



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI HETEROSİKLİK GRUPLU TİYOLLERİN
POLİHALODİENLERLE REAKSİYONLARI**

**Hatice YILDIRIM
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Cemil İBİŞ**

Haziran, 2005

İSTANBUL

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince bana öncülük eden, bilgi ve yardımlarıyla katkıda bulunan sayın danışman hocam Prof.Dr. Cemil İBİŞ'e ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. F. Serpil Göksel'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince bana ter türlü konuda yardım ve desteğini esirgemeyen değerli hocalarım Yrd.Doç.Dr. Zeliha GÖKMEN'e, Yrd.Doç.Dr. Nihal YILMAZ ONUL'a, Yrd.Doç.Dr. Gökşin AYDINLI'ya ve bana manevi destekleriyle güç veren değerli arkadaşlarım Zeliha GÜNEŞ, Funda ÖZKÖK, Özlem ATASAVEN, Şemin GARİP, Neslihan BEYAZIT ve Sevide ŞENCAN'a çok teşekkür ederim.

Benim bugünlere gelmemde maddi ve manevi desteğiyle her zaman arkamda olan sevgili Anneme, Babama ve kardeşlerime minnettarlığımı sunarım.

Haziran, 2005

Hatice YILDIRIM

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ŞEKİL LİSTESİ	VI
TABLO LİSTESİ.....	VII
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. TİYOLLER	3
2.1.1. Tiyollerin Özellikleri	3
2.1.2. Tiyollerin Elde Edilmesi	5
2.1.3. Tiyollerin Reaksiyonları	6
2.1.4. Heterosiklik Tiyoller	9
2.1.5. Tiyollerin Kullanım Alanları	9
2.2. TİYOETERLER.....	10
2.2.1. Tiyoterlerin Elde Edilmesi	11
2.2.2. Tiyoterlerin Reaksiyonları	13
2.2.3. Tiyoterlerin Kullanım Alanları.....	14
2.3. AMİNLER	15
2.3.1. Aminlerin Özellikleri.....	16
2.3.2. Aminlerin Elde Edilmesi	17
2.3.3. Aminlerin Reaksiyonları.....	20
2.3.4. Aminlerin Kullanım Alanları	22
2.4. HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLER	23
2.4.1. Halojenli Organik Bileşiklerin Özellikleri.....	23
2.4.2. Halojenli Organik Bileşiklerin Elde Edilmesi.....	24
2.4.3. Halojenli Organik Bileşiklerin Kullanım Alanları	25
2.5. NİTROBUTADİEN BİLEŞİKLERİ VE HALOJEN TÜREVLERİ.....	25
2.5.1. Nitrobutadienler ve Halojen Türevlerinin Sentezi.....	26
2.5.1.1. Dienlerin Nitrolanmasıyla Nitrobutadien ve Halojen Türevlerinin Hazırlanması	26
2.5.1.2. Nitrobutadien ve Türevlerinin Eliminasyon Reaksiyonu ile Hazırlanması	28

2.5.2. Nitrobutadienler ve Halojen Türevlerinin Reaksiyonları.....	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. Deneylerde Kullanılan Aletler ve Kimyasal Maddeler.....	31
3.2. Başlangıç Maddelerinin Sentezi.....	31
3.2.1. 2-Nitropentaklor-1,3-butadien (1)	31
3.2.2. 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (2).....	32
3.2.3. 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (5)	33
3.2.4. 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (8)	33
3.2.5. 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (11)	34
3.2.6. 1,3,4,4-tetraklor-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (14)	34
3.2.7. 1,3,4,4-tetraklor-1-sikloheksiltiyo-1,3-butadien (16)	35
3.2.8. 1,3,4,4-tetraklor-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadien (19).....	35
Standart Çalışma Metodu	36
3.3. Denemeler.....	36
3.3.1. Deneme 1: 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (2)'nin Tiyomorfolin ile Reaksiyonu.....	36
3.3.2. Deneme 2: 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (2)'nin N- Difenilmetil piperazi ile Reaksiyonu	37
3.3.3. Deneme 3: 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (5)'in Tiyomorfolin ile Reaksiyonu.....	37
3.3.4. Deneme 4: 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (5)'in N- Difenilmetil Piperazin ile Reaksiyonu	38
3.3.5. Deneme 5: 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (8)'in Tiyomorfolin ile Reaksiyonu.....	38
3.3.6. Deneme 6: 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (8)'in N- Difenilmetil Piperazin ile Reaksiyonu.	39
3.3.7. Deneme 7: 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (11)'in Tiyomorfolin ile Reaksiyonu.....	39
3.3.8. Deneme 8: 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (11)'in N- Difenilmetil Piperazin ile Reaksiyonu	40
3.3.9. Deneme 9: 1,3,4,4-Tetraklor-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (14)'in Tiyomorfolin ile Reaksiyonu.....	40
3.3.10. Deneme 10: 1,3,4,4-Tetraklor-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3-butadien (16)'in Tiyomorfolin ile Reaksiyonu.....	41

3.3.11. Deneme 11: 1,3,4,4-Tetraklor-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3-butadien (16)'in N-Difenilmetil Piperazin ile Reaksiyonu	41
3.3.12. Deneme 12: 1,3,4,4-Tetraklor-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadien (19)'in Tiyomorfolin ile Reaksiyonu.....	42
3.3.13. Deneme 13: 1,3,4,4-Tetraklor-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadien (19)'in N-Difenilmetil Piperazin ile Reaksiyonu	42
4. BULGULAR	44
4.1. 3,4,4-trikloro-1-(4-florofeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (3)	44
4.2. 1-[3,4,4-trikloro-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (4).....	47
4.3.3. Deneme 3: 3,4,4-triklor-1-(4-klorofeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (6).....	49
4.3.4. Deneme 4: 1-[3,4,4-triklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (7).....	51
4.3.5. Deneme 5: 3,4,4-triklor-1-(4-bromofeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (9).....	53
4.3.6. Deneme 6: 1-[3,4,4-triklor-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (10).....	55
4.3.7. Deneme 7: 3,4,4-triklor-1-(4-metilfeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (12).....	57
4.3.8. Deneme 8: 1-[3,4,4-triklor-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (13).....	59
4.3.9. Deneme 9: 3,4,4-triklor-1-(2-naftiltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (15)	61
4.3.10. Deneme 10: 3,4,4-triklor-1-sikloheksiltiyo-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (17).....	63
4.3.11. Deneme 11: 1-[3,4,4-triklor-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (18).....	65
4.3.12. Deneme 12: 3,4,4-triklor-1-benziltiyo-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (20)	67
4.3.13. Deneme 13: 1-[3,4,4-triklor-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (21).....	69
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	72
Sentezlenen maddelerin toplu halde formülleri	74

6. KAYNAKLAR.....	78
7. ÖZGEÇMİŞ	81

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1 : 3 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu	45
Şekil 4.2 : 3 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu	45
Şekil 4.3 : 3 Nolu Bileşiğin X-Işını Tek Kristal Deseni	46
Şekil 4.4 : 4 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu	48
Şekil 4.5 : 4 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu	48
Şekil 4.6 : 6 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu	50
Şekil 4.7 : 6 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu	50
Şekil 4.8 : 7 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu	52
Şekil 4.9 : 7 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu	52
Şekil 3.11 : 9 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu	54
Şekil 3.11 : 9 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu	54
Şekil 4.12 : 10 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu	56
Şekil 4.13 : 10 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu.....	56
Şekil 4.14: 12 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu	58
Şekil 4.15 : 12 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu.....	58
Şekil 4.16: 13 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu	60
Şekil 4.17: 13 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu	60
Şekil 4.18: 15 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu	62
Şekil 4.19: 15 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu	62
Şekil 4.20: 17 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu	64
Şekil 4.21: 17 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu	64
Şekil 4.22: 18 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu	66
Şekil 4.23: 18 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu	66
Şekil 4.24: 20 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu	68
Şekil 4.25: 20 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu	68
Şekil 4.26: 21 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu	70
Şekil 4.27: 21 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu	70
Şekil 4.28: 3, 6, 9, 12, 15, 17, 20 Nolu Bileşiklerin UV Spektrumları.....	71
Şekil 3.29: 4, 7, 10, 13, 18, 21 Nolu Bileşiklerin UV Spektrumları	71

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Butadienin çeşitli tiyollerle verdiği tiyoeter literatürü.....	11
Tablo 2.2: Nitrobutadien ile bazı tiyol ve amin bileşikleriyle yapılan çalışmalar	27
Tablo 2.3: Butadienlerin nitrolanmasıyla nitrobutadien ve halojen türevlerinin sentezi (Kaberdin ve diğ., 1997).	28
Tablo 2.4: Nitrobutadien ve halojen türevlerinin eliminasyon reaksiyonuyla sentezi (Kaberdin ve diğ., 1997).	29
Tablo 3.5: Toplu Sonuçlar	43

ÖZET

BAZI HETEROSİKLİK GRUPLU TİYOLLERİN POLİHALODİENLERLE REAKSİYONLARI

Bu çalışmanın ilk aşamasında 2-Nitropentaklor-1,3-butadien **(1)** bileşiği başlangıç maddesi olarak elde edildi.

Çalışmanın ikinci aşamasında 2-Nitropentaklor-1,3-butadien **(1)** bileşiği ile p-flortiyofenol, p-bromtiyofenol, p-klortiyofenol, p-metiltiyofenol, 2-naftiltiyol, sikloheksan tiyol ve benzil tiyol bileşikleriyle reaksiyona sokulmuş ve neticede bilinen 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(2)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(5)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(8)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(11)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(14)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-sikloheksiltiyo-1,3-butadien **(16)** ve 1,3,4,4-tetraklor-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadien **(19)** bileşikleri elde edildi.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise elde edilen 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(2)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(5)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(8)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(11)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(14)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-sikloheksiltiyo-1,3-butadien **(16)** ve 1,3,4,4-tetraklor-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadien **(19)** bileşikleri tiyomorfolin ve N-difenilmetil piperazin bileşikleriyle reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonucunda sırasıyla 3,4,4-trikloro-1-(4-florofeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien **(3)**, 1-[3,4,4-trikloro-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin **(4)**, 3,4,4-trikloro-1-(4-klorofeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien **(6)**, 1-[3,4,4-trikloro-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin **(7)**, 3,4,4-trikloro-1-(4-bromofeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien **(9)**, 1-[3,4,4-trikloro-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin **(10)**, 3,4,4-trikloro-1-(4-metilfeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien **(12)**, 1-[3,4,4-trikloro-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin **(13)**, 3,4,4-trikloro-1-(2-naftiltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien **(15)**, 3,4,4-trikloro-1-sikloheksiltiyo-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien **(17)**, 1-[3,4,4-trikloro-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin **(18)**, 3,4,4-trikloro-1-benziltiyo-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien **(20)** ve 1-[3,4,4-trikloro-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin **(21)** bileşikleri sentezlendi.

Elde edilen bu yeni bileşikler kromatografik yöntemlerle saflaştırılmıştır. Yapıları Elemental Analiz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR) aydınlatılmıştır.

SUMMARY

THE REACTIONS OF SOME THIOLS CONTAINING HETEROCYCLIC GROUPS WITH POLIHALODIENES

In the first step of this study, 2-Nitropentachloro-1,3-butadiene (**1**) was synthesized as a starting compound

In the second step of the study, 2-Nitropentachloro-1,3-butadiene (**1**) compound reacted with p-fluorothiophenol, p-chlorothiophenol, p-bromothiophenol, p-methylthiophenol, 2-naphthylthiol, cyclohexanthiol and benzylthiol and also known compounds, 1,3,4,4-tetrachloro-1-(4-fluorophenylthio)-2-nitro-1,3-butadiene (**2**), 1,3,4,4-tetrachloro-1-(4-chlorophenylthio)-2-nitro-1,3-butadiene (**5**), 1,3,4,4-tetrachloro-1-(4-bromophenylthio)-2-nitro-1,3-butadiene (**8**), 1,3,4,4-tetrachloro-1-(4-methylphenylthio)-2-nitro-1,3-butadiene (**11**), 1,3,4,4-tetrachloro-1-(2-naphthylthio)-2-nitro-1,3-butadiene (**14**), 1,3,4,4-tetrachloro-1-cyclohexylthio-1,3-butadiene (**16**) and 1,3,4,4-tetrachloro-1-benzylthio-2-nitro-1,3-butadiene (**19**), were obtained.

In the third and last step of the study, 1,3,4,4-Tetrachloro-1-(4-fluorophenylthio)-2-nitro-1,3-butadiene (**2**), 1,3,4,4-tetrachloro-1-(4-chlorophenylthio)-2-nitro-1,3-butadiene (**5**), 1,3,4,4-tetrachloro-1-(4-bromophenylthio)-2-nitro-1,3-butadiene (**8**), 1,3,4,4-tetrachloro-1-(4-methylphenylthio)-2-nitro-1,3-butadiene (**11**), 1,3,4,4-tetrachloro-1-(2-naphthylthio)-2-nitro-1,3-butadiene (**14**), 1,3,4,4-tetrachloro-1-cyclohexylthio-1,3-butadiene (**16**) and 1,3,4,4-tetrachloro-1-benzylthio-2-nitro-1,3-butadiene (**19**) compounds were reacted with thiamorpholine and N-diphenylmethyl piperazine. The result of reactions respectively, 3,4,4-trichloro-1-(4-fluorophenylthio)-1-thiamorpholino-2-nitro-1,3-butadiene (**3**), 1-[3,4,4-trichloro-1-(4-fluorophenylthio)-2-nitro-1,3-butadienyl]-4-diphenylmethyl piperazine (**4**), 3,4,4-trichloro-1-(4-chlorophenylthio)-1-thiamorpholino-2-nitro-1,3-butadiene (**6**), 1-[3,4,4-trichloro-1-(4-chlorophenylthio)-2-nitro-1,3-butadienyl]-4-diphenylmethyl piperazine (**7**), 3,4,4-trichloro-1-(4-bromophenylthio)-1-thiamorpholino-2-nitro-1,3-butadiene (**9**), 1-[3,4,4-trichloro-1-(4-bromophenylthio)-2-nitro-1,3-butadienyl]-4-diphenylmethyl piperazine (**10**), 3,4,4-trichloro-1-(4-methylphenylthio)-1-thiamorpholino-2-nitro-1,3-butadiene (**12**), 1-[3,4,4-trichloro-1-(4-methylphenylthio)-2-nitro-1,3-butadienyl]-4-diphenylmethyl piperazine (**13**), 3,4,4-trichloro-1-(2-naphthylthio)-1-thiamorpholino-2-nitro-1,3-butadiene (**15**), 3,4,4-trichloro-1-cyclohexylthio-1-thiamorpholino-2-nitro-1,3-butadiene (**17**), 1-[3,4,4-trichloro-1-cyclohexylthio-2-nitro-1,3-butadienyl]-4-diphenylmethyl piperazine (**18**), 3,4,4-trichloro-1-benzylthio-1-thiamorpholino-2-nitro-

1,3-butadiene (**20**) and 1-[3,4,4-trichloro-1-benzylthio-2-nitro-1,3-butadienyl]-4-diphenylmethyl piperazine (**21**) compounds were synthesized.

These synthesized new compounds were purified by chromatographic methods. The structures of compounds were determined by micro analysis and spectroscopic methods (IR, ^1H -NMR).

1. GİRİŞ

Tiyoller yapıları itibariyle reaktif bileşiklerdir. Tiyollerdeki –SH grubunun, alkollerdeki –OH grubundan daha güçlü nükleofil olması sebebiyle tiyoller, halojenli organik bileşiklerle bazı koşullarda hızlı reaksiyon verirler. Literatürde; tiyollerin alken ve dien yapılı halojenli organik bileşiklerle reaksiyon verdiği ve S-süstitüe ürünlerin elde edildiği görülmüştür. (İbiş,1996a; İbiş,1996b; Roedig ve Bernemann,1956; Roedig ve Kloss,1957; Roedig ve diğ.,1981)

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak “2-Nitropentaklor-1,3-butadien” bileşiği kullanılmıştır. Bu bileşikteki nitrovinil grubundaki $>C=C<$ bağı, nitro grubunun eksi indüktif etkisi (-I) sebebiyle parçalanır. Dolayısıyla, 2-nitropentaklor-1,3-butadien bileşiği kolaylıkla reaksiyon verir (İbiş ve Sayıl, 1994,. İbiş, 1996. Ol’dekop ve diğ., 1978. Oldekop ve diğ., 1979).

S-Süstitüe nitrodien bileşiklerinin eldesi için önce 2-nitropentaklor-1,3-butadien bileşiği elde edildi. Polihalo-2H-1,3-butadien bileşiğindeki hidrojen yerine nitro grubunun geçmesiyle 2-nitropolihalo-1,3-butadien bileşiği sentezlendi. Aktivite kazanan $>C=C<$ bağı; N-, S- ve O- nükleofillerle katalizör gerekmeden kolayca reaksiyona girebilir. Tiyollerle oluşan S-süstitüe bileşikler, amin ve türevleriyle kolayca reaksiyona girerler (Kaberdin ve diğ.,1997).

2-Nitropentaklor-1,3-butadien bileşiğinin çeşitli S-nükleofillerle olan reaksiyonları incelenip çözücüsüz ve çözücü / katalizör ortamda mono- , di-, tri-, tetra- ve penta-(tiyo)-süstitüe türevlerinin elde edildiği literatürlerden bilinmektedir (İbiş, 1996a, 1996b, 1997; İbiş ve Göksel, 1994; İbiş ve Sayıl, 1994a, 1995; İbiş ve Aydınli, 1999; İbiş ve diğ., 2001). Ayrıca bu S-süstitüe nitrodienlerin çeşitli N-nükleofiller ile muamelesi neticesinde S,N-süstitüe nitrodien bileşiklerinin meydana geldiği yine literatürlerde mevcuttur (İbiş ve Aydınli, 1999; İbiş ve diğ., 2001; İbiş ve Sayıl, 2001).

N-nükleofil olarak kullanılan amin bileşiklerinin klinik ve ilaç kimyasında öneme sahip olduğu bilinmektedir (Ol'dekop ve diğ., 1991). Sentezlenen bu bileşiklerin de biyolojik aktivite göstereceğini ummaktayız.

2. GENEL KISIMLAR

Bu bölümde; tiyoller, tiyo eterler ve denemelerde kullanılan bazı maddeler hakkında genel bilgiler verilmiştir.

2.1. TİYOLLER

Tiyollerin diğer adı merkaptanlardır. Bunlar, alkollerin -2 değerlikli oksijeni yerine -2 değerlikli kükürt geçmiş türevleridir. Tiyollerin genel formülü R-SH'dir. R grubu aromatik ise tiyofenoller denir (Turk, 1963).

Tiyollerdeki S-H bağ enerjisinin (81 kcal/mol), alkoldeki O-H bağ enerjisinden (110 kcal/mol) daha az olması nedeniyle tiyollerdeki bu bağın kırılması daha kolaydır. Dolayısıyla tiyoller, alkollere göre daha asidiktirler.

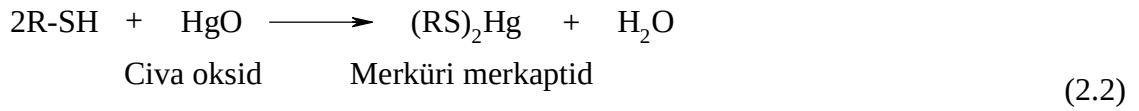
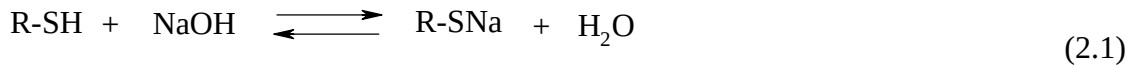
Tiyoller ya alkil merkaptanlar şeklinde adlandırılır; CH₃-SH (metil merkaptan), C₂H₅-SH (etil merkaptan) ya da IUPAC sistemine göre -SH grubunun adı olan "tiyol" sözcüğünün bileşiğin türediği alkan adının sonuna eklenerek adlandırılır; CH₃-SH (metan tiyol), C₂H₅-SH (etan tiyol).

2.1.1. Tiyollerin Özellikleri

Tiyollerin kaynama noktaları alkollere göre daha düşüktür. Örneğin; etanolün kaynama noktası 78°C iken bunun analoğu olan etan tiyolün kaynama noktası 34,7°C'dir. Buna karşılık molekül ağırlığı etanole en yakın olan tiyolün (metan tiyol) kaynama noktası 6°C'dir. Çünkü H₂S'in oksijen analoğu olan H₂O'dan daha düşük kaynama noktası olması ve sudan daha asidik olma özellikleri H₂S'in alkil türevleri olan tiyollere de yansımıştır. Yani oksijenden daha az elektronegatif olan kükürdün, hidrojen ile bağ oluşturması zorlaşmış ve buna bağlı olarak assosiye olma yeteneği zayıflamıştır. Tiyoller su ile hidrojen bağı oluşturamamaları nedeniyle tekabül eden alkollere nazaran suda daha az çözünmektedirler.

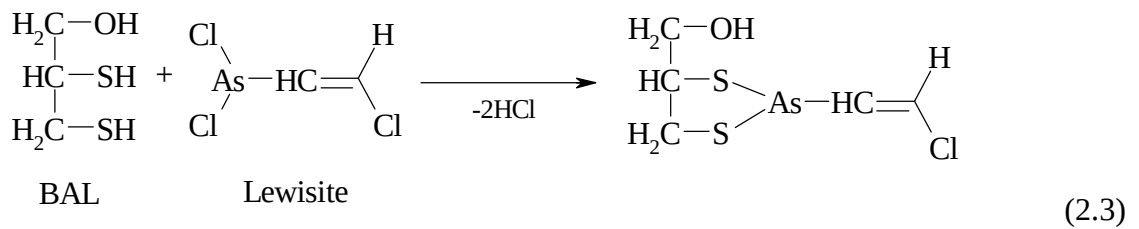
Tiyollerin diğeri bir özelliğı de çok kötü kokulu ve çoğunun zehirli olmalarıdır. Küçük molekülü tiyollerin yüz milyonda bir derişimini ($\sim 0,01\text{ppm}$) insan burnu hemen fark eder. Bu özelliğinden faydalanılarak küçük molekülü tiyollerin çok az miktarı LPG ve doğal gaza katılır. Böylelikle herhangi bir gaz kaçağı durumunda hemen fark edilir.

Tiyollerin alkali tuzlarına “merkaptid” denir. Alkali merkaptidler kolay hidroliz olurken ağır metal merkaptidleri dayanıklı ve suda çözünmeyen maddelerdir.



Merkaptan ismi bu denkleme göre oluşan civa tuzundan gelir (mercuris:civa, captans:yakalayan).

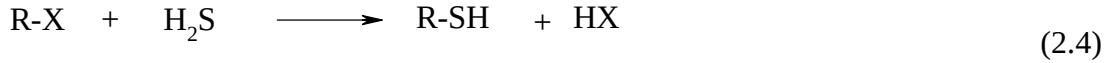
Merkaptanlardan önemli bir madde; 2,3-dimerkaptopropanol’e “Dimerkaprol” veya “BAL” (British Anti Lewisite) denir. BAL, arsenik zehirlenmelerinde antidot olarak kullanılır. İlk kullanılışı arsenik içeren savaş gazı dikloro(2-klorovinil)arsin (Lewisite)’e karşı II.Dünya Savaşı yıllarında olduğu bilinmektedir.



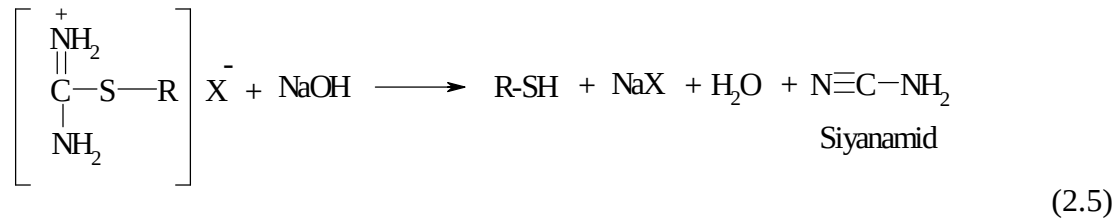
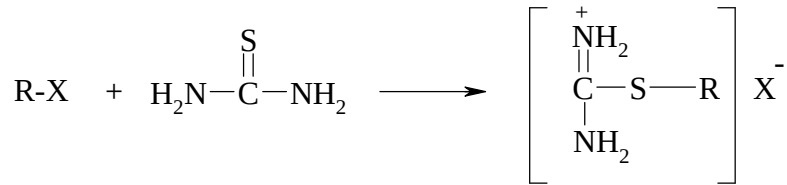
BAL, arsenik dışında antimon, kurşun, civa, altın gibi metal iyonlarının yaptığı zehirlenmelerde de antidot olarak kullanılmaktadır.

2.1.2. Tiyollerin Elde Edilmesi

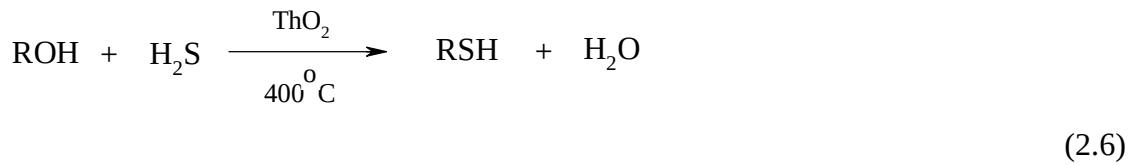
Su zayıf nükleofil olduğundan, alkil halojenürlerle alkol oluşturmaz. Oysa hidrojen sülfür sudan çok daha güçlü nükleofil olduğundan alkil halojenürlerle tiyolleri (merkaptanları) verebilir (Türk, 1963).



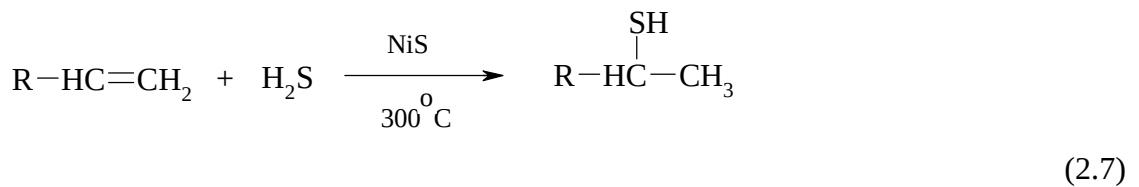
Alkil halojenürlerin tiyoüreyle reaksiyona girmesi sonucu oluşan S-alkil-izotiyoüre, bazık ortamda hidrolizlenerek tiyollere dönüşür (Backer ve Dykstra, 1932).



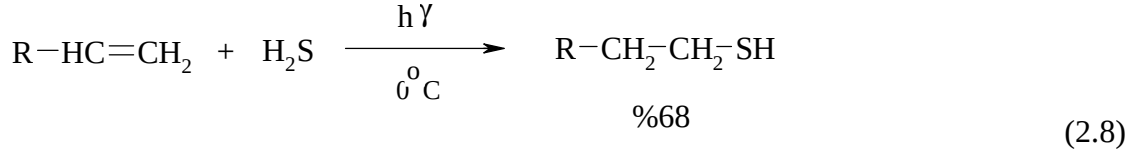
Alkol ile hidrojen sülfür buharları 400°C’de toryum oksid (ThO₂) katalizörü üzerinden geçirilmesiyle tiyol elde edilebilir.



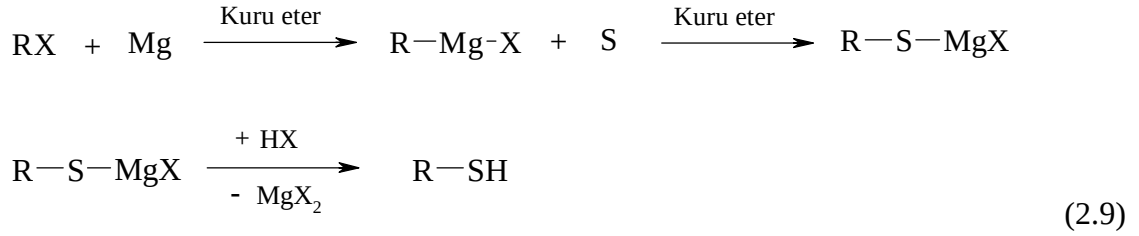
Bu reaksiyon, alkol yerine alkenlerle nikel sülfür katalizörlüğünde (NiS) hidrojen sülfür (H₂S)’e etki ettirilerek de yürütülebilir.



Burada alkene –SH katılımı Markovnikov kuralına göre yürüdüğünden sekonder tiyol elde edilir. Ancak katılma ultraviyole ışığı altında yapıldığında, serbest radikal mekanizma ile ana ürün olarak Anti-Markovnikov katılma ürünü yani primer tiyol elde edilebilir.

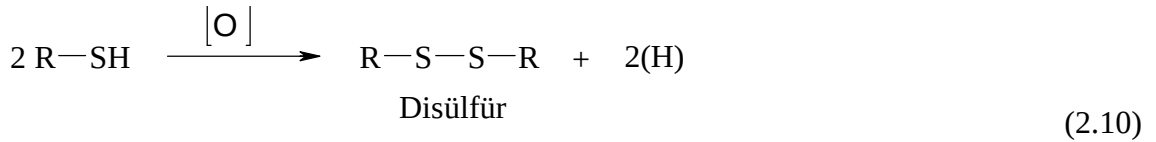


Grignard reaktiflerinin kükürtle oluşturduğu bileşikler asitli ortamda hidrolizlenerek tiyollere dönüşürler.



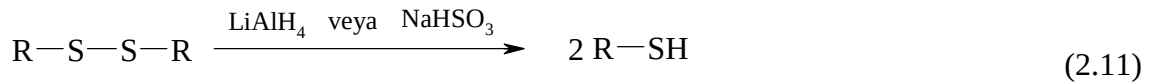
2.1.3. Tiyollerin Reaksiyonları

Tiyoller; hava oksijeni (bazık ortam), hidrojen peroksit (H_2O_2), demir(III)klorür (FeCl_3), iyot (I_2) gibi zayıf yükseltgenlerle disülfidlere dönüştürülebilirler.

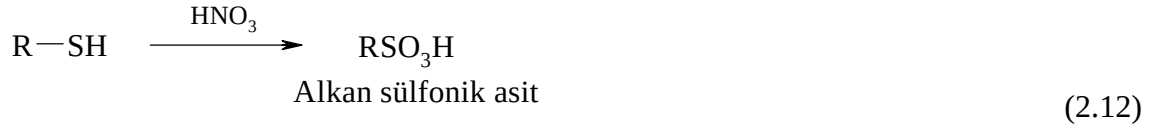


Tiyoller, genelde sıvıdırlar. Bunlardan oluşan disülfidler ise sabit erime noktası olan katı maddelerdir.

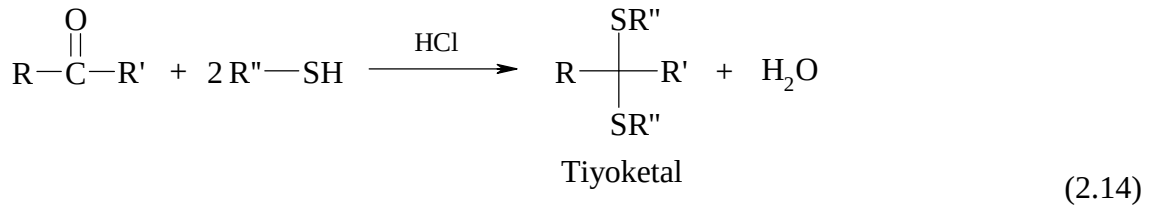
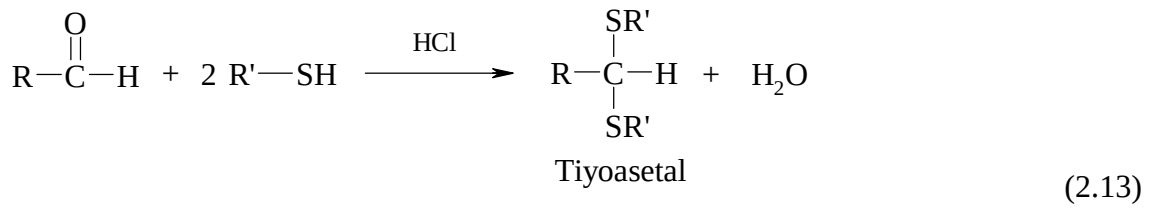
Disülfürler, lityum alüminyum hidrür (LiAlH_4), sodyumbisülfid (NaHSO_3) gibi indirgenlerle tiyollere indirgenebilirler.



Alkoller güçlü yükseltgenlerle karboksilik asit veya ketonlara yükseltgenirler, yani burada karbon atomu yükseltgenir. Oysa aynı koşullarda tiyoller sülfonik asitlere yükseltgenirler, yani burada kükürt atomu yükseltgenirler (Xan ve diğ., 1941).

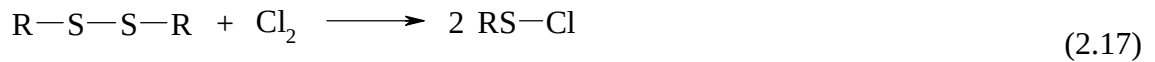
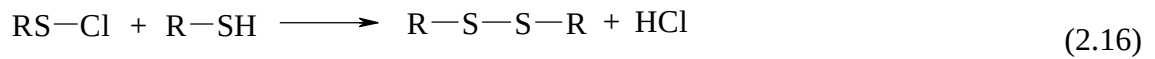


Tiyoller, hidroklorür asidi (HCl) varlığında aldehit ve ketonlarla reaksiyona girerek tiyoasetal ve tiyoketal oluştururlar.

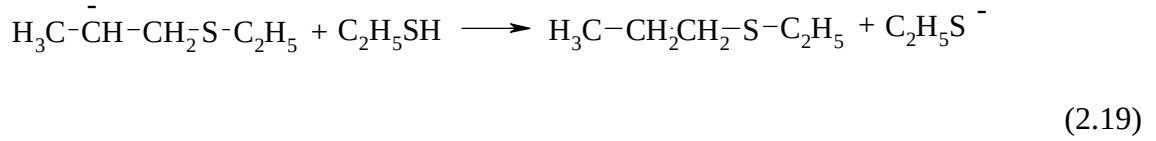
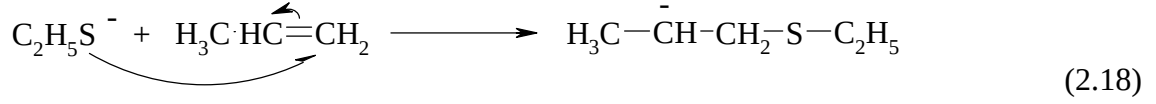


Kükürdün zayıf bazik fakat iyi bir nükleofil olması ve C-S bağının zayıf bir polariteye sahip olması, tiyoasetal ve tiyoketal oluşum reaksiyonlarının alkollere göre daha hızlı yürümesine neden olur.

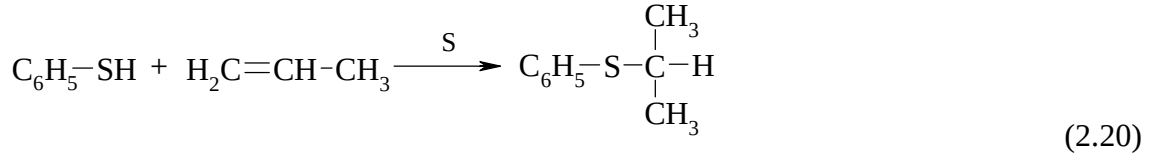
Tiyollerin klorlanması sonucu sülfenil klorürler oluşur. Bu reaksiyon iki basamakta gerçekleşir ve sülfenil klorür özel şartlarda araürün olarak ayrılır (Turk,1963).



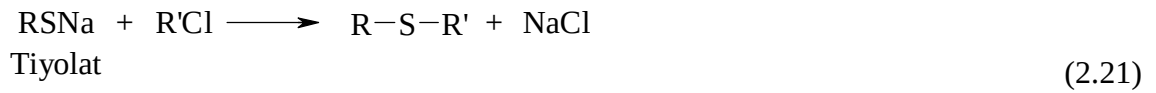
Tiyollerin alkenlere iyonik mekanizmayla katılması sonucu “tiyoeterler” elde edilir (Stacey ve diğ.,1963).



Benzen tiyol, elementel kükürt varlığında propilen ile ısıtıldığında Markovnikov katılma ürünü ele geçer (Mayo ve Walling,1940).

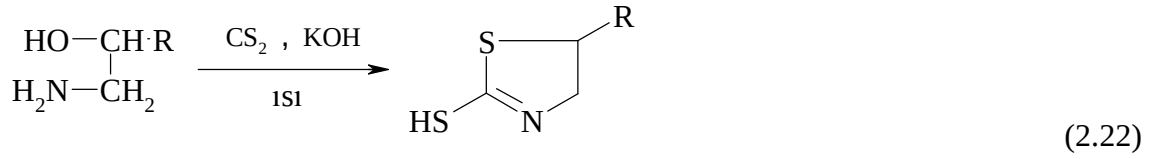


Tiyoller, kuvvetli nükleofil olduklarından bir çok reaksiyonda tiyolat yapısından faydalanılır. Tiyolatlar, alkil veya aril halojenürlerle tiyoeterleri oluştururlar (Turk,1963).



2.1.4. Heterosiklik Tiyoller

Heterosiklik yapı, reaktif halojenli organik bileşiklerin tiyoüre ile reaksiyonu sonucu heterosiklik tiyoller oluşur. Yine bu çeşit organik bileşiklerin sodyum hidrojen sülfür (NaSH) veya sodyum sülfür (Na₂S) ile reaksiyonu neticesinde de heterosiklik tiyoller elde edilebilir. Örneğin 2-aminoalkanoller, bazık ortamda karbon disülfür ile merkaptotiazolinleri vermek üzere reaksiyona girerler (Heterocyclic Compounds, 1957).



Heterosiklik tiyoller, kauçuk yardımcı maddesi olarak, boyar madde sentezinde, fotoğrafçılıkta, bitki koruyucu olarak ve ilaç sanayiinde kullanılır (Turk,1963).

2.1.5. Tiyollerin Kullanım Alanları

Tiyoller, endüstride çeşitli kullanım alanlarına sahiptir.

Polimerizasyon sisteminde, polimer zincirinin uzunluğunu kontrol etmek amacıyla alifatik tiyoller kullanılır (Ullmanns' Encyclopedia of Industrial Chem., 1986). Çeşitli tipteki (C₉-C₁₆ arasındaki) tersiyer alifatik tiyol karışımları, özel amaçlı elastomerlerin ve akrilonitril-butadien-stiren polimerlerinin üretiminde kullanılmaktadır.

Lastik ve plastik endüstrisinde, alifatik tiyoller ve tiyofenoller polimerizasyon düzenleyicisi olarak kullanılırlar (Ullmanns' Encyclopedia of Industrial Chem., 1986).

Merkaptobenzotiyazol, bakır ve bakır alaşımlarının korozyonunu önlemede kullanılır. Merkaptasetik asidin amonyum ve alkanolamin tuzları saçları yumuşatmak için permaların formülasyonunda kullanılır. 2-Piridintiyol-1-oksid'in çinko tuzu şampuanlarda kepek önleyici olarak kullanılır.

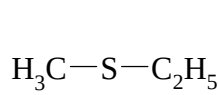
Merkaptoamino asit ve türevleri, ağır kesici özellik göstermesi sebebiyle tıpta kullanılır. Ayrıca deri ve enfeksiyon hastalıklarının tedavisinde de çeşitli tiyoller kullanılmaktadır (Ullmanns' Encyclopedia of Industrial Chem., 1986).

Tarım endüstrisinde, aminoditiyol düşük toksisiteli insektisid olarak kullanılır. Laurilmerkaptan, insektisid (böcek öldürücü) ve fungusid (mantar öldürücü) özellik gösterirken α -tiyonaftol, sinek larvalarına karşı etkilidir.

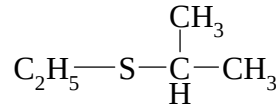
2.2. TİYOETERLER

Tiyoeterler, diğer bir deyişle sülfürler, eterlerin oksijeni yerine kükürt geçmiş benzerleridir. Tiyollerin aksine çok saf olduklarında kokusuzdurlar. Ancak iyice saflaştırmak her zaman mümkün olmadığından içlerinde kalan eser miktardaki tiyollerden dolayı kötü koku duyulabilir.

Tiyoeterler (sülfürler), ya alkil isimlerinin sonuna “sülfür” kelimesi eklenerek;

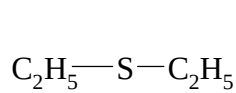


Metil etil sülfür

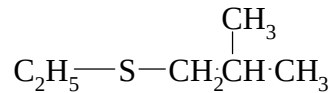


Etil izopropil sülfür

ya da “alkiltiyoalkan” şeklinde adlandırılırlar.



Etiltiyoetan

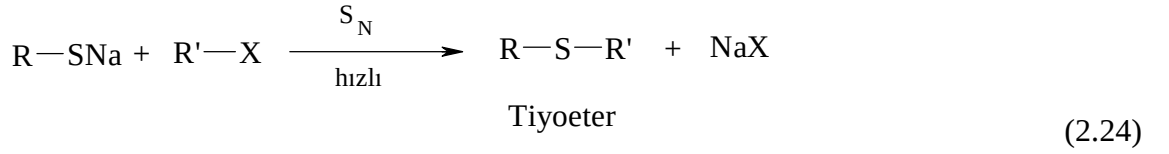
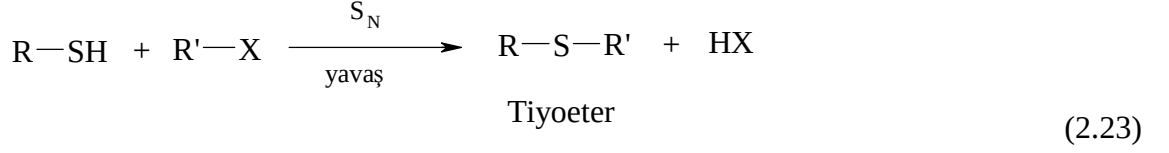


1-Etiltiyo-2-metilpropan

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

2.2.1. Tiyoeterlerin Elde Edilmesi

Tiyoeterler, Williamson yöntemine göre , tiyollerin veya tiyolat tuzlarının alkil halojenürlerle alkillendirilmesiyle elde edilebilirler.

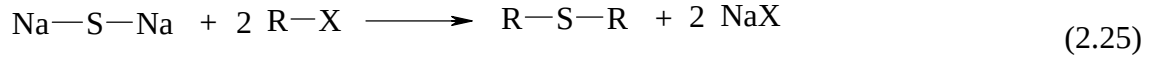


Tablo 2.1’de butadienin çeşitli tiyollerle verdiği tiyoeterlerin literatür bilgisi sunulmuştur.

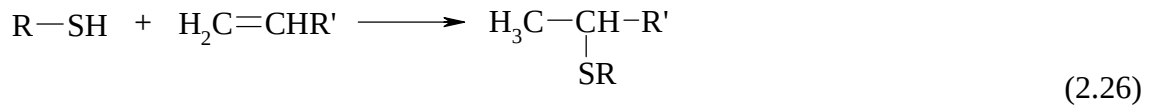
Tablo 2.1: Butadienin çeşitli tiyollerle verdiği tiyoeter literatürü

R'	R	Literatür
Cl ₂ C=CCl-CNO ₂ =CCl-	C ₆ H ₅ -	İbiş ve Göksel, 1994
	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ - p-Cl-C ₆ H ₄ -	
Cl ₂ C=CCl-CNO ₂ =CCl-	CH ₃ -CH ₂ -	İbiş ve Sayıl, 1994
	CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ -	
	CH ₃ -(CH ₂) ₁₅ -	
Cl ₂ C=CCl-CNO ₂ =CCl-	C ₆ H ₅ -CH ₂ -	İbiş ve Aydınli, 1999
	Siklo-C ₆ H ₁₁ -	
	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -	
Cl ₂ C=CCl-CNO ₂ =CCl-	p-Br-C ₆ H ₄ -	İbiş ve diğ., 2001
	p-F-C ₆ H ₄ -	
CCl ₂ =CH-CCl ₂ -CClH-	C ₆ H ₅ -	İbiş ve Bal, 2003
	p-Cl-C ₆ H ₄ -	
	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	
CCl ₂ =CH-CCl=CCl-	-(CH ₂) ₂ -	İbiş ve Gürün, 1993
	-(CH ₂) ₃ -	
	-(CH ₂) ₆ -	

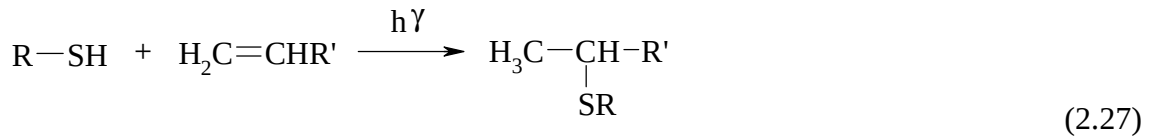
Alkil halojenürlerin sodyum sülfürle reaksiyonu sonucu tiyoeterler ele geçer.



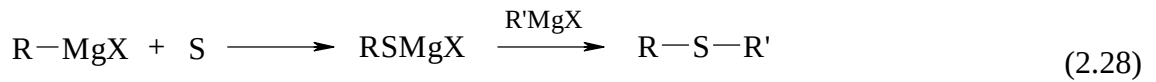
Tiyollerin, doymamış bileşiklere katılması sonucu Markovnikov kuralına göre beklenen ürün elde edilir (Cueen, 1947).



UV ışığı veya peroksit varlığında ise reaksiyondan anti-Markovnikov ürünü elde edilir (Cueen, 1947).

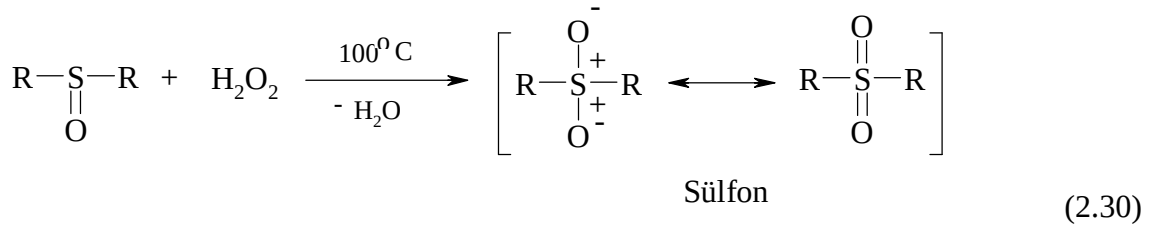
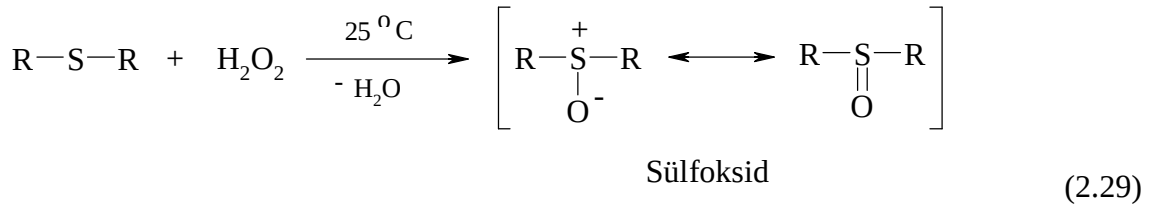


Grignard bileşiklerinin kükürt ile etkileşmesi sonucu tiyoeterler elde edilebilir.

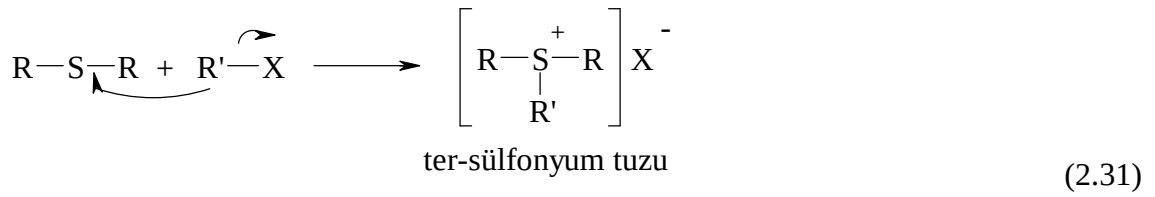


2.2.2. Tiyoeterlerin Reaksiyonları

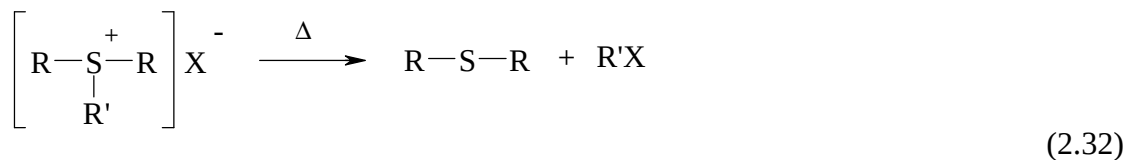
Tiyoeterler, peroksit veya nitrik asit gibi yükseltgenlerle sülfoksit ve sülfonlara yükseltgenirler (Djerassi ve Engle, 1953). Sülfoksitler çok polar bileşiklerdir, suda ve organik çözücülerde çözünürler. En basit üyesi olan dimetil sülfoksit (DMSO) kaynama noktası 189°C olan renksiz sıvıdır. Polar bir çözücü olarak organik kimya laboratuvarlarında sıklıkla kullanılır.



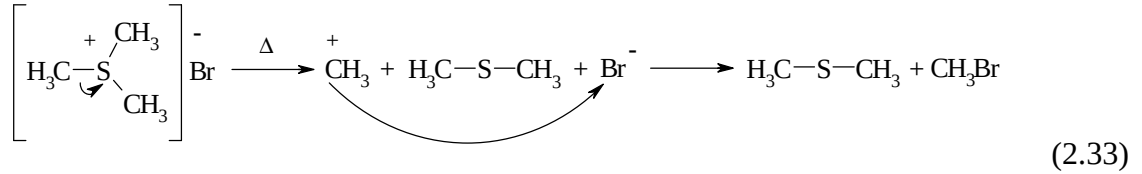
Tiyoeterler, alkil halojenürlerle ter-aminlerin kuarterner amonyum tuzlarını oluşturmaları gibi ter-sülfonyum tuzlarını oluştururlar.



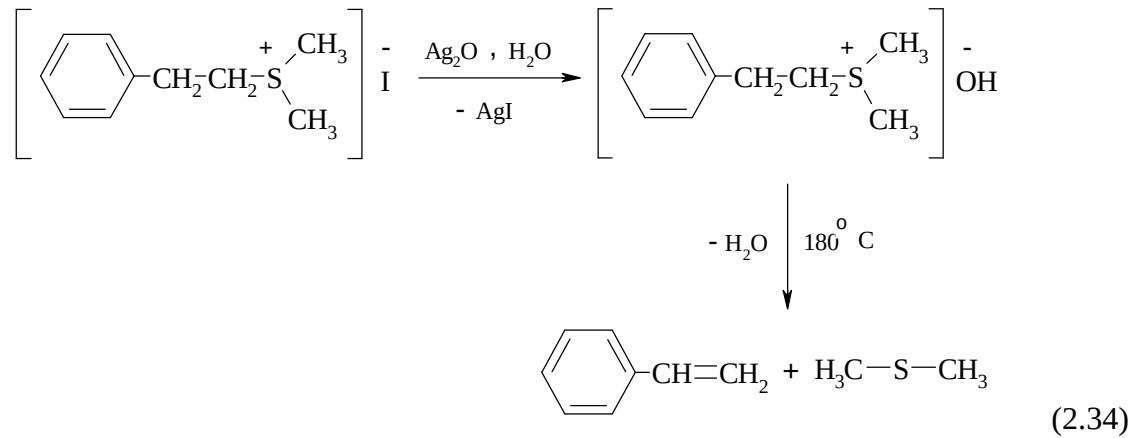
Tersiyer sülfonyum tuzları, ısı ile sülfür ve alkil halojenüre ayrışır.



Örneğin; trimetil sülfonyum tuzu ısıtıldığı zaman, metil karbokatyon ve dimetil sülfür ayrışır. Ortamda bulunan halojenür anyonu ise metil karbokatyon ile birleşerek alkil halojenürü oluşturur.



Dimetilfenil-etil sülfonyum iyodürün Ag_2O , H_2O ile etkileşmesiyle oluşan sülfonyum hidroksit, 180°C 'ye kadar ısıtıldığında stiren ve dimetilsülfüre ayrışır.



Bu reaksiyondan yararlanarak alkenler sentez edilebilirler.

2.2.3. Tiyoeterlerin Kullanım Alanları

Pek çok sülfür bileşikleri ve bunların bulunduğu karışımlar; insektisid (böcek zehiri), fungusid (mantara karşı ilaç), fumigant ve dezenfektan olarak kullanılır.

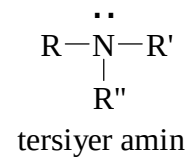
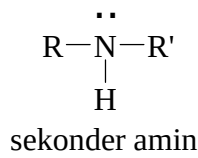
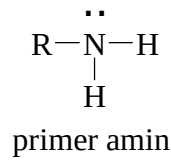
Anestetik amaçla kullanılan, eterdeki %1 civarında bulunan etilsülfürün, gastroenterit (bağırsak iltihabı) geliştirdiği bildirilmiştir.

Allil sülfür, antiseptik özelliklere sahiptir. Erişilebilir tüberküloz lezyonlarında etkili olduğu görülmüştür. Polivinil sülfürler, güçlü bakterisid araçlardır.

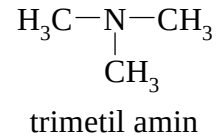
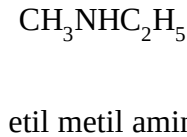
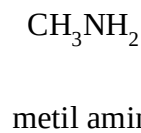
Pek çok aromatik sülfür bileşiklerinin antibakteriyel özellik gösterdiği bildirilmiştir. Fenil sülfür, çoğu metil ve halojen sübtitüe sülfür türevleri, insektisid (böcek zehiri) etki gösterir.

2.3. AMİNLER

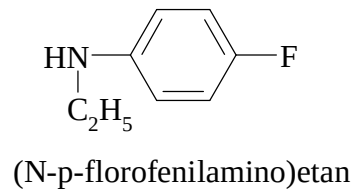
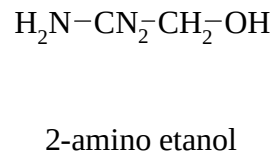
Genel formülleri; RNH_2 , R_2NH , R_3N şeklinde gösterilebilir. Burada R; alkil veya aril grubu olabilir. Genel formülleri itibariyle amonyak türevleri olarak ele alınabilirler. Azot atomuna bağlı grup sayısına göre primer (pri-), sekonder (sec-) ve tersiyer (ter-) olarak sınıflandırılırlar.



Genel olarak “alkil amin” olarak adlandırılırlar.



IUPAC sisteminde $-NH_2$ grubu “amino” olarak isimlendirilir. Karmaşık yapıli aminler IUPAC sistemine göre isimlendirilirler.



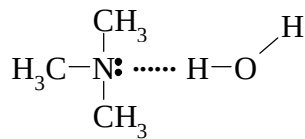
Aminler, yapısındaki azot atomu nedeniyle bazik özellik gösterirler. Aminlerin küçük molekül ağırlıklı üyeleri gaz olup suda çözünebilirler. Amin tuzları da suda çözünebilir maddeler olup bunlara “amonyum tuzları” denir. Daha büyük molekül ağırlıklı olanlar ise katıdır. Yapılarındaki karbon atomu sayısı arttıkça sudaki çözünürlükleri azalır. Bütün aminler; kloroform, eter gibi organik çözücülerde çözünürler.

2.3.1. Aminlerin Özellikleri

Aminler, hidrojen bağı oluştururlar. Ancak, N---HN hidrojen bağı, O---HO hidrojen bağından daha zayıftır. Çünkü azot atomu, oksijen atomundan daha az elektronegatif ve NH bağı daha az polardır.

Tersiyer aminler, NH bağı içermediklerinden hidrojen bağı oluşturamazlar. Bu nedenle, tersiyer aminlerin kaynama noktaları, karşılaştırılabilen primer ve sekonder aminlerin kaynama noktasından daha düşüktür. Örneğin; $(\text{CH}_3)_3\text{N} \rightarrow \text{K.N} = 3^\circ\text{C}$ iken $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{K.N} = 48^\circ\text{C}$ ‘dir.

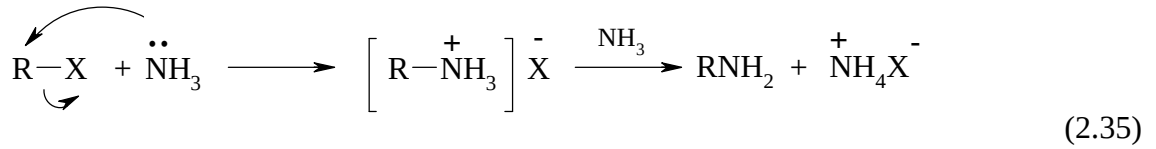
Küçük molekül ağırlıklı aminler, su ile hidrojen bağı oluşturabildiklerinden suda çözünürler. Küçük moleküllu tersiyer aminler de su ile hidrojen bağı kurabilirler. Çünkü bunların ortaklanmamış e^- çiftleri, su ile hidrojen bağı oluşturmakta kullanılabilir.



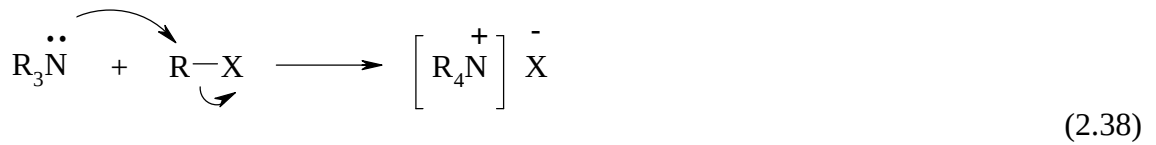
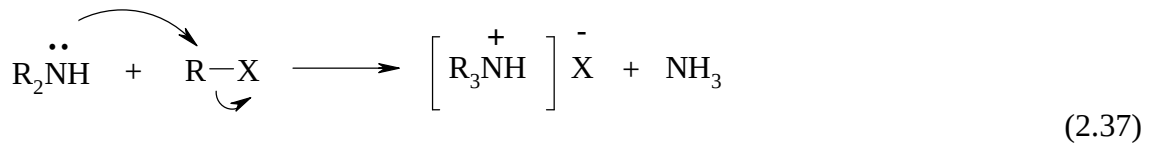
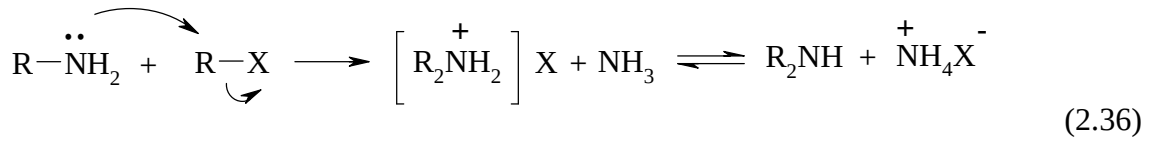
Uçucu aminler keskin ve genellikle kötü kokuludurlar. Metil aminin kokusu amonyağa, trimetil aminin kokusu tuzlu-su som balığına, piperidinin kokusu ise tatlı-su balığına benzer. Aril aminler, bu kadar kötü kokulu değildirler. Anilin gibi aril aminler zehirlidir ve cilde hemen nüfuz ettiği için tehlikelidirler.

2.3.2. Aminlerin Elde Edilmesi

Amonyak ve alkil halojenürlerin etkileşmesi sonucu amonyum tuzu daha sonra da primer amin elde edilir.

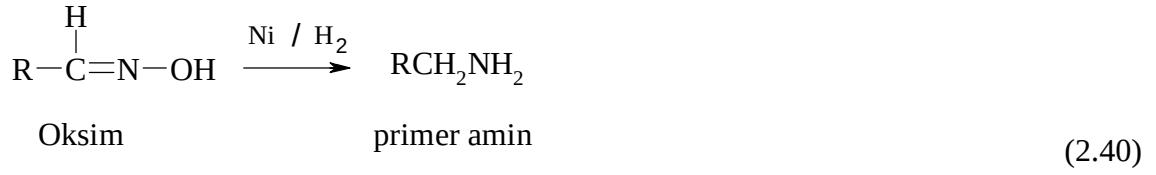


Aynı şekilde sekonder ve tersiyer aminler de elde edilebilir.

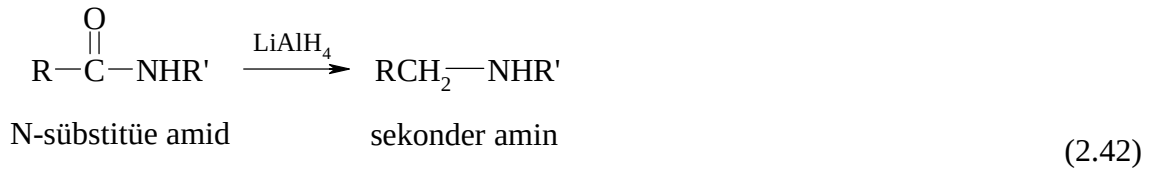


Nitriller, oksimler ve amidler, indirgen şartlarda redüksiyona uğratıldığında da primer aminler ele geçer.

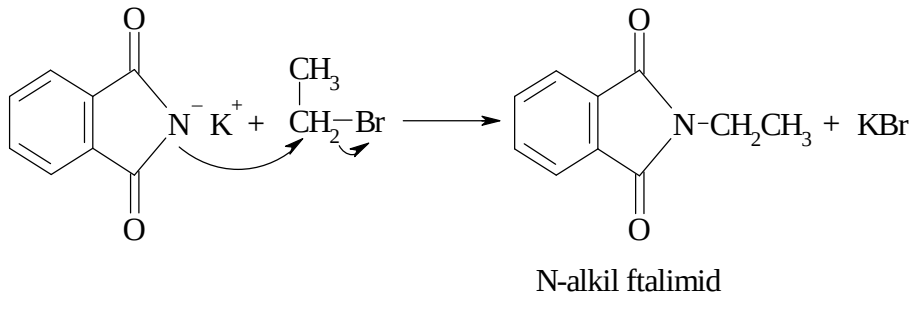




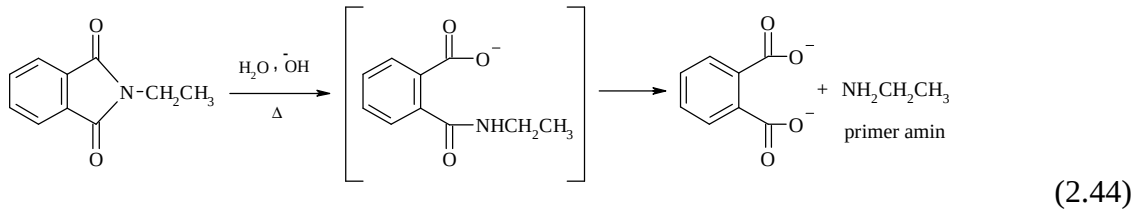
Amidin N-sübstitüe olma durumunda ise sekonder ve tersiyer aminler ele geçer.



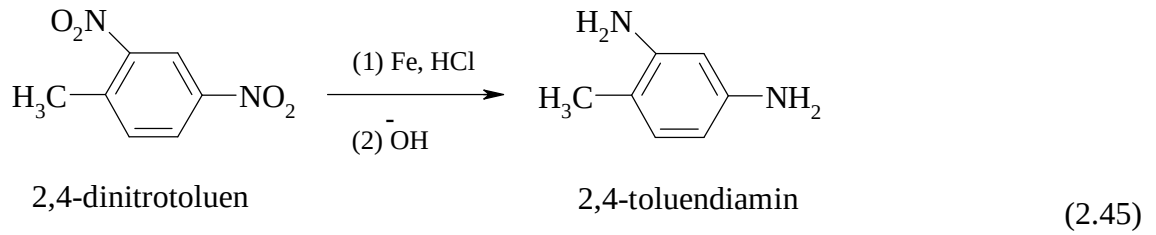
Potasyum ftalimidin bir alkil halojenür ile tepkimeye girmesi neticesinde N-alkil ftalimid ele geçer.



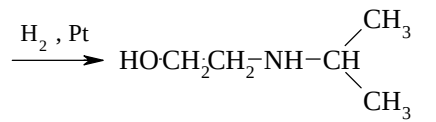
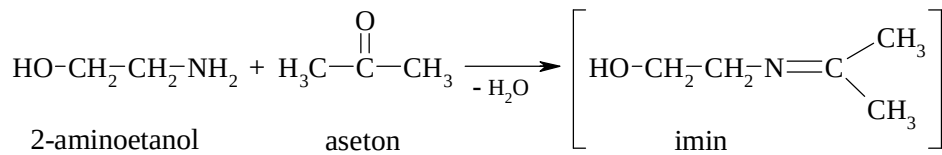
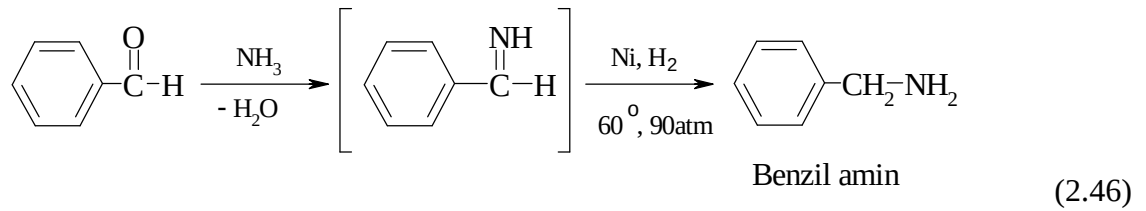
Daha sonra alkil ftalimidin hidroliz edilmesiyle de primer amin oluşur (Gabriel sentezi).



Aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle aril aminler meydana gelir.



Keton ve aldehytleri indirgeyerek aminleme tepkimesinde NH_3 yerine primer veya sekonder amin kullanılırsa sırasıyla sekonder ve tersiyer aminler elde edilir.

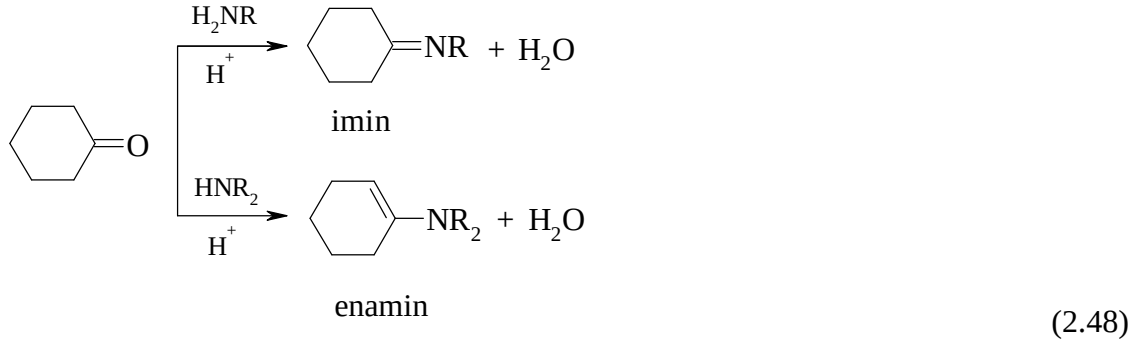


2-(N-isopropilamino)etanol

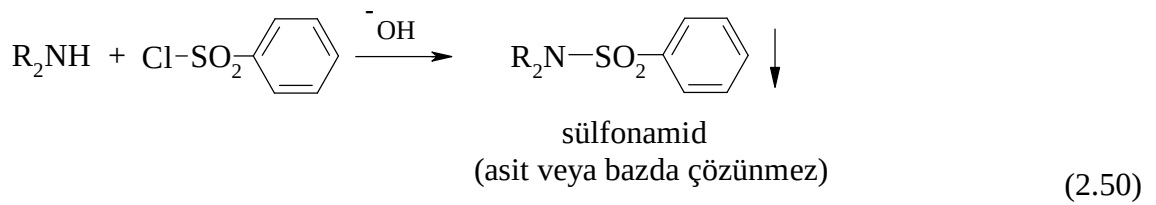
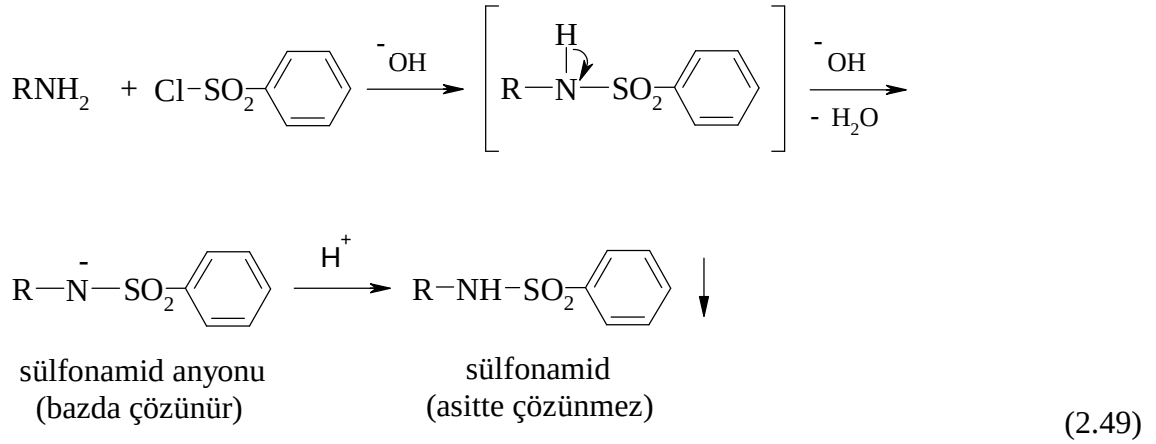
(2.47)

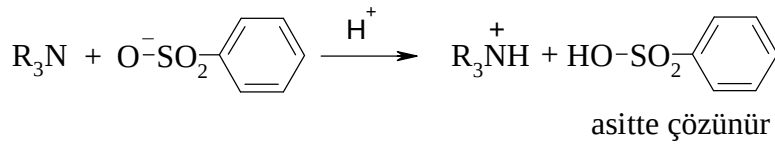
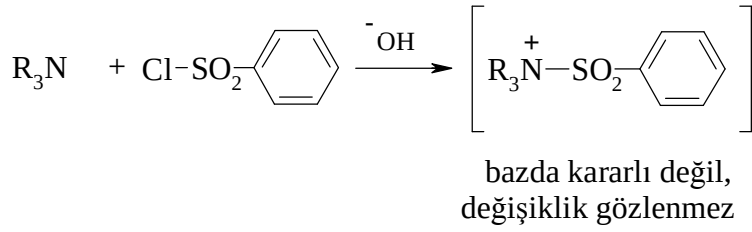
2.3.3. Aminlerin Reaksiyonları

Aminler, aldehit ve ketonlarla tepkimeye girerek iminler ve enaminlere dönüşür.



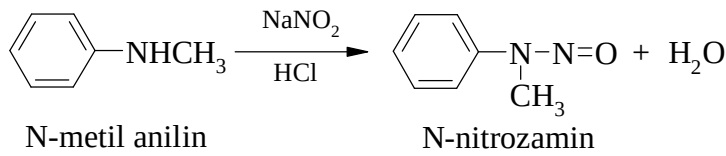
Aminlerin benzensülfonil klorür ile verdiği reaksiyon, aminlerin primer, sekonder veya tersiyer olduğunu teşhis etmede kullanılır. Buna “Hinsberg Denemesi“ denir.





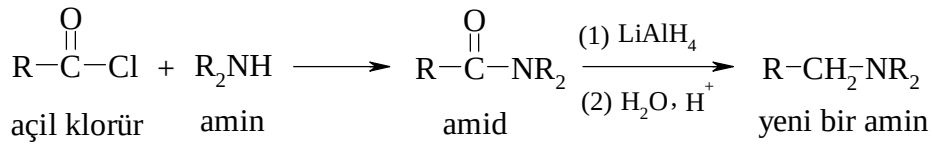
(2.51)

Sekonder aminler (alkil veya aril), NaNO_2 ve HCl ile tepkimeye sokulduğunda $\text{N}-\text{N}=\text{O}$ grubu içeren N-nitrozaminler elde edilir ki N-nitroz aminlerin çoğu kanserojen maddelerdir.



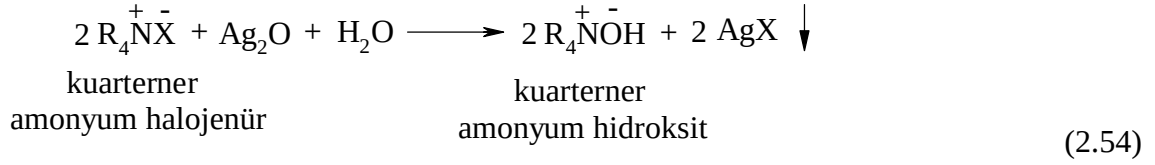
(2.52)

Aminlerin açıl klorürlerle reaksiyonundan, substitue amidler elde edilir. Bu tepkimenin faydası; aminlerin amidlere dönüştürüldükten sonra indirgenmesiyle diğer aminlerin sentez edilebilmesidir.

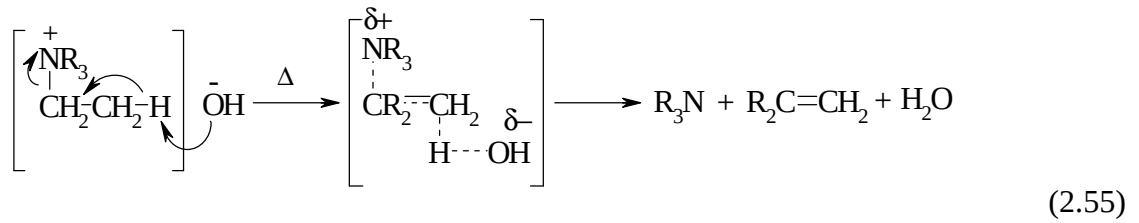


(2.53)

Kuarternler amonyum halojenür, sulu gümüş oksitle tepkimeye sokulduğunda kuarternler amonyum hidroksitler elde edilir.

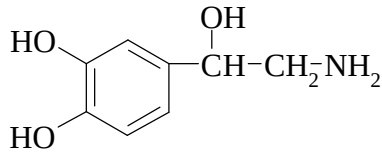


Katı kuarternler amonyum hidroksit ısıtıldığında zaman, Hoffmann ayrılması meydana gelir. Bu bir E2 tepkimesidir ve ayrılan grup amindir. Sonuçta az dallanmış bir alken oluşur.

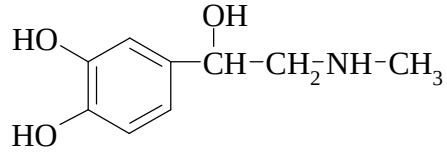


2.3.4. Aminlerin Kullanım Alanları

Aminlerin bir çoğu fizyolojik etki gösterir. Örneğin; insandaki sempatik sinir sisteminin iki doğal uyarısı (savaşmak ya da kaçmak), norepinefrin ve epinefrin (adrenalin)'dir.



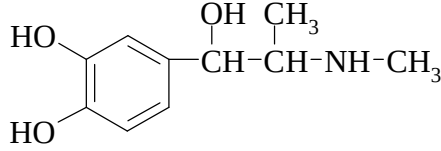
Norepinefrin



Epinefrin (adrenalin)

Bunların her ikisi de β -feniletilamindir. Diğer β -feniletilaminlerin çoğu da sempatik alıcılara etki eder. Bu tür bileşiklere “sempatomimetik aminler” denir.

Çok eski çağlarda efedrin, Çin’de ma-huang bitkisinden elde ediliyor ve ilaç olarak kullanılıyordu. Günümüzde burun damlalarında, soğuk algınlığı ilaçlarında kullanılmaktadır. Efedrin, geniz zarlarının büzülmesine ve geniz salgılarının azalmasına neden olur.



Efedrin

Etilendiamin ve sodyum klorasetattan elde edilen etilendiamin tetra asetik asid (EDTA), bazı iki değerlikli metaller için liganttır. NaEDTA, kalsiyum ve diğer metal iyonlarını suda çözünebilen kompleksler halinde tutma özelliğine sahiptir.

Uzun zincirli alkil aminlerin çoğu katyonik yüzey aktif madde olarak kullanılırlar ve deterjanların bileşiminde bulunurlar.

2.4. HALOJENLİ ORGANİK BİLEŞİKLER

Hidrokarbonların hidrojen atomları yerine halojen atomlarının geçmesiyle oluşan organik bileşiklere “Halojenli Organik Bileşikler” denir.

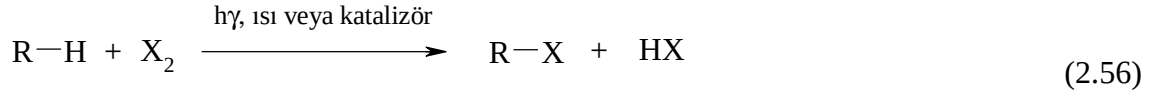
Halojenin bağlı olduğu karbon atomunun primer ($R-CH_2-X$), sekonder (R_2CH-X) ve tersiyer (R_3C-X) olmasına göre üç grupta sınıflandırılabilirler (Rodd’s Chem. Of Carbon Compounds, 1964a).

2.4.1. Halojenli Organik Bileşiklerin Özellikleri

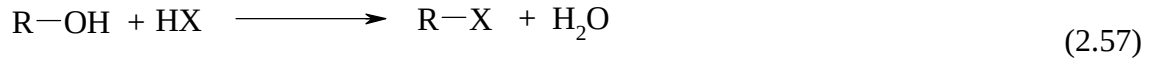
Halojenli organik bileşiklerin yoğunlukları ve kaynama noktaları, hidrokarbonlarıkinden daha yüksektir. Alifatik halojenürler suda çok az çözünürken organik çözücülerde iyi çözünürler (Rodd’s Chem. Of Carbon Compounds, 1964a). Bu tip bileşiklerin reaksiyonları iyodür > bromür > klorür > florür ve tersiyer > sekonder > primer sırasını izler.

2.4.2. Halojenli Organik Bileşiklerin Elde Edilmesi

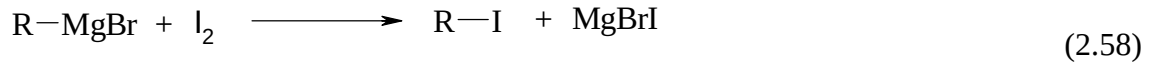
Halojenli organik bileşikler, hidrokarbonların doğrudan halojenlendirilmesiyle elde edilebilirler. Alkanlar; ısı, ışık veya katalizör gibi etkenler vasıtasıyla halojenlendirilebilirler (Rodd's Chem. Of Carbon Compounds, 1964b).



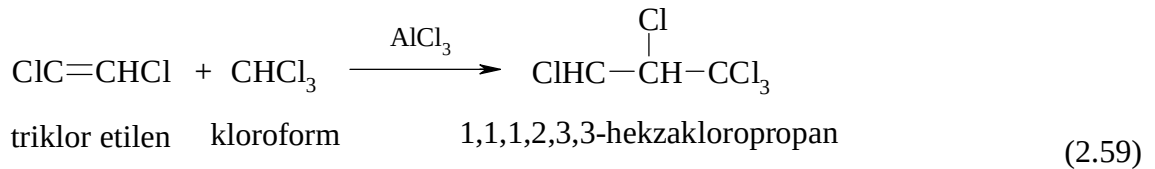
Alkollerin hidrojen bromür (HBr), hidrojen iyodür (HI), hidrojen klorür (HCl)+ çinko klorür (ZnCl₂), fosfor triiyodür (PI₃), fosfor tribromür (fosfor pentaklorür) [PBr₃(PCl₅)] ve tiyonil klorür (SOCl₂) ile reaksiyona sokulmasıyla, alkoldeki hidroksil (-OH) grubu yerine halojen atomu geçer (Djerassi, 1948).



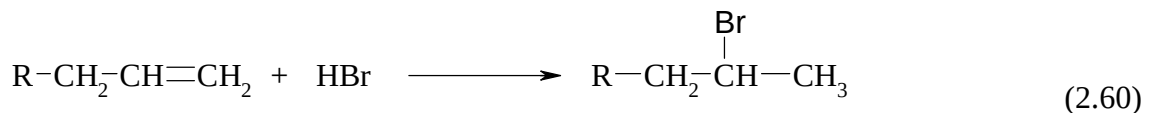
Grignard bileşiği, halojenlerle reaksiyon vererek halojenli bileşikler verirler (Rodd's Chem. Of Carbon Compounds, 1964b).



Halojenli alkenlere, halojenli alkanların katılması sonucu polihalojenli bileşikler ele geçer.



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



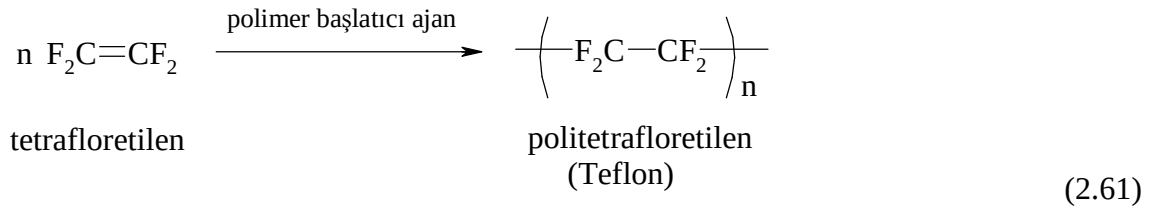
2.4.3. Halojenli Organik Bileşiklerin Kullanım Alanları

Küçük molekülü alkil halojenürler (CH_3Cl) ve polihalo alkanlar (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4) çözücü olarak kullanılırlar. Klorun, brom ve iyottan daha ucuz olması nedeniyle alkil klorürler diğerlerine göre daha çok tercih edilir.

Karbon tetraklorür (CCl_4), mum ve yağları iyi çözdüğünden kuru temizlemede kullanılır. Fakat zehirli ve ucucudur.

Etilklorür, lokal anestezide kullanılır. Oda sıcaklığında gaz halinde bulunur. Deriye püskürtüldüğü zaman, deriden aldığı ısıyla hemen buharlaşır ve deride neden olduğu soğumayla sinir uçlarında uyuşma yapar.

Özellikle mutfaklarda önemli bir kullanım alanına sahip olan bir diğer halojenli bileşik de politetrafloretilen (Teflon)'dur. Tetrafloretilenin polimerleştirilmesiyle oluşur. Erime ve bozunma sıcaklığının çok yüksek oluşu ve yapışmazlık özelliği nedeniyle tava ve tencere yüzeyini kaplamada kullanılır.



2.5. NİTROBUTADİEN BİLEŞİKLERİ VE HALOJEN TÜREVLERİ

Nitro bileşiklerinin kimyası üzerine 1970'lerden beri inceleme ve araştırmalar yapılmakta, bu bileşiklerin sentez ve özellikleri üzerine bilemsel yazılar ve reviewler yayımlanmaktadır.

Son zamanlarda nitrobutadienler ve bunların halojenli türevlerine ilgi artmıştır. Bu yüksek reaktiviteye sahip maddeler, farklı sınıfların polifonksiyonel türevlerinin sentezi için preparatif metodlar geliştirmek için kullanılırdı. Örneğin; değerli bir amino asit

olan Lysine'in 1-nitrobuta-1,3-dien'den eldesi için orjinal bir metod geliştirildi. Ayrıca 2-nitropentaklorobuta-1,3-dien ve kükürtten isotiazol halkasının yapımı için uygun bir yöntem geliştirildi (Kaberdin ve diğ., 1997).

2.5.1. Nitrobutadienler ve Halojen Türevlerinin Sentezi

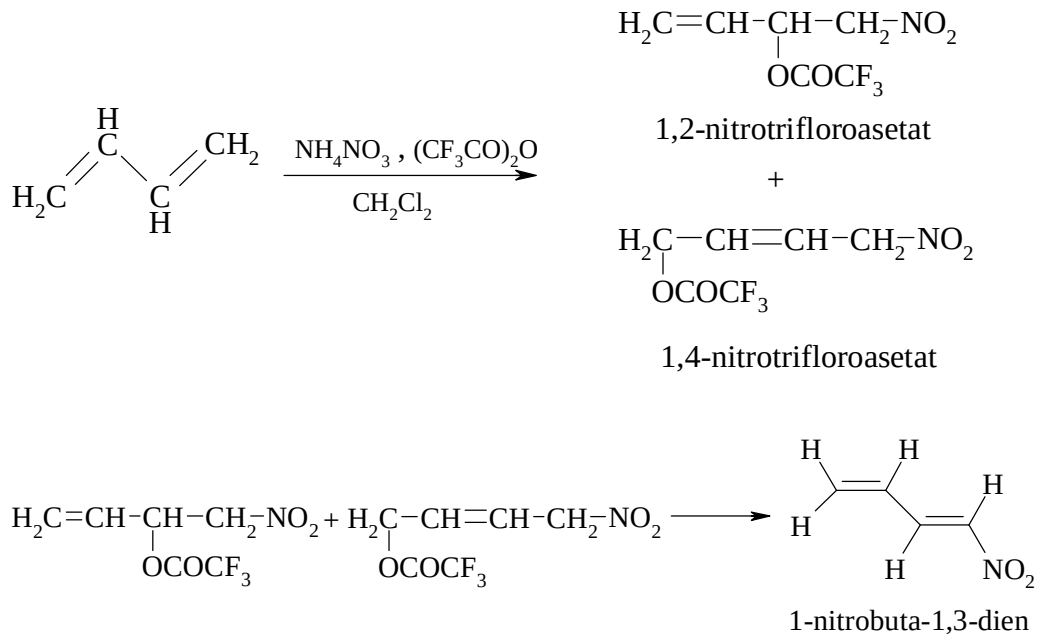
Aslında nitrobutadienler ve halojen türevlerinin sentezi için iki ana metod kullanılır:

- (I) Farklı nitrolama ajanlarıyla butadien ve türevlerinin doğrudan nitrolanması.
- (II) Farklı moleküllerin (hidrojen halojenür, asetik asid vb.) eliminasyonuyla daha kompleks alifatik nitro bileşiklerinden sentez.

2.5.1.1. Dienlerin Nitrolanmasıyla Nitrobutadien ve Halojen Türevlerinin Hazırlanması

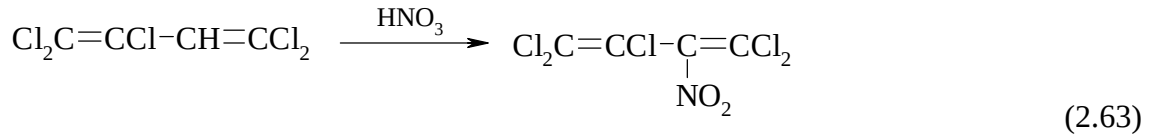
Dienlerin çeşitli nitrolama ajanlarıyla nitrolanması sonucu değişik verimlerde nitro türevleri elde edilebilir.

Butadienin trifloroasetilnitrat ile nitrolanması sonucu 1,2- ve 1,4-nitrotrifloroasetatların bir karışımı oluşur. Bu karışımın da, tetrahidrofuran (THF)'da sodyum hidrit ile veya eterde potasyum asetat ile muamele edilmesiyle %89 verimde nitrodienin bir izomeri ele geçer (Bloom ve Mellor, 1986 ve 1987).

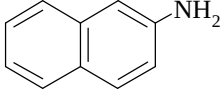
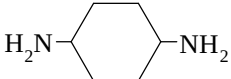
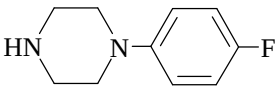


(2.62)

Konsantre nitrik asit (HNO_3) ile 1,1,2,4,4-pentaklorobutadein'in nitrolanması yaklaşık %40 verimde 2-nitropentaklorobuta-1,3-dien'in oluşumuyla diklorovinil grupta nitro grubu vasıtasıyla hidrojen atomunun nükleofilik substitüsyonu ile meydana gelir (Ol'dekop ve Kaberdin, 1976). Tablo 2.2'de nitrobutadien ile yapılan bazı çalışmaların literatür bilgisi verilmiştir.

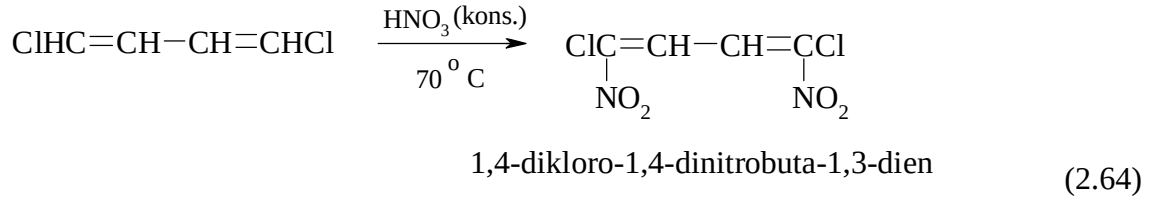


Tablo 2.2 : Nitrobutadien ile bazı tiyol ve amin bileşikleriyle yapılan çalışmalar

Tiyol	Amin bileşiği	Literatür
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{SH}$ siklo- $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{SH}$	 o- $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ m- $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	İbiş ve Aydın, 1999
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SH}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{SH}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{SH}$		İbiş ve Sayıl, 2001
p-Br- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$ p-F- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$ siklo- $\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{SH}$		İbiş ve diğ., 2001

Eğer nitrolama HNO_3 ve H_3PO_4 'ün (10:1) karışımı ile yapılırsa ürün yani 2-nitropentaklorobuta-1,3-dien'in verimi %58-60'a kadar yükselir ve nitrasyonun süresi üç-dört kat kısılır.

Butadienin halojen türevlerinin doğrudan nitrolanmasıyla halojenodinitrobutadienlerin hazırlanması da mümkün. 1,4-diklorobuta-1,3-dien'in nitrik asitle nitrasyonu uygun koşullarda yapıldığında maksimum verimde 1,4-dikloro-1,4-dinitrobuta-1,3-dien'in elde edildiği gözlemlendi (Kaberdin ve diğ., 1997).



Butadienin nitrolanmasıyla oluşan nitrobutadien ve halojen türevlerinin verimi ve reaksiyon koşulları Tablo 2.3 'de verilmiştir.

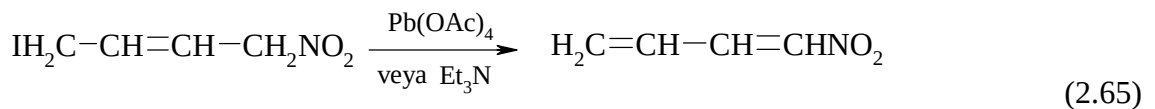
Tablo 2.3 : Butadienlerin nitrolanmasıyla nitrobutadien ve halojen türevlerinin sentezi (Kaberdin ve diğ., 1997).

Dien	Nitrolama ajanı	T / °C	Nitrobutadien	Verim (%)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$\text{CF}_3\text{COONO}_2$	-	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHNO}_2$	89
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCH}=\text{CCl}_2$	Der. HNO_3	80-85	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClC}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2$	40
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCH}=\text{CCl}_2$	$\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ (10:1)	-	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClC}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2$	60
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClCH}=\text{CCl}_2$	$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (10:1)	-	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CClC}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2$	55
$\text{BrClC}=\text{CClCH}=\text{CCl}_2$	Der. HNO_3	80-85	$\text{BrClC}=\text{CClC}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2$	40
$\text{BrClC}=\text{CClCH}=\text{CCl}_2$	$\text{HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ (10:1)	95-100	$\text{BrClC}=\text{CClC}(\text{NO}_2)=\text{CCl}_2$	58

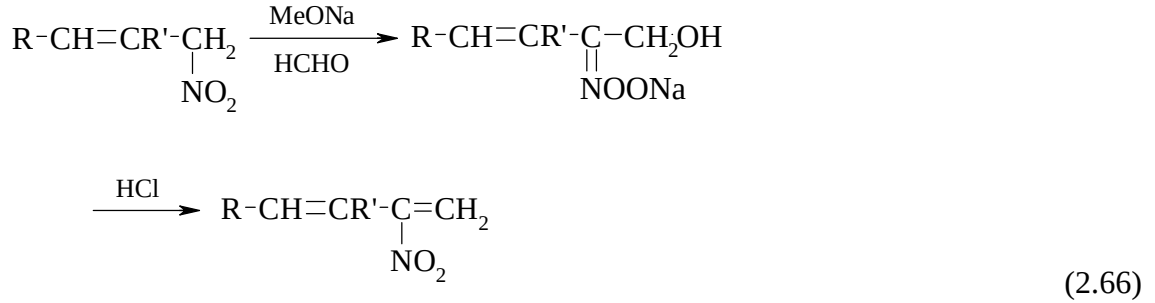
2.5.1.2. Nitrobutadien ve Türevlerinin Eliminasyon Reaksiyonu ile Hazırlanması

Başlangıç maddelerinden gelen bazı grupların (hidrojen halojenür, nitrik asit vb.) eliminasyonu nitrobutadien sentezi mümkündür.

Glacial asetik asitte kurşun asetat varlığında 4-iyodo-1-nitrobuta-2-en'in dehidrohalojenasyonu, oluşan ürünün polimerizasyonunu önlemek için hidrokinon varlığında eter içinde -30°C 'de trietilamin ile de yapılmıştır (Kaberdin ve diğ., 1997).



2-Nitroalkadienlerin sentezi için mineral asitlerle, karşılık gelen nitroalkollerin tuzlarının dehidrasyonu vasıtasıyla genel bir metod geliştirildi .



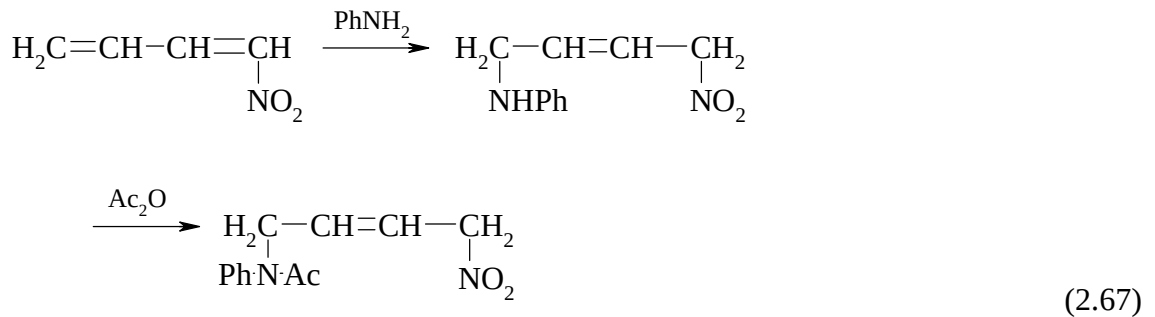
Eliminasyon reaksiyon koşulları ve oluşan nitrodienlerin verimleri Tablo 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.4 : Nitrobutadien ve halojen türevlerinin eliminasyon reaksiyonuyla sentezi (Kaberdin ve diğ., 1997).

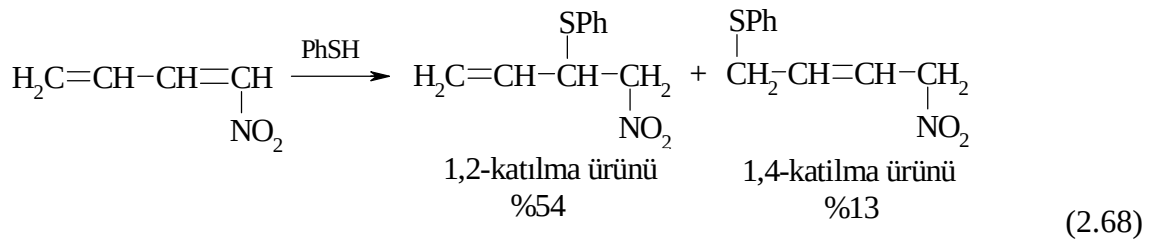
Başlangıç bileşiği	Eliminasyon ajanı	Nitrobutadien	Verim (%)
$\text{ICH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{NO}_2$	$\text{Pb}(\text{OAc})_4$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHNO}_2$	35
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{OAc}$	K_2CO_3	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{NO}_2)=\text{CH}_2$	50
$\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CHClCH}_2\text{NO}_2$	$\text{Pb}(\text{OAc})_4$	$\text{NO}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHNO}_2$	40

2.5.2. Nitrobutadienler ve Halojen Türevlerinin Reaksiyonları

Nitro grubunun elektron alma etkisinin bir sonucu olarak nitrobutadienler, nükleofilik katılma reaksiyonları verebilirler. En basit nitroalkadien olan 1-nitrobutadien, çeşitli nükleofilik ajanlarla kolaylıkla reaksiyona girer. Bu reaksiyonun gidişatı, nükleofilin doğasına bağlıdır. Bunlar, dien sisteminin hem 1,2- hem de 1,4- konumlarında olabilir. Örneğin; anilin ile 1-nitrobutadien’in reaksiyonu çoğunlukla 1-anilino-4-nitrobuta-2-en’i verir ve N-asetat olarak tanımlanır (Bloom ve Mellor, 1987).



1-Nitrobutadien ile tiyofenol'ün reaksiyonu %54 verimde 1,2-katılma ürününü ve %13 verimde 1,4-katılma ürününü verir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tezin bu bölümünde deneysel çalışmalarda kullanılan aletler, kimyasal maddeler, başlangıç maddelerinin ve yeni maddelerin sentezi hakkında bilgi verilmiştir.

3.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER

IR spektrumu: Shimadzu FTIR-8101. ¹H-NMR spektrumu: Varian ^{UNITY}INOVA 500 MHz (CDCl₃-d₁, DMSO-d₆). X-Işını Difraktometre cihazı: Rigaku R-Axis Rapid-S X-ray Tek Kristal Difraktometresi. Elemental Analiz cihazı: Carlo-Erba 1106 Elemental Analyser. Erime noktası cihazı: Büchi B-540. UV Spektrumu: UV-VIS TU-1901. Çözücülerini geri kazanmak için kullanılan cihaz (Rotavapor): Büchi Heating Bath B-490. Kurutma cihazı: Chem-Dry-Laboratory Devices INC, U.S.A. İnce tabaka kromatografisi: DC-Alufolien Kieselgel 60F₂₅₄ (Merck); Kieselgel 60 (0.063-0.2 mm) (Fluka).

Trikloretillen (Teknik), Benzoilperoksit (Merck), KOH (Merck), NaOH (Merck), Etil alkol (Merck), CHCl₃ (Teknik), HNO₃ (Merck), CaCl₂ (Merck), Na₂SO₄ (Carlo Erba), MgSO₄ (Merck), Dietileter (Teknik), Petrol eteri (Teknik), Karbontetraklorür (Teknik), Kloroform (Teknik), Diklormetan (Teknik), Etil asetat (Teknik), Metanol (Teknik), N-Dimetilfenil Piperazin (Fluka), Tiyomorfolin (Fluka), p-flortiyofenol (Merck), p-bromtiyofenoll (Fluka), p-klortiyofenol (Merck), 2-naftilmerkaptan (Merck), p-metiltiyofenol (Merck), sikloheksantiyol (Fluka).

3.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

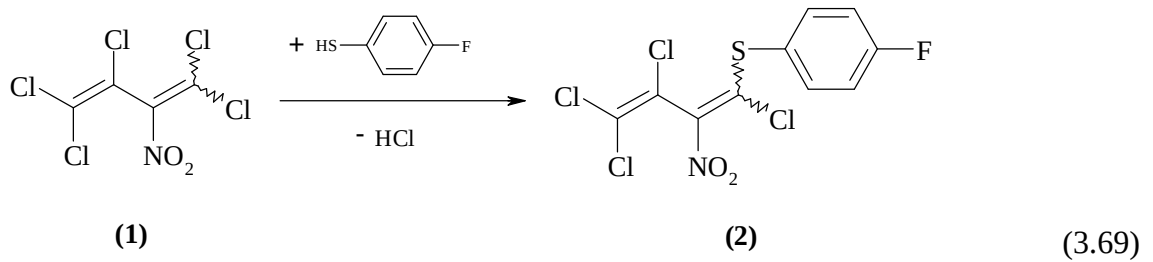
3.2.1. 2-Nitropentaklor-1,3-butadien (1)

358 ml trikloretillen, 11.616 g benzoilperoksit ile geri soğutucu altında 96 saat boyunca kaynatılır. Reaksiyon sonunda dönüşmeyen trikloretillen normal destilasyonla 87°C'da alınır. Koyu kahverenkli balon kalıntısına daha sonra vakum destilasyonu yapılır. Açık renkli dimer ürünü olan 1,3-Di-H-Heksaklor-1-buten (Cl₂C=CH-CCl₂-CHCl₂) elde

edilir. 3g KOH ' in 10 ml sudaki çözeltisi, 25 ml etil alkole ilave edilir. Soğutulan karışım 13.2g 1,3-Di-H-Heksaklor-1-buten ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}_2-\text{CHCl}_2$) üzerine yarım saatte ilave edilir ve 6 saat karıştırılır. Çöken tuz süzülerek ayrıldıktan sonra süzüntü kloroform ile ekstrakte edilir. Kloroform rotavaporda geri kazanıldıktan sonra, geri kalan sıvı vakumda destillenerek renksiz bir sıvı olan 2H-Pentaklor-1,3-butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) elde edilir. 22.7 g 2H-Pentaklor-1,3-butadien ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CCl}_2$), 90°C da karıştırılırken 50 ml % 58 lik HNO_3 yarım saatte ilave edilir. Karışım $90-93^\circ\text{C}$ da karıştırılarak 12 saat tutulur, soğutulur ve 150 ml suyla seyreltilir. Ayrılan yağ eterle ekstrakte edilir. Eter fazı suyla yıkanır, % 3 lük KOH çözeltisiyle çalkalandıktan sonra tekrar suyla yıkanır, MgSO_4 ile kurutulur ve süzülür. Eter rotavaporda geri kazanıldıktan sonra, geri kalan sıvı vakumda destillenerek sarı renkli bir yağ olan 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (**1**) ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{NO}_2)-\text{CCl}=\text{CCl}_2$) elde edilir. K.n.₁₁: $68-70^\circ\text{C}$, Verim: 11.7 g, % 43 (Ol'dekop ve diğ., 1976).

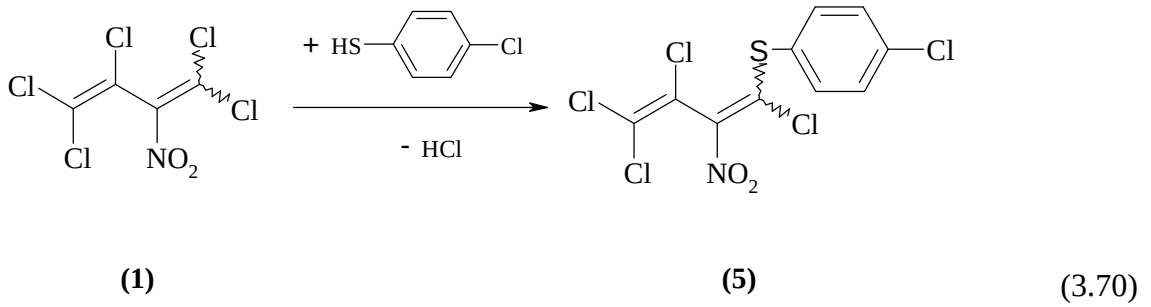
3.2.2. 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (2)

1.0 g (3.7 mmol) 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (**1**) ile 0,47 g (3.7 mmol) p-florotiyofenol çözücüsüz ortamda 24 saat karıştırılır. Karışım, kloroform ile ekstrakte edilir. Organik faz suyla yıkanır, CaCl_2 ile kurutulur ve süzülür. Kloroform rotavaporda geri kazanılır. Sarı kristal olarak elde edilen 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (**2**) bileşiği kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır (İbiş, 2001).



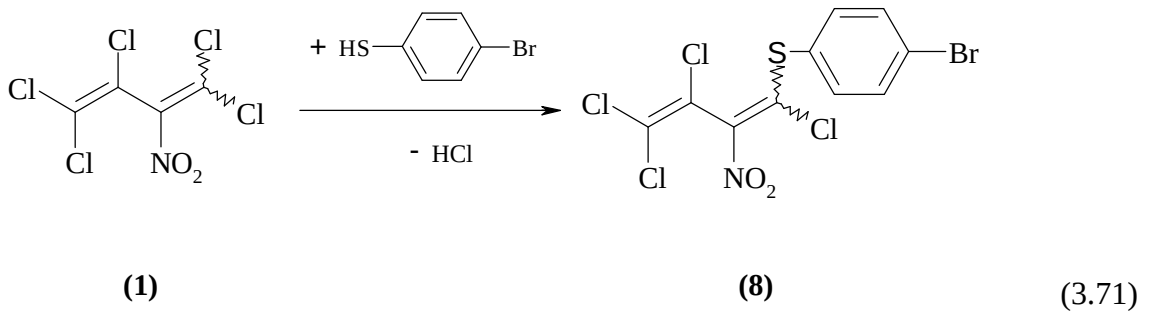
3.2.3. 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (5)

1.0 g (3.7 mmol) 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (1) ile 0,54 g (3.7 mmol) p-klorotiyofenol çözücüsüz ortamda 24 saat karıştırılır. Karışım, kloroform ile ekstrakte edilir. Organik faz suyla yıkanır, CaCl_2 ile kurutulur ve süzülür. Kloroform rotavaporda geri kazanılır. Sarı kristal olarak elde edilen 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (5) bileşiği kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır (İbiş ve Göksel, 1994).



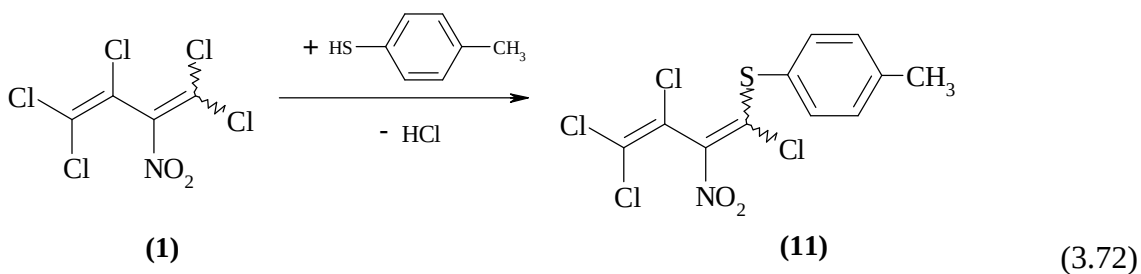
3.2.4. 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (8)

1.0 g (3.7 mmol) 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (1) ile 0,7 g (3.7 mmol) p-bromotiyofenol çözücüsüz ortamda 24 saat karıştırılır. Karışım, kloroform ile ekstrakte edilir. Organik faz suyla yıkanır, CaCl_2 ile kurutulur ve süzülür. Kloroform rotavaporda geri kazanılır. Sarı kristal olarak elde edilen 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (8) kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır (İbiş ve diğ., 2001).



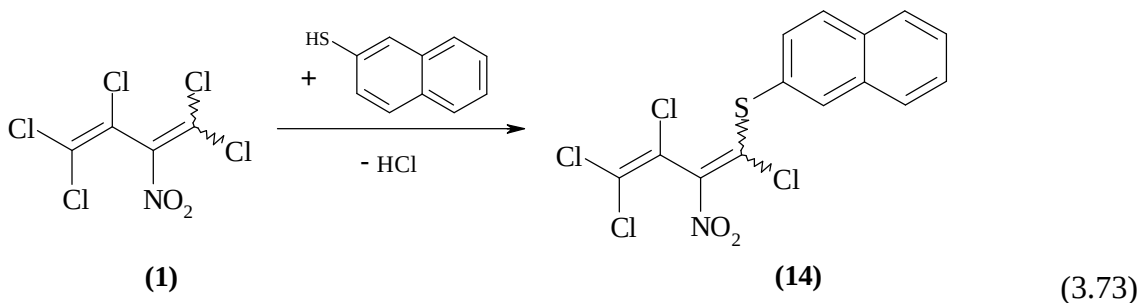
3.2.5. 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (11)

1.0 g (3.7 mmol) 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (**1**) ile 0,46 g (3.7 mmol) p-metiltiyofenol çözücüsüz ortamda 24 saat karıştırılır. Karışım, kloroform ile ekstrakte edilir. Organik faz suyla yıkanır, CaCl_2 ile kurutulur ve süzülür. Kloroform rotavaporda geri kazanılır. Sarı kristal olarak elde edilen 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (**11**) bileşiği kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır (İbiş, 1996b).



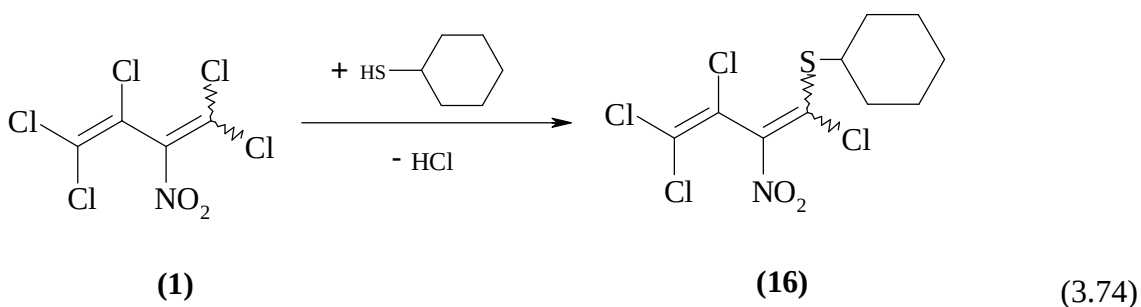
3.2.6. 1,3,4,4-tetraklor-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (14)

1.0 g (3.7 mmol) 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien (**1**) ile 0,59 g (3.7 mmol) 2-naftilmerkaptan (β -naftilmerkaptan) çözücüsüz ortamda 24 saat karıştırılır. Karışım, kloroform ile ekstrakte edilir. Organik faz suyla yıkanır, CaCl_2 ile kurutulur ve süzülür. Kloroform rotavaporda geri kazanılır. Sarı kristal olarak elde edilen 1,3,4,4-tetraklor-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (**14**) bileşiği kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır (İbiş ve Göksel, 1994).



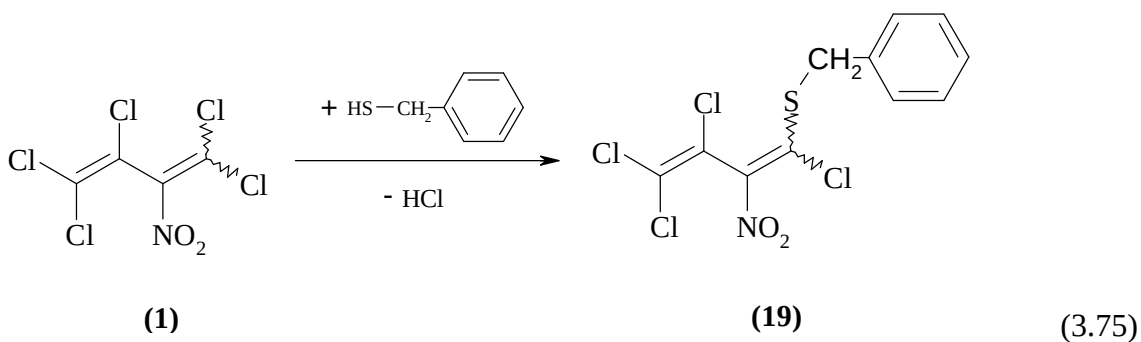
3.2.7. 1,3,4,4-tetraklor-1-sikloheksiltiyo-1,3-butadien (16)

2.0 g (7,4 mmol) 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien **(1)** ile 0,86 g (7.4 mmol) sikloheksilmerkaptan çözücüsüz ortamda 24 saat karıştırılır. Karışım, kloroform ile ekstrakte edilir. Organik faz suyla yıkanır, CaCl_2 ile kurutulur ve süzülür. Kloroform rotavaporda geri kazanılır. Sarı kristal olarak elde edilen 1,3,4,4-tetraklor-1-sikloheksiltiyo-1,3-butadien **(16)** bileşiği kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır (İbiş ve Aydın, 1999; İbiş ve diğ., 2001).



3.2.8. 1,3,4,4-tetraklor-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadien (19)

2.0 g (7,4 mmol) 2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien **(1)** ile 0,92 g (7.4 mmol) benzilmerkaptan çözücüsüz ortamda 24 saat karıştırılır. Karışım, kloroform ile ekstrakte edilir. Organik faz suyla yıkanır, CaCl_2 ile kurutulur ve süzülür. Kloroform rotavaporda geri kazanılır. Sarı kristal olarak elde edilen 1,3,4,4-tetraklor-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadien **(19)** bileşiği kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılır (İbiş ve Aydın, 1999).



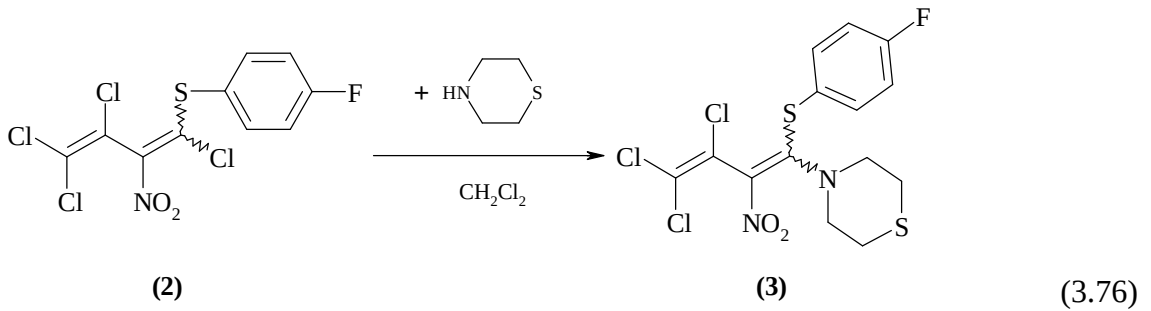
Standart Çalışma Metodu

Mono (tiyo) sübstitüe nitrodien bileşiği ve N-nükleofil bileşiği (tiyomorfolin ve piperazin türevi) eşit mol oranlarında alınarak metilenklorürde çözüldü ve oda sıcaklığında 5-6 saat karıştırıldı. Reaksiyon TLC’de petrol eteri, karbon tetra klorür ve kloroform’da ayrı ayrı kontrol edildi. Başlangıç maddelerinin bitip ürünün oluştuğu gözlemlendiğinde reaksiyona son verilmek amacıyla reaksiyon karışımına kloroform ve 100 ml su eklenerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz suyla birkaç kez yıkanıp susuz CaCl_2 veya MgSO_4 ile kurutuldu. Çözücünün (kloroform) rotavaporda geri kazanılmasından sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler kurutma cihazında kurutuldu.

3.3. DENEMELER

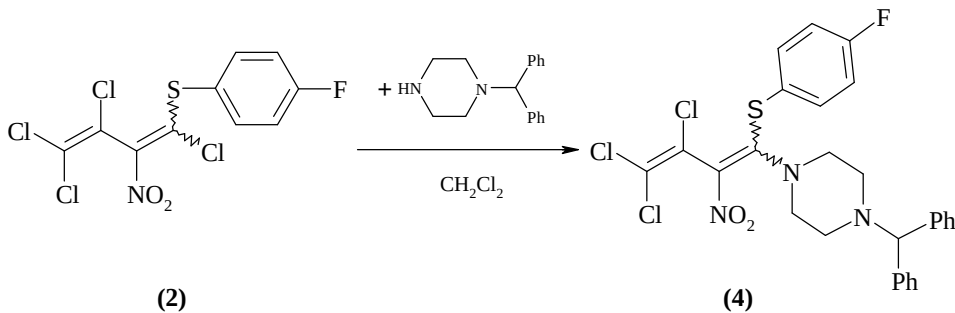
3.3.1. Deneme 1: 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (2)’nin Tiyomorfolin ile Reaksiyonu

0.1g (0.27 mmol) 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (2) ile 0.028g (0.27 mmol) tiyomorfolin’in standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan bilinmeyen yeni 3,4,4-trikloro-1-(4-florofeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (3) bileşiği elde edilmiştir.



3.3.2. **Deneme 2:** 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (2)'nin N-Difenilmetil piperazi ile Reaksiyonu

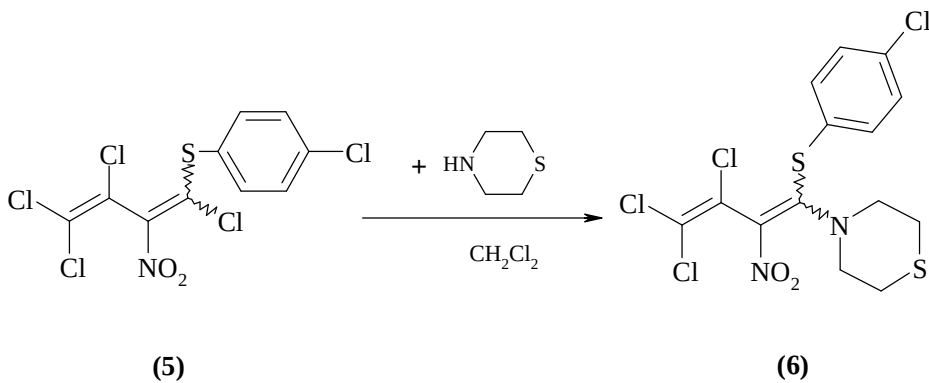
0.1g (0.27 mmol) 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (2) ile 0.07g (0.27 mmol) N-difenilmetil piperazin'in standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan bilinmeyen yeni 1-[3,4,4-trikloro-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (4) bileşiği elde edilmiştir.



(3.77)

3.3.3. **Deneme 3:** 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (5)'in Tiyomorfolin ile Reaksiyonu

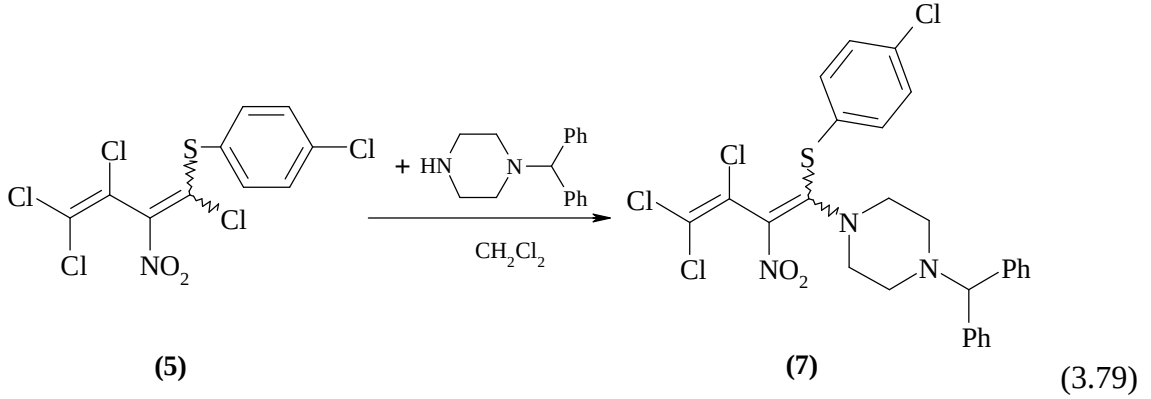
0.1g (0.26 mmol) 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (5) ile 0.027g (0.26 mmol) tiyomorfolin'in standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan bilinmeyen yeni 3,4,4-trikloro-1-(4-klorofeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (6) bileşiği elde edilmiştir.



(3.78)

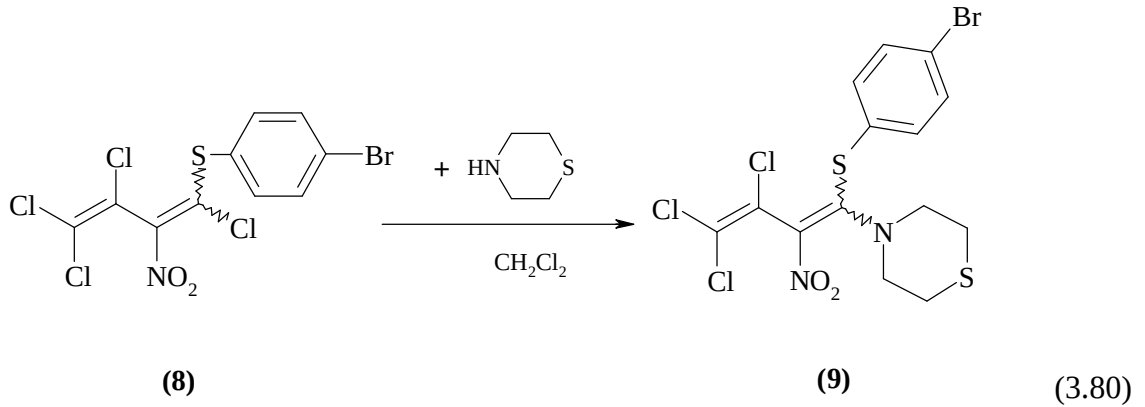
3.3.4. **Deneme 4:** 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (5)'in N-Difenilmetil Piperazin ile Reaksiyonu

0.1g (0.26 mmol) 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (5) ile 0.068g (0.26 mmol) N-difenilmetil piperazin'in standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan bilinmeyen yeni 1-[3,4,4-triklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (7) bileşiği elde edilmiştir.



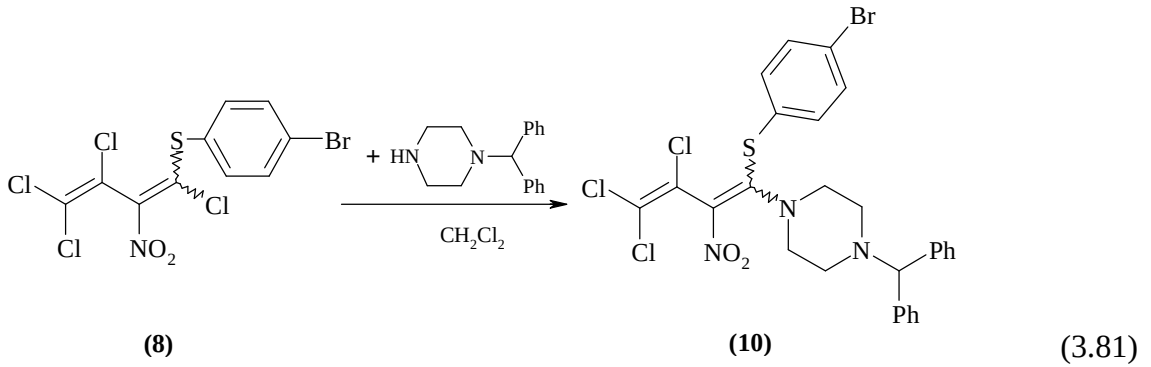
3.3.5. **Deneme 5:** 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (8)'in Tiyomorfolin ile Reaksiyonu

0.1g (0.24 mmol) 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (8) ile 0.025g (0.24 mmol) tiyomorfolin'in standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan bilinmeyen yeni 3,4,4-triklor-1-(4-bromofeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (9) bileşiği elde edilmiştir.



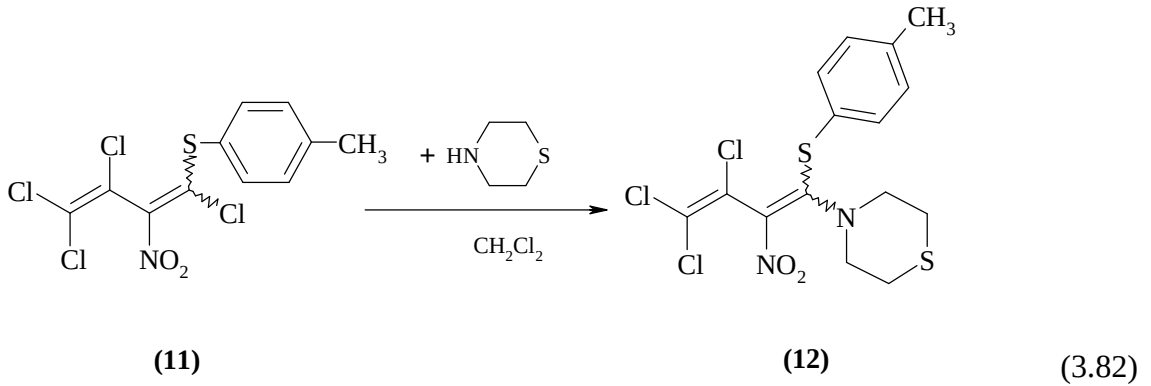
3.3.6. Deneme 6: 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (8)'in N-Difenilmetil Piperazin ile Reaksiyonu.

0.1g (0.24 mmol) 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (8) ile 0.068g (0.24 mmol) N-difenilmetil piperazin'in standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan bilinmeyen yeni 1-[3,4,4-triklor-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (10) bileşiği elde edilmiştir.



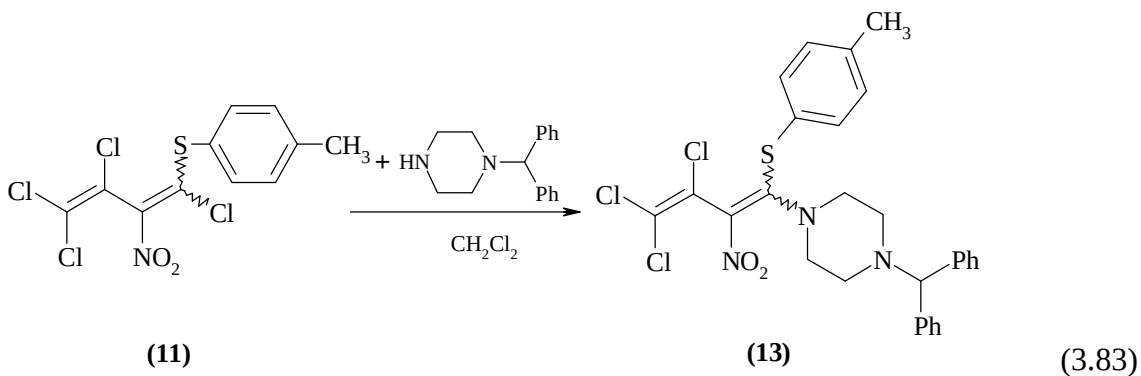
3.3.7. Deneme 7: 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (11)'in Tiyomorfolin ile Reaksiyonu

0.1g (0.28 mmol) 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-metiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (11) ile 0.029g (0.28 mmol) tiyomorfolin'in standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 3,4,4-triklor-1-(4-metilfeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (12) bileşiği elde edilmiştir.



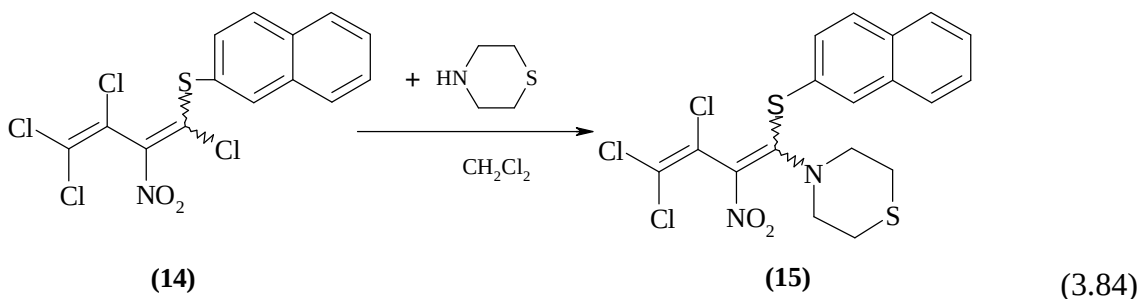
3.3.8. Deneme 8: 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (11)'in N-Difenilmetil Piperazin ile Reaksiyonu

0.1g (0.28 mmol) 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (8) ile 0.071g (0.28 mmol) N-difenilmetil piperazin'in standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[3,4,4-triklor-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (13) bileşiği elde edilmiştir.



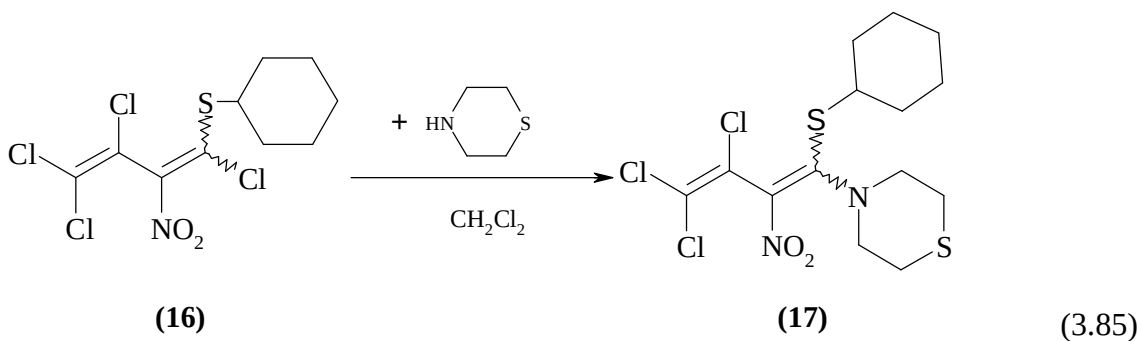
3.3.9. Deneme 9: 1,3,4,4-Tetraklor-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (14)'in Tiyomorfolin ile Reaksiyonu

0.1g (0.25 mmol) 1,3,4,4-Tetraklor-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (14) ile 0.026g (0.25 mmol) tiyomorfolin'in standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 3,4,4-triklor-1-(2-naftiltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (15) bileşiği elde edilmiştir.



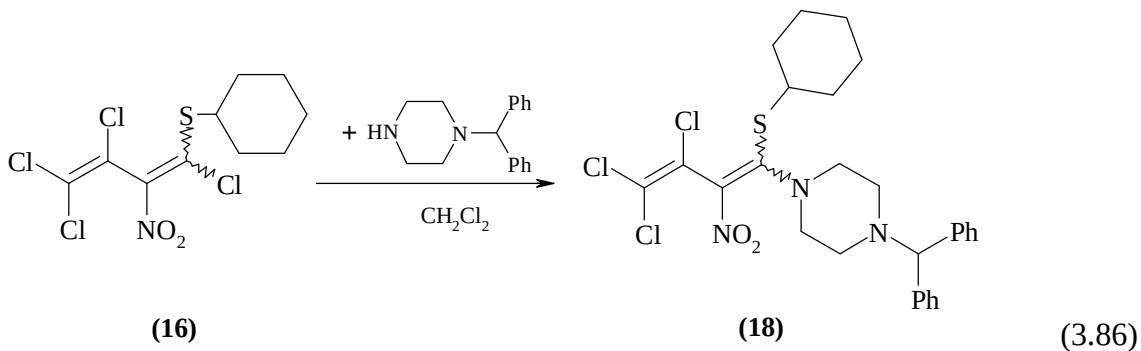
3.3.10. Deneme 10: 1,3,4,4-Tetraklor-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3-butadien (16)'in Tiyomorfolin ile Reaksiyonu

0.1g (0.28 mmol) 1,3,4,4-Tetraklor-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (16) ile 0.029g (0.28 mmol) tiyomorfolin'in standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 3,4,4-triklor-1-sikloheksiltiyo-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (17) bileşiği elde edilmiştir.



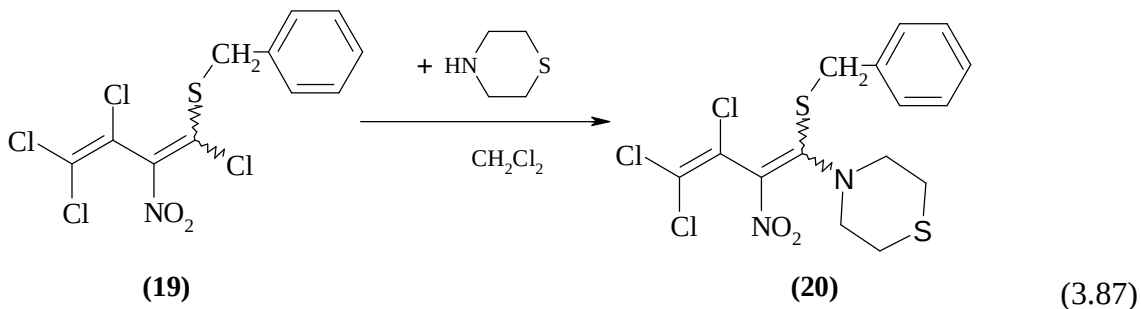
3.3.11. Deneme 11: 1,3,4,4-Tetraklor-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3-butadien (16)'in N-Difenilmetil Piperazin ile Reaksiyonu

0.1g (0.29 mmol) 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-sikloheksiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (16) ile 0.072g (0.29 mmol) N-difenilmetil piperazin'in standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[3,4,4-triklor-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (18) bileşiği elde edilmiştir.



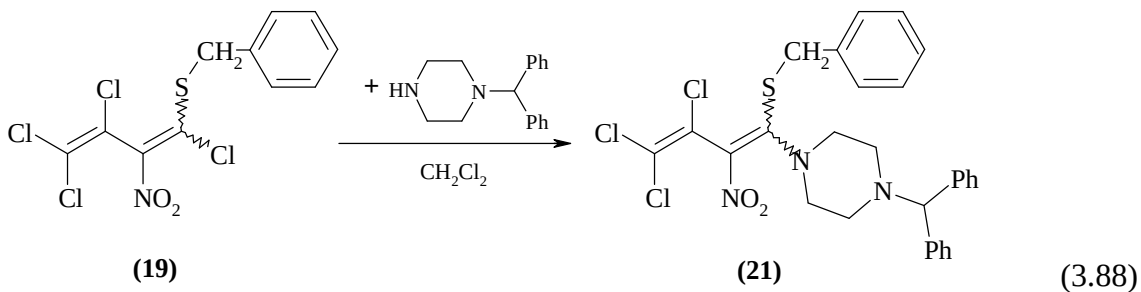
3.3.12. **Deneme 12:** 1,3,4,4-Tetraklor-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadien (19)'in Tiyomorfolin ile Reaksiyonu

0.1g (0.28 mmol) 1,3,4,4-Tetraklor-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadien (19) ile 0.029g (0.28 mmol) tiyomorfolin'in standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 3,4,4-triklor-1-benziltiyo-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (20) bileşiği elde edilmiştir.



3.3.13. **Deneme 13:** 1,3,4,4-Tetraklor-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadien (19)'in N-Difenilmetil Piperazin ile Reaksiyonu

0.1g (0.29 mmol) 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-sikloheksiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien (16) ile 0.072g (0.29 mmol) N-difenilmetil piperazin'in standart çalışma metoduna göre reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[3,4,4-triklor-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (21) bileşiği elde edilmiştir.



Çalışmamızda kullanılm 7 adet bilinen başlangıç maddelerinin tiyomorfolin ve N-difenilmetil piperazin ile gerçekleşen reaksiyonları sonucunda elde edilen bilinmeyen yeni 13 adet bileşik Tablo 3.5’de verilmiştir.

Tablo 3.5: Toplu Sonuçlar

Başlangıç Maddesi	Tiyomorfolin ile	N-Difenilmetil piperazin ile
2	3	4
5	6	7
8	9	10
11	12	13
14	15	-
16	17	18
19	20	21

4. BULGULAR

4.1. 3,4,4-trikloro-1-(4-florofeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (3)

(3) Bileşiğı 0.117 g (%99) verimle sarı renkli kristal olarak elde edildi. Erime noktası: 116.1-119.4 °C. $R_f(\text{CHCl}_3)$: 0.26.

(3) Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda, yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1280 \text{ cm}^{-1}$ 'de, asimetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1520 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli bandlar vermiştir. Aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3100 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. C=C bağlarına ait gerilme bandları ise $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 4.1).

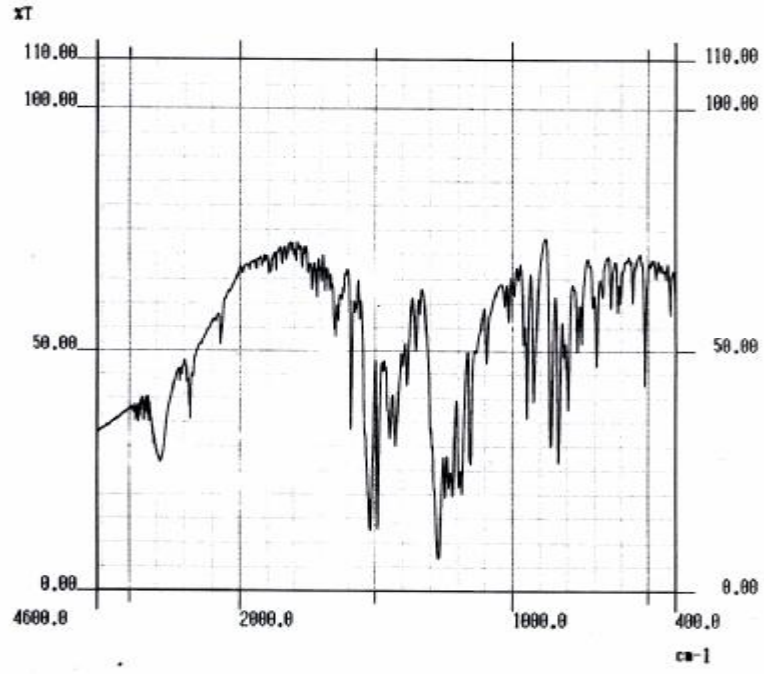
(3) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aromatik halka hidrojenleri $\delta = 7,0-7,5 \text{ ppm}$ 'de multiplet olarak gözlemlendi. Tiyomorfolin halkasında bulunan N- CH_2 hidrojenleri $\delta = 3,5-4,0 \text{ ppm}$ 'de broad ve S- CH_2 hidrojenleri $\delta = 2,2-2,5 \text{ ppm}$ 'de multiplet olarak gözlemlenmiştir (Şekil 4.2).

(3) Bileşiğinin UV spektrumu (CHCl_3) $\lambda = 390 \text{ nm}$ ve $\lambda = 244 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 4.28)

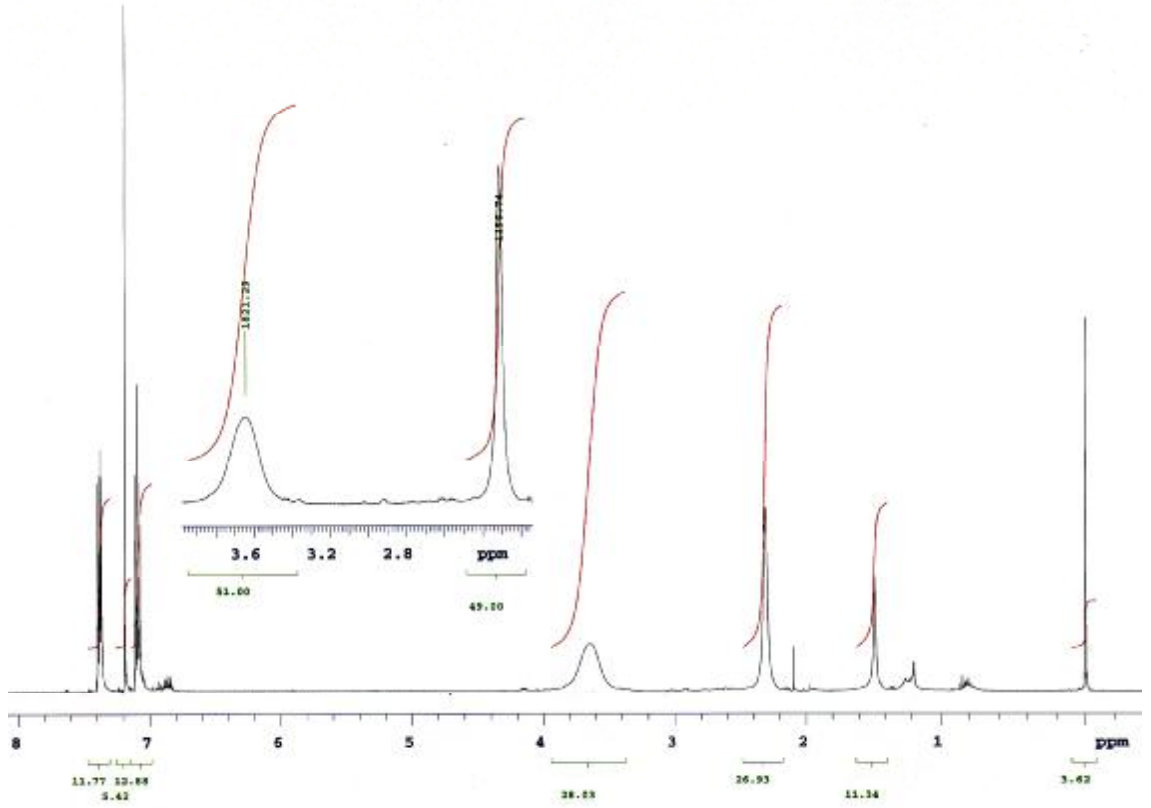
(3) Bileşiğinin X-ışını tek kristal deseni Şekil 4.3'de görülmektedir.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ kapalı formülünde ve $M = 429,75 \text{ g/mol}$ molekül ağırlığındaki (3) bileşiğinin elemental analiz sonucu beklenildiğı gibidir. Hesaplanan: C %39.13; H %2.81; N 6.52; Bulunan: C %39.63; H %2.90; N, %6.37.

Spektroskopik veriler (3) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır



Şekil 4.1 : 3 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 4.2 : 3 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu

4.2. 1-[3,4,4-trikloro-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3,-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (4)

(4) Bileşiği 0.087 g (%55) verimde sarı renkli kristal olarak elde edilmiştir. Erime noktası: 189.9-193.4 °C. $R_f(\text{CHCl}_3)$: 0.37.

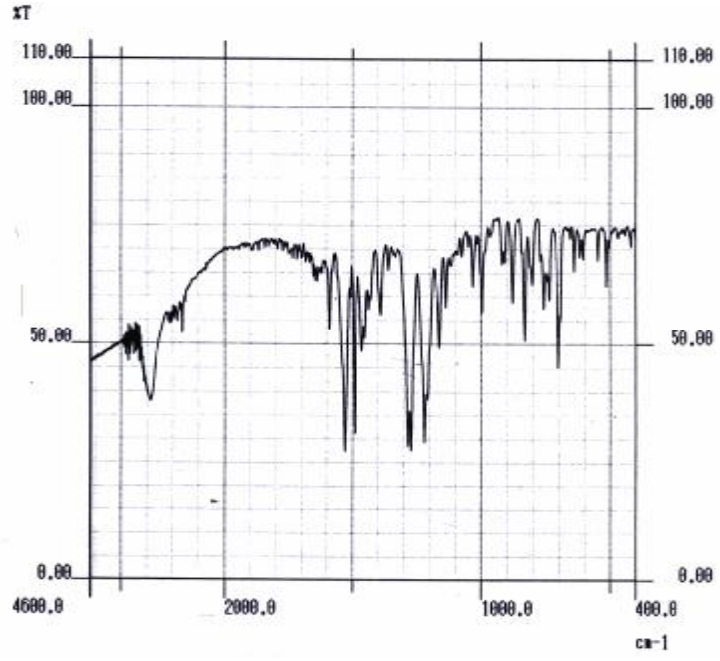
(4) Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda, yapıda bulunan alifatik C-H bağlarına ait gerilme bandları $\nu = 2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1280\text{ cm}^{-1}$ 'de , asimetrik gerilme titreşimi ise $\nu = 1530\text{ cm}^{-1}$ 'de beklenen bandları vermiştir. Aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3100\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. C=C bağına ait gerilme bandı ise $\nu = 1600\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 4.4).

(4) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, aromatik halka hidrojenleri $\delta = 6,9\text{-}7,4$ ppm'de multiplet olarak gözlemlendi. Piperazin halkasındaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 3,2\text{-}3,7$ ppm ve $\delta = 1,9\text{-}2,3$ ppm'de gözlenirken N-CH grubuna ait proton $\delta = 4,0\text{-}4,2$ ppm'de singlet verdi (Şekil 4.5).

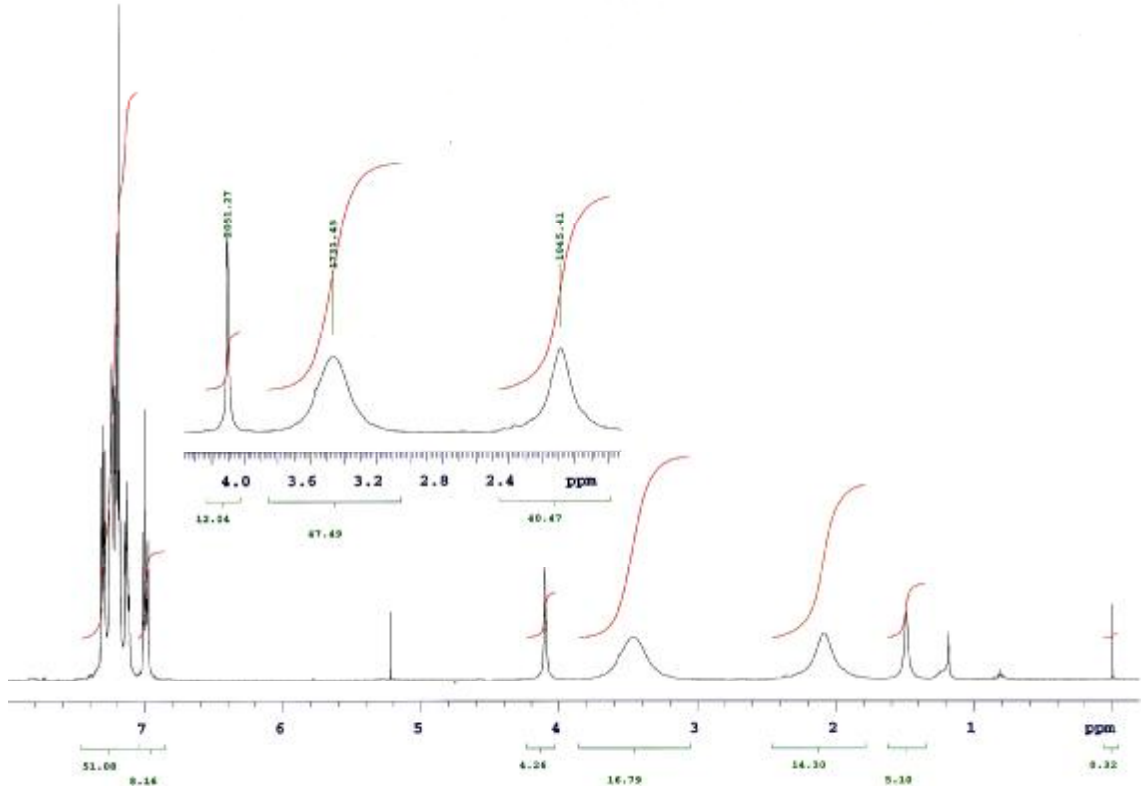
(4) Bileşiğinin UV spektrumu (CHCl_3) $\lambda = 387\text{ nm}$ ve $\lambda = 245\text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 4.29).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ kapalı formülü ve $M = 578,92\text{ g/mol}$ molekül ağırlığındaki (4) bileşiğinin elemental analiz sonucu beklenildiği gibidir. Hesaplanan: C %56.02; H %4.00; N 7.26; Bulunan: C %56.34; H %4.06; N %7.21.

Spektroskopik veriler (4) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.4 : 4 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 4.5 : 4 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu

4.3.3. **Deneme 3: 3,4,4-triklor-1-(4-klorofeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (6)**

(6) Bileşiğı 0.114 g (%96) verimde sarı renkli kristal olarak elde edilmiştir. Erime noktası: 151.5-152.5 °C. $R_f(\text{CHCl}_3)$: 0.30.

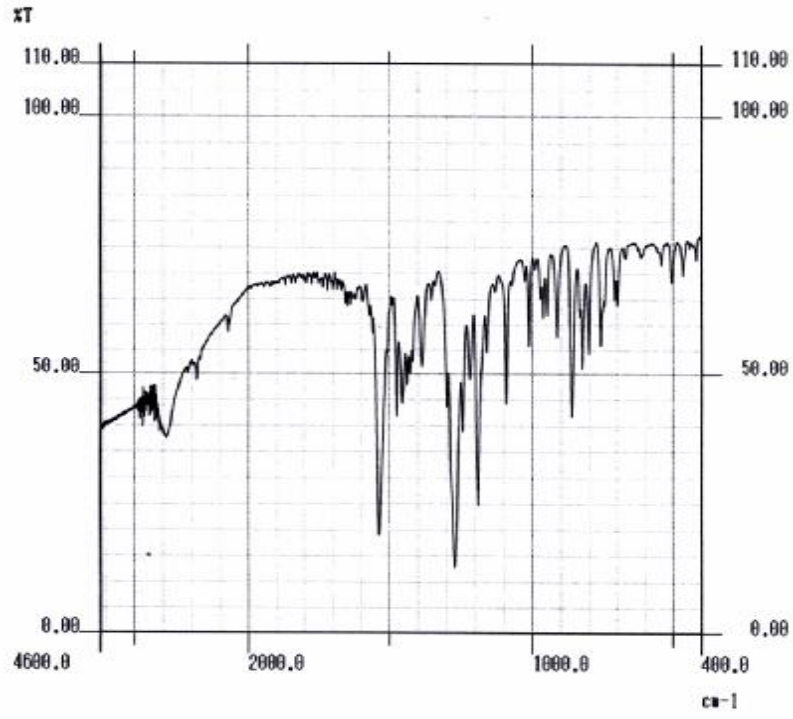
(6) Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda, yapıda bulunan C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları ise $\nu = 3100 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1295 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve asimetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. C=C bağına ait gerilme bandı $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunmaktadır (Şekil 4.6).

(6) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda aromatik hidrojenler $\delta = 7,3-7,5 \text{ ppm}$ 'de multiplet verdi. Tiyomorfolin halkasında bulunan N- CH_2 hidrojenleri $\delta = 3,5-4,0 \text{ ppm}$ ve S- CH_2 hidrojenleri $\delta = 2,3-2,5 \text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir (Şekil 4.7).

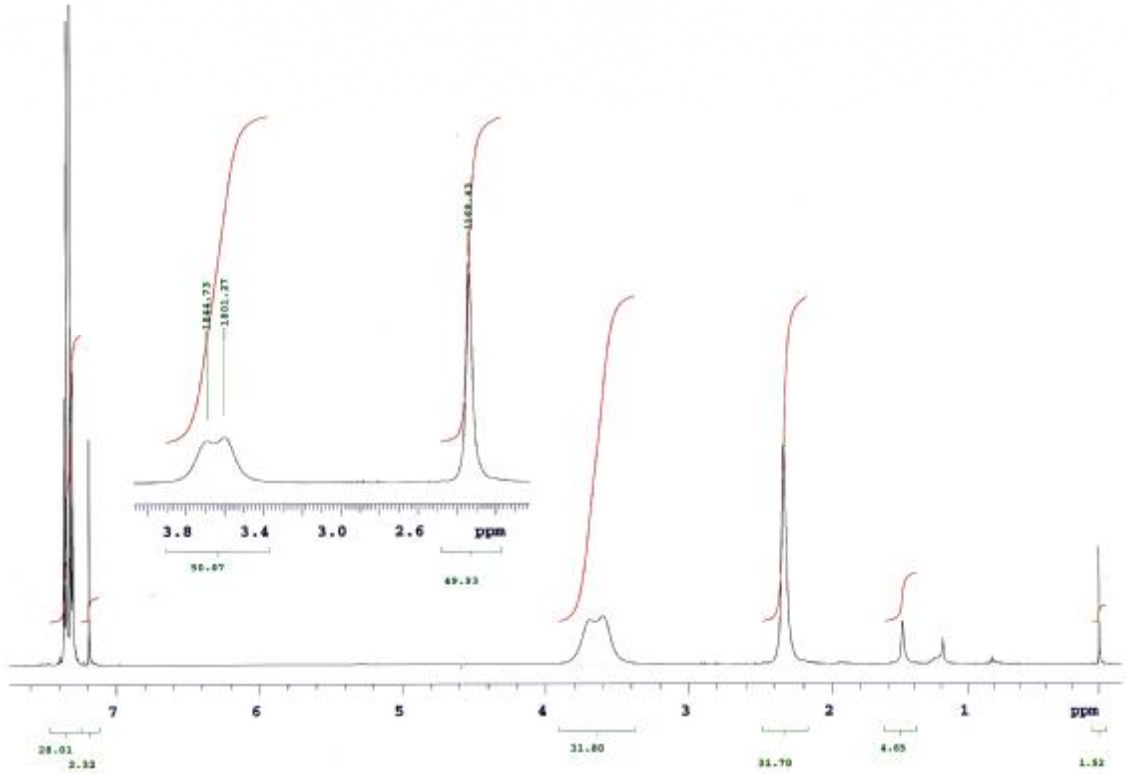
(6) Bileşiğinin UV spektrumu (CHCl_3) $\lambda = 390 \text{ nm}$ ve $\lambda = 248 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 4.28).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ kapalı formülü ve $M = 446,20 \text{ g/mol}$ molekül ağırlığındaki (6) bileşiğinin elemental analiz sonucu beklenildiğı gibidir. Hesaplanan: C %37.69; H %2.71; N %6.28; Bulunan: C %37.47; H %2.70; N %6.31.

Spektroskopik veriler (6) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.6 : 6 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 4.7 : 6 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu

4.3.4. Deneme 4: 1-[3,4,4-triklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (7)

(7) Bileşiğı 0.095g (%60) verimde sarı renkli kristal olarak elde edilmiştir. Erime noktası: 160.2-163.0 °C. $R_f(\text{CHCl}_3)$: 0.47.

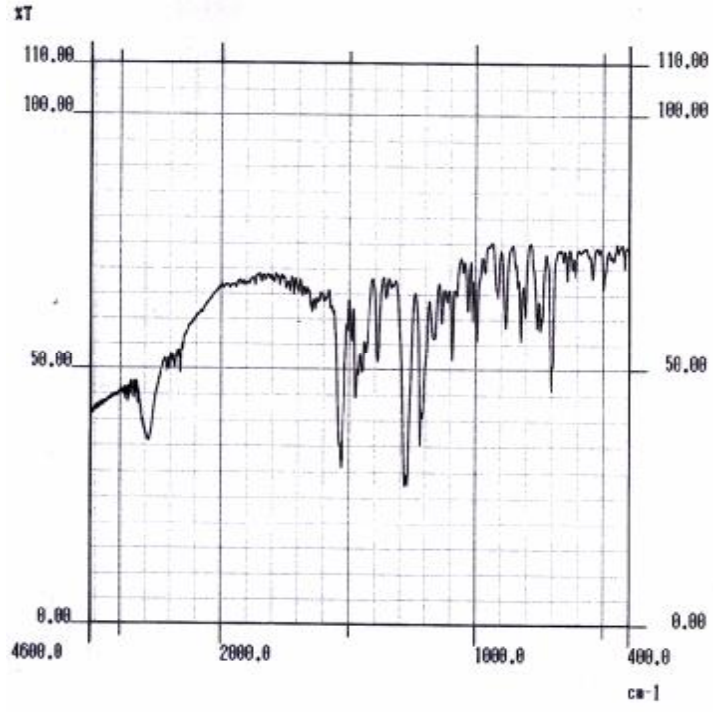
(7) Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda, yapıda bulunan alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H bağlarına ait gerilme ise $\nu = 3050\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Yapıdaki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1290\text{ cm}^{-1}$ 'de ve asimetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1520\text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetlidir. C=C bağına ait gerilme bandı ise $\nu = 1600\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 4.8).

(7) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda, aromatik halka hidrojenleri $\delta = 7,0\text{-}7,4$ ppm'de multiplet olarak gözlemlendi. Piperazin halkasındaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 3,2\text{-}3,7$ ppm ve $\delta = 1,9\text{-}2,3$ ppm'de gözlenirken N-CH grubunun protonu $\delta = 4,0\text{-}4,2$ ppm'de singlet olarak gözlemlendi (Şekil 4.9).

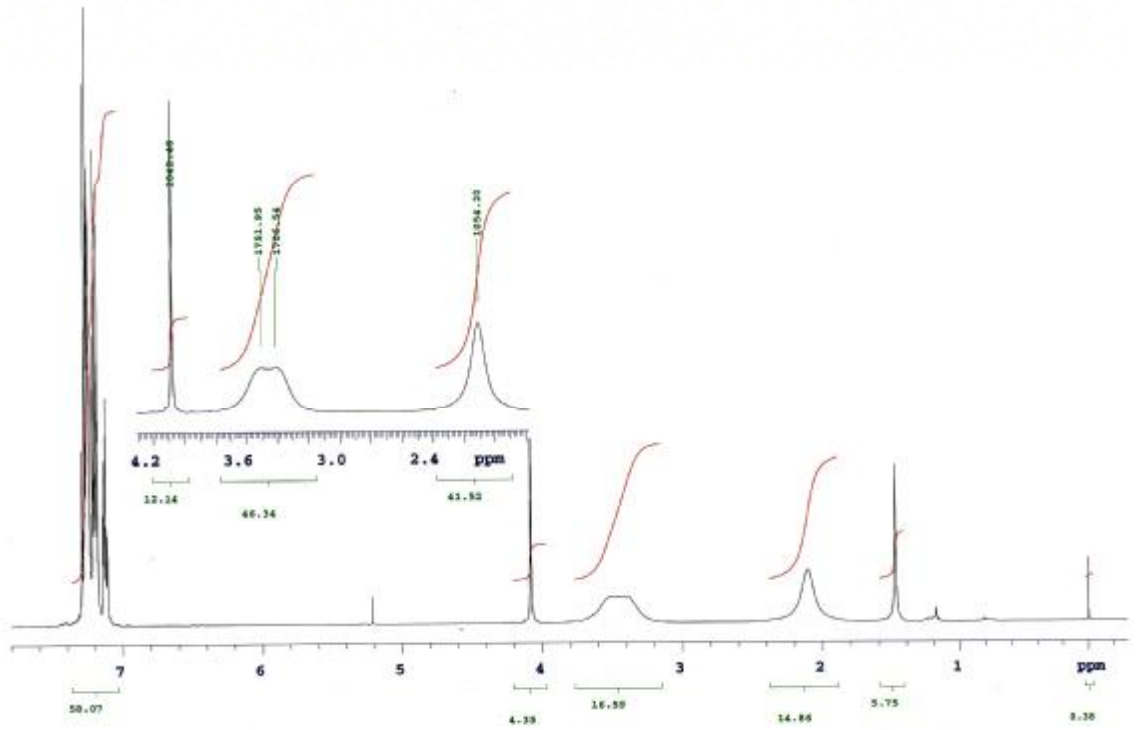
(7) Bileşiğinin UV spektrumu (CHCl_3) $\lambda = 387\text{ nm}$ ve $\lambda = 246\text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 4.29).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ kapalı formülü ve $M = 595,38\text{ g/mol}$ molekül ağırlığındaki (7) bileşiğinin elemental analiz sonucu beklenildiğı gibidir. Hesaplanan: C %54.47; H %3.89; N %7.06; Bulunan: C %54.91; H %3.99; N %7.56.

Spektroskopik verilir (7) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.8 : 7 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 4.9 : 7 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu

4.3.5. Deneme 5: 3,4,4-triklor-1-(4-bromofeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (9)

(9) Bileşiğı 0.157 g (%86) verimde sarı renkli kristal olarak elde edildi. Erime noktası: 143.4-146.0 °C. $R_f(\text{CHCl}_3)$: 0.43.

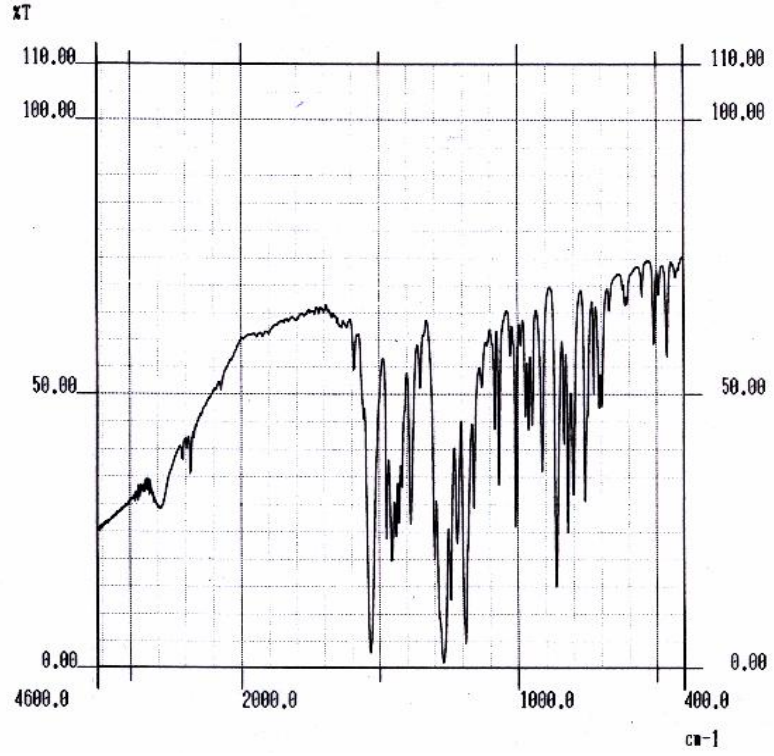
(9) Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda, yapıda bulunan alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları ise $\nu = 3000-3050 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1295 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve asimetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. C=C bağına ait gerilme bandı ise $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir (Şekil 4.10).

(9) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda aromatik hidrojenler $\delta = 7,1-7,6 \text{ ppm}$ 'de multiplet verdi. Tiyomorfolin halkasında bulunan N- CH_2 hidrojenlerine ait pik $\delta = 3,4-3,8 \text{ ppm}$ 'de ve S- CH_2 $\delta = 2,2-2,5 \text{ ppm}$ 'de gözlenmiştir (Şekil 4.11).

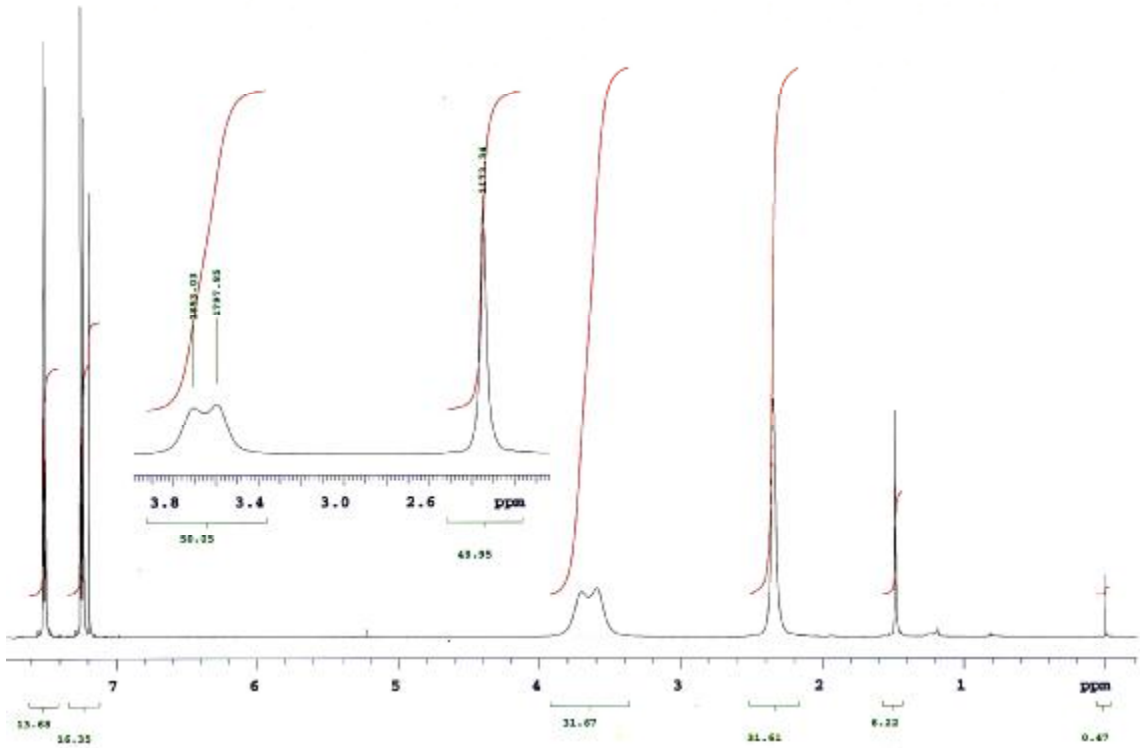
(9) Bileşiğinin UV spektrumu (CHCl_3) $\lambda = 390 \text{ nm}$ ve $\lambda = 250 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 4.28).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BrCl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ kapalı formülü ve $M = 490,65 \text{ g/mol}$ molekül ağırlığındaki (9) bileşiğinin elemental analiz sonucu beklenildiğı gibidir. Hesaplanan: C %34.27; H %2.47; N %5.71; Bulunan: C %34.47; H %2.03; N %5.48.

Spektroskopik veriler (9) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 3.11 : 9 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 3.11 : 9 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu

4.3.6. Deneme 6: 1-[3,4,4-triklor-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]4-difenilmetil piperazin (10)

(10) Bileşiğı 0.1g (%66) verimde sarı renkli kristal olarak elde edildi. Erime noktası: 105.3-110.1 °C. $R_f(\text{CHCl}_3)$: 0.48.

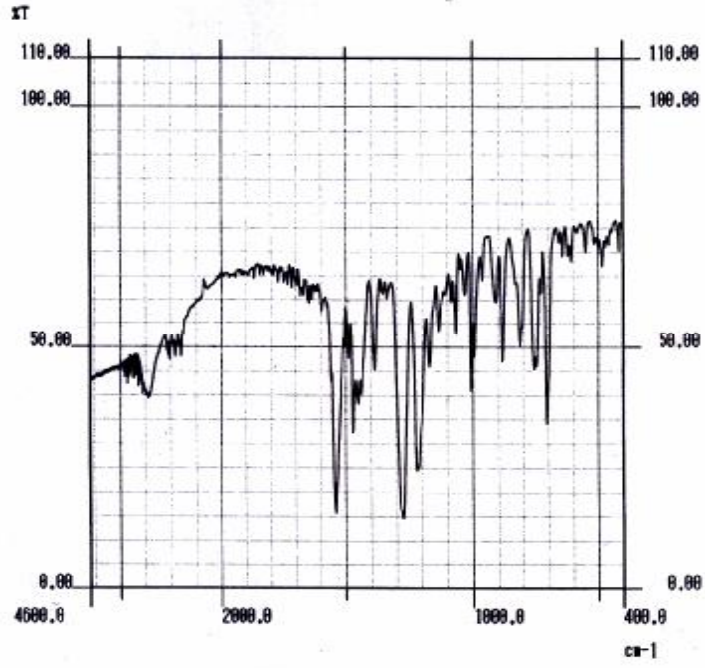
(10) Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda, yapıda bulunan alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2800\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve aromatik C-H bağına ait gerilme $\nu = 3020\text{-}3050 \text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir. Yapıdaki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1290 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve asimetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1540 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetlidir. C=C bağına ait gerilme bandı ise $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir (Şekil 4.12).

(10) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda, aromatik halka hidrojenleri $\delta = 7,0\text{-}7,6$ ppm'de multiplet olarak gözlendi. Piperazin halkasındaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 3,2\text{-}3,7$ ppm ve $\delta = 2,0\text{-}2,3$ ppm'de gözlenirken N-CH hidrojeni $\delta = 4,0\text{-}4,2$ ppm'de singlet olarak gözlendi (Şekil 4.13).

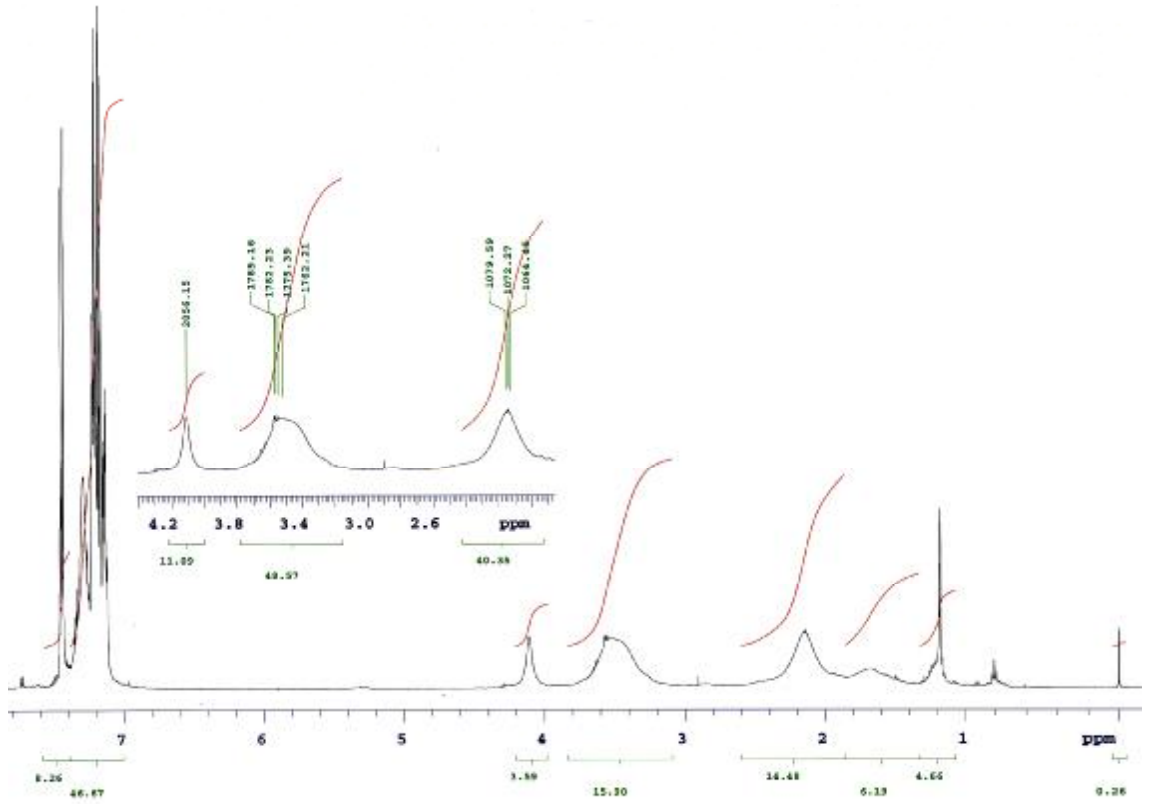
(10) Bileşiğinin UV spektrumu (CHCl_3) $\lambda = 387 \text{ nm}$ ve $\lambda = 248 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 4.29).

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{BrCl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ kapalı formülü ve $M = 639,83 \text{ g/mol}$ molekül ağırlığındaki (10) bileşiğinin elemental analiz sonucu beklenildiğı gibidir. Hesaplanan: C %50.69; H %3.62; N %6.57; Bulunan: C %50.10; H %3.53; N %6.48.

Spektroskopik verilir (10) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.12 : **10** Nolu Bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 4.13 : **10** Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu

4.3.7. Deneme 7: 3,4,4-triklor-1-(4-metilfeniltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (12)

(12) Bileşiğı 0.118 g (%98) verimde sarı renkli kristal olarak elde edildi. Erime noktası: 141.2-142.4 °C. $R_f(\text{CHCl}_3)$: 0.40.

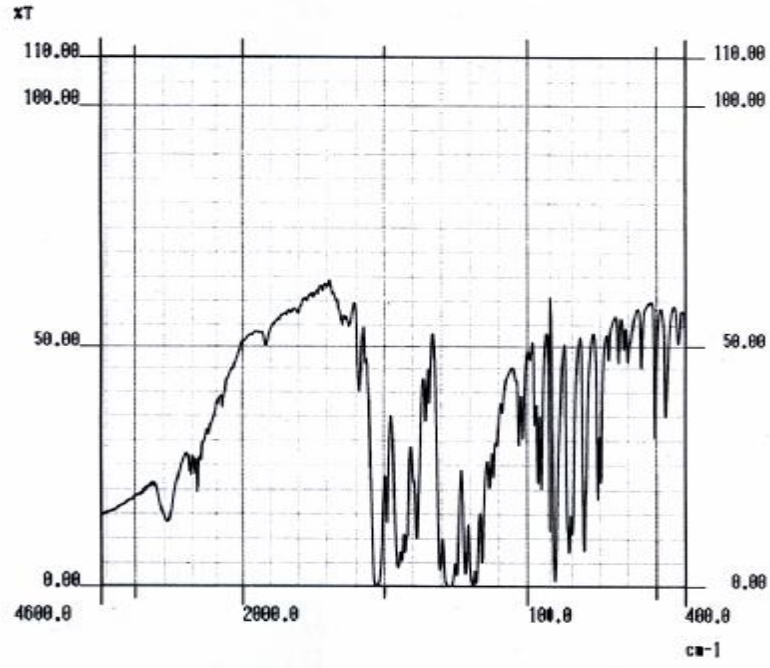
(12) Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda, yapıda bulunan alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2900\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ 'de ve aromatik C-H bağlarına ait gerilme bandı ise $\nu = 3050\text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1290\text{ cm}^{-1}$ 'de ve asimetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1520\text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir. C=C bağına ait gerilme bandı $\nu = 1600\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunmaktadır (Şekil 4.14).

(12) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda aromatik hidrojenler $\delta = 7,2\text{-}7,4$ ppm'de multiplet verdi. Tiyomorfolin halkasında bulunan N- CH_2 hidrojenleri $\delta = 3,5\text{-}3,8$ ppm' ve S- CH_2 hidrojenleri $\delta = 2,2\text{-}2,3$ ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkaya bağlı CH_3 hidrojenleri ise $\delta = 2,3\text{-}2,4$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir (Şekil 4.15).

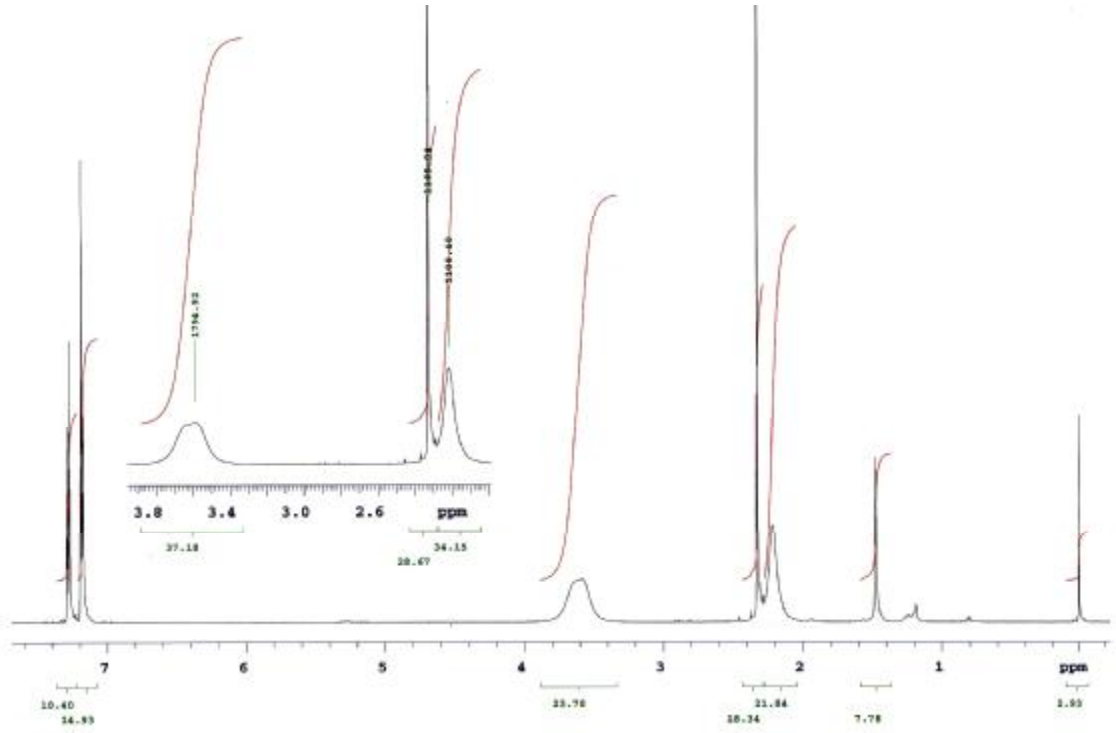
(12) Bileşiğinin UV spektrumu (CHCl_3) $\lambda = 390\text{ nm}$ ve $\lambda = 246\text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 4.28).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ kapalı formülü ve $M = 425,79\text{ g/mol}$ molekül ağırlığındaki (12) bileşiğinin elemental analiz sonucu beklenildiğı gibidir. Hesaplanan: C %42.31; H %3.55; N %6.58; Bulunan: C %41.71; H %3.35; N %6.57.

Spektroskopik veriler (12) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.14: 12 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 4.15 : 12 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu

4.3.8. **Deneme 8:** 1-[3,4,4-triklor-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (13)

(13) Bileşiğı 0.09g (%54) verimde sarı renkli kristal olarak elde edilmiştir. Erime noktası: 95.4-98.0 °C. Rf(CHCl₃): 0.35.

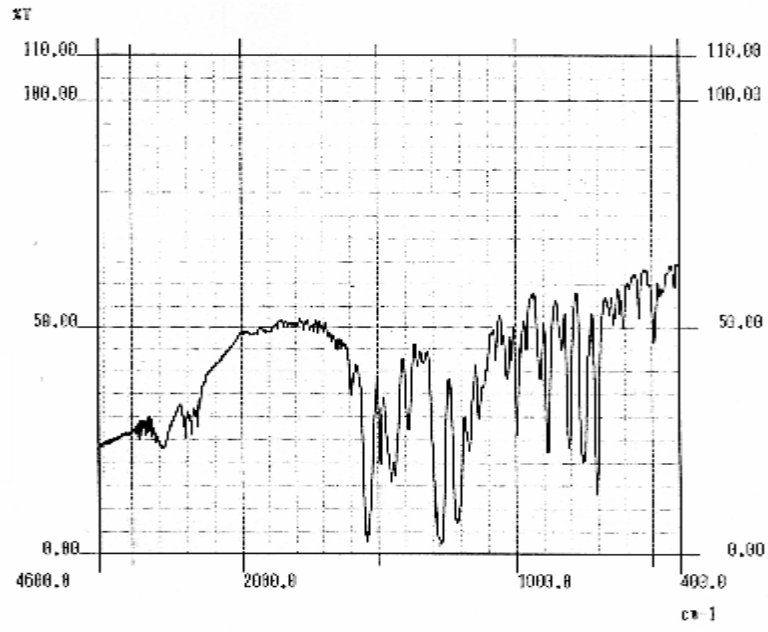
(13) Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda, yapıda bulunan alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2800-2990 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve aromatik C-H bağlarına ait bantlar $\nu = 3000-3020 \text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir. Yapıdaki NO₂ grubuna ait simetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1295 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve asimetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1540 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetlidir. C=C bağına ait gerilme bandı ise $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir (Şekil 4.16).

(13) Bileşiğinin ¹H-NMR(DMSO) spektrumunda aromatik halka hidrojenleri $\delta = 7,0-7,5$ ppm'de multiplet olarak gözlendi. Piperazin halkasındaki CH₂ hidrojenleri $\delta = 3,4-3,6$ ppm ve $\delta = 1,8-2,2$ ppm'de gözlenirken N-CH grubu hidrojeni $\delta = 4,1-4,3$ ppm'de singlet olarak gözlendi. Yapıdaki CH₃ grubu hidrojenleri ise $\delta = 2,3-2,4$ ppm'de singlet verdi (Şekil 4.17).

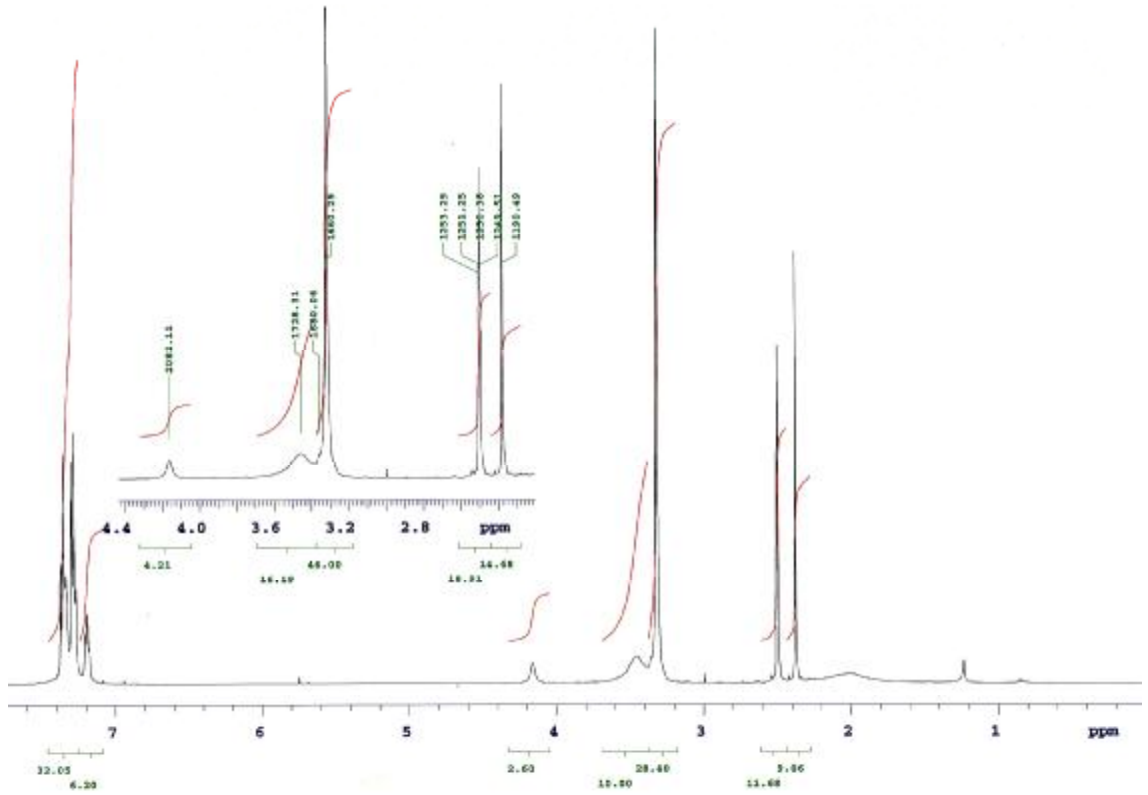
(13) Bileşiğinin UV spektrumu (CHCl₃) $\lambda = 388 \text{ nm}$ ve $\lambda = 243 \text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 4.29).

C₂₈H₂₆Cl₃N₃O₂S kapalı formülü ve M= 574,96 g/mol molekül ağırlığındaki (13) bileşiğinin elemental analiz sonucu beklenildiğı gibidir. Hesaplanan: C %58.49; H %4.56; N %7.31; Bulunan: C %58.16; H %4.71; N %7.07.

Spektroskopik verilir (13) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.16: 13 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 4.17: 13 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu

4.3.9. Deneme 9: 3,4,4-triklor-1-(2-naftiltiyo)-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (15)

(15) Bileşiğı 0.116 g (%99) verimde sarı renkli kristal olarak elde edildi. Erime noktası: 172.9-173.8 °C. $R_f(\text{CHCl}_3)$: 0.52.

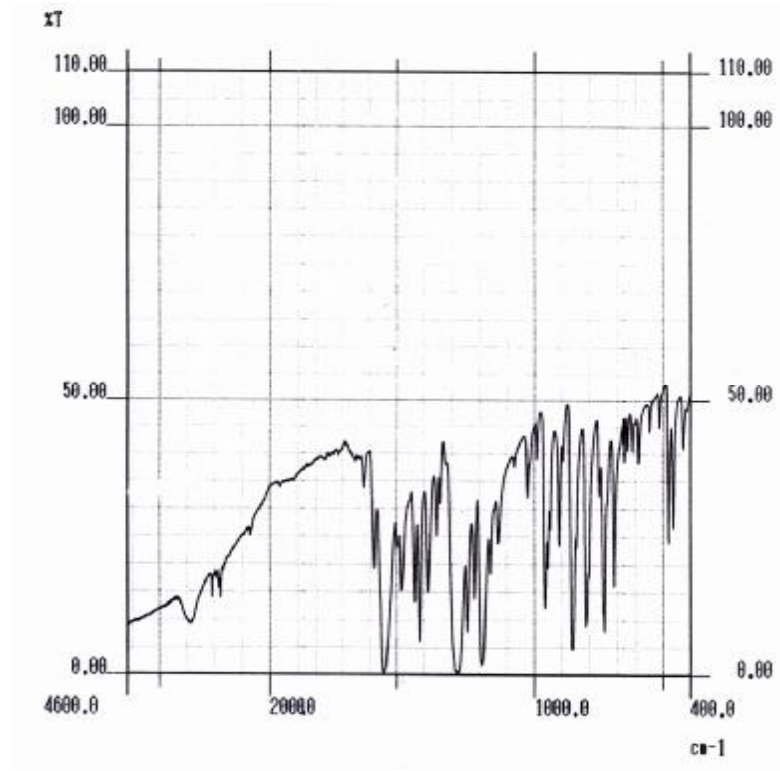
(15) Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda, yapıda bulunan alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2900\text{-}2990\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları ise $\nu = 3100\text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1295\text{ cm}^{-1}$ 'de ve asimetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1550\text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir. C=C bağına ait gerilme bandı $\nu = 1630\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunmaktadır (Şekil 4.18).

(15) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda aromatik hidrojenler $\delta = 7,4\text{-}8,0$ ppm'de multiplet verdi. Tiyomorfolin halkasında bulunan N- CH_2 hidrojenleri $\delta = 3,5\text{-}4,0$ ppm'de ve S- CH_2 hidrojenleri $\delta = 2,1\text{-}2,4$ ppm'de multiplet vermiştir (Şekil 4.19).

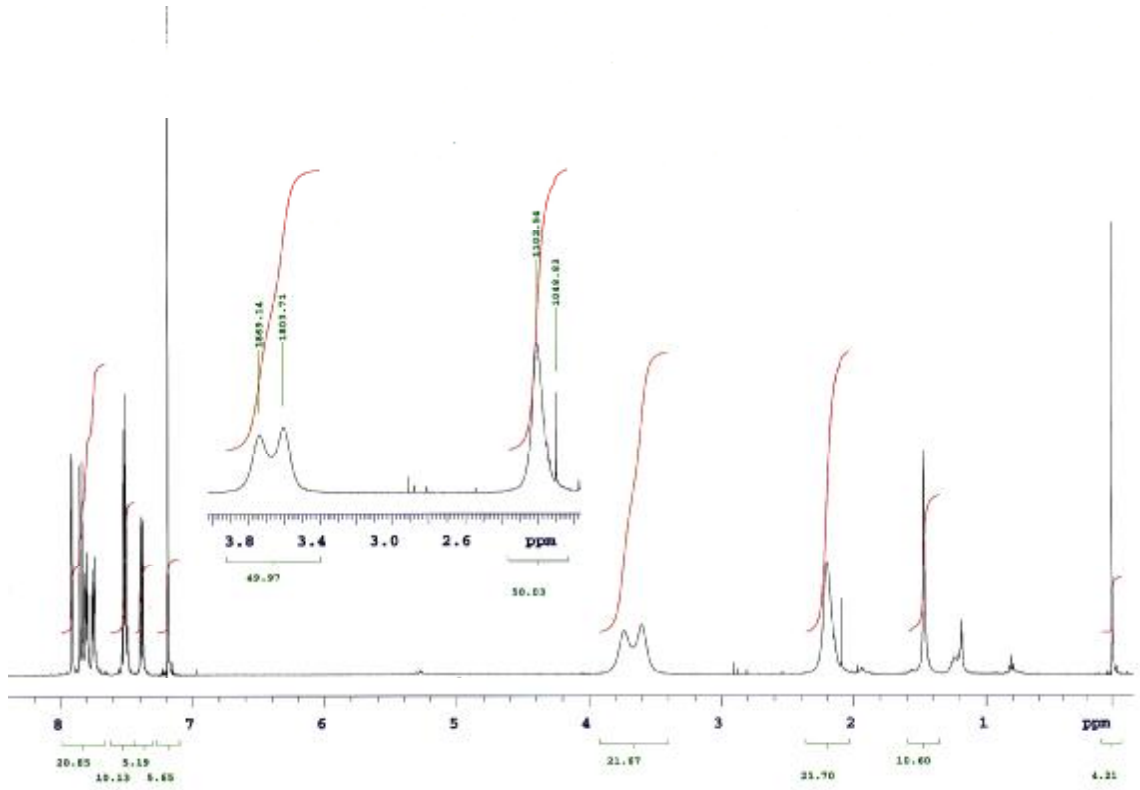
(15) Bileşiğinin UV spektrumu (CHCl_3) $\lambda = 391\text{ nm}$ ve $\lambda = 248\text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 4.28).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ kapalı formülü ve $M = 461,82\text{ g/mol}$ molekül ağırlığındaki (15) bileşiğinin elemental analiz sonucu beklenildiğı gibidir. Hesaplanan: C %46,81; H %3,27; N %6,07; Bulunan: C %46,08; H %3,28; N %6,25.

Spektroskopik veriler (15) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.18: 15 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 4.19: 15 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu

4.3.10. Deneme 10: 3,4,4-triklor-1-sikloheksiltiyo-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (17)

(17) Bileşiğı 0.128 g (%80) verimde sarı renkli kristal olarak elde edildi. Erime noktası: 121.6-126.5 °C. $R_f(\text{CHCl}_3)$: 0.26.

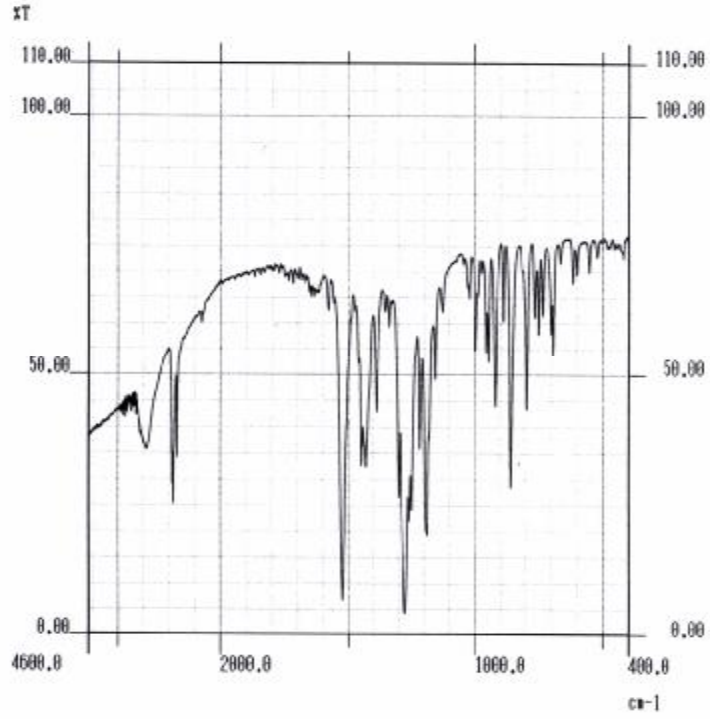
(17) Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda, yapıda bulunan alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2850\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1295\text{ cm}^{-1}$ 'de ve asimetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1510\text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir. C=C bağına ait gerilme bandı $\nu = 1580\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunmaktadır (Şekil 4.20).

(17) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda sikloheksil halkasındaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 1,1\text{-}2,0\text{ ppm}$ 'de multiplet verirken S-CH hidrojeni $\delta = 3,2\text{-}3,4\text{ ppm}$ 'de multiplet verdi. Tiyomorfolin halkasında bulunan N- CH_2 hidrojenleri ise $\delta = 3,5\text{-}4,2\text{ ppm}$ 'de ve S- CH_2 hidrojenleri $\delta = 2,6\text{-}2,8\text{ ppm}$ 'de multiplet olarak gözlenmiştir (Şekil 4.21).

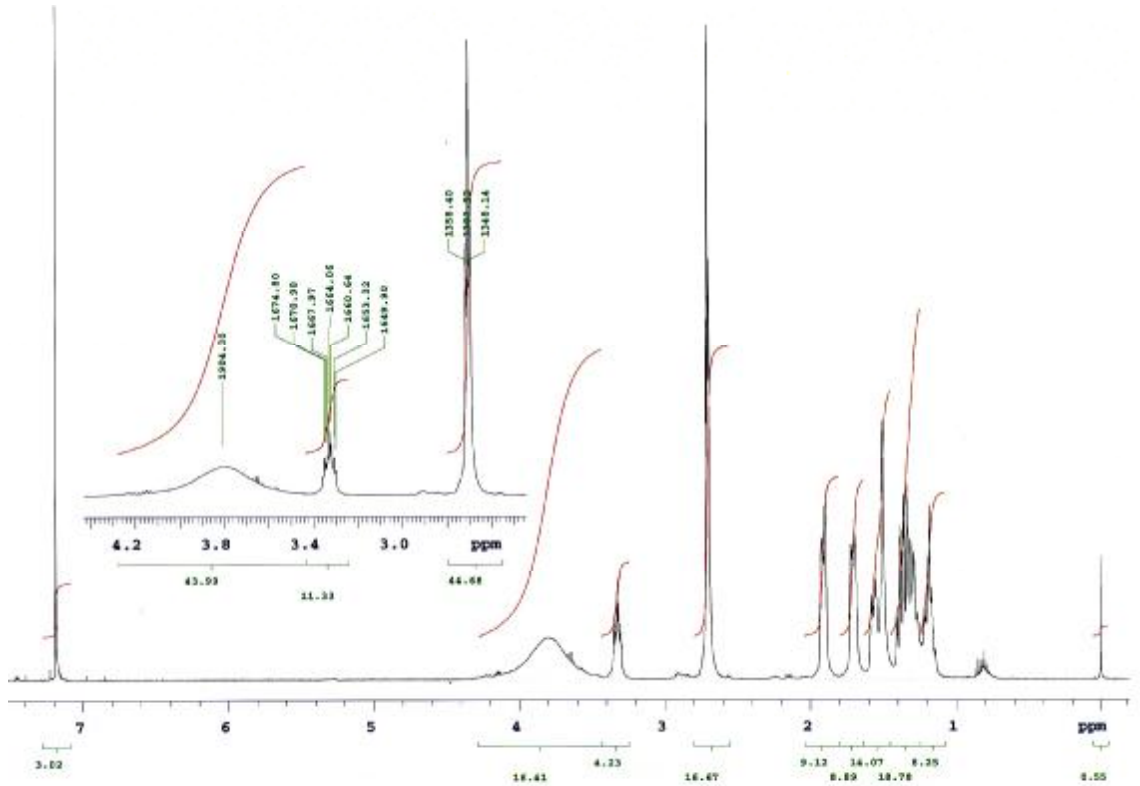
(17) Bileşiğinin UV spektrumu (CHCl_3) $\lambda = 401\text{ nm}$, $\lambda = 296$ ve $\lambda = 244\text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 4.28).

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ kapalı formülü ve $M = 574,96\text{ g/mol}$ molekül ağırlığındaki (17) bileşiğinin elemental analiz sonucu beklenildiğı gibidir. Hesaplanan: C %58.49; H %4.56; N %7.31; Bulunan: C %58.55; H %4.04; N %7.60.

Spektroskopik veriler (17) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.20: 17 Nolu Bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 4.21: 17 Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu

4.3.11. Deneme 11: 1-[3,4,4-triklor-1-sikloheksiltiyo-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (18)

(18) Bileşiğı 0.091g (%56) verimde sarı renkli kristal olarak elde edildi. Erime noktası: 202.2-203.3 °C. $R_f(\text{CHCl}_3)$: 0.29.

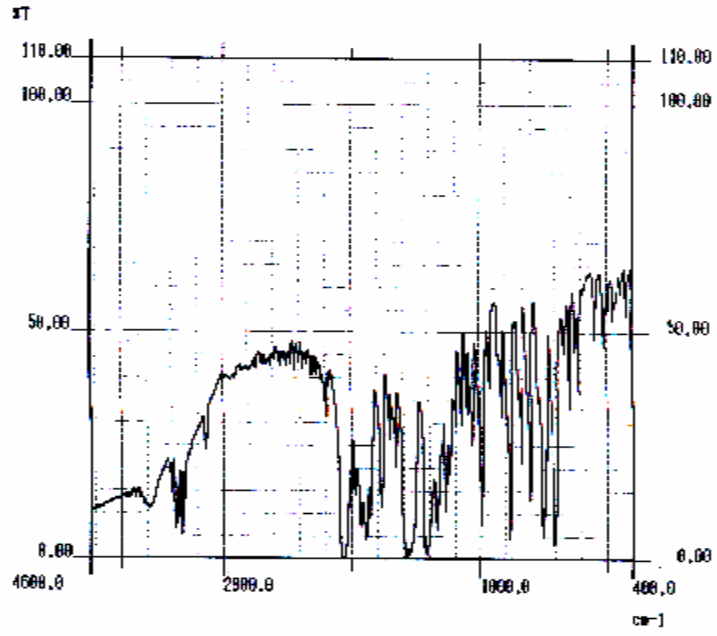
(18) Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda, yapıda bulunan alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2800\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H bağlarına ait gerilmeler $\nu = 3050\text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir. Yapıdaki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1280\text{ cm}^{-1}$ 'de ve asimetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1550\text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetlidir. C=C bağına ait gerilme bandı ise $\nu = 1600\text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir (Şekil 4.22).

(18) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda, aromatik halka hidrojenleri $\delta = 7,0\text{-}7,4$ ppm'de multiplet olarak gözlendi. Piperazin halkasındaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 3,4\text{-}4,0$ ppm ve $\delta = 2,2\text{-}2,6$ ppm'de gözlenirken N-CH hidrojeni $\delta = 4,1\text{-}4,2$ ppm'de singlet ve S-CH hidrojeni $\delta = 3,2\text{-}3,4$ ppm'de multiplet verdi Sikloheksil halkasındaki CH_2 hidrojenleri $\delta = 1,1\text{-}2,0$ ppm'de multiplet verdi (Şekil 4.23).

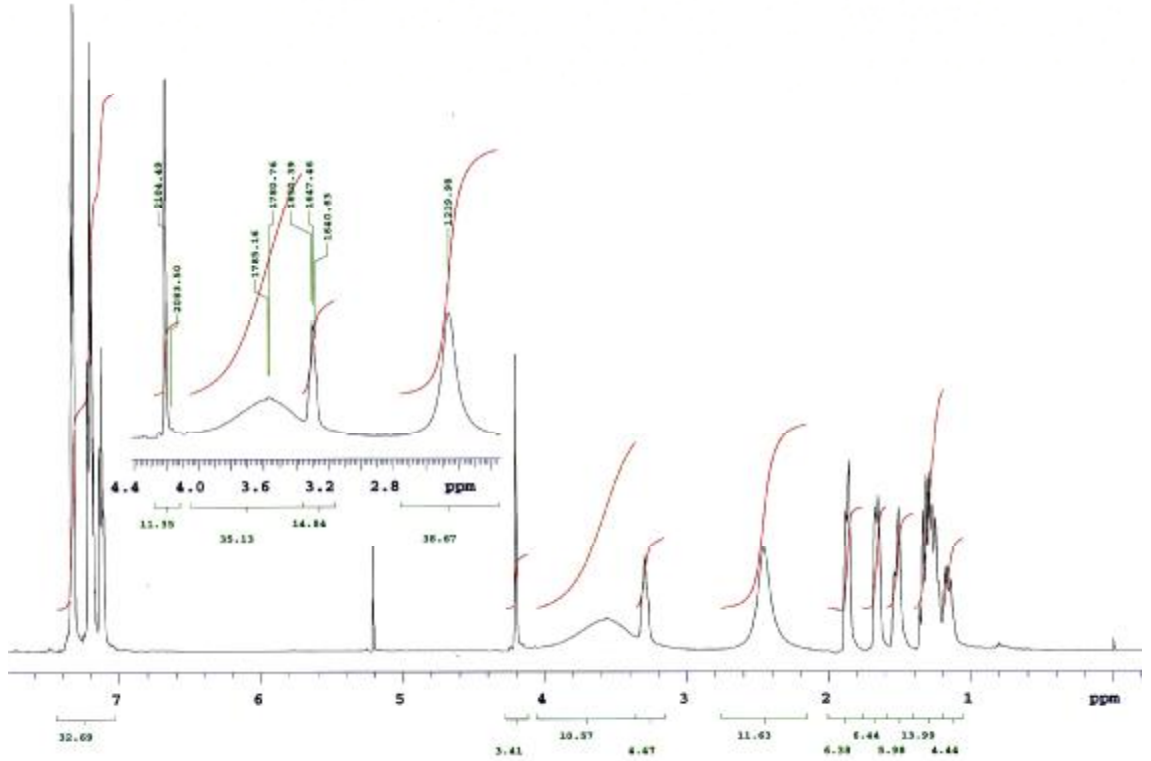
(18) Bileşiğinin UV spektrumu (CHCl_3) $\lambda = 393\text{ nm}$, $\lambda = 297$ ve $\lambda = 243\text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 4.29).

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ kapalı formülü ve $M = 566,98\text{ g/mol}$ molekül ağırlığındaki (18) bileşiğinin elemental analiz sonucu beklenildiğı gibidir. Hesaplanan: C %57.20; H %5.33; N %7.41; Bulunan: C %57.21; H %5.07; N %7.43.

Spektroskopik verilir (18) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.22: **18** Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu



Şekil 4.23: **18** Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu

4.3.12. Deneme 12: 3,4,4-triklor-1-benziltiyo-1-tiyomorfolino-2-nitro-1,3-butadien (20)

(20) Bileşiğı 0.125 g (%84) verimde sarı renkli kristal olarak elde edildi. Erime noktası: 157.6-159.2 °C. $R_f(\text{CHCl}_3)$: 0.32.

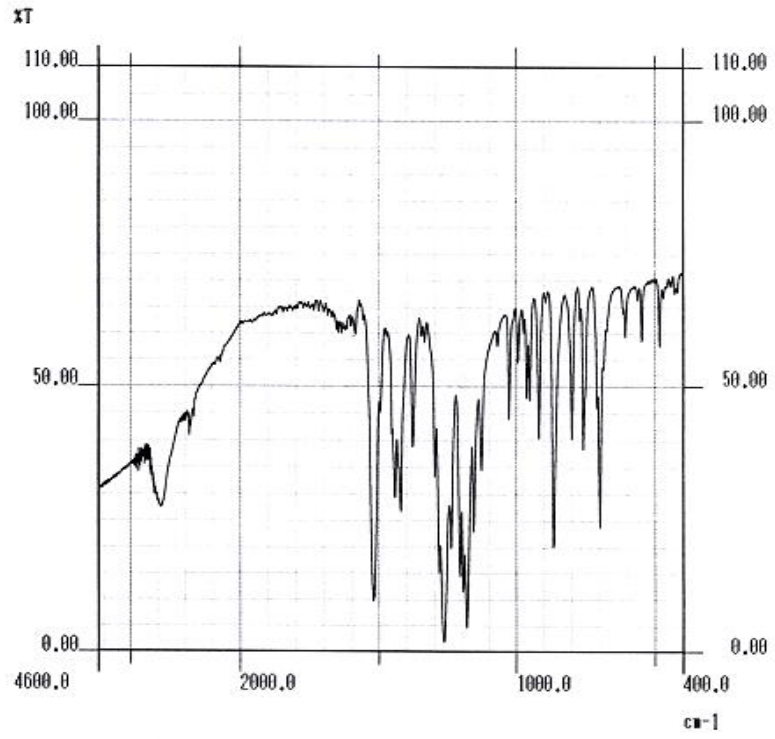
(20) Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda, yapıda bulunan alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ 'de ve aromatik C-H bağlarına ait gerilme bantları ise $\nu = 3050\text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir. Bileşikteki NO_2 grubuna ait simetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1295\text{ cm}^{-1}$ 'de ve asimetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1520\text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir. C=C bağına ait gerilme bandı $\nu = 1600\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunmaktadır (Şekil 4.24).

(20) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda aromatik hidrojenler $\delta = 7,1\text{-}7,4$ ppm'de multiplet verdi. Tiyomorfolin halkasında bulunan N- CH_2 hidrojenleri $\delta = 3,5\text{-}3,9$ ppm'de ve S- CH_2 hidrojenleri $\delta = 2,6\text{-}2,8$ ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir. S- CH_2 -Ar grubuna ait hidrojenler ise $\delta = 4,0\text{-}4,2$ ppm'de singlet verdi (Şekil 4.25).

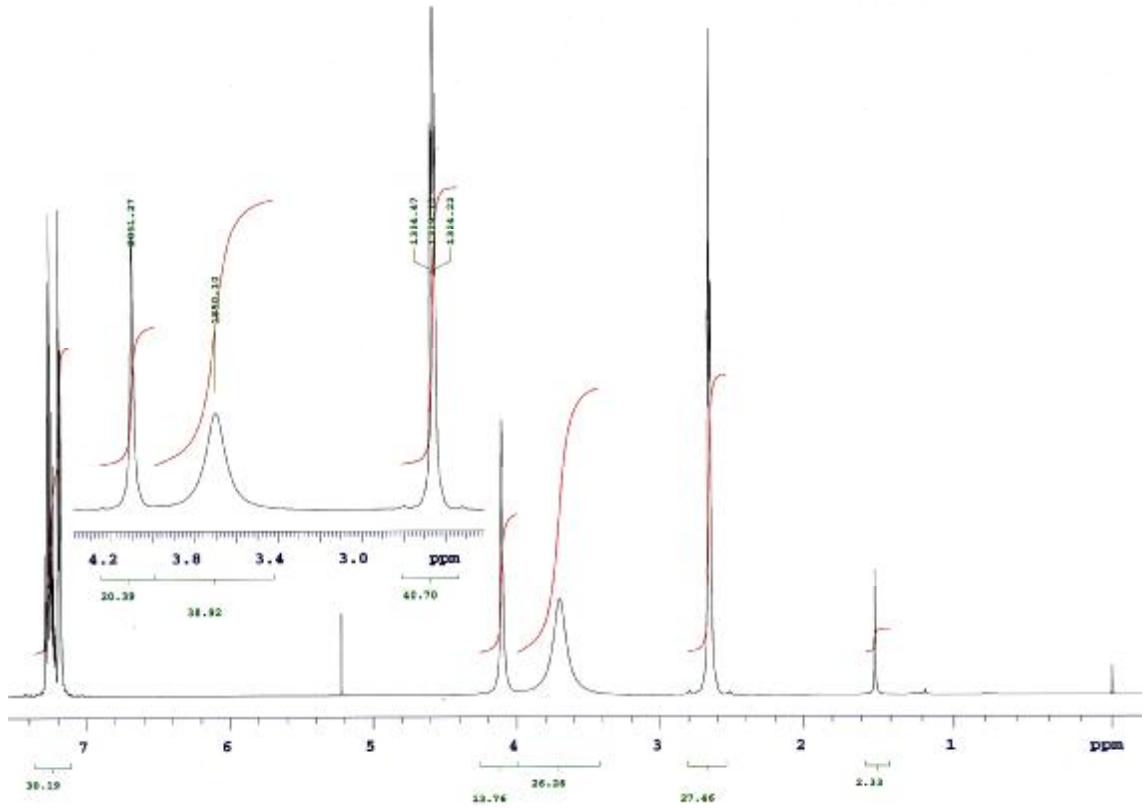
(20) Bileşiğinin UV spektrumu (CHCl_3) $\lambda = 399\text{ nm}$, $\lambda = 295$ ve $\lambda = 243\text{ nm}$ 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 4.28).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ kapalı formülü ve $M = 425,79\text{ g/mol}$ molekül ağırlığındaki (20) bileşiğinin elemental analiz sonucu beklenildiğı gibidir. Hesaplanan: C %42.31; H %3.55; N %6.58; Bulunan: C %42.03; H %3.06; N %6.44.

Spektroskopik veriler (20) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.24: **20** Nolu Bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 4.25: **20** Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu

4.3.13. Deneme 13: 1-[3,4,4-triklor-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadienil]-4-difenilmetil piperazin (21)

(21) Bileşiğı 0.190g (%74) verimde sarı renkli kristal olarak elde edildi. Erime noktası: 91.6-97.4 °C. Rf(CHCl₃): 0.39.

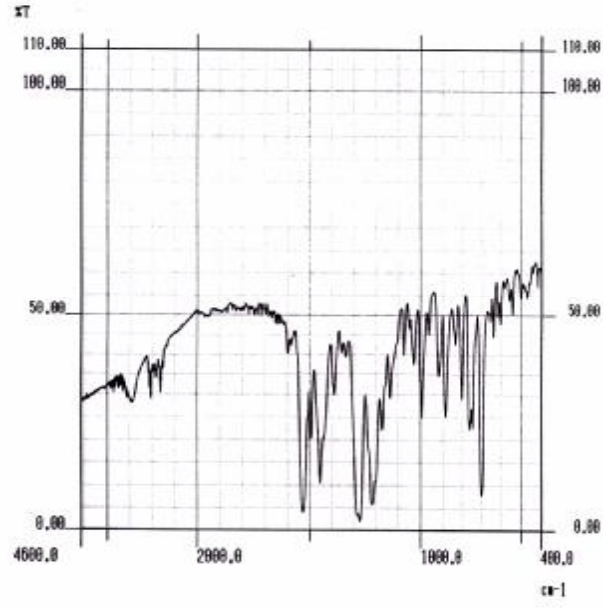
(21) Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda, yapıda bulunan alifatik C-H bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2750-2900\text{cm}^{-1}$ 'de ve aromatik C-H bağlarına ait gerilme $\nu = 3000-3020\text{cm}^{-1}$ 'de görölmektedir. Yapıdaki NO₂ grubuna ait simetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1290\text{cm}^{-1}$ 'de ve asimetrik gerilme titreşimleri $\nu = 1520\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetlidir. C=C bağına ait gerilme bandı ise $\nu = 1600\text{cm}^{-1}$ 'de görölmektedir (Şekil 4.26).

(21) Bileşiğinin ¹H-NMR(CDCl₃) spektrumunda, aromatik halka hidrojenleri $\delta = 7,0-7,4$ ppm'de multiplet olarak gözlendi. Piperazin halkasındaki CH₂ hidrojenleri $\delta = 3,2-3,8$ ppm ve $\delta = 2,3-2,6$ ppm'de gözlenirken N-CH hidrojeni $\delta = 4,1-4,3$ ppm'de singlet verdi. S-CH₂-Ar grubuna ait hidrojenler ise $\delta = 4,0-4,1$ ppm'de singlet verdi (Şekil 4.27).

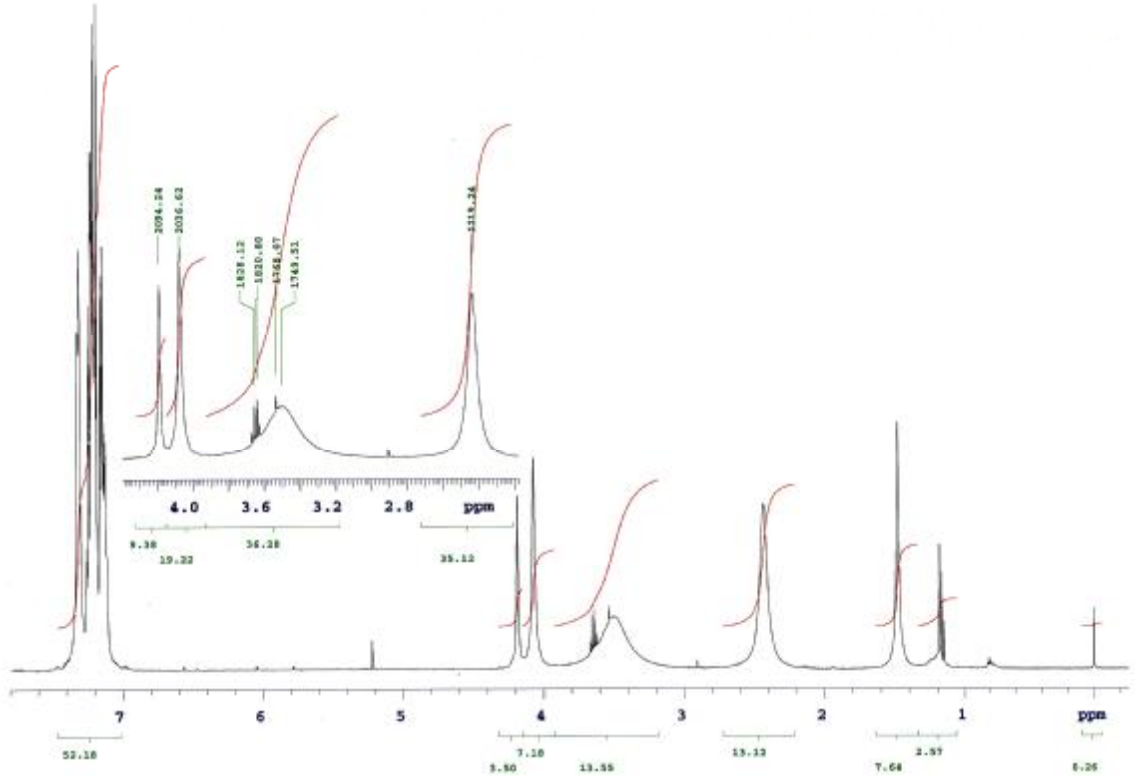
(21) Bileşiğinin UV spektrumu (CHCl₃) $\lambda = 394\text{nm}$, $\lambda = 295$ ve $\lambda = 241\text{nm}$ 'de maksimum soğurma verdi (Şekil 4.29).

C₂₈H₂₆Cl₃N₃O₂S kapalı formülü ve M= 574,96 g/mol molekül ağırlığındaki (21) bileşiğinin elemental analiz sonucu beklenildiğı gibidir. Hesaplanan: C %58.49; H %4.56; N %7.31; Bulunan: C %58.19; H %3.78; N %7.20.

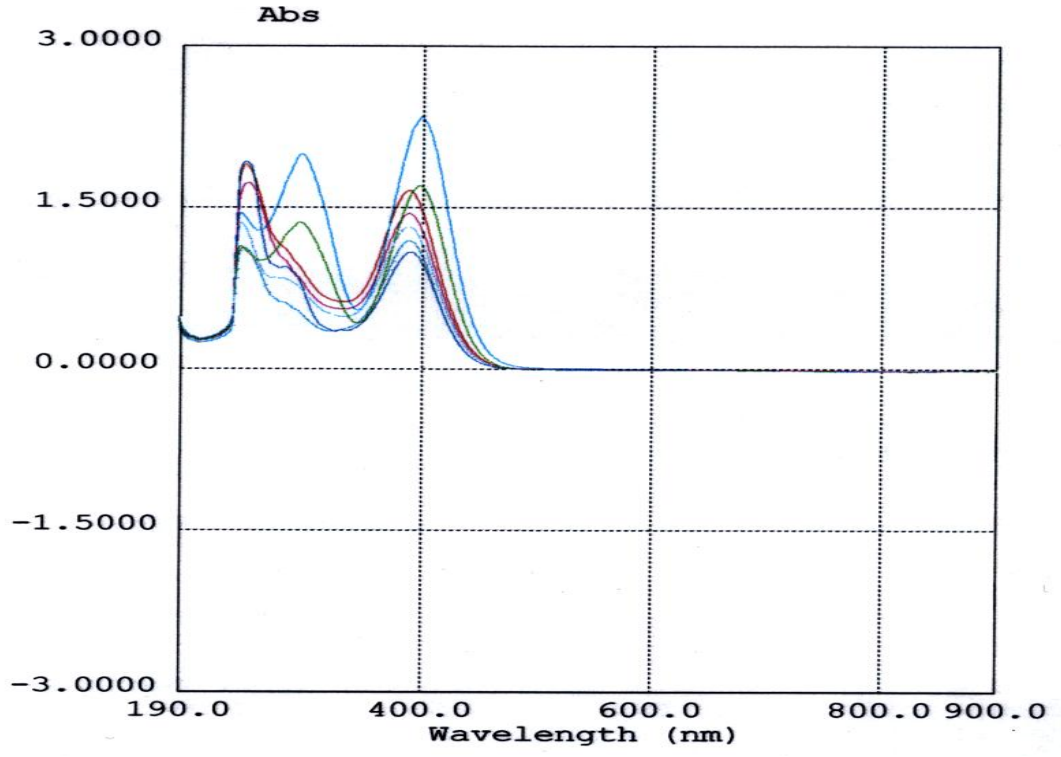
Spektroskopik verilir (21) bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



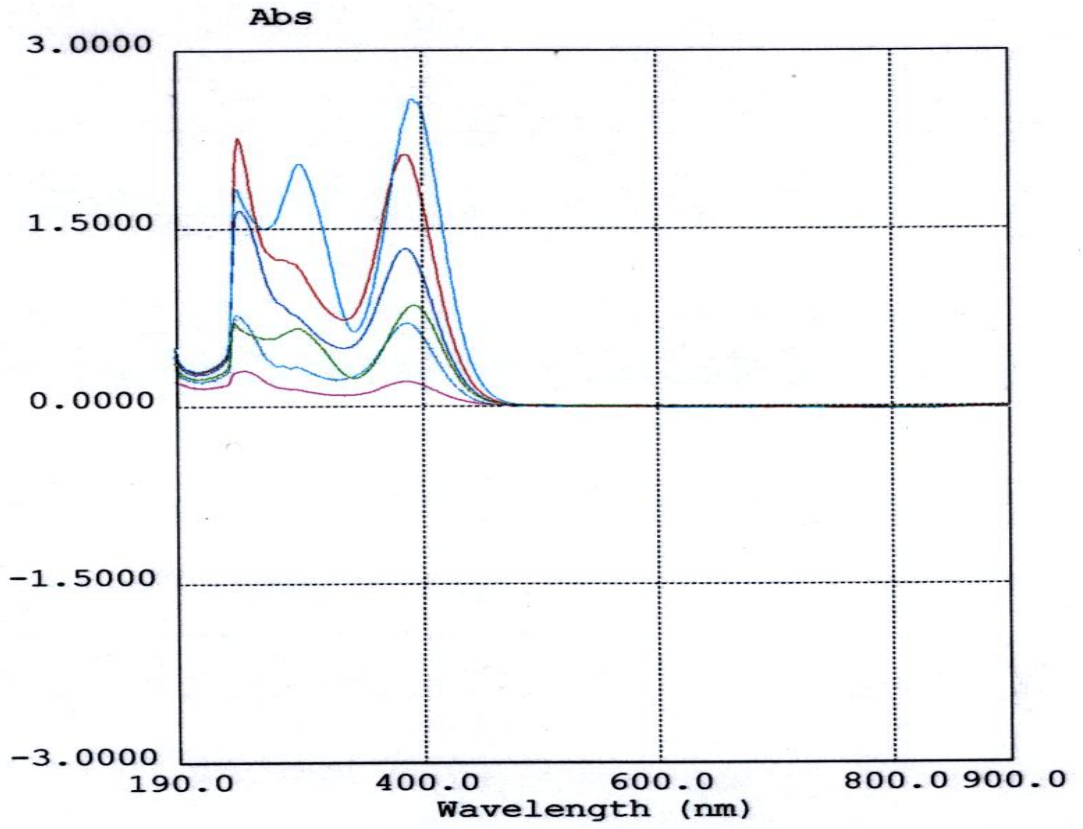
Şekil 4.26: **21** Nolu Bileşiğin IR Spektrumu



Şekil 4.27: **21** Nolu Bileşiğin NMR Spektrumu



Şekil 4.28: 3, 6, 9, 12, 15, 17, 20 Nolu Bileşiklerin UV Spektrumları



Şekil 3.29: 4, 7, 10, 13, 18, 21 Nolu Bileşiklerin UV Spektrumları

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Polihalonitrodien bileşikleri yapısındaki nitro grubundan dolayı oldukça reaktif oldukları ve N- ve S- nükleofillerle kolaylıkla reaksiyon verdikleri literatürden bilinmektedir (İbiş, 1996a; İbiş, 1996b; İbiş ve Göksel, 1994; İbiş ve Sayıl, 1994, İbiş veGökmen, 1998; İbiş ve Aydınli, 1999).

Daha önce yapılan çalışmalarda 2-Nitropentaklor-1,3-butadien **(1)**'in p-flortiyofenol, p-bromtiyofenol, p-klortiyofenol, p-metiltiyofenol, 2-naftiltiyol, sikloheksil merkaptan ve benzil merkaptan ile reaksiyonları incelenmiştir. Bu çalışmamızda ise 1,3,4,4-Tetraklor-1-(4-florofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(2)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-klorofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(5)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-bromofeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(8)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-(4-metilfeniltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(11)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-(2-naftiltiyo)-2-nitro-1,3-butadien **(14)**, 1,3,4,4-tetraklor-1-sikloheksiltiyo-1,3-butadien **(16)** ve 1,3,4,4-tetraklor-1-benziltiyo-2-nitro-1,3-butadien **(19)** bileşiklerinin tiyomorfolin ve N-difenilmetil piperazin ile reaksiyonları incelendi. Bu reaksiyonlar sonucu bazı yeni S,N-substitue polihalonitrodien bileşikleri **(3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 17, 18, 20, 21)** sentezlenmiştir.

Sentezlenen bu onüç yeni bileşiklerden yapısında flor (F), klor (Cl), brom (Br) bulunduran **(3), (6), (9)** bileşiklerinin H^1 -NMR spektrumları incelendi. Yapıya bağlı halojen atomunun çapı arttıkça tiyomorflin halkasının hareketini kısıtladığı ve dolayısıyla tiyomorfolin halkasına ait piklerde yarıma eğiliminin arttığı gözlemlendi.

Diğer yandan yapısında p-metil benzil, naftil, sikloheksil ve benzil grubu bulunduran **(12)**, **(15)**, **(17)**, **(20)** bileşiklerin H^1 -NMR spekturumları incelendi. Burada da sikloheksil grubu **(17)** ve benzil grubu **(20)** 'nun tiyomorfolin halkasının hareketini kısıtladığı ve dolayısıyla tiyomorfolin halkasına ait pikin yarılarak multiplerik pik verdiği saptanmıştır. Fakat p-metil benzil **(12)** ve naftil **(15)** grubu içeren bileşiklerin H^1 -NMR spekturumlarında ise bu yarıma tam olarak gözlenmiştir.

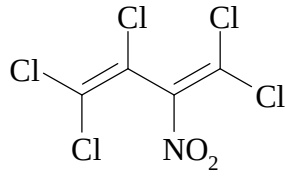
Bunun yanında yapısında N-difenilmetil piperazin grubu bulunduran **(4)**, **(7)**, **(10)**, **(13)**, **(18)**, **(21)** nolu bileşiklerin H^1 -NMR spekturumlarında piperazin halkasındaki protonlara ait piklerde yarıma gözlenmemiştir.

Sentezlenen bu bileşiklerden sadece **(3)** nolu bileşiğin kristal yapısı X-ışını tek kristal kırınım deseni çıkartmaya uygun olduğu için yalnız bu bileşik için X-ışını tek kristal kırınım deseni çıkartılmıştır.

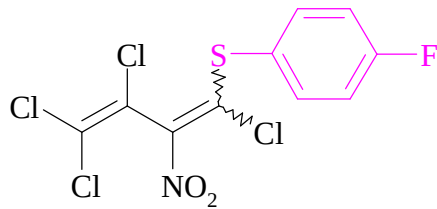
Yapılan bu analizlerle sentezlenen bu onüç yeni bileşiğin yapısı doğrulanmıştır.

Aminlerin biyolojik aktiviteye sahip oldukları literatürden bilinmektedir. Sentezlenen bu yeni bileşiklerin de biyolojik aktivite göstermesini ummaktayız.

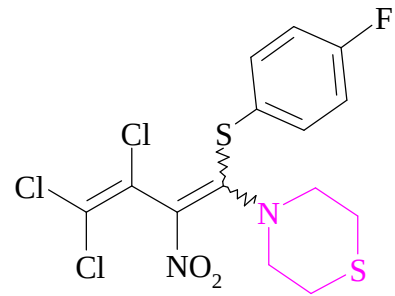
Sentezlenen maddelerin toplu halde formülleri



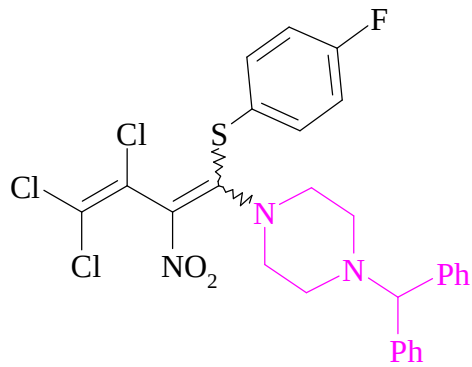
1



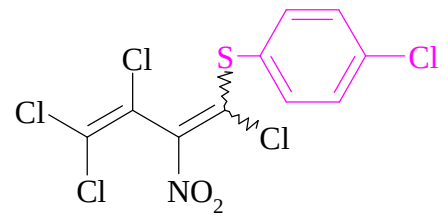
2



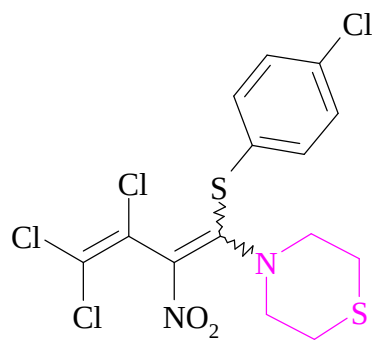
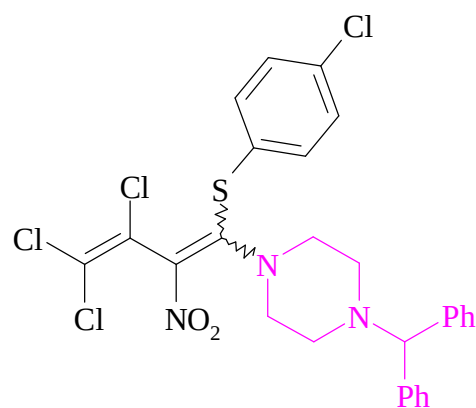
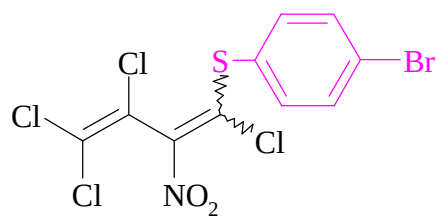
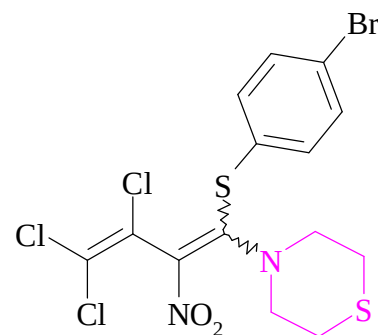
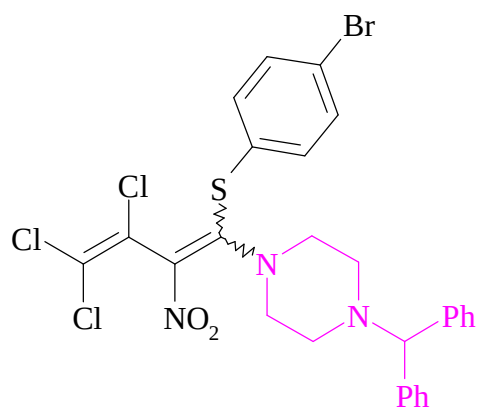
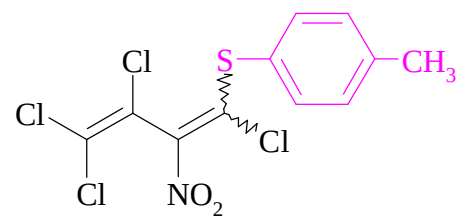
3

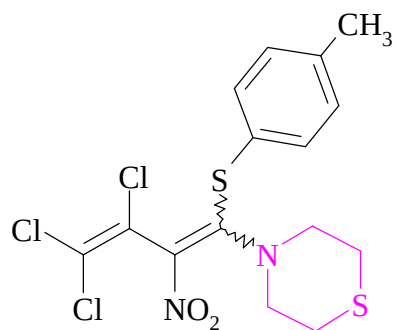
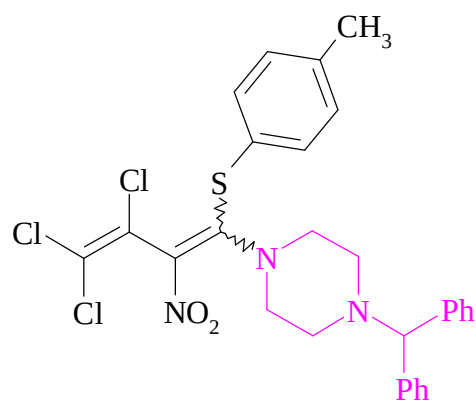
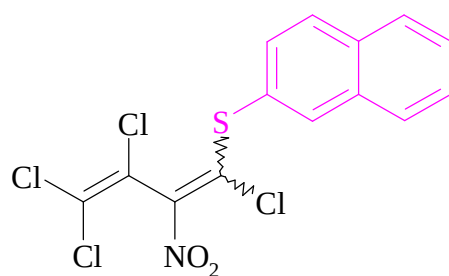
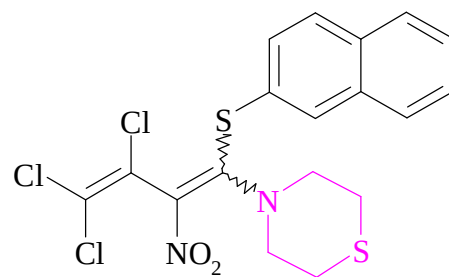
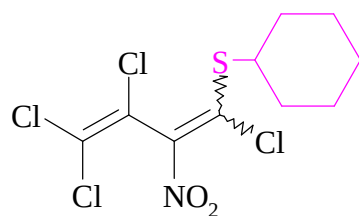
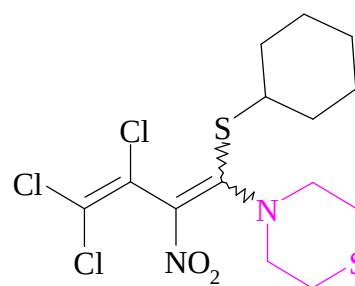


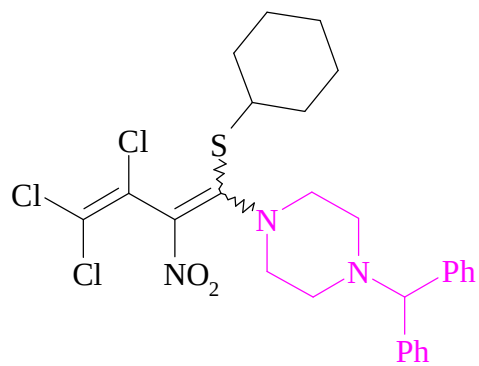
4



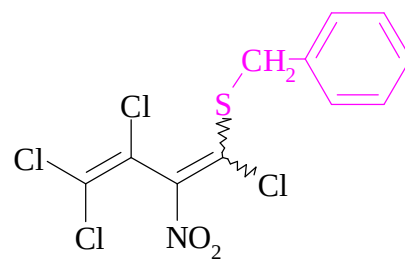
5

**6****7****8****9****10****11**

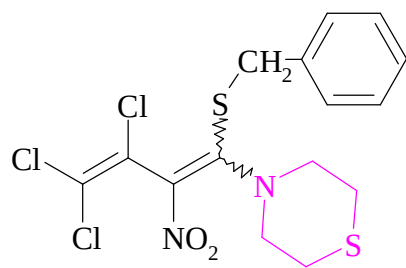
**12****13****14****15****16****17**



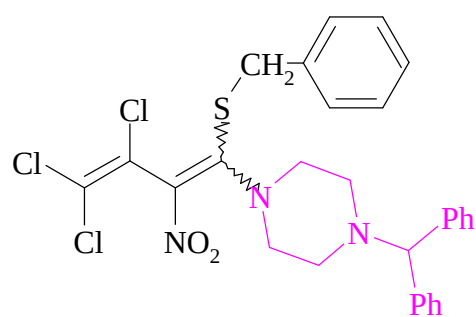
18



19



20



21

6. KAYNAKLAR

BACKER, H. J., DYKSTRA, N. D., 1932, "Thioethers of pentaerythritol" *Rec. Trav. Chim.*, 51, 289.

BLOOM, A.J., MELLOR, J.M., 1986, Synthesis of 1-Nitro-1,3-dienes via Nitrotrifluoroacetoxylation of 1,3-dienes, *Tetrahedron Lett.*, 27, 873

BLOOM, A.J., MELLOR, J.M., 1987, Preparation of 1-Nitro-1,3-dienes via Nitrotrifluoroacetoxylation of 1,3-dienes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 12,2737

CONNOR, R., 1943, Organic Sulfur Compounds in Gilman, *Organic Chem.*, 2nd ed., Wiley, N.Y., 1, 853

CUNNEEN, J.I., (1947), "Addn. of thiol to olefin s- reaction of thiols and thiol acids with rubber and allied compounds" *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1127.

DJERASSI, C., 1948, Brominations with N-Bromosuccinimide and Related Compounds. The Wohl-Ziegler Reaction, *Chem. Reviews*, 43 (2), 271-317

DJERASSI, C., ENGLE, R. R., (1953), "Oxidations with ruthenium tetroxide" *J. Am. Chem Soc.*, 75, 3838

ELDERFIELD, C.R., 1957, *Heterocyclic Compounds*, Vol.5, John Wiley & Sons, New York.

İBİŞ, C., 1996a, Neue Thioether und Disulfidverbindungen Aus Mono(Arylthio)substituiertem 2-Nitrotetrachlor-1,3-butadien und Neue Thioether mit Butadien-, Butin- und Buteninstructur Aus Hexachlorbuten, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 118, 49

İBİŞ, C., 1996b, Neue Thioether mit Dien- und Tetraenstructur Aus Reaktionen von 2-Nitropentachlorbutadien mit Dithiolen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 105, 317

İBİŞ, C., 1997, Neue Heterocyclische Verbindungen Aus Den Reactionen von Mono(aryl- und alkylthio)- Substituierten 2-nitrotetrachlorbutadienen und 2-nitrohalobutadien mit Cystamin und Dithiolen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 130, 79.

İBİŞ, C., AYDINLI, G., 1999, Einige Neue S,S- und S,N-Substituierte 1,3-Nitrodienverbindungen, *Sulfr Letters*, 23 (2), 67-77

İBİŞ, C., BAL, T., 2003, Neue Thiosubstituierte Butadien- und Butenin Verbindungen Aus Butenin Verbindungen Aus Hexachlorbutenen und Thiolen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 178, 431.

İBİŞ, C., DİB BRİMO, W.M., AYDINLI, G., 2001, Die Synthese von Einigen Neuen S-, S,S- und N,S-Substituierten 1,3-Halonitrodienen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 170, 221-231

İBİŞ, C., GÖKMEN, Z., 1998, S,N-Substituierte Diene und S,N-Substituierte Tetraene aus Mono(thio)substituierten 2-Nitroverbindungen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 130, 79

İBİŞ, C., GÖKSEL, F.S., 1994, Neue Thioether aus 2-nitro-pentachlor-1,3-butadien und sulfonyl- und Sulfinyl-1,3-butadiene aus Tetrakis(organylthio)- und Tris(organylthio)-1,3-butadienen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 97, 165-171

İBİŞ, C., GÜRÜN, Ç., 1993, Reaktionen von Hexachlorbuten mit Dithiolen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 83, 119.

İBİŞ, C., SAYIL, Ç., 1994, Die Reaktionen von 2-Nitropentachlor-1,3-butadiene mit Thiolen und von Mono(thio)substituierten-2-nitrobutadienen mit Dithiolen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 92, 39.

İBİŞ, C., SAYIL, Ç., 2001, Neue N-,S-substituierte Nitrodienne aus Reaktionen von Primären und Sekundären Aminen mit den Mono(thio)substituierten Nitrodienen, *Revue Roumaine de Chimie*, 46(3), 211.

KABERDİN, R.V., POTKIN, V.I., ZAPOL'SKII, V.A., 1997, Nitrobutadienes and Their Halogen Derivatives Synthesis and Reactions, *Russian Chem. Reviews*, 66(10), 827

MAYO, F.R., WALLIG, C., 1940, The Peroxide Effect in Addition of Reagents to Unsaturated Compounds and in Rearrangement Reactions, *Chem. Rev.*, 27 (2), 351-412

OL'DEKOP, YU. A., KABERDİN, R. V., BUSLOVASKAYA, E. E., (1976), "Action of nitric acid on certain octachlorohexanes" *Zh. Org. Khim.*, 83, 119,12 (9), 2039.

OL'DEKOP, YU. A., KABERDİN, R. V., POTKIN, V. I., SHINGEL, I. A., 1979, Synthesis of Some Heterocyclic Compounds Based on 2-nitropentachloro-1,3-butadiene, *Zh. Org. Khim.*, 15, 46, (1979) *Zh. Org. Khim.*, 15, 276.

OL'DEKOP, YU. A., KABERDİN, R. V., POTKIN, V. I., 1978, Reaction of 2-nitropentachloro-1,3-butadiene with Secondary Amines, *Zh. Org. Khim.*, 14, 1594.

OL'DEKOP, YU. A., KABERDİN, R. V., POTKIN, V. I., 1991, Crystal and Molecular Structure of 3-(Trichloromethyl)-4-chloro-5-isopropoxyisothiazole and 4,5-Di-chlorothiazole-3-carboxylic acid, *Zh. Org. Khim.*, 15(5), 1099.

POTKIN, V.I., KABERDİN, R.V., OL'DEKOP, Yu.A., 1986, Synthesis and Properties of Mixed Perhalo-2-Nitro-1,3-butadien, *Zh. Org. Khim.*, 22(7), 1389

ROEDIG, A.,BERNEMANN, P., 1956, Zur Kenntnis von Hochchlorierten Vinylathern, *Chem. Ber.*, 114, 684

ROEDIG, A., KLOSS, R., 1957, Über Tetrachlor- und Pentachlor-butadiene-(1,3), *Chem. Ber.* ,90, 2902

ROEDIG, A., İBİŞ, C., ZABY, G.,1981, Reaktionen von Polychlor-1,3-butadienen und Polychlorobutenen mit Thiolaten, *Chem. Ber.*,114, 684

Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 1964, Second Edition, Chapter-3, Elsevier Publishing Company, Netherland

Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 1964, Second Edition, Chapter-5, Elsevier Publishing Company, Netherland

STACEY, F.W., HARRIS, J.F.,in A.C. Cope, et. al., eds., 1963, *Organic Reaktions*, John Wiley&Sons Inc., 4

TURK, S.D., 1963, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 8, Interscience Publishers, a division of John Wiley&Sons Inc., New York, 858-867

ULLMANN, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. AG, VCH Verlagsgesellschaft, mbH,1986

XAN, J., WILSON, E. A.,ROBERTS, L. D.,HARTON, N. H., 1941, "The Absorption of Oxygen by Mercaptans in Alkaline Solution" *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1139.

ZAPOL'SKII, V.A., POTKIN, V.I., KABERDİN, R.V., 1994, Synthesis of polyhalobutadienes and Their Functional Derivatives from 1,2-Dichloroethylene dimer, *Zh. Org. Khim.* , 30(9), 1368-1378 (*Russ*)

ZAPOL'SKII, V.A., POTKIN, V.I., KABERDİN, R.V., 1994, Reaktion of 1,3-Dinitro-1,4,4-trichloro-1,3-butadiene with S-nucleophilic Reagents, *Zh. Org. Khim.*, 30(2), 193-196 (*Russ*)

7. ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve ortaokulu Bahçelievler Kazım Kara Bekir İlköğretim Okulu'nda, liseyi ise Bahçelievler Lisesi'nde okudu. 1997 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 2001 yılında bu bölümden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Programı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2002 yılında İ.Ü. Müh. Fak. Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. Hala aynı bölümde araştırma görevlisi olarak görevini sürdürmektedir.