



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**YENİ S,N-DİSÜBSTİTÜE VE S,N,N-,S,N,S-
TRİSÜBSTİTÜE NİTROBÜTA-1,3-DİEN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ**

AYŞEGÜL AKSOY GÜN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ümit SALAN

II.DANIŞMAN

Prof. Dr. Dieter E. KAUFMANN

İSTANBUL, 2017



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**YENİ S,N-DİSÜBSTİTÜE AND S,N,N-,S,N,S-
TRİSÜBSTİTÜE NİTROBÜTA-1,3-DİEN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ**

AYŞEGÜL AKSOY GÜN
(520813003)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ümit SALAN

II.DANIŞMAN

Prof. Dr. Dieter E. KAUFMANN

İSTANBUL, 2017

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının laboratuvar deneyleri ve analizleri Clausthal Teknik Üniversitesi, Organik Kimya Enstitüsü, Organik Kimya programında gerçekleştirilmiştir.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca yardım, bilgi ve tecrübeleri ile bana sürekli destek olan çok değerli danışman hocam Prof.Dr. Ümit SALAN 'a,

Laboratuvar çalışmalarım süresince bana her türlü konuda yardımını, desteğini ve gülyüzünü esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerini samimi bir şekilde aktaran başta çok değerli hocalarım Prof. Dr. Dieter E. KAUFMANN ve Dr. Viktor Zapolskii olmak üzere bütün Clausthal Teknik Üniversitesi Organik Kimya Enstitüsü ekibine,

Her zaman dostluklarıyla yanımda olan, her konuda bana destek olan sevgili arkadaşlarım Ayşe Çiğdem DOMANIÇLI ve Tuğçe KUTLUSOY 'a,

Beni her konuda destekleyen, güveni ve sevgisiyle her zaman yanımda hissettiğim sevgili eşim Adem GÜN 'e,

Her anımda yanımda olan, sevgileriyle, bana olan güvenleriyle, maddi ve manevi her konuda benim en büyük destekçilerim olan sevgili anneme, babama ve kardeşime,

Teşekkürlerimi içtenlikle sunmayı bir borç bilirim.

OCAK 2017

Ayşegül AKSOY GÜN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	viii
ABSTRACT	x
SEMBOLLER	xii
KISALTMALAR	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
TABLO LİSTESİ	xviii
1.GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	2
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1.1. Aminlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
2.1.2. Aminlerin genel sentez yöntemleri	5
2.1.2.1. Amonyakın alkillenmesi ile amin sentezi	5
2.1.2.2. Aromatik bileşikten aromatik amin sentezi	5
2.1.2.3. Aldehit ve Ketondan Amin Sentezi	5
2.1.2.4. Nitril, oksim ve amitten amin sentezi	6
2.1.2.5. Amitlerden hofmann çevrilmesi ile amin sentezi	7
2.1.2.6. Bir nitro bileşiğinden primer amin sentezi	7
2.1.2.7. Nitroalkandan amin sentezi	7
2.1.3. Aminlerin reaksiyonları	7
2.1.3.1. Trimetilaminden trimetilamonyum klorür sentezi	7
2.1.3.2. Primer aminden izosiyanyür sentezi	8

2.1.3.3. Primer aril aminin nitroz asidi ile tepkimesi	8
2.1.3.4. Primer aminden sülfonamid sentezi	8
2.1.3.5. Primer aminden amit sentezi	8
2.1.4. Aminlerin kullanım alanları	9
2.2. Tiyoller ve Özellikleri	10
2.2.1. Tiyollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	10
2.2.2. Tiyollerin genel sentez yöntemleri	12
2.2.2.1. Alkil halojenürün tiyoüre ile tepkimesinden etantiyol sentezi	12
2.2.2.2. Alkil halojenürlerden tiyollerin sentezi	12
2.2.2.3. Grignard reaktiflerinden tiyollerin sentezi	12
2.2.2.4. Alkol buharı ve kükürtlü hidrojen gazı ile reaksiyonundan tiyollerin sentezi	13
2.2.2.5. Disülfürlerin indirgenmesiyle tiyollerin sentezi	13
2.2.2.6. Diazonyum tuzlarından aromatik tiyol sentezi	13
2.2.3. Tiyollerin reaksiyonları	14
2.2.3.1. Tiyollerden tiyolat sentezi	14
2.2.3.2. Tiyolden disülfid sentezi	14
2.2.3.3. Tiyolatdan tiyoeter sentezi	15
2.2.3.4. Tiyollerin asetilenle reaksiyonu	15
2.3. Tiyoeterler	15
2.3.1. Tiyoeterlerin sentez yöntemleri	15
2.3.1.1. Tiyolün asetilenle reaksiyonu	15
2.3.1.2. Aromatik diazonyum tuzundan tiyoeter eldesi	16
2.3.1.3. Grignard bileşiklerinden tiyoeter sentezi	16
2.3.1.4. Disülfürün yükseltgenmesi	16

2.3.1.5. Tiyoeterin hidrojen peroksit ile reaksiyonu	16
2.4. Alkil Halojenürler ve Özellikleri	17
2.4.1. Alkil halojenürlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	17
2.4.2. Alkil halojenürlü bileşiklerin eldesi	18
2.4.2.1. Alkanlardan alkil halojenür sentezi	18
2.4.2.2. Alkil klorürden alkil iyodür sentezi	18
2.4.2.3. Alkenden alkil halojenür sentezi	18
2.4.2.4. Alkolden alkil halojenür sentezi	19
2.4.2.5. Alkinden alkil halojenür sentezi	19
2.4.2.6. Benzenden aromatik halojenür sentezi	19
2.4.2.7. Vinil asetilenden HCl katılmasıyla 2-klor-1,3-bütadien sentezi	20
2.4.3. Alkil halojenürlerin kullanım alanları	20
2.5. Dienler	21
2.5.1 Bütadienler	21
2.5.1.1. 1,3-Bütadien'in yapısı	22
2.5.1.2. 2H-pentaklor-1,3-bütadien	24
2.5.1.3. 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler Ve Aletler	27
3.2. Başlangıç Maddelerinin Sentezi	32
3.2.1. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (1) bileşiğinin sentezi	32
3.2.2. (Z)-(4-Klorofenil)(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)sülfan (2) bileşiğinin sentezi	32

3.2.3. (Z)-(1,3,4,4-Tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(p-tolil)sülfan (3) bileşğinin sentezi	33
3.2.4. (E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)) anilin (4) bileşğinin sentezi	34
3.3. Hedeflenen Bileşiklerin Sentezi	35
3.3.1. (E)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-N ¹ -(4-etoksifenil)-N ³ -metil-2- nitrobüta-1,3-dien-1,3-diamin ve (1Z,2E)-4-klorofenil-4,4-dikloro-N-(4- etoksifenil)-3-(metil amino)-2-nitrobüt-2-enimidotiyoat (5) bileşğinin sentezi	35
3.3.2. N-((1E,3Z)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitro-3-(propilimino)büt-1- en-1-il)-4-etoksianilin ve (1Z,2E)-4-klorofenil-4,4-dikloro-N-(4-etoksifenil)-2- nitro-3-(propilamino)büt-2-enimidotiyoat (6) bileşğinin sentezi	36
3.3.3. (E)-N-(1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrovinil)-4-etoksianilin ve (Z)-((Z)-2-((4- klorofenil)tiyo)-2-((4-etoksifenil)imino)etiliden)azinik acid (7) bileşğinin sentezi	37
3.3.4. (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8) bileşğinin sentezi	38
3.3.5. (E)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (9) bileşğinin sentezi	39
3.3.6. (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10) bileşğinin sentezi	40
3.3.7. (E)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (11) bileşğinin sentezi	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1. (E)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-N ¹ -(4-etoksifenil)-N ³ -metil-2-nitrobüta- 1,3-dien-1,3-diamin ve (1Z,2E)-4-klorofenil-4,4-dikloro-N-(4-etoksifenil)-3-(metil amino)-2-nitrobüt-2-enimidotiyoat (5) Bileşğinin Yapısının Aydınlatılması	43

4.2. <i>N</i> -((1 <i>E</i> ,3 <i>Z</i>)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitro-3-(propilimino)büt-1-en-1-il)-4-etoksianilin ve (1 <i>Z</i> ,2 <i>E</i>)-4-klorofenil-4,4-dikloro- <i>N</i> -(4-etoksifenil)-2-nitro-3-(propilamino)büt-2-enimidotiyoat (6) Bileşğinin Yapısının Aydınlatılması	44
4.3. (<i>E</i>)- <i>N</i> -(1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrovinil)-4-etoksianilin ve (<i>Z</i>)-((<i>Z</i>)-2-((4-klorofenil)tiyo)-2-((4-etoksifenil)imino)etiliden)azinik acid (7) Bileşğinin Yapısının Aydınlatılması	46
4.4. (<i>E</i>)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(<i>p</i> -toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8) Bileşğinin Yapısının Aydınlatılması	47
4.5. (<i>E</i>)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(<i>p</i> -toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (9) Bileşğinin Yapısının Aydınlatılması	48
4.6. (<i>E</i>)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(<i>p</i> -toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10) Bileşğinin Yapısının Aydınlatılması	49
4.7. (<i>E</i>)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(<i>p</i> -toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (11) Bileşğinin Yapısının Aydınlatılması	50
5. SONUÇ	52
SENTEZLENEMEYEN BİLEŞİKLER	55
KAYNAKÇALAR	64
EKLER	68
EK 1 : (<i>E</i>)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)- <i>N</i> ¹ -(4-etoksifenil)- <i>N</i> ³ -metil-2-nitrobüta-1,3-dien-1,3-diamin ve (1 <i>Z</i> ,2 <i>E</i>)-4-klorofenil-4,4-dikloro- <i>N</i> -(4-etoksifenil)-3-(metil amino)-2-nitrobüt-2-enimidotiyoat (5) Bileşğinin Spektrumları	68
EK 2: <i>N</i> -((1 <i>E</i> ,3 <i>Z</i>)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitro-3-(propilimino)büt-1-en-1-il)-4-etoksianilin ve (1 <i>Z</i> ,2 <i>E</i>)-4-klorofenil-4,4-dikloro- <i>N</i> -(4-etoksifenil)-2-nitro-3-(propil amino)büt-2-enimidotiyoat (6) Bileşğinin Spektrumları	71
EK 3: (<i>E</i>)- <i>N</i> -(1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrovinil)-4-etoksianilin ve (<i>Z</i>)-((<i>Z</i>)-2-((4-klorofenil)tiyo)-2-((4-etoksifenil)imino)etiliden)azinik acid (7) Bileşğinin Spektrumları	74

EK 4 : (<i>E</i>)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(<i>p</i> -toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8)	
Bileşğinin Spektrumları	77
EK 5. (<i>E</i>)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(<i>p</i> -toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (9)	
Bileşğinin Spektrumları	80
EK 6. (<i>E</i>)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(<i>p</i> -toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10)	
Bileşğinin Spektrumları	83
EK 7. (<i>E</i>)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(<i>p</i> -toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (11)	
Bileşği Spektrumları	86

ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

Yeni S,N-disübstitüe ve S,N,N-, S,N,S-trisübstitüe Nitrobüta-1,3-dien Türevlerinin Sentezi

Son yıllarda nitro bileşikleri kimyası, özellikle halojen türevleri geniş bir şekilde çalışılmıştır. Bu yüksek reaktiviteye sahip maddeler farklı sınıfların kompleks polifonksiyonel türevlerinin sentezi için öncü methodların keşfi için kullanılmışlardır.

Sülfür veya oksijen sübstitüenti içeren dienler büyük reaktiviteye sahiptirler. US-Patent'ine göre, bazı tetrakis(tiyosübstitüe) bütadienler ve bazı tiyollerin fungusit, insektisit, herbisit ve nematosit gibi biyolojik aktivitelere sahip olduğu bilinmektedir. Diğer sülfür içeren moleküller biyolojik sistemlerin redoks mekanizmalarında önemli rol oynamaktadırlar.

Bu çalışmanın amacı, yeni S,N-,S,N,N-,S,N,S-sübstitüe-2-nitro-1,3-bütadien bileşiklerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılmasıdır. Sentezlenen yeni bileşiklerin organik kimya literatürüne katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Sentezlenen bu bileşiklerin biyolojik aktivite göstereceği tıpta ve çeşitli endüstriyel alanlarda faydalı olacağı umulmaktadır.

Bu çalışmada, 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien (1) den bilinen nitrodien bileşikleri sentezlenmiştir: (Z)-(4-klorofenil)(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)sülfan (2), (Z)-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(p-tolil)sülfan (3), (E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin (4). Bu bileşikler başlangıç maddeleridir. Daha sonra bu elde edilen nitrodien bileşiklerinin bazı nükleofiller ile reaksiyonları incelenmiştir. Sentezlenen bu yeni bileşikler kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.

(E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin (4) ile metilamin'in etanoldeki reaksiyonundan, orijinal (E)-4,4-dikloro-1-((4-kloro fenil) tiyo)-N¹-(4-etoksifenil)-N³-metil-2-nitrobüta-1,3-dien-1,3-diamin ve (1Z,2E)-4-kloro fenil-4,4-dikloro-N-(4-etoksifenil)-3-(metilamino)-2-nitrobüt-2-enimidotiyoat (5)

bileşiği elde edilmiştir.

(*E*)-4-etoksi-*N*-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1il)anilin (4) ile *n*-propilamin'in etanoldeki reaksiyonundan, orjinal *N*-((1*E*,3*Z*)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitro-3-(propilimino)büt-1-en-1-il)-4-etoksianilin ve (1*Z*,2*E*)-4-kloro fenil-4,4-dikloro-*N*-(4-etoksifenil)-2-nitro-3-(propilamino)büt-2-enimidotiyoat (6) bileşiği elde edilmiştir.

(*E*)-4-etoksi-*N*-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1il)anilin (4) ile piperidinin DMSO çözeltilisindeki reaksiyonundan, orjinal (*E*)-*N*-(1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrovinil)-4-etoksianilin ve (*Z*)-((*Z*)-2-((4-klorofenil)tiyo)-2-((4-etoksifenil)imino)etiliden)azinik acid (7) bileşiği elde edilmiştir.

(*Z*)-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(*p*-tolil)sülfan (3) ile pirolidin'in metanoldeki reaksiyonundan, orjinal (*E*)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8) bileşiği elde edilmiştir.

(*E*)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin(8) ile 4-metil benzentiyoil etanoldeki reaksiyonundan, orjinal (*E*)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-toliltiltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (9) bileşiği elde edilmiştir.

(*Z*)-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(*p*-tolil)sülfan (3) ile piperidinin metanoldeki reaksiyonundan, (*E*)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10) bileşiği elde edilmiştir.

(*E*)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10) ile 4-metil benzentiyoil etanoldeki reaksiyonundan, orjinal (*E*)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-toliltiltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (11) bileşiği elde edilmiştir.

ABSTRACT

Synthesis of New S,N- disubstituted and S,N,N-, S,N,S- trisubstituted Nitrobuta-1,3-diene Derivatives

In recent years, the chemistry of nitro compounds, particularly halogen derivatives, have been extensively studied. These highly reactive substances have been used for the discovery of pioneering methods for the synthesis of complex polyfunctional derivatives of different classes.

Dienes which contain sulfur or oxygen substituents have great reactivity. It is known from the US-Patent that some tetrakis(thio)substituted butadienes and some thiols have biological activities such as fungicidal, insecticidal, herbicidal and nematocidal. Other sulfur containing molecules act an significant role in redox mechanisms of biological systems.

The purpose of this study, the new S,N-,S,N,N-,S,N,S-substituted-2-Nitro-1,3-butadiene compounds synthesized and elucidation structure. These synthesized novel compounds are expected to contribute to the organic chemistry literature. These synthesized compounds are expected to be biologically active, hoped that it will be useful in medicine and various industrial fields.

In this study, Nitrodiene compounds known 2-Nitro-pentachlor-1,3-butadiene were synthesized: (Z)-(4-chlorophenyl)(1,3,4,4-tetrachloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl) sulfane (2), (Z)-(1,3,4,4-tetrachloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)(*p*-tolyl)sulfane (3), (E)-4-ethoxy-*N*-(3,4,4-trichloro-1-((4-chlorophenyl)thio)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)aniline (4). Compounds are starting materials. Then the reactions of these nitrodiene compounds with some nucleophiles were investigated. These novel compounds were purified by column chromatography. Structures of these novel products were characterized by spectroscopic methods IR, MS, ¹H NMR, and ¹³C NMR.

The reaction of (E)-4-ethoxy-*N*-(3,4,4-trichloro-1-((4-chlorophenyl)thio)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)aniline (4) with *n*- propylamine in the presence of ethanol was performed to give original (E)-4,4-dichloro-1-((4-chlorophenyl)thio)-*N*¹-(4-ethoxyphenyl)-*N*³-methyl-2-nitrobuta-1,3-diene-1,3-diamine and (1*Z*,2*E*)-4-chlorophenyl 4,4-dichloro-*N*-

(4-ethoxyphenyl)-3-(methylamino)-2-nitrobut-2-enimidothioate (5).

The reaction of (*E*)-4-ethoxy-*N*-(3,4,4-trichloro-1-((4-chlorophenyl)thio)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)aniline (4) with methylamine in the presence of ethanol was performed to give original *N*-((1*E*,3*Z*)-4,4-dichloro-1-((4-chlorophenyl)thio)-2-nitro-3-(propylimino)but-1-en-1-yl)-4-ethoxyaniline and (1*Z*,2*E*)-4-chlorophenyl-4,4-dichloro-*N*-(4-ethoxyphenyl)-2-nitro-3-(propylamino)but-2-enimidothioate (6).

The reaction of (*E*)-4-ethoxy-*N*-(3,4,4-trichloro-1-((4-chlorophenyl)thio)-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)aniline (4) with piperidine in the presence of DMSO was performed to give original (*E*)-*N*-(1-((4-chlorophenyl)thio)-2-nitrovinyl)-4-ethoxyaniline and (*Z*)-((*Z*)-2-((4-chlorophenyl)thio)-2-((4-ethoxyphenyl)imino)ethylidene)azinic acid (7).

The reaction of (*Z*)-(1,3,4,4-tetrachloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)(*p*-tolyl)sulfane (3) with pyrrolidine in the presence of methanol was performed to give new (*E*)-1-(3,4,4-trichloro-2-nitro-1-(*p*-tolylthio)buta-1,3-dien-1-yl)pyrrolidine (8).

The reaction (*E*)-1-(3,4,4-trichloro-2-nitro-1-(*p*-tolylthio)buta-1,3-dien-1-yl)pyrrolidine (8) with 4-methylbenzenethiol in the presence of ethanol was performed to give new (*E*)-1-(4,4-dichloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-tolylthio)buta-1,3-dien-1-yl)pyrrolidine (9).

The reaction of (*Z*)-(1,3,4,4-tetrachloro-2-nitrobuta-1,3-dien-1-yl)(*p*-tolyl)sulfane (3) with piperidine in the presence of methanol was performed to give (*E*)-1-(3,4,4-trichloro-2-nitro-1-(*p*-tolylthio)buta-1,3-dien-1-yl)piperidine (10).

The reaction of (*E*)-1-(3,4,4-trichloro-2-nitro-1-(*p*-tolylthio)buta-1,3-dien-1-yl)piperidine (10) with 4-methylbenzenethiol in the presence of ethanol was performed to give (*E*)-1-(4,4-dichloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-tolylthio)buta-1,3-dien-1-yl)piperidine (11).

SEMBOLLER

°C	: Derece Celsius
d	: Dublet
g	: Gram
q	: Kuartet
mg	: Miligram
mmol	: Milimol
mL	: Mililitre
ppm	: Milyonda bir birim
π	: pi
s	: Singlet
T	: Sıcaklık
t	: Triplet
%	: Yüzde

KISALTMALAR

CDCl₃	: Döterolu klorofom
CHCl₃	: Kloroform
¹³C NMR	: ¹³ Karbon Nükleer Manyetik Rezonans
DEPT	: Polarizasyon Transferiyle Bozulmaz Geliştirme
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
EtOH	: Etanol
E.N.	: Erime Noktası
FT-IR	: Kızılötesi Spektroskopisi
GC	: Gaz Kromatografisi
HOMO	: En Yüksek Enerjili Eşleşmiş Moleküler Orbital
HMBC	: Heteronükleer Çoklu Bağ Korelasyonu
HMQC	: Heteronükleer Çoklu Kuantum Korelasyonu
¹H NMR	: ¹ Proton Nükleer Manyetik Rezonans
K.N.	: Kaynama Noktası
LUMO	: En Düşük Enerjili Eşleşmiş Moleküler Orbital
MeOH	: Metanol
MS	: Kütle Spektrometrisi
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
UV	: Ultraviyole (mor ötesi)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Kuaterner Amonyum Tuzu	3
Şekil 2.2. Piperidin, Piperazin ve Morfolin Yapı Formülleri	4
Şekil 2.3. Amonyaktan Primer Amin Sentezi	5
Şekil 2.4. Aromatik Bileşikten Aromatik Amin Sentezi	5
Şekil 2.5. Aldehit ve Ketondan Amin Sentezi	6
Şekil 2.6. Nitril, Oksim ve Amitten Amin Sentezi	6
Şekil 2.7. Amitlerden Hofmann Çevrilmesi ile Amin Sentezi	7
Şekil 2.8. Bir Nitro Bileşiğinden Primer Amin Sentezi	7
Şekil 2.9. Nitroalkandan Amin Sentezi	7
Şekil 2.10. Trimetilaminden Trimetilamonyum Klorür Sentezi	7
Şekil 2.11. Primer Aminden İzosiyaniür Sentezi	8
Şekil 2.12. Primer Aril Aminin Nitröz Asidi ile Tepkimesi	8
Şekil 2.13. Primer Aminden Sülfonamid Sentezi	8
Şekil 2.14. Primer Aminden Amit Sentezi	9
Şekil 2.15. Etantiyol ve Sikloheksantiyol'ün Yapı Formülleri	10
Şekil 2.16. Alkil Halojenürün Tiyöüre ile Tepkimesinden Etantiyol Sentezi	12
Şekil 2.17. Alkil Halojenürlerden Tiyollerin Sentezi	12
Şekil 2.18. Grignard reaktiflerinden Tiyollerin Sentezi	12
Şekil 2.19. Alkol Buharı ve Kükürtlü Hidrojen Gazı ile Reaksiyonundan Tiyollerin Sentezi	13
Şekil 2.20. Disülfürlerin İndirgenmesiyle Tiyollerin Sentezi	13
Şekil 2.21. Diazonyum Tuzlarından Aromatik Tiyol Sentezi	14
Şekil 2.22. Tiyollerden Tiyolat Sentezi	14
Şekil 2.23. Tiyolden Disülfid Sentezi	14
Şekil 2.24. Tiyolatdan Tiyoeter Sentezi	15
Şekil 2.25. Tiyollerin Asetilenle Katılma Reaksiyonu	15
Şekil 2.26. Tiyolün Asetilenle Reaksiyonu	15
Şekil 2.27. Aromatik Diazonyum Tuzundan Tiyoeter Eldesi	16
Şekil 2.28. Grignard Bileşiklerinden Tiyoeter Sentezi	16
Şekil 2.29. Disülfürlerin Yükseltgenmesi	16

Şekil 2.30. Tiyoeterin Hidrojen peroksit ile Reaksiyonu	16
Şekil 2.31. Alkanlardan Alkil Halojenür Sentezi	18
Şekil 2.32. Alkil Klorürden Alkil İyodür Sentezi	18
Şekil 2.33. Alkenden Alkil Halojenür Sentezi	19
Şekil 2.34. Alkolden Alkil Halojenür Sentezi	19
Şekil 2.35. Alkinden Alkil Halojenür Sentezi	19
Şekil 2.36. Benzenden Aromatik Halojenür Sentezi	19
Şekil 2.37. Vinil Asetilenden HCl katılmasıyla 2-klor-1,3-bütadien Sentezi	20
Şekil 2.38. Teflon Eldesi	21
Şekil 2.39. 1,3-Bütadien HCl Katılması Tepkimesi	22
Şekil 2.40. 1,3-Bütadien Bağ Uzunlukları	22
Şekil 2.41. 1,3-Bütadien <i>p</i> Orbitaleri	23
Şekil 2.42. 1,3-Bütadien ve Etenin π Moleküler Orbitalerinin Bağlı Enerjileri	23
Şekil 2.43. 1,3-Bütadien Konformasyonları	24
Şekil 2.44. Dehidhaloijenlenme ile 2H-pentaklor-1,3-bütadien Sentezi	24
Şekil 2.45. Trikloroetilenden 2H-pentaklor-1,3-bütadien Sentezi	25
Şekil 2.46. 2-nitro-pentaklor-1,3-bütadien Sentezi	25
Şekil 3.1. 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien Sentezi	32
Şekil 3.2. (Z)-(4-Klorofenil)(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)sülfan Sentezi	33
Şekil 3.3. (Z)-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(<i>p</i> -tolil)sülfan Sentezi	33
Şekil 3.4. (E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin Sentezi	34
Şekil 4.1. (E)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)- <i>N</i> ¹ -(4-etoksifenil)- <i>N</i> ³ -metil-2-nitrobüta-1,3-dien-1,3-diamin ve (1 <i>Z</i> ,2 <i>E</i>)-4-klorofenil-4,4-dikloro- <i>N</i> -(4-etoksifenil)-3-(metil amino)-2-nitrobüt-2-enimidotiyoat (5) Bileşiğinin Sentezi	43
Şekil 4.2. <i>N</i> -((1 <i>E</i> ,3 <i>Z</i>)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitro-3-(propilimino)büt-1-en-1-il)-4-etoksianilin ve (1 <i>Z</i> ,2 <i>E</i>)-4-klorofenil-4,4-dikloro- <i>N</i> -(4-etoksifenil)-2-nitro-3-(propil amino)büt-2-enimidotiyoat (6) Bileşiğinin Sentezi	44
Şekil 4.3. (E)- <i>N</i> -(1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrovinil)-4-etoksianilin ve (Z)-((Z)-2-((4-kloro fenil)tiyo)-2-((4-etoksifenil)imino)etiliden)azinik acid (7) Bileşiğinin Sentezi	46

Şekil 4.4. (<i>E</i>)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(<i>p</i> -toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8)	
Bileşğinin Sentezi	47
Şekil 4.5. (<i>E</i>)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(<i>p</i> -toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (9)	
Bileşğinin Sentezi	48
Şekil 4.6. (<i>E</i>)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(<i>p</i> -toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10)	
Bileşğinin Sentezi	49
Şekil 4.7. (<i>E</i>)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(<i>p</i> -toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (11)	
Bileşğinin Sentezi	50
EK 1-Şekil 1. 5 Bileşğinin FT-IR Spektrumu	68
EK 1-Şekil 2. 5 Bileşğinin FT-IR Spektrumu	68
EK 1-Şekil 3. 5 Bileşğinin ¹ H-NMR Spektrumu	69
EK 1-Şekil 4. 5 Bileşğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	69
EK 1-Şekil 5. 5 Bileşğinin DEPT NMR Spektrumu	70
EK 1-Şekil 6. 5 Bileşğinin MS Spektrumu	70
EK 2-Şekil 7. 6 Bileşğinin FT-IR Spektrumu	71
EK 2-Şekil 8. 6 Bileşğinin FT-IR Spektrumu	71
EK 2-Şekil 9. 6 Bileşğinin ¹ H-NMR Spektrumu	72
EK 2-Şekil 10. 6 Bileşğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	72
EK 2-Şekil 11. 6 Bileşğinin DEPT NMR Spektrumu	73
EK 2-Şekil 12. 6 Bileşğinin MS Spektrumu	73
EK 3-Şekil 13. 7 Bileşğinin ¹ H-NMR Spektrumu	74
EK 3-Şekil 14. 7 Bileşğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	75
EK 3-Şekil 15. 7 Bileşğinin DEPT NMR Spektrumu	75
EK 3-Şekil 16. 7 Bileşğinin HSQC NMR Spektrumu	75
EK 3-Şekil 17. 7 Bileşğinin HMBC NMR Spektrumu	76
EK 3-Şekil 18. 7 Bileşğinin MS Spektrumu	76
EK 4-Şekil 19. 8 Bileşğinin FT-IR Spektrumu	77
EK 4-Şekil 20. 8 Bileşğinin FT-IR Spektrumu	77
EK4-Şekil 21. 8 Bileşğinin ¹ H-NMR Spektrumu	78
EK 4-Şekil 22. 8 Bileşğinin ¹³ C-NMR Spektrumu	78
EK 4-Şekil 23. 8 Bileşğinin DEPT NMR Spektrumu	79
EK 4-Şekil 24. 8 Bileşğinin MS Spektrumu	79

EK 5-Şekil 25. 9	Bileşğinin FT-IR Spektrumu	80
EK 5-Şekil 26. 9	Bileşğinin FT-IR Spektrumu	80
EK 5-Şekil 27. 9	Bileşğinin ¹H-NMR Spektrumu	81
EK 5-Şekil 28. 9	Bileşğinin ¹³C-NMR Spektrumu	81
EK 5-Şekil 29. 9	Bileşğinin DEPT NMR Spektrumu	82
EK 5-Şekil 30. 9	Bileşğinin MS Spektrumu	82
EK 6-Şekil 31. 10	Bileşğinin FT-IR Spektrumu	83
EK 6-Şekil 32. 10	Bileşğinin FT-IR Spektrumu	83
EK 6-Şekil 33. 10	Bileşğinin ¹H-NMR Spektrumu	84
EK 6-Şekil 34. 10	Bileşğinin ¹³C-NMR Spektrumu	84
EK 6-Şekil 35. 10	Bileşğinin DEPT NMR Spektrumu	85
EK 6-Şekil 36. 10	Bileşği MS Spektrumu	85
EK 7-Şekil 37. 11	Bileşğinin ¹H-NMR Spektrumu	86
EK 7-Şekil 38. 11	Bileşğinin ¹³C-NMR Spektrumu	86
EK 7-Şekil 39. 11	Bileşğinin DEPT NMR Spektrumu	87
EK 7-Şekil 40. 11	Bileşğinin MS Spektrumu	87

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı Tiyollerin Fiziksel Özellikleri	11
Tablo 3.1. 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien (1) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	32
Tablo 3.2. (Z)-(4-Klorofenil)(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)sülfan (2) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	33
Tablo 3.3. (Z)-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(<i>p</i> -tolil)sülfan (3) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	34
Tablo 3.4. (E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il) anilin (4) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	35
Tablo 3.5. (E)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)- <i>N</i> ¹ -(4-etoksifenil)- <i>N</i> ³ -metil-2-nitrobüta-1,3-dien-1,3-diamin ve (1Z,2E)-4-klorofenil-4,4-dikloro- <i>N</i> -(4-etoksifenil)-3-(metil amino) -2-nitrobüt-2-enimidotiyoat (5) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	36
Tablo 3.6. <i>N</i> -((1E,3Z)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitro-3-(propilimino)büt-1-en -1-il)-4-etoksianilin ve (1Z,2E)-4-klorofenil-4,4-dikloro- <i>N</i> -(4-etoksifenil)-2-nitro-3-(propilamino)büt-2-enimidotiyoat (6) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	37
Tablo 3.7. (E)- <i>N</i> -(1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrovinil)-4-etoksianilin ve (Z)-((Z)-2-((4-klorofenil)tiyo)-2-((4-etoksifenil)imino)etiliden)azinik acid (7) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	38
Tablo 3.8. (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(<i>p</i> -toliltiltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	39
Tablo 3.9. (E)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(<i>p</i> -toliltiltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (9) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	40
Tablo 3.10. (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(<i>p</i> -toliltiltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	41
Tablo 3.11. (E)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(<i>p</i> -toliltiltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (11) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları	42

BÖLÜM I

1.GİRİŞ

1970 yılından itibaren hazırlanan pek çok bilimsel makalede, monografilerde ve eleştiri yazılarında nitro bileşiklerinin sentezleri ve özellikleri yer almaktadır. Nitro bileşiklerine ilginin öncelikli nedeni, çeşitli organik bileşiklerin sentezi için ara ürün olmasıdır. Günümüzde, en çok nitro alkenler ve alkadienlerin sentezi ve özellikleri araştırılmaktadır. Bu nedenle; bu reaktif maddeler, farklı bileşik sınıflarının karmaşık çok işlevli türevlerinin sentezini geliştirmek için kullanılmaktadır. Polihalo-1,3-bütadien, önemli polimerlerin hazırlanması için monomer olarak ve ayrıca kopolimerlerin ısı, ışık, kimyasal korozyon, bakteri ve mantar öldürücü faaliyetlerine karşı dayanıklılığını artırmak için kullanılmaktadır. Perkloronitrobütadien'in kanser hücrelerine karşı öncü olduğu kanıtlanmıştır. 2-Nitropolihalo-1,3-bütadien bileşiklerinin tercih edilen birincil reaksiyon merkezi nitrokolorovinil fonksiyonel grubunun C-1 nolu karbon atomudur. Aynı zamanda zor koşullarda iç karbon atomu, C-3, nükleofillerin saldırısına açıktır [1-3].

Nitro-1,3-dien'in, özellikle de halojen türevlerinin, antibakteriyel, antiaritmik, antihipoksik, antiviral, antelmintik, anti-HIV-1 ve antitümör aktivite gösteren çeşitli işlevselleştirilmiş heterosiklik bileşikleri sentezlemek için mükemmel ön haberciler olduğu kanıtlanmıştır [2,4-6].

Tiyollerin, heksaklorobütadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$), perklorobütadien ($\text{Cl}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) ve 1-H-pentaklorobütadien ($\text{Cl}_2=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{Cl}$) reaksiyonları ile ilgili daha önceden çalışmalar yapılmıştır [7]. Tiyosüstitüe bütadienler, bütatrienler ve büteninler bu reaksiyonlardan elde edilmiştir ve N,N-, N,S-, N,O- ve O,S-süstitüe 1,3-nitrobütadien bileşikleri daha önce yayımlanmıştır [7].

Bazı taç eterler ve tiyo taç eterlerin alkali metallere bazı kompleks bileşikler verdikleri bilinmektedir. Bununla beraber, 2-nitrodien ve mono(tiyo) süstitüe nitrodienler ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{C}(\text{NO}_2)=\text{CCl}(\text{SR})$) ile ditiyollerin reaksiyonundan bazı heterosiklik bileşikler elde edilmiştir. Bu reaksiyonlarda, halkada -S-S- grubu taşıyan bir dien bileşiği ve bazı açık zincir bileşikler de elde edilmiştir.

Monotiyosübstitüe dienler ile bazı aminlerin (piperazin, piperidin vb.) reaksiyonundan mono- ve disübstitüe amin bileşikleri elde edilmiştir. Piperazin bileşikleri tedavi edici kullanım için önemlidir. Bazı piperazin bileşikleri kanser ilaçları için yüksek biyolojik aktivite gösterir ve bazı piperazin bileşikleri gen transferinde de kullanılmıştır [7-9].

1.1. Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, orjinal S,N-, S,N,N-, S,N,S-sübstitüe-2-nitro-1,3-bütadien bileşiklerinin sentezlenmesi ve yapılarının aydınlatılmasıdır. Sentezlenen orjinal hedef bileşiklerin organik kimya literatürüne katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Sentezlenen bu bileşiklerin biyolojik aktivite göstereceği, tıpta ve çeşitli endüstriyel alanlarda faydalı olacağı umulmaktadır.

Sentezlenen orjinal hedef bileşiklerin saflaştırılması kolon kromatografisi yöntemiyle yapılmıştır daha sonra FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS gibi spektroskopik yöntemler ile yapıları aydınlatılmıştır.

BÖLÜM II

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Aminler ve Özellikleri

Alkoller ve eterler, suyun organik türevleridir. Aynı şekilde; aminlerde amonyağın organik türevleridir. Aminler, azota bağlı olan organik süstitüentlerin sayısına bağlı olarak, primer (RNH_2), sekonder (R_2NH) veya tersiyer (R_3N) aminler olarak sınıflandırılırlar. Örneğin,

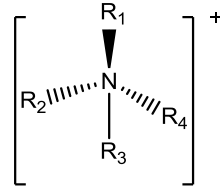
Metilamin, CH_3NH_2 , primer amin;

Dimetilamin, $(CH_3)_2NH$, sekonder amin;

Trimetilamin, $(CH_3)_3N$, tersiyer amin.

Metil amin, dimetil amin, trimetil amin bitki ve hayvan dokusunda bulunurlar [10].

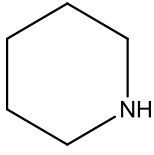
Azot atomuna dört süstitüentin bağlı olduğu bileşikler de mümkündür, bu durumda azot atomu pozitif yük taşımak zorundadır. Bu bileşikler kuarterner amonyum tuzları şeklinde adlandırılırlar.



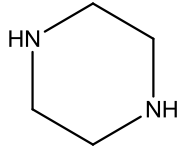
Şekil 2.1. Kuarterner Amonyum Tuzu

Aminlerde alkil grubu ya da aril grubu bulunabilir. Alkil amin ve aril aminlerin kimyası çok benzer olmasına rağmen ayrı sınıflarda değerlendirilecek kadar farklılıkları bulunabilir.

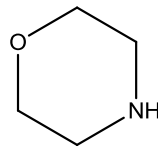
Heterosiklik aminler ise; azot atomunun, halkanın parçası olarak bulunduğu bileşiklerdir. Heterosiklik aminlere örnek olarak; piperidin, piperazin, morfolin verilebilir. Piperazin altı halkalı sekonder bir amindir. Suda ve gliserolde çözünür, eterde çözünmez. Morfolin hem amin hem de eter özelliğine sahiptir [11,12].



piperidin



piperazin



morfolin

Şekil 2.2. Piperidin, Piperazin ve Morfolin Yapı Formülleri

2.1.1. Aminlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

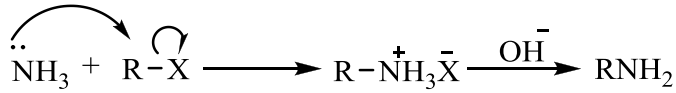
- Aminler orta polarite gösteren bileşiklerdir. Kaynama noktaları birbirine yakın mol kütleli alkanlardan yüksek, alkollerden ise düşüktür.
- Primer ve sekonder aminlerin molekülleri birbirleriyle ve suyla güçlü hidrojen bağları oluşturabilirler iken, tersiyer aminler sadece su ya da diğer hidroksilli çözücülerin molekülleri ile hidrojen bağları oluşturabilirler. Bu yüzden, tersiyer aminler benzer mol kütleli primer ve sekonder aminlerden daha düşük sıcaklıklarda kaynarlar.
- Düşük mol kütleli aminler gazdır ve suda çok çözünürler [9,13].
- Metilamin, dimetilamin, trimetilamin ve etilamin standart şartlarda gaz halindedir. Dietilamin ve trietilamin sıvıdır. Pek çok diğer alkil aminler sıvıdır; yüksek mol kütleli aminler ise katı halde bulunurlar. Gaz halindeki aminlerin kendilerine özgün bir amonyak kokusu vardır.
- Organik çözücülerde, alifatik aminler önemli derecede çözünürler.
- Primer aminler, ketonlarla reaksiyon verirler [14].
- Aromatik aminler genellikle çok zehirlidirler. Bunlar deriden kolayca absorbe edilirler ve çoğu kez ölümlere neden olurlar.
- Aromatik aminler çok kolay oksitlenirler ve çoğu saf aromatik aminler renksizdirler [13,15].

2.1.2. Aminlerin genel sentez yöntemleri

2.1.2.1. Amonyanın alkillenmesi ile amin sentezi

Amonyanın nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile alkillenmesinden primer amin tuzları elde edilir.

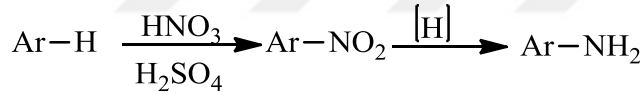
Amin tuzlarının bir baz ile reaksiyona girmesiyle primer aminler oluşur [9, 16].



Şekil 2.3. Amonyaktan Primer Amin Sentezi

2.1.2.2. Aromatik bileşikten aromatik amin sentezi

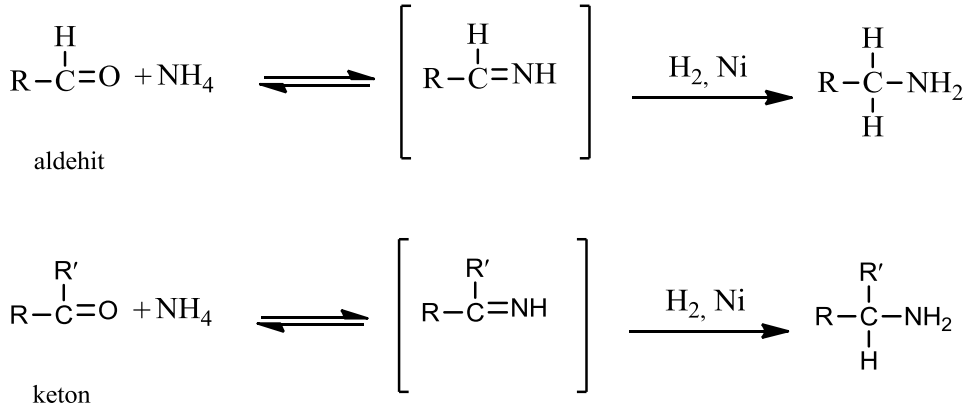
Aromatik bileşiklerin nitrolanması ve sonra nitro grubunun amino grubuna indirgenmesi ile aromatik aminler elde edilir. Aromatik aminlerin eldesinde en çok uygulanan yöntemdir [9,17].



Şekil 2.4. Aromatik Bileşikten Aromatik Amin Sentezi

2.1.2.3. Aldehit ve Ketondan Amin Sentezi

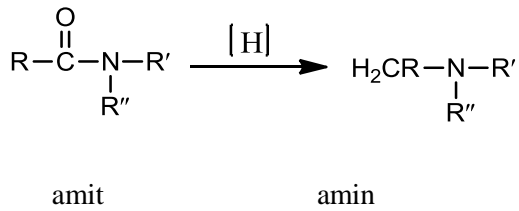
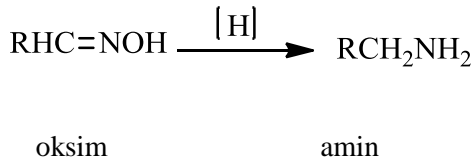
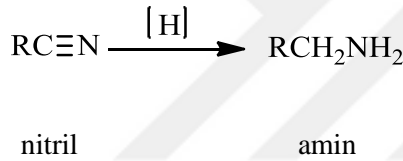
Birçok aldehit ve keton amonyak ya da bir amin varlığında indirgenmesi ile aminlere dönüştürülürler [9,15].



Şekil 2.5. Aldehit ve Ketondan Amin Sentezi

2.1.2.4. Nitril, oksim ve amitten amin sentezi

Nitril ve oksimlerin indirgenmesi primer aminleri verirken, amitlerin indirgenmesi; amite bağlı olarak primer, sekonder veya tersiyer aminleri verebilir [9].



Şekil 2.6. Nitril, Oksim ve Amitten Amin Sentezi

R'=R''=H ise ürün primer amin, yalnızca R'=H ise ürün sekonder amindir. Bütün bu indirgemeler hidrojen ve katalizör varlığında ya da LiAlH₄ ile yapılabilir. Oksimler, alkol içerisinde sodyum ile de indirgenebilirler [9,18].

2.1.2.5. Amitlerden hofmann çevrilmesi ile amin sentezi

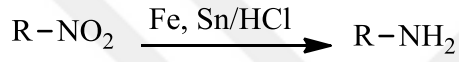
Süstitüe olmayan amitler, NaOH çözeltisi içerisinde Cl ya da Br tepkimeye girerek amitleri verirler. Bu tepkime Hofmann çevrilmesi olarak bilinir [9].



Şekil 2.7. Amitlerden Hofmann Çevrilmesi ile Amin Sentezi

2.1.2.6. Bir nitro bileşiğinden primer amin sentezi

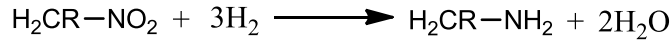
Nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile de primer aminler oluşur [18].



Şekil 2.8. Bir Nitro Bileşiğinden Primer Amin Sentezi

2.1.2.7. Nitroalkandan amin sentezi

Nitroalkanların katalitik ya da kimyasal yöntemlerle indirgenmesinden primer aminler elde edilir [10].

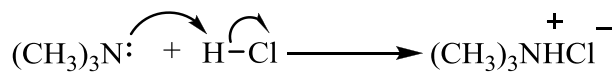


Şekil 2.9. Nitroalkandan Amin Sentezi

2.1.3. Aminlerin reaksiyonları

2.1.3.1. Trimetilaminden trimetilamonyum klorür sentezi

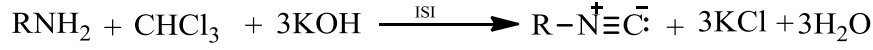
Aminlerin asitlerle ya da karboksilli asitlerle tepkimesinden amin tuzları oluşur. Amin baz olarak davranır. Reaksiyon bir asit-baz tepkimesidir [9,19].



Şekil 2.10. Trimetilaminden Trimetilamonyum Klorür Sentezi

2.1.3.2. Primer aminden izosiyanür sentezi

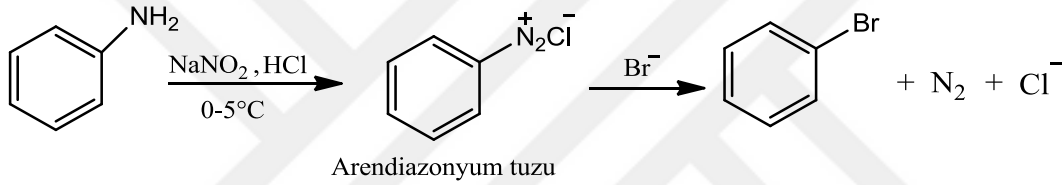
Primer aminlerin, KOH ile etanoldeki çözeltisi kloroformla etkinleşmesinden izosiyanürler elde edilir [20].



Şekil 2.11. Primer Aminden İzosiyanür Sentezi

2.1.3.3. Primer aril aminin nitröz asidi ile tepkimesi

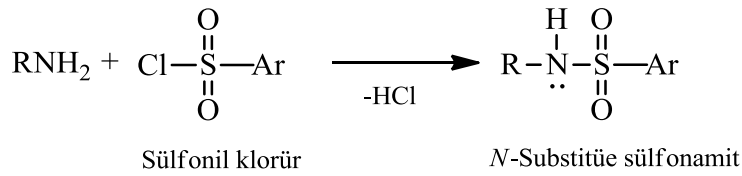
Primer arilaminlerin nitröz asidi ile reaksiyonundan arendiazonyum tuzları oluşur. Oluşan diazonyum grubu çeşitli nükleofillerle yer değiştirebilir [9,21].



Şekil 2.12. Primer Aril Aminin Nitröz Asidi ile Tepkimesi

2.1.3.4. Primer aminden sülfonamid sentezi

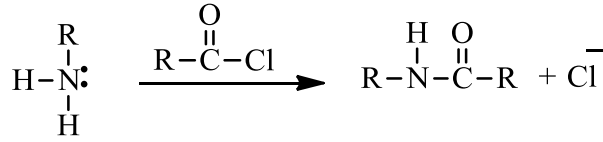
Primer ve sekonder aminler, sülfonil klorürlerle tepkimeye girerek sülfonamidleri oluştururlar [9].



Şekil 2.13. Primer Aminden Sülfonamid Sentezi

2.1.3.5. Primer aminden amit sentezi

Primer ve sekonder aminlerin, asit anhidrit veya asitklorürleriyle tepkimesinden amitler elde edilir [9,22].



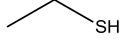
Şekil 2.14. Primer Aminden Amit Sentezi

2.1.4. Aminlerin kullanım alanları

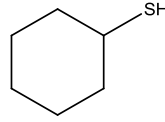
- Aminlerin, tıptan boya endüstrisine kadar pek çok kullanım alanı bulunmaktadır. Primer aromatik aminler, nitrik (III) asit ile tepkimeye girerek diazonyum tuzlarını verirler, bunun sonucunda azo bileşikleri oluşur. Azo bileşikleri renklidir ve boya sektöründe çok fazla kullanılmaktadırlar. Bu maddelere örnek olarak, metil turuncu ve gün batımı sarısı verilebilir.
- Alkilaminlerin pek çoğu deterjanların bileşiminde bulunmaktadır [14,23].
- Tıbbi ve biyolojik önemi olan bileşiklerin çoğu amindir. Örneğin; pek çok feniletılamin bileşiğinin güçlü fizyolojik ve psikolojik etkileri vardır. Adrenalin ve noradrenalin, hayvanı savaşmaya veya kaçmaya hazırlar. Dopamin ve serotonin beyindeki önemli sinir iletilicilerdir. Amfetaminin (güçlü bir uyarıcı) ve meskalinin (bir halusinojen) yapıları serotonin, adrenalin ve noradrenalinin yapılarına benzerler. Tüm bu bileşikler 2-feniletılamin türevidir [9,24].
- Aminlerin bir çoğu vitamindir. Örneğin; piridoksin B6 vitamini ve tiamin klorür B1 vitamindir.
- Nikotirik asit ve nikotinamid, nikotin tütünde bulunan zehirli bir alkaloidtir ve sigara alışkanlığını yapan bileşiktir [9].
- Klordiazepoksik yedili bir halka içeren bileşiktir ve en fazla kullanılan yapıştırıcılardan biridir.
- Doğal gaz hatlarından ve rafineri artıklarından karbon dioksit ve hidrojen sülfür gazlarını arıtmak için, suda çözülmüş bazı aminler kullanılırlar. Bacalardan çıkan CO₂ gazının tutulması için de kullanılabilirler ve sera etkisini engelleme özellikleride bulunur [14].
- Tersiyer alkil aminler, sanayide korozyon önleyici, pas önleyici, yangın söndürücüler, yakıtlar için antioksidan olarak da kullanılmaktadır.
- Uzun zincirli tersiyer aminlerin bazı organik asitlerle oluşturduğu tuzlar, bakteri önleyici olarak kullanılmaktadırlar [25].

2.2. Tiyoller ve Özellikleri

Tiyoller alkollerin sülfür benzerleridir. Oksijen ve kükürt benzer organik bileşikler oluştururlar. Tiyoller, alkoller gibi aynı sistemde adlandırılırlar. Alkollerdeki -ol son ekinin yerine -tiyol son eki kullanılır [11,26,27].



etantiyol



sikloheksantiyol

Şekil 2.15. Etantiyol ve Sikloheksantiyol'ün Yapı Formülleri

Tiyoller (merkaptanlar), kükürt türevleridirler. British Anti Lewisite (BAL) [HO-CH₂-CH₂(SH)CH₂-SH], ağır metal zehirlenmelerinde panzehir olarak kullanılmaktadır. Tiyollerin genel formülü R-SH'dir.

Bazı biyolojik olaylarda Tiyol ↔ Disülfür dönüşümü önemlidir. Tiyoller, doğal materyallerde bulunurlar. Sistein aminoasidi tiyol grubu içerir. Sistein aminoasidi oksitlenerek disülfür şekli olan sistine dönüşür. Sistindeki disülfür köprüleri, bazı proteinlerin yapısı için gereklidir. Bellek olayının da nöronlarda moleküller arasında disülfür oluşumuyla ilgili olduğu düşünülmektedir [28,29].

Doğalgaz kaçağının fark edilmesi için eser miktarda *t*-butiltiyol doğal gaza eklenir. Kükürt bileşikleri ve düşük mol kütleli tiyoller, güzel olmayan kokuları ile bilinirler.

Kükürt bileşiği olan 3-metil-1-bütantiyol kokarcada bulunan pis kokulu bir sıvıdır. 1-propantiyol taze kesilen soğandan yayılır [24,30].

2.2.1. Tiyollerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

- Benzer kükürt ve oksijen bileşiklerinin kimyasal özellikleri farklılıklar gösterir. Bu farklılıklar geniş ölçüde kükürt bileşiklerinin aşağıdaki özelliklerinden kaynaklanmaktadır.
 - ✓ Kükürt atomu oksijen atomundan daha büyüktür ve daha fazla polarize olabilir. Bu yüzden kükürt bileşikleri daha güçlü nükleofillerdir ve yapılarında -SH içeren bileşikler oksijen içeren benzerlerinden daha asidiktirler.

- ✓ Tiyollerdeki S-H bağının bağ ayrışma enerjisi (330 kJ mol^{-1}) alkollerdeki O-H bağının bağ ayrışma enerjisinden (420 kJ mol^{-1}) daha düşüktür. S-H bağları zayıf olduğu için tiyoller, yükseltgenme reaktifleriyle tepkimeye girerler ve ürün bir disülfürdür. Alkoller ise benzer tepkimeleri vermezler.
 - ✓ Kükürt atomları daha kolay bir şekilde polarize olduğundan komşu atomdaki negatif yükü kararlı kılarlar.
- Tiyoller çok zayıf hidrojen bağları oluştururlar; tiyollerin hidrojen bağları alkollerinki gibi kuvvetli değildir. Bu nedenle düşük mol kütleli tiyoller, benzer mol kütleli alkollere göre daha düşük kaynama noktasına sahiptirler [9,12,31].

Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri Tablo 2.1 özetlenmiştir [31].

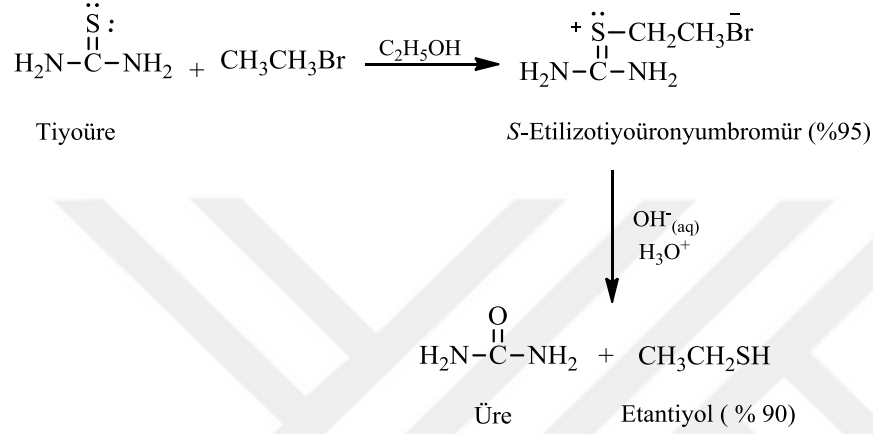
Tablo 2.1. Bazı Tiyollerin Fiziksel Özellikleri

IUPAC adı	Formülü	E.N.(°C)	K.N.(°C)
Metantiyol	CH_3SH	-123	6.0
Etantiyol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	-147	34.7
1-Propantiyol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-113	67.5
2-Propantiyol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$	-131	52.9
1-Bütantiyol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$	-116	98.0
2-Bütantiyol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{SH})\text{C}$	-165	84.5
1,2-Etanditiyol	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	-41	146.0
Benzentiylol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	-15	169.5

2.2.2. Tiyollerin genel sentez yöntemleri

2.2.2.1. Alkil halojenürün tiyoüre ile tepkimesinden etantiyol sentezi

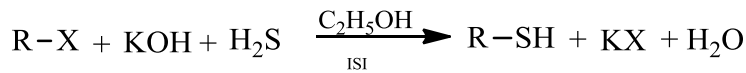
Alkil halojenürler, tiyoüreyle tepkimeye girerek S-alkilizotiyoüronyum tuzlarını (kararlı) oluştururlar. Oluşan bu bileşikler tiyollerin elde edilmesinde kullanılabilirler [9,30,32,33].



Şekil 2.16. Alkil Halojenürün Tiyöüre ile Tepkimesinden Etantiyol Sentezi

2.2.2.2. Alkil halojenürlerden tiyollerin sentezi

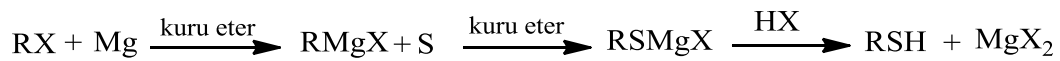
Tiyoller; alkil halojenürlerin sodyum ya da potasyum hidrojen sülfür ile reaksiyonundan elde edilirler [34].



Şekil 2.17. Alkil Halojenürlerden Tiyollerin Sentezi

2.2.2.3. Grignard reaktiflerinden tiyollerin sentezi

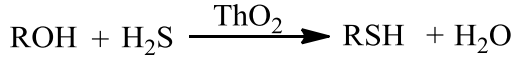
Grignard reaktiflerinin kükürt ile reaksiyonundan tiyoller elde edilir [30,32].



Şekil 2.18. Grignard reaktiflerinden Tiyollerin Sentezi

2.2.2.4. Alkol buharı ve kükürtlü hidrojen gazı ile reaksiyonundan tiyollerin sentezi

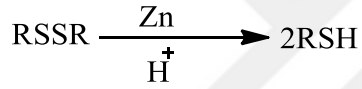
Tiyoller, alkol buharı ve kükürtlü hidrojen gazı karışımının 400°C’de, ThO₂ katalizörü üzerinden geçirilmesi ile elde edilir [35].



Şekil 2.19. Alkol Buharı ve Kükürtlü Hidrojen Gazı ile Reaksiyonundan Tiyollerin Sentezi

2.2.2.5. Disülfürlerin indirgenmesiyle tiyollerin sentezi

Disülfürlerin indirgenmesiyle tiyoller elde edilir. İndirgen olarak; LiAlH₄, NaHSO₃, Ph₃P kullanılır.

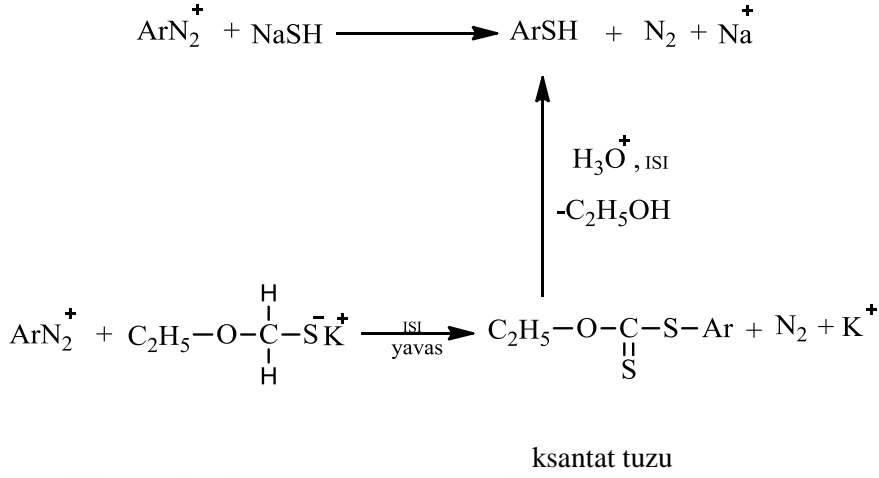


Şekil 2.20. Disülfürlerin İndirgenmesiyle Tiyollerin Sentezi

2.2.2.6. Diazonyum tuzlarından aromatik tiyol sentezi

Aromatik tiyoller, diazonyum tuzlarından elde edilebilirler. Hidrojen sülfür iyonu güçlü bir nükleofildir. Bu nedenle yerine nükleofilik gücü daha az olan ksantat tuzları kullanılabilir [35].

SH⁻ bağlanması;

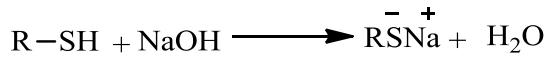


Şekil 2.21. Diazonyum Tuzlarından Aromatik Tiyol Sentezi

2.2.3. Tiyollerin reaksiyonları

2.2.3.1. Tiyollerden tiyolat sentezi

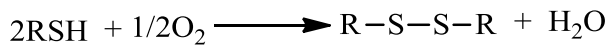
Tiyollerin sodyum hidroksit ile reaksiyonundan tiyolatlar elde edilir [30,36].



Şekil 2.22. Tiyollerden Tiyolat Sentezi

2.2.3.2. Tiyolden disülfid sentezi

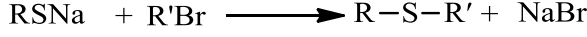
Tiyoller oksijenle reaksiyona girerek disülfitleri oluştururlar [26,37,38].



Şekil 2.23. Tiyolden Disülfid Sentezi

2.2.3.3. Tiyolatdan tiyoeter sentezi

Tiyolatlar alkil halojenürlerle tiyoeterleri oluştururlar [24,39,40].



Şekil 2.24. Tiyolatdan Tiyoeeter Sentezi

2.2.3.4. Tiyollerin asetilenle katılma reaksiyonu

Tiyollerin asetilenlerle reaksiyonundan anti-markovnikov monosübstitüe ve 1,2-di katılma ürünü elde edilir [41].



Şekil 2.25. Tiyollerin Asetilenle Katılma Reaksiyonu

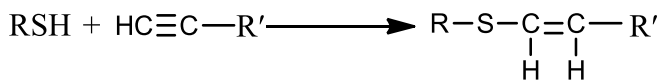
2.3. Tiyoeeterler

Tiyoeeterler, eterlerin oksijen yerine kükürt geçmiş halidir. Genel formülü R-S-R' şeklindedir. Tiyoeeterler suda ve bazda çözünmez, organik çözücülerde çözünürler. Zayıf bazdırlar. Kötü kokulu değillerdir. Tiyoeeterler kuvvetli nükleofillerdir. Alkil halojenürlerle sülfonyum tuzlarını oluştururlar. Eterler bu reaksiyonu vermezler. Dimetil sülfürler bazı yağlarda bulunur ve bitkilerden üretilirler [21,30,42].

2.3.1. Tiyoeeterlerin sentez yöntemleri

2.3.1.1. Tiyolün asetilenle reaksiyonu

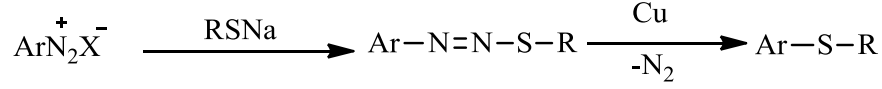
Daha önceden de belirttiğimiz gibi, tiyollerin asetilenlerle reaksiyonundan anti-markovnikov monosübstitüe ürünü ve 1,2-di katılma ürünü tiyoeeter elde edilir [43].



Şekil 2.26. Tiyolün Asetilenle Reaksiyonu

2.3.1.2. Aromatik diazonyum tuzundan tiyoeter eldesi

Tiyoeterler, aromatik diazonyum tuzlarının, tiyolatlarla reaksiyonundan da elde edilebilirler [25].



Şekil 2.27. Aromatik Diazonyum Tuzundan Tiyoeter Eldesi

2.3.1.3. Grignard bileşiklerinden tiyoeter sentezi

Tiyoeterler, grignard bileşiklerinin kükürt ile reaksiyonundan elde edilebilir.



Şekil 2.28. Grignard Bileşiklerinden Tiyoeter Sentezi

2.3.1.4. Disülfürin yükseltgenmesi

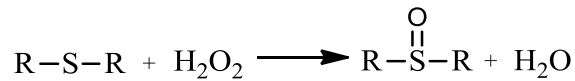
Disülfürlerin yükseltgenmesinden alkan sülfonik asit oluşur [44].



Şekil 2.29. Disülfürlerin Yükseltgenmesi

2.3.1.5. Tiyoeterin hidrojen peroksit ile reaksiyonu

Tiyoeterler, hidrojen peroksit gibi zayıf yükseltgenlerle sülfoksitlere yükseltgenebilirler [45].



Şekil 2.30. Tiyoeterin Hidrojen peroksit ile Reaksiyonu

2.4. Alkil Halojenürler ve Özellikleri

Alkandan bir hidrojen atomunun bir halojen atomuyla (flor, klor, brom ya da iyot) yer değiştirdiği bileşiklere alkil halojenürler denir. Alkil halojenürlere haloalkanlar da denir. Doğada nadir olarak bulunurlar. Genellikle R-X veya $C_nH_{2n+1}X$ ile gösterilirler. Alkil halojenürlerin halojen atomu sp^3 hibritleşmesi yapmış bir karbon atomuna bağlıdır. Bu yüzden genellikle düzgün dörtyüzlüdürler. Halojen atomlarının karbondan daha elektronegatif olmaları nedeniyle, alkil halojenürlerin karbon-halojen bağı kutuplaşmıştır.

Periyodik çizelgede yukarıdan aşağıya doğru inildikçe halojen atomunun büyüklüğü artar. Laboratuvarında ve endüstride alkil halojenürler, nispeten apolar olan bileşikler için çözücü olarak ve pek çok bileşiğin sentezi için de çıkış maddeleri olarak kullanılmaktadırlar [9,46].

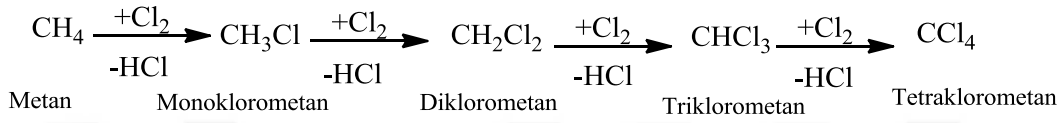
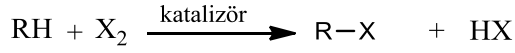
2.4.1. Alkil halojenürlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

- Alkil ve aril halojenürlerin çoğunun sudaki çözünürlüğü düşüktür. Birbiri ile ve kısmen apolar olan diğer çözücülerle karışabilirler. Diklorometan, triklorometan ve tetraklorometan genellikle apolar ve orta derecede polar bileşikler için çözücü olarak kullanılırlar. Kloroform ve karbon tetraklorür dahil pek çok kloroalkan zehirlidir ve kanser yapıcıdır. Metiliyodür oda sıcaklığında ve 1 atm basınçta sıvı olan tek monohalometandır.
- Metil klorür, bromür, florür ve etil klorür gaz ve daha fazla karbon sayılı alkil klorür, bromür ve iyodürlerin hepsi sıvıdır. Benzer mol kütleli alkanlarınkine yakın kaynama noktaları vardır.
- Kaynama noktaları ve yoğunlukları hidrokarbonlarınkinden yüksektir.
- Bir alkil halojenürün halojen atomu başka bir grupla yer değiştirebilir ve bir halojen atomu çoklu bağ elde etme kolaylığını sağlar [9].

2.4.2. Alkil halojenürlü bileşiklerin eldesi

2.4.2.1. Alkanlardan alkil halojenür sentezi

Alkanlar sıcaklık, ışık ve katalizör etkisiyle halojenlerle reaksiyona girerler. Bu reaksiyon bir yerdeğiştirme reaksiyonudur [9].

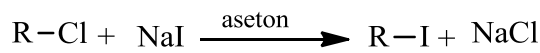


Şekil 2.31. Alkanlardan Alkil Halojenür Sentezi

2.4.2.2. Alkil klorürden alkil iyodür sentezi

Alkanların halojenlenme tepkimesi, bir radikalik süstitüsyon reaksiyonudur. Oda sıcaklığında ve karanlıkta tepkime vermez. UV ile ışınlanırsa ya da sıcaklık 100°C üstüne çıkarılırsa tepkime karanlıkta bile gerçekleşir.

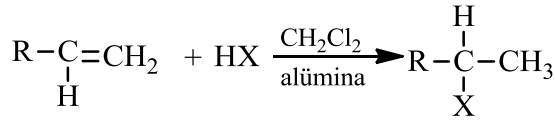
Klorür ya da bromürlerin asetonda sodyum iyodürle reaksiyonundan alkil iyodürler elde edilir.



Şekil 2.32. Alkil Klorürden Alkil İyodür Sentezi

2.4.2.3. Alkenden alkil halojenür sentezi

Alkenlere hidrojen halojenür katılması ile alkil halojenürler elde edilir. Alkenlerdeki ikili bağa katılırlar. Hidrojen halojenürlerin etkinlik sırası $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ şeklindedir. En kolay iyotlu hidrojen katılır [9].



Şekil 2.33. Alkenden Alkil Halojenür Sentezi

2.4.2.4. Alkolden alkil halojenür sentezi

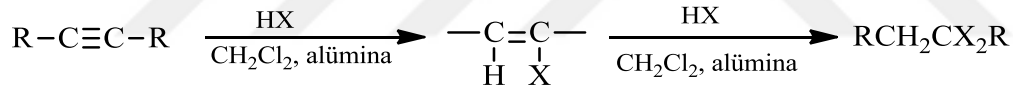
Alkoller değişik reaktiflerle tepkimeye girerek alkil halojenürler elde edilir. En çok kullanılan reaktifler; HCl, HBr, HI, PBr₃, PI₃, SOCl₂. Tepkimelerin hepsinde C-O bağı kırılır.



Şekil 2.34. Alkolden Alkil Halojenür Sentezi

2.4.2.5. Alkinden alkil halojenür sentezi

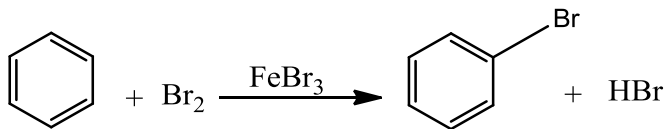
Alkinlere, HX veya X₂ katılmasıyla da halojenli bileşikler elde edilir.



Şekil 2.35. Alkinden Alkil Halojenür Sentezi

2.4.2.6. Benzenden aromatik halojenür sentezi

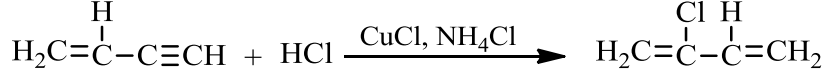
Benzen, Lewis asidi bulunmadıkça brom veya klorla tepkimeye girmez. Ancak Lewis asitleri olduğunda benzen, brom veya klorla tepkimeye girer ve aromatik halojenürler elde edilir. Aromatik halkanın bromlanması ve klorlanması için kullanılan en etkin Lewis asitleri susuz FeCl₃, FeBr₃ ve AlCl₃'tür.



Şekil 2.36. Benzenden Aromatik Halojenür Sentezi

2.4.2.7. Vinil asetilenden HCl katılmasıyla 2-klor-1,3-bütadien sentezi

Vinil asetilene bakır tuzlarının varlığında hidrojen klorürün katılmasıyla 2-klor-1,3-bütadien elde edilir [9].

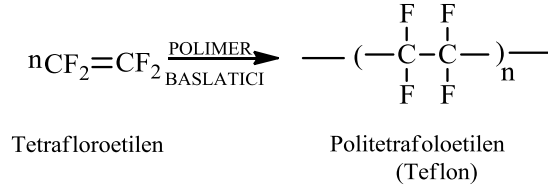


Şekil 2.37. Vinil Asetilenden HCl katılmasıyla 2-klor-1,3-bütadien Sentezi

2.4.3. Alkil halojenürlerin kullanım alanları

- Floro-kloro bileşiklerine freon denir. En önemlisi diklor-diflor metandır. (freon-12). Soğutma sistemlerinde ve buzdolaplarında kullanılır. Zehirsiz ve kokusuzdur. Bu nedenle, sprey olarak bazı ilaç ve kozmetik ürünlerinde kullanılırlar.
- Kloroflorokarbonlar dondurucu, soğutucu ve klimalarda yaygın olarak kullanılırlar. Kloroflorokarbonların ozon tabakasına zarar verdiği bilinmektedir.
- Heptakloro bileşikleri; evlerde, binalarda ve tarlalarda bulunan insektisitleri öldürmek amacıyla kullanılmaktadır.
- Hekzaklorobenzen ise buğday, soğan ve diğer tahılların mantarlara karşı korunması amacıyla kullanılmaktadır [47].
- Metil klorür, lokal anestezide ve buzdolaplarında soğutucu olarak kullanılır.
- Diklorometan yapay olarak elde edilir. İyi bir çözücüdür; boya çözücü, ilaç üretiminde çözücü ve itici gaz olarak kullanılmaktadır.
- Kloroform; ağır, yanmaz ve uçucu bir sıvıdır. Tıpta anestezi, sanayide ise çözücü olarak kullanılmaktadır.
- Karbon tetraklorür, yanmama özelliğinden dolayı, yangın söndürücü ve kuru temizlemede yağ çözücü olarak kullanılmaktadır.
- İyodoform, yaralara antiseptik olarak kullanılmaktadır [48].
- Etilklorür, lokal anestezi olarak kullanılan ve oda sıcaklığında gaz olan bir maddedir.
- Etilendeki hidrojen atomlarının hepsinin flor atomlarıyla yer değiştirmesi ile tetrafloroetilen oluşur. Tetrafloroetilen, polimerleşerek politetrafloroetilen

oluşur, diğer ismi teflondur. Teflon, yapışmama özelliğinden dolayı tava ve tencere yapımında kullanılmaktadır. 260°C üzerindeki sıcaklıklarda bozulmaya başlar ve 350°C ve üzerinde yapısı bozulur.



Şekil 2.38. Teflon Eldesi

2.5. Dienler

- Dienler, iki C=C çifte bağı içeren bileşiklerdir. Alkenler ile benzer özellikler gösterirler.
- Dienlerin önemli olmasının nedenlerinden biri Diels-Alder reaksiyonudur. Tepkime, dienofil olarak adlandırılan bir ikili bağ içeren bileşik ve bir konjuge dien arasındadır.
- Dienler çift bağı düzenine göre kümülen, izole ve konjuge dienler olarak sınıflandırılırlar.
 - Kümüle dienler, çifte bağların komşu olduğu dienlerdir.
 - İzole dienler, çifte bağların arasında birden fazla doymuş hidrokarbonlar bulunur. Örneğin; 1,4-pentadien.
 - Konjuge dienler de, tek ve çift bağlar ardı ardına gelir. Konjuge dienlerin bir örneği 1,3-bütadiendir. Konjuge dienler, kararlıdır. Aynı zamanda elektrofilik reaktiflerle özel tepkime verirler [9].

2.5.1 Bütadienler

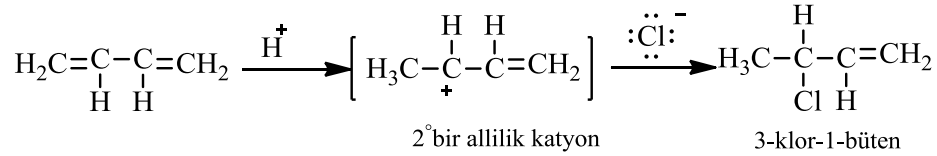
1,3-bütadien ile HCl tepkimeye girdiğinde iki ürün oluşur: 3-kloro-1-büten ve 1-kloro-2-büten. 1,2-katılması olan ilk ürün (3-kloro-1-büten) beklenen bir üründür. Fakat 1,4-katılması olan ikinci ürün (1-kloro-2-büten) beklenenin dışındadır. Bu davranış allilik katyonun delokalize yapısına ve kararlılığına bağlıdır.

1,2-Katılması; izole bir ikili bağa katılma mekanizmasıyla aynıdır. Daha kararlı olan allilik karbokasyon üzerinden yürür. Rezonsans kararlıdır.

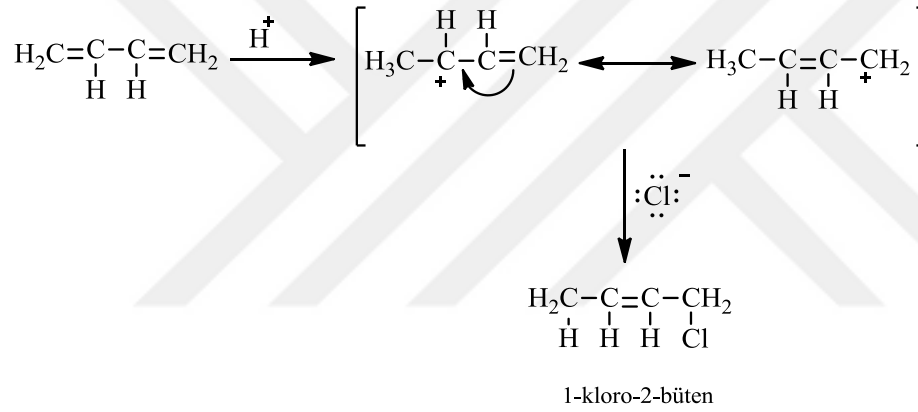
1,4-Katılmasında; allilik katyonun rezonans kararlılığından dolayı, dien sisteminin 4.karbonu ve 2.karbonu kısmi pozitif yük vardır. Bu nedenle, 4.karbon atomuna saldırı sonucunda 1,4-katılma ürünü verir.

1,3-bütadien'e HCl katılması aşağıda verilmiştir [9,19].

1,2-Katılması:



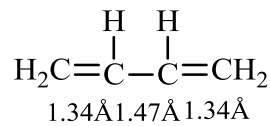
1,4-Katılması:



Şekil 2.39. 1,3-Bütadien HCl Katılması Tepkimesi

2.5.1.1. 1,3-Bütadien'in yapısı

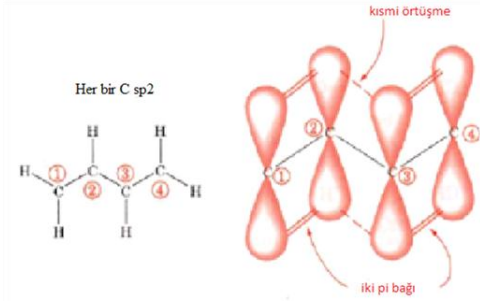
1,3 bütadienin 2 ve 3 nolu C'lar arasındaki bağ uzunluğu (1.47 Å) etanın birli bağından (1.57 Å) daha kısadır ve karbon atomlarının hepsi sp² hibritleşmesi yapmıştır.



Şekil 2.40. 1,3-Bütadien Bağ Uzunlukları

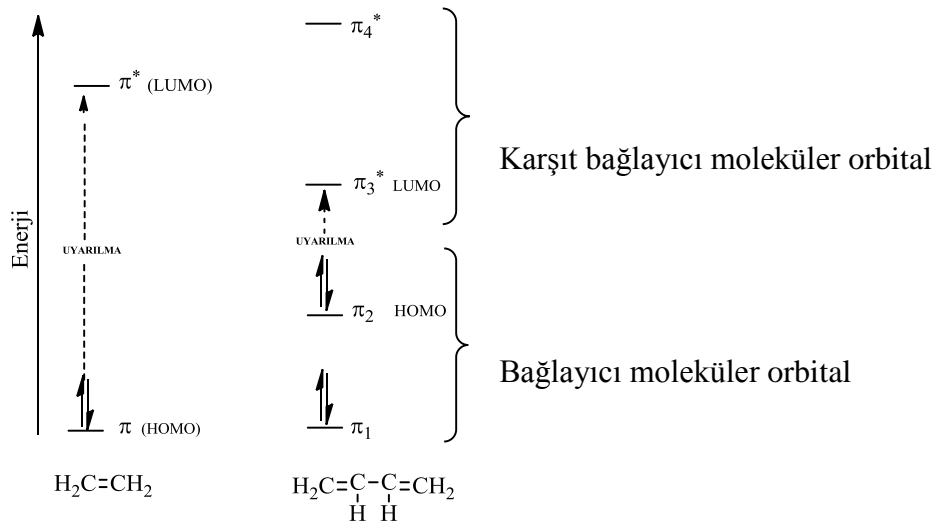
1,3-Bütadienin 2 ve 3 nolu C atomlarının p orbitalleri örtüşme için birbirine çok yakındır.

Bu örtüşme diendeki elektron yoğunluğunun delokalize olması ve sistemin kararlı olmasını sağlar [9,19].



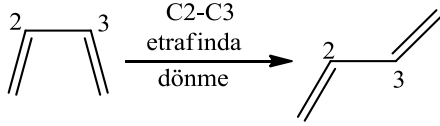
Şekil 2.41. 1,3-Bütadien p Orbitalleri

1,3-Bütadienin dört π elektronu vardır. HOMO bir bağlayıcı moleküler π orbital ve LUMO ise bir karşıt bağlayıcı π^* orbitaldir. Maksimum soğurmanın dalga boyu bu iki seviye arasındaki enerji farkı tarafından belirlenir. Etenin $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron geçişi, 1,3-bütadienin $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ a karşılık gelen uyarılmasından daha büyük enerjili ışık soğurmasını gerektirir. Bunun nedeni, 1,3-bütadiendeki π bağlarının konjugasyonundan kaynaklanır. 1,3-bütadien ve etenin π moleküler orbitallerinin bağıl enerjileri şekil 2.44. de verilmiştir [9].



Şekil 2.42. 1,3-Bütadien ve Etenin π Moleküler Orbitallerinin Bağıl Enerjileri

1,3-Bütadienin, s-cis ve s-trans olmak üzere iki konformasyonu vardır. s-trans konformasyonu oda sıcaklığında daha fazla bulunur. İki konformasyonun birbirine çevrilme enerjisi yaklaşık 4 kcal/mol dur [9].

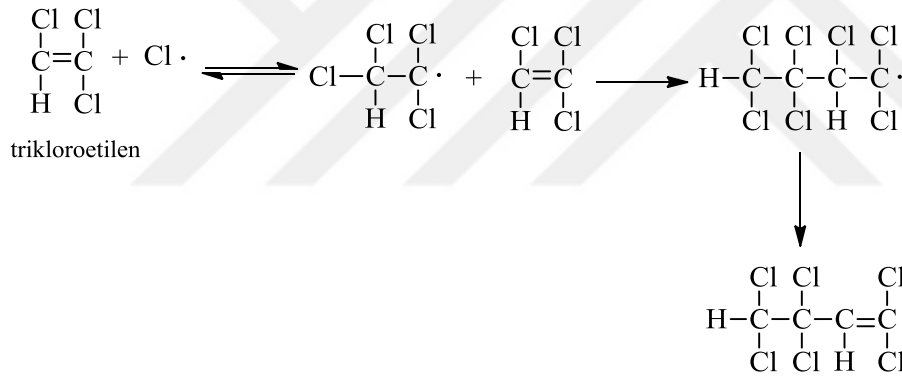


s-cis konformasyonu s-trans konformasyonu

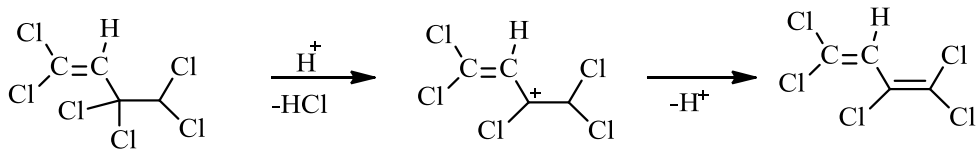
Şekil 2.43. 1,3-Bütadien Konformasyonları

2.5.1.2. 2H-pentaklor-1,3-bütadien

1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-büten, trikloroetilen serbest radikal dimerleşmesi sonucunda oluşur. Dehidhalojenlenme ile de 2H-pentaklor-1,3-bütadien oluşur [49,50].



1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-büten

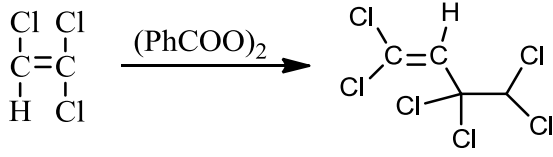


1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-büten

2H-pentaklor-1,3-bütadien

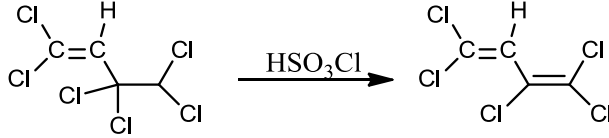
Şekil 2.44. Dehidhalojenlenme ile 2H-pentaklor-1,3-bütadien Sentezi

Trikloroetilenin, benzoil peroksit varlığında radikal dimerleşmesi sonucu 1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-büten elde edilir. Daha sonra HSO₃Cl varlığında dehidroklorlanması sonucu 2H-pentaklor-1,3-butadien bileşiği elde edilir [1,4,51].



trikloroetilen

1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-büten



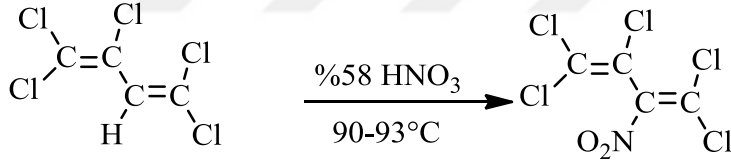
1,1,3,3,4,4-heksaklor-1-büten

2H-pentaklor-1,3-butadien

Şekil 2.45. Trikloroetilenden 2H-pentaklor-1,3-bütadien Sentezi

2.5.1.3. 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien

2H-pentaklor-1,3-bütadien bileşiğinin 80-85°C %57-68'lik HNO₃ ile reaksiyonundan 2-nitro-pentaklor-1,3-bütadien bileşiği elde edilir. 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien bileşiği sarı renklidir ve keskin bir kokusu vardır [1,2,4,17,18,52].



2H-pentaklor-1,3-bütadien

2-nitro-pentaklor-1,3-bütadien

Şekil 2.46. 2-nitro-pentaklor-1,3-bütadien Sentezi

Polihalojen-1,3-bütadien nitro bileşikleri, son yıllarda sentetik uygulamada ve moleküllerin biyolojik özelliklerini araştırma konusunda yararlı ve öncü olmuştur. Pestisitler için, bir takım yüksek klorlu organik bileşiklere ek olarak nitro süstitüentler de bulunmaktadır. İnsektisit ve fungusitlere karşı biyolojik aktivite gösterirler. Nitro-1,3-bütadienin halojen türevleri, farklı sınıfların yeni kompleks çok işlevli türevlerini sentezlemek için ve antibakteriyel, anti-aritmik, antihipoksik, antiviral, antihelmintik, anti-HIV-1 ve antitümör aktivite gösteren çeşitli işlevselleştirilmiş heterosiklik bileşiklerini sentezlemek için mükemmel ön haberciler olduğu kanıtlanmıştır [2,4-6,17,53]. Yüksek reaktivite gösteren nitro bileşikleri farklı sınıfların karmaşık işlevli

türevlerinin sentezinde kullanılmaktadır. Nitrobütadienin halojen türevi bileşiklerinin kristal yapıları üzerinde çok çalışılmıştır [54].

Çoğu zaman, 2-nitroperkloro-1,3-bütadien için tercih edilen yapı taşı, aktifleştirici ve yönlendirici nitro grubu bulunan 2-H-pentakloro-1,3-bütadien bileşiğidir. Nitropolihalo-1,3-bütadien bileşiklerinin tercih edilen birincil reaksiyon merkezi nitrodiklorovinil fonksiyonel grubunun C-1 karbon atomudur. Aynı zamanda zor koşullarda iç karbon atomu, C-3, nükleofillerin saldırısına açıktır [3,55].

Klorlanmış yapılar, düşük biyolojik degradasyon proseslerine maruz olsalar da, ek bir nitro grubu fizyolojik aktiviteye zorlar [56].

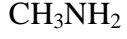


BÖLÜM III

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler Ve Aletler

Metilamin



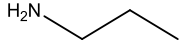
Molekül Formülü : CH_5N

Molekül Kütlesi : 31.06 g/mol

Konsantrasyonu : (%33 etanol içerisinde)

Yoğunluk : 0.756 g/ml (25°C)

Propilamin



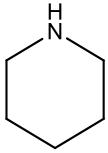
Molekül Formülü : $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$

Molekül Kütlesi : 59.11 g/mol

Yoğunluk : 0.72 g/cm³ (20°C)

Kaynama Noktası : 48-50 °C

Piperidin



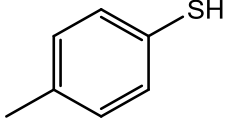
Molekül Formülü : $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$

Molekül Kütlesi : 85.15 g/mol

Yoğunluk : 0.86 g/cm³ (20°C)

Kaynama Noktası : 106 °C

4-Metilbenzentiylol

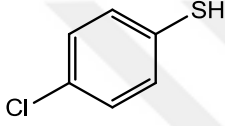


Moleköl Formölü : C₇H₈S

Moleköl Kütlesi : 124.20 g/mol

Kaynama Noktası : 195 °C

4-Klorbenzentiylol

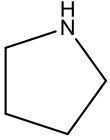


Moleköl Formölü : C₆H₅SCl

Moleköl Kütlesi : 144.62 g/mol

Kaynama Noktası : 205-207 °C

Pirolidin



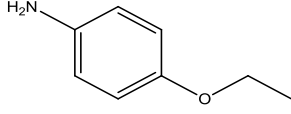
Moleköl Formölü : C₄H₉N

Moleköl Kütlesi : 71.12 g/mol

Kaynama Noktası : 86-88 °C (1013 hPa)

Yoğunluk : 0.86 g/cm³ (20°C)

4-Etoksianilin



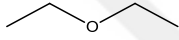
Molekül Formülü : C₈H₁₁NO

Molekül Kütlesi : 137.18 g/mol

Kaynama Noktası : 250 °C (1013 hPa)

Yoğunluk : 1.06 g/cm³ (20°C)

Dietileter



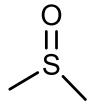
Molekül Formülü : C₄H₁₀O

Molekül Kütlesi : 74.12 g/mol

Kaynama Noktası : 34.6 °C (1013 hPa)

Yoğunluk : 0.71g/cm³

Dimetil sülfoksit (DMSO)



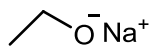
Molekül Formülü : C₂H₆OS

Molekül Kütlesi : 78.13 g/mol

Kaynama Noktası : 189°C (1013 hPa)

Yoğunluk : 1.10 g/cm³ (20 °C)

Sodyum Etoksit



Molekül Formülü : C₂H₅ONa

Molekül Kütlesi : 68.05 g/mol
Kaynama Noktası : 260 °C (ayrışma)

Sodyum Sülfat

Molekül Formülü : Na₂SO₄
Molekül Kütlesi : 142.04 g/mol
Kaynama Noktası : 1.429 °C
Yoğunluk : 2.66 g/cm³
Erime Noktası : 884 °C

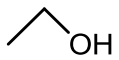
Kalsiyum Klorür

Kimyasal Formülü : CaCl₂
Molekül Kütlesi : 110.98 g/mol
Kaynama Noktası : 1.935 °C
Yoğunluk : 2.15 g/cm³
Erime Noktası : 772 °C

Hidroklorik Asit

Kimyasal formülü : HCl
Moleküller ağırlığı : 36.46 g/ mol
Yoğunluğu : 1.18 g/cm³
Kaynama noktası: 110 °C
Erime noktası: -27.32 °C

Etanol



Molekül formülü : C₂H₆O

Mokekül kütlesi	: 46.07 g/ mol
Kaynama noktası	: 78.4 °C
Erime noktası	: -114.3 °C
Yoğunluk	: 789 kg/m ³

Metanol

CH₃OH

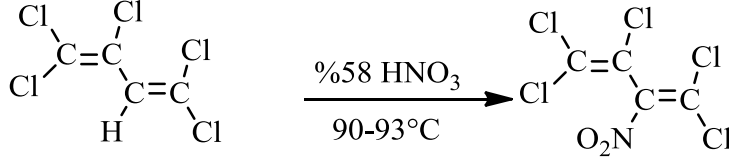
Molekül formülü	: C ₂ H ₄ O
Mokekül kütlesi	: 32.04 g/ mol
Kaynama noktası	: 64.7 °C
Erime noktası	: -97.6 °C
Yoğunluk	: 792 kg/m ³

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ALPHA AESAR GMBH & Co KG, FLUKA AG, MERCK KGAA, SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH firmalarından temin edilmiştir.

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin saflaştırılmasında ince tabaka ve kolon kromatografisi uygulanmış ve saflaştırmalarda duran faz olarak sırasıyla Merck marka silica gel 60 F₂₅₄ ve silica gel 60 kullanılmıştır. Çözücülerin uzaklaştırılmasında Heidolph Hei-Vap rota-evaporatörü, bileşiklerin erime noktalarının tayininde Stuart SMP3 erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR Spekturumları; Alpha Platinum FT-IR -ATR BRUKER, NMR spekturumları Bruker Avance 200 MHz, 400 MHz ve Bruker Avance III 600 MHz, kütle spekturumları GC-MS; VARIAN GC 3900 cihazı ile alınmıştır. ¹H ve ¹³C NMR spekturumları yanı sıra yapı tayininde HSQC ve HMBC NMR teknikleri de kullanılmıştır.

3.2. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

3.2.1. 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (1) bileşiğinin sentezi



Şekil 3.1. 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien Sentezi

(22.70 g, 100 mmol) 2H-pentaklor-1,3-bütadien ve 50 mL %58 HNO₃ 90°C magnetik karıştırıcı ile 12 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve 150 mL suyla seyreltilti. Ayrılan yağimsı faz eterle ekstrakte edildi. Eter fazı suyla yıkandı, % 3 potasyum hidroksit (KOH) çözeltisiyle çalkalanıp ve tekrar suyla yıkandı. Kalsiyum klorür (CaCl₂) ile kurutuldu ve süzüldü. Eter rota-evaporatörde geri kazanıldıktan sonra, geri kalan sıvı vakumda destillendi. Sarı renkli viskoz 2-nitro-pentaklor-1,3-bütadien bileşiği elde edildi [17].

Tablo 3.1. 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien (1) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü : C₄Cl₅NO₂

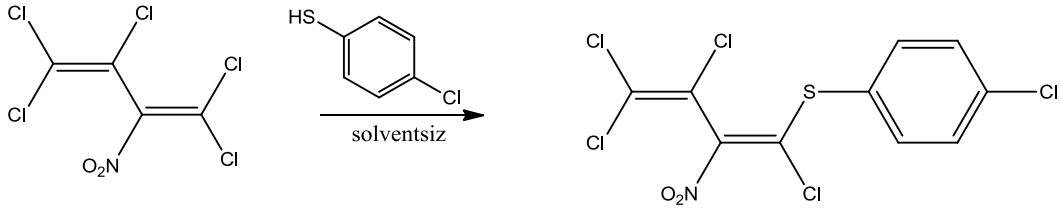
Molekül Kütlesi : 271.31 g/mol

Verim : 13 g (%48).

K.N. : 68-70 °C

3.2.2. (Z)-(4-Klorofenil)(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)sülfan (2) bileşiğinin sentezi

(27.13 g, 100 mmol) 2-Nitro-pentakloro-1,3-bütadien (1) ve (14.50 g, 100 mmol) 4-klorobenzentiylol oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile çözücüsüz ortamda 4 gün karıştırıldı. HCl çıkışı pH kağıdı ile kontrol edildi. 10 mL metanol (MeOH) eklendi. Oluşan katı madde vakumlu ortamda filtre edildi. Metanol (2 x 10 mL) ile yıkanarak filtre edildi. 1 gün kuruması için bekletildi [54].



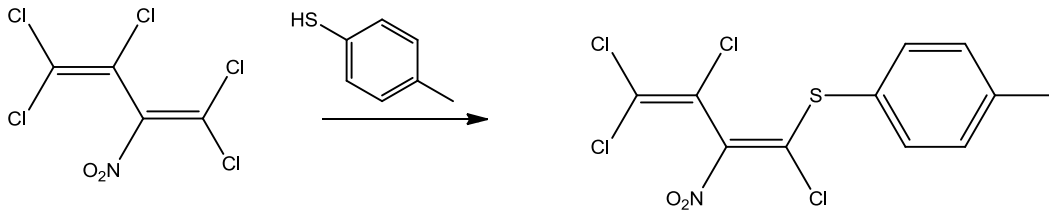
Şekil 3.2. (Z)-(4-Klorofenil)(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)sülfan Sentezi

Tablo 3.2. (Z)-(4-Klorofenil)(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)sülfan (2) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

<p>Molekül Formülü : C₁₀H₄Cl₅NO₂S</p> <p>Molekül Kütlesi : 379.47 g/mol</p> <p>Verim : 28 g (%74)</p> <p>E.N. : 113-115 °C</p>
--

3.2.3. (Z)-(1,3,4,4-Tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(*p*-tolil)sülfan (3) bileşiğinin sentezi

(10 g, 36.86 mmol) 2-Nitropentakloro-1,3-bütadien (1) ve (4.72 g, 38 mmol) 4-metilbenzentiylol 20 mL dietileter ortamında oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 1 gün karıştırıldı. Oluşan katı madde vakumlu ortamda filtre edildi. Metanol (2x5 mL) ile yıkanarak süzüldü. 1 gün kuruması için bekletildi [55].



Şekil 3.3. (Z)-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(*p*-tolil)sülfan Sentezi

Tablo 3.3. (Z)-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(p-tolil)sülfan (3) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü : C₁₁H₇Cl₄NO₂S

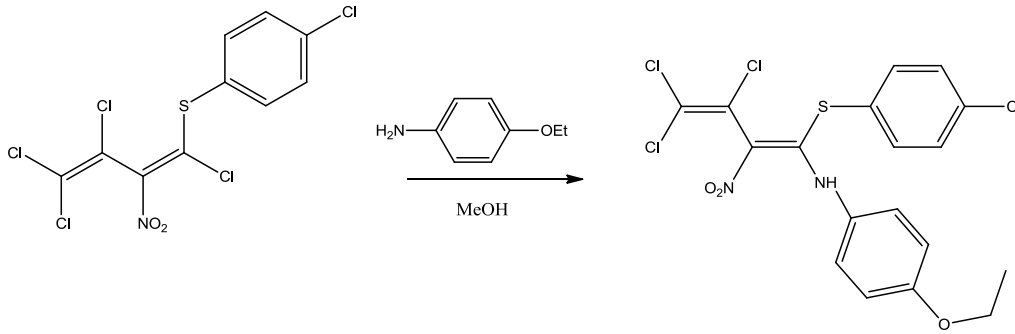
Molekül Kütlesi : 359.06 g/mol

Verim : 8.8 g (%66)

E.N. : 110-111 °C

3.2.4. (E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il) anilin (4) bileşiğinin sentezi

(5 g, 13.17 mmol) (Z)-(4-klorofenil)(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)sülfan (2) ve (4.50 g, 32.80 mmol) 4-etoksianilin 10 mL metanol ortamında önce 10 dakika 0-5°C de, sonra oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile yaklaşık 6 saat karıştırıldı. TLC (ince tabaka kromatografisi) ile kontrol edildi. 10 mL metanol eklendi. Oluşan katı madde vakumlu ortamda süzüldü. Metanol (2x5 mL) ile yıkanarak filtre edildi. 1 gün kuruması için bekletildi [57].



Şekil 3.4. (E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il) anilin Sentezi

Tablo 3.4. (E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il) anilin (4) Bileşiminin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü : C₁₈H₁₄Cl₄N₂O₃S

Molekül Kütlesi : 480.19 g/mol

Verim : 5.5 g (%87)

E.N. : 134.5 °C

3.3. Hedeflenen Bileşiklerin Sentezi

3.3.1. (E)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-N¹-(4-etoksifenil)-N³-metil-2-nitrobüta-1,3-dien-1,3-diamin ve (1Z,2E)-4-klorofenil-4,4-dikloro-N-(4-etoksifenil)-3-(metil amino)-2-nitrobüt-2-enimidotiyoat (5) bileşiminin sentezi

(0.48 g, 1 mmol) (E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin (4), (0.28 g, 9 mmol) metilamin (%33 EtOH ihtiva eden) 5 mL etanol (EtOH) ortamında ve 0°C magnetik karıştırıcı ile 10 dakika daha sonra, oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Oluşan katı madde vakumlu ortamda süzüldü. Su (3x5 mL) ve metanol (3x5 mL) ile yıkanarak filtre edildi. 1 gün kuruması için bekletildi.

Tablo 3.5. (*E*)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-*N*¹-(4-etoksifenil)-*N*³-metil-2-nitro büt-1,3-dien-1,3-diamin ve (1*Z*,2*E*)-4-klorofenil-4,4-dikloro-*N*-(4-etoksifenil)-3-(metil amino) -2-nitrobüt-2-enimidotiyoat (5) Bileşiğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü : C₁₉H₁₈Cl₃N₃O₃S

Molekül Kütlesi : 474.79 g/mol

Verim : 0.210 g (%44)

E.N. : 143.3 °C

IR (cm⁻¹) : ν = 3157, 3041, 2984, 2975, 1606, 1596, 1577, 1503, 1475, 1387 cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz,CDCl₃, ppm) : δ = 10.40 (br s), 10.30 (br s), 7.58 (d, *J*=8.44 Hz), 7.40 (d, *J*=8.32 Hz), 7.36 (d, *J*=8.40 Hz), 7.10 (d, *J*=8.64 Hz), 6.97 (d, *J*=8.68 Hz), 3.45 (d, *J*=5.44 Hz), 1.44 (t, *J*=6.96 Hz), 1.36 (t, *J*=6.94 Hz) ppm

¹³C-NMR ve DEPT (400 MHz,CDCl₃,ppm) : δ = 158.10, 157.10, 152.60, 141.50, 137.20, 136.30, 129.30, 126.80, 121.60, 120.80, 114.90, 114.70, 63.70, 63.49,63.10, 32.20, 14.80 ppm

GC-MS (m/z) : 473 [M⁺], 437 [M⁺ -HCl], 403 [M⁺ -2Cl]

3.3.2. *N*-((1*E*,3*Z*)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitro-3-(propilimino)büt-1-en-1-il)-4-etoksianilin ve (1*Z*,2*E*)-4-klorofenil-4,4-dikloro-*N*-(4-etoksifenil)-2-nitro-3-(propilamino)büt-2-enimidotiyoat (6) bileşiğinin sentezi

(0.48 g, 1 mmol) (*E*)-4-etoksi-*N*-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüt-1,3-dien-1-il)anilin (4) ve (0.177 g, 3 mmol) *n*-propilamin 5 mL etanol ortamında ve 0 °C magnetik karıştırıcı ile 10 dakika daha sonra, oda sıcaklığında 6 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Oluşan katı madde vakumlu ortamda süzüldü. Su (3x5 mL) ve metanol (3x5 mL) ile yıkanarak süzüldü. 1 gün kuruması için bekletildi.

Tablo 3.6 *N*-((1*E*,3*Z*)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitro-3-(propilimino)büt-1-en-1-il)-4-etoksianilin ve (1*Z*,2*E*)-4-klorofenil-4,4-dikloro-*N*-(4-etoksifenil)-2-nitro-3-(propilamino)büt-2-enimidotiyoat (6) Bileşiğinin Denyesel Sonuçları

Molekül Formülü : C₂₁H₂₂Cl₃N₃O₃S

Molekül Kütlesi : 502.84 g/mol

Verim : 0.32 g (%64)

E.N. : 126.5 °C

IR (cm⁻¹) : ν = 3047, 2965, 2932, 2875, 1608, 1573, 1503, 1488, 1398 cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 10.40 (br s), 10.25 (br s), 7.58 (d, *J*= 7.52 Hz), 7.40 (d, *J*=7.60 Hz), 7.10 (d, *J*=8.00 Hz), 6.97 (d, *J*=7.88 Hz), 6.74 (d, *J*=5.68 Hz), 4.07(q, *J*=6.96 Hz), 1.71 (q, *J*=7.30 Hz), 1.44 (t, *J*=6.66 Hz), 1.01 (t, *J*=7.54 Hz) ppm

¹³C-NMR ve DEPT (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 158.30, 157.10, 152.30, 137.20, 136.60, 129.30, 126.90, 121.60, 120.10, 114.90, 114.70, 63.70, 63.40, 47.10, 23.20, 14.80, 11.00 ppm

GC-MS (m/z) : 501 [M⁺], 465 [M⁺ -HCl], 431 [M⁺ -2Cl⁻], 358 [M⁺ -C₆H₄SCl]

3.3.3. (*E*)-*N*-(1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrovinil)-4-etoksianilin ve (*Z*)-((*Z*)-2-((4-klorofenil)tiyo)-2-((4-etoksifenil)imino)etiliden)azinik acid (7) bileşiğinin sentezi

(0.48 g, 1 mmol) (*E*)-4-etoksi-*N*-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin (4), (0.204 g, 3 mmol) sodyum etoksit (NaOEt) ve (0.255 g, 3 mmol) piperidin 5 mL dimetil sülfoksit (DMSO) ortamında oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 44 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Karışım kloroform (CHCl₃) ve su (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Sodyum sülfat (Na₂SO₄) ile kurutuldu ve süzüldü. Kloroform rota-evaporatörde geri kazanıldı. Geriye kalan ham ürün kolon kromatografisi yöntemiyle uygun mobil faz ile saflaştırıldı.

Tablo 3.7. (E)-N-(1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrovinil)-4-etoksianilin ve (Z)-((Z)-2-((4-klorofenil)tiyo)-2-((4-etoksifenil)imino)etiliden)azinik acid (7) Bileşiminin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü : C₁₆H₁₅ClN₂O₃S

Molekül Kütlesi : 350.82 g/mol

Verim : 0.32 g (%91)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ= 11.64 (br s), 7.24 (d, *J*=8.76 Hz), 6.94 (d, *J*=8.92 Hz), 6.09 (br d), 4.06 (q, *J*=6.96 Hz), 1.44 (t, *J*=6.98 Hz) ppm

¹³C-NMR ve DEPT (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ= 164.00, 159.00, 138.00, 137.10, 130.60, 128.50, 127.70, 124.10, 115.10, 109.80, 63.80, 14.70 ppm

GC-MS (m/z) : 350 [M⁺], 316 [M⁺ -HCl], 304 [M⁺ -NO₂⁻], 207 [M⁺ -C₆H₄SCl], 161 [M⁺ -C₆H₄SCl-NO₂], 144 [M⁺ -C₆H₄SHCl]

3.3.4. (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8) bileşiminin sentezi

(0.36 g, 1 mmol) (Z)-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(*p*-tolil)sülfan (3) ve (0.142 g, 2 mmol) pirolidin 5 mL metanol ortamında ve 0°C da magnetik karıştırıcı ile 10 dakika karıştırıldı daha sonra oda sıcaklığında 48 saat karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Oluşan katı madde vakumlu ortamda süzüldü. Su (3x5 mL) ve metanol (3x5 mL) ile yıkanarak süzüldü. 1 gün kuruması için bekletildi.

Tablo 3.8. (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8)
Bileşiminin Denysel Sonuçları

Molekül Formülü : C₁₅H₁₅Cl₃N₂O₂S

Molekül Kütlesi : 393.72 g/mol

Verim : 0.22 g (%56)

E.N. : 166.4 °C

IR (KBr,cm⁻¹) : ν = 3040, 2975, 2916, 2877, 1526, 1495, 1450, 1426 cm⁻¹

¹H-NMR (200 MHz,CDCl₃,ppm) : δ = 7.28 (d, *J*=8.02 Hz), 7.19 (d, *J*=8.01 Hz), 3.70 (br s), 2.35 (br s), 2.07 (br s) ppm

¹³C-NMR ve DEPT (200 MHz,CDCl₃,ppm) : δ = 167.27, 140.12, 132.69, 130.64, 127.33, 125.77, 123.23, 116.43, 54.30, 25.05, 21.16 ppm

GC-MS (m/z) : 392 [M⁺], 357 [M⁺-Cl⁻], 124 [C₇H₇SH⁺]

3.3.5. (E)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (9) bileşiminin sentezi

(0.263 g, 0.67 mmol) (E)-1-(3,4,4-triklor-2-nitro-1-(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8), (0.248 g, 2 mmol) 4-metilbenzentiyo ve (0.136 g, 2 mmol) NaOEt 10 mL etanol ortamında 16 saat oda sıcaklığında ve 14 saat 78-80°C da geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Oluşan madde vakumlu ortamda süzüldü. Su (3x50 mL) ve EtOH (3x50 mL) ile yıkanarak süzüldü. Yan ürünlerden uzaklaştırmak için dietileterde çözüldü. Karışım kloroform (3x50 mL) ve su (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. CaCl₂ ile kurutuldu ve süzüldü. Kloroform rota-evaporatörde geri kazanıldı. Geriye kalan ürüne 10 mL metanol eklendi. Reaksiyon ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Oluşan madde vakumlu ortamda süzüldü.

Su (3x5 mL) ve etanol (3x5 mL) ile yıkanarak süzöldü. 1 gün kuruması için bekletildi.

Tablo 3.9. (E)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (9) Bileşğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formölü : C₂₂H₂₂Cl₂N₂O₂S₂

Molekül Kütlesi : 481.46 g/mol

Verim : 0.042 g (%82)

E.N. : 138.2 °C

IR (KBr, cm⁻¹) : ν = 2979, 2947, 2915, 2871, 1594, 1514, 1489, 1447, 1264, 1243, 1207 cm⁻¹

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.41 (d, *J*=8.03 Hz), 7.32 (d, *J*=8.03 Hz), 7.16 (d, *J*=8.03 Hz), 7.08 (d, *J*=8.28 Hz), 3.31 (br s), 2.35 (br s), 2.32 (t, *J*=7.00 Hz), 1.73 (br s) ppm

¹³C-NMR ve DEPT (200 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 163.26, 139.86, 138.52, 133.37, 132.39, 130.63, 130.46, 129.59, 129.13, 126.16, 121.35, 119.95, 53.67, 24.99, 21.18, 21.05 ppm

GC-MS (*m/z*) : 480 [M⁺], 445 [M⁺ -Cl⁻], 357 [M⁺ - C₇H₇S], 311 [357-NO₂]

3.3.6. (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10) bileşğinin sentezi

(0.36 g, 1 mmol) (*Z*)-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(*p*-tolil)sülfan (3) ve (0.17 g, 2 mmol) piperidin 5 mL metanol ortamında ve 0°C da magnetik karıştırıcı ile 10 dakika, daha sonra oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Oluşan katı madde vakumlu ortamda süzöldü.

Su (3x5 mL) ve metanol (3x5 mL) ile yıkanarak süzöldü. 1 gün kuruması için bekletildi.

Tablo 3.10. (*E*)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10) Bileşğinin Deneysel Sonuçları

Molekül Formölü : C₁₆H₁₇Cl₃N₂O₂S

Molekül Kütlesi : 407.74 g/mol

Verim : 0.238 g (%58)

E.N. : 175.6 °C

IR (cm⁻¹) : ν = 3000, 2939, 2856, 1534, 1491, 1460, 1432, 1282, 1273, 1219, 1189 cm⁻¹

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 7.29 (d, *J*=8.00 Hz), 7.15 (d, *J*=7.92 Hz), 3.39 (br s), 2.31 (s), 1.51 (t, *J*=11.00 Hz), 1.22 (br s) ppm

¹³C-NMR ve DEPT (400 MHz, CDCl₃, ppm) : δ = 140,.00, 132.90, 130.80, 127.3, 54.70, 24.90, 23.50, 21.30 ppm

GC-MS (m/z) : 406 [M⁺], 371 [M⁺-Cl]

3.3.7. (*E*)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (11) bileşğinin sentezi

(0.195 g, 0.47 mmol) (*E*)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10), (0.186 g, 1.5 mmol) 4-metilbenzentiyo ve (0.102 g, 1.5 mmol) NaOEt 10 mL etanol ortamında 72 saat oda sıcaklığında ve 18 saat 78-80°C da geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Oluşan madde vakumlu ortamda süzöldü. Su (3x5 mL) ve metanol (3x5 mL) ile yıkanarak süzöldü. Karışım kloroform (3x50 mL) ve su (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Kalsiyumklorür ile kurutuldu ve süzöldü. Kloroform rota-evaporatörde geri kazanıldı.

Geriye kalan ham ürün kolon kromatografisi yöntemiyle uygun mobil faz ile saflaştırıldı.

Tablo 3.11. (*E*)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (11) Bileşiminin Deneysel Sonuçları

Molekül Formülü : $C_{23}H_{24}Cl_2N_2O_2S_2$

Molekül Kütlesi : 495.48 g/mol

Verim : 0.1 g (%42)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ = 7.47 (d, J =8.20 Hz), 7.39 (d, J =8.15 Hz), 7.20 (d, J =8.12 Hz), 7.10 (d, J =8.06 Hz), 4.10 (t, J =7.10 Hz), 2.40 (s), 2.30 (s), 1.40 (br s) ppm

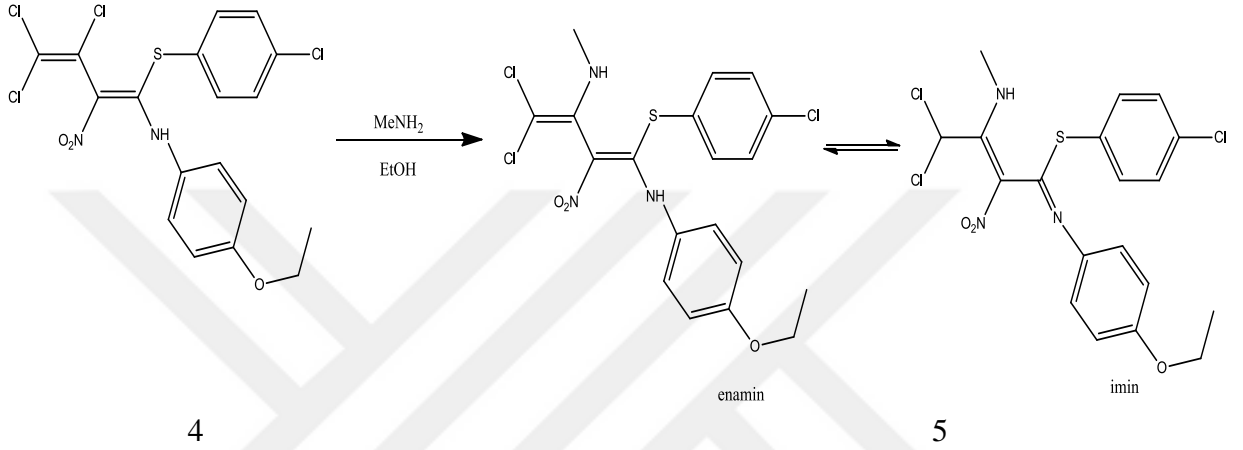
^{13}C -NMR ve DEPT (400 MHz, $CDCl_3$, ppm) : δ = 165.00, 139.70, 138.90, 133.90, 132.90, 130.50, 129.7, 128.50, 128.10, 54.10, 24.50, 23.50, 21.30, 21.20, 21.00, 14.20 ppm

GC-MS (m/z) : 494 [M^+] , 459 [$M^+ - Cl$]

BÖLÜM IV

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. (*E*)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-*N*¹-(4-etoksifenil)-*N*³-metil-2-nitrobüta-1,3-dien-1,3-diamin ve (1*Z*,2*E*)-4-klorofenil-4,4-dikloro-*N*-(4-etoksifenil)-3-(metil amino)-2-nitrobüt-2-enimidotiyoat (5) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



Şekil 4.1. (*E*)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-*N*¹-(4-etoksifenil)-*N*³-metil-2-nitrobüta-1,3-dien-1,3-diamin ve (1*Z*,2*E*)-4-klorofenil-4,4-dikloro-*N*-(4-etoksifenil)-3-(metil amino)-2-nitrobüt-2-enimidotiyoat (5) Bileşiğinin Sentezi

(*E*)-4-etoksi-*N*-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin (4) ile metilamin'in etanoldeki reaksiyonundan, orijinal (*E*)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil) tiyo)-*N*¹-(4-etoksifenil)-*N*³-metil-2-nitrobüta-1,3-dien-1,3-diamin ve (1*Z*,2*E*)-4-kloro fenil-4,4-dikloro-*N*-(4-etoksifenil)-3-(metilamino)-2-nitrobüt-2-enimidotiyoat (5) bileşiği elde edilmiştir. (5:1) oranında ürün ve yan ürün oluşmuştur. Yan ürün ana ürünün tautomeridir.

5 Bileşiğinin FTIR spektrumunda; -NH bandı yayvan olarak 3157 cm⁻¹'de, aromatik =C-H bandı 3041 cm⁻¹'de, alifatik C-H bantları 2984 cm⁻¹ ve 2975 cm⁻¹'de 2 band, C=C bandı 1606 cm⁻¹'de, NO₂'ye ait 2 band 1503 cm⁻¹ ve 1475 cm⁻¹'de, etoksiye ait C-O-C bandı ise 1387 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

Reaksiyon sonucunda alınan $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; 5 bileşiği % 20 oranında tautomeri ile oluştuğu bulunmuştur. 5 bileşiğine ait -NH protonları sırasıyla $\delta=10.40$ ppm ve $\delta=10.30$ ppm de yayvan band olarak, aromatik protonları 7.59-6.48 ppm arasında, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ grubuna ait $-\text{CH}_2$ protonları sırasıyla 4.07 ppm ve 3.95 ppm de, $-\text{CH}_3$ protonları ise sırasıyla 1.44 ppm ve 1.36 ppm, CH_3 protonları 3.45 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. Gözlenen kimyasal kayma değerleri, eşleşme sabitleri ve integrasyon sonuçları yapıları doğrulamaktadır.

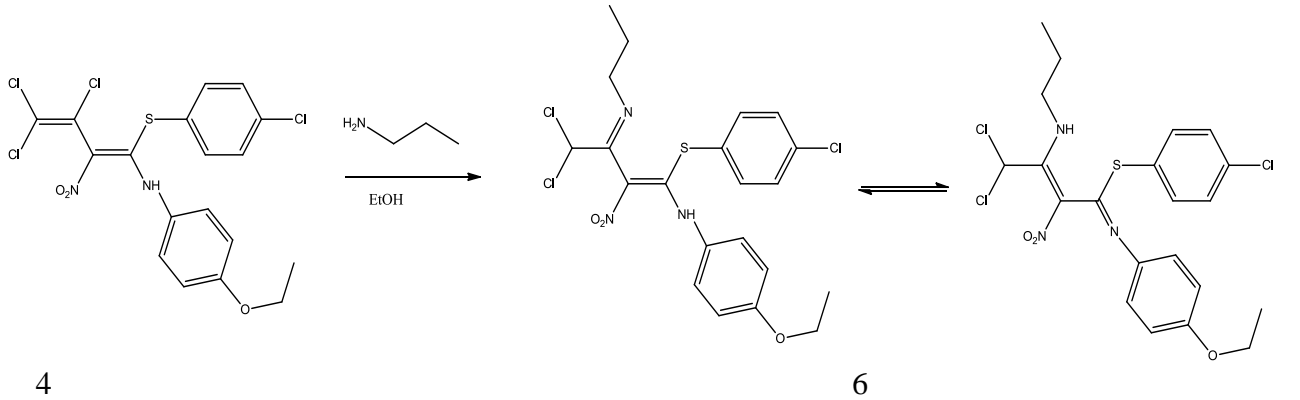
$^{13}\text{CNMR}$ ve DEPT spektrumunda; aromatik karbonları $\delta=141.50-114.70$ ppm arasında, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ grubuna ait $-\text{CH}_2$ karbonları sırasıyla 63.68 ppm ve 63.12 ppm, $-\text{CH}_3$ karbonu 14.80 ppm, $-\text{NHCH}_3$ grubuna ait $-\text{CH}_3$ karbonu ise 32.20 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir.

Molekül formülü $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (MA=474.79 g/mol) olan 5 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 473$ de gözlenmiştir.

Tüm bu spektroskopik datalar % 20 oranında enamin-imin tautomeri ile birlikte 5 bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

5 bileşiğinin spektrumları EK 1 de verilmiştir.

4.2. *N*-((1*E*,3*Z*)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitro-3-(propilimino)büt-1-en-1-il)-4-etoksianilin ve (1*Z*,2*E*)-4-klorofenil-4,4-dikloro-*N*-(4-etoksifenil)-2-nitro-3-(propilamino)büt-2-enimidotiyoat (6) Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



Şekil 4.2. *N*-((1*E*,3*Z*)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitro-3-(propilimino)büt-1-en-1-il)-4-etoksianilin ve (1*Z*,2*E*)-4-klorofenil-4,4-dikloro-*N*-(4-etoksifenil)-2-nitro-3-(propil amino)büt-2-enimidotiyoat (6) Bileşiğinin Sentezi

(E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüt-1,3-dien-1-il)anilin (4) ile n-propilamin'in etanoldeki reaksiyonundan, orjinal N-((1E,3Z)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitro-3-(propilimino)büt-1-en-1-il)-4-etoksianilin ve (1Z,2E)-4-kloro fenil-4,4-dikloro-N-(4-etoksifenil)-2-nitro-3-(propilamino)büt-2-enimidotiyoat (6) bileşiği elde edilmiştir. (4:1) oranında ürün ve yan ürün oluşmuştur. Yan ürün ana ürünün tautomeridir.

6 Bileşiğinin FTIR spektrumunda; -NH bandı yayvan olarak 3047 cm^{-1} 'de, aromatik =C-H bandı 2965 cm^{-1} 'de, alifatik C-H bantları 2932 cm^{-1} ve 2875 cm^{-1} 'de 2 band, C=C bandı 1608 cm^{-1} 'de, NO_2 'ye ait 2 band 1503 cm^{-1} ve 1488 cm^{-1} 'de, etoksiye ait C-O-C bandı ise 1398 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Reaksiyon sonucunda alınan $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; 6 bileşiği % 25 oranında tautomeri ile oluştuğu bulunmuştur. 6 bileşiğine ait -NH protonları sırasıyla $\delta=10.40$ ppm ve $\delta=10.25$ ppm de yayvan band olarak, aromatik halkanın protonları $7.59-6.42$ ppm, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ grubuna ait $-\text{CH}_2$ protonları sırasıyla 4.07 ppm ve 3.95 ppm de, $-\text{CH}_3$ protonları ise sırasıyla 1.72 ppm ve 1.01 ppm, azota bağlı olan $-\text{CH}_2$ protonları 3.67 ppm, CH_3 protonları 1.44 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. Gözlenen kimyasal kayma değerleri, eşleşme sabitleri ve integrasyon sonuçları yapıları doğrulamaktadır.

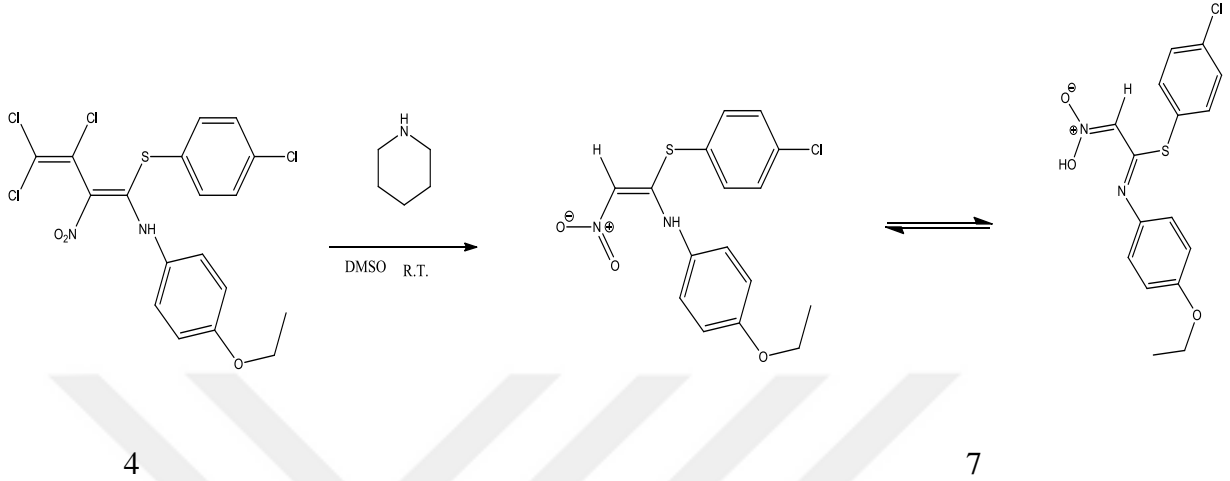
$^{13}\text{CNMR}$ ve DEPT spektrumunda; Aromatik halkanın karbonları $\delta=141.10-114.7$ ppm, diklorometan karbonları 63.5 ppm, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ grubuna ait $-\text{CH}_2$ karbonu 63.70 ppm ve $-\text{CH}_3$ karbonu 11.00 ppm kimyasal kayma değerinde gelmiştir. Azota bağlı olan $-\text{CH}_2$ karbonları sırasıyla 47.10 ve 23.20 ppm, $-\text{CH}_3$ karbonu ise 14.80 ppm kimyasal kayma değerinde gelmiştir.

Molekül formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (MA=502.84 g/mol) olan 6 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 501$ de gözlenmiştir.

Tüm bu spektroskopik datalar % 25 oranında tautomeri ile birlikte 6 bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

6 bileşiğinin spektrumları EK 2 de verilmiştir.

4.3. (*E*)-*N*-(1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrovinil)-4-etoksianilin ve (*Z*)-((*Z*)-2-((4-kloro fenil)tiyo)-2-((4-etoksifenil)imino)etiliden)azinik acid (7) Bileşiminin Yapısının Aydınlatılması



Şekil 4.3. (*E*)-*N*-(1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrovinil)-4-etoksianilin ve (*Z*)-((*Z*)-2-((4-kloro fenil)tiyo)-2-((4-etoksifenil)imino)etiliden)azinik acid (7) Bileşiminin Sentezi

(*E*)-4-etoksi-*N*-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin (4) ile piperidinin DMSO çözeltisindeki reaksiyonundan, orjinal (*E*)-*N*-(1-((4-klorofenil) tiyo)-2-nitrovinil)-4-etoksianilin ve (*Z*)-((*Z*)-2-((4-klorofenil)tiyo)-2-((4-etoksifenil) imino)etiliden)azinik acid (7) gözlenmiştir. Bunlar nitro-acidinitro tautomerleridir.

Reaksiyon sonucunda alınan ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; 7 bileşiği nitro-acidinitro tautomerleri oluştuğu bulunmuştur. 7 bileşiğine ait -NH protonları δ=11,64 ppm de yayvan band olarak, aromatik halkanın protonları 7.26-6.93 ppm arasında, -OCH₂CH₃ grubuna ait -CH₂ protonları sırasıyla 4.07 ppm ve 4,06 ppm, -CH₃ protonları 1.44 ppm de kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. Gözlenen kimyasal kayma değerleri, eşleşme sabitleri ve integrasyon sonuçları yapıları doğrulamaktadır.

¹³CNMR ve DEPT spektrumunda; aromatik karbonları δ=138.00-109.800 ppm, -OCH₂CH₃ grubuna ait -CH₂ karbonu 63.80 ppm, -CH₃ karbonu 14.70 ppm kimyasal kayma değerinde gelmiştir.

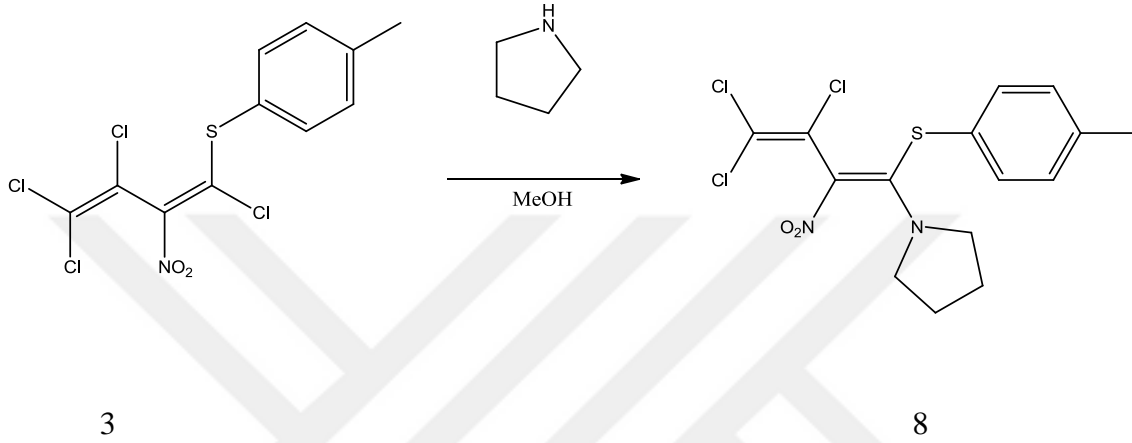
2D NMR teknikleri olan HSQC ve HMBC ile de yapının doğruluğu tespit edilmiştir.

Molekül formülü $C_{16}H_{15}ClN_2O_3S$ (MA=350.82 g/mol) olan 7 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 350$ de gözlenmiştir.

7 bileşiğinin spektrumları EK 3 de verilmiştir.

4.4. (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8)

Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



Şekil 4.4. (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8) Bileşiğinin Sentezi

(Z)-1-(3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(p-tolil)sülfan (3) ile pirolidin'in metanoldeki reaksiyonundan, orjinal (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8) bileşiği elde edilmiştir.

8 Bileşiğinin FTIR spektrumunda; aromatik =C-H bandı 3040 cm^{-1} 'de, alifatik C-H bantları 2975 cm^{-1} ve 2877 cm^{-1} 'de 2 band olarak, C=C bandı 1526 cm^{-1} 'de, NO_2 'ye ait 2 band 1450 cm^{-1} ve 1426 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Reaksiyon sonucunda alınan $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; 8 bileşiğinin aromatik halkanın protonları sırasıyla $\delta=7,28\text{ ppm}$ ve 7.19 ppm , pirolidin halkasına ait proton değerleri sırasıyla 3.70 ppm ve 2.07 ppm de, $-\text{CH}_3$ protonları 2.35 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. Gözlenen kimyasal kayma değerleri, eşleşme sabitleri ve integrasyon sonuçları yapıları doğrulamaktadır.

$^{13}\text{CNMR}$ ve DEPT spektrumunda; vinilik karbonları sırasıyla $\delta=167.27\text{ ppm}$, 127.33 ppm , 123.23 ppm , 116.43 ppm de, aromatik halkadaki karbonları $140.12\text{-}125.77\text{ ppm}$

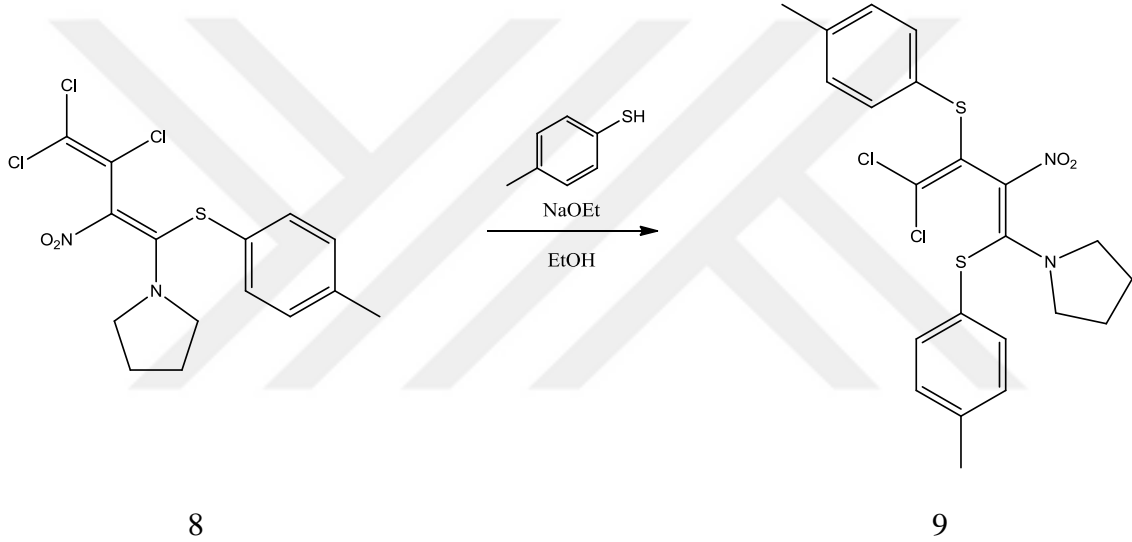
arasında, pirolodin halkasına ait karbonlar sırasıyla 54.30 ppm ve 25.05 ppm de, -CH₃ karbonu 21.16 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir.

Molekül formülü C₁₅H₁₅Cl₃N₂O₂S (MA=393.71 g/mol) olan 8 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z =392 de gözlenmiştir.

8 bileşiğinin spektrumları EK 4 de verilmiştir.

4.5. (E)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (9)

Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



Şekil 4.5. (E)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (9)

Bileşiğinin Sentezi

(E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8) ile 4-metil benzeniyol etanoldeki reaksiyonundan, orjinal (E)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (9) bileşiği elde edilmiştir.

9 Bileşiğinin FTIR spektrumunda; aromatik =C-H bandı 2979 cm⁻¹'de, alifatik C-H bantları 2915 cm⁻¹ ve 2871 cm⁻¹'de 2 band olarak, C=C bandı 1594 cm⁻¹'de, 1514-1489 cm⁻¹ NO₂ ait 2 band gözlenmiştir.

Reaksiyon sonucunda alınan ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; 9 bileşiğinin aromatik halkanın protonları δ=7.43-7.06 ppm, pirolidin halkasına ait protonlar sırasıyla

3.31 ppm ve 1.73 ppm de, -CH₃ proton 2,32 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. Gözlenen kimyasal kayma değerleri, eşleşme sabitleri ve integrasyon sonuçları yapıları doğrulamaktadır.

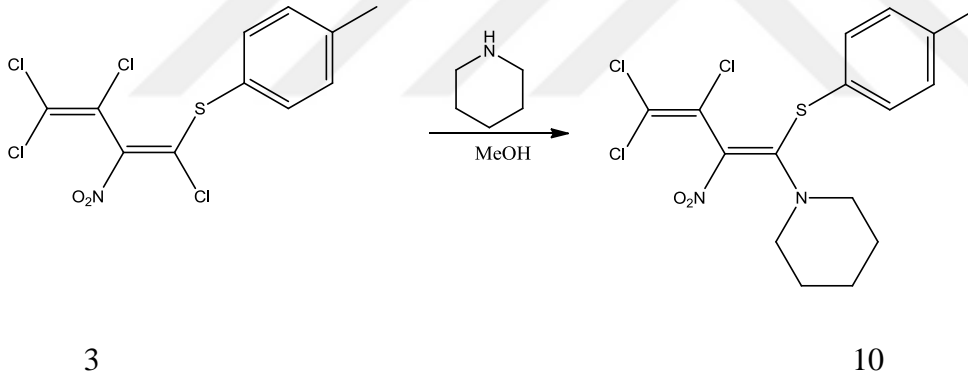
¹³CNMR ve DEPT spektrumunda; vinilik karbonları sırasıyla δ=163.26 ppm, 130.63 ppm, 121.35 ppm, 119.95 ppm, aromatik halkadaki karbonlar 139.86-126.16 ppm arasında, piperidin halkasına ait karbonlar 53.67 ppm ve 24.99 ppm, -CH₃ karbonları 21.18 ppm ve 21.05 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir.

Molekül formülü C₂₂H₂₂Cl₂N₂O₂S₂ (MA=481.45 g/mol) olan 9 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z = 480 de gözlenmiştir.

9 bileşiğinin spektrumları EK 5 de verilmiştir.

4.6. (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10)

Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



Şekil 4.6. (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10) Bileşiğinin Sentezi

(Z)-1-(3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(p-tolil)sülfan (3) ile piperidinin metanoldeki reaksiyonundan, (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10) bileşiği elde edilmiştir.

10 Bileşiğinin FTIR spektrumund; aromatik =C-H bandı 3000 cm⁻¹'de, alifatik C-H bantları 2939 cm⁻¹ ve 2856 cm⁻¹'de 2 band olarak, C=C bandı 1534 cm⁻¹'de, NO₂'ye ait 2 band 1460 cm⁻¹ ve 1432 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

Reaksiyon sonucunda alınan ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; 10 bileşiğinin aromatik halkanın protonları δ=7.30-7.14 ppm arasında, piperidin halkasına ait protonlar sırasıyla 3.39 ppm ve 1.22 ppm de, -CH₃ protonları 2.31 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. Gözlenen kimyasal kayma değerleri, eşleşme sabitleri ve integrasyon sonuçları yapıları doğrulamaktadır.

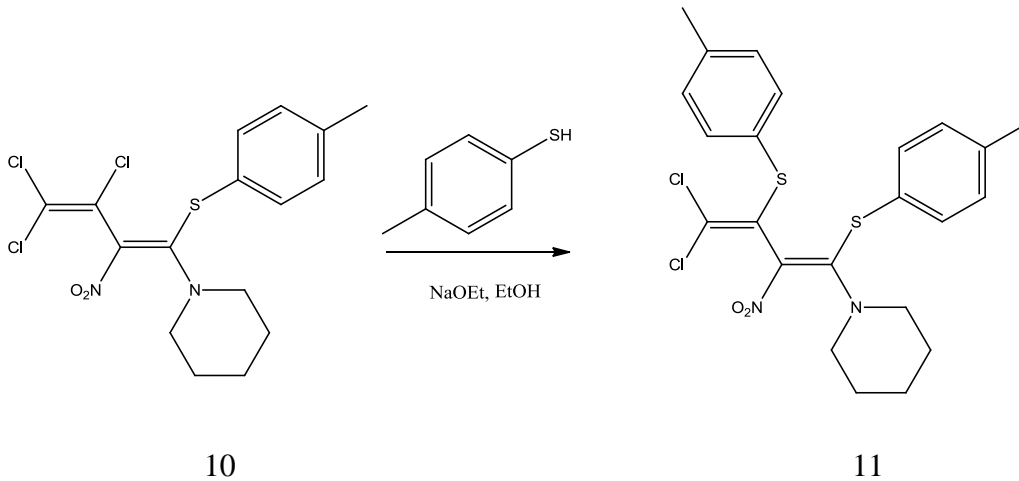
¹³CNMR ve DEPT spektrumunda; aromatik halkadaki karbonlar δ= 140.00-127.20 ppm, piperidin halkasına ait karbonlar sırasıyla 54.70 ppm, 24.90 ppm, 23.50 ppm, -CH₃ karbonu 21.30 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir.

Molekül formülü C₁₆H₁₇Cl₃N₂O₂S (MA=407.73 g/mol) olan 10 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z =406 de gözlenmiştir.

10 bileşiğinin spektrumları EK 6 de verilmiştir.

4.7. (E)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (11)

Bileşiğinin Yapısının Aydınlatılması



Şekil 4.7. (E)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (11) Bileşiğinin Sentezi

(*E*)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10) ile 4-metil benzentiyo etanoldeki reaksiyonundan, orjinal (*E*)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-toliltiltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (11) bileşiği elde edilmiştir.

Reaksiyon sonucunda alınan ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; 11 bileşiğinin aromatik halkanın protonları δ=7,57-7.10 ppm, piperidin halkasına ait protonlar sırasıyla 4,10 ppm ve 1.40 ppm de, -CH₃ protonları 2.4 ppm ve 2.3 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. Gözlenen kimyasal kayma değerleri, eşleşme sabitleri ve integrasyon sonuçları yapıları doğrulamaktadır.

¹³CNMR ve DEPT spektrumunda; aromatik halkadaki karbonlar δ=139.70-128.10 ppm arasında, piperidin halkasına ait karbonlar sırasıyla 54.10 ppm, 24.50 ppm, 23.50 ppm, 21.20 ppm de, -CH₃ karbonu 14.20 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir.

Molekül formülü C₂₃H₂₄Cl₂N₂O₂S₂ (MA=495.48 g/mol) olan 11 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z =494 de gözlenmiştir.

11 bileşiğinin spektrumları EK 7 de verilmiştir.

BÖLÜM V

5. SONUÇ

Bu çalışmada yeni S,N-,S,N,N-,S,N,S-süstitüe-2-Nitro-1,3-butadien bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.

Kararlı bir yapıya sahip olan polihalojenli bütadienlerin yapılarına bir nitro grubu eklenmesiyle fizyolojik aktiviteleri artmaktadır. Nitro grubunun elektron çekici özelliğinden dolayı nitrodiklorovinil grubunu aktifleştirir. 2-Nitro-1,3-bütadien bileşiğinin LUMO'sunun, nitrodiklorovinil grubunun aktive edilmiş C-1 karbon atomunda konumlandığı bulunmuştur. Bu nedenle, ilk önce C-1 karbonuna atak yapılır. Fakat aynı zamanda sert koşullarda C-3 karbon atomu da tercih edilir. Polihalojenli bütadienler, yüksek elektrofilik reaktif yapılar olup nükleofilik vinilik süstitüsyon (SNVin) yoluyla reaksiyona girmektedirler [58].

(*E*)-4-etoksi-*N*-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin (4) ile metilamin'in etanoldeki reaksiyonundan, orijinal (*E*)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-*N*¹-(4-etoksifenil)-*N*³-metil-2-nitrobüta-1,3-dien-1,3-diamin ve (1*Z*,2*E*)-4-kloro fenil-4,4-dikloro-*N*-(4-etoksifenil)-3-(metilamino)-2-nitrobüt-2-enimidotiyoat (5) bileşiği elde edilmiştir. Bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda; -NH protonları sırasıyla δ=10.40 ppm ve 10.30 ppm de yayvan band olarak, aromatik protonları 7.59-6.48 ppm arasında, CH₃ protonları 3.45 ppm gözlenmiştir. ¹³CNMR ve DEPT spektrumunda; -NHCH₃ grubuna ait -CH₃ karbonu ise δ=32.20 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir. Tüm bu spektroskopik datalar % 20 oranında enamin-imin tautomeri ile birlikte 5 bileşiğinin sentezlendiğini göstermektedir.

(*E*)-4-etoksi-*N*-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin (4) ile *n*-propilamin'in etanoldeki reaksiyonundan, orjinal *N*-((1*E*,3*Z*)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitro-3-(propilimino)büt-1-en-1-il)-4-etoksianilin ve (1*Z*,2*E*)-4-kloro fenil-4,4-dikloro-*N*-(4-etoksifenil)-2-nitro-3-(propilamino)büt-2-enimidotiyoat (6) bileşiği elde edilmiştir.

Bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda; ait -NH protonları sırasıyla δ=10.40 ppm ve 10.25 ppm de yayvan band olarak, aromatik halkanın protonları 7.59-6.42 ppm arasında,

azota bağlı olan $-CH_2$ protonları 3.67 ppm, CH_3 protonları 1.44 ppm de gözlenmiştir. ^{13}C NMR ve DEPT spektrumunda; azota bağlı olan $-CH_2$ karbonları sırasıyla $\delta=47.10$ ve 23.20 , $-CH_3$ karbonu ise 14.80 ppm kimyasal kayma değerinde gelmiştir. Tüm bu spektroskopik datalar % 25 oranında tautomeri ile birlikte 6 bileşinin sentezlendiğini göstermektedir.

(*E*)-4-etoksi-*N*-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin (4) ile piperidinin DMSO çözeltisindeki reaksiyonundan, orjinal (*E*)-*N*-(1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrovinil)-4-etoksianilin ve (*Z*)-((*Z*)-2-((4-klorofenil)tiyo)-2-((4-etoksifenil)imino)etiliden) azinik acid (7) gözlenmiştir. Bunlar nitro-acidinitro tautomerleridir. Bileşinin 1H -NMR spektrumunda; $-NH$ protonları $\delta=11,64$ ppm de yayvan band olarak, aromatik halkanın protonları 7.26-6.93 ppm arasında gözlenmiştir. ^{13}C NMR ve DEPT spektrumunda; $-OCH_2CH_3$ grubuna ait $-CH_2$ karbonları $\delta =63.80$ ppm, $-CH_3$ karbonları 14.70 ppm kimyasal kayma değerinde gelmiştir. Beklenenden farklı bir reaksiyon gerçekleşmiştir. Bunun nedeni, DMSO çözeltisinin klor atomunu çok iyi ayrılan grup haline getirmesinden dolayı kaynaklanmaktadır.

(*Z*)-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(*p*-tolil)sülfan (3) ile pirolidin'in metanoldeki reaksiyonundan, orjinal (*E*)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-tolil)tiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8) bileşiği elde edilmiştir. Bileşinin 1H -NMR spektrumunda; pirolidin halkasına ait proton değerleri sırasıyla $\delta=3.70$ ppm ve 2.07 ppm de gözlenmiştir. ^{13}C NMR ve DEPT spektrumunda; vinilik karbonları sırasıyla $\delta =167.27$ ppm, 127.33 ppm, 123.23 ppm, 116.43 ppm de, pirolidin halkasına ait karbonlar sırasıyla 54.30 ppm ve 25.05 ppm de kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir.

(*E*)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-tolil)tiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8) ile 4-metil benzotiyol etanoldeki reaksiyonundan, orjinal (*E*)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-tolil)tiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (9) bileşiği elde edilmiştir. Bileşinin 1H -NMR spektrumunda; aromatik halkanın protonları $\delta =7.43-7.06$ ppm, pirolidin halkasına ait protonlar sırasıyla 3.31 ppm ve 1.73 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir.

^{13}C NMR ve DEPT spektrumunda; aromatik halkadaki karbonları $\delta=139.86-126.16$ ppm arasında, pirolidin halkasına ait karbonlar 53.67 ppm ve 24.99 ppm de kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir.

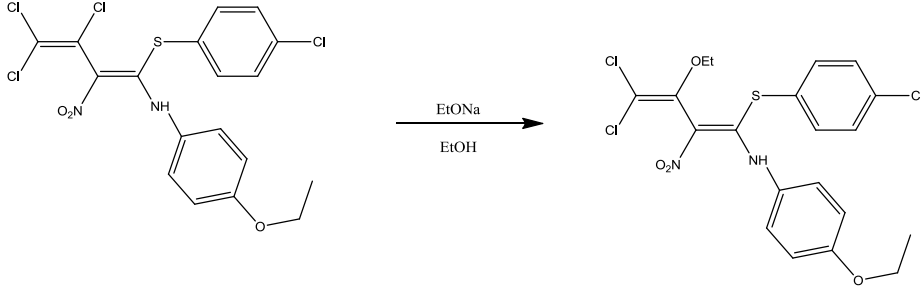
(*Z*)-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(*p*-tolil)sülfan (3) ile piperidinin metanoldeki reaksiyonundan, (*E*)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10) bileşiği elde edilmiştir. Bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda; aromatik halkanın protonları $\delta = 7.30-7.14$ ppm, piperidin halkasına ait protonlar sırasıyla 3,39 ppm, 2,31 ppm ve 1,51 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. ¹³CNMR ve DEPT spektrumunda; aromatik halkadaki karbonları $\delta = 140.00-127.20$ ppm, piperidin halkasına ait karbonlar sırasıyla 54.70 ppm, 24.90 ppm, 23.50 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir.

(*E*)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10) ile 4-metil benzotiyol etanoldeki reaksiyonundan, orjinal (*E*)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-tolil tiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (11) bileşiği elde edilmiştir. Bileşiğin ¹H-NMR spektrumunda; aromatik halkanın protonları $\delta = 7.57-7.10$ ppm, piperidin halkasına ait protonlar sırasıyla 4.10 ppm ve 1.40 ppm kimyasal kayma değerlerinde gözlenmiştir. ¹³CNMR ve DEPT spektrumunda; aromatik halkadaki karbonları $\delta = 139.70-128.10$ ppm arasında, piperidin halkasına ait karbonları sırasıyla 54.10 ppm, 24.50 ppm, 23.50 ppm, 21.20 ppm de kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir.

Polihalojenli bütadien bileşiklerinin birçok US-Patentinde belirtildiği gibi herbisit, fungusit, insektisit vb. biyolojik aktivite özelliklerine sahip oldukları ve zirai amaçlı olarak böceklerin kontrolünde kullanıldığı açıklanmıştır [59,60]. Bu nedenle, sentezlenen bu bileşiklerin biyolojik aktivite göstereceği, tıpta ve çeşitli endüstriyel alanlarda faydalı olacağı umulmaktadır. Sentezlenen orjinal hedef bileşiklerin organik kimya literatürüne katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

SENTEZLENEMEYEN BİLEŞİKLER

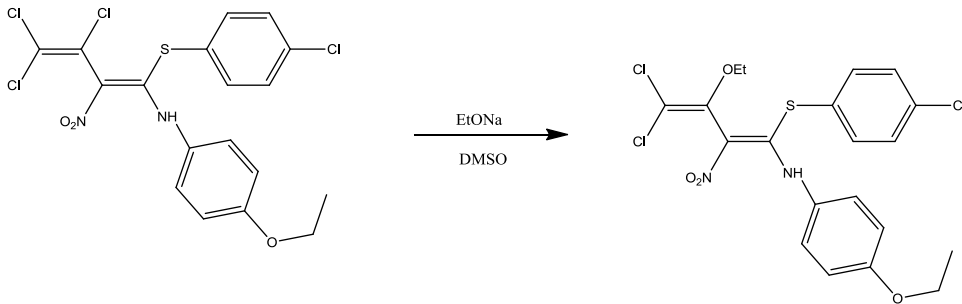
(E)-N-(4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-3-etoksi-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)-4-etoksianilin (12)



(0.48 g, 1 mmol) (E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin (4) ve (0.0816 g, 1.2 mmol) sodyum etoksit (EtONa) 5 mL etanol ortamında ve 0 °C da magnetik karıştırıcı ile 10 dakika, daha sonra oda sıcaklığında 2 gün 40°C’de karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Oluşan katı madde vakumlu ortamda süzüldü. Su (3x5 mL) ve etanol (3x5 mL) ile yıkanarak süzüldü. 1 gün kuruması için bekletildi.

Elde edilen ürünün spektroskopik dataları hedef ürünün sentezlenmediğini göstermiştir.

(E)-N-(4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-3-etoksi-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)-4-etoksianilin (12)

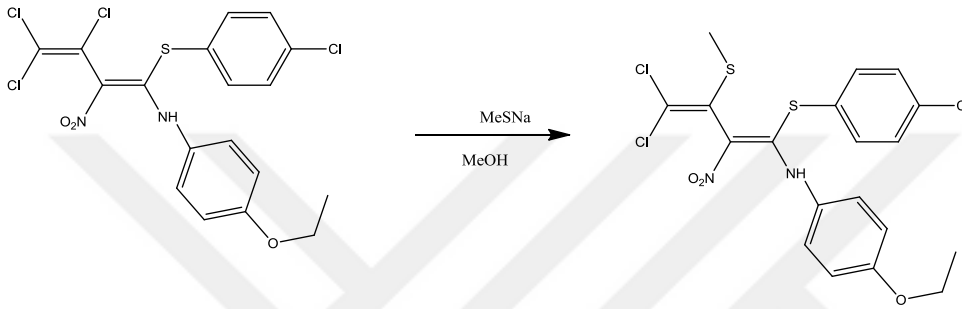


(0.48 g, 1 mmol) (E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)aniline (4) ve (0.0816 g, 1.2 mmol) EtONa, 5 mL DMSO ortamında ve

magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 2 gün, 50°C’de 2 gün ve 80°C’de de 1 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi.

TLC sonucunda başlangıç maddelerinin reaksiyona girmediği gözlemlendi.

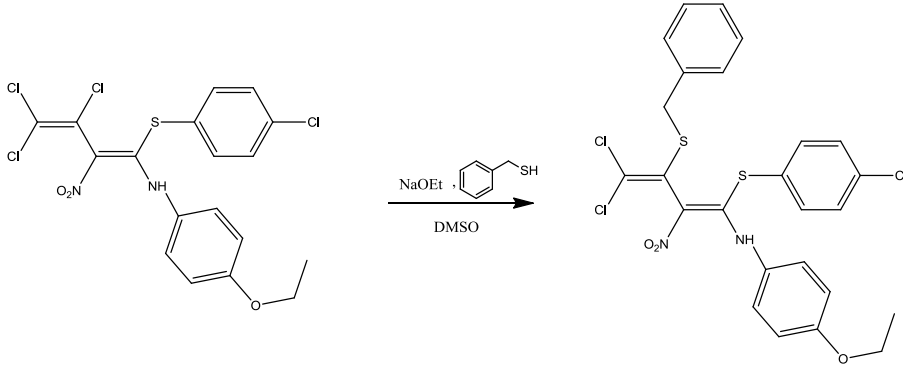
(E)-N-(4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-3-(metiltio)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)-4-etoksianilin (13)



(0.48 g, 1 mmol) (E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin (4) ve (0.168 g, 2.4 mmol) MeSNa, 5 mL etanol ortamında ve 0 °C da magnetik karıştırıcı ile 10 dakika, daha sonra oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. TLC’den reaksiyon ortamında MeSNa bittiği tespit edildiği için MeSNa (0.14 g, 2 mmol) ilave edildi ve 1 gün daha karıştırmaya devam edildi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandıca, reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Oluşan katı madde vakumlu ortamda süzüldü. Su (3x5 mL) ve metanol (3x5 mL) ile yıkanarak süzüldü. 1 gün kuruması için bekletildi.

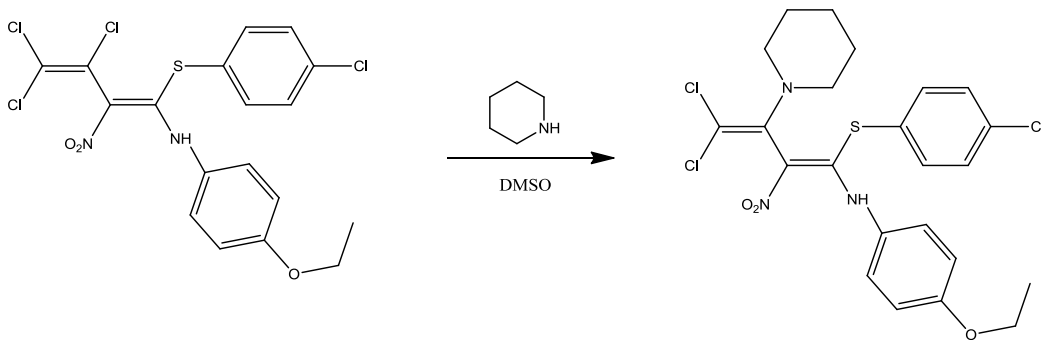
TLC’de R_f değerleri çok yakın üç ürün olduğu, başlangıç maddelerinin bittiği gözlemlendi. Ancak spektroskopik datalar beklenen hedef ürünün sentezinin gerçekleşmediği gözlemlenmiştir.

(E)-N-(3-(benziltio)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)-4-etoksianilin (14)



(0.48 g, 1 mmol) (E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin (4), (0.24 g, 3.5 mmol) EtONa ve (0.372 g, 3.1 mmol) benzilmerkaptan 5 mL DMSO ortamında magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 3 gün ve 50°C'de 6 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Oluşan katı madde vakumlu ortamda süzüldü. Kuruması için bekletildi. Kolon kromatografisi ile saflaştırma yapıldı. Disülfid bağları nedeniyle kolondan ürün alınamadı.

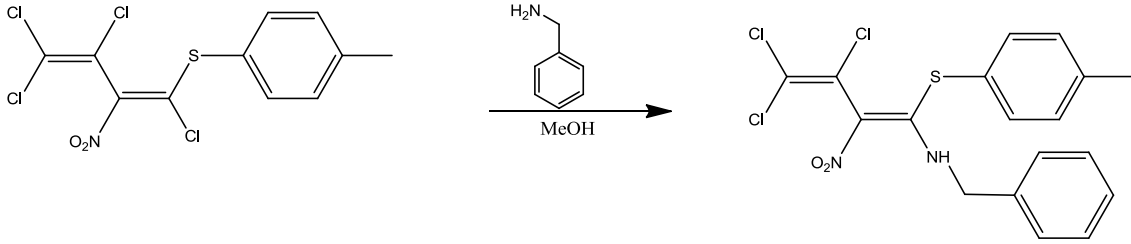
(E)-N-(4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitro-3-(piperidin-1-il)büta-1,3-dien-1-il)-4-etoksianilin (15)



(0.48 g, 1 mmol) (E)-4-etoksi-N-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin (4) ve (0.204 g, 2.4 mmol) piperidin 5mL DMSO ortamında magnetik karıştırıcı oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi.

Reaksiyon sonucunda polimerik madde oluştuğu ve hedef molekülün sentezlenemediği gözlenmiştir.

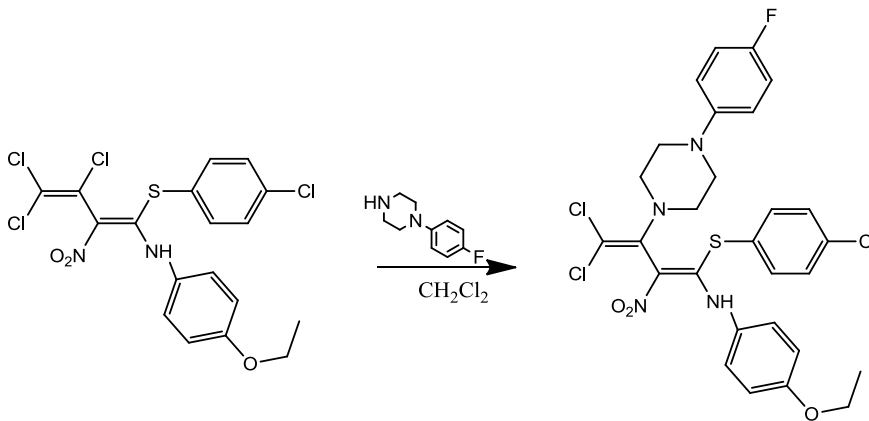
(E)-N-benzil-3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-amin (16)



(2 g, 5.5 mmol) (Z)-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(p-tolil)sülfan (3) ve (0.225 g, 2.1 mmol) benzilamin 10 mL metanol ortamında ve 0 °C da magnetik karıştırıcı ile 10 dakika, daha sonra oda sıcaklığında 1 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Oluşan katı madde vakumlu ortamda süzüldü. Su (3x5 mL) ve etanol (3x5 mL) ile yıkanarak süzüldü. 1 gün kuruması için bekletildi.

Spektroskopik datalar hedef ürünün oluşmadığını göstermiştir.

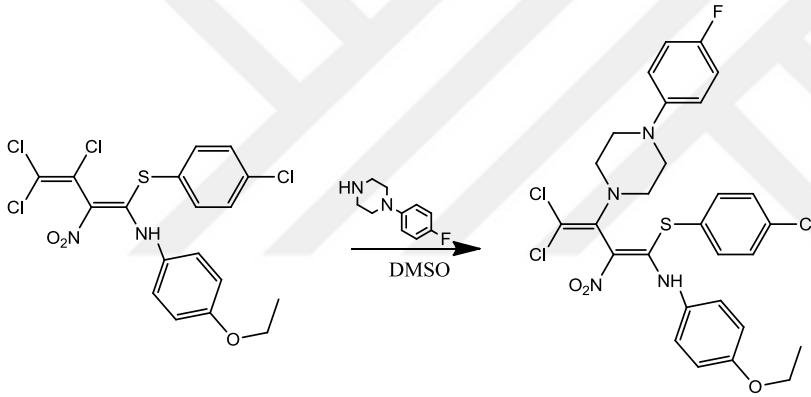
(E)-N-(4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-3-(4-(4-florofenil)piperazin-1-il)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)-4-etoksianilin (17)



(0.48 g, 1 mmol) (*E*)-4-etoksi-*N*-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin(4) ve (0.54 g, 3 mmol) 1-(4-florofenil)piperazin, 5 mL diklorometan ortamında magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Oluşan madde vakumlu ortamda süzüldü. Metanol (3x5mL) ile yıkanarak süzüldü. Karışım kloroform (3x50 mL) ve su (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Kalsiyumklorür ile kurutuldu ve süzüldü. Kloroform rota-evaporatörde geri kazanıldı. Geriye kalan ham ürün kolon kromatografisi yapıldı. Ürün daha sonra kristallendirme işlemi yapıldı.

Ürün kristallendirilemedi.

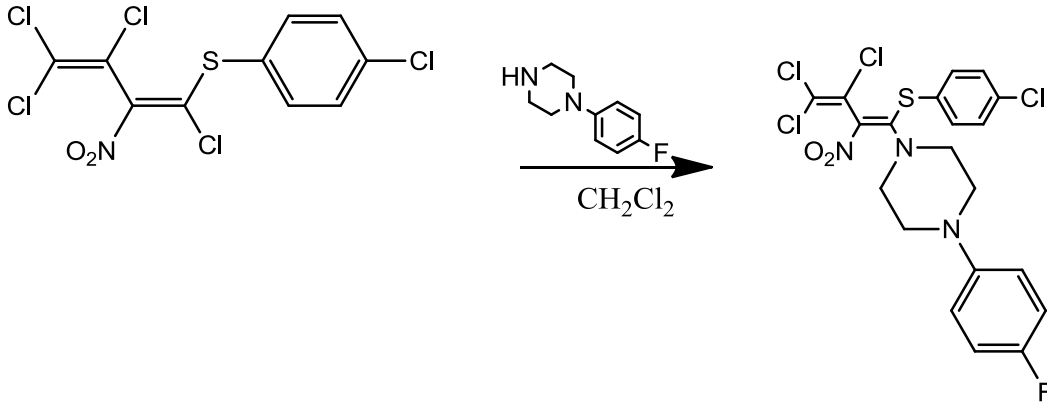
(*E*)-*N*-(4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-3-(4-(4-florofenil)piperazin-1-il)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)-4-etoksianilin (17)



(0.48 g, 1 mmol) (*E*)-4-etoksi-*N*-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)anilin(4) ve (0.54 g, 3 mmol) 1-(4-florofenil)piperazin, 5 mL DMSO ortamında magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 6 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Oluşan katı madde vakumlu ortamda süzüldü. Su (3x5 mL) ve metanol (3x5 mL) ile yıkanarak süzüldü.

Reaksiyon sonucunda polimerik madde oluştuğu gözlemlendi.

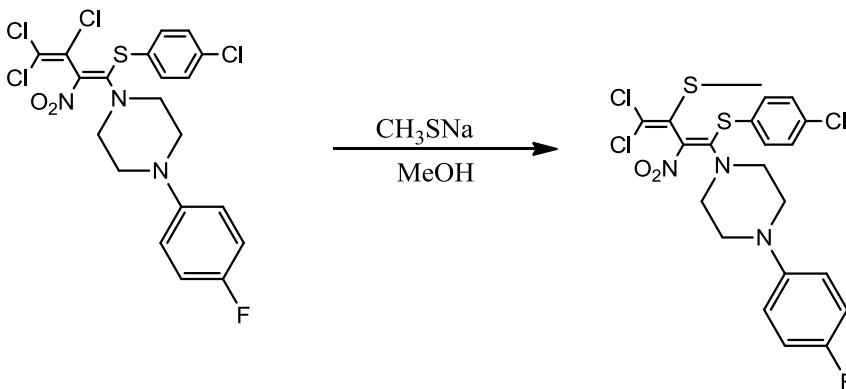
(E)-1-(4-florofenil)-4-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)piperazin (18)



(0.5 g, 1.3 mmol) (Z)-4-(4-klorofenil)(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)sülfan (2) ve (0.45 g, 2.5 mmol) 1-(4-florofenil)piperazin, 5 mL diklorometan ortamında magnetik karıştırıcı oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC kontrol edildi. Diklorometanın fazlası uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Yağ kıvamında bir kalıntı oluştu. Ekstraksiyon işlemi yapıldı.

19. bileşik için başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır [5].

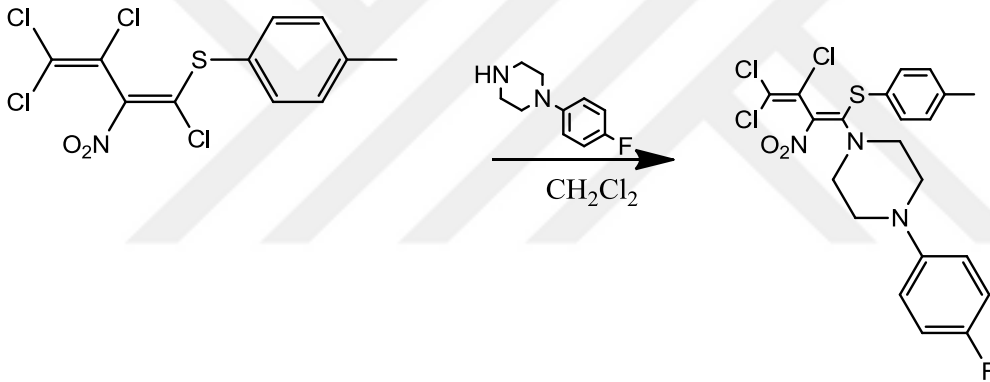
(E)-1-(4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-3-(metiltiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)-4-(4-florofenil)piperazin (19)



(0.52 g, 1 mmol) (E)-1-(4-florofenil)-4-(3,4,4-trikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)piperazin (18) ve (0.35 g, 5 mmol) sodyum metan tiyolat 5 mL diklorometan ortamında magnetik karıştırıcı oda sıcaklığında 6 gün ve 40°C'de 7 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Diklorometanın fazlası uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Oluşan madde filtre edildi.

Oluşan ürünün spektroskopik değerleri başlangıç maddesinin reaksiyona girmediğini göstermiştir.

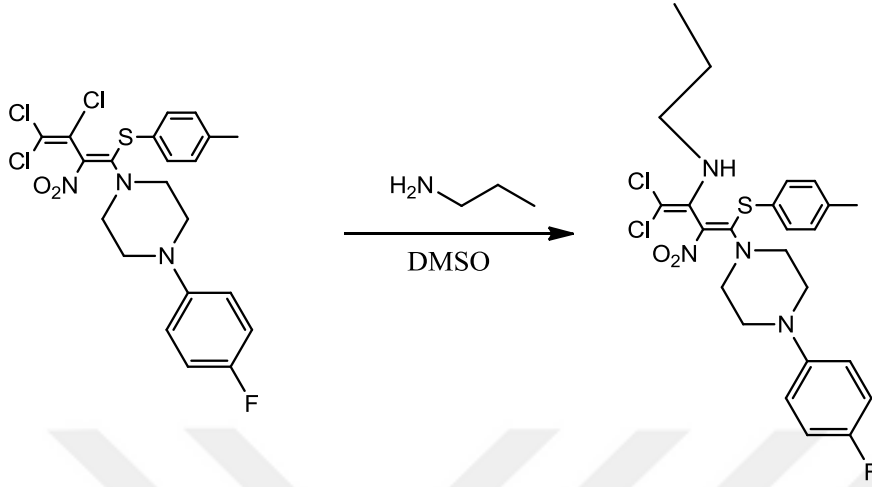
(E)-1-(4-florofenil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperazin (20)



(2 g, 5.5 mmol) (Z)-(1,3,4,4-tetrakloro-2-nitrobüta-1,3-dien-1-il)(*p*-tolil)sülfan (3) ve (2 g, 11 mmol) 1-(4-florofenil)piperazin 10 mL diklorometan ortamında magnetik karıştırıcı oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Diklorometanın fazlası uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Yağ kıvamında kalıntı elde edildi. Ekstraksiyon işlemi yapıldı. CaCl₂ ile kurutuldu.

21.bileşik için başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır [5].

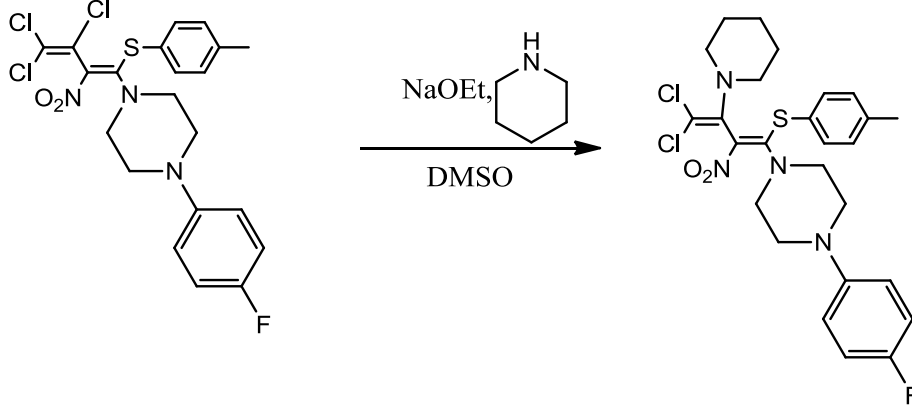
(E)-1,1-dikloro-4-(4-(4-florofenil)piperazin-1-il)-3-nitro-N-propil-4-(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-2-amin (21)



(0.5 g, 1 mmol) (E)-1-(4-florofenil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperazin (20) ve (0.5 g, 8.5 mmol) *n*-propilamin 10 mL DMSO ortamında magnetik karıştırıcı oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Oluşan katı madde vakumlu ortamda süzüldü. Su (3x5 mL) ve etanol (3x5 mL) ile yıkanarak süzüldü. 1 gün kuruması için bekletildi.

Ürünün spektroskopik datalar hedef ürünün oluşmadığını göstermiştir.

(E)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-3-(piperidin-1-il)-1-(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)-4-(4-florofenil)piperazin(22)



(0.5 g, 1 mmol) (E)-1-(4-florofenil)-4-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperazin (20) ve (0.3 g, 3.5 mmol) piperidin (0.24 g, 3.5 mmol) NaOEt 10 ml DMSO ortamında magnetik karıştırıcı oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımına 1-2 damla HCl ve 20-30 mL su eklendi. Oluşan katı madde vakumlu ortamda süzöldü. Su (3x5 mL) ve etanol (3x5 mL) ile yıkanarak süzöldü.1 gün kuruması için bekletildi.

Ürünün spektroskopik datalar hedef ürünün oluşmadığını göstermiştir.

KAYNAKÇALAR

1. Gökmen Z., Deniz N.G., İbiş C., 2014, 'Synthesis of Tris(Arylthio)-1,3-Butadienes by Nucleophilic Vinylic Substitution of Polyhalogenated Nitrodienes and Structural Elucidation of the Products', Phosphorus, Sulfur and Silicon, 190:1, 93-102.
2. Kaberdin R.V., Potkin V.I., Zapolskii V.A., 1997, 'Nitrobutadienes and their halogen derivatives: synthesis and reactions', Russ. Chem. Rev., 66(10), 827-842.
3. Sayıl Ç., İbiş C., 2013, 'Synthesis and Crystal Structures of 4,4-Dichloro-2-nitro-1,1,3-tris(phenylsulfanyl)-buta-1,3-diene and 4,4-Dichloro-2-nitro-1,1-bis(phenylsulfanyl)-3-(phenylsulfanyl)-buta-1,3-diene', Asian Journal of Chemistry, Vol.25, 8093-8096.
4. Zapolskii V.A., Namyslo J.C., Arnold E., Adam W., Kaufmann D.E., 2004, 'Chemistry of Polyhalogenated Nitrobutadienes, 1: A New Synthesis of Perfunctionalized 3-Amino-4-nitrothiophenes', Heterocycles, Researchgate, Vol. 63, 1281 – 1298.
5. İbiş C., Deniz G.N., 2008, 'The reactions of polyhalogenated-2-nitro-1,3-butadiene with alkylthio, thiomorpholine and piperazine derivatives', Indian Journal of Chemistry, Vol 47B, 1407-1413.
6. Hassall K. A., 1982, The Chemistry of Pesticides, Verlag Chemie, Weinheim, Germany.
7. İbiş C., Kırbaslar G.F., Aydınlı G., 2004, 'Some new S-,S,S- and N,S-substituted 2-nitrodienes and butadienyl-substituted piperazines', Phosphorus, Sulfur and Silicon, 179:10, 1975-1982.
8. Gokmen Z., Deniz N.G., Onana M.E., Stasevychb M., Zvarych V., Komarovska Porokhnyavets O., Novikov V., 2015, 'Synthesis, Characterization and Biological Evaluations of Novel 1,4-Substituted Piperazine Derivatives', Wulfenia Journal Klagenfurt Austria, Vol 22.371-391.
9. Solomons, T.W.G. (Çeviri Editörleri, Okay G., Yılmaz Y.), 2000, Organik Kimya, Seventh Edition, John Wiley & Sons, Inc., United States.
10. Kirk R.E., Othmer D.F., 1963, Encyclopedia of Chemical Technology, Amines, Second Edition, 2, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons., Inc., Newyork.
11. Mc Murry J., 2008, Organic Chemistry, Seventh Edition, Thomson Brooks/Cole.
12. Kirk R.E., Othmer D.F., 1969, Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons., Inc., Newyork, Amines, 0471483390.
13. Flashchentrager B., Wannachaff G., 1934, Chem. Ber., 215, 1121.
14. [https://tr.wikipedia.org/wiki/Amin_\(kimya\)](https://tr.wikipedia.org/wiki/Amin_(kimya)) (Ziyaret Tarihi: 31.11.2015)

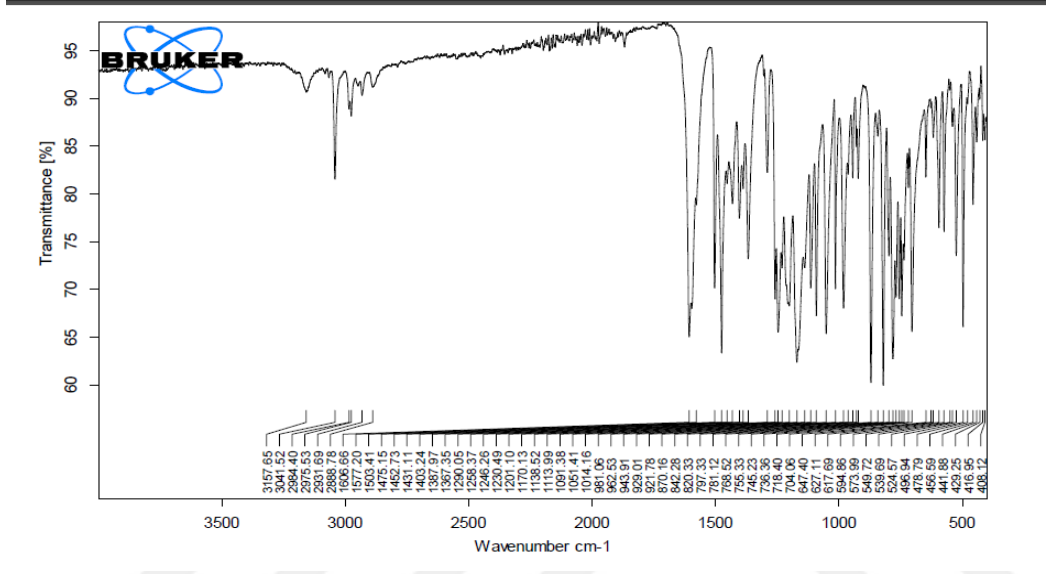
15. Morrison R.T., Boyd R.N., 1992, Organic Chemistry, Sixth Edition, Prentice Hall, United States.
16. Pollard C.B., Macdowell L.G., 1934, 'A new Synthesis of N-onophenylpiperazine', Journal of the American Chemical Society, 2199.
17. Oldekop Y.A., Kaberdin R.V., 1976, 'Action of nitric acid on certain Octachloro hexanes', Zh. Org .Khim., 12 (9), 2039-2040.
18. Mosher H.S, Cornell J., Stafford O.L., Roe T., 1953, 'Synthesis of Piperazines by Reductive Cyclization', J. Am. Chem. Soc., 75, 4949.
19. Fessenden R.J., (Çeviri Editörü, Uyar T.), 1992, Organik kimya, 824-849, ISBN 0-534-12252-3.
20. Oldekop Y.A., Kaberdin R.V., 1986, 'Synthesis and properties of mixed Perhalo-2-nitro-1,3-butadiene', Zh. Org. Khim., 22 (7), 1389-1393.
21. Bruice P.Y., 2007, Organic Chemistry, Fifth Education, Prentice Hall, New Jersey, 0131963163.
22. Oldekop Y.A., Kaberdin R.V., Potkin V.I., 1979, 'Crystal and Molecular Structure of 3-(Trichloromethyl)-4-chloro-5-isopropoxyisothiazole', Zh. Org. Khim., 15(5),1099.
23. İbiş C., Göksel F.S., 1994, 'Neue Thioether aus 2-Niro-pentachlor-1,3-butadiene und Sulfonyl- und Sulfinyl-1,3-butadiene aus Tetrakis(organylthio) und Tris(organylthio)-1,3-buradien', Phosphorus, Sulfur and Silicon, 97, 165.
24. Clayden J.P.,Greeves N.,Warren S.,Wothers P.D., 2001,Organic Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 0-19-850346-6.
25. Rodd E.H., 1965, Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Chapter-6, Elsevier Publishing Company, New York, 113-121.
26. Kirk R.E., Othmer D.F., 1969, Encyclopedia of Chemical Technology, 20, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons., Inc., Newyork, Thiols, 205-215.
27. Young L.,Maw G.A., 1958,The Metabolism of Sulfur Compounds, John Wiley & Sons, Inc.,New York.
28. Challenger F., GrenWood D., 1949, ' Detection of n-propylthiol in the onion.The fission and methylation of diallyl disulphide in cultures of scopulariopsis brevicaulis', Biochem. J., 44(1), 87-91.
29. <http://www.mustafaaltinisik.org.uk/89-1-02.pdf> (Ziyaret Tarihi: 22.09.2016)
30. Tüzün C., 2005,Organik Kimya , Palme Yayıncılık, Ankara, 975-7477-19-2.

31. Rodd E. H., 1964, Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Second Edition, Chapter 5, Elsevier Publishing Company, New York, 73-92.
32. Smith M.B., March J., 2007, March's Advanced Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., USA, ISBN 13:978-0-471-72091-1, ISBN 10:0-471-72091-7.
33. Rodd H.E., A.C.G.I., D.I.C., F.R.I.C., 1951, Chemistry of Carbon Compounds, Volume I, Part A, Elsevier Publishing Company, New York.
34. Overman S., 1974, 'The Reduction of Aryl Disulfides with Triphenylphosphine and water', Synthesis, 59-60.
35. Danehy J.P., Hunter W.E., 1967, 'The Alkaline Decomposition at Organic Disulfides II. Alternative Pathways as Determined by Structure', Journal of the American Chemical Society, 32, 2047.
36. Hart H., Hart D.J., Craine L.E., (Çeviri Editörü, Uyar T.), Organik Kimya, Palme Yayıncılık, Ankara, 975-7477-37-0.
37. Reid E.E., 1958, Organic Chemistry of Bilavent Sulfur, Chemical Publishing Co., Inc., New York.
38. Fryling C.F., Whitby ET.AL., EDS G.F., 1963, Synthetic Rubber, John Wiley & Sons. Inc. 4.
39. Kohler E.P., Potter H., 1935, Journal of the American Chemical Society, 57, 1316.
40. Oswald A.A., Griesbaum K., 1966, Organic Sulfur Compounds, Volume II, Chapter 9.
41. Stacey F.W., Harris J.F., 1963, Organic Reactions, John Wiley & Sons. Inc., 4.
42. Reid E.E., 1958, Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, II, Chemical Publishing Co., New York, 13-57.
43. Ross J., 1934, 'The Action of Sodium Ethoxide upon Phenyl Thiocyanate', Journal of the American Chemical Society, 56, 727.
44. Linstromberg W.W., (Çeviri editörü, Uyar T.), 1983, Modern Organik Kimya, 271-280.
45. Breusch F.L., (Çeviri Editörü, Ulusoy ,E.), 1981, Genel Organik Kimya, 84-91.
46. Rodd E. H., 1964, Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Second Edition, Chapter 3, Elsevier Publishing Company, New York, 478-487.
47. http://www.kimyaegitimi.org/sites/default/files/mufredat/alkil_halojenurler.pdf (Ziyaret Tarihi 10.11.2016)
48. http://www.kimyaakademi.com/KonuDersNotlari/ORGANIK_ALKIL_HALOJENURLER.pdf (Ziyaret Tarihi: 10.11.2016)

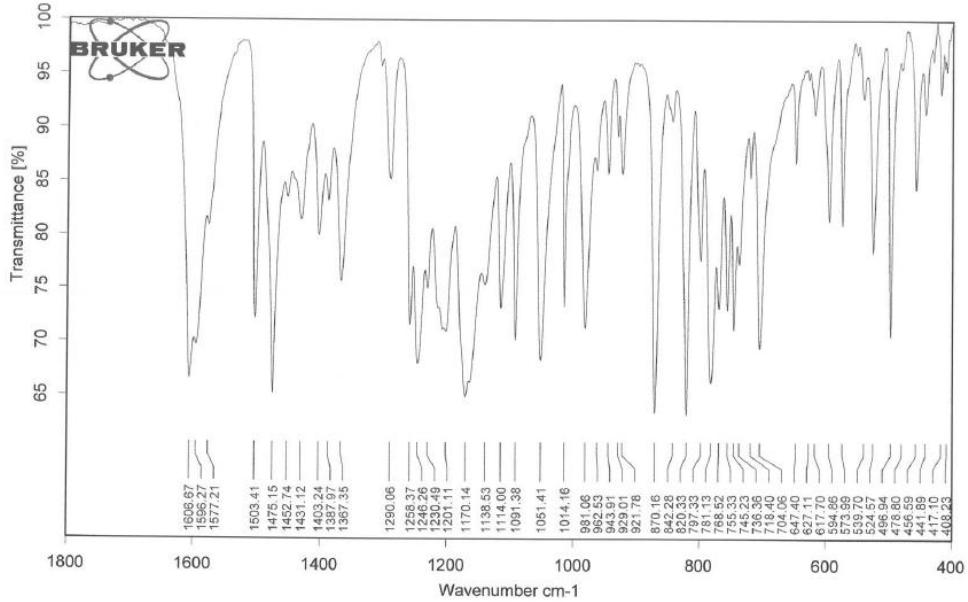
49. Araneo S., Arrigoni R., Bjorsvik H.R., Fontana F., Liguori L., Minisci F., Recupero F., 1996, 'New free-radical chain processes involving substitution of vinyl and aryl chlorides by alkanes, alkenes, esters and ethers' *Tetrahedron Lett.*, 37(38), 6897.
50. Frank, C.E., Blackham A.U., 1950, Free-Radical Initiated Dimerization, *Journal of the American Chemical Society*, 72, 3283.
51. Oldekop, Y.A., Kaberdin, R.V., Busluouskaya E.E., Shingel I.A., 1979, *Zh. Org. Khim.*, 15, 4, 691.
52. Potkin V.I., Zapolskii V.A., Kaberdin R.V., 1996, *Izv. Akad. Nauk Bel., Ser. Khim. Nauk.*, 40, 68.
53. Zapol'skii V., Namyslo J.C., Gjikaj M., Kauyfmann D.E., 2014, 'Chemistry of polyhalogenated nitrobutadienes, 14: (Z)-2-allylidenethiazolidin-4-ones', *Beilstein Journal Of Organic Chemistry*, 10, 1638-1644.
54. İbiş C., Sayıl C.M., Deniz G.N., 2006, '1,3,4,4-Tetrachloro-4-(4-chlorophenylsulfanyl)-2-nitrobuta-1,3-diene', *Acta Cryst.*, E62, o800-801.
55. Zapolskii V.A., Namyslo J.C., Gjikaj M., Kaufmann D.E., 2007, 'Chemistry of polyhalogenated nitrobutadienes, 4: reactions of mono-, bis-, and tris(4-tolylthio) derivatives of 2-nitroperchloro-1,3-butadiene with α,β -bifunctional nucleophiles', *Arkivoc*, 76-93.
56. Zapolskii V.A., Namyslo J.C., Fischer R., Kaufmann D.E., 2009, 'Chemistry of polyhalogenated nitrobutadienes, 8: Nitropolychlorobutadienes-Precursors for insecticidal neonicotinoids', *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 4206-4215.
57. Viktor ZAPOLSKII ve Prof. Dr. Dieter E. KAUFMANN yayınlanmayan çalışması.
58. İbiş C., Tuyun A.F., 2012, 'Reactivity Study of 2,4-Dinitrobuta-1,3-Dienes Towards Mono-, Poly-, and Persulfanyl, 1 Conjugated Dienes by Regiospecific Vinyl Group Activation', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 187:10, 1161-1172.
59. Bluestone H., 1962, 'Polyunsaturated sulfides and sulfones and method of preparing same', U.S. Patent No. 3021370, *Chem. Abstr.* 57, 3293c.
60. Kaufmann D.E., Zapolskii V., Erdelen C., Reckmann U., Lösel P., Jeschke P., Fischer R., 2003, 'Halogenated nitrobutadienes for controlling animal pests', U.S. Patent No. 7332512.

EKLER

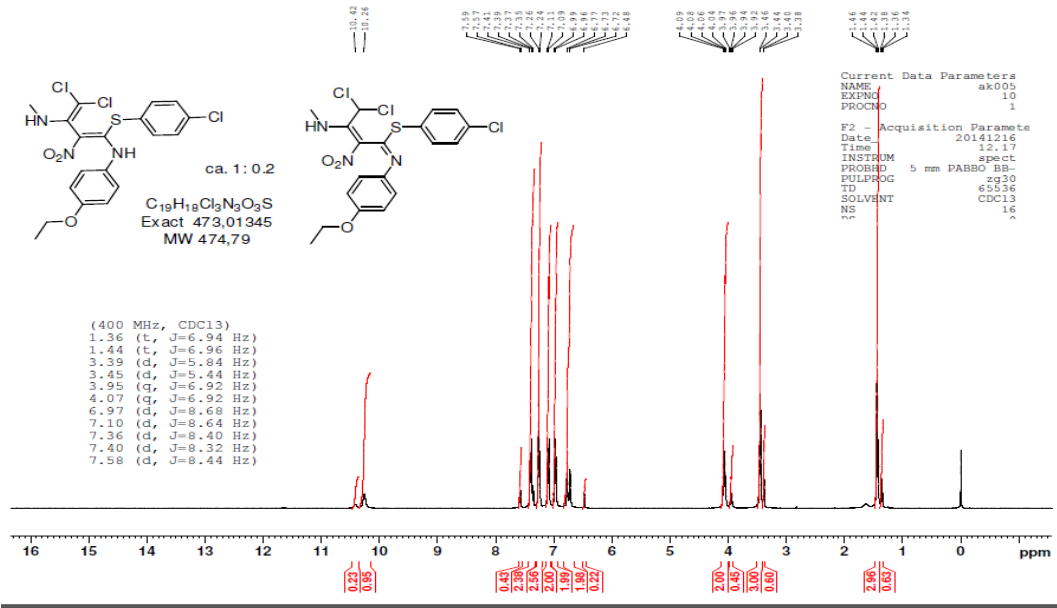
EK 1 : (E)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-N¹-(4-etoksifenil)-N³-metil-2-nitrobüta-1,3-dien-1,3-diamin ve (1Z,2E)-4-klorofenil-4,4-dikloro-N-(4-etoksifenil)-3-(metil amino)-2-nitrobüt-2-enimidotiyoat (5) Bileşğinin Spektrumları



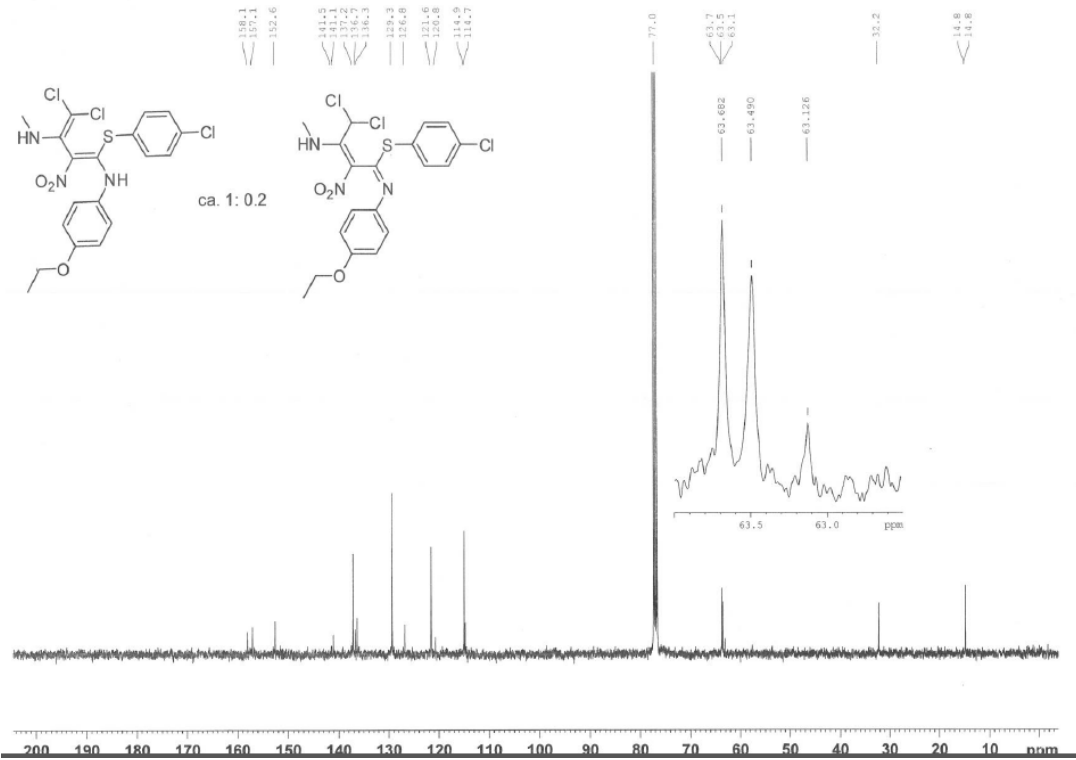
EK 1-Şekil 1. 5 Bileşğinin FT-IR Spektrumu



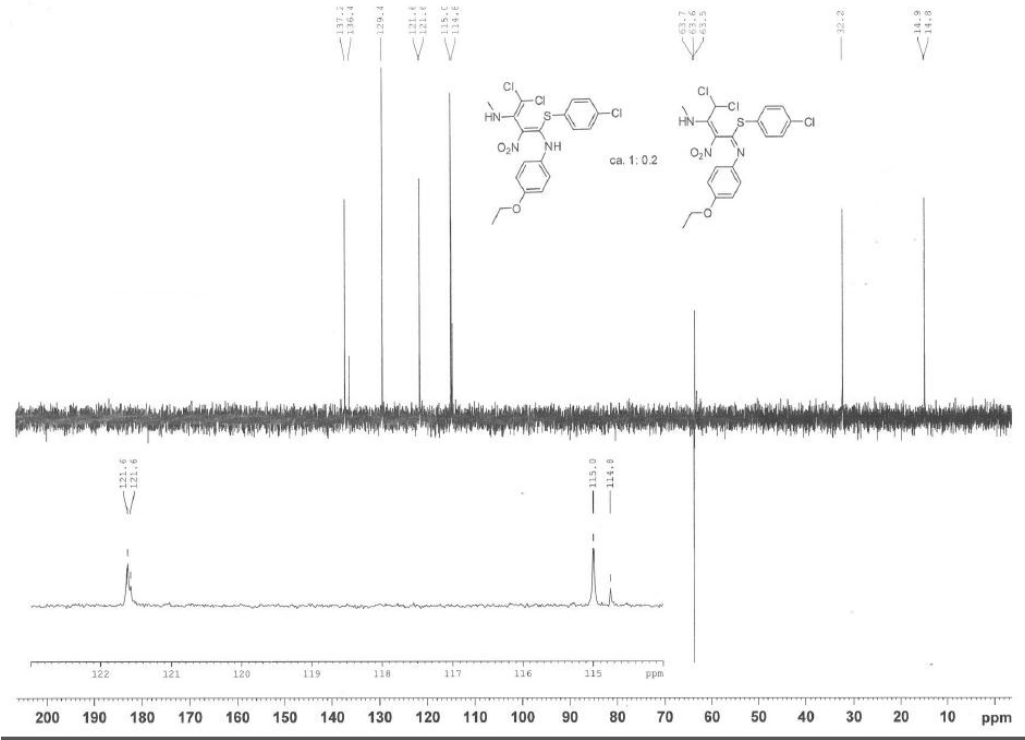
EK 1-Şekil 2. 5 Bileşğinin FT-IR Spektrumu



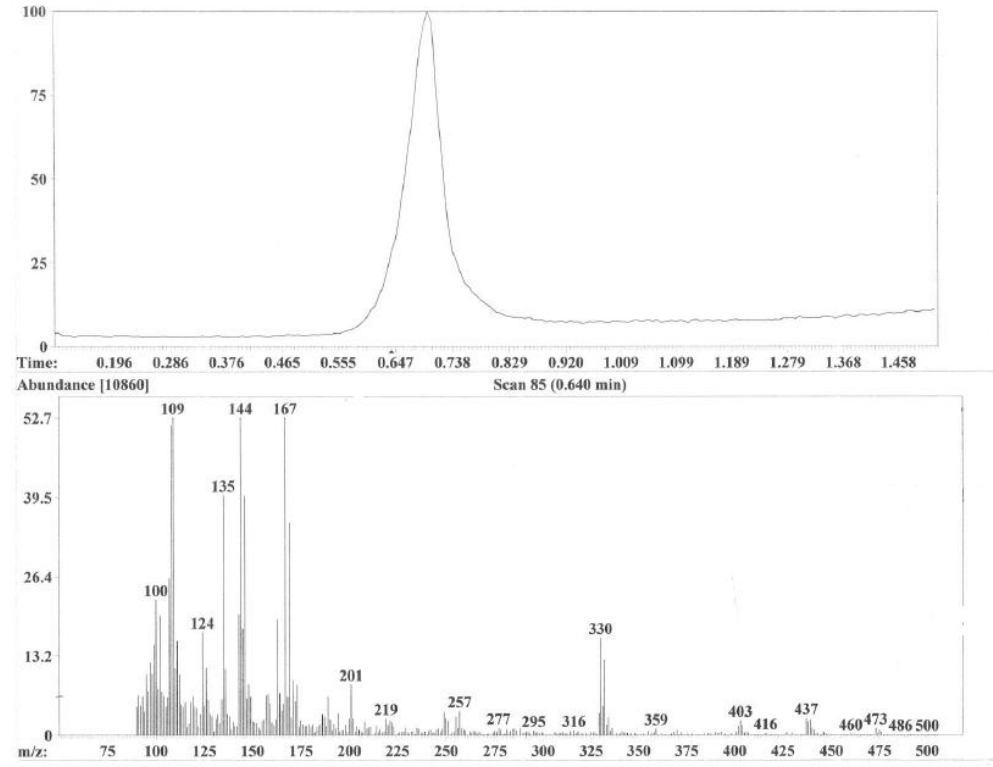
EK 1-Şekil 3. 5 Bileşiğinin 1H -NMR Spektrumu



EK 1-Şekil 4. 5 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu

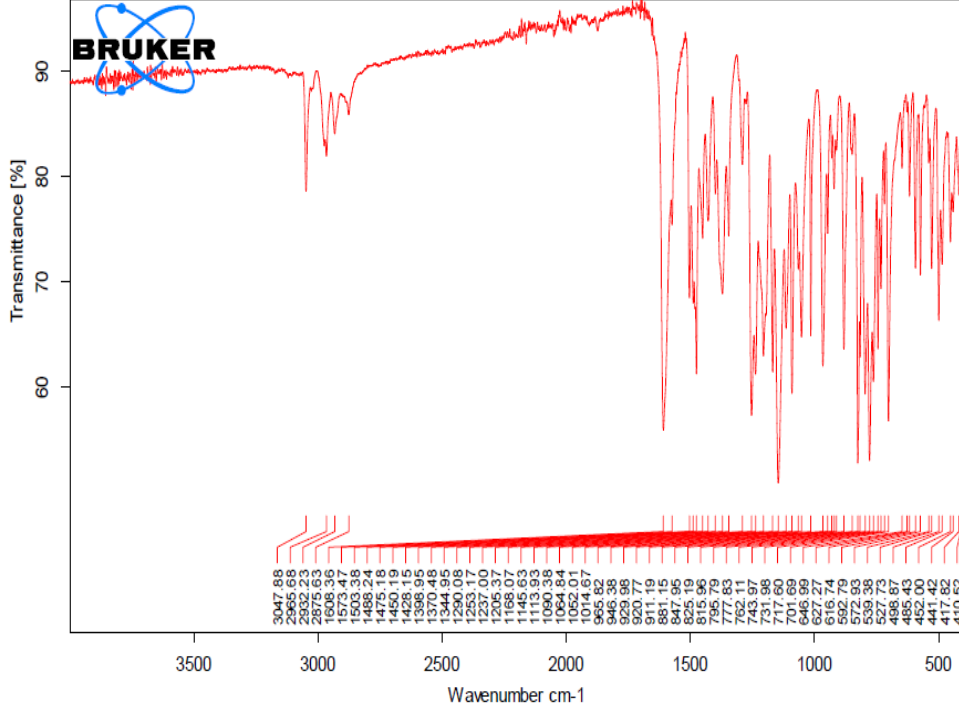


EK 1-Şekil 5. 5 Bileşiğinin DEPT NMR Spektrumu

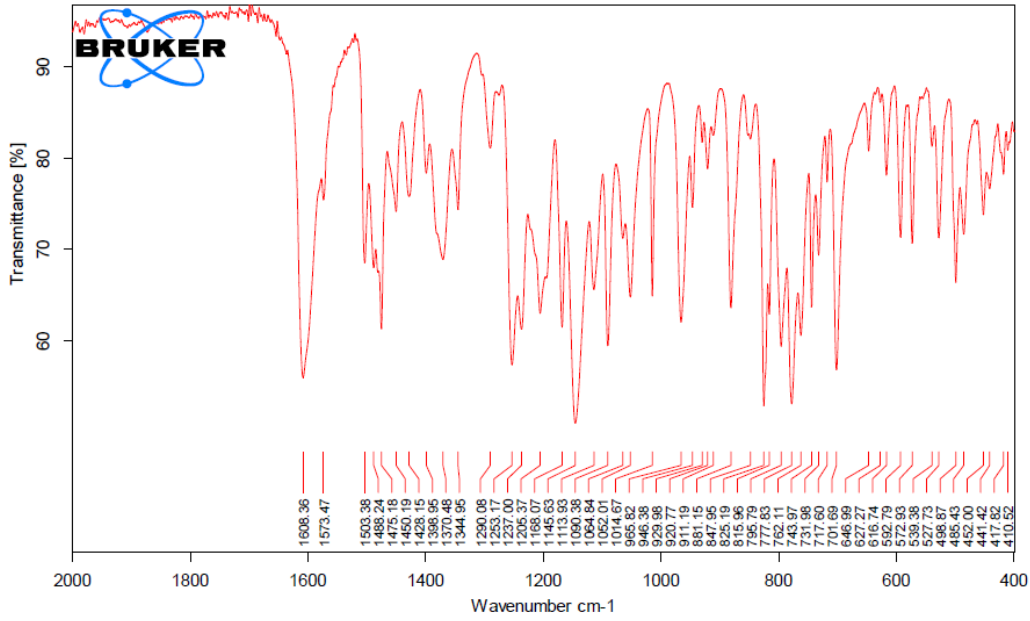


EK 1-Şekil 6. 5 Bileşiğinin MS Spektrumu

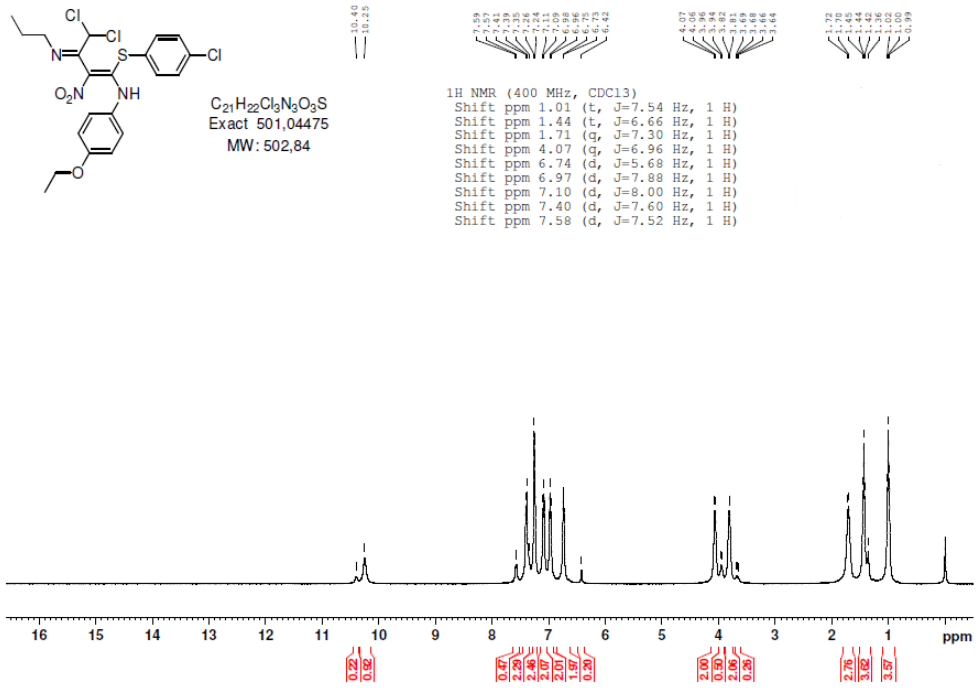
EK 2: *N*-((1*E*,3*Z*)-4,4-dikloro-1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitro-3-(propilimino)büt-1-en-1-il) -4-etoksianilin ve (1*Z*,2*E*)-4-klorofenil-4,4-dikloro-*N*-(4-etoksifenil)-2-nitro-3-(propil amino)büt-2-enimidotiyoat (6) Bileşiğinin Spektrumları



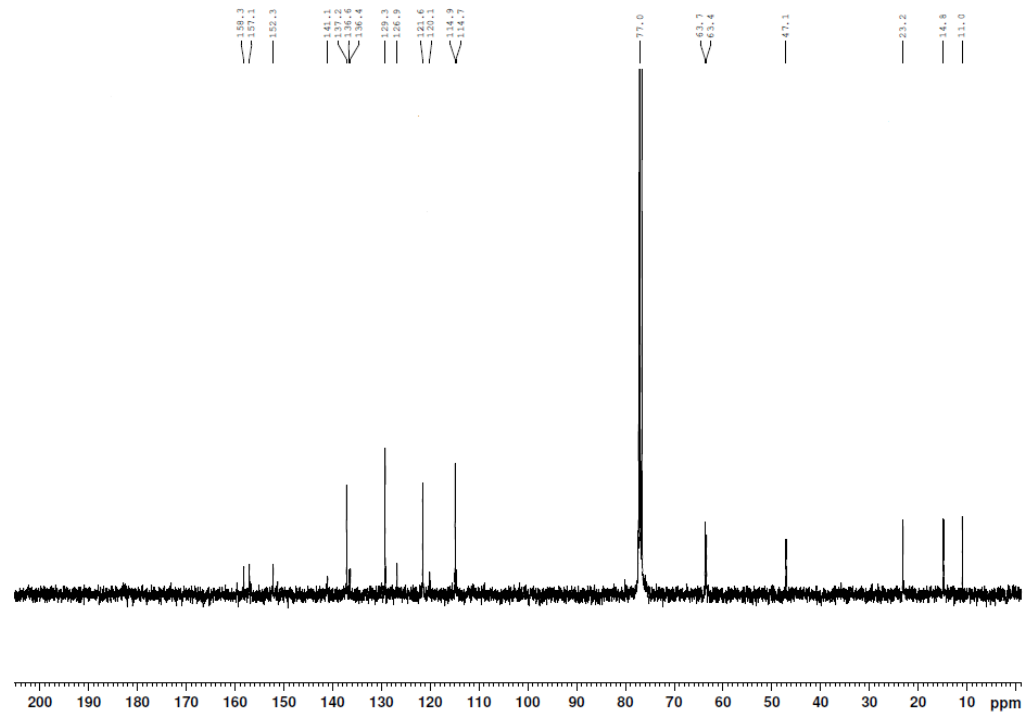
EK 2-Şekil 7. 6 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



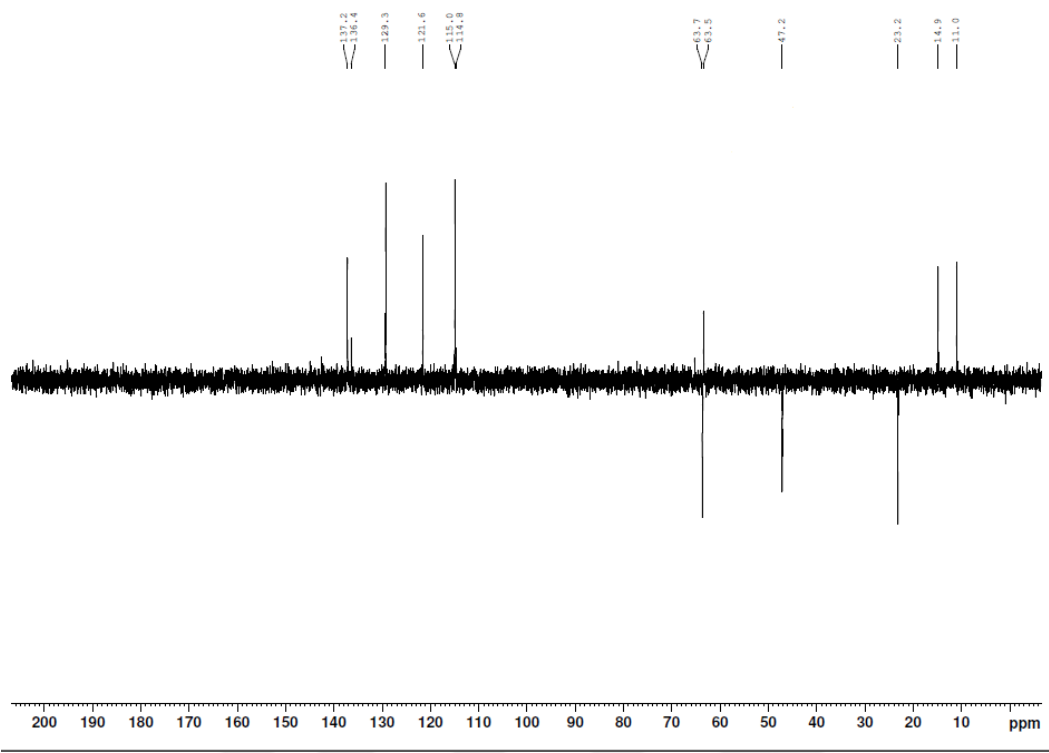
EK 2-Şekil 8. 6 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



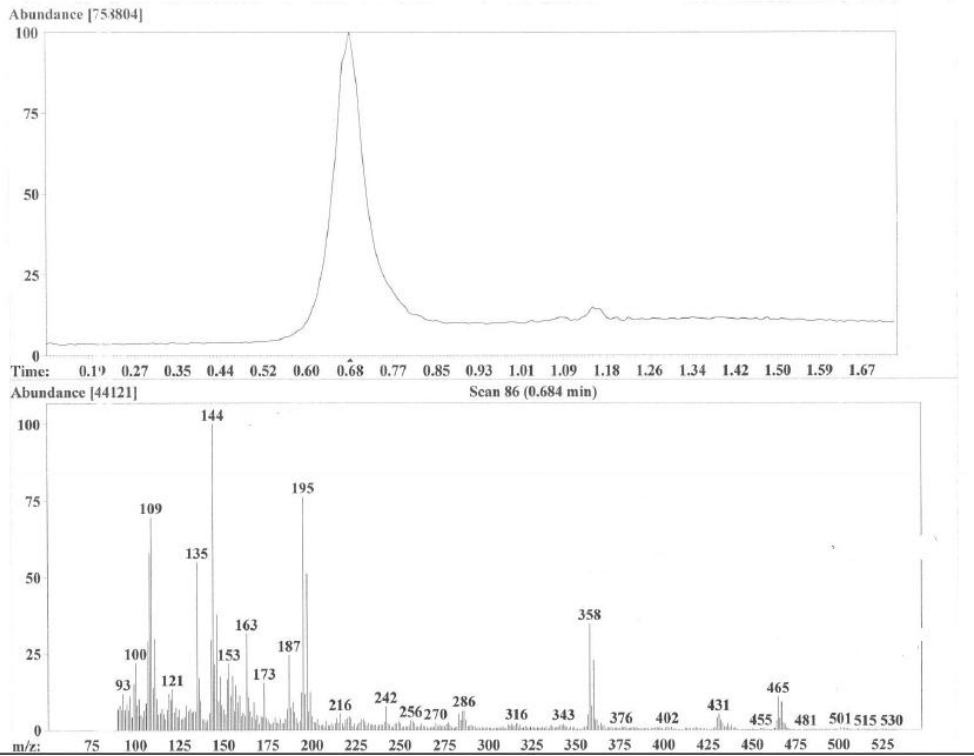
EK 2-Şekil 9. 6 Bileşiminin 1H -NMR Spektrumu



EK 2-Şekil 10. 6 Bileşiminin ^{13}C -NMR Spektrumu

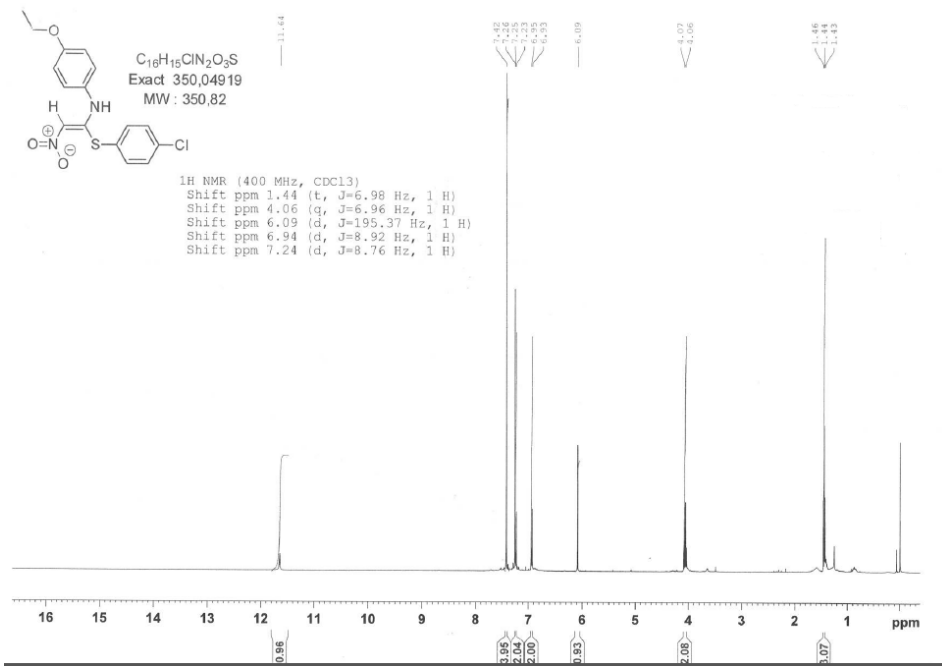


EK 2-Şekil 11. 6 Bileşiminin DEPT NMR Spektrumu

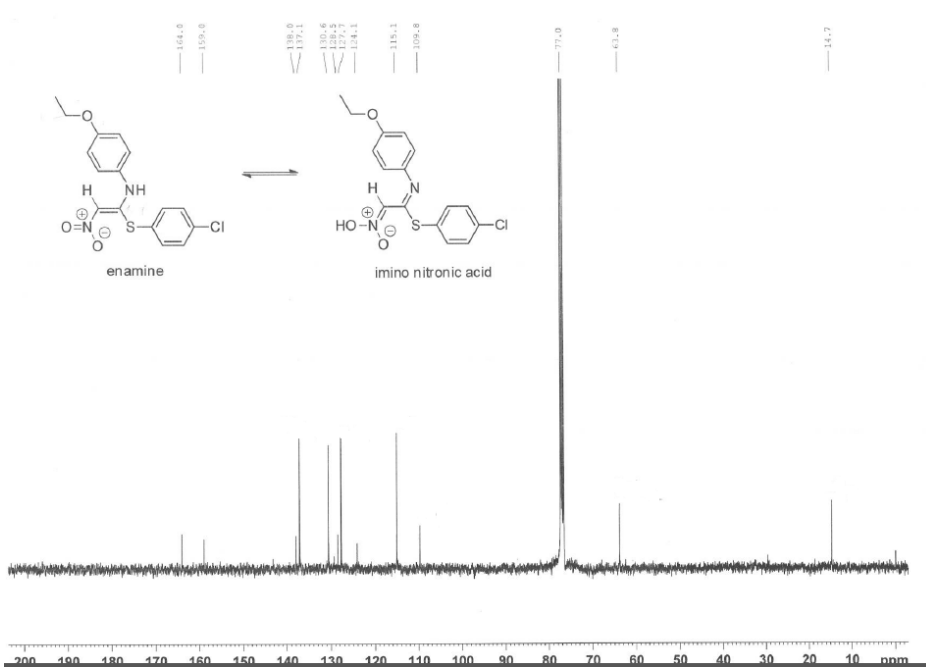


EK 2-Şekil 12. 6 Bileşiminin MS Spektrumu

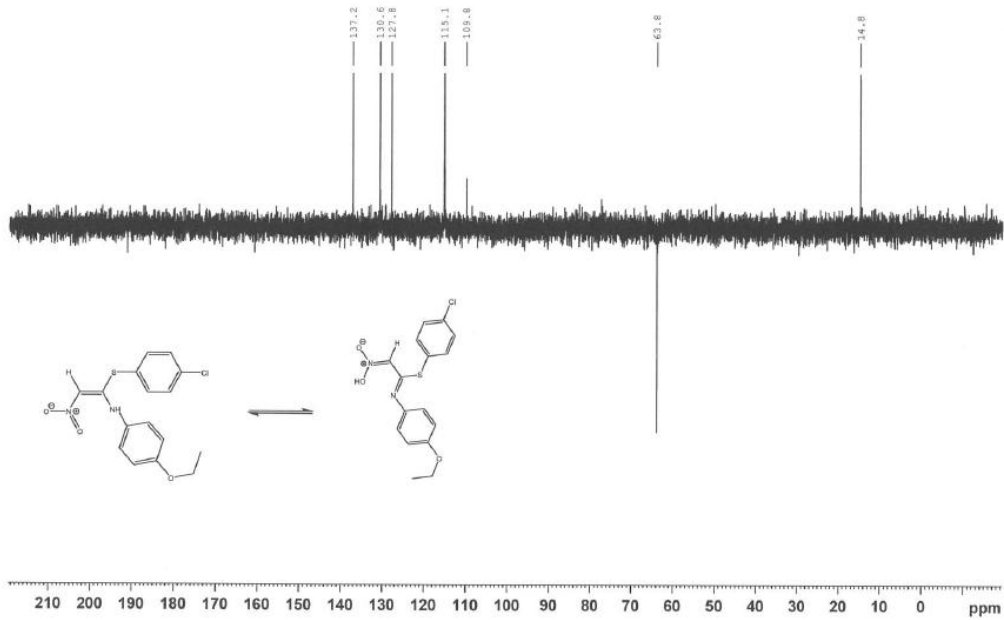
EK 3: (E)-N-(1-((4-klorofenil)tiyo)-2-nitrovinil)-4-etoksianilin ve (Z)-((Z)-2-((4-kloro fenil)tiyo)-2-((4-etoksifenil)imino)etiliden)azinik acid (7) Bileşiminin Spektrumları



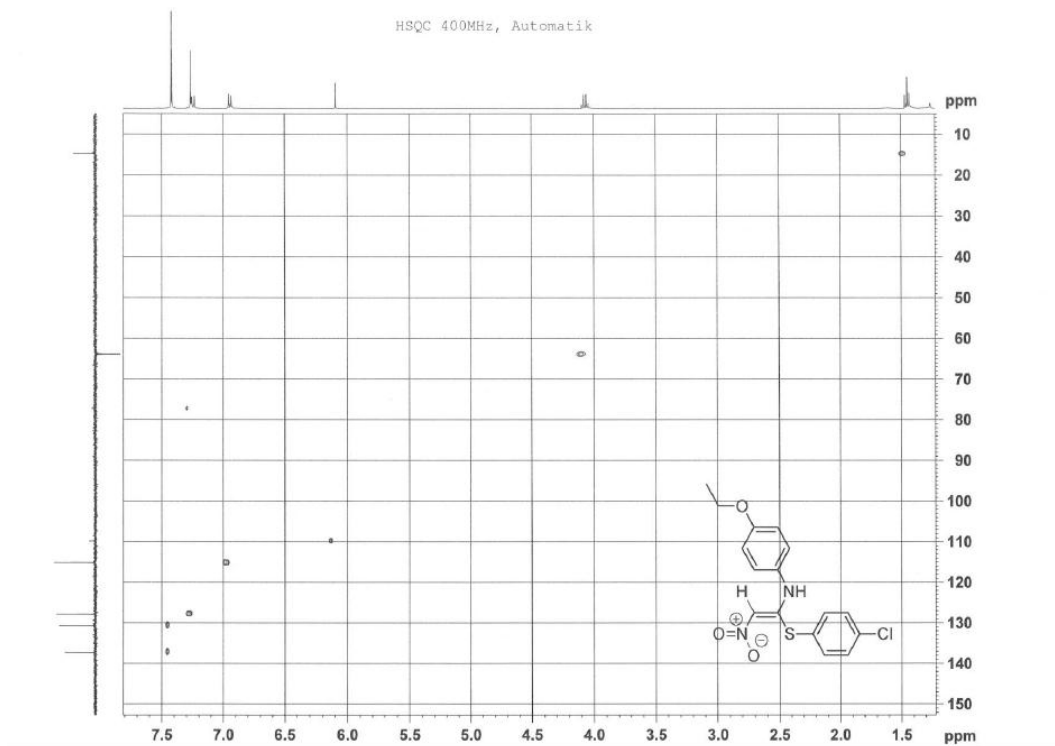
EK 3-Şekil 13. 7 Bileşiminin 1H -NMR Spektrumu



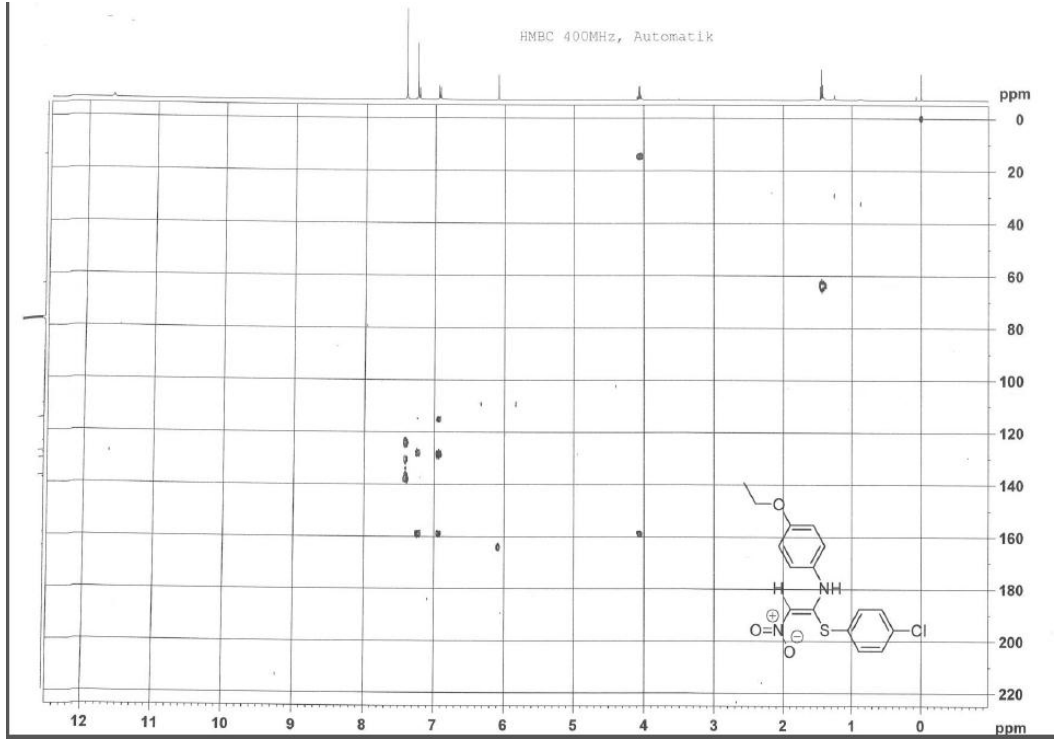
EK 3-Şekil 14. 7 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



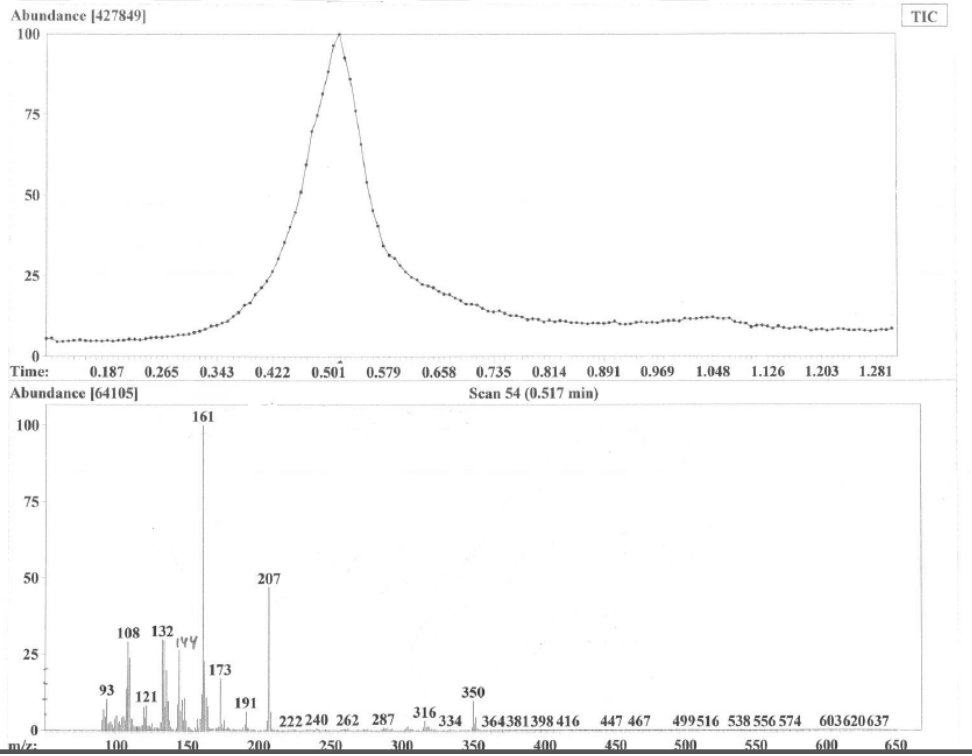
EK 3-Şekil 15. 7 Bileşiğinin DEPT NMR Spektrumu



EK 3-Şekil 16. 7 Bileşiğinin HSQC NMR Spektrumu

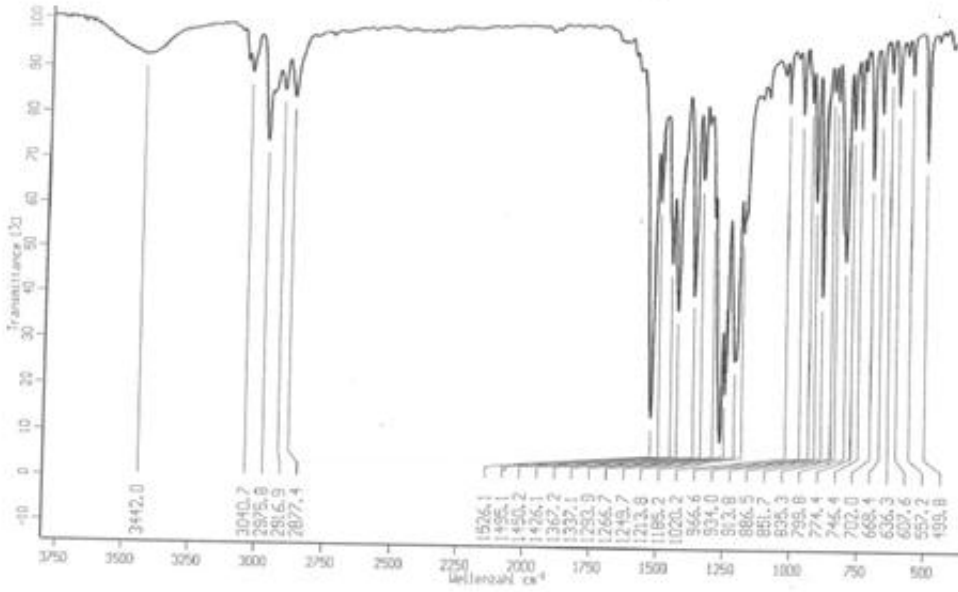


EK 3-Şekil 17. 7 Bileşiminin HMBC NMR Spektrumu

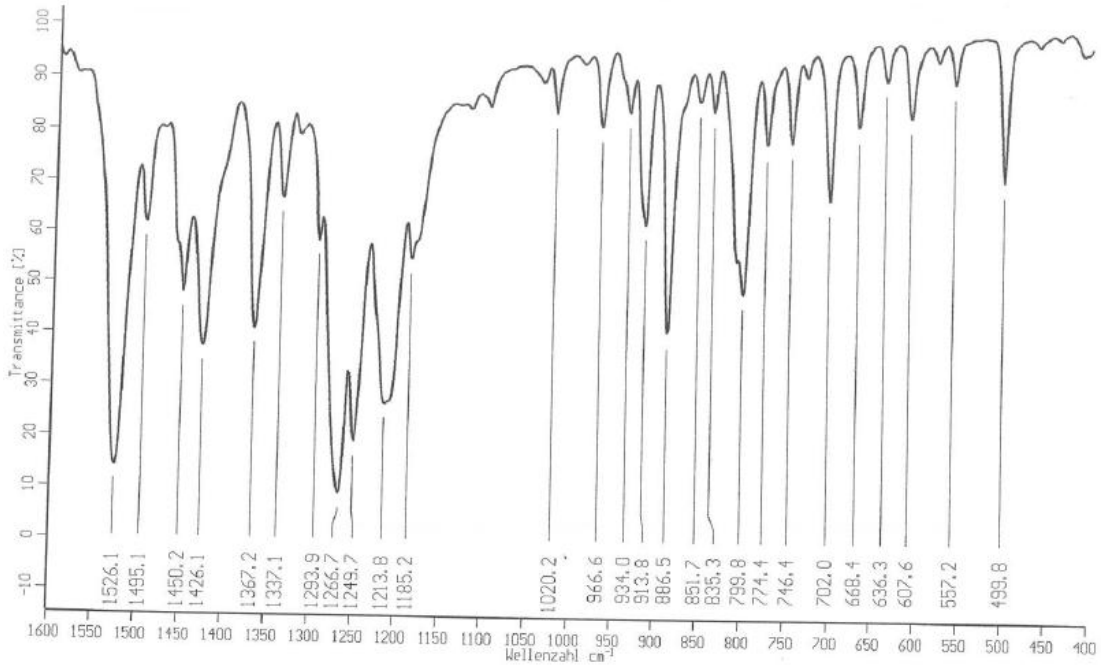


EK 3-Şekil 18. 7 Bileşiminin MS Spektrumu

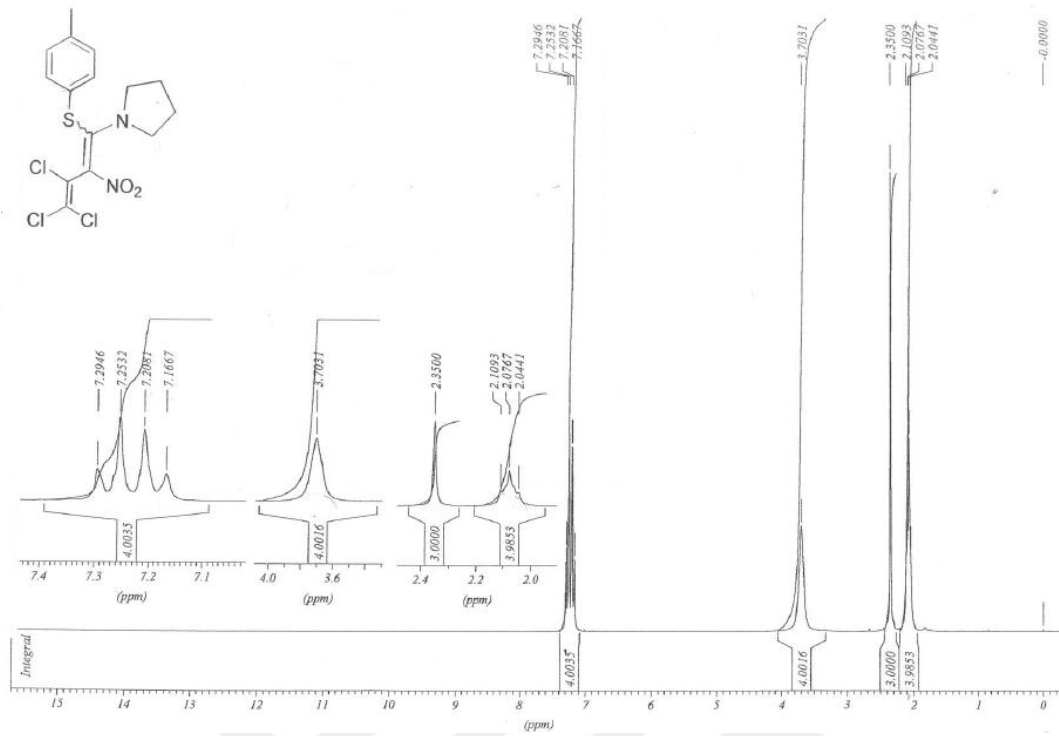
**EK 4 : (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(p-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (8)
Bileşğinin Spektrumları**



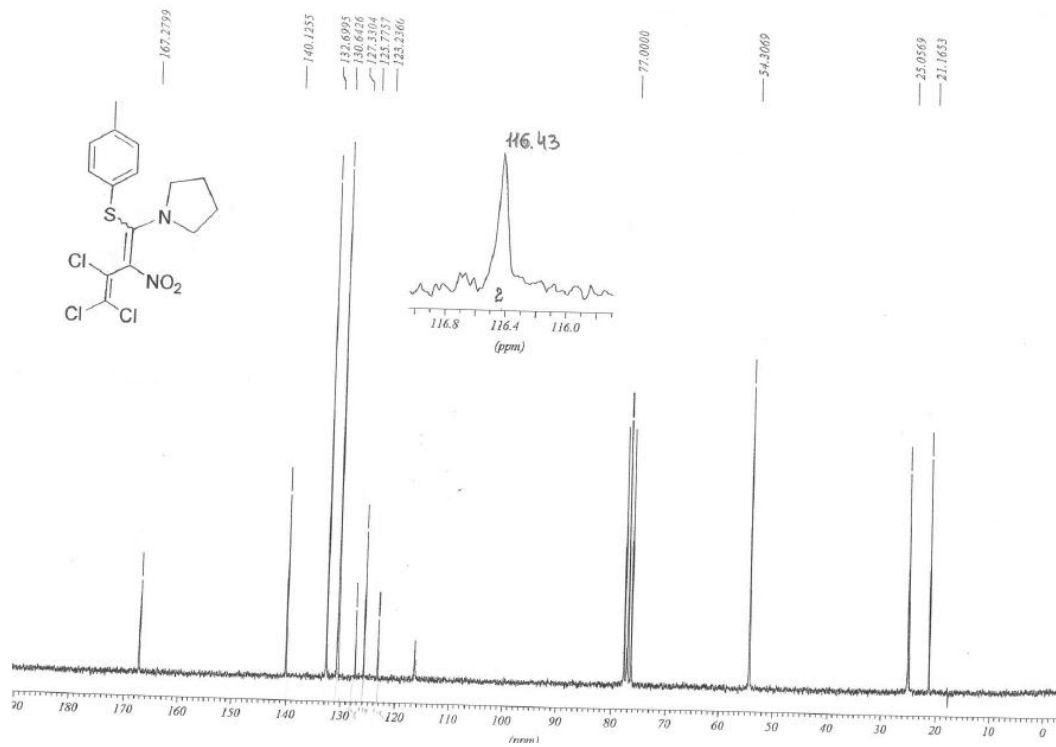
EK 4-Şekil 19. 8 Bileşğinin FT-IR Spektrumu



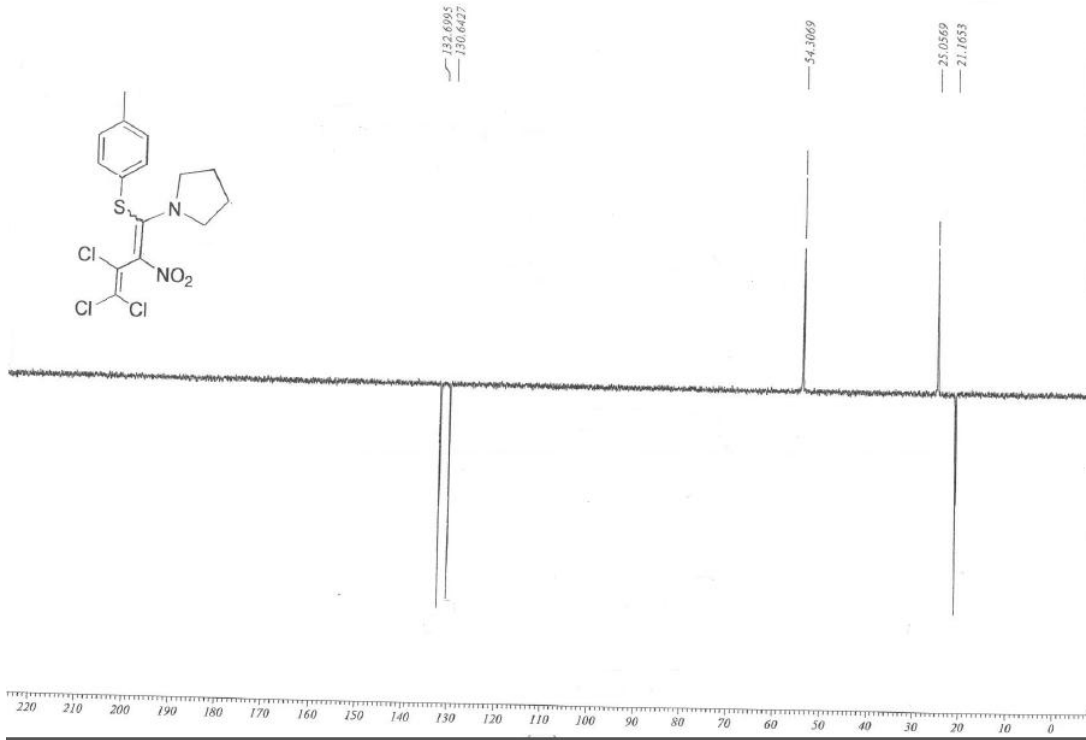
EK 4-Şekil 20. 8 Bileşğinin FT-IR Spektrumu



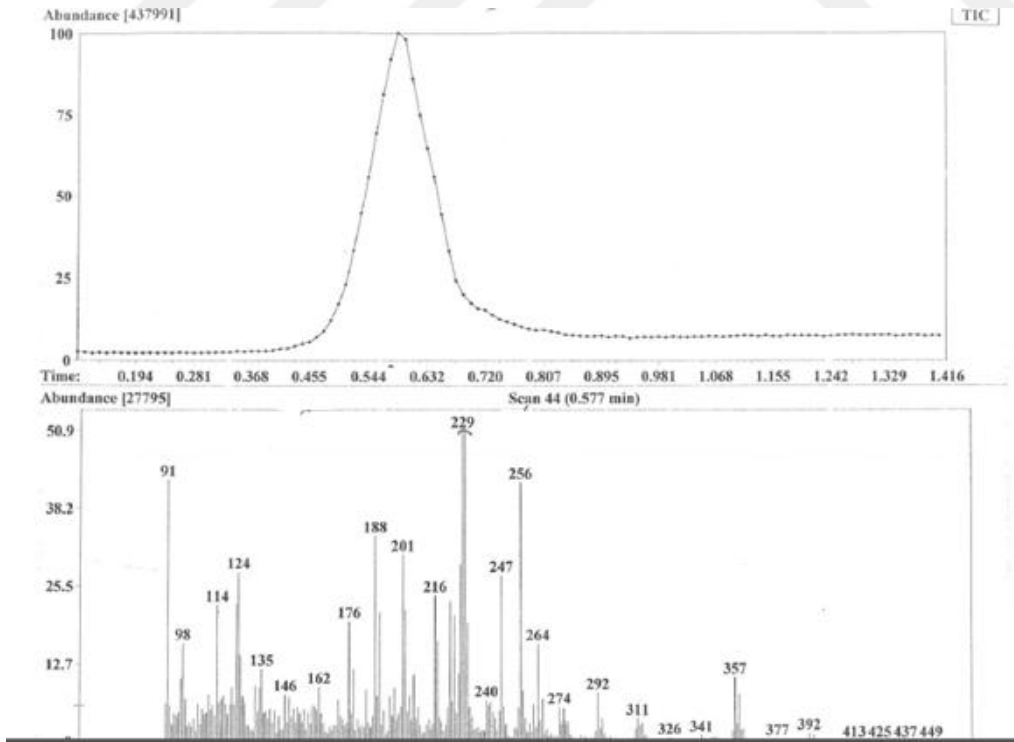
EK4-Şekil 21. 8 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



EK 4-Şekil 22. 8 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

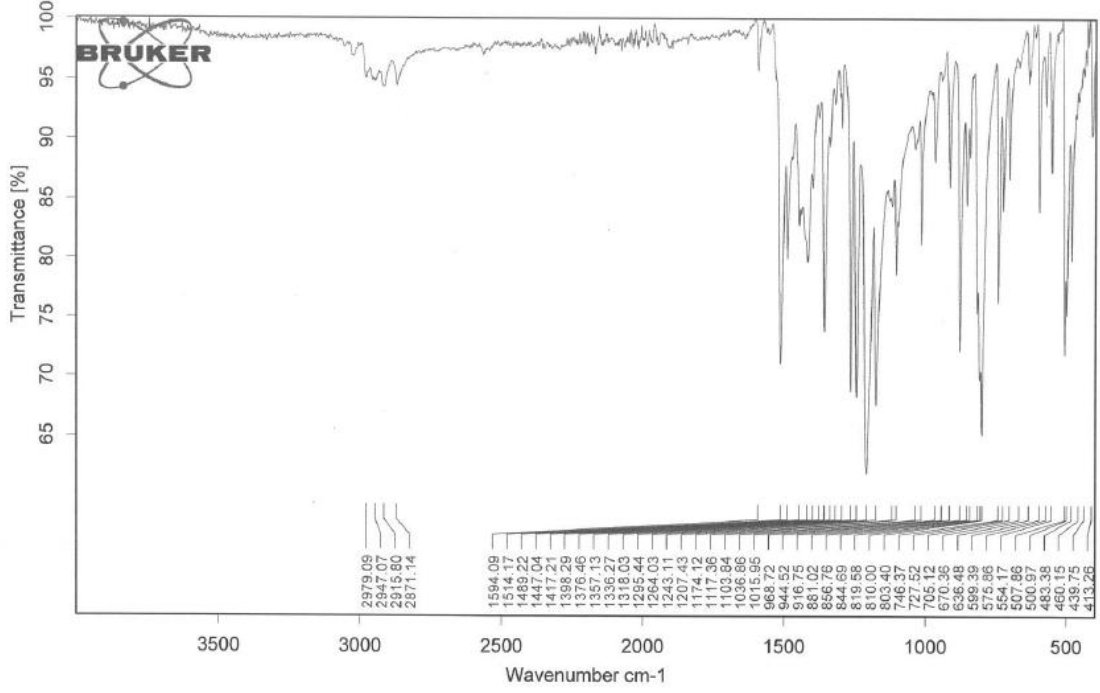


EK 4-Şekil 23. 8 Bileşğinin DEPT NMR Spektrumu

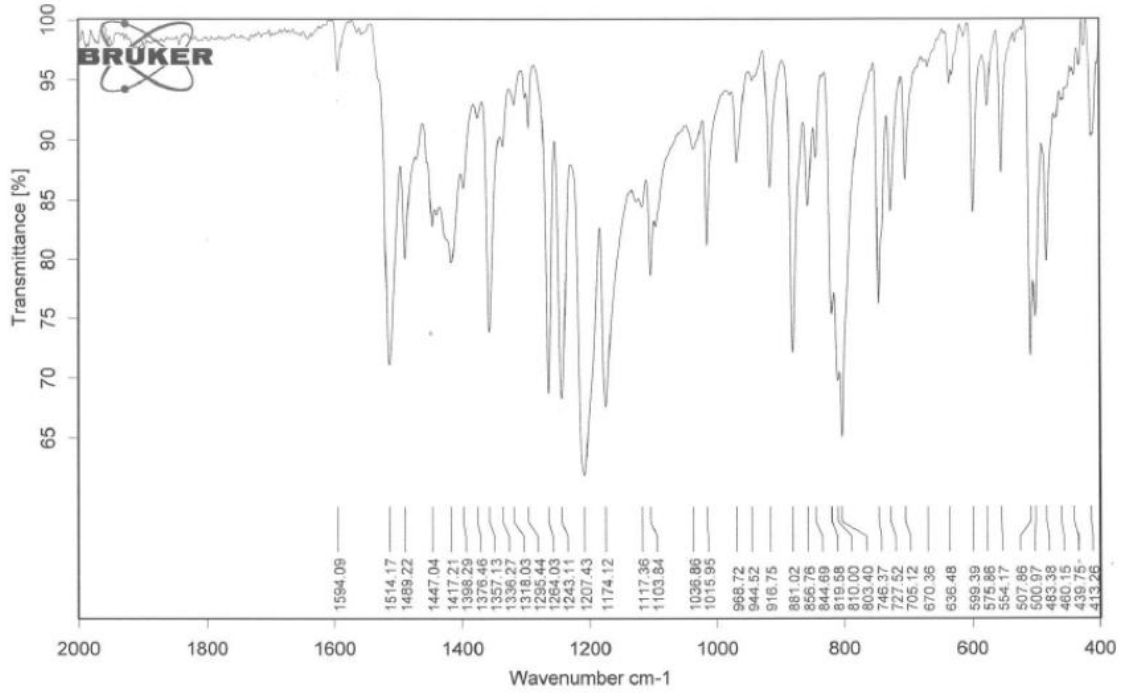


EK 4-Şekil 24. 8 Bileşğinin MS Spektrumu

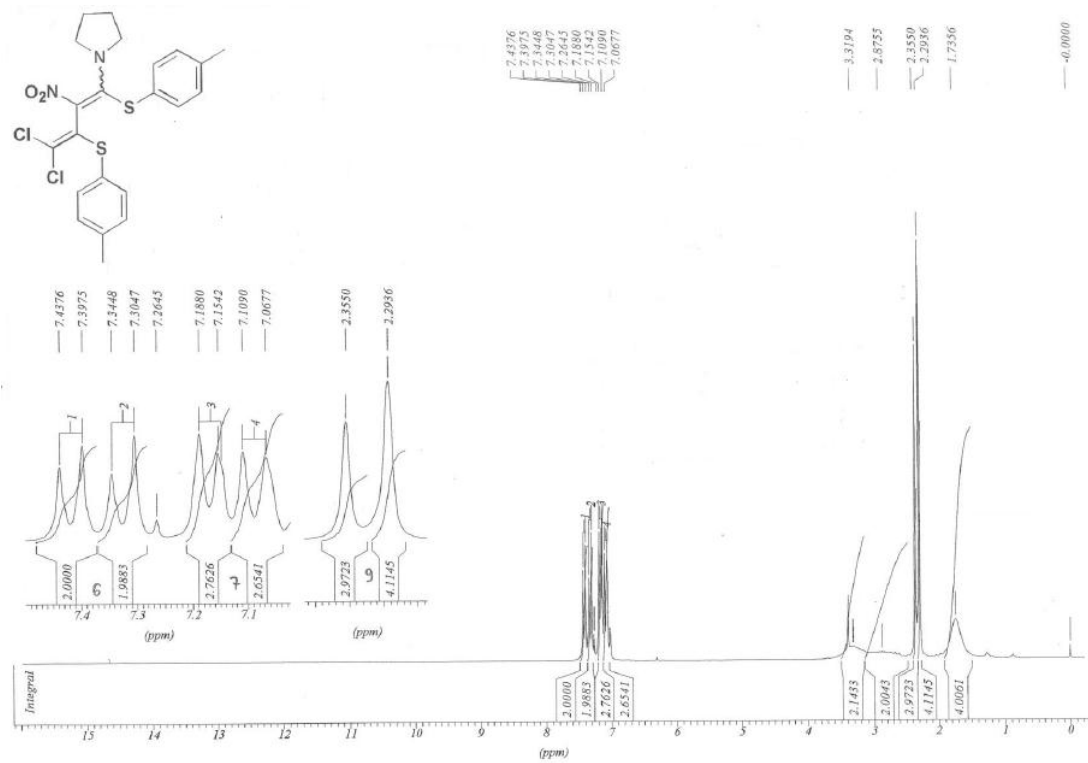
**EK 5. (E)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)pirolidin (9)
Bileşğinin Spektrumları**



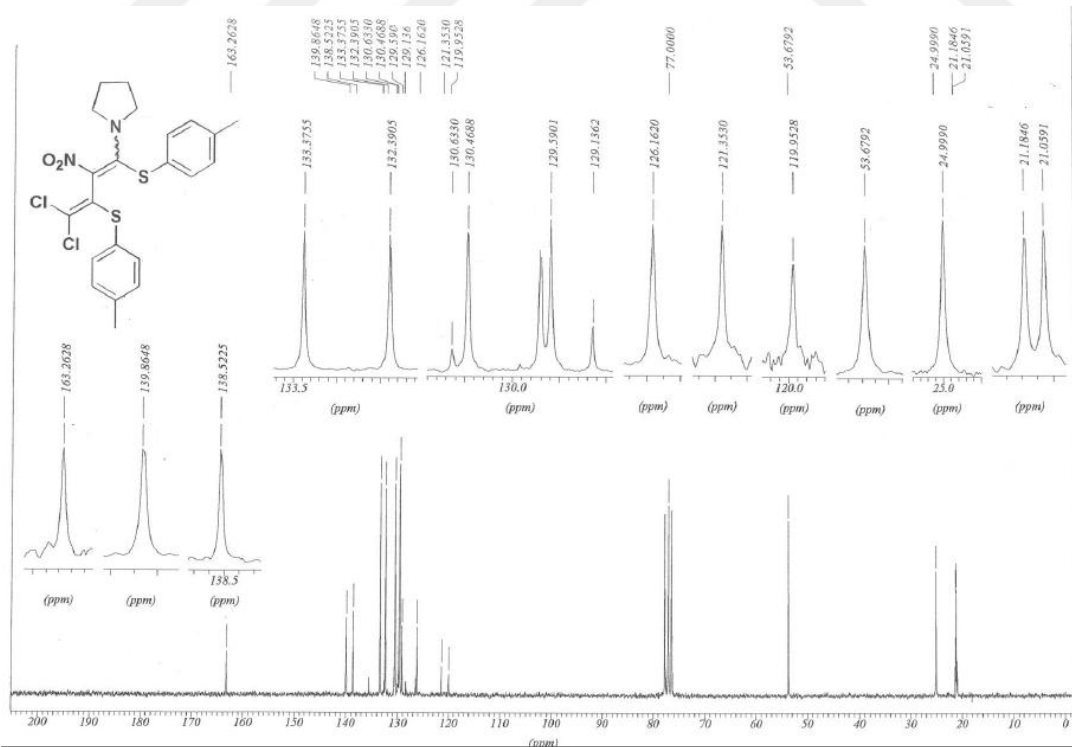
EK 5-Şekil 25. 9 Bileşğinin FT-IR Spektrumu



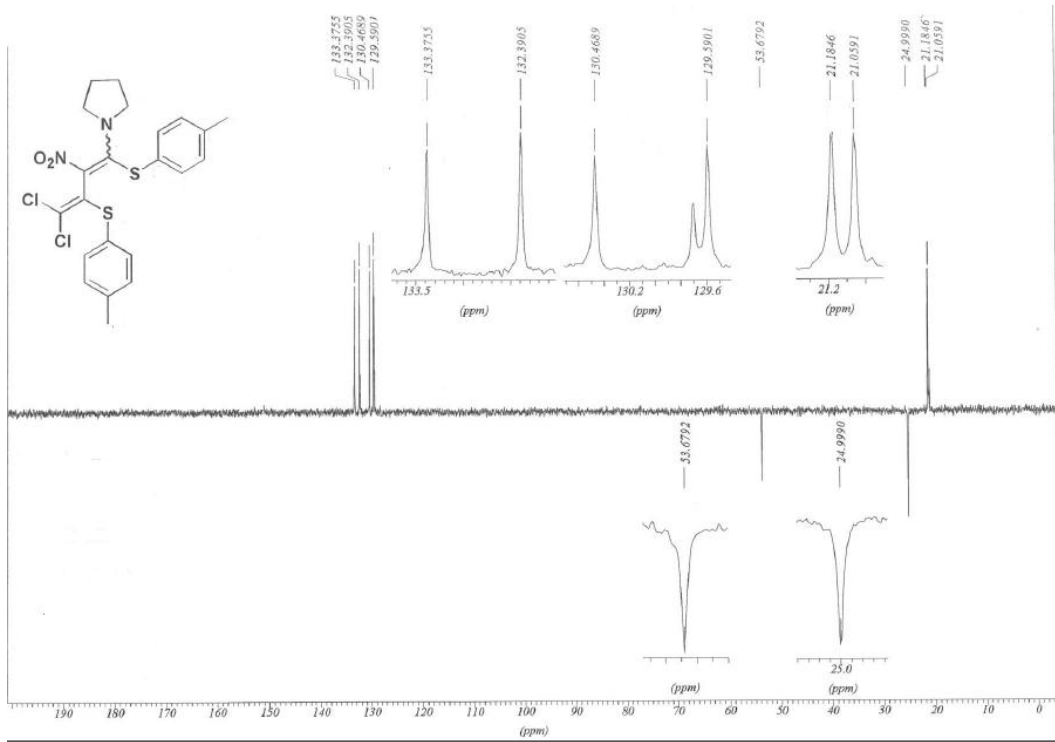
EK 5-Şekil 26. 9 Bileşğinin FT-IR Spektrumu



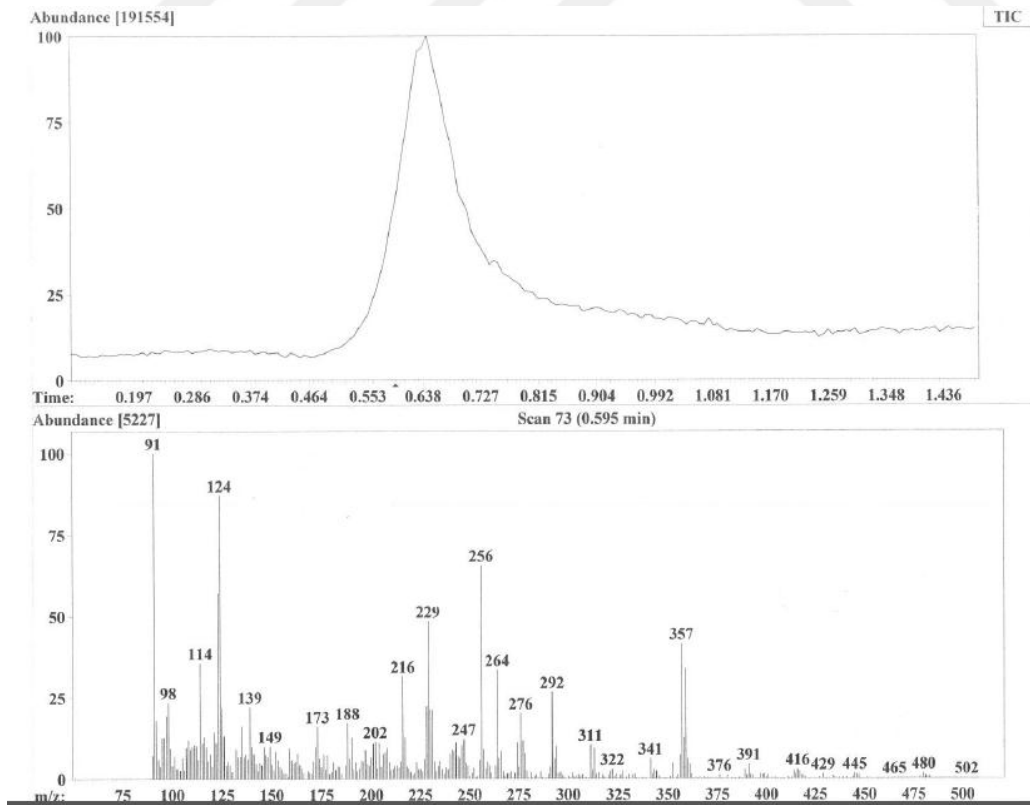
EK 5-Şekil 27. 9 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



EK 5-Şekil 28. 9 Bileşiğinin ¹³C-NMR Spektrumu

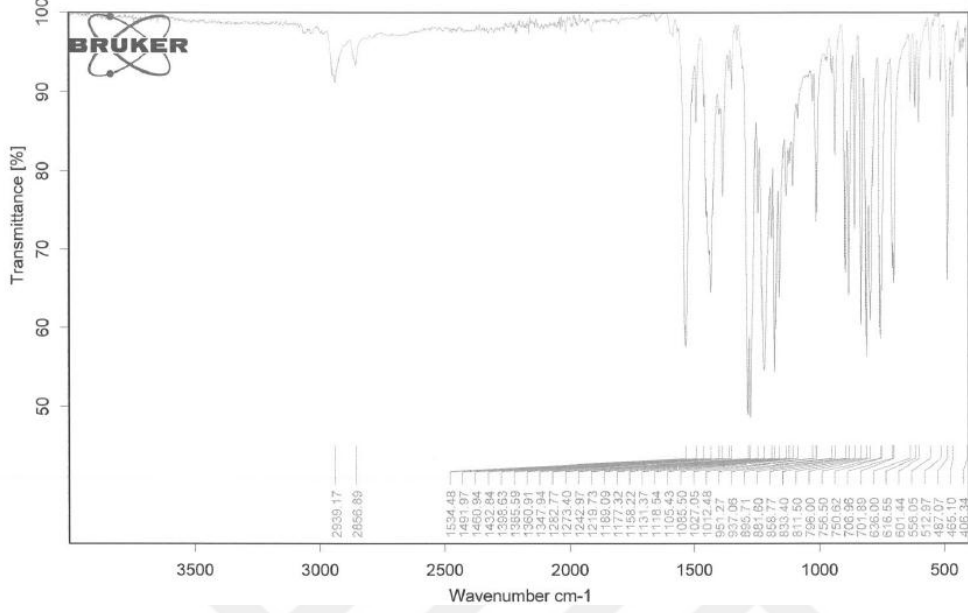


EK 5-Şekil 29. 9 Bileşiminin DEPT NMR Spektrumu

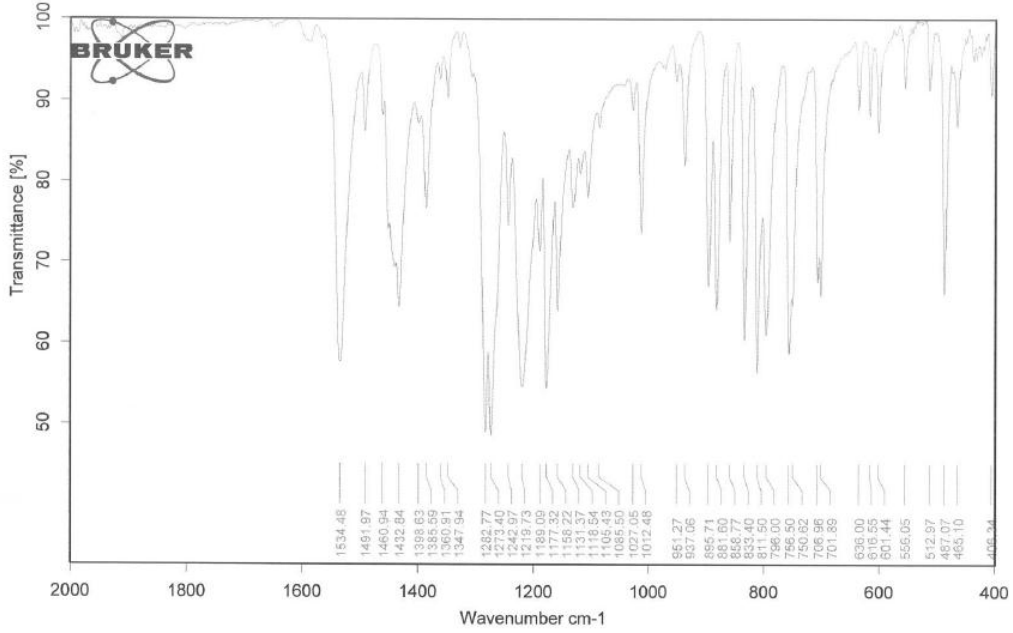


EK 5-Şekil 30. 9 Bileşiminin MS Spektrumu

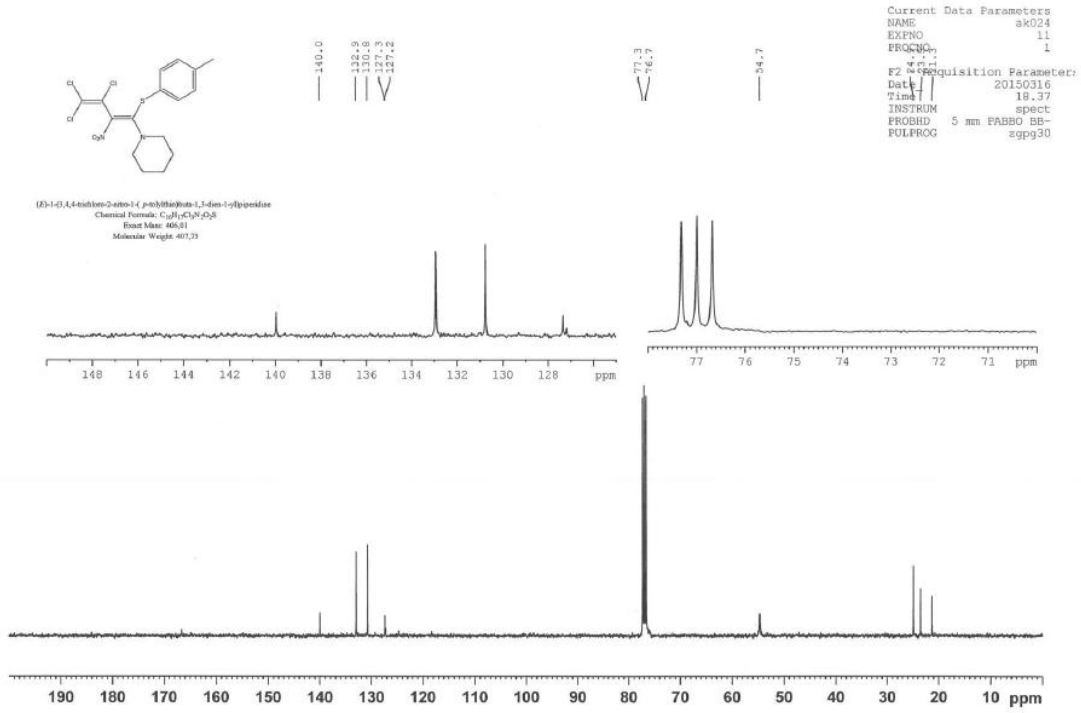
EK 6. (E)-1-(3,4,4-trikloro-2-nitro-1-(p-toliltiy)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (10) Bileşğinin Spektrumları



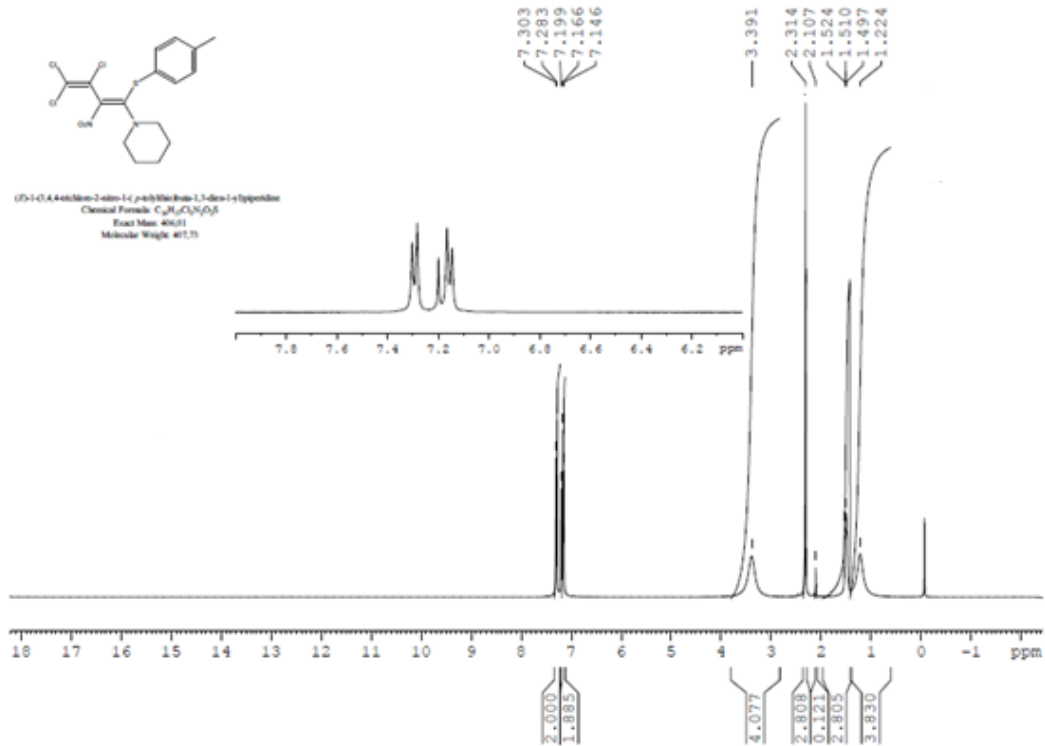
EK 6-Şekil 31. 10 Bileşğinin FT-IR Spektrumu



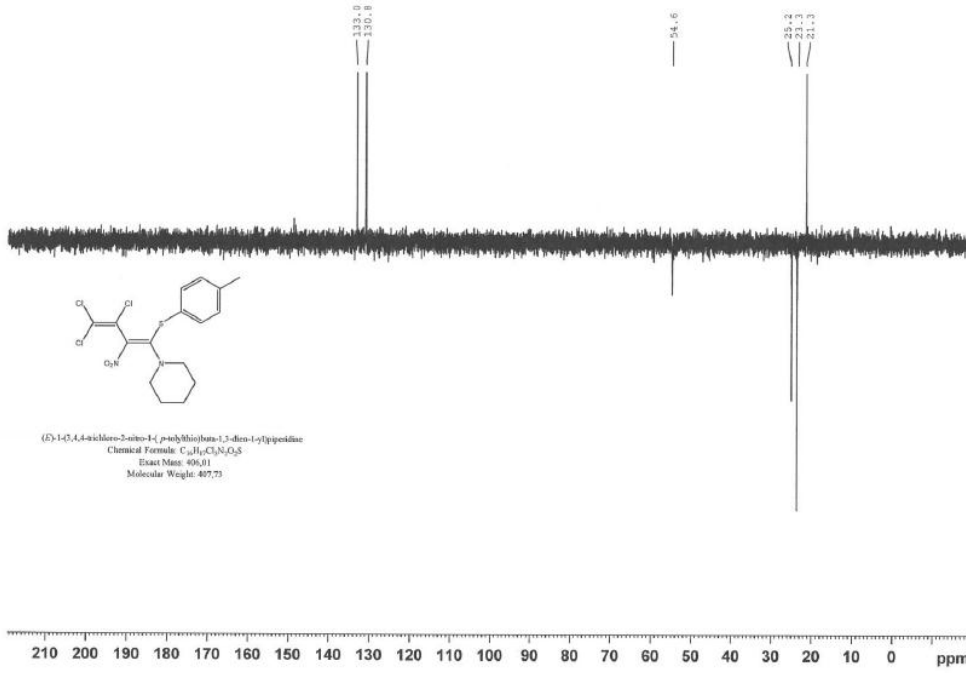
EK 6-Şekil 32. 10 Bileşğinin FT-IR Spektrumu



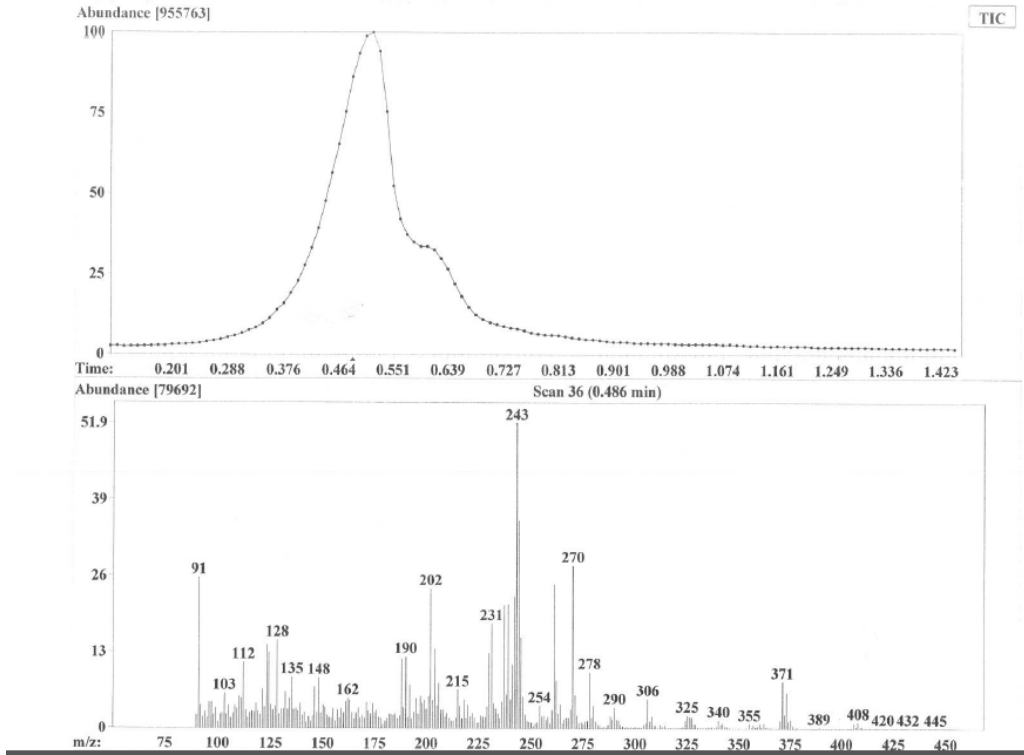
EK 6-Şekil 33. 10 Bileşiminin ¹H-NMR Spektrumu



EK 6-Şekil 34. 10 Bileşiminin ¹³C-NMR Spektrumu

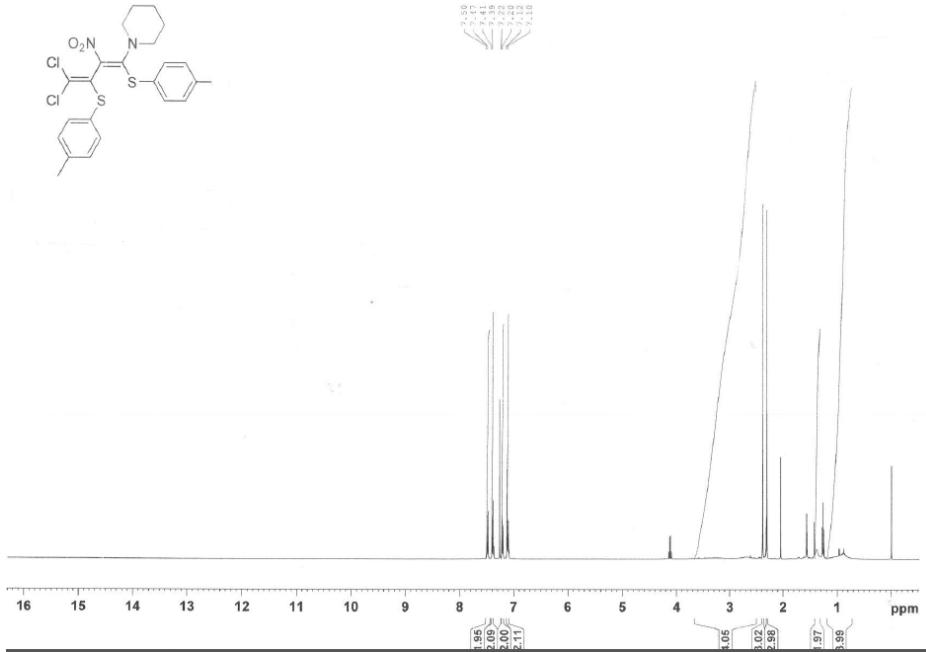


EK 6-Şekil 35. 10 Bileşiğinin DEPT NMR Spektrumu

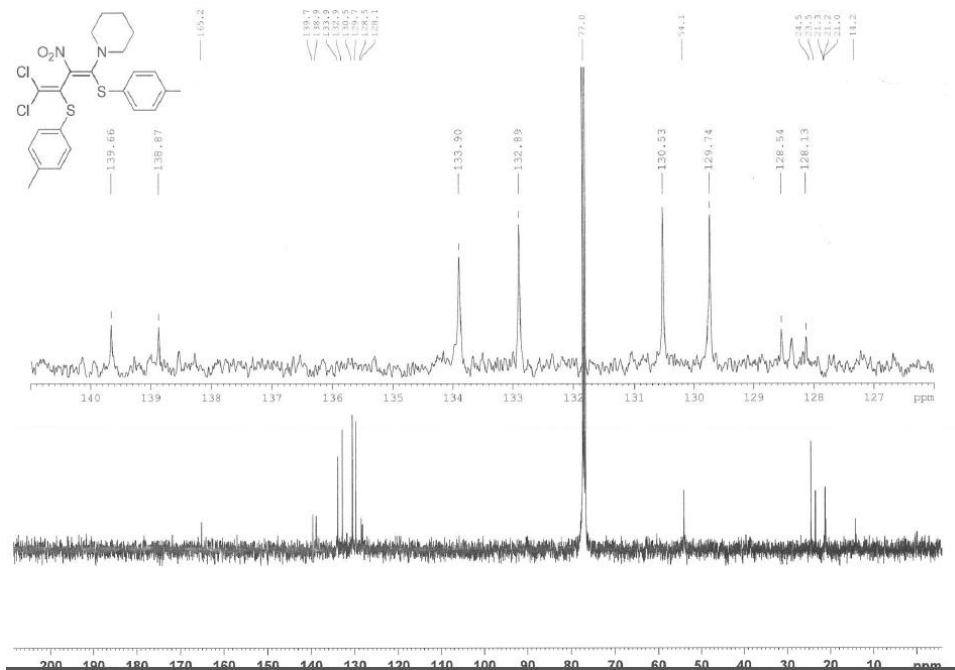


EK 6-Şekil 36. 10 Bileşiği MS Spektrumu

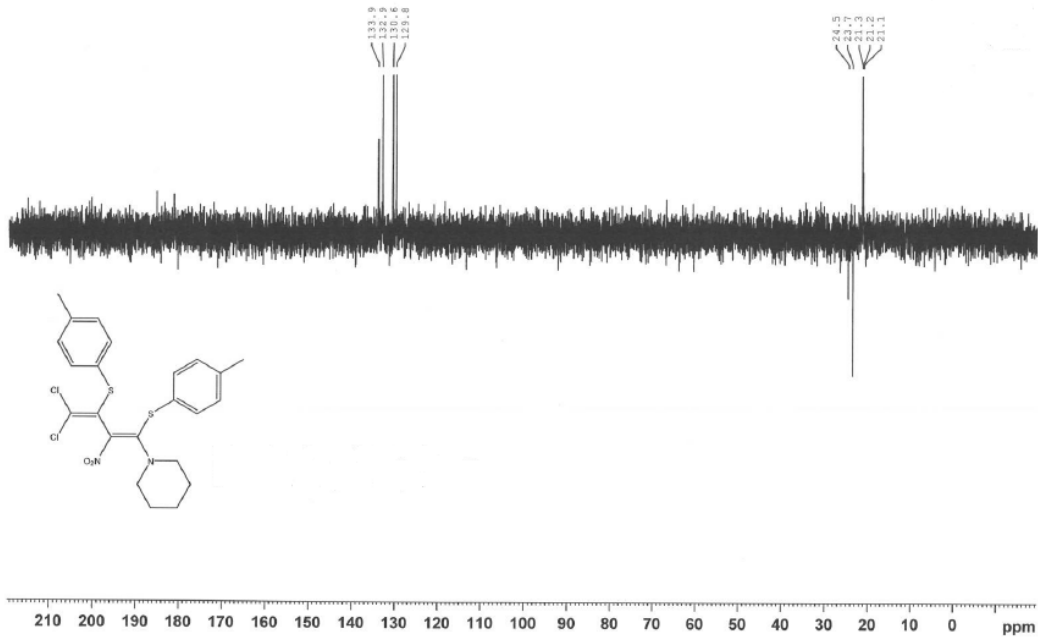
**EK 7. (E)-1-(4,4-dikloro-2-nitro-1,3-bis(*p*-toliltiyo)büta-1,3-dien-1-il)piperidin (11)
Bileşği Spektremleri**



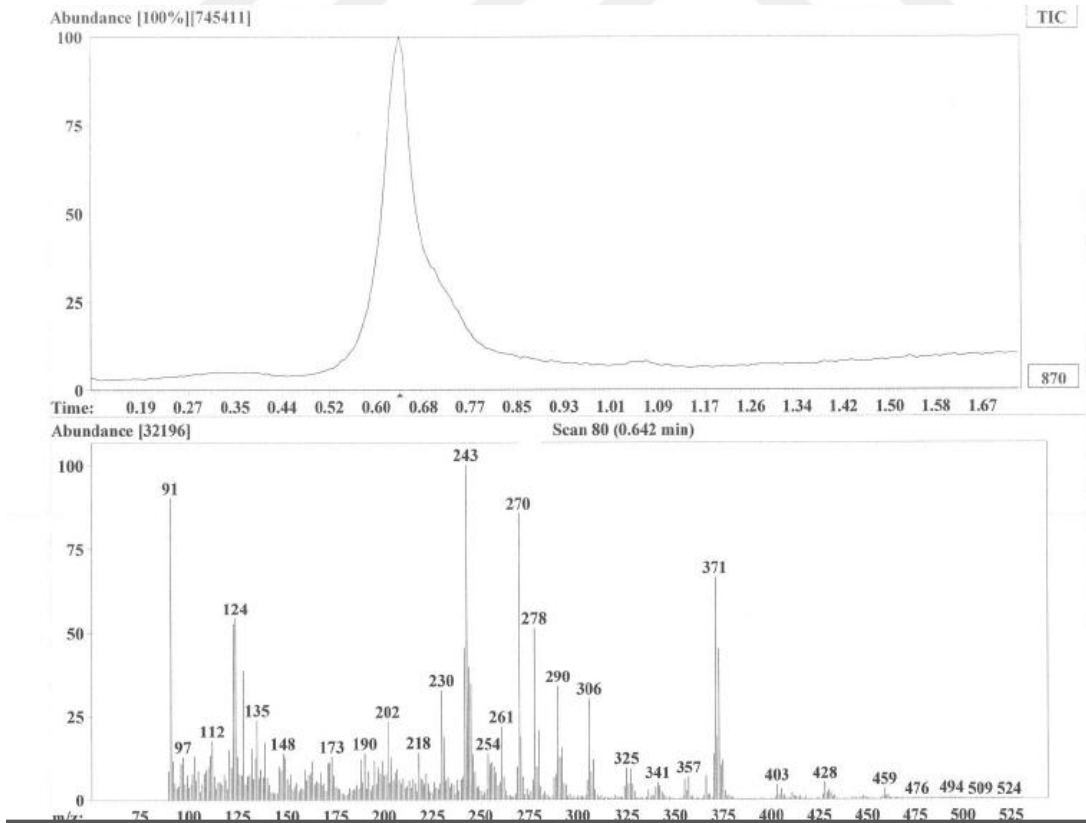
EK 7-Şekil 37. 11 Bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ Spektremleri



EK 7-Şekil 38. 11 Bileşğinin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektremleri



EK 7-Şekil 39. 11 Bileşiğinin DEPT NMR Spektrumu



EK 7-Şekil 40. 11 Bileşiğinin MS Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayşegül AKSOY GÜN
Doğum yeri ve tarihi : İstanbul, 02/ 07/1990
Yabancı dili : İngilizce
E-Posta : aysegul.aksoygun@hotmail.com

Öğrenim Durumu

Derece	Bölüm/Program	Üniversite/Lise	Mezuniyet Yılı
Lise	Sayısal	Mehmed Beyazıt Lisesi	2008
Üniversite	Kimya	Marmara Üniversitesi	2013

İş Deneyimi

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2015	Dem-kar Petrol Ürünleri	Sorumlu Müdür
2014	Gül Pano Elektrik SAN. TİC. LTD.ŞTİ.	Stajyer
2012	Biota Bitkisel İlaç Ve Kozmetik Laboratuvarları	Stajyer
2012	Marmara Üniversitesi Analitik Kimya Laboratuvarı	Asistan