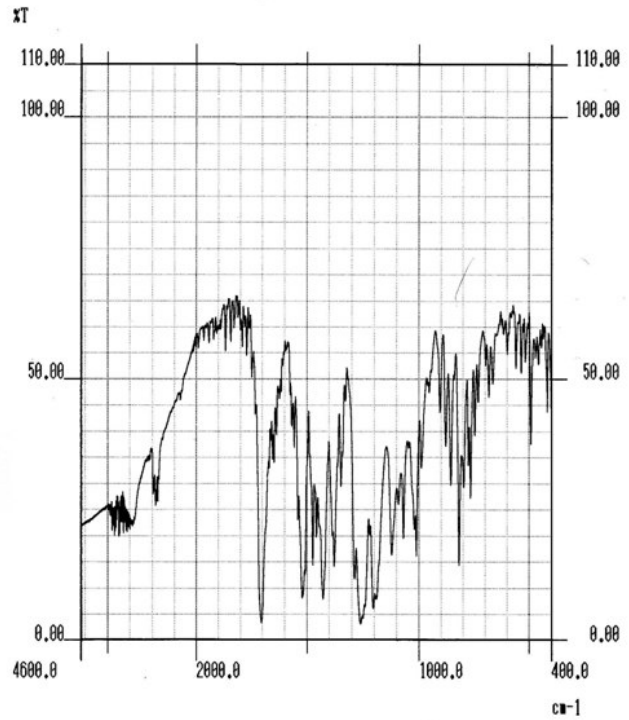
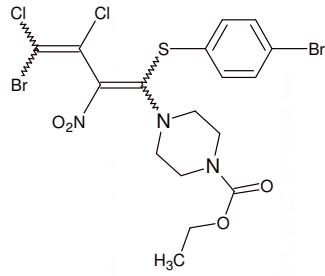
36 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H bağlarına ait geilme bandı  $\nu = 3020 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak çıkmıştır. Karbonil grubu ise  $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak görülmektedir. Yapıdaki  $\text{NO}_2$  grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1270 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise  $\nu = 1520 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1580$  ve  $1570 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki C=C bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.55).

36 bileşiğinin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 250 \text{ nm}$  ve  $388 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.67).

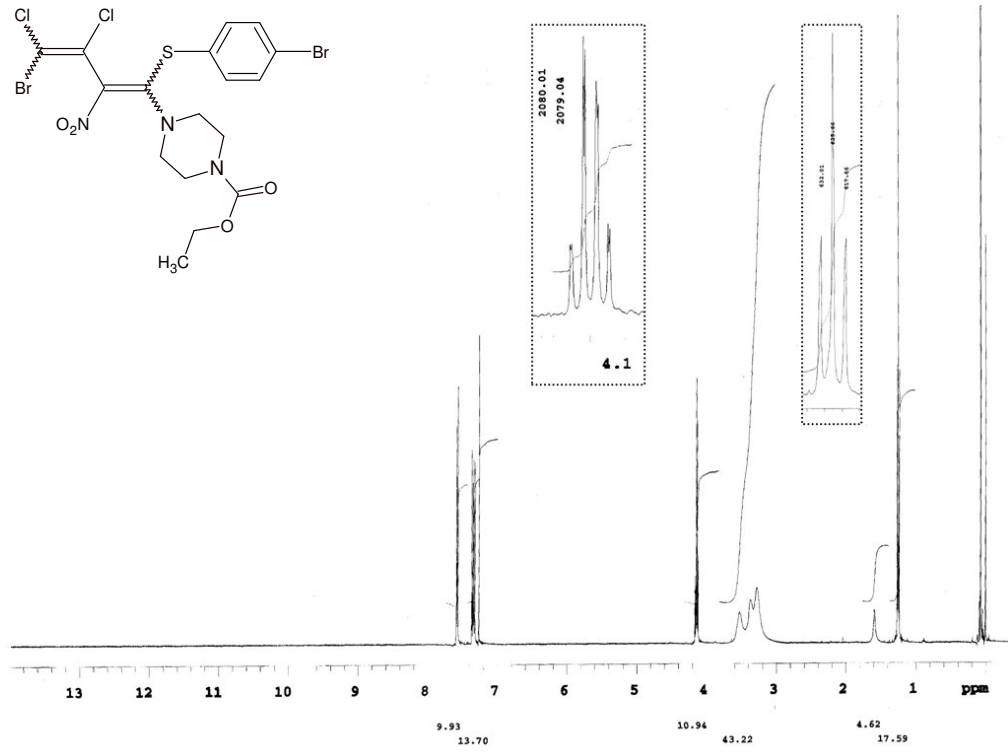
36 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; aromatik halkadaki metin protonları  $\delta = 7.32\text{-}7.59 \text{ ppm}$ 'de multipler verirken; piperazin halkasındaki metilen protonları  $\delta = 3.28\text{-}3.52 \text{ ppm}$  arasında multipler olarak gözlenirken;  $\delta = 4.15 \text{ ppm}$ 'de quartet olarak oksijene bağlı metilen protonları gözlenmektedir. Etoksi grubunun metil grubu protonları ise  $\delta = 1.25 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.56).

**36** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; piperazin halkasındaki sekonder karbonlar  $\delta = 42.39$  ve  $52.66$  ppm'de; butadien yapısındaki kuvaterner karbonlar  $\delta = 113.38, 124.43, 129.80$  ve  $164.19$  ppm'de gözlenmektedir. Bileşikteki aromatik tersiyer karbonlar  $\delta = 133.51$  ve  $134.04$  ppm'de gözlenirken; aromatik kuvaterner karbonlar ise  $\delta = 127.62$  ve  $133.93$  ppm'de gözlenmektedir. Etoksi grubunun primer karbonu  $\delta = 14.57$  ppm'de çıkarken; sekonder karbonu ise  $\delta = 62.09$  ppm'de görülmektedir. Karbonil grubu karbonu ise  $\delta = 154.89$  ppm'de gözlenmektedir (Şekil 3.57).

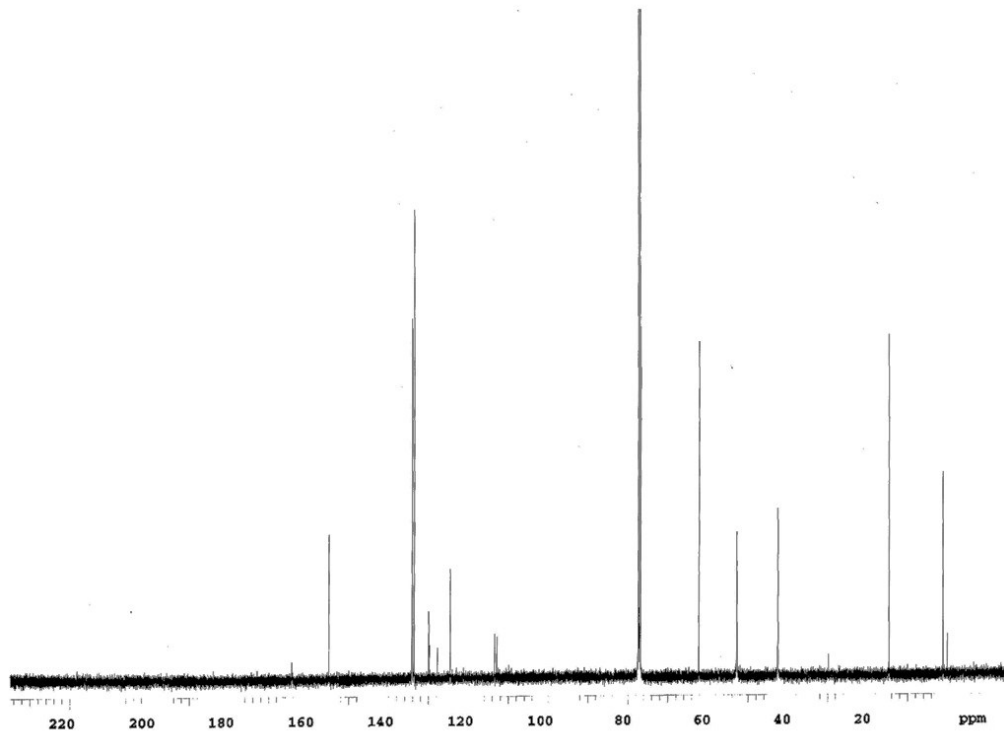
Kapalı formülü  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$  ( $M_A = 590.12$  g/mol) olan **36** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 34.66, H: % 3.41, N: % 6.84, S: % 4.11; Hesaplanan: C: % 34.60, H: % 2.90, N: % 7.12, S: % 5.43.



Şekil 3.55: **36** bileşiğinin IR spektrumu (KBr)



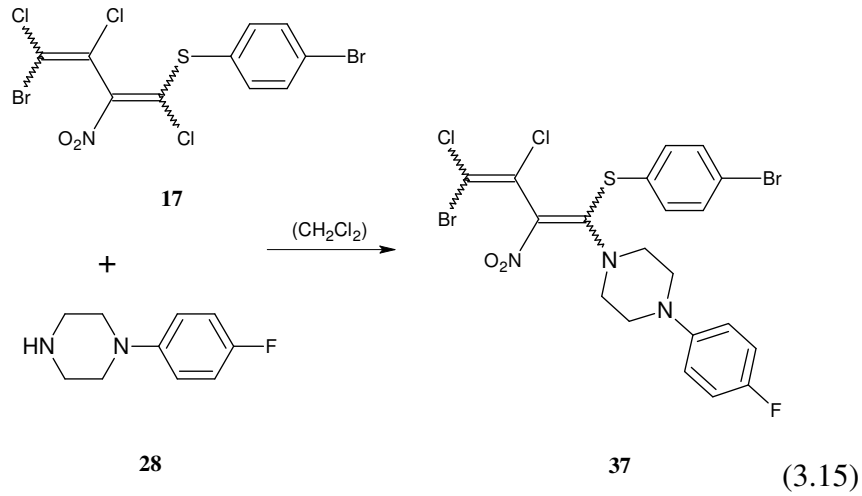
Şekil 3.56: **36** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



Şekil 3.57: **36** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)

### 3.2.13. 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-(4-florofenil)-piperazin (28)'in Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) bileşiği ile N-(4-florofenil)-piperazin (28)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(4-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (37) elde edildi. Oluşan 37 bileşiği N,S-disüstitüe bileşiğidir.



37 bileşiğinin IR (film) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak çıkmıştır. Yapıdaki  $\text{NO}_2$  grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1290 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise  $\nu = 1540 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki  $\text{C}=\text{C}$  bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.58).

37 bileşiğinin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 242 \text{ nm}$  ve  $386 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.67).

37 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; aromatik halkadaki metin protonları  $\delta = 6.77\text{-}7.57 \text{ ppm}$ 'de multiyet verirken; piperazin halkasındaki metilen protonları  $\delta = 3.55\text{-}3.76 \text{ ppm}$ 'de multiyet olarak ve  $\delta = 2.90 \text{ ppm}$ 'de de singlet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.59).

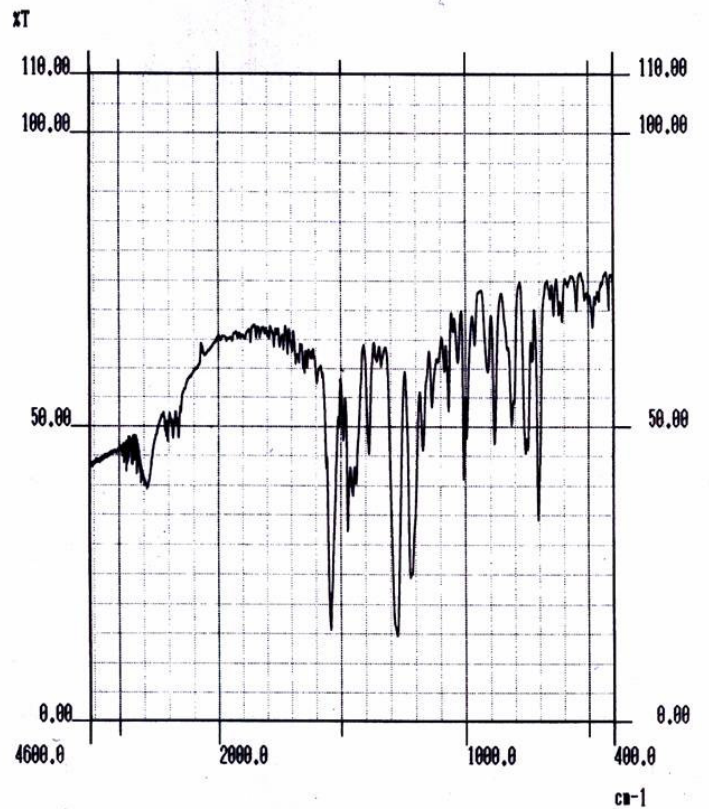
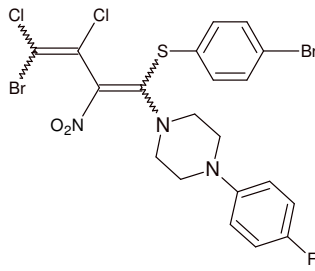
37 bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; piperazin halkasındaki sekonder karbonlar  $\delta = 48.70$  ve  $51.96 \text{ ppm}$ 'de; butadien yapısındaki kuvaterner karbonlar  $\delta =$



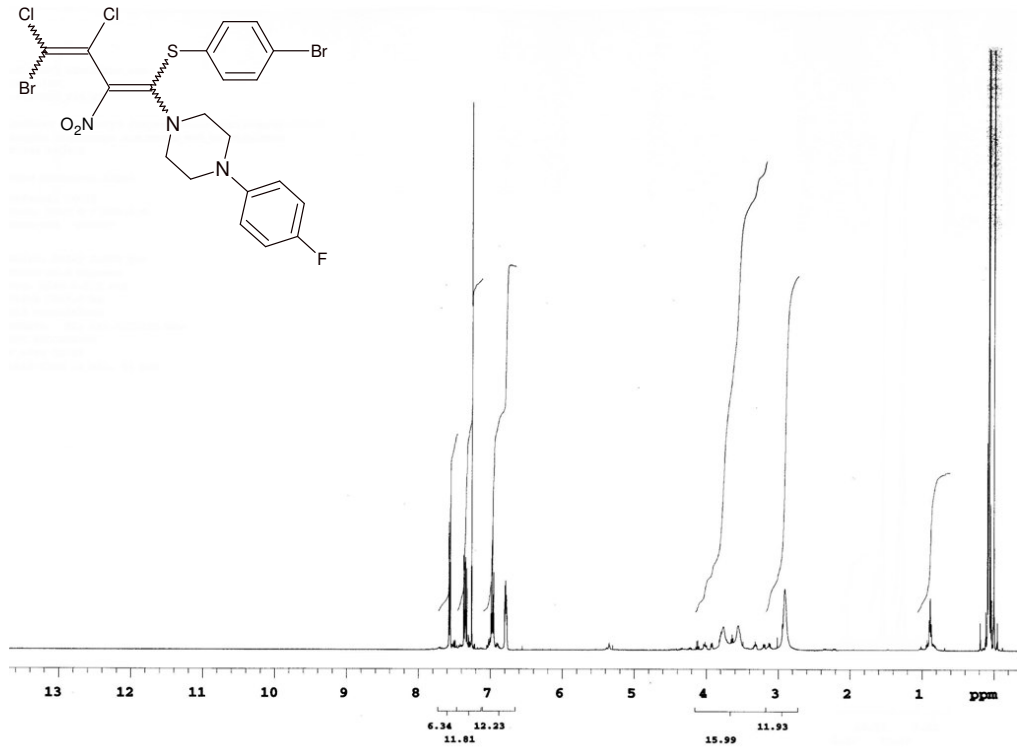
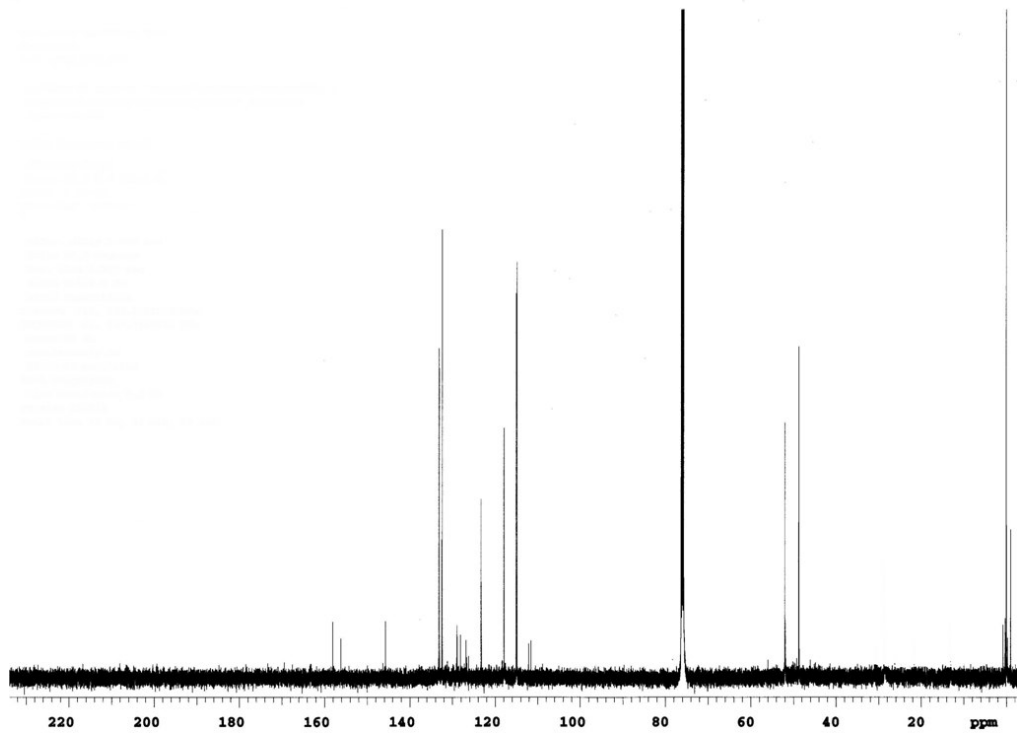
111.54, 126.18, 128.91 ve 163.20 ppm'de gözlenmektedir. Bileşikteki aromatik tersiyer karbonlar  $\delta = 115.04, 117.85, 132.40$  ve  $133.14$  ppm'de gözlenirken; aromatik kuvaterner karbonlar ise  $\delta = 123.26, 128.82, 145.68, 156.09$  ve  $158.01$  ppm'de gözlenmektedir (Şekil 3.60).

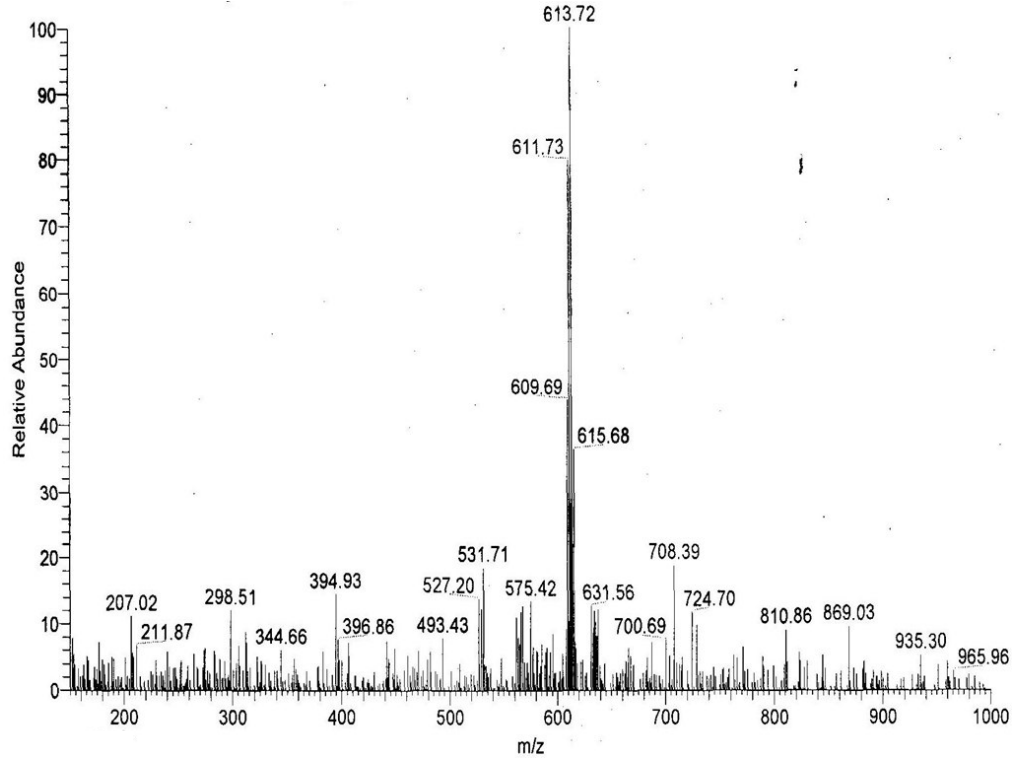
Kapalı formülü  $C_{20}H_{16}Br_2Cl_2FN_3O_2S$  ( $M_A = 612.137$  g/mol) olan **37** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z$ : 613.72'de gözlenmektedir (Şekil 3.61).

**37** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 39.32, H: % 2.75, N: % 7.14, S: % 5.71; Hesaplanan: C: % 39.24, H: % 2.63, N: % 6.86, S: % 5.24.



Şekil 3.58: **37** bileşiğinin IR spektrumu (film)

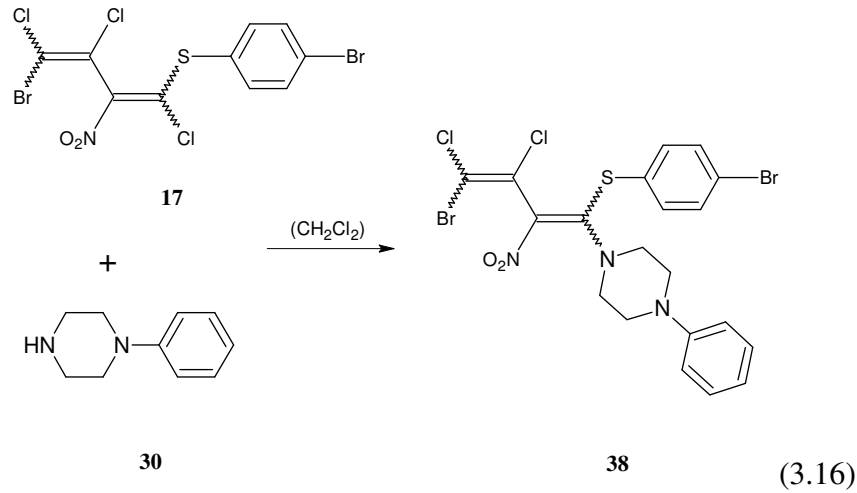
Şekil 3.59: **37** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)Şekil 3.60: **37** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu (CDCl<sub>3</sub>)



Şekil 3.61: 37 bileşiminin MS spektrumu

### 3.2.14. 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) ile N-fenilpiperazin (30)'in Reaksiyonu

Oda sıcaklığında, yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) bileşiği ile N-fenilpiperazin (30)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (38) elde edildi. Oluşan 38 bileşiği N,S-disüstitüe bileşiğidir.



38 bileşiğinin IR (film) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik C-H bağlarına ait geilme bandı  $\nu = 3100 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf olarak çıkmıştır. Yapıdaki  $\text{NO}_2$  grubuna ait simetrik gerilme titreşimi  $\nu = 1280 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimi ise  $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli olarak gözlenmiştir.  $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf bantlar yapıdaki  $\text{C}=\text{C}$  bağının varlığını göstermektedir (Şekil 3.62).

38 bileşiğinin UV spektrumu  $\lambda (\text{CHCl}_3) = 246 \text{ nm}$  ve  $386 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdiği görülmektedir (Şekil 3.67).

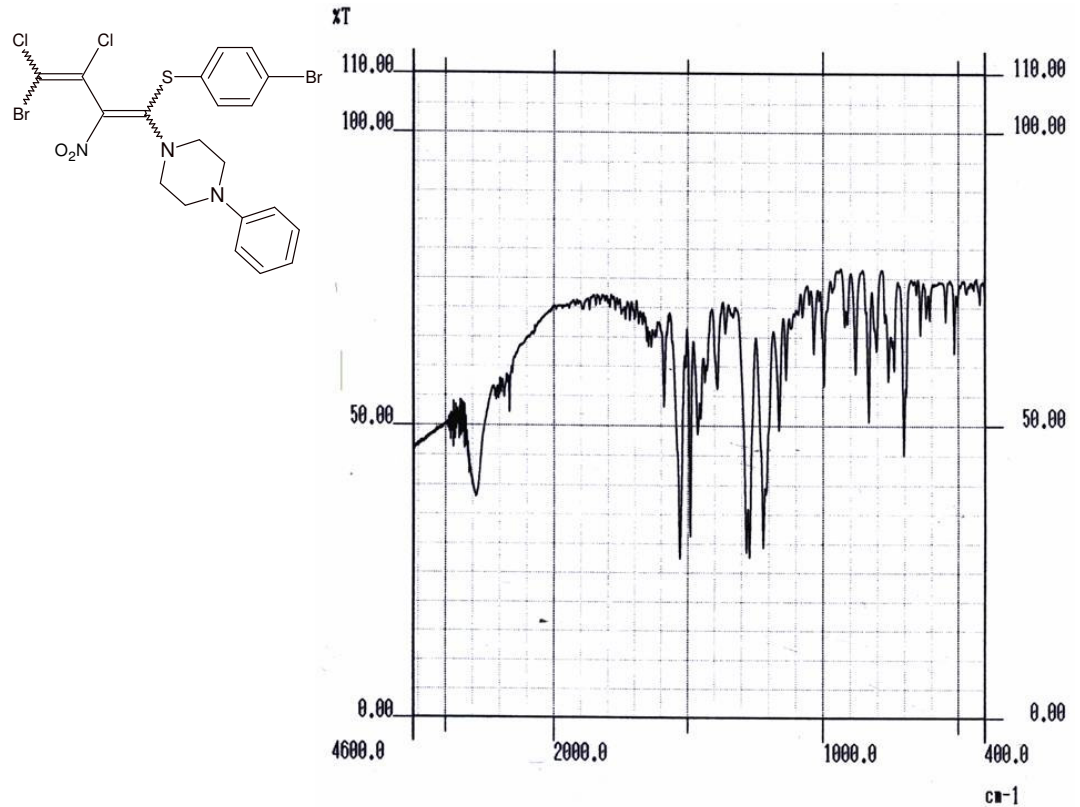
38 bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; aromatik halkadaki metin protonları  $\delta = 6.82\text{-}7.57 \text{ ppm}$ 'de multiplerken; piperazin halkasındaki metilen protonları  $\delta = 3.56\text{-}3.78 \text{ ppm}$ 'de dublet olarak ve  $\delta = 3.01 \text{ ppm}$ 'de de singlet olarak gözlenmektedir (Şekil 3.63).

38 bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; piperazin halkasındaki sekonder karbonlar  $\delta = 48.70$  ve  $52.96 \text{ ppm}$ 'de; butadien yapısındaki kuvaterner karbonlar  $\delta =$

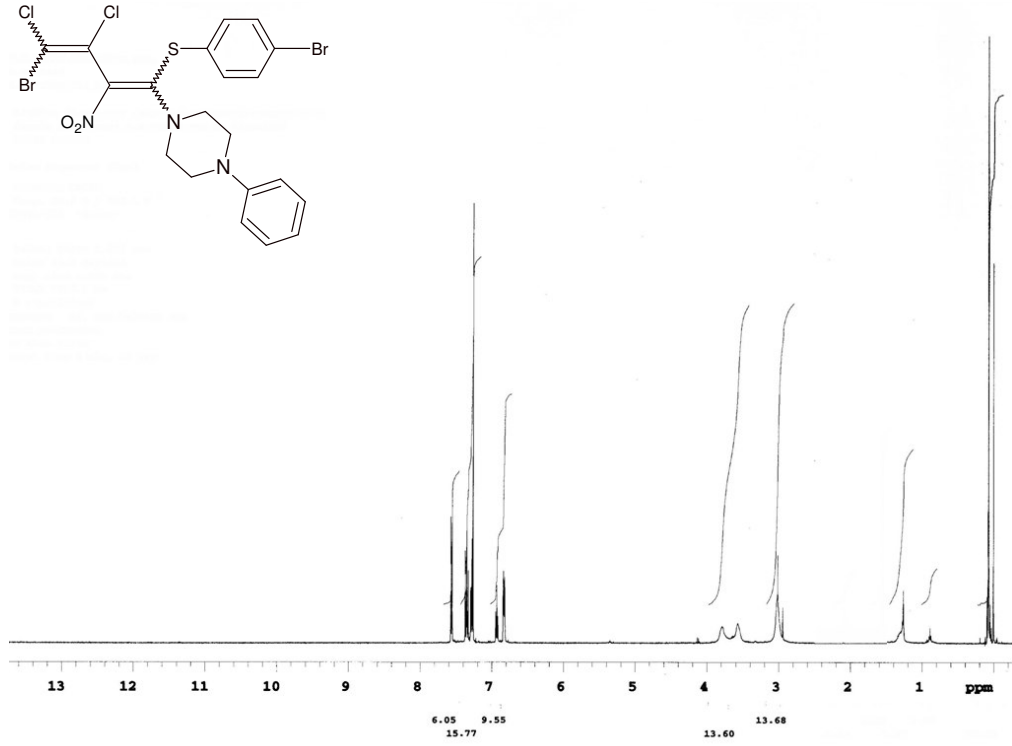
112.48, 124.29, 129.91 ve 161.09 ppm'de gözlenmektedir. Bileşikteki aromatik tersiyer karbonlar  $\delta = 116.79, 129.42, 133.42$  ve  $134.10$  ppm'de gözlenirken; aromatik kvaterner karbonlar ise  $\delta = 121.23, 127.93$  ve  $150.01$  ppm'de gözlenmektedir (Şekil 3.64).

Kapalı formülü  $C_{20}H_{17}Br_2Cl_2N_3O_2S$  ( $M_A = 594.147$  g/mol) olan **38** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z: 595.78$ 'de gözlenmektedir (Şekil 3.65).

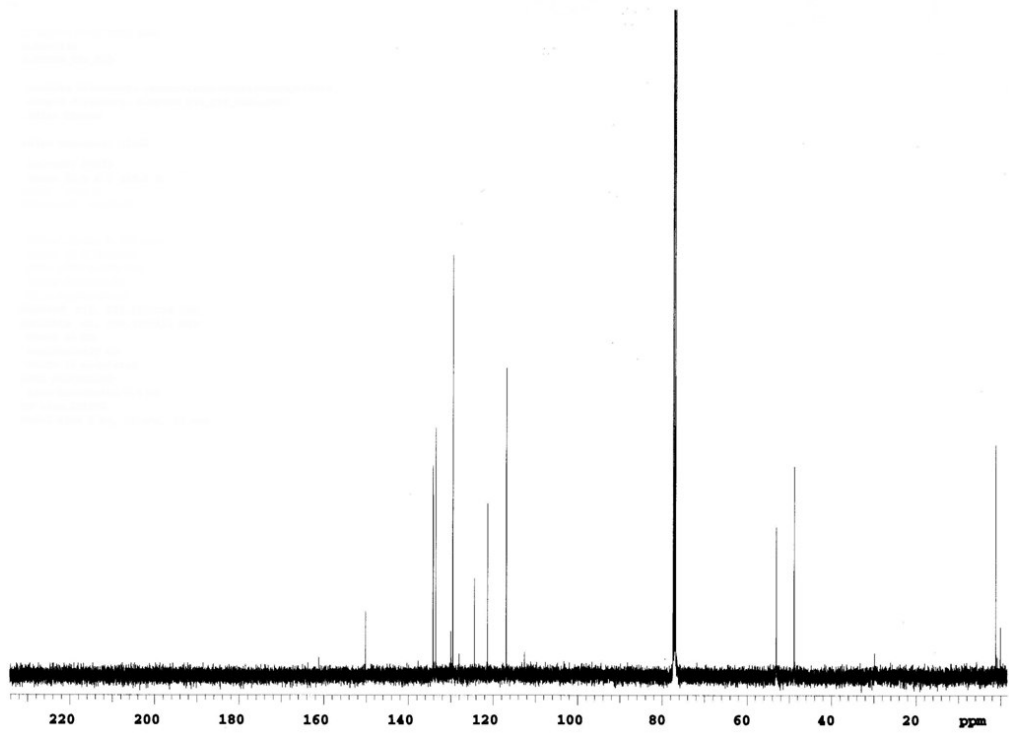
**38** bileşiğinin elementel analiz sonuçları beklendiği gibidir. Bulunan: C: % 40.85, H: % 3.12, N: % 7.03, S: % 6.21; Hesaplanan: C: % 40.43, H: % 2.88, N: % 7.07, S: % 5.40.



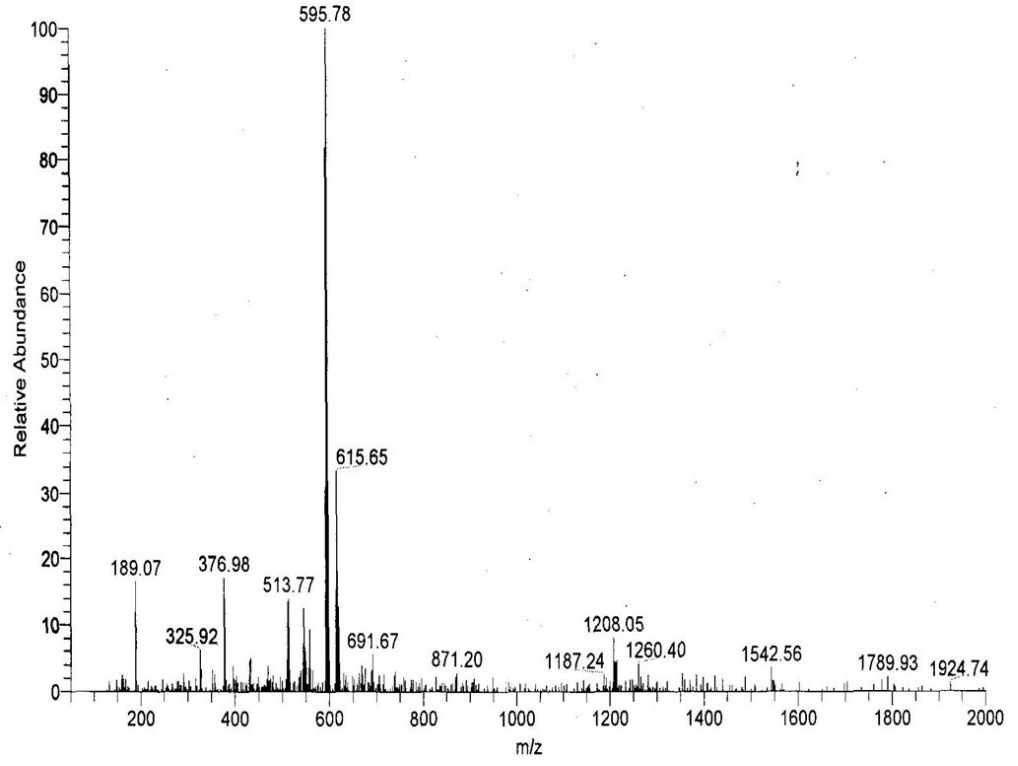
Şekil 3.62: **38** bileşiğinin IR spektrumu (film)



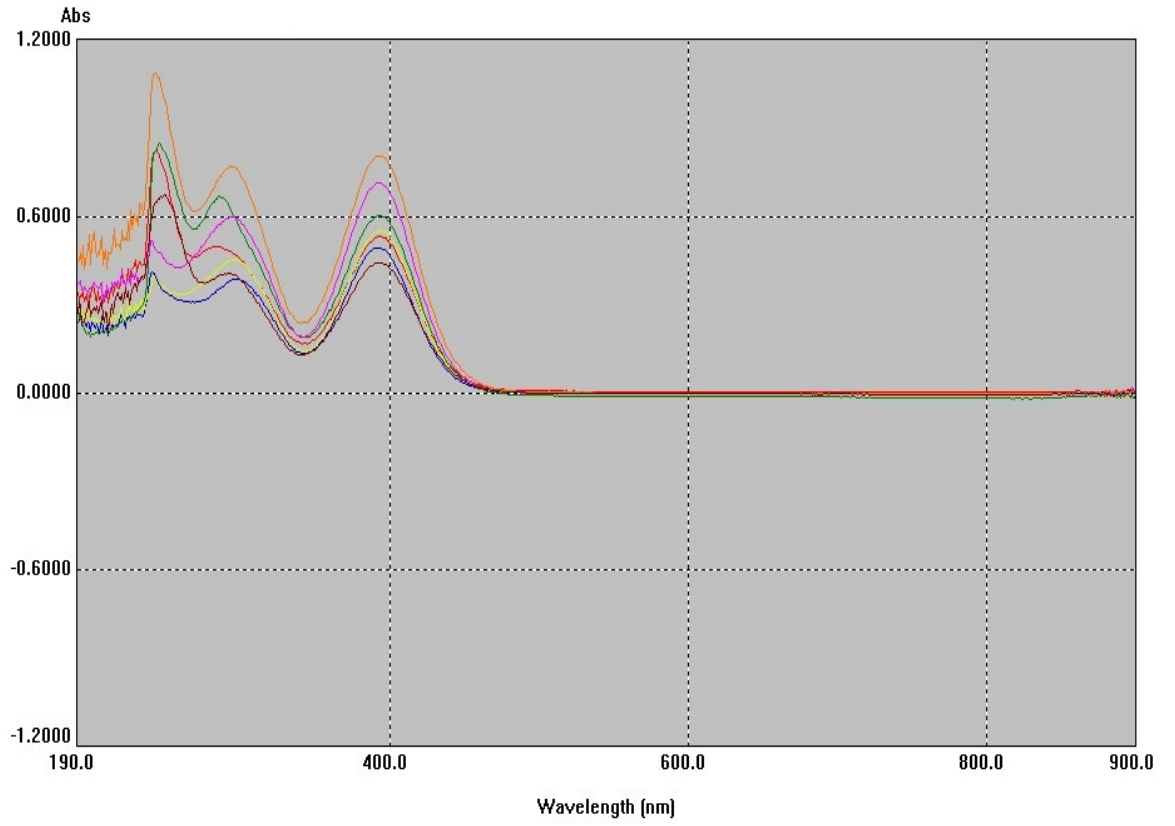
Şekil 3.63: **38** bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



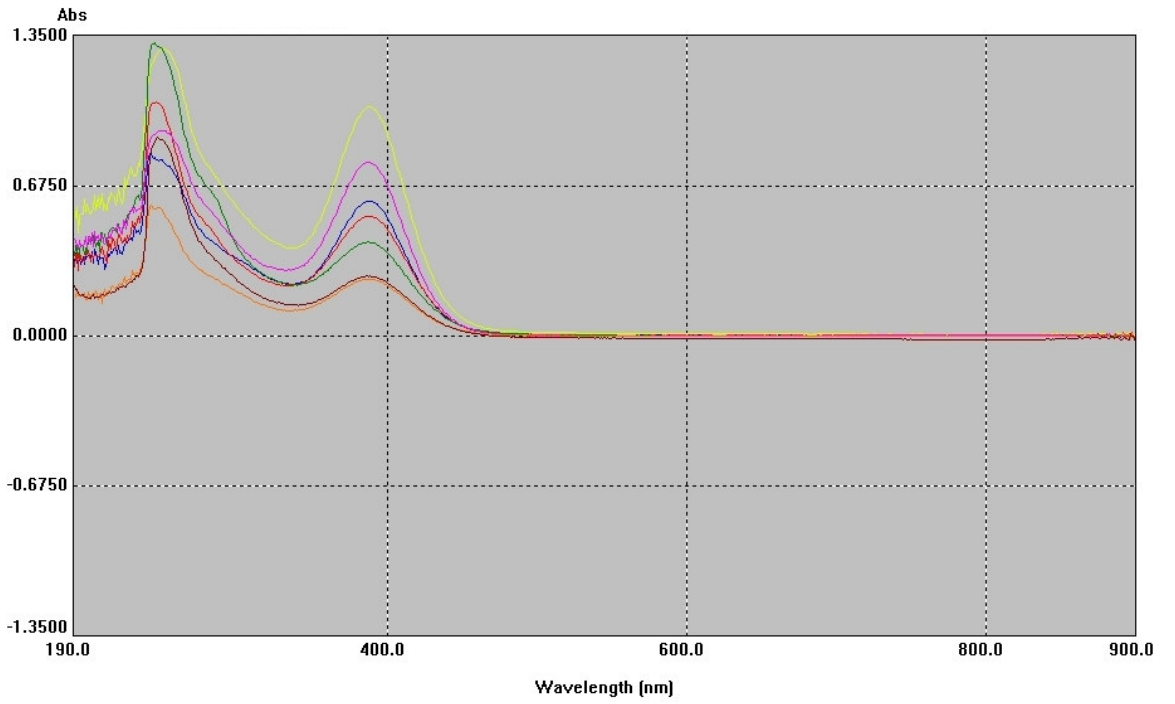
Şekil 3.64: **38** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ )



Şekil 3.65: **38** bileşiğinin MS spektrumu



Şekil 3.66: 19, 21, 23, 25, 27, 29 ve 31 bileşiklerinin UV spektrumları



Şekil 3.67: 32, 33, 34, 35, 36, 37 ve 38 bileşiklerinin UV spektrumları



## 4. BULGULAR

### 4.1. DENEYSEL KISIM

#### 4.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Aletler Ve Kimyasal Maddeler

İnce tabaka kromatografisi; DC-Alufolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, (20x20 cm, Merck). Kieselgel 60 (63-200 µm, Merck). UV lambası; CAMAG Muttenz-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 <sup>UNITY</sup>INOVA 500. Kütle spektrometresi; Finnigan LCQ Advantage MAX MS.

Hekzan (Merck), dietil eter, diklorometan (Riedel-de Haën) ve etil alkol saflaştırılmadan kullanılmıştır. Petrol eteri, karbon tetra klorür, klorofom ve etil asetat literatüre (kurutucu olarak difosfor pentaoksit kullanılmıştır) uygun olarak kurutulmuş kullanılmıştır. Metanol magnezyum talaşı ve iyot varlığında kurutulmuş kullanılmıştır[67].

Trikloroetilen teknik olarak alınıp kullanılmıştır. Sentezlerde kullanılan diğer bütün kimyasal maddelerin belirtilen markaları kullanılmıştır: Benzoil peroksit (Merck), KOH (Merck), NaOH (Merck), HNO<sub>3</sub> (Merck), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Merck), CaCl<sub>2</sub> (Merck), MgSO<sub>4</sub> (Merck), NaSO<sub>4</sub> (Carlo Erba), Zn granülleri (Merck), Brom (Riedel-de Haën), 1-Dekantiyol (Fluka), 4-Bromotiyofenol (Fluka), N-(difenilmetil)-piperazin (Fluka), N-(2-florofenil)-piperazin (Aldrich), Morfolin (Merck), N-(2-metoksifenil)-piperazin (Aldrich), N-etoksikarbonilpiperazin (Merck), N-(4-florofenil)-piperazin (Aldrich), N-fenilpiperazin (Merck).

## 4.2. DENEMELER

### 4.2.1. Deneme 01: 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15)

Nitro dien (6) (3.00 g, 9.5 mmol) ile 1-dekantiyol'ün (14) (1.656 g, 9.5 mmol) çözücüsüz ortamdaki reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) bileşiği % 26.45 verimle (1.14 g) elde edildi.

**15** : Açık turuncu viskoz yağ.  $R_f$  (CCl<sub>4</sub>): 0.59. –IR (Film):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2900 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1580 (C=C), 1300, 1540 (NO<sub>2</sub>). –UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda$  = 242, 349 nm. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.84 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27-1.78 (m, 14H, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>), 3.13 (t, <sup>3</sup>J = 7.32 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.07 (CH<sub>3</sub>), 21.65, 27.46, 27.75, 28.04, 28.24, 28.36, 28.46, 30.85, 35.04 ((CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>), 113.91, 122.07, 137.67, 156.27 (C<sub>butadien</sub>). –MS (APCI)  $m/z$  (%): 453.65 [M<sup>+</sup>] (100); MS2 = 406.86 [M<sup>+</sup>-NO<sub>2</sub>] (29.07), 372.30 [M<sup>+</sup>-NO<sub>2</sub>-Cl] (19.71), 293.92 [M<sup>+</sup>-NO<sub>2</sub>-Cl-Br] (15.63). - C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>BrCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>S (M<sub>A</sub> = 453.66 g/mol). -Hesaplanan: C: % 37.07, H: % 4.66, N: % 3.09, S: % 7.06; Bulunan: C: % 37.59, H: % 5.35, N: % 3.08, S: % 6.78.

### 4.2.2. Deneme 02: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17)

Nitro dien (6) (3.00 g, 9.5 mmol) ile 4-bromotiyofenol'ün (16) (1.796 g, 9.5 mmol) çözücüsüz ortamdaki reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (17) bileşiği % 32 verimle (1.424 g) elde edildi.

**17** : Sarı kristal; E.N.: 168-169<sup>0</sup>C.  $R_f$  (CCl<sub>4</sub>): 0.46. –IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3100 (C-H<sub>aromatik</sub>), 1595, 1580 (C=C), 1300, 1530 (NO<sub>2</sub>). –UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda$  = 243, 362 nm. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.98-7.2 (m, 4H, CH<sub>aromatik</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 116.44, 123.46, 125.05, 160.31 (C<sub>butadien</sub>), 130.13, 141.71 (C<sub>aromatik</sub>), 132.99, 136.82 (CH<sub>aromatik</sub>). -C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>S (M<sub>A</sub> = 468.38 g/mol). -Hesaplanan: C: % 25.64, H: % 0.86, N: % 2.99, S: % 6.84; Bulunan: C: % 25.71, H: % 1.20, N: % 2.54, S: % 7.20.

### Standart Çalışma Metodu

Alkil(aril)tiyo-sübstitüe nitrodien bileşiği ve piperazin türevleri eşit mol oranlarında alınarak diklorometan'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  $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$  veya  $NaSO_4$  ile kurutulup, süzüldü. Rotary evaporatorde derişiklendirildikten sonra ham ürünler kolon kromatografisi ya da kristallendirme metodlarından biriyle saflaştırıldı.

#### 4.2.3. Deneme 03: 4-bromo-1-desiltiyo-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (19)

4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**15**) (144 mg, 0.317 mmol) ile N-(difenilmetil)-piperazin'in (**18**) (80 mg, 0.317 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-desiltiyo-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**19**) bileşiği % 42 verimle (89 mg) elde edildi.

**19** : Açık turuncu viskoz yağ.  $R_f$  ( $CHCl_3$ ): 0.53. -IR (Film):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3100 ( $C-H_{aromatik}$ ), 2900 ( $C-H_{alifatik}$ ), 1590 ( $C=C$ ), 1310, 1525 ( $NO_2$ ). -UV ( $CHCl_3$ ):  $\lambda$  = 240, 392 nm. - $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.88 (t,  $^3J$  = 6.83 Hz, 3H,  $CH_3$ ), 1.26-1.37 (m, 14H, ( $CH_2$ )<sub>7</sub>), 1.59-1.67 (m, 2H,  $SCH_2CH_2$ ), 2.54 (s, 4H,  $CH_{2piperazin}$ ), 2.91 (t,  $^3J$  = 7.32 Hz, 2H,  $SCH_2$ ), 3.64 (bs, 4H,  $CH_{2piperazin}$ ), 4.28 (s, 1H,  $(C_6H_5)_2CH$ ), 7.19-7.42 (m, 10H,  $(C_6H_5)_2$ ). - $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.09 ( $CH_3$ ), 22.65, 28.65, 29.02, 29.25, 29.36, 29.46, 29.81, 31.86, 35.46 ( $(CH_2)_9$ ), 51.65, 53.52 ( $NCH_2$ ), 75.69 ( $CH$ ), 111.17, 119.94, 130.36, 168.38 ( $C_{butadien}$ ), 127.48, 127.73, 128.81 ( $CH_{aromatik}$ ), 141.58 ( $C_{aromatik}$ ). -MS (APCI)  $m/z$  (%): 669.88 [ $M^+$ ] (100); MS2 = 632.73 [ $M^+-Cl$ ] (62.18). -  $C_{31}H_{40}BrCl_2N_3O_2S$  ( $M_A$  = 669.56 g/mol). -Hesaplanan: C: % 55.61, H: % 6.02, N: % 6.27, S: % 4.79; Bulunan: C: % 55.91, H: % 6.33, N: % 5.98, S: % 5.23.

#### 4.2.4. Deneme 04: 4-bromo-1-desiltiyoy-1-[N-(2-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (21)

4-bromo-1-desiltiyoy-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**15**) (200 mg, 0.440 mmol) ile N-(2-florofenil)-piperazin'in (**20**) (79.45 mg, 0.440 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-desiltiyoy-1-[N-(2-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**21**) bileşiği % 45.6 verimle (120 mg) elde edildi.

**21** : Turuncu kristal; E.N.: 75-76<sup>0</sup>C. R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>): 0.56. –IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3050 (C-H<sub>aromatik</sub>), 2900 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1580, 1565 (C=C), 1310, 1530 (NO<sub>2</sub>). –UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda$  = 243, 392 nm. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.83 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27-1.42 (m, 14H, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 1.66-1.72 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.98 (t, <sup>3</sup>J = 7.32 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 3.24 (s, 4H, CH<sub>2</sub><sub>piperazin</sub>), 3.82 (bs, 4H, CH<sub>2</sub><sub>piperazin</sub>), 6.92-7.10 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.09 (CH<sub>3</sub>), 22.66, 28.73, 29.05, 29.26, 29.38, 29.47, 29.81, 31.87, 35.56 ((CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>), 50.38, 53.39 (NCH<sub>2</sub>), 111.42, 118.32, 128.38, 168.86 (C<sub>butadien</sub>), 116.40, 119.41, 123.75, 124.65 (CH<sub>aromatik</sub>), 138.53, 154.80, 156.77 (C<sub>aromatik</sub>). –MS (APCI) *m/z* (%): 597.90 [M<sup>+</sup>] (100); MS<sub>2</sub> = 548.94 [M<sup>+</sup>-NO<sub>2</sub>] (100), 560.39 [M<sup>+</sup>-Cl] (18.88), 514.88 [M<sup>+</sup>-NO<sub>2</sub>-Cl] (76.76). -C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>BrCl<sub>2</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (M<sub>A</sub> = 597.42 g/mol). -Hesaplanan: C: % 48.25, H: % 5.57, N: % 7.03, S: % 5.36; Bulunan: C: % 49.36, H: % 6.06, N: % 7.02, S: % 4.38.

#### 4.2.5. Deneme 05: 4-bromo-1-desiltiyoy-1-morfolino-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (23)

4-bromo-1-desiltiyoy-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**15**) (210 mg, 0.463 mmol) ile Morfolin'in (**22**) (40.34 mg, 0.463 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-desiltiyoy-1-morfolin-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**23**) bileşiği % 73 verimle (170 mg) elde edildi.

**23** : Sarı kristal; E.N.: 80-81<sup>0</sup>C. R<sub>f</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 0.32. –IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2900 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1580 (C=C), 1290, 1530 (NO<sub>2</sub>). –UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda$  = 242, 394 nm. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6.83 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26-1.41 (m, 14H, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 1.64-1.70 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.96 (t, <sup>3</sup>J = 7.32 Hz, 2H, SCH<sub>2</sub>), 3.66 (bs, 4H, NCH<sub>2</sub><sub>piperazin</sub>), 3.81 (s, 4H, OCH<sub>2</sub><sub>piperazin</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.07 (CH<sub>3</sub>), 21.65, 27.70, 28.01, 28.23, 28.35, 28.45, 28.81, 30.85, 34.52 ((CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>), 52.61 (NCH<sub>2</sub><sub>piperazin</sub>), 65.40 (OCH<sub>2</sub><sub>piperazin</sub>), 111.22, 119.20, 129.16, 167.81 (C<sub>butadien</sub>). -C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>BrCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (M<sub>A</sub> = 504.32 g/mol). -Hesaplanan: C: % 42.86, H: % 5.80, N: % 5.55, S: % 6.35; Bulunan: C: % 42.79, H: % 5.98, N: % 5.63, S: % 5.82.

#### 4.2.6. Deneme 06: 4-bromo-1-desiltiyoy-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (25)

4-bromo-1-desiltiyoy-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) (210 mg, 0.463 mmol) ile N-(2-metoksifenil)-piperazin (24) (89 mg, 0.463 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-desiltiyoy-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (25) bileşiği % 48.44 verimle (140 mg) elde edildi.

**25** : Turuncu vizkoz yağ.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 0.56. –IR (Film):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3020 ( $\text{C-H}_{\text{aromatik}}$ ), 2900 ( $\text{C-H}_{\text{alifatik}}$ ), 2815 ( $\text{OCH}_3$ ), 1595 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1285, 1520 ( $\text{NO}_2$ ). –UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda$  = 245, 393 nm.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 (t,  $^3\text{J}$  = 6.83 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26-1.44 (m, 14H, ( $\text{CH}_2$ )<sub>7</sub>), 1.64-1.72 (m, 2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.98 (t,  $^3\text{J}$  = 7.32 Hz, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.23 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ <sub>piperazin</sub>), 3.81 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ <sub>piperazin</sub>), 3.88 (m, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.90-7.08 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.07 ( $\text{CH}_3$ ), 21.65, 27.72, 28.04, 28.24, 28.37, 28.46, 28.81, 30.85, 34.54 (( $\text{CH}_2$ )<sub>9</sub>), 49.47, 52.56 ( $\text{NCH}_2$ ), 54.55 ( $\text{OCH}_3$ ), 110.26, 117.64, 129.37, 168.27 ( $\text{C}_{\text{butadien}}$ ), 110.73, 120.15, 123.20, 127.46 ( $\text{CH}_{\text{aromatik}}$ ), 139.45, 151.33 ( $\text{C}_{\text{aromatik}}$ ).  $-\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  ( $M_A$  = 609.46 g/mol). –Hesaplanan: C: % 49.27, H: % 5.95, N: % 6.90, S: % 5.26; Bulunan: C: % 50.00, H: % 5.90, N: % 7.14, S: % 5.83

#### 4.2.7. Deneme 07: 4-bromo-1-desiltiyoy-1-[N-etoksikarbonil-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (27)

4-bromo-1-desiltiyoy-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (15) (210 mg, 0.463 mmol) ile N-etoksikarbonilpiperazin (26) (73.25 mg, 0.463 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-desiltiyoy-1-[N-etoksikarbonil-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (27) bileşiği % 48.05 verimle (128 mg) elde edildi.

**27** : Açık turuncu vizkoz yağ.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 0.27. –IR (Film):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2850 ( $\text{C-H}_{\text{alifatik}}$ ), 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1595 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1280, 1525 ( $\text{NO}_2$ ). –UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda$  = 240, 393 nm.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 (t,  $^3\text{J}$  = 6.83 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26-1.40 (m, 14H, ( $\text{CH}_2$ )<sub>7</sub>); 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.64-1.70 (m, 2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.95 (t,  $^3\text{J}$  = 7.32 Hz, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.64 (bs, 8H,  $\text{CH}_2$ <sub>piperazin</sub>), 4.19 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.09 ( $\text{CH}_3$ ), 14.6 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 22.66, 28.71, 28.73, 29.03, 29.25, 29.37, 29.46, 31.86, 35.56 (( $\text{CH}_2$ )<sub>9</sub>), 43.29, 52.84 ( $\text{NCH}_2$ ), 62.12 ( $\text{OCH}_2$ ), 111.67, 118.87, 128.14, 169.22 ( $\text{C}_{\text{butadien}}$ ), 155.097 ( $\text{C}=\text{O}$ ).  $-\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$  ( $M_A$  = 575.40 g/mol). –Hesaplanan: C: % 43.84, H: % 5.96, N: % 7.30, S: % 5.57; Bulunan: C: % 44.90, H: % 6.33, N: % 7.14, S: % 5.33.

#### 4.2.8. Deneme 08: 4-bromo-1-desiltiyoy-1-[N-(4-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (29)

4-bromo-1-desiltiyoy-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**15**) (200 mg, 0.440 mmol) ile N-(4-florofenil)-piperazin'in (**28**) (79.30 mg, 0.440 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-desiltiyoy-1-[N-(4-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**29**) bileşiği % 63 verimle (166 mg) elde edildi.

**29** : Turuncu vizkoz yağ.  $R_f$  ( $\text{CHCl}_3$ ): 0.45. –IR (Film):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3020 ( $\text{C-H}_{\text{aromatik}}$ ), 2900 ( $\text{C-H}_{\text{alifatik}}$ ), 1590 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1280, 1530 ( $\text{NO}_2$ ). –UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda$  = 242, 394 nm.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 (t,  $^3\text{J}$  = 6.91 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26-1.41 (m, 14H, ( $\text{CH}_2$ )<sub>7</sub>), 1.65-1.71 (m, 2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.98 (t,  $^3\text{J}$  = 7.08 Hz, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.24 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ <sub>piperazin</sub>), 3.61-3.99 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ <sub>piperazin</sub>), 6.88-7.00 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.09 ( $\text{CH}_3$ ), 21.64, 27.70, 28.03, 28.23, 28.35, 28.45, 28.80, 30.85, 34.58 (( $\text{CH}_2$ )<sub>9</sub>), 49.37, 52.10 ( $\text{NCH}_2$ ), 110.43, 119.42, 129.81, 167.68 ( $\text{C}_{\text{butadien}}$ ), 114.95, 117.69 ( $\text{CH}_{\text{aromatik}}$ ), 145.68, 155.93, 157.84 ( $\text{C}_{\text{aromatik}}$ ).  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{BrCl}_2\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$  ( $M_A$  = 597.411 g/mol). –Hesaplanan: C: % 48.25, H: % 5.56, N: % 7.03, S: % 5.36; Bulunan: C: % 48.18, H: % 4.90, N: % 7.03, S: % 5.12.

#### 4.2.9. Deneme 09: 4-bromo-1-desiltiyoy-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (31)

4-bromo-1-desiltiyoy-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**15**) (200 mg, 0.440 mmol) ile N-fenilpiperazin'in (**30**) (71.38 mg, 0.440 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-desiltiyoy-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**31**) bileşiği % 70.2 verimle (179 mg) elde edildi.

**31** : Sarı vizkoz yağ.  $R_f$  ( $\text{CHCl}_3$ ): 0.58. –IR (Film):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3020 ( $\text{C-H}_{\text{aromatik}}$ ), 2850 ( $\text{C-H}_{\text{alifatik}}$ ), 1600, 1590 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1280, 1525 ( $\text{NO}_2$ ). –UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda$  = 249, 392 nm.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.88 (t,  $^3\text{J}$  = 6.81 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26-1.55 (m, 14H, ( $\text{CH}_2$ )<sub>7</sub>), 1.68 (p,  $^3\text{J}_1$  = 7.45 Hz;  $^3\text{J}_2$  = 7.53 Hz, 2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.98 (t,  $^3\text{J}$  = 7.42 Hz, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.34 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ <sub>piperazin</sub>), 3.61-4.00 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ <sub>piperazin</sub>), 6.92-7.32 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{aromatik}}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.06 ( $\text{CH}_3$ ), 21.64, 27.72, 28.03, 28.24, 28.36, 28.45, 28.76, 28.82, 30.85, 34.58 (( $\text{CH}_2$ )<sub>9</sub>), 48.44, 52.05 ( $\text{NCH}_2$ ), 110.44, 120.14, 127.32, 165.70 ( $\text{C}_{\text{butadien}}$ ), 115.64, 128.40 ( $\text{CH}_{\text{aromatik}}$ ), 149.02 ( $\text{C}_{\text{aromatik}}$ ).  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{BrCl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  ( $M_A$  = 579.421 g/mol). –Hesaplanan: C: % 49.75, H: % 5.91, N: % 7.25, S: % 5.53; Bulunan: C: % 49.98, H: % 5.14, N: % 7.14, S: % 4.77.

**4.2.10. Deneme 10: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (32)**

4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**17**) (300 mg, 0.64 mmol) ile N-(difenilmetil)-piperazin'in (**18**) (162 mg, 0.64 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(difenilmetil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**32**) bileşiği % 42.24 verimle (71 mg) elde edildi.

**32** : Açık turuncu vizkoz yağ.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 0.71. –IR (Film):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3020 ( $\text{C-H}_{\text{aromatik}}$ ), 1590 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1275, 1540 ( $\text{NO}_2$ ). –UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda$  = 242, 388 nm.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.13-7.51 (m, 14H,  $\text{CH}_{\text{aromatik}}$ ), 4.13 (s, 1H,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ ), 3.41-3.62 (bd, 4H,  $\text{CH}_2$  piperazin), 2.17 (s, 4H,  $\text{CH}_2$  piperazin).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 49.38, 52.33 ( $\text{NCH}_2$ ), 74.43 ( $\text{CH}$ ), 111.20, 120.66, 124.30, 162.99 ( $\text{C}_{\text{butadien}}$ ), 126.42, 126.79, 127.70, 132.26, 133.19 ( $\text{CH}_{\text{aromatik}}$ ), 127.21, 128.02, 140.23 ( $\text{C}_{\text{aromatik}}$ ). –MS (APCI)  $m/z$  (%): 683.50  $[\text{M-H}]^+$  (100). –  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  ( $M_A$  = 684.28 g/mol). – Hesaplanan : C: % 47.39, H: % 3.39, N: % 6.14, S: % 4.69; Bulunan: C: % 47.53, H: % 3.71, N: % 5.71, S: % 4.27.

**4.2.11. Deneme 11: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(2-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (33)**

4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**17**) (150 mg, 0.32 mmol) ile N-(2-florofenil)-piperazin'in (**20**) (57.7 mg, 0.32 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(2-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**33**) bileşiği % 14 verimle (27 mg) elde edildi.

**33** : Turuncu kristal; E.N.: 170-171<sup>0</sup>C.  $R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 0.56. –IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3050 ( $\text{C-H}_{\text{aromatik}}$ ), 1610, 1590 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1280, 1530 ( $\text{NO}_2$ ). –UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda$  = 245, 388 nm.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 6.77-7.58 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{aromatik}}$ ), 2.90 (s, 4H,  $\text{CH}_2$  piperazin), 3.58-3.77 (bd, 4H,  $\text{CH}_2$  piperazin).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 48.45, 52.22 ( $\text{NCH}_2$ ), 112.06, 115.50, 128.92, 163.15 ( $\text{C}_{\text{butadien}}$ ), 123.22, 123.65, 123.68, 132.37, 133.10 ( $\text{CH}_{\text{aromatik}}$ ), 122.73, 126.91, 137.50, 153.82, 155.77 ( $\text{C}_{\text{aromatik}}$ ). –  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$  ( $M_A$  = 612.15 g/mol). – Hesaplanan: C: % 39.24, H: % 2.63, N: % 6.86, S: % 5.24; Bulunan: C: % 39.33, H: % 2.93, N: % 6.78, S: % 5.68.

#### 4.2.12. Deneme 12: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-morfolino-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (34)

4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**17**) (150 mg, 0.32 mmol) ile Morfolin'in (**22**) (27.9 mg, 0.32 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-morfolino-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**34**) bileşiği % 34.89 verimle (58 mg) elde edildi.

**34** : Turuncu kristal; E.N.: 171-172<sup>0</sup>C. R<sub>f</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 0.28. –IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3000 (C-H<sub>aromatik</sub>), 1580, 1560 (C=C), 1280, 1520 (NO<sub>2</sub>). –UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda$  = 251, 387 nm. -<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.20-7.52 (m, 4H, CH<sub>aromatik</sub>), 3.35-3.51 (m, 8H, CH<sub>2</sub>piperazin). -<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 52.30, 64.46 (NCH<sub>2</sub>), 112.22, 126.74, 129.85, 162.93 (C<sub>butadien</sub>), 132.44, 133.06 (CH<sub>aromatik</sub>), 123.32, 128.85 (C<sub>aromatik</sub>). –MS (APCI) *m/z* (%): 520.74 [M+H]<sup>+</sup> (100); MS2 = 441.77 [M<sup>+</sup>-Br] (9.20). - C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (M<sub>A</sub> = 519.04 g/mol). -Hesaplanan: C: % 32.40, H: % 2.33, N: % 5.40, S: % 6.18; Bulunan: C: % 32.75, H: % 2.98, N: % 5.56, S: % 7.21.

#### 4.2.13. Deneme 13: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (35)

4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**17**) (250 mg, 0.534 mmol) ile N-(2-metoksifenil)-piperazin'in (**24**) (102.62 mg, 0.534 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**35**) bileşiği % 6.34 verimle (21 mg) elde edildi.

**35** : Açık turuncu viskoz yağ. R<sub>f</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 0.23. –IR (Film):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3020 (C-H<sub>aromatik</sub>), 2900 (O-CH<sub>3</sub>), 1560 (C=C), 1280, 1540 (NO<sub>2</sub>). –UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda$  = 244, 387 nm. -<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.72-7.57 (m, 8H, CH<sub>aromatik</sub>), 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.88 (s, 4H, CH<sub>2</sub>piperazin), 3.64 (m, 4H, CH<sub>2</sub>piperazin). -<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 48.51, 52.50 (NCH<sub>2</sub>), 54.48 (OCH<sub>3</sub>), 110.56, 117.48, 129.02, 162.80 (C<sub>butadien</sub>), 120.13, 123.04, 123.15, 132.34, 132.35, 133.19 (CH<sub>aromatik</sub>), 138.62, 151.31 (C<sub>aromatik</sub>). -C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (M<sub>A</sub> = 624.18 g/mol). -Hesaplanan: C: % 40.41, H: % 3.07, N: % 6.73, S: % 5.14; Bulunan: C: % 40.78, H: % 3.29, N: % 6.20, S: % 5.52.



#### 4.2.14. Deneme 14: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-etoksikarbonilpiperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (36)

4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**17**) (400 mg, 0.854 mmol) ile N-etoksikarbonilpiperazin'in (**26**) (135.10 mg, 0.854 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-etoksikarbonilpiperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**36**) bileşiği % 19.6 verimle (99 mg) elde edildi.

**36** : Sarı kristal; E.N.: 152-153<sup>0</sup>C. R<sub>f</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 0.33. –IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3020 (C-H<sub>aromatik</sub>), 1700 (C=O), 1580, 1570 (C=C), 1270, 1520 (NO<sub>2</sub>). –UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda$  = 250, 388 nm. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.32-7.59 (m, 4H, CH<sub>aromatik</sub>), 4.15 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3.28-3.52 (m, 8H, CH<sub>2</sub>piperazin), 1.25 (t, <sup>3</sup>J = 6.35 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.57 (CH<sub>3</sub>), 42.39, 52.66 (NCH<sub>2</sub>), 62.09 (OCH<sub>2</sub>), 113.38, 124.43, 129.80, 164.19 (C<sub>butadien</sub>), 133.51, 134.04 (CH<sub>aromatik</sub>), 127.62, 133.93 (C<sub>aromatik</sub>), 154.89 (C=O). -C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (M<sub>A</sub> = 590.12 g/mol). -Hesaplanan: C: % 34.60, H: % 2.90, N: % 7.12, S: % 5.43; Bulunan: C: % 34.66, H: % 3.41, N: % 6.84, S: % 4.11.

#### 4.2.15. Deneme 15: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(4-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (37)

4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**17**) (650 mg, 1.39 mmol) ile N-(4-florofenil)-piperazin'in (**28**) (250 mg, 1.39 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-[N-(4-florofenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**37**) bileşiği % 35 verimle (298 mg) elde edildi.

**37** : Turuncu viskoz yağ. R<sub>f</sub> (CHCl<sub>3</sub>): 0.44. –IR (Film):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3050 (C-H<sub>aromatik</sub>), 1600 (C=C), 1290, 1540 (NO<sub>2</sub>). –UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda$  = 242, 386 nm. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.77-7.57 (m, 8H, CH<sub>aromatik</sub>), 2.90 (s, 4H, CH<sub>2</sub>piperazin), 3.55-3.76 (m, 4H, CH<sub>2</sub>piperazin). <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 48.70, 51.96 (NCH<sub>2</sub>), 111.54, 126.18, 128.91, 163.20 (C<sub>butadien</sub>), 115.04, 117.85, 132.40, 133.14 (CH<sub>aromatik</sub>), 123.26, 128.82, 145.68, 156.09, 158.01 (C<sub>aromatik</sub>). –MS (ESI) *m/z* (%): 613.72 [M+H]<sup>+</sup> (100). -C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (M<sub>A</sub> = 612.137 g/mol). -Hesaplanan: C: % 39.24, H: % 2.63, N: % 6.86, S: % 5.24; Bulunan: C: % 39.32, H: % 2.75, N: % 7.14, S: % 5.71.

**4.2.16. Deneme 16: 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (38)**

4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**17**) (600 mg, 1.28 mmol) ile N-fenilpiperazin'in (**30**) (207.7 mg, 1.28 mmol) standart çalışma metoduna göre olan reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-(4-bromofeniltiyo)-1-(N-fenilpiperazin)-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**38**) bileşiği % 32 verimle (243 mg) elde edildi.

**38** : Turuncu viskoz yağ.  $R_f$  ( $\text{CHCl}_3$ ): 0.53. -IR (Film):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3100 ( $\text{C-H}_{\text{aromatik}}$ ), 1600 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1280, 1530 ( $\text{NO}_2$ ). -UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda$  = 246, 386 nm. - $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.82-7.57 (m, 9H,  $\text{CH}_{\text{aromatik}}$ ), 3.01 (s, 4H,  $\text{CH}_2$  piperazin), 3.56-3.78 (d, 4H,  $\text{CH}_2$  piperazin). - $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 48.70, 52.96 ( $\text{NCH}_2$ ), 112.48, 124.29, 129.91, 161.09 ( $\text{C}_{\text{butadien}}$ ), 116.79, 129.42, 133.42, 134.10 ( $\text{CH}_{\text{aromatik}}$ ), 121.23, 127.93, 150.01 ( $\text{C}_{\text{aromatik}}$ ). -MS (ESI)  $m/z$  (%): 595.78 [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  (100). -  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  ( $M_A = 594.147$  g/mol). -Hesaplanan: C: % 40.43, H: % 2.88, N: % 7.07, S: % 5.40; Bulunan: C: % 40.85, H: % 3.12, N: % 7.03, S: % 6.21.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Polihalodienlerin çeşitli tiyollerle (RSH)[3] reaksiyonlarından mono-, di-, tri-, tetra-, penta(tiyosübstitüe), ditiyollerle (HS-R-SH)[4] reaksiyonlarından ise heterosiklik bileşikler elde edilebilir. Nitrobuta-1,3-dienlerin ve mono(tiyosübstitüenitro-polihalobuta-1,3-dienlerin bazı düz uzun zincirli tiyollerle, taçeter veya kuvvetli koordinasyon eğilimi olan tiyotaçeter yapısında halkalı yapıların oluştuğu gözlenmiştir[5].

Polihalonitrobuta-1,3-dien bileşikleri taşıdıkları nitro grubundan dolayı O-, S- ve N-gibi nükleofilik gruplar içeren amin, alkol ve tiyol bileşikleriyle kolayca reaksiyon verdikleri bilinmektedir[1]. Tez çalışmasında 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-buta-1,3-dien bileşiğinin (6) 1-dekantiyol ve 4-bromotiyofenol ile reaksiyonlarından yeni S-sübstitüe polihalonitrobuta-1,3-dien bileşikleri sentezlendi. Daha sonra ise sentezlenen bu yeni mono(tiyosübstitüe nitrodienlerin N-(difenilmetil)-piperazin (18), N-(2-florofenil)-piperazin (20), morfolin (22), N-(2-metoksifenil)-piperazin (24), N-etoksikarbonil-piperazin (26), N-(4-florofenil)-piperazin (28) ve N-fenilpiperazin (30) ile reaksiyonları incelendi. Bu reaksiyonlar sonucu yeni S,N-disübstitüe polihalonitrodien bileşikleri (19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38) sentezlendi.

Sentezlenen yeni S,N-disübstitüe ondört bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendi. 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-buta-1,3-dien (6) bileşiği ile 1-dekantiyol ile reaksiyonundan sentezlenen mono ürünün piperazinlerle olan reaksiyonlarından oluşan ürünlerin yapısındaki piperazin protonlarında herhangi bir yarımla gözlenmedi.

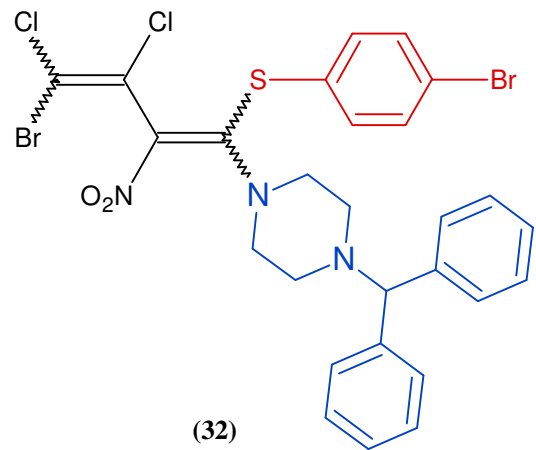
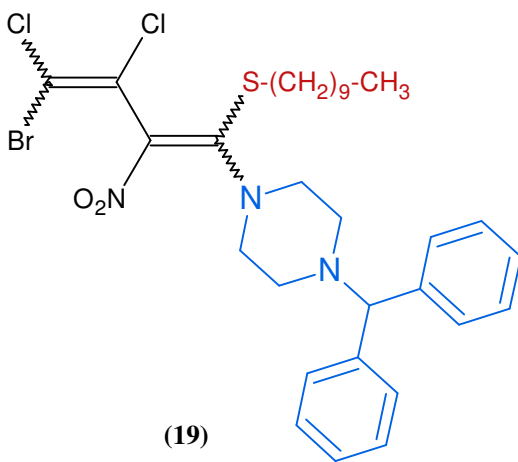
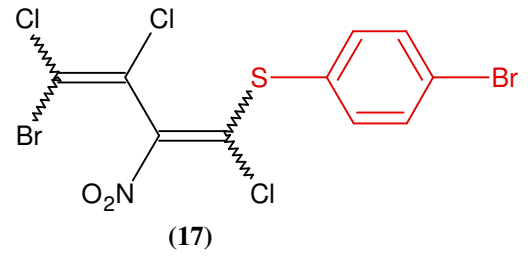
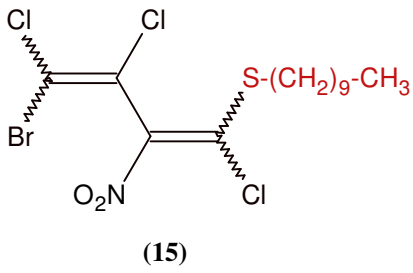
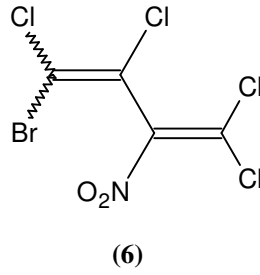
4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrakloro-buta-1,3-dien (6) bileşiği ile 4-bromotiyofenol ile reaksiyonundan sentezlenen mono ürünün piperazinlerle olan reaksiyonlarından oluşan ürünlerin piperazin protonlarında ise yarımlar gözlenmiştir. Yapıya bağlanan aromatik

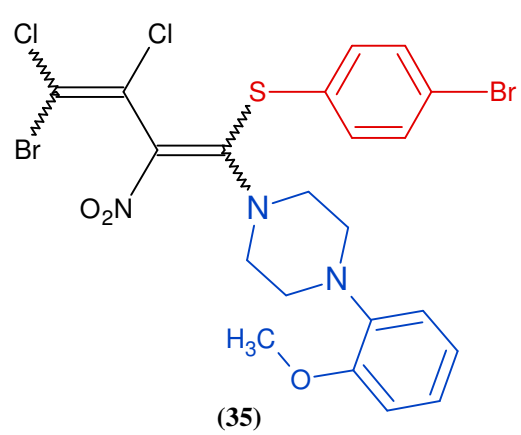
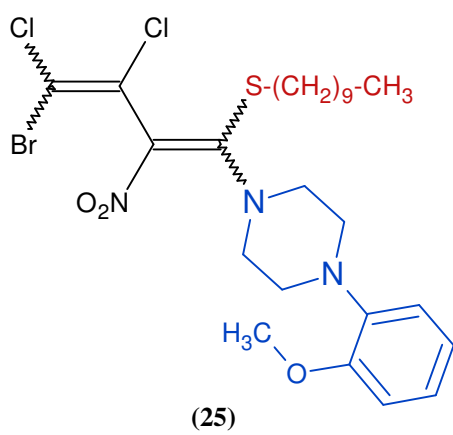
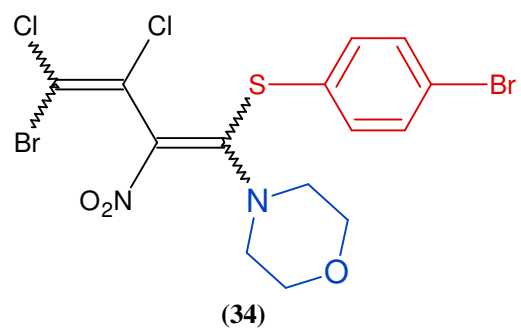
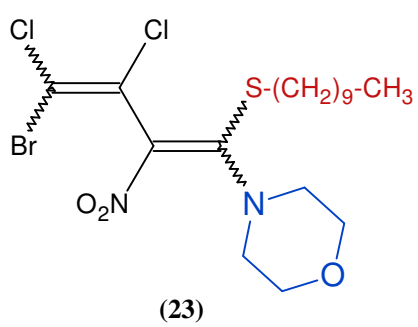
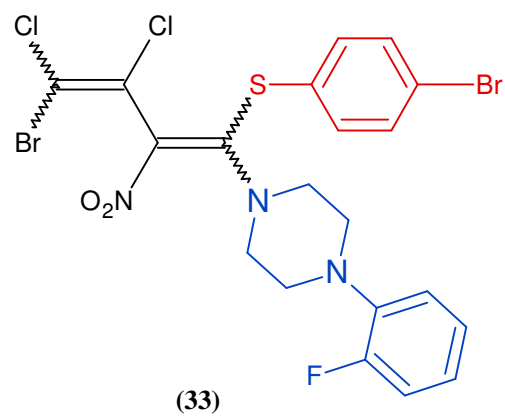
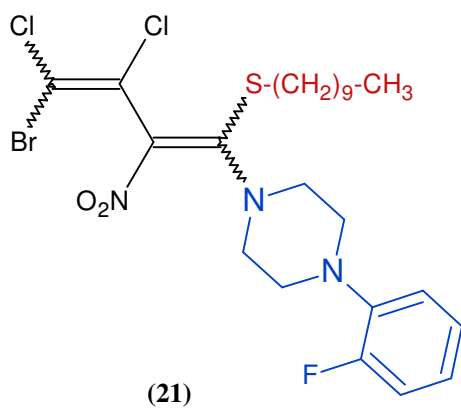
tiyolün piperazin halkasının hareketini kısıtladığı ve dolayısıyla piperazin halkasına ait piklerde yarıma eğiliminin arttığı gözlemlendi.

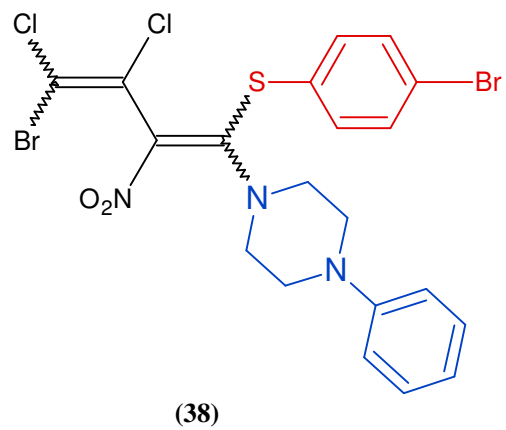
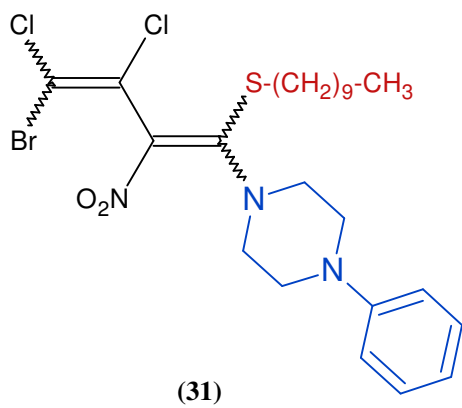
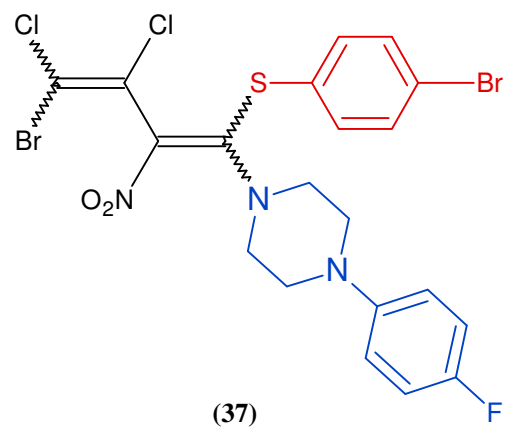
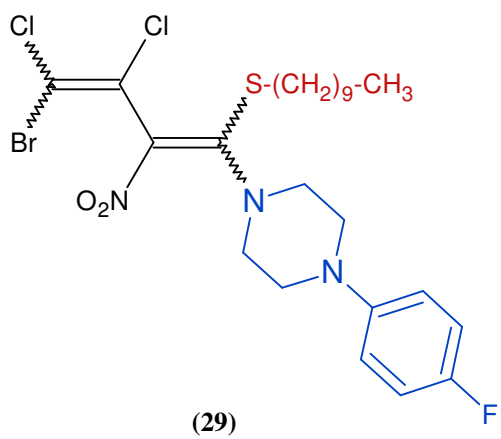
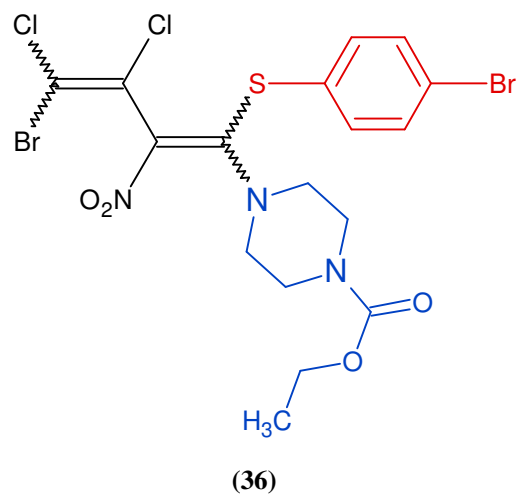
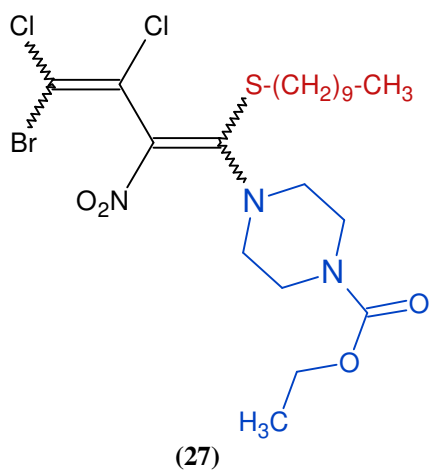
4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**15**) bileşiği ile N-(2-metoksifenil)-piperazin (**24**)'in diklorometan'daki reaksiyonundan yeni 4-bromo-1-desiltiyo-1-[N-(2-metoksifenil)-piperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**25**) bileşiği sentezlendi. Yapıya ait metoksi grubu IR spektrumunda  $\nu = 2815 \text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik band görülmektedir. Metoksi grubunun protonları  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\delta = 3.88 \text{ ppm}$ 'de gözlenirken, APT tekniğiyle metoksi karbonunun  $\delta = -54.55 \text{ ppm}$ 'de yer aldığı gözlenmektedir.

4-bromo-1-desiltiyo-2-nitro-1,3,4-trikloro-buta-1,3-dien (**15**) bileşiği ile N-etoksikarbonil-piperazin (**26**)'in diklorometan'daki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 4-bromo-1-desiltiyo-1-[N-etoksikarbonilpiperazin]-2-nitro-3,4-dikloro-buta-1,3-dien (**27**) bileşiği sentezlendi. IR spektrumunda bileşikteki karbonil (C=O) grubu bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda etoksi grubunun metilen protonları ise quartet olarak  $\delta = 4.19 \text{ ppm}$ 'de gözlenirken;  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda ise ester yapıdaki bileşiğin karbonil grubu karbonu  $\delta = 155.097 \text{ ppm}$ 'de; etoksi grubunun metilen karbonu  $\delta = 62.12 \text{ ppm}$ 'de görülmektedir.

Polihalonitrobu-1,3-dien bileşiklerinden çıkılarak sentezlenen bir çok bileşiğin pestisit[78], anti-HIV-1[79] ve antitümör[80] gibi çeşitli biyolojik özellik gösterdiği bilinmektedir. Özellikle bir çok patentte halojenlendirilmiş nitrobuta-1,3-dien bileşiklerinin zirai amaçlı olarak böceklerin kontrolünde kullanıldığı açıklanmıştır[78]. Dolayısıyla çalışmada sentezlenen bileşiklerin de biyolojik aktiviteye sahip olduğu düşünülmektedir.

**5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU**





## KAYNAKLAR

1. a) R. V. Kaberdin, V.I. Potkin, V. A. Zapol'skii, **1997**, *Russian Chemical Reviews*, 66(10), 827-842. b) 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. c) Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, **1976**, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 12, 9, 2039. d) Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, and E. E. Buslovskaya, **1979**, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 15, 6, 1321-1322.
2. Yu. A. Ol'dekop, R. V. Kaberdin, **1986**, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 22(7), 1389-1393.
3. a) C. İbiş, Ç. Sayıl, F. Özkök, **2006**, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-A Journal of Chemical Sciences*, 61(9), 1174-1179. b) C. İbiş, N. Yılmaz, **2004**, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 179, pp. 2543-2548.
4. a) C. İbiş, Ç. Sayıl, **1994**, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 92, pp. 39-44. b) C. İbiş, **1997**, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 130, pp. 79-87. c) C. İbiş, **1996**, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 105, 317.
5. a) C. İbiş, **1996**, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 118, pp. 49-60. b) C. İbiş, F. S. Göksel, Ç. Sayıl, **1995**, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 107, pp. 227-233.
6. C. İbiş, Ç. Sayıl, **1994**, *Synth. Commun.*, 24, pp. 2797-2804.
7. V. A. Zapol'skii, J. C. Namyslo, A.E.W. Adam, D. E. Kaufmann, **2004**, *Heterocycles*, 63, 1281.
8. R. Huisgen, R. Grashey, J. Sauer, **1964**, in *The Chemistry of Alkenes* (Ed. S. Patai), Chap. 11, Wiley, New York, s. 739– 953.
9. R. B. Woodward and R. Hoffmann, **1970**, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, New York.
10. J. March, **1985**, *Advanced Organic Chemistry; Reactions, Mechanism and Structure*, 3rd edn., Wiley, New York, s. 668– 670.
11. a) S. A. Borman, **2006**, Butadiene's Bonds, *Chemical & Engineering News*, 84(23), June 5, s 12. b) N. C. Craig, P. Groner, D. C. McKean, **2006**, *J. Phys. Chem. A*, 110, 7461-7469.



12. a) C. W. Bock, Y. N. Panchenko and V. I. Pupyshev, **1990**, *J. Comput. Chem.*, 11, 623. b) M. Kofraneck, A. Karpfen and H. Lischka, **1990**, *Int. J. Quantum. Chem., Sym.*, 24, 721.
13. a) K. P. Gross and O. Schnepp, **1978**, *J. Chem. Phys.*, 68, 2647. b) H. H. Jaffé and M. Orchin, **1962**, *Theory and Applications of UV Spectroscopy*, Wiley, New York.
14. a) M. Cais, **1964**, in *The Chemistry of Alkenes* (ed. S. Patai), Vol. 1, Interscience, New York, pp. 1-227. b) F. Bernardi, A. Bottoni, M. J. Field, M. F. Guest, I. H. Hillier, M. A. Robb and A. Venturini, **1988**, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 3050. c) R. Herges, H. Jiao and P. v. R. Schleyer, **1995**, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36, 749.
15. H. Wollweber, **1972**, *Diels-Alder Reactions*, Thieme, Stuttgart.
16. A. Rauk, **2001**, *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 0-471-35833-9.
17. L. A. Paquette, R. H. Meisinger and R. E. Wingard Jr., **1972**, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 2155.
18. L. A. Paquette, J. M. Photis and R. P. Micheli, **1977**, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 7899.
19. A. G. Martinez and J. L. M. Contelles, **1982**, *Synthesis*, 742.
20. R. L. Funk and K. P. C. Vollhardt, **1980**, *Chem. Soc. Rev.*, 9, 41.
21. H. J. Reich and S. Wollowitz, **1982**, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 7051.
22. S. Kobayashi, T. Sonoda and H. Taniguchi, **1977**, *Chem. Lett.*, 163.
23. C. Ibs, **1984**, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1873.
24. R. K. Stoelting, **1987**, *Pharmacology and Physiology in Anesthetic Practice*, J. B. Lippincott Co., Philadelphia, p. 35-68.
25. a) L. C. Clark, Jr. and F. Gollan, **1966**, *Science*, 152, 1755. b) N. S. Faithfull, **1987**, *Anaesthesia*, 42, 234.
26. K. C. Lowe, **1987**, *Comp. Biochem. Physiol.*, 87A, 825.
27. L. Testaferri, M. Tingoli and M. Tiecco, **1980**, *Tetrahedron Lett.*, 21, 3099.
28. P. Molina, M. Alajarin, M. J. Vilaplana and A. R. Katritzky, **1985**, *Tetrahedron Lett.*, 26, 469.
29. 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.

30. 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.
31. A. Alemagna, P. Cremonesi, P. Del Buttero, E. Licandro and S. Maiorana, **1983**, *J. Org. Chem.*, 48, 3114.
32. J. P. Cronin, B. M. Dilsworth and M. A. McKervey, **1986**, *Tetrahedron Lett.*, 27, 757.
33. P. S. Zurer, **1993**, *Chem. Eng. News*, November 15, s. 12.
34. N. G. Deniz, **2005**, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
35. a) K. Smith, A. Musson, and G. A. DeBoos, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 8448. b) A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, R. Ducray, A. M. McKinnell, and D. Ramprasad, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1999**, 867. c) M. F. A. Dove, B. Manz, J. Montgomery, G. Pattenden, and S. A. Wood, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1998**, 1589.
36. a) H. Feuer, and J. P. Lawrence, *J. Org. Chem.*, **1972**, 37, 3662. b) H. Feuer, and H. Friedman, *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 187.
37. H. Ozbal, and W. W. Zajac, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 5151.
38. N. Kornblum, *Org. React.*, **1962**, 12, 101.
39. P. S. Bailey, and J. E. Keller, *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 2680.
40. R. W. Murray, R. Jeyaraman, and L. Mohan, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 2335.
41. K. Krohn, and J. Kupke, *Eur. J. Org. Chem.*, **1998**, 679.
42. A. Calder, A. R. Forrester, and S. P. Hepburn, *Org. Synth.*, Coll. Vol.6, **1988**, 803.
43. G. A. Olah, P. Ramaiah, C. S. Lee, and G. K. S. Prakash, *Synlett*, **1992**, 337.
44. N. Ono, I. Hamamoto, A. Kamimura, A. Kaji, and R. Tamura, *Synthesis*, **1987**, 259.
45. A. K. Sinhababu, and R. T. Borchardt, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 227.
46. P. Perlmutter, *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, Tetrahedron Organic Chemistry Series, Vol. 9, Pergamon Press, Oxford, **1992**.
47. S. Iwamatsu, K. Matsubara, and H. Nagashima, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 9625.

48. S. D. Turk, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **1963**, 2<sup>nd</sup> Edition, 2, 702-717.
49. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **1963**, 2<sup>nd</sup> Edition, 2, 99-154.
50. R. J. Fessenden (T. Uyar, Çeviri Editörü), Fessenden's Organic Chemistry, **1992**, 824-829, ISBN 0-534-12252-3.
51. S. Patai, The Chemistry of the Thiol Group, Part 2, **1974**, John Wiley & Sons An Interscience Publication, ISBN 0-471-66498-2.
52. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **1969**, 20, Interscience Publishers, a Division of John Wiley&Sons, Inc., Newyork, 205-215.
53. L. Young, G. A. Maw, **1958**, The Metabolism of Sulfur Compounds, John Wiley&Sons, Inc., NewYork.
54. Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, **1964**, Second Edition.
55. J. Xan, E. A. Wilson, L. D. Roberts, N. H. Harton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 1139.
56. C. F. Fryling, in G. S. Whitby, *Synthetic Rubber*, **1954**, John Wiley&Sons, Inc., Newyork, Chapter 8.
57. G. H. Cameron, A. J. Duke, U. S. Patent 3.352.810, **1967**.
58. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **1969**, 3, Interscience Publishers, a Division of John Wiley&Sons, Inc., Newyork, 838-860.
59. A. A. Oswald, K. Griesbaum, *Organic Sulfur Compounds*, Vol. II, **1966**, Chapter 9.
60. F. W. Stacey, J. F. Harris, *Organic Reactions*, **1963**, 4, John Wiley&Sons, Inc.
61. T. B. Johnson, G. Ettibert, *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 51, 1526.
62. E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 56, 727.
63. *Ann. Rep. Chem. Soc. (London)*, **1920**, 58, 1922.
64. E. E. Reid, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, **1958**, II, Chemical Publishing Co., New York.
65. I. Malcolm, J. Elena, *U. S. Patent 6.485.736*, **2000**.
66. F. Özkök, **2004**, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
67. J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Advanced Practical Organic Chemistry*, 7<sup>th</sup> Edition, VCH, Weinheim, **1996**, Stanley Thornes Ltd., ISBN 0 7487 4071 6.

68. O. Paterno, *Chem. Ber.*, **1906**, 7, 81.
69. D. L. Hewer, *Cah. Anesthesiol*, **1976**, 24, 163.
70. R. V. Kaberdin, V. I. Potkin, *Russian Chemical Reviews*, **1994**, 63 (8), 641-659.
71. E. Frank, A. U. Balckham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 3283.
72. A. Roedig, R. Kloss, *Liebigs Ann. Chem.*, **1958**, 612, 1.
73. A. Roedig, R. Kloss, *Chem. Ber.*, **1957**, 90, 2902.
74. M. Carrage, *Bulletin de la Societe Chimique de France*, **1968**, 10, 4164.
75. V. I. Potkin, N. I. Nechai, and R. V. Kaberdin, *Russ. J. Org. Chem.*, **1996**, Vol. 32, No. 5, 657-661.
76. B. A. Shainyan, *Russian Chemical Reviews*, **1986**, 55 (6), 511-530.
77. C. İbiş, F. S. Göksel, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **1994**, Vol. 97, 165-171.
78. a) Diamond Alkali Company (Ert. H. Bluestone), *US-Pat. 3021370*, **1962**; 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).
79. H. Mohamadi, M. M. Spees, and G. B. Grindey, *J. Med. Chem.*, **1992**, 35, 3012.
80. "Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie", Vol. 6, edited by R. Kreher, Thieme, Stuttgart, **1994**, pp. 193.

## ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini Namık Kemal İlköğretim Okulu ve Cihangir İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Kurtuluş Lisesi'nde (Yabancı Dil Ağırlıklı) tamamladı. 1999 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne girdi. 2004 yılında Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2004-2005 öğretim yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya programında yüksek lisans eğitimine başladı.