

T. C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

84685

DOKTORA TEZİ

**AÇIK ZİNCİRLİ VE SIKLIK DOYMAMIŞ
HALOTİYOETERLERİN
SENTEZİ**

M.ÇİĞDEM SAYIL
Kimya Anabilim Dalı

DANIŞMAN: Prof. Dr. Cemil İBİŞ

ARALIK-1998

İSTANBUL

SUMMARY

THE SYNTHESIS OF UNSATURATED LINEAR AND CYCLIC HALOTHIO ETHERS

In this work, first of all 2-Nitro-pentachlorobutadiene and 2-Nitro-4-bromo-tetrachlorobutadiene were synthesized starting from free radical dimerization of trichloroethylene through Hexachlorobutene compound.

In the second step, these substances were used as starting compounds. In this step, S-Substituted mono(thio)butadiene compounds were obtained. For this aim, mono substituted dien substances 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-mono (dodecylthio)-1,3-butadiene (18), 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-mono (hexadecylthio)-1,3-butadiene (13) and 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-mono (octadecylthio)-1,3-butadiene (1) were synthesized by reaction of 2-Nitro-pentachlorobutadiene with dodecanthiol, hexadecyl thiol and octadecylthiol, respectively.

In the third step, reactions of S-substituted mono(thio)butadiene compounds which were obtained, with same N-nucleophiles were studied. 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-octadecylthio-1-(4-morpholino)-1,3-butadiene (2), N-(2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-octadecylthio-1,3-butadienile)piperazine (3), 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono (octadecylthio)-1-mono(4-methylpiperidino)-1,3-butadiene (4) and 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono(octadecylthio)-1-mono[1-(2-hydroxyethyl)piperazine]-1,3-butadiene (5) were obtained by reactions of 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-mono (octadecylthio)-1,3-butadiene (1) with morpholine, piperazine, 4-methyl piperidine and 1-(2-hydroxy ethyl) piperazine, respectively.

2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono(hexadecylthio)-1-mono(4-methylpiperidine)-1,3-butadien (14), 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono(hexadecylthio)-1-mono[1-(2-hydroxyethyl)piperazine]-1,3-butadien (15), 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono (hexa decylthio)-1-mono(morpholino)-1,3-butadiene (16) and N,N'-Bis(2-Nitro-3,4,4-trichloro-hexadecylthio-1,3-butadienyl)piperazine (17) were synthesized same method by reaction of 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-mono (hexadecylthio)-1,3-butadiene (13) with 4-methylpiperidine, 1-(2-hydroxyethyl)piperazine, morpholine and piperazine, respectively.

N,N'-Bis(2-nitro-3,4,4-trichloro-1-dodecyl-1,3-butadienyl)piperazine (19), 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono(dodecylthio)-1-mono(morpholino)-1,3-butadiene (20), 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono(dodecylthio)-1-mono[1-(2-hydroxyethyl)piperazin]-1,3-butadiene (21), 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono(dodecylthio)-1-mono(4-methyl piperidine)-1,3-butadiene (22) and N,N'-Bis(2-nitro-3,4,4-trichloro-1-dodecylthio-butadienyl)-p-phenylenediamine (23) were obtained by reactions of 2-Nitro-1,3,4,4-tetra chloro-1-mono(dodecylthio)-1,3-butadiene (18) with piperazine, morpholine, 1-(2-hydroxyethyl)piperazine, 4-methylpiperidine and p-phenylenediamine, respectively.

2-Nitro-3,4-dichloro-4-bromo-1-mono(octadecylthio)-1-mono(morpholino)-1,3-butadiene (7), 2-Nitro-3,4-dichloro-4-bromo-1-mono(octadecylthio)-1-mono(piperazine)-1,3-butadiene (8), 2-Nitro-3,4-dichloro-4-bromo-1-mono (octadecylthio)-1-mono(4-methylpiperidine)-1,3-butadiene (9) and 2-Nitro-3,4-dichloro-4-bromo-1-mono[1-(2-hydroxyethyl)piperazine]-1,3-butadiene (10) were synthesized by reactions of 2-Nitro-1,3,4-trichloro-4-bromo-1-mono (octadecylthio)-1,3-butadiene (16) with morpholine, piperazine, 4-Methyl piperidine and (2-hydroxyethyl)piperazine, respectively.

2-Nitro-3,4-dichloro-4-bromo-1-mono(ethylthio)-1-mono(morpholino)-1,3-butadiene (12) was obtained by reaction of 2-Nitro-1,3,4-trichloro-4-bromo-1-mono (ethylthio)-1,3-butadiene (11) with morpholine.

2-(1-Nitro-2,3-dichloro-3-bromo-propenylidene)-1,3-thiazolidine (24) and 2- (1-Nitro-2,3-dichloro-3-bromo-2-propenylidene)-1,3-benzthiazol (25) were synthesized by reactions of 2-Nitro-1,1,3,4-tetrachloro-4-bromo-1,3-butadiene with 2-Aminoethanethiol hydrochlorid and 2-Aminothiophenol. Compound 2-(1-Nitro-2,3,3-trichloro-2-propenylidene)-1,3-benzthiazol (26) was synthesized from the reaction of 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene and 2-Aminothiophenol, as well.

This novel compounds were purified by crystallization or chromatographic methods. Their structures were clarified using spectroscopic methods such as IR, NMR and mass spectroscopy.

ÖZET

AÇIK ZİNCİRLİ VE SIKLIK DOYMAMIŞ HALOTİYOETERLERİN SENTEZİ

Bu çalışmada ilk olarak trikloretilenin serbest radikal dimerleşmesi ile hazırlanan Heksaklorbuten bileşiği üzerinden 2-Nitro-pentaklorbutadien ve 2-Nitro-4-brom-tetraklorbutadien bileşikler sentezlenmiştir.

İkinci aşamada bu bileşikler başlangıç bileşikler olarak kullanılmışlardır. Bu aşamada S-süstitüe mono(organiltiyo)butadien bileşikler elde edilmiştir. Bu amaçla 2-Nitro-pentaklorbutadien sırasıyla oktadekan tiyol, heksadekan tiyol ve dodekan tiyol ile reaksiyona sokularak; mono süstitüe dien bileşikler olan 2-Nitro-1,3,4,4-tetra-1-mono (oktadesiltiyo)-1,3-butadien (1), 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono (heksadesiltiyo)-1,3-butadien (13) ve 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien (18) sentezlenmiştir. Gene bu amaçla 2-Nitro-4-brom-tetraklor butadien bileşiği de sırasıyla oktadekan tiyol ve etan tiyol ile reaksiyona sokularak 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (6) ve 2-Nitro-1,3,4-triklor-1-mono(etil- tiyo)-1,3-butadien (11) bileşikler kazanılmıştır.

Üçüncü aşamada, elde edilen S-süstitüe mono(organiltiyo)butadien bileşiklerinin bazı N-nükleofilleri ile olan reaksiyonları incelenmiştir. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (1)'in sırasıyla morfolin, piperazin, 4-Metil piperidin, 1-(2-Hidroksietil) piperazin ile reaksiyonları sonucunda 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-oktadesiltiyo-1-(4-morfolin)-1,3-butadien (2), N-(2-nitro-3,4,4-triklor-1-oktadesiltiyo-1,3-butadienil)piperazin (3), 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(oktadesil-tiyo)-1-mono(4-metilpiperidin)-1,3-butadien (4), 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1-mono[1-(2-hidroksietil) piperazin]-1,3-butadien (5) elde edilmiştir.

Aynı şekilde 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1,3-butadien (13)'ün sırasıyla 4-Metil piperidin,1-(2-hidroksietil)piperazin, morfolin ve piperazin ile reaksiyonlarından, 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1-mono(4-metil piperidin)-1,3-butadien (14), 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono (heksadesiltiyo)-1-mono [1-(2-hidroksietil)piperazin]-1,3-butadien (15), 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono (heksadesiltiyo)-1-mono(morfolin)-1,3-butadien (16) ve N,N'-Bis(2-nitro-3,4,4-triklor-heksadesiltiyo-1,3-butadienil)piperazin (17) elde edilmiştir.

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien (18)'in sırasıyla piperazin, morfolin, 1-(2-Hidroksietil)piperazin, 4-metilpiperidin ve p-fenilendiamin ile reaksiyonlarından; N,N'-Bis(2-nitro-3,4,4-triklor-1-dodesil-1,3-butadienil)piperazin (19), 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(dodesiltiyo)-1-mono (morfolin)-1,3-butadien (20), 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(dodesiltiyo)-1-mono [1-(2-hidroksietil)piperazin]-1,3-butadien (21), 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono (dodesiltiyo)-1-mono(4-metilpiperidin)-1,3-butadien (22) ve N,N'-Bis(2-nitro-3,4,4-triklor-1-dodesiltiyo-butadienil)p-fenilendiamin (23) bileşikleri kazanılmıştır.

2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (6)'in sırasıyla morfolin, piperazin, 4-Metil piperidin ve 1-(2-Hidroksietil)piperazin ile reaksiyonlarından 2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1-mono (morfolin) -1,3-butadien (7), 2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1-mono(piperazin-1,3-butadien) (8), 2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono (oktadesiltiyo)-1-mono (4-metil piperidin)-1,3-butadien (9) ve 2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono[1-(2-hidroksietil)piperazin]-1,3-butadien (10) sentezlenmiştir.

2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(etiltiyo)-1,3-butadien (11)'in morfolin ile reaksiyonu sonucu 2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono(etiltiyo)-1-mono(morfolin)-1,3-butadien (12) ele geçmiştir.

Ayrıca 2-Nitro-4-Brom-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadienin 2-Aminoetantiyol hidroklorür ve 2-Aminotiyofenol ile reaksiyonları sonucunda 2-(1-Nitro-2,3-diklor-3-brom-propeniliden)-1,3-tiyazolidin (24), 2-(1-Nitro-2,3-diklor-3-brom-2-propeniliden)-1,3-benzotiyazol (25) ve 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadienin 2-Aminotiyofenol ile reaksiyonundan ise 2-(1-Nitro-2,3,3-triklor-2-propeniliden)-1,3-benzotiyazol (26) bileşiği ele geçmiştir.

Elde edilen bu yeni bileşikler kristalizasyon ve kromatografik yöntemlerle saflaştırılmıştır. Spektroskopik yöntemlerle (IR, NMR, kütle v.b.) yapıları aydınlatılmıştır.



İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma 27/01/1999 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı,
Organik Kimya Programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.



İMZA



İMZA



İMZA

Prof. Dr. Cemil İBİŞ
Danışman

Prof. Dr. Ahmet AKAR

Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ

ÖNSÖZ

Doktora tezi çalışmalarım sırasında büyük ilgi ve yardımlarını gördüğüm tez danışmanım ve değerli hocam Prof.Dr.Cemil İbiş'e,

Yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr.F.Serpil Göksel ve diğer tüm üniversitedeki hocalarıma ve Asistan arkadaşım Gökşin Aydınli'ya,

Tez çalışmalarım sırasında yardım ve ilgilerinden dolayı TÜBİTAK'daki değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Ve, manevi destek ve sabırlarından dolayı aileme, eşim Yavuz Sayıl'a ve moral yönünden olumlu katkılarından dolayı küçük oğlum Barış'a,

Teşekkürlerimi sunarım.

1998-Aralık

M.Çiğdem Sayıl

İÇİNDEKİLER :

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	VI
TABLO LİSTESİ.....	VII
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	XI

BÖLÜM I. GİRİŞ.....	1
---------------------	---

BÖLÜM II. TİYOL, AMİNLER VE HALODİENLER HAKKINDA GENEL BİLGİ..	4
--	---

II-1. AlifatikTiyol, Sülfıt, Disülfıt ve Polısülfıtler.....	4
II-2. Alifatik Tiyoller.....	4
II-2-a. Fiziksel Özellikleri.....	4
II-2-b. Kimyasal Özellikleri.....	5
II-2-1. Alifatik Tiyollerin Üretimi.....	6
II-2-2. Alifatik Tiyollerin Kullanımı.....	8
II-3. Alkil Sülfıtler, Disülfıtler ve Polısülfıtler.....	9
II-3-1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	9
II-3-2. Alkil Sülfıtlerin Üretimi.....	10
II-3-3. AlkilDisülfıtlerin Üretimi.....	11
II-3-4. Alkil Polısülfıtleri Üretimi.....	11
II-3-5. Alkil Sülfıtlerin, Disülfıtlerin ve Polısülfıtlerin Kullanımı.....	11
II-4. Aromatik Tiyoller, Sülfıtler, Disülfıtler ve Polısülfıtler.....	12
II-4-1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	12
II-4-2. Aromatik Tiyollerin Üretimi.....	12
II-4-2-a. İndirgenme ile.....	12
II-4-2-b. Tiyalasyon ile.....	13
II-4-3. Aromatik Tiyollerin Kullanımı.....	14

II-4-4. Arilsüfitler, Disüfitler ve Polisüfitlerin Üretimi.....	14
II-4-5. Arilsüfitler, Disüfitler ve Polisüfitlerin Kullanımı.....	14
II-5. Heterosiklik Tiyol, süfit ve Disüfitler.....	15
II-5-1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	15
II-5-2. Üretim.....	16
II-5-2-a. Süstitüsyon ile.....	16
II-6. Siklik Aminler Hakkında Genel Bilgi.....	17
II-6-1. Piperazin, Morfolin.....	17
II-6-1-a. Fiziksel Özellikleri.....	18
II-6-1-b. Morfolin ve Piperazin'in Kimyasal Özellikleri.....	19
II-6-1-c. Morfolin ve Piperazin'in Üretimi.....	20
II-6-1-d. Morfolin ve Piperazin'in Kullanımı.....	22
II-7. Piperidin.....	27
II-8. Kullanılan Dienlerin Genel Kimyasal Reaksiyonları.....	28
II-8-1. Heksaklorbutadien.....	28
II-8-1-a. Allen ve Heksaklorbutadien'e R-SH Katılması.....	29
II-8-2. 2-H, 1-H-Pentaklorbutadien, Heksaklorbuten ve Perklorbutadien.....	31
II-8-3. 2-Nitropentaklorbutadien.....	34
II-9. Bazı Halojenli Bileşiklerin Hazırlanması.....	37
II-9-1. Heksaklorbutadien'in Endüstriyel Eldesi.....	37
II-9-2. Heksaklorbuten.....	37
II-9-3. 2-H-Pentaklorbutadien.....	40
II-9-4. 2-Nitro-Pentaklorbutadien.....	43
II-9-5. 1,3-Di-H-Tetraklorbutadien.....	44
II-9-6. 2-Nitro-4-Brom-Tetraklorbutadien.....	44

BÖLÜM III. MONO(ORGANİLTİYO)BUTADİENLER'İN N-NÜKLEOFİLLERİ İLE REAKSİYONLARI.....46

III-1. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (1) ile Morfolin'in Reaksiyonu.....	46
III-2. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (1) ile Pipera-	

zin'in Reaksiyonu.....	49
III-3. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (1) ile 4-Metil piperidin'in Reaksiyonu.....	52
III-4. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (1) ile 1-(2-Hidroksietil)piperazin'in Reaksiyonu.....	55
III-5. 2-Nitro-1,3,4-Triklor-4-Brom-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (6) ile Morfolin'in Reaksiyonu.....	58
III-6. 2-Nitro-1,3,4-Triklor-4-Brom-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (6) ve Piperazin'in Reaksiyonu.....	61
III-7. 2-Nitro-1,3,4-Triklor-4-Brom-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (6) ve 4- Metilpiperidin'in Reaksiyonu.....	64
III-8. 2-Nitro-1,3,4-Triklor-4-Brom-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (6) ve 1- (2-Hidroksietil)piperazin'in Reaksiyonu.....	67
III-9. 2-Nitro-1,3,4-Triklor-4-Brom-1-Mono(Etiltiyo)-1,3-Butadien ile Morfolin'in Reaksiyonu.....	70
III-10. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Heksadesiltiyo)-1,3-Butadien (13) ile 4-MetilPiperidin'in Reaksiyonu.....	73
III-11. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Heksadesiltiyo)-1,3-Butadien (13) ile 1-(2-Hidroksietil) piperazin'in Reaksiyonu.....	76
III-12. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Heksadesiltiyo)-1,3-Butadien (13) ile Morfolin'in Reaksiyonu.....	79
III-13. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Heksadesiltiyo)-1,3-Butadien (13) ile Piperazin'in Reaksiyonu.....	82
III-14. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Dodesiltiyo)-1,3-Butadien (18) ile Piperazin'in Reaksiyonu.....	85
III-15. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Dodesiltiyo)-1,3-Butadien (18) ile Morfolin'in Reaksiyonu.....	88
III-16. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Dodesiltiyo)-1,3-Butadien (18) ile 1-(2-Hidroksietil) piperazin'in Reaksiyonu.....	91
III-17. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Dodesiltiyo)-1,3-Butadien (18) ile 4-Metil piperidin'in Reaksiyonu.....	94
III-18. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Dodesiltiyo)-1,3-Butadien (18) ile Fenilen	

diamin'in Reaksiyonu.....	97
III-19. 4-Brom-1,1,3,4-Tetraklor-2-Nitro-1,3-Butadien ve 2-Aminoetantiyol Hidroklor 'un Reaksiyonu.....	100
III-20. 2-Nitro-4-Brom-1,1,3,4-Tetraklor-1,3-Butadien ve 2-Aminotiyofenol'un Reaksi yonu.....	101
III-21. 2-Nitro-1,1,3,4,4-Pentaklor-1,3-Butadien ve 2-Aminotiyofenol'un Reaksiyonu	102
BÖLÜM IV. DENEYSEL KISIM.....	103
IV-1. Deneylerde Kullanılan Aletler ve Kimyasal Maddeler.....	103
IV-2. Başlangıç Maddelerinin Hazırlanması.....	103
IV-2-1. Heksaklorbuten Eldesi.....	103
IV-2-2. 2-H-Pentaklorbutadien Eldesi.....	104
IV-2-3. 2-Nitro-Pentaklorbutadien Eldesi.....	104
IV-2-4. 1,3-Di-H-Tetraklorbutadien Eldesi.....	104
IV-2-5. 2-Nitro-4-Brom-Tetraklorbutadien Eldesi.....	105
IV-3. Mono(Organiltiyo)butadien Başlangıç Ürünlerinin Hazırlanması.....	106
IV-3-1. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien Eldesi.....	106
IV-3-2. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Heksadesiltiyo)-1,3-Butadien Eldesi.....	106
IV-3-3. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Dodesiltiyo)-1,3-Butadien Eldesi.....	106
IV-3-4. 2-Nitro-1,3,4-Triklor-4-Brom-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien Eldesi.....	107
IV-3-5. 2-Nitro-1,3,4-Triklor-4-Brom-1-Mono(Etiltiyo)-1,3-Butadien Eldesi.....	107
IV-4. Mono(Organiltiyo)Butadienler'in N-Nükleofilleri ile Reaksiyonları.....	107
KAYNAKLAR.....	117
ÖZGEÇMİŞ.....	119

ŞEKİL LİSTESİ:

Şekil 1	2 Nolu Maddenin ^1H -NMR Spekturumu.....	47
Şekil 2	2 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	48
Şekil 3	2 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	48
Şekil 4	3 Nolu Maddenin ^1H -NMR Spekturumu.....	50
Şekil 5	3 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	51
Şekil 6	3 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	51
Şekil 7	4 Nolu Maddenin ^1H -NMR Spekturumu.....	53
Şekil 8	4 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	54
Şekil 9	4 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	54
Şekil 10	5 Nolu Maddenin ^1H -NMR Spekturumu.....	56
Şekil 11	5 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	57
Şekil 12	5 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	57
Şekil 13	7 Nolu Maddenin ^1H -NMR Spekturumu.....	59
Şekil 14	7 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	60
Şekil 15	7 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	60
Şekil 16	8 Nolu Maddenin ^1H -NMR Spekturumu.....	62
Şekil 17	8 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	63
Şekil 18	8 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	63
Şekil 19	9 Nolu Maddenin ^1H -NMR Spekturumu.....	65
Şekil 20	9 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	66
Şekil 21	9 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	66
Şekil 22	10 Nolu Maddenin ^1H -NMR Spekturumu.....	68
Şekil 23	10 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	69
Şekil 24	10 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	69
Şekil 25	12 Nolu Maddenin ^1H -NMR Spekturumu.....	71
Şekil 26	12 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	72
Şekil 27	12 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	72
Şekil 28	14 Nolu Maddenin ^1H -NMR Spekturumu.....	74
Şekil 29	14 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	75

Şekil 30	14 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	75
Şekil 31	15 Nolu Maddenin ¹ H-NMR Spekturumu.....	77
Şekil 32	15 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	78
Şekil 33	15 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	78
Şekil 34	16 Nolu Maddenin ¹ H-NMR Spekturumu.....	80
Şekil 35	16 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	81
Şekil 36	16 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	81
Şekil 37	17 Nolu Maddenin ¹ H-NMR Spekturumu.....	83
Şekil 38	17 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	84
Şekil 39	17 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	84
Şekil 40	19 Nolu Maddenin ¹ H-NMR Spekturumu.....	86
Şekil 41	19 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	87
Şekil 42	19 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	87
Şekil 43	20 Nolu Maddenin ¹ H-NMR Spekturumu.....	89
Şekil 44	20 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	90
Şekil 45	20 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	90
Şekil 46	21 Nolu Maddenin ¹ H-NMR Spekturumu.....	92
Şekil 47	21 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	93
Şekil 48	21 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	93
Şekil 49	22 Nolu Maddenin ¹ H-NMR Spekturumu.....	95
Şekil 50	22 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	96
Şekil 51	22 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	96
Şekil 52	23 Nolu Maddenin ¹ H-NMR Spekturumu.....	98
Şekil 53	23 Nolu Maddenin IR Spekturumu.....	99
Şekil 54	23 Nolu Maddenin Kütle Spekturumu.....	99

TABLO LİSTESİ :

Tablo 1	Bazı Tiyollerin Fiziksel Özellikleri.....	5
Tablo 2	Simetrik Tiyol-Allen Disübstitüe Ürünler.....	29
Tablo 3	Klorlanmış Ürünlerin Polimerizasyon Ürünleri.....	39

ÖZET

AÇIK ZİNCİRLİ VE SIKLIK DOYMAMIŞ HALOTİYOETERLERİN SENTEZİ

Bu çalışmada ilk olarak trikloretilenin serbest radikal dimerleşmesi ile hazırlanan Heksaklorbuten bileşiği üzerinden 2-Nitro-pentaklorbutadien ve 2-Nitro-4-brom-tetraklorbutadien bileşikleri sentezlenmiştir.

İkinci aşamada bu bileşikler başlangıç bileşikleri olarak kullanılmışlardır. Bu aşamada S-süstitüe mono(organiltiyo)butadien bileşikleri elde edilmiştir. Bu amaçla 2-Nitro-pentaklorbutadien sırasıyla oktadekan tiyol, heksadekan tiyol ve dodekan tiyol ile reaksiyona sokularak; mono süstitüe dien bileşikleri olan 2-Nitro-1,3,4,4-tetra-1-mono (oktadesiltiyo)-1,3-butadien (1), 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono (heksadesiltiyo)-1,3-butadien (13) ve 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien (18) sentezlenmiştir. Gene bu amaçla 2-Nitro-4-brom-tetraklor butadien bileşiği de sırasıyla oktadekan tiyol ve etan tiyol ile reaksiyona sokularak 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (6) ve 2-Nitro-1,3,4-triklor-1-mono(etiltiyo)-1,3-butadien (11) bileşikleri kazanılmıştır.

Üçüncü aşamada, elde edilen S-süstitüe mono(organiltiyo)butadien bileşiklerinin bazı N-nükleofilleri ile olan reaksiyonları incelenmiştir. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (1)'in sırasıyla morfolin, piperazin, 4-Metil piperidin, 1-(2-Hidroksietil) piperazin ile reaksiyonları sonucunda 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-oktadesiltiyo-1-(4-morfolin)-1,3-butadien (2), N-(2-nitro-3,4,4-triklor-1-oktadesiltiyo-1,3-butadienil)piperazin (3), 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1-mono-(4-metilpiperidin)-1,3-butadien (4), 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1-mono[1-(2-hidroksietil)piperazin]-1,3-butadien (5) elde edilmiştir.

Aynı şekilde 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1,3-butadien (13)'ün sırasıyla 4-Metil piperidin, 1-(2-hidroksietil)piperazin, morfolin ve piperazin ile

reaksiyonlarından, 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1-mono(4-metil piperidin)-1,3-butadien (14), 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1-mono [1-(2-hidroksietil)piperazin]-1,3-butadien (15), 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono (heksadesiltiyo)-1-mono(morfolin)-1,3-butadien (16) ve N,N'-Bis(2-nitro-3,4,4-triklor-heksadesiltiyo-1,3-butadienil)piperazin (17) elde edilmiştir.

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien (18)'in sırasıyla piperazin, morfolin, 1-(2-Hidroksietil)piperazin, 4-metilpiperidin ve p-fenilendiamin ile reaksiyonlarından; N,N'-Bis(2-nitro-3,4,4-triklor-1-dodesil-1,3-butadienil)piperazin (19), 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(dodesiltiyo)-1-mono(morfolin)-1,3-butadien (20), 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(dodesiltiyo)-1-mono[1-(2-hidroksietil)piperazin]-1,3-butadien (21), 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(dodesiltiyo)-1-mono(4-metilpiperidin)-1,3-butadien (22) ve N,N'-Bis(2-nitro-3,4,4-triklor-1-dodesiltiyo-butadienil)p-fenilendiamin (23) bileşikleri kazanılmıştır.

2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (6)'in sırasıyla morfolin, piperazin, 4-Metil piperidin ve 1-(2-Hidroksietil)piperazin ile reaksiyonlarından 2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1-mono(morfolin)-1,3-butadien (7), 2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1-mono(piperazin-1,3-butadien) (8), 2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1-mono (4-metil piperidin)-1,3-butadien (9) ve 2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono[1-(2-hidroksietil)piperazin]-1,3-butadien (10) sentezlenmiştir.

2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(etiltiyo)-1,3-butadien (11)'in morfolin ile reaksiyonu sonucu 2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono(etiltiyo)-1-mono(morfolin)-1,3-butadien (12) ele geçmiştir.

Ayrıca 2-Nitro-4-Brom-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadienin 2-Aminoetantiyol hidroklorür ve 2-Aminotiyofenol ile reaksiyonları sonucunda 2-(1-Nitro-2,3-diklor-3-brom-propeniliden)-1,3-tiyazolidin (24), 2-(1-Nitro-2,3-diklor-3-brom-2-propeniliden)-1,3-benzotiyazol (25) ve 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadienin 2-Aminotiyofenol ile

reaksiyonundan ise 2-(1-Nitro-2,3,3-triklor-2-propeniliden)-1,3-benzotiyazol (26) bileřiēi ele geēmiřtir.

Elde edilen bu yeni bileşikler kristalizasyon ve kromatografik yōntemlerle saflaştırılmıştır. Spektroskopik yōntemlerle (IR, NMR, kōtle v.b.) yapıları aydınlatılmıştır.



SUMMARY

THE SYNTHESIS OF UNSATURATED LINEAR AND CYCLIC HALOTHIOETHERS

In this work, first of all 2-Nitro-pentachlorobutadiene and 2-Nitro-4-bromotetrachlorobutadiene were synthesized starting from free radical dimerization of trichloroethylene through Hexachlorobutene compound.

In the second step, these substances were used as starting compounds. In this step, S-Substituted mono(thio)butadiene compounds were obtained. For this aim, mono substituted dien substances 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-mono(dodecylthio)-1,3-butadiene (**18**), 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-mono(hexadecylthio)-1,3-butadiene (**13**) and 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-mono(octadecylthio)-1,3-butadiene (**1**) were synthesized by reaction of 2-Nitro-pentachlorobutadiene with dodecanthiol, hexadecylthiol and octadecylthiol, respectively.

In the third step, reactions of S-substituted mono(thio)butadiene compounds which were obtained, with same N-nucleophiles were studied. 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-octadecylthio-1-(4-morpholino)-1,3-butadiene (**2**), N-(2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-octadecylthio-1,3-butadienile)piperazine (**3**), 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono (octadecylthio)-1-mono(4-methylpiperidino)-1,3-butadiene (**4**) and 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono(octadecylthio)-1-mono[1-(2-hydroxyethyl)piperazine]-1,3-butadiene (**5**) were obtained by reactions of 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-mono (octadecylthio)-1,3-butadiene (**1**) with morpholine, piperazine, 4-methyl piperidine and 1-(2-hydroxy ethyl)piperazine, respectively.

2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono(hexadecylthio)-1-mono(4-methylpiperidine)-1,3-butadien (**14**), 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono(hexadecylthio)-1-mono[1-(2-

decylthio)-1-mono(morpholino)-1,3-butadiene (16) and N,N'-Bis(2-Nitro-3,4,4-trichloro-hexadecylthio-1,3-butadienyl)piperazine (17) were synthesized same method by reaction of 2-Nitro-1,3,4,4-tetrachloro-1-mono(hexadecylthio)-1,3-butadiene (13) with 4-methylpiperidine, 1-(2-hydroxyethyl)piperazine, morpholine and piperazine, respectively.

N,N'-Bis(2-nitro-3,4,4-trichloro-1-dodecyl-1,3-butadienyl)piperazine (19), 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono(dodecylthio)-1-mono(morpholino)-1,3-butadiene (20), 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono(dodecylthio)-1-mono[1-(2-hydroxyethyl)piperazin]-1,3-butadiene (21), 2-Nitro-3,4,4-trichloro-1-mono(dodecylthio)-1-mono(4-methyl piperidine)-1,3-butadiene (22) and N,N'-Bis(2-nitro-3,4,4-trichloro-1-dodecylthio-butadienyl)-p-phenylenediamine (23) were obtained by reactions of 2-Nitro-1,3,4,4-tetra chloro-1-mono(dodecylthio)-1,3-butadiene (18) with piperazine, morpholine, 1-(2-hydroxyethyl)piperazine, 4-methylpiperidine and p-phenylenediamine, respectively.

2-Nitro-3,4-dichloro-4-bromo-1-mono(octadecylthio)-1-mono(morpholino)-1,3-butadiene (7), 2-Nitro-3,4-dichloro-4-bromo-1-mono(octadecylthio)-1-mono(piperazine)-1,3-butadiene (8), 2-Nitro-3,4-dichloro-4-bromo-1-mono(octadecylthio)-1-mono(4-methylpiperidine)-1,3-butadiene (9) and 2-Nitro-3,4-dichloro-4-bromo-1-mono[1-(2-hydroxyethyl)piperazine]-1,3-butadiene (10) were synthesized by reactions of 2-Nitro-1,3,4-trichloro-4-bromo-1-mono(octadecylthio)-1,3-butadiene (16) with morpholine, piperazine, 4-Methyl piperidine and (2-hydroxyethyl)piperazine, respectively.

2-Nitro-3,4-dichloro-4-bromo-1-mono(ethylthio)-1-mono(morpholino)-1,3-butadiene (12) was obtained by reaction of 2-Nitro-1,3,4-trichloro-4-bromo-1-mono(ethylthio)-1,3-butadiene (11) with morpholine.

2-(1-Nitro-2,3-dichloro-3-bromo-propenylidene)-1,3-thiazolidine (24) and 2-(1-Nitro-2,3-dichloro-3-bromo-2-propenylidene)-1,3-benzthiazol (25) were synthesized by reactions of 2-Nitro-1,1,3,4-tetrachloro-4-bromo-1,3-butadiene with 2-Aminoethanthiol hydrochlorid and 2-Aminothiophenol. Compound 2-(1-Nitro-2,3,3-

trichloro-2-propenylidene)-1,3-benzthiazol (26) was synthesized from the reaction of 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentachloro-1,3-butadiene and 2-Aminothiophenol, as well.

This novel compounds were purified by crystallization or chromatographic methods. Their structures were clarified using spectroscopic methods such as IR, NMR and mass spectroscopy.



BÖLÜM I

GİRİŞ

Bu çalışmanın amacı, mono S-süstitüe dien bileşikleri elde etmek ve bu bileşiklerin N-nükleofili olan bazı primer ve sekonder aminlerle olan reaksiyonlarını incelemektir. Daha sonra bu reaksiyonlar sonucunda kazanılan yeni bileşiklerin IR, NMR, kütle v.b. spektroskopik yöntemler kullanarak yapılarını aydınlatmaktır.

2-Nitro-pentaklorbutadien-1,3; 2H-Pentaklorbutadien'in nitrolanmasıyla elde edilmektedir [12]. Bu dien yapısındaki bileşik yüksek kimyasal reaktivite göstermektedir [13] ve bu nedenle değişik sınıftaki kimyasal bileşiklerin hazırlanmasında uygun bir bileşiktir.

2-Nitro-pentaklorbutadien-1,3 başlangıç maddesi seçilerek bir çok bileşik sentezlenmiştir. Örneğin, bu bileşiğin susuz alüminyum bromür ile reaksiyonundan 2-Nitro-4-brom-tetraklorbutadien-1,3 ve 2-Nitro-1,1-dibrom-triklorbutadien-1,3 bileşiklerinin karışımının elde edildiği bilinmektedir [18].

Polihalo-2H-dien bileşiğinde hidrojen yerine nitro grubunun geçmesi bu sistemin nükleofilitesini ani bir şekilde artırır ve nükleofilik reaksiyon daha ziyade nitro vinil grubunun klorla yer değiştirmesi ile gerçekleşir. 2-Nitro-pentaklorbutadien-1,3 ve 4-Brom-2-nitro-tetraklorbutadien-1,3 farklı aktiviteli gruplara sahip (-OH, -SH)veya (-NH₂, -SH) bifonksiyonel reaktiflerle (2-Merkaptoetanol ve sistein) biraz zor dahi olsa reaksiyona girmektedirler. Bu reaksiyonlar sonucunda oksatiyolan ve tiyazolidin yapısındaki heterosiklik bileşikler oluşur [19].

2-Nitro-pentaklorbutadien-1,3 aminlerle de reaksiyona girdiği bilinmektedir. Düşük sıcaklıklarda (-40,-60°C) primer aromatik aminlerle tepkimeye girerek vinil asetamid türevlerini vermektedir. Primer alifatik aminlerle ise aynı şartlarda trans-1,1-Diamino-2-nitro-3,4,4-triklorbutadien-1,3 oluşmaktadır. Elde edilen bu bileşikler dipolar

yapıya sahiptir. Bu bileşiğin aminlerle kolay reaksiyon vermesi, yapısındaki nitro-diklorvinil grubundaki C=C bağının yüksek elektrofilitesini göstermektedir [21]. Sekonder aminlerle de -40°C de reaksiyona girerek zwitter iyon şeklinde yapılar oluşur [36].

2-Nitro-pentaklorbutadien-1,3'ün potasyum radonür ile reaksiyonundan 1-Tiyosiyanür-2-nitro-tetraklorürbutadien-1,3 ele geçmiştir. Potasyum nitrit ile reaksiyondan ise 1,2-Dinitro-tetraklorbutadien-1,3 elde edilmiştir [22]. Kükürt ile ısıtılmasından isotiyazol [23, 24], piperidin ile reaksiyona girmesinden isotiyazol türevi ele geçer. Aynı bileşiğin sodyum nitrit ile oksitlenerek isotiyazolun karboksilli asit türevini Zn-EtOH ile indirgenerek isotiyazolun klorlu türevini verdiği bilinmektedir [24].

Kazanılan yeni bileşikler olan alkil ve heterosiklik sülfidlerin endüstride çok geniş kullanım alanları bulunmaktadır. Çalışmanın ikinci aşamasını oluşturan S-süstitüe mono(organil)butadienlerin sentezlenmesiyle ele geçen alkil sülfidlerin en önemli uygulaması eczacılık sektörüdür. Özellikle bazı insektisitlerin aktif bileşenlerinde alkil sülfid grupları bulunmaktadır [1]. Ayrıca bir tetra süstitüe mono(organiltiyo) butadien bileşiğine ait US patenti bulunmaktadır. Bu bileşik fungisit, insektisit, herbisit ve nemotosit gibi biyolojik aktivite göstermektedir [4]. Bundan dolayı bu aşamada kazanılan bileşiklerinde biyolojik aktiviteye sahip olduğu düşünülmektedir.

Çalışmanın üçüncü aşamasını oluşturan mono(organiltiyo) butadien bileşiklerinin N-nükleofilleri (primer ve sekonder aminler) ile reaksiyonlarından kazanılan heterosiklik sülfidlerin de endüstride geniş uygulama alanları bulunmaktadır. Genel olarak heterosiklik sülfidler eczacılık ve tarım sektöründe geniş olarak kullanılmaktadır [1]. Elde edilen heterosiklik sülfidler daha spesifik olarak gruplamaya çalışırsak bu bileşikler morfolin, piperazin ve piperidin türevleridir. Çok sayıdaki morfolin türevi ağrı kesici, lokal uyuşturucu ve solunum uyarıcısı olarak tıbbi alanda kullanılır. Bazı morfolin türevleri bakterisidal aktivite göstermektedir. Ayrıca tekstil endüstrisinde de kullanılmaktadırlar. Bazı piperazin türevleri de yukardaki amaçlar için kullanılmaktadırlar. Piperidin türevleri de bazı ilaçların üretiminde ara ürün olarak kullanılır. Lastik üretiminde de uygulama alanı vardır [2].

Yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı bu araştırma çalışmasının yapılması düşünülmüştür. Bu çalışmanın aynı zamanda organik kimya literatürüne, yeni bileşiklerin kazandırılmasından dolayı katkı yapacağı düşünülmektedir.



BÖLÜM II

TİYOL, AMİNLER VE HALODİENLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

II-1. Alifatik Tiyo, Sülfid, Disülfid ve Polisülfidler

II-2. Alifatik Tiyoller :

Alifatik tiyoller, R-SH, civa bileşiklerine ilgilerinden dolayı *merkaptanlar* olarak bilinirler. Alkollerin tiyo analogları veya hidrojen sülfürün organik türevleri olarakta anılırlar.

IUPAC 'a göre alifatik tiyollerin adlandırılması alkan isminin sonuna “tiyo” eki getirilerek yapılır. Örneğin etantiyo gibi. Şayet daha öncelikli bir süstitüent bulunuyorsa bunun yerine “merkapt” ön eki kullanılır. Merkapt asetik asit gibi [1].

Tiyoller, doğal materyallerde büyük oranda bulunurlar. Düşük molekül ağırlıklı tiyoller peynir, süt, lahana, ve ekmek gibi çeşitli yiyeceklerin aromalarından çürümeleri sırasında sorumludurlar. Düşük molekül ağırlıklı alkan tiyoller, biyolojik materyallerin bozunmaları ile oluşurlar. Tiyoller ham petrolde petrolün orijinine bağlı olarak çeşitli oranlarda bulunurlar,

1834'de W.C.Zeise, baryumhidrojensülfid ve kalsiyumetilsülfat'tan etantiyo hazırlayarak ilk tiyo sentezini başarmıştır.

II-2-a. Fiziksel özellikleri :

Yalnız metan tiyo oda sıcaklığında gazdır, 16 karbon atomluya kadar olan alifatik tiyoller renksiz veya sarı renkli sıvıdırlar. Bunlar çok çirkin kokuları ile tanınmışlardır. S-H bağının bağ enerjisi(339 kJ / mol) O-H bağının bağ enerjisinden (462 kJ / mol) daha düşüktür. Bu yüzden kükürt atomuna hidrojen bağlanması oksijene bağlanmasından daha zayıftır. Alkan tiyollerin fiziksel özellikleri Tablo 1'de özetlenmiştir.

Tablo.1. Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri :

Tiyol	Mol. Ağı. g/mol	Kay. Nok. °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Flash Point °C
CH ₃ -SH	48.11	6.2	0.8665		
CH ₃ CH ₂ -SH	62.13	35.0	0.8391	1.43105	-17
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -SH	76.16	67.8	0.8415	1.43832	-20
(CH ₃) ₃ C-SH	90.19	64.2	0.8002	1.4232	-24
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -SH	90.19	98.4	0.8416	1.4430	12
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -SH	118.24	152.6	0.838	1.4497	20
CH ₃ -(CH ₂) ₇ -SH	146.13	199.1	0.8433	1.4540	68
CH ₃ -(CH ₂) ₁₁ -SH	202.41	142	0.8450	1.4589	

Alifatik tiyoller zayıf asidiktirler. Fakat alkollerden belirleyici özellikte daha fazla asidiktirler, bu da düşük molekül ağırlıklı alkan tiyollerin seyreltilmiş bazda iyi çözünmelerini sağlar. Bununla birlikte çözünürlük artan molekül ağırlığıyla azalır.

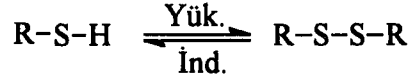


Sonuçtaki tiyolat tuzları, $RSNa^+$, daha az baziktir, fakat eşdeğer alkoksi tuzlarından daha güçlü nükleofiliktir.

II-2-b. Kimyasal Özellikleri:

Tuz Oluşumu: Alifatik tiyoller, bir çok metal katyonları ile tiyolatları oluştururlar. Bu tuzların bir çoğu iyi çözünürler, bundan dolayı oluşumları miktar ve kalite bakımından tiyolleri belirleyebilir. Bir çok civa tiyolatlar, $Hg(SR)_2$, tiyollerin belirlenmesinde erime noktaları nedeniyle kullanılırlar. Gümüş tiyolatlar, tiyollerin kantitatif ve kalitatif tanınmalarında kullanılır.

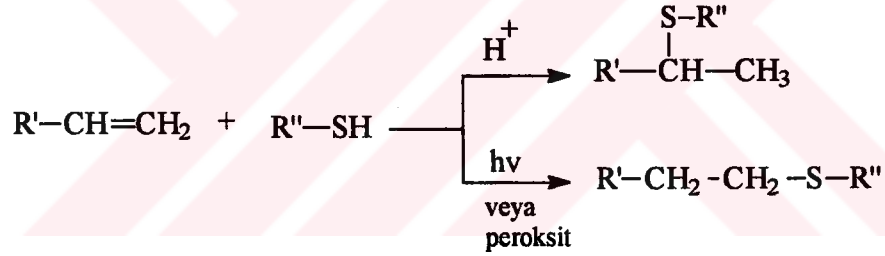
Oksidasyon: Tiyoller, ılımlı oksidasyon vasıtaları ile disüflitlere dönüştürülürler.



Tiyol-disülfid redoks sistemi aynı zamanda biyolojik proseslerde önemli rol oynarlar (glutathione, cysteine-cystine).

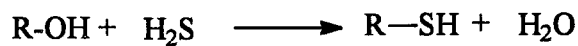
Tiyoller ve disülfidler, güçlü oksidasyon vasıtaları tarafından sülfonik asitlere okside olurlar. Bu oksidasyon vasıtaları nitrik asit, potasyum permanganat, klor gazı v.b. dır.

Katılma Reaksiyonları: Güçlü nükleofil olan alifatik tiyoller doymamış bağlara katılarak tiyoeterleri verirler. İyonik reaksiyon koşulları altında Markovnikov katılma ürünlerini verirler. Radikal oluşturan bileşikler varlığındaki katılmalarda Antimarkov katılma ürünleri oluşur.



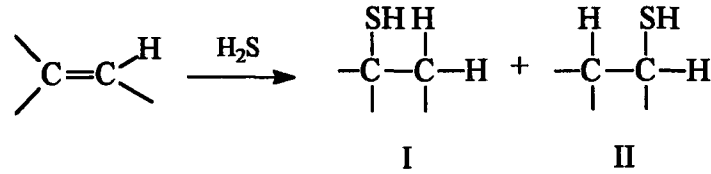
II-2-1. Alifatik Tiyollerin Üretimi:

Alkollerden : Hidrojen sülfürün alkollerle olan reaksiyonu genel olarak düşük molekül ağırlıklı tiyollerin endüstriyel sentezleri için kullanılırlar.

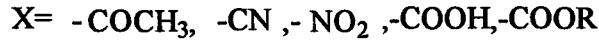
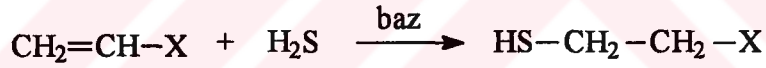


Tiyol oluşumu için kullanılan bileşikler metal oksitler, potasyum ve sodyum tungstenler, heteropoliasit ve bunların tuzlarını içerir. Tersiyer tiyoller, likit fazda sülfonik asit yanında hidrojen sülfürle alkollerin reaksiyona sokulmasıyla elde edilebilir.

Alkenlerden : Alifatik tiyol üretimi için ikinci endüstriyel önemli proses, hidrojen sülfürün alkenlere katılmasıdır. Prensipde bu reaksiyon hem Markovnikov (I) hem de Antimarkovnikov (II) katılma ürünü ile sonuçlanabilir. Fakat bir izomerin veya diğerinin oluşması uygun katalizör kullanılarak sağlanır.



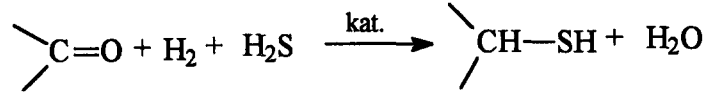
Markovnikov katılma ürünü oksitler, sülfidler, asitler veya elementel kükürt yanında iyonik şartlar altında oluşur. Karbonil, siyano, nitro, karboksil veya ester grubu gibi elektron çekici gruplar, alkenlere hidrojen sülfürün katılmasını kolaylaştırır.



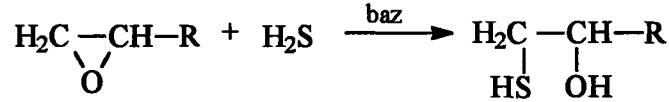
Antimarkovnikov katılma ürününün oluşması, alkene hidrojen sülfürün katılmasıyla sonuçlanır. Endüstride bu reaksiyon genellikle UV ışığı ile başlatılır (253.7 nm.),

Diğer Üretim Metotları: Tiyollerin endüstriyel üretimlerinde diğer metotlar, karbonil grubu bileşiklerinin redüktif tiyolasyonu, hidrojen sülfürlü epoksit halka açılması ve alkil halojenürlerin veya tosilatların nükleofilik süstitüsüyonu gibi metotlardır.

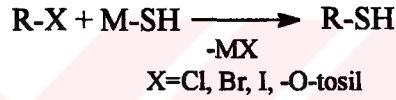
Aldehit ve ketonlar metal sülfidler yanında hidrojen sülfür ve hidrojenle tiyollere indirgenir.



Epoksitlerin hidrojen sülfürle baz-katalizli reaksiyonunda merkaptto alkoller oluşur.



Alkil halojenlerin veya tosilatların metal hidrojen sülfitle olan reaksiyonları genellikle tiyollerin laboratuvar ortamında hazırlanmasında kullanılır,



Alkoller genel çözücülerdir. Sülfid oluşumu; alkil halojenlerin hidrojen sülfür ve NH₃ veya alkil amin karışımı ile engellenir.

II-2-2. Alifatik Tiyollerin Kullanımı :

Birçok alifatik tiyol, ürün koruma vasıtaları (özellikle tiyo fosforik asit esterleri), eczalar ve polisülfidlerin sentezleri için önemli başlangıç maddesidir. Bunlar aynı zamanda lastik ve plastik üretiminde polimerizasyon düzenleyicisi olarak kullanılırlar [1].

Eczacılıkta: Merkaptto amino asit ve türevleri ağrı kesici özellik gösterirler. Diamino ditiyoller şelat yapıcı maddelerdir ve bu yüzden radyoaktif diagnostiklerde kullanılırlar. Merkaptto sübtitüeli propan amidler psikotropik ve ağrı kesici özellik gösterirler. Amino ditiyol tarım alanında düşük toksiteli insektisit olarak kullanılır.

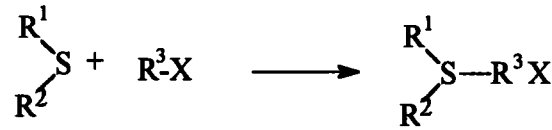
II-3. Alkil Sülfidler, Disülfidler ve Polisülfidler

II-3-1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri :

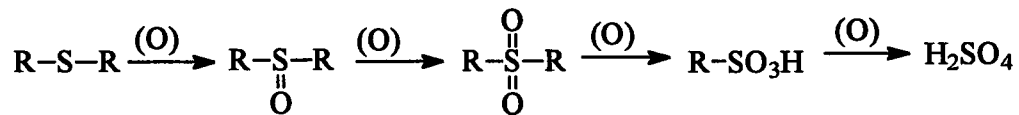
Sülfidler (R^1-S-R^2) eterlerin sülfür analoglarıdır ve bu yüzden hidrojen sülfürün türevleridir. Bunlar önceden tiyoeter veya sülfon olarak bilinirlerdi. Alkil disülfidler ($R^1-S-S-R^2$) ve polisülfidler ($R^1-S_x-R^2$) di ve polisülfonlardan türer. Simetrik sülfonlar aynı R grubu içerir ($R^1=R^2$). Sülfidlerde eterler gibi adlandırılırlar (dietil sülfid, metil fenil sülfid gibi). Di ve poli sülfidler aynı şekilde sülfid veya sülfon türevleri gibi adlandırılırlar (dimetil disülfid, dietil trisülfon v.b.).

Düşük molekül ağırlıklı alkil sülfidler keskin hoş olmayan kokuya sahiptirler. Alifatik sülfidler, disülfidler ve polisülfidler renksizden sarı veya portakal rengine doğru olan sıvılardır. Büyük bir kısmı suda çözünmez, fakat eter, aseton, kloroform ve etanolde çözünürler [1].

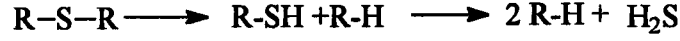
Alkil sülfidler oksijen analogları gibi, çok zayıf bazlardır. Kükürt üzerindeki serbest elektron çiftinin nükleofilik özelliğinden dolayı, bunlar halojen ve ağır metallerin tuzlarıyla kararlı katılma bileşikler oluştururlar. Alifatik sülfidler, alkil halojenür veya dialkil sülfatlarla aynı zamanda trialkil sülfon tuzları oluştururlar.



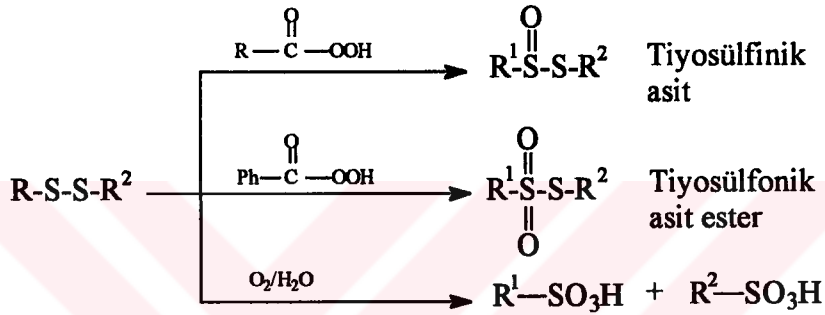
Reaksiyon şartlarına bağlı olarak sülfidler oksidasyonu sülfon veya sülfoksit verir. Sülfonik asit kuvvetli şartlar altında oluşur. Bunlar daha sonra sülfirik aside oksitlenir.



Sülfidler, indirgenme vasıtasına ve substratına bağlı olarak hidrokarbonlara, tiyollere ve hidrojen sülfüre indirgenebilirler.



C-C bağının desülfürasyonu ile eşzamanlı olan sülfid oluşum reaksiyonu organik sentezlerde önemlidir. Değişik koşullarda disülfitlerden tiyosülfonik asit, tiyosülfonik asit esteri veya sülfonik asit gibi bileşikler kazanılır.



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

II-3-2. Alkil Sülfidlerin Üretimi

Simetrik olmayan sülfidler tiyol ve bunların tuzlarından oluşur, fakat bunlar tiyollerin asidik C-H bileşikleriyle olan alkilasyonlarından da elde edilebilirler. Simetrik olmayan sülfidler yerdeğiştirme reaksiyonlarıyla da elde edilebilirler. Fosfotungstenik veya fosfomolibdik asitlerle katalizlenir.



II-3-3. Alkil Disülfidlerin Üretimi:

Dialkil disülfidler sülfidlerin sentezlerinde sık sık yan ürün olarak oluşurlar. Bunun yanı sıra, tiyollerin ılımlı şartlardaki oksidasyonu en önemli sentetik metottur. Tersiyer tiyollerin oksidasyonu için kullanılan katalizör sistemi, alkali metal, alkali hidroksit ve kobalt molibdat içerir.



II-3-4. Alkil Polisülfidlerin Üretimi:

Alkil polisülfidler endüstriyel olarak tiyollerin baz yanında (alkali metal hidroksitler veya tersiyer aminler) kükürt ile reaksiyonlarından elde edilirler.

Dihaloalkanların alkali polisülfidlerle reaksiyonları $-(R-S_x-)_n$ genel formüllü polimerik polisülfitleri verir. Bu polisülfit lastikler (tiyo plastikler) kimyasallara ve ışığa karşı dirençlerinden ve gazlara karşı geçirimsizliklerinden dolayı endüstrideki kullanım alanları geniştir.

II-3-5. Alkil Sülfidlerin, Disülfidlerin ve Polisülfidlerin Kullanımı :

Alifatik sülfidlerin ve disülfidlerin en önemli endüstriyel uygulaması eczacılıkta, ziraatta ve diğer bazı bileşiklerin üretimlerinde ara ürün olarak kullanımlarıdır. Alkil sülfid bileşikleri birçok eczaların ve özellikle insektisitlerin aktif bileşenlerinde bulunurlar.

Organik disülfidlerin çeşitli uygulamaları vardır. L-Sistein ve Lipoik asit karaciğer hastalıklarının tedavisinde kullanılır [1].

II-4. Aromatik Tiyoller, Sülfidler, Disülfidler ve Polisülfidler

II-4-1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikler :

Aromatik tiyoller, Ar-SH, fenollerin kükürt analoglarıdır. IUPAC kurallarına göre, aromatik tiyoller merkaptolar (merkapto anilin gibi), aren tiyoller (2-Naftalen tiyol gibi) olarak adlandırılır.

Aromatik tiyoller, alkan tiyollerden asidite, tuz oluşumu, koku ve çözünürlük yönünden az bir fark gösterirler. Birçok tiyo fenol buhar içinde uçucudur.

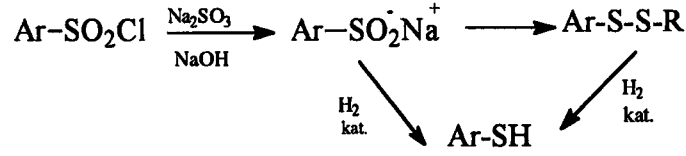
Alifatik tiyollerden farklı olarak, arentiyoller doğal materyallerde çok sınırlı olarak oluşur. Bunun nedeni aromatik tiyollerin daha kolay oksitlenerek disülfidlere dönüşmeleridir. Aren tiyollerin kuvvetli nükleofilliği sübstitüsyon ve adisyon reaksiyonlarını oldukça kolaylaştırır [1].

II-4-2. Aromatik Tiyollerin Üretimi

II-4-2-a. İndirgenme ile:

Uygun aromatik sistemlerin sülfoklorlanması ile elde edilen sülfonil klorürlerin indirgenmesi, aren tiyollerin üretilmesi için en önemli metottur. Çok çeşitli indirgenme vasıtaları kullanılabilir. Endüstride seyreltik asit içinde kalay veya çinko kullanılması hala önemlidir.

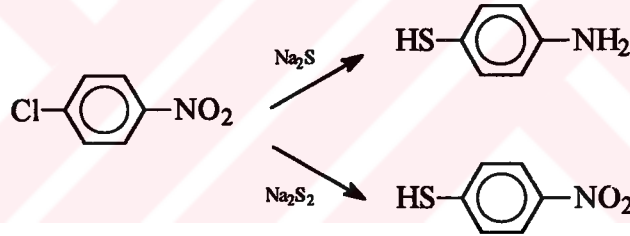
Diğer bir genel olarak kullanılan indirgen, su veya glacial asetik asit çözeltisi içindeki hidrojen iyodür yanındaki kırmızı fosfordur. Tiyofenolun hazırlanmasında sülfonül klorürün iki basamaklı indirgenmesi hala uygulanır. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak, sodyum aren sülfanatlar veya disülfidler, sülfid indirgenmesi ile başlangıçta oluşurlar ve bunlar sonuçta metalsülfidler varlığında basınçlı hidrejenasyonla tiyofenollere çevrilirler.



Aromatik tiyollerin oksidasyona karşı eğilimleri sık sık asıl ürünlerin disülfidler olması anlamına gelir.

II-4-2-b Tiyalasyon ile

Aromatik gruba bağlı halojen ve tiyol grubu arasındaki nükleofilik değişim, sadece nitro veya sülfonil grubu gibi kuvvetli elektron çekici süstitüentler yanında ılımlı şartlarda gerçekleşir. Sodyumhidrojen sülfür veya sodyum disülfid, tiyalasyon vasıtası olarak kullanılır. Klornitrobenzenler, reaksiyon koşullarına bağlı olarak ya nitro grubunun indirgenmesiyle eşzamanlı veya onu koruyarak uygun tiyofenollere dönüşürler.



Haloaromatik bileşiklerin tiyalasyonu endüstride arentiyollerin hazırlanmasında kullanılır. Pentaklor tiyofenol, heksaklorbenzenin metanol içinde kükürt ve sodyum sülfid ile reaksiyonundan veya sodyum hidrojen sülfürden elde edilir. Merkaptoanilinler, halonitrobenzenlerin nitro gruplarının eş zamanlı olarak indirgenmesiyle oluşurlar. Aromatikditiyoller polihalojenli aromatiklerin demir yanında hidrojen sülfür ve kükürt ile reaksiyonundan saf ve yüksek verimle elde edilebilirler. Alkoksi tiyofenollerin üretimi için uygun maddelerden biri disülfürklorürdür. Bu tiyalasyon için çeşitli metal tuzları katalizör olarak kullanılır.

II-4-3 Aromatik Tiyollerin Kullanımı

Arentiyollerin en önemli endüstriyel uygulamaları, eczacılıkta, boya üretiminde ara ürün olarak, pigment olarak ve elektronik endüstrisinde kimyasal olarak kullanılmalarıdır. Tiyofenoller lastik endüstrisinde polimerizasyon düzenleyicisi, plastik yapıcı ve stabilizör olarak kullanılır. Aromatik ditiyoller ve merkaptolanilinler plastik endüstrisinde monomer ve modifiyer olarak kullanılır. Politiyoller, plastiklerde optik materyel olarak ve yüksek teorik enerji yoğunluklu düşük ağırlıklı reversible elektrotların üretiminde kullanılabilirler.

II-4-4. Aril Sülfidler, Disülfidler ve Polisülfidler Üretimi

Simetrik arilsülfidler, hidrojen sülfürün arilasyonu veya bunların tuzlarının alkil halojenürlerle reaksiyonlarından elde edilebilirler. Benzer olarak asimetrik veya karışık (alifatik-aromatik) sülfidler, tiyol ve tiyolatların alkil veya aril halojenürlerle reaksiyonlarından elde edilirler. Tiyollerin doymamış bağlara katılması ve sülfonil klorürlerin arenler veya fenollerle reaksiyonları gene asimetrik sülfidler verir. Sülfidler disülfidler fenol veya aromatik aminlerle bölünmesiyle elde edilirler.

II-4-5. Aril Sülfidler, Disülfidler ve Polisülfidler Kullanımı

Arilsülfidler biyolojik aktif maddelerin ve boyaların üretiminde ara ürün olarak ve plastik endüstrisinde monomer olarak kullanılır.

Birçok arilsülfid fungusit, herbisit, nemotosit, mitisit ve gemotosit olarak kullanılırlar. Ariltiyo eterler, plak metaryellerinde renk banyo maddesi olarak fotokopi ve matbaada fotosensitif element olarak kullanılır. Monomerik arilsülfidler şeffaflık veya yüksek refraktif indeks gibi ilginç optik özellikli maddelere polimerleşebilirler. Plastik endüstrisinde ariltiyo bileşikler antioksidant veya ısı ve ışık stabilizatörü olarak kullanılırlar. Diğer arilsülfidler yağlama ajanı, katkı maddesi, saç boyası ve ftalasyon vasıtası olarak fonksiyon gösterirler. Aromatik sülfidler eczacılık sektöründe bağışıklık

sistemi hastalıklarının, cilt hastalıklarının, astım ve kas rahatsızlıklarının tedavisinde kullanılır.

Aromatik disülfidler, polikarbonat bileşikleri için stabilizör olarak, doğal gaz ve ham petrol için taşıma sistemlerinde korozyon önleyici, yağlama vasıtaları için antioksidant maddesidir.

II-5. Heterosiklik Tiyo, Sülfid ve Disülfidler

Heterosiklik tiyo ve bunların türevleri doğada yaygın olarak bulunurlar. 2-Metil-3-furan tiyo ve bunun disülfidi ile S-Metil türevleri pişmiş etin aroma bileşenleri olarak tanınmışlardır. 2-Metil-3-furan tiyo, kavrulmuş kahve ve konserve ton balığının aromasında kendini gösterir. S-süstitüe furanlar, tiyofenler, tiyazoller ve 3-Tiyazolin maya ekstresinin kokusunda bulunurlar. Heterosiklik sülfidler E.Coli bakterisinde oluşur.

II-5-1. Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

Heterosiklik tiyoller, zayıf karakteristik kokulu renksiz veya açık sarı renkli bileşiklerdir. N içeren heterosiklik tiyollerde tiyo ve tiyon formları arasında tautomerik denge vardır.

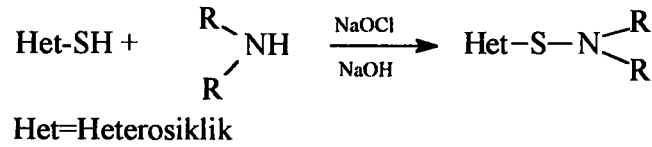


Spektroskopik çalışmalar bu dengenin tiyon formu yönüne olduğunu gösterir. Heterosiklik tiyollerin reaksiyonları tiyo veya tiyon formunun oluşmasıyla sonuçlanabilir.

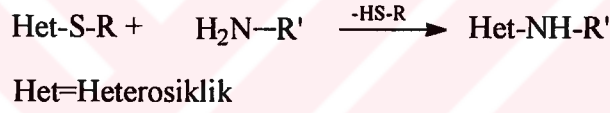
Heterosiklik tiyollerin ılımlı oksidasyonlarından disülfidler oluşur. Potasyum permanganat veya potasyum peroksit gibi daha kuvvetli oksidasyon vasıtaları heterosiklik tiyollerini sülfonik aside dönüştürür.

Heterosiklik tiyollerin desülfürizasyon metotlarının daha yaygın olanı reduktif yaklaşımdır. Raney nikel veya sodyum borhidrür bu seçim için genellikle kullanılan reaktiflerdir.

Heterosiklik tiyollerin aşırı amin yanında hipokloritli oksidasyonları uygun sülfenamid ve disülfidin oluşmasıyla sonuçlanır.



Heterosiklik tiyol ve disülfidler süstitüsyon ile kolaylıkla amino veya hidrazo türevlerine dönüşürler.



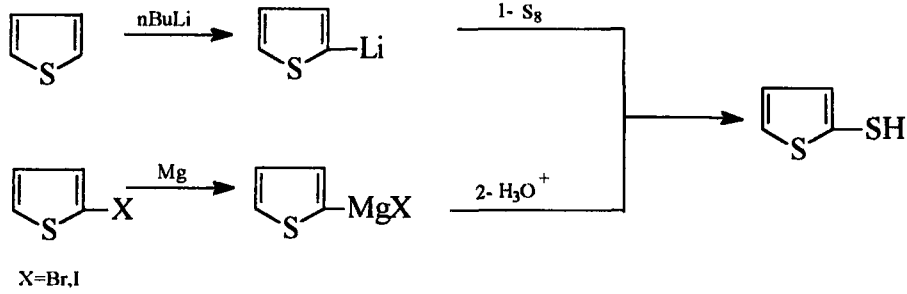
II-5-2. Üretim

Heterosiklik tiyollerin hazırlanması için birçok metot vardır. Tiyol fonksiyonu, var olan heterosiklik sisteme süstitüsyonla sokulabilir veya hetero halka, kükürt içeren bileşiklerin siklizasyonu ile kendi kendine oluşabilir [1].

II-5-2-a. Süstitüsyon ile

Heterosiklik bileşikler, aktifleştirilmiş benzen türevlerine benzer olarak süstitüsyon koşulları altında tiyolleri verirler. Sık uygulanan bir metot halosüstitüe heterosiklik bileşiklerinin tiyalasyonudur. Sodyum veya potasyum hidrojen sülfür ve tiyo üre bu durum için özellikle uygundur. Diğer olasılıklar elementel kükürt, tiyosülfat, alkalitiosiyonat ve tiyo karboksilik asit türevlerini içerir.

Heteroaromatik organo magnezyum veya organolityum bileşikleri kükürtle reaksiyona girerek tiyolatları verirler. Bunlar hidrolizle ilgili tiyolu verirler. Bu metotla merkapto tiyofenler %70 verimle hazırlanabilir.

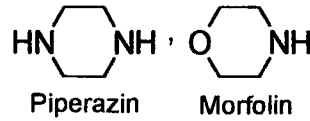


Arilaminler gibi, heteroaromatik aminler de diazonyum tuzları yolu ile ilgili tiyole dönüşebilir. Oksijen süstituent taşıyan heterosikliklerde tiyollere dönüştürülebilirler. Uygun reaktifler, özellikle fosforpentasülfür, hidrojen sülfür ve Lawesson reaktifidir.

Heteroaromatik tiyollerin hazırlanmasında kullanılan diğer bir reaksiyon, sülfonik asidin iyot ve trifenil fosfinle indirgenmesidir,

II-6. Siklik Aminler Hakkında Genel Bilgi

II-6-1. Piperazin, Morfolin :



Genel olarak kullanılan en önemli siklik aminler morfolin ve piperazindir. Morfolin sekonder amin, piperazin sekonder diamindir. Morfolin bir çok kimyasal uygulaması olan çok yönlü bir kimyasaldır. Piperazin ve çeşitli tuzları, bağırsak kurtlarının tedavisinde geniş ölçüde kullanılırlar [2].

II-6-1-a. Fiziksel Özellikleri :**Morfolin'in Fiziksel Özellikleri :**

Molekül ağırlığı	87.12
Donma noktası, °C	4.9
Kaynama noktası, °C	128.9
Alevlenme noktası, °C	35
Yoğunluk, g/cm ³ , 20°C	0.994
Kırılma indisi, n _D ²⁰	1.4545
Yüzey gerilimi, mN/m, 20°C	37.5
Vizkozitesi, mPa.s, 20°C	2.23
İletkenlik, S/cm x 10 ¹⁰	6.0
pKa	9.61
Dielektrik sabiti	7.18
Dipol moment, Cm x 10 ⁻³⁰	5.27
Molar polarizasyon, P _α (benzende)	75.3
Isı kapasitesi, J/g	
25°C	504.6
128.29°C	425.1
Buhar basıncı, kPa, 20°C	0.93

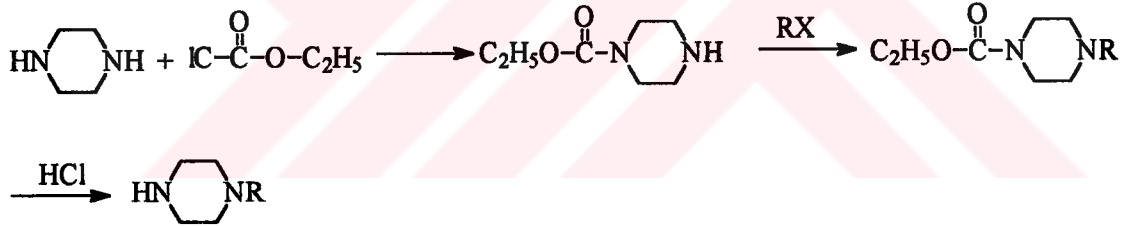
Piperazin'in Fiziksel Özellikleri :

Kaynama noktası, °C	148.5
Donma noktası, °C	109.6
Çözünme ısısı (su, 25°C) J/mol	6987
Molekül ağırlığı	86.4
Spesifik ısı (141°C)	0.604
Buhar basıncı, 20°C, Pa (mmHg)	23.2 (0.16)
Vizkozite, cm ² /s, 138°C	0.00666
Alevlenme noktası, °C	107

II-6-1-b. Morfolin ve Piperazin'in Kimyasal Özellikleri :

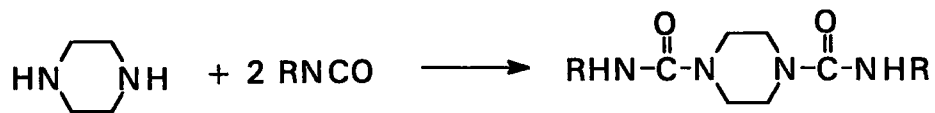
Morfolin ve piperazinin reaksiyonları tipik olarak sekonder amin gibidir. İnorganik asitlerle tuz, organik asitlerle tuz veya amid oluştururlar.

İki amin de azot atomu üzerinden genel metotla alkilenebilirler. Alkilemede, alkil halojenürler, dialkil sülfatlar, aldehit ve formik asit kombinasyonları (Leuckart-Wallach reaksiyonu) kullanılmıştır. Alkilasyon metotlarından en kullanışlı olanlardan birisi, hidrojen ve nikel, bakır ve krom oksit içeren katalizörler yanında primer ve sekonder alkoller ile olanıdır. Piperazin; N,N'-disüstitüe bileşik vermek üzere alkilenir. Monoalkil piperazin hazırlanması mümkündür. Etil kloroformat ile bir azot atomu bloke edilir, diğer azot atomu alkil halojenür ile reaksiyona girer ve mono alkil bileşiği vermek üzere hidroliz edilir. Benzil klorür de bloke vasıtası olarak kullanılır, daha sonra uzaklaştırılır [2].

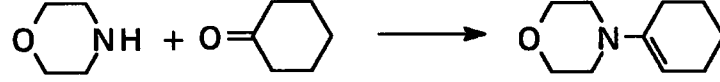


Etilen oksit ve propilen oksit morfolin ve piperazin ile aminalkoller vermek üzere reaksiyona girer. Bu alkoller azot atomu üzerinden daha uzun polialkoksi zincirleri oluşturmak üzere alkoksillenebilir.

Süstitüe üreler, piperazinin isosiyanat veya isotiyosiyanatlarla reaksiyonlarından hazırlanabilir.



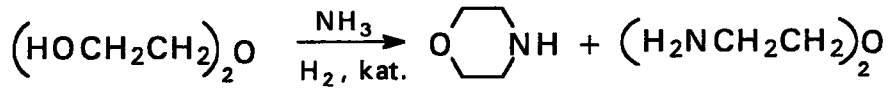
Morfolin, ketonlardan enamın eldesinde tercih edilen üç aminden biridir.



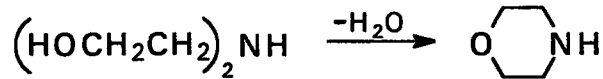
Enamin (α , β - doymamış amin), çifte bağ üzerinden alkilenebilir veya açılabilir. Daha sonra hidroliz edilerek morfolin ve süstitüe keton geri kazanılır.

II-6-1-c. Morfolin ve Piperazin'in Üretimi :

Morfolin, dietilen glikol ve amonyakın reaksiyonu ile hazırlanır. Hidrojen ve hidrojenasyon katalizörü yanında, 150-400°C ve 300-400 Atm. basınçta gerçekleşir. Bu proste bir çok hidrojenasyon katalizörü kullanılır. Mümkün olan katalizörler aşağıdaki metallerden bir veya daha fazlasını içerirler. Bu metaller: Bakır, nikel, kobalt, krom, molibden, mangan, platin, palladyum, radyum ve rubidyumdur. Ham reaksiyon karışımından amonyak fazlasının uzaklaştırılması için diğer bir işlem gerekir. Morfolin, fraksiyonlu destilasyon ile geri kazanılır. 2-(2-Aminoetoksi)etanol bu prosesin yan ürünüdür [2].



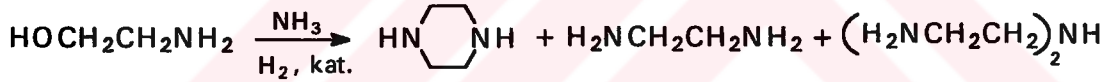
Morfolin üretimindeki ikinci metot, dietanol aminin kuvvetli asitlerle dehidrojenasyonudur. Bu proste kullanılan asitler; derişik sülfürik asit, hidroklorik asit içerir. Asidin fazlası kullanılır ve genellikle sıcaklık 150°C'tın üzerindedir.



Asidik reaksiyon karışımı alkali ilavesiyle nötralleştirilir ve morfolinin sulu çözeltisi ele geçer. Safılaştırılmış morfolin, ekstraksiyon ile çözeltiden geri kazanılır. Morfolinin bu metotla üretimi tercih edilmez. Çünkü büyük miktarda anorganik atık bırakır.

Morfolin, bis(2-Kloretil)eter ve sulu amonyak karışımının ısıtılmasıyla da elde edilir. Sentez maddeleri uygun bir çözücü içinde kapalı tanklarda 24 saat 50°C'ta ısıtılır, amonyak aşırısı dışarı çıkar. Ham ürün, amonyumklorürden ayrılır ve reaksiyona girmeden ortamda kalan kloroeter ve çözücüden morfolini ayırmak için destilasyon yapılır.

Piperazin; etilen diamin, amino etil etanol amin, dietilen triamin, monoetanol amin, dietanol amin veya trietanol aminden hazırlanabilir. Piperazin, Raney-nikel katalizörlüğünde, ortalama 195°C sıcaklıkta ve 13.5 µPa basınçta, amonyak ve monoetanol aminden elde edilebilir. Reaksiyona giren maddelerin mol oranı 3.5 :1 dir.



Piperazin, aşırı miktarda amonyak (3-15 mol) ve dietanol aminin Raney-nikel katalizörü yanında reaksiyona girmesiyle yüksek verimle ele geçer. Etilen diklorür, amonyak ile tepkimeye girerse piperazin, etilen diamin ve yüksek poliaminler ele geçer.

Piperazin, alkilen diaminin bir alkonol aminle reaksiyonundan da elde edilebilir. Reaksiyon, hidrojen ve bir hidrogenasyon katalizörü yanında, süper atmosfer basıncı altında ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşir.

II-6-1-d. Morfolin ve Piperazin'in Kullanımı :

Morfolinin bir çok endüstriyel uygulamaları vardır. Çok sayıdaki kimyasal bileşiğin üretiminde ara üründür. Morfolin, geniş çapta lastik hammaddelerinin üretiminde ara ürün olarak kullanılır. Vulkanizasyon prosesi sırasında, vulkanizasyon öncesi karışık kademe olma olasılığını düşürmek için bu tip maddeler ilave edilir.

Morfolin türevli ara ürünler genellikle oksidasyon ajanı yanında morfolinin, 2-Merkapto benzo tiyazol ile reaksiyona girmesi ile elde edilirler. Morfolin türevleri, ısı etkilerine karşı stabilize halojenli butil kauçuklarında kullanılırlar. N, N'-Ditiyo morfolin ve N, N'-Tetratiyo dimorfolin halojenasyon basamağının arkasından vulkanize olmamış polimer çamuruna aniden ilave edildiklerinde en iyi perfonmansı gösterirler.

Morfolin, su ile buhar basınçlarının benzerliğinden ve karbonik asidi nötralize etme etkisinden dolayı buhar sistemlerinde korozyon önleyici olarak geniş çapta kullanılır. Özel korozyon problemleri için morfolinin farklı uçuculuktaki diğer aminlerle olan karışımı kullanılır.

Bir çok tip makine yağı su ile karışabilir. Bu yüzden bazı korozyon önleyiciler gerektirir. Dimorfolin polisülfid, N,N'-Alkaliden dimorfolin ve poli(N-Morfolinometil) fenol gibi morfolin türevleri bu amaç için kullanılırlar. Saklama tankları, boruları ve petrol destilatlarını saklamada kullanılan diğer araçlar korozyona karşı korunmalıdır. Bu amaç için çeşitli morfolin bileşikleri kullanılmaktadır.

Nem ve korozyonu geçirmeyen paketlenme kağıtları, kağıdın morfolin bileşikleri ve parafin yağı ile kaplanmasıyla üretilirler. Morfolin buharları, hidrojen sülfür ve sülfür dioksit dumanlarından oluşan lekelerle karşı oldukça etkilidir. N,N'-Tiyodimorfolin ve N-tert-Butilmerkaptomorfolin gibi morfolin türevleri makina yağları için antioksidant olarak kullanılırlar.

Küçük miktarları morfolin ve L-Askorbik asit, yağlı ürünlerde sinerjistik antioksidant özellik gösterirler. Gallik asidin morfolin tuzu; gliserik asitler için yağda çözünür antioksidant ve A vitamini ve karoten için stabilizördür. N-Alkil morfolinler; 2-Klorotiyofen için stabilizördür.

Morfolin; yağ asitleriyle reaksiyona girerek otomobil vaksları, cila ve ev için kullanılan mükemmel özelliklere sahip sabunları oluştururlar. Morfolin bazlı emülsifierlerin önemli avantajlarından biri morfolin ve suyun buhar basınçlarındaki benzerliktir. Morfolin aşağı yukarı suyla aynı oranda buharlaşarak hızlı kurumayı sağlar. Alkanol aminler gibi bir çok aminlerde emülsifierdir. Fakat morfolin kadar hızlı buharlaşamazlar. Bu yüzden sonuçtaki film su kabarcıklarına karşı daha az dirençlidir. Morfolin tek basamakta formüllendirildiği zaman özellikle otomobiller için cilalama temizleme bileşiği olarak kullanılır. Genellikle formulasyonlar, eski okside vaks filminin tekrar emülsifiye edilip uzaklaştırılmasından elde edilen morfolinin aşırısıyla emülsiye edilirler. Sıvı sert-yüzey temizleyicileri kirlerin içinde bulunan organik asit ve yağları emülsiye etmeye yardım etmesi için morfolin içerirler.

Birçok eczacılık uygulamalarında morfolinin fizyolojik aktivitelerinden yararlanılır. Deri hastalıklarında morfolin hidroperiyoditten faydalanılır. Çok sayıdaki morfolin türevleri ağrı kesici, lokal uyuşturucu, solunum uyarıcısı v.b. birçok tıbbi alanda kullanılırlar.

Bazı morfolin türevlerinin bakterisidal aktivite gösterdiği bilinmektedir. Örneğin, açillenmiş sülfonamidlerin morfolin tuzları kuvvetli bakteristatik veya bakterisidal özelliğe sahiptir ve morfolin hidroperiyodid su dezenfektanı olarak kullanılır.

Morfolin türevleri tekstil endüstrisinde de uygulama alanı bulur. N, N'-Etilendi aminden türetilmiş bikuaterner bir bileşik doğal veya yapay kauçuk için yumuşatıcı olarak kullanılır.

2-(N-Morfolino)akrilik asidin esterleri, formülünde morfolin içeren tekstiller için tekstil yardımcı maddesi ve beyazlatma ajanı olarak kullanılırlar. Morfolin ve

sülfürdioksitten hazırlanan bir bileşik fotografik amaçlı banyo maddesi olarak kullanılır. Sülfolanmış azo boyalarının morfolin tuzları, elektrolitik kayıt metoduyla üretilen boyaların üretiminde kullanılırlar.

Kuvvetli bazik iyon değiştirici reçineler, polimerize edilmiş N,N'-Diallilmorfolin bromür'ün alkali ile reaksiyonundan hazırlanabilir ve kuaterner morfolin etil sülfat saç yumuşatıcılarında ve deodorantlarda kullanılır.

Çabuk kuruyan baskı mürekkepleri ve cilalar morfolin içeren suda çözünmeyen reçinelerin nötralize edilmesiyle hazırlanırlar. Motorlu taşıtlardaki karbüratörlerde yakıtın donmasıyla oluşan duraksamalar morfolin oleatın ilavesiyle azaltılabilir. Tahılda bulunan geniş yapraklı ve çimensi zararlı otlar, küçük bir miktar N-(Morfolinokarbonil)-3,4-dikloranilin içeren kimyasal bileşiklerle kontrol edilir.

N-Metil morfolin ve N-Etil morfolin esnek ve yarı esnek poliüretan köpük üretiminde amin katalizörü olarak kullanılır. Bu katalizörler; genellikle köpük sisteminin ayarlanması için diğer katalizörlerle beraber kullanılır ve diğer üretan sahalarında potansiyel kullanıma sahiptir [2].

Morfolin aromatikler için yüksek çözünürlüğe ve seçiciliğe sahiptir. Ekonomik olarak azot dereceli benzen, toluen ve ksilen ile ekstrakte olur. Son zamanlarda morfolinin ekonomik değeri diğer ekstraksiyon vasıtaları ile karşılaştırılmaktadır. Morfolin her basınç ve sıcaklıkta ekstraksiyon yapılabildiği için avantajlıdır.

Domuzda, kümes hayvanlarında ve diğer evcil hayvanlardaki bağırsak kurtlarının kökünü kurutmada piperazin geniş olarak kullanılır. Piperazin ilk kez 1952 yılında hayvan anhelmintiği olarak kullanılmaya başlanmış ve hızla kabul görmektedir.

Piperazinin birçok tuzu bulunmaktadır. Bu tuzların en sık kullanılanları piperazin fosfat, piperazin sitrat, piperazin monohidroklorür, piperazin dihidroklorür ve piperazin sülfattır. Piperazin monohidroklorür ve piperazin sülfat sıvıdır diğerleri katıdır. Piperazin fosfat haricindeki diğer katılar suda çözünürler.

Piperazinin genel kullanım alanı bağırsaklardaki kurt düşürme ilacı olmakla beraber, diğer alanlarda da geniş olarak uygulamaları vardır. Birçok N-süstitüe piperazinler, N,N'-sym-disüstitüe piperazinler allerji önleyici madde olarak kullanılırlar.

Tipolin piperazin asetat bileşiği yanık ve hipertansiyon tedavisinde kullanılır. Bu bileşik solunum hacmini daha arttırarak tipolinden daha az rahatsız olmayı sağlar. Testler, piperazinin hayvanlardaki yanıkları tedavi ettiğini ve %100'e yakın oranda iyileşme sağladığını göstermiştir.

(Piperazinilalkil)amin grubu taşıyan kinolin ve akridinler kuvvetli antimalaryal aktiviteye sahiptir. Çeşitli piperazin amino alkoller ve bunların türevleri ağrı giderici özellik gösterir. N,N'-Di-2-pirazinilpiperazin ve N-(2-Piridinil)piperazin de ağrı giderici özellik gösterir. Asitklorür ve 4-Alkil-1-hidroksialkil piperazinden hazırlanan esterleri içeren bu bileşikler sakinleştirici özelliklere sahiptir. Piperazinin brom-hidrat tuzları alkali bromürlerden daha çok arzu edilirler. Piperazin estrone sülfat epilepsi tedavisinde kullanılır. Piperazin türevleri pıhtılaşmayı önleyen ve spazm çözücü özellikleri için test edilmişlerdir.

Piperazin ve bunun formaldehit ve karbondisülfid türevleri, lastik vulkanizasyonunda hızlandırıcı olarak kullanılmıştır. Bitkisel yağların korunmasında, piperazinin antioksidant olarak kullanılması patenttir. Patentlenen korozyon önleyiciler, piperazin veya alkil süstitüe piperazin içeren alkol veya su çözeltileri içindir. Bu piperazin bileşikleri için akışkan-basınç transmisyonu ve motor-soğutucu sıvı konularında katkı maddesi olarak kullanımları önerilmiştir. Piperazin ve stearik asit veya palmitik asitten türetilmiş kahverengi vakslar, doğal vakslar için süstitüe edilebilir veya kaplama maddesi, korozyon önleyici veya köpük giderici olarak kullanılabilir.

Piperazinin amino hidrojenlerinin uzun zincirli alkil veya alkil alkoksi gruplarıyla yer değiştirmesi sonucu elde edilen türevleriyle nem yapıcı, dispers edici madde ve temizleme vasıtası olarak çalışılmıştır Yağ asidi sabunlarının sert su performansını düzeltmek için N,N'-Dialkanol piperazinlerin monoesterleri kullanılmıştır. Aynı türevlerin monoester ve eterleri, anyonik yüzey aktif ajanlarının etkisini geliştirir. N,N'-

dietanol piperazinin monoester ve eterleri, kozmatikler için emülgatördür. Diğer N,N'-süstitüe piperazinlerin, yüzey aktif madde olarak kullanımları patenttir.

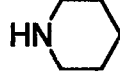
Lastik-kauçuk tipi reçineler piperazinden hazırlanırlar. Trietilenmelamin piperazinle su geçirmeyen tekstiller için kullanılan bir reçine vermek üzere reaksiyona girer. Piperazinin bir poliamidi ve sebakik asit reaksiyona girerek, elektrik iletkenlerinin kaplamasında kullanılan sert, su geçirmeyen bir reçine oluşturlar. Fosforik asit ve dikarboksilik anhidritlerin esterlerinden hazırlanan piperazinin poliamidleri patenttir. Piperazin, halojen zincirli alkaril bileşiklerini karışımlarından ayırmada kullanılabilir. Bu kullanıma stirenden kloretilbenzenin uzaklaştırılması da örnek verilebilir. Poli(vinilasetal)reçineleri, yüksek sıcaklıktaki bozunmalara karşı küçük miktarlarda N,N'-di-o-tolil, N,N'-Difenil ve N,N'-Disikloheksil piperazin ilavesiyle stabilize edilir. Boya endüstrisinde, piperazin ve 1,4-Diaril piperazinler, boyaların hazırlanmasında kullanılır. Ayrıca piperazin halkası çok sayıdaki ilacın yapı taşıdır [2].

Piperazinden ve alifatik dikarboksilli asitlerden poliamid üretimi uzun zamandan beri bilinmektedir. Fakat önemsizdir. 1,4-Bis(1-aziridinilkarbonil)-piperazin veya 1,4-Bis(kloroasetil)piperazin'in fotografik amaçlar için kullanılması önerilmiştir. 1-Aminoetil piperazin epoksi reçineleri için güçlendirici olarak kullanılır. Kumaşlardaki solmayı önlemek için kullanılır. Pirazin, piperazinin katalitik dehidrojenasyonu ile hazırlanır. Piperazin bazik kataliz gerektiren reaksiyonlarda kullanılabilir. Piperazin, metallerin tayininde ve asitlerin karakterizasyonu için analitik kimyada kullanılır.

Daha iyi su absorpsiyonuna ve boya afinitesine sahip kopoliamidler; kaprolaktam, dibazik asit ve piperazinden hazırlanmışlardır. Piperazinin, diamin veya, bir veya daha fazla karboksilik dikarboksilik asitli, veya süstitüe piperazinli kombinasyonlarının kondenzasyonu; en az 275°C erime noktasına sahip lineer çözünür poliamidleri verir. Yüksek erime noktalı lineer polimerler; piperazinin, düşük alkil süstitüe piperazinin veya %50'den daha fazla ftaloil halojenür içeren organik dikarboksilik asitlerin halejenürlü karışımlarının polimerizasyonları ile elde edilirler. Yüksek erime noktalı poliamidler; karboksilik dibazik asitli veya hidrokarbon süstitüentli piperazinin kondenzasyonu ile hazırlanırlar.

karboksilik dibazik asitli veya hidrokarbon sübstitüentli piperazinin kondenzasyonu ile hazırlanırlar.

II-7. Piperidin:



$C_5H_{11}N$, molekül ağırlığı 85.15, adını alkaloid piperinden alır. Piperidin renksiz sıvıdır. Erime noktası $-10.5^{\circ}C$, kaynama noktası $106.4^{\circ}C$, keskin amonyak kokulu, hidroskopik ve dumanlıdır. d^{20}_4 0.8613, n^{20}_d 1.4532.

Piperidin; su, düşük ağırlıklı alkol ve ketonlar, eter, alifatik ve aromatik hidrokarbonlar etilasetat ve dimetilformamidde belirlenebilecek kadar çözünür [3].

Piperidinden enaminlerin hazırlanması ılımlı şartlarda vuku bulur. Farklı açık zincirli ve siklik aminler aldehitlerle reaksiyona girerek ara ürün olarak kullanılan aminalleri verirler.

Üretimi: Piridin katran destilasyonundan sülfürlü bileşiklere bulaşmış olarak ele geçer ve sadece iki basamakta ekonomik olarak hidrojenlenebilir. Ham piridin ilk olarak $280-310^{\circ}C$ 'ta sülfürlü metal katalizörler üzerinden hidrojenlenir ve daha sonra kantitatif olarak piperidin'e hidrojenlenmesi $120-160^{\circ}C$ 'ta $Ni-Al_2O_3$ katalizörlüğünde olur. Sülfürsüz piridin rutenyum veya kobalt katalizörlüğünde hidrojenlenebilir.

Piperidinin, 1,5-pentandiol'un hidrejenasyon koşulları altında $225-260^{\circ}C$ ve 200 bar'da kobalt katalizörlüğünde aminolizle hazırlanması tarif edilmiştir. Piperidin glutaratlar, glutarik asit veya glutaraldehit'in aşırı miktarda amonyanın varlığında hidrojenlenmesi ile hazırlanır.

Kullanımı: Sekonder bir amin olan piperidin yüksek reaktivite gösterir ve sık sık ilaçlar için ara ürün olarak kullanılır. Aynı zamanda lastik üretiminde hızlandırıcı ve yağ ve yakıt katkısı olarakta kullanılır.

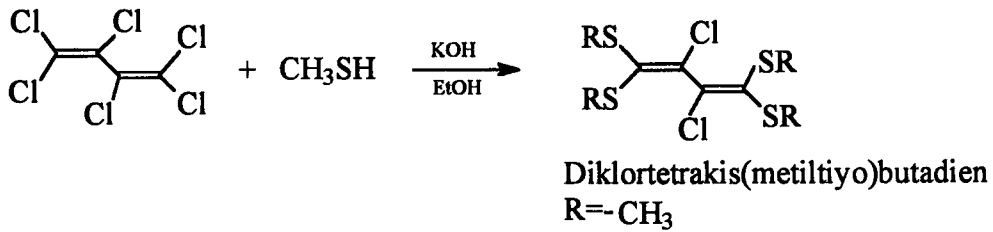
Piperidin ve piperidin asetat, Knoevenagel reaksiyonu, aldol kondenzasyonu veya nitroparafin'in aldehitlerle kondenzasyonu gibi reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır. Son reaksiyon için dietilaminde katalizör olarak önerilmiştir. Kuvvetli bazlar yanında reaksiyona giren maddelerin veya ürünlerin değişken olduğu durumlarda piperidin kullanımı tavsiye edilir.

II-8. Kullanılan Dienlerin Genel Kimyasal Özellikleri

II-8-1. Heksaklorbutadien :

Heksaklorbutadien ve bu maddeden çıkılarak hazırlanan 2-H ve 1-H penta klorbutadien, 2-Nitropentaklorbutadien, 1,1-Dibromo-2-nitro-3,4,4-triklorobutadien ve heksaklorbuten gibi poliklorbutadien yapısındaki bileşikler oldukça reaktiftir. Bu sebeple -O, -S, -N, -O,S, -N,S gibi nükleofilik grup taşıyan amin, alkol ve tiyoalkol gibi bileşiklerle kolaylıkla reaksiyona girebilirler. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak monoen, dien, trien yapıda doymamış butadien bileşikleri oluşur.

Heksaklorbutadien'in KOH ve etanollu ortamda metil tiyol ile verdiği reaksiyon sonucunda oluşan Diklortetrakis(metil tiyo)butadien bir US patentidir. Bu bileşik fungusit, insektisit, herbisit, nematosit gibi biyolojik aktivite göstermektedir [4].

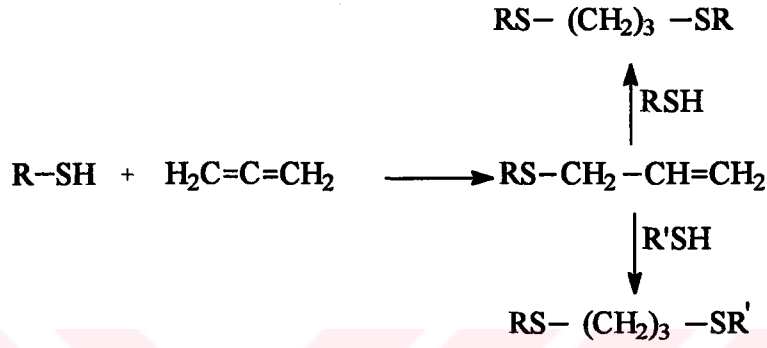


Heksaklorbutadien'in etanoltiyol (HS-CH₂-CH₂-OH) ve Na yanında benzen içersinde ısıtılmasından elde edilen 2-(Pentaklorbutadieniltiyo)etanol'de biyolojik aktivite göstermektedir.

II-8-1-a. Allen'e ve Heksaklorbutadien'e R-SH Katılması

Allen'e katılması:

Allen'e tiyol bileşiklerinin katılması serbest-radikal mekanizma üzerinden ilerler. 30°C'in üzerinde, H₂S katılması dışında, bu reaksiyon terminal atak için yüksek seçicilik gösterir (en az %80) monosüstitüe veya disüstitüe katılma olabilir [5].

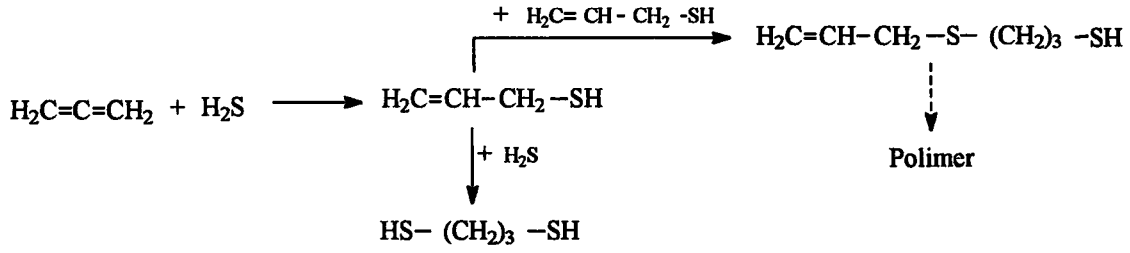


Disüstitüe ürün oluşmasında Propan-1,3-ditiyol türevlerinin birçok simetrik veya asimetrik sentezleri kullanılmıştır.

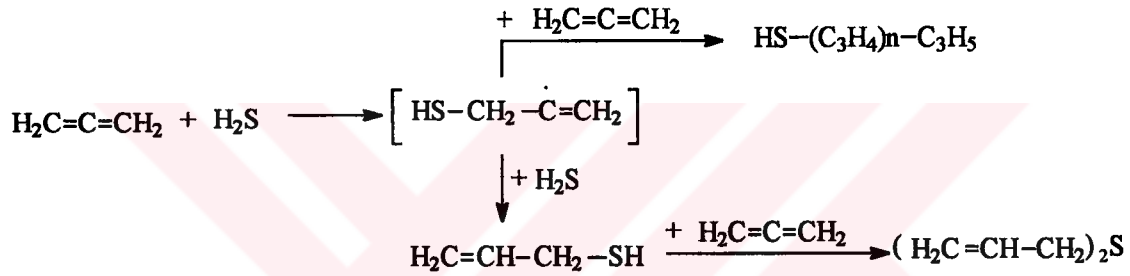
Tablo2.Simetrik tiyol-allen disüstitüe ürünler

Tiyol	Disüstitüe ürün	Seçicilik (%)
H ₂ S	HS-(CH ₂) ₃ -SH	73
C ₂ H ₅ SH	C ₂ H ₅ S-(CH ₂) ₃ -SC ₂ H ₅	77
(CH ₃) ₃ CSH	(CH ₃) ₃ CS-(CH ₂) ₃ -SC(CH ₃) ₃	80
C ₆ H ₅ CH ₂ SH	C ₆ H ₅ CH ₂ S-(CH ₂) ₃ -SCH ₂ C ₆ H ₅	90
C ₆ H ₅ SH	C ₆ H ₅ S-(CH ₂) ₃ -SC ₆ H ₅	57
CH ₃ COSH	CH ₃ COS-(CH ₂) ₃ -SCOCH ₃	90

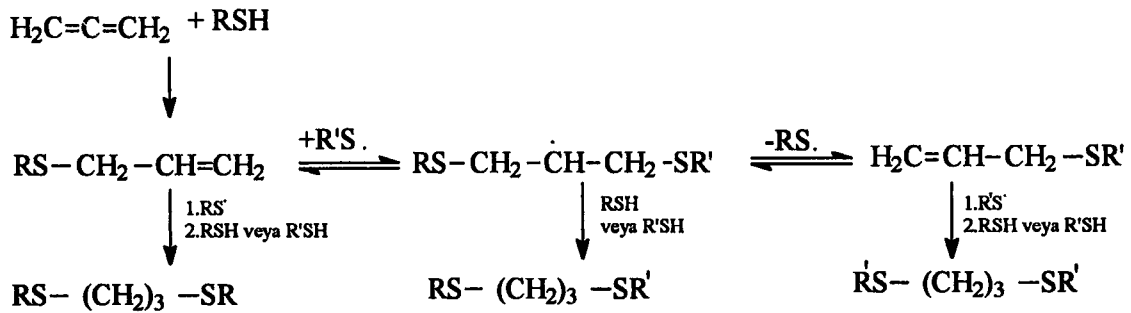
a)Şayet H₂S ve allen ekimolar miktarda alınırsa, reaksiyon temeli ilk oluşan allil-tiyol ve diğer H₂S katılımının dimerizasyonundan oluşur [5].



b) Şayet allen'in aşırısı kullanılırsa oligomerleşir ve aynı zamanda diallilsülfür elde edilir [5].

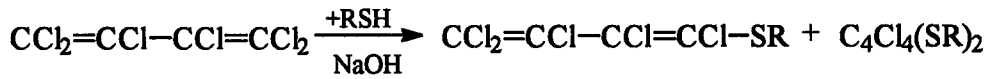


Simetrik disüstitüe ürünlerin oluşumu sırasında zorlukla karşılaşılır. İki farklı tiyolun iki basamaklı katılması, ikinci adım katılmanın tersinirliğinden dolayı zaman zaman karmaşıktır ve ilk katılan tiyol elimine olur. Bu etki sadece bir disüstitüe ürün eldesi arzu edildiği halde onun yerine üçlü disüstitüe ürünün oluşmasına neden olur. İkinci tersinir katılma basamağının önlenmesiyle bu zorluk giderilir (birinci basamağın yerine ikinci basamakta tiyolun H vermesiyle veya aşırı tiyol kullanımı veya her ikisi birden kullanılarak daha iyi sonuç alınır).



Heksaklorbutadien'e katılması

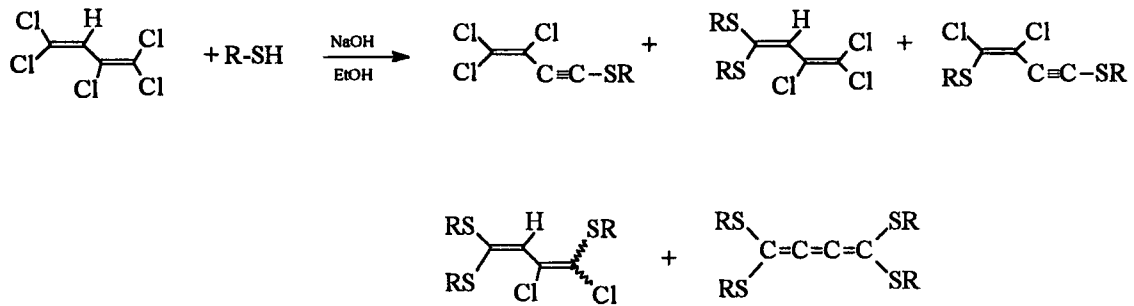
Heksaklorbutadien kullanımını üzerine pek çok araştırma yapılmıştır. Bu madde klorlanmış hidrokarbonların geniş çapta üretiminde ele geçen yan üründür. Tiyollerle ılımlı şartlarda yerdeğiştirme yapar. Ekimolar miktarda heksaklorbutadien ve tiyol kaynayan bazik etanol çözeltisi içinde yüksek verimde alkil perklorbutadienilsülfür ve beraberinde disülfidler oluşturur. Bu sülfidler eterlere göre daha kararlıdır [6].



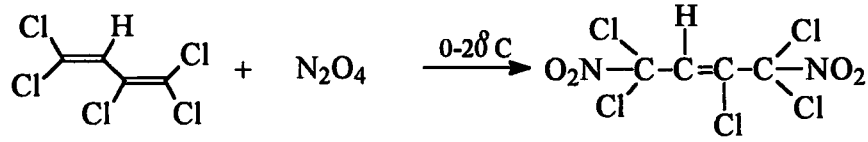
II-8-2. 2-H, 1-H Pentaklorbutadien, Heksaklorbuten ve Perklorbutadien

2-H ve 1-H Pentaklorbutadien, Heksaklorbuten ve Perklorbutadienin DMSO, DMF, EtOH varlığında tiyolatlar ile olan reaksiyonları incelendiğinde;

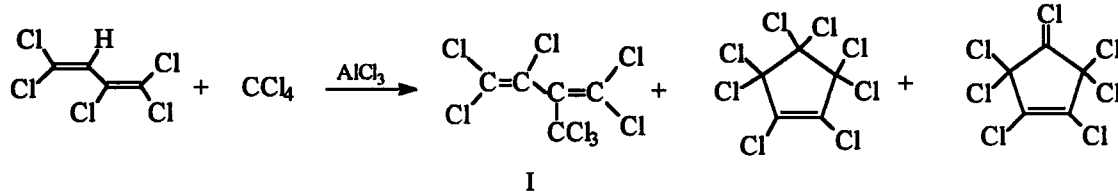
2-H Pentaklorbutadien baz ve EtOH ortamında çeşitli aromatik ve alifatik tiyollerle HCl eliminasyonu sonucunda mono, di, tri ve tetra sübstitüe butin, butenin ve butatrien yapılı bileşikler oluşur [7].



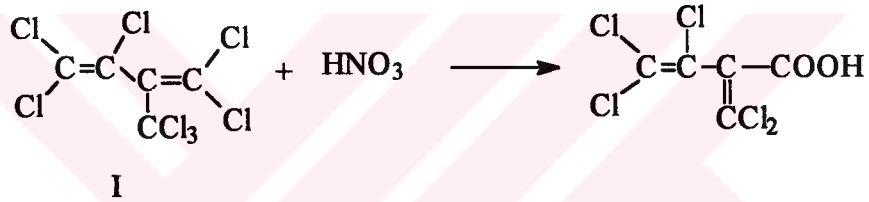
2-H-Pentaklorbutadien'in azot tetra oksit ile 0-20°C taki reaksiyonu sonucunda %91 verimle 2-H-1,1,3,4,4-pentaklor-1,4-dinitrobuten bileşiği elde edilir [8].



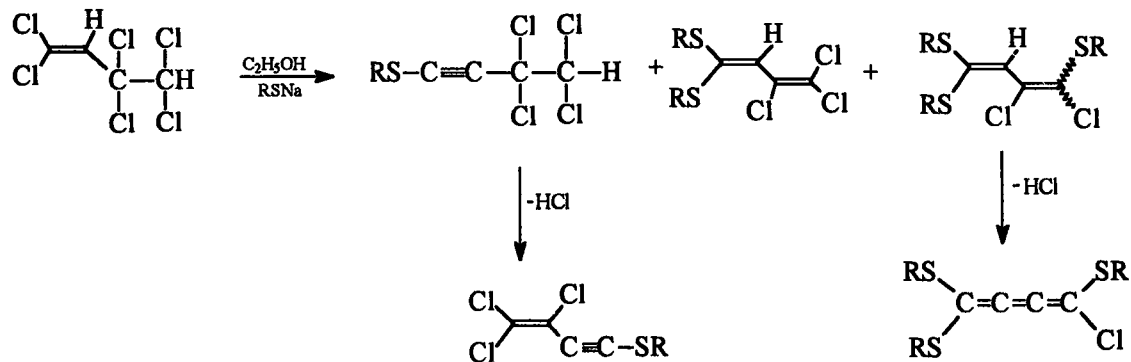
Sözü edilen bileşiğin AlCl_3 yanında CCl_4 ile kondenzasyonu sonucunda perklorciklopenten ve perklorciklopentadien tipinde bileşikler meydana gelir [9].



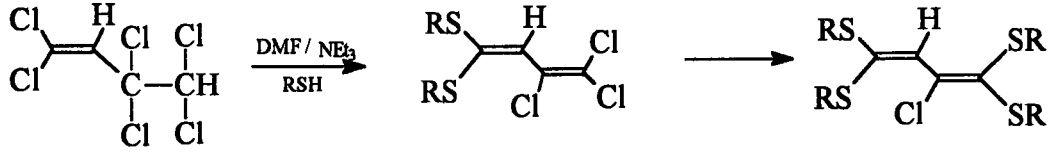
I nolu bileşik HNO_3 ile yükseltgenerek aside dönüşür. Bu asit yapısındaki bileşikte değişik türevlerine dönüşebilir.



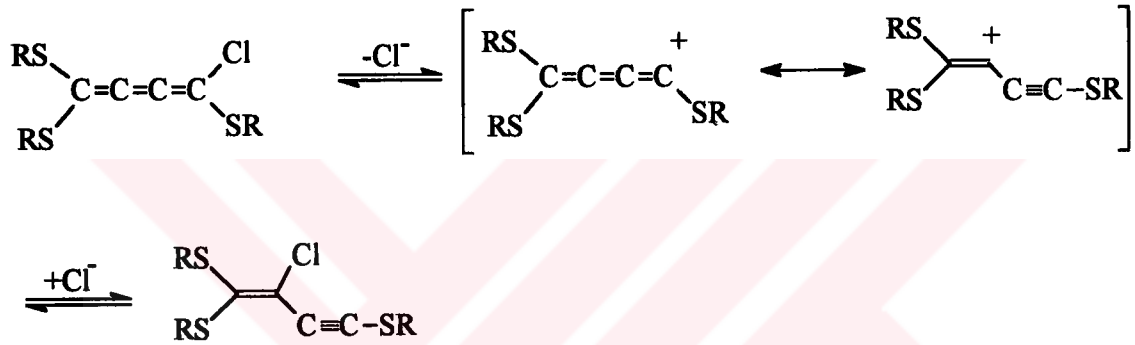
Heksaklorbuten etanolde aromatik tiyolatlarla reaksiyona girdiğinde; mono sübstiüe bütün, di ve tri sübstitüe dien bileşikleri oluşmaktadır. Mono sübstitüe bütün ve tri sübstitüe dien bileşikleri kararsızdır. Daha sonra bu bileşiklerden bir mol HCl ayrılması ile kararlı yapıdaki bütün ve trien yapısındaki bileşikler meydana gelmektedir [10].



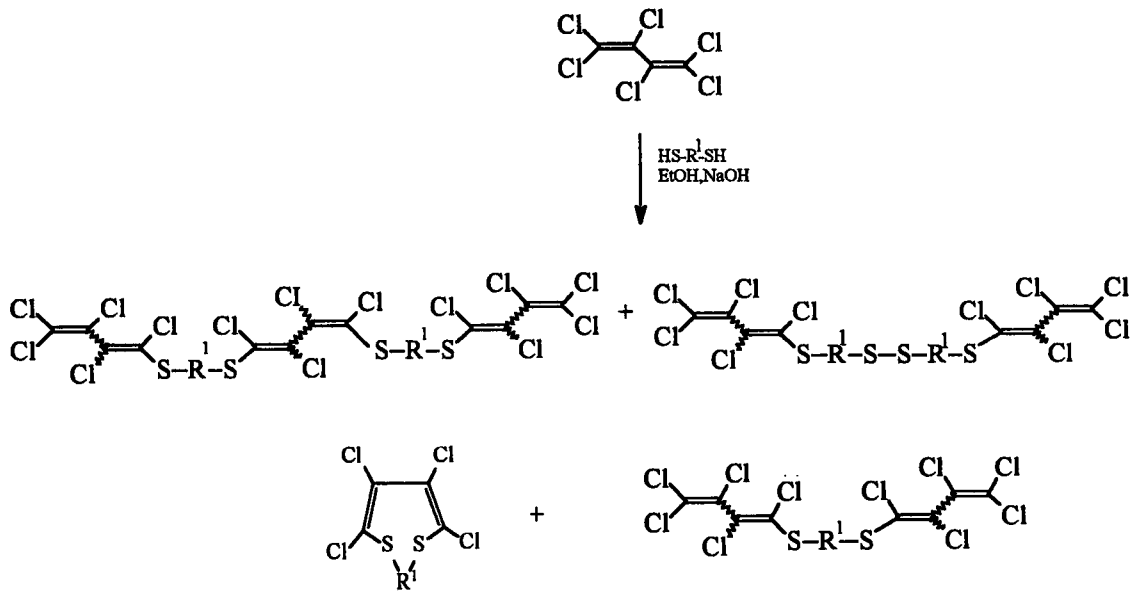
DMF/ NEt_3 ortamında ise TEA (trietilamin) vasıtasıyla dekloranasyona uğrayarak dien yapısına dönüşür.



Katalizör kullanmadan oda sıcaklığında butatrien-butenin izomer karışımı elde edilir. Bu izomer karışımı kromatografik olarak ayrılamaz.



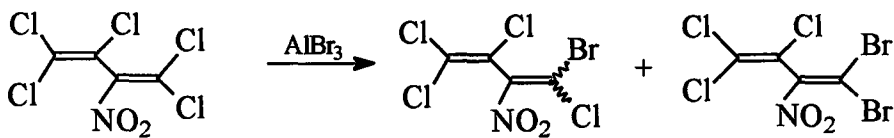
Heksaklorbutadienin NaOH ve EtOH ortamında alifatik ditiyollerle reaksiyonu sonucunda yapıda bulunan iki SH- grubunun süstitüsyona katılması sonucunda monomer, dimer ve disüfit yapıları oluşmaktadır [11].



II-8-3. 2-Nitropentaklorbutadien

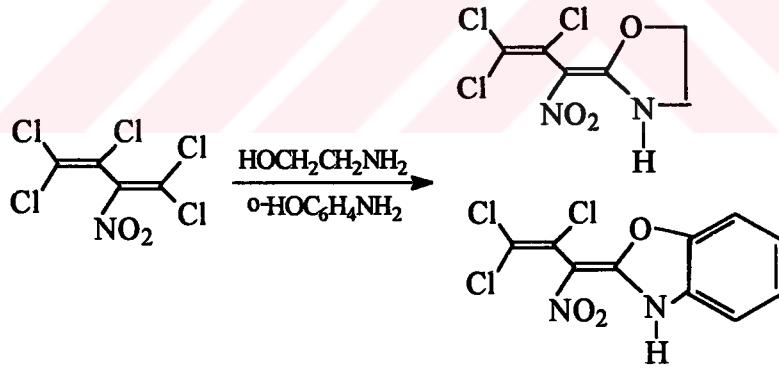
2-Nitropentaklorbutadien, 2-H Pentaklorbutadienin nitrolanmasıyla elde edilir [12]. Bu dien yapısındaki bileşik yüksek kimyasal reaktivite göstermektedir [13]. Değişik sınıftaki kimyasal bileşiklerin hazırlanmasında uygun bir bileşiktir. Halojenli dienlerin reaksiyonları üzerine günümüzde araştırmalar yapılmaktadır. 2-Nitropentaklorbutadien bileşiğinden çıkarak birçok bileşik sentezlenmiştir. 2-Nitropentaklorbutadien'in DMF ve TEA varlığında aromatik tiyollerle (C_6H_5-SH , $p-CH_3-C_6H_4-SH$, $p-Cl-C_6H_4-SH$, 2-Naftalentiylol) reaksiyonlarından tetrakis ve pentakis (tiyo)süstitüe butadien bileşikleri, NaOH ve EtOH varlığında ise aynı tiyollerle bis ve tris(tiyo)süstitüe butadien bileşikleri ve bu tiyollerle direkt reaksiyonlarından ise mono (tiyo)süstitüe butadien bileşikleri kazanılmıştır [14]. Etan, propan, heksanditiyol ile direkt reaksiyona girdiğinde ketenditiyolasetal, ditiya ve disülfid yapısında bileşikler ele geçmiştir. Gene aynı çalışmada o-aminotiyofenol ile eterli ortamda verdiği ürün incelenmiştir. Bu reaksiyon sonucunda benzotiyazol yapısında heterosiklik butadien bileşiği ele geçmiştir [15]. Diğer bir çalışmada aynı bileşiğin bazı alifatik ve aromatik tiyollerle olan reaksiyonları incelenmiştir. Bu tiyollerle direkt reaksiyonlarından mono ve bis(tiyo)süstitüe butadien bileşikleri, NaOH ve alkol ortamında ise bis ve tris(tiyo) süstitüe butadien bileşikleri kazanılmıştır [16]. Diğer bir çalışmada NaOH ve etanol ortamında Etanoltiylol ile reaksiyonundan 1,3-Oksatiyolan yapısında bileşik elde edilmiştir. 2-Butantiyol, 2-Metil-1-propantiyol, 4-Nitrotiyofenol ve sikloheksan tiyol ile direkt reaksiyonu sonucunda mono(tiyo)süstitüebutadien bileşikleri kazanılmıştır. 2,2'-Oksidietantiyol ve 1,9-(3,7-ditiya)nonanditiyol ile direkt reaksiyonlarından heterosiklik yapı 1,3-ditiyan bileşikleri ve tiyoeter yapısında bileşikler oluşmuştur [17].

Bu bileşiğin susuz $AlBr_3$ ile reaksiyonundan 2-Nitro-1-brom-tetraklor butadien ve 2-Nitro-1,1-dibrom-triklor butadien bileşiklerinin karışımı elde edilir [18].



Polihalo-2H-dien bileşiğinde hidrojen yerine nitro grubunun geçmesi bu sistemin nükleofilik reaksiyonlardaki aktivitesini ani bir şekilde artırır ve reaksiyon daha ziyade nitrovinil grubuna bağlı klorun nükleofillerle yerdeğiştirmesi ile gerçekleşir [19]. Bu bileşik farklı aktiviteli gruplara sahip (OH-, SH-) veya (NH₂-, SH-) bifonksiyonel reaktiflerle (örn= 2-Merkaptoetanol ve sistein) biraz zor dahi olsa reaksiyona girer. İki reaksiyonda da nitro vinil grubundaki son iki klor atomu yer değiştirir ve sırasıyla 2-(1-Nitro-2,3,3-triklor-2-propeniliden)-1,3-oksatiyolen ve 2-(1-Nitro-2,3,3-triklor-2-propeniliden)-1,3-tiazolidin-4-karbonik asit gibi heterosiklik bileşikler oluşur.

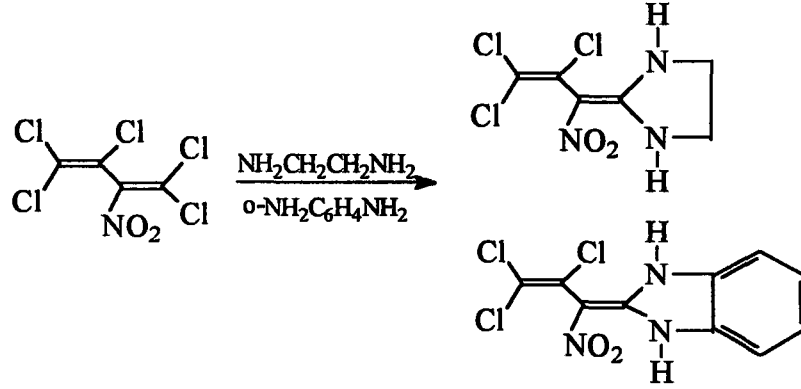
Ilımlı şartlarda difonksiyonel nükleofillerle (Monoetanol amin, o-Aminofenol, etilendiamin ve o-Fenilendiamin) ile reaksiyona girerek sırasıyla oksazolin, benzoksazol, imidazolin ve benzimidazol'un 2-konumundaki 1-Nitro-2,3,3-triklorpropenil radikalli türevlerini vermektedir. Elde edilen tüm bileşiklerde asi-formda olduğu spektroskopik olarak belirlenmiştir. Reaksiyonun kolay oluşu diendeki nitrodiklor vinil grubuna ait C=C bağının çok elektrofil olduğunu göstermektedir [20].



Bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen oksazolidin ve benzoksazolin türevlerinde elektrodonör (NH-) ve elektroakseptör (NO₂-) grupların etkisi mevcut olup, elektron yoğunluğunun tekrar dizilişine yol açarak daha kararlı olan 2-(1-Nitro-2,3,3-triklor-2-propenil)-oksazolin ve 2-(1-Nitro-2,3,3-triklor-2-propenil)benzoksazol oluşmaktadır.

2-Nitropentaklorbutadien'in etilendiamin ve o-Fenilendiamin ile yaptığı tepkime neticesinde imidazolidin ve benzimidazolin türevleri elde edilmiş olup, bunların sırasıyla daha kararlı olan ve asi-formlu nitro grublu 2-(1-Nitro-2,3,3-triklor-2-propenil)

imidazolin ve 2-(1-Nitro-2,3,3-triklor-2-propenil)benzimidazol'e dönüştükleri tespit edilmiştir.



2-Nitropentaklorbutadien'in bifonksiyonel bileşiklerle yaptığı nükleofilik tepkime lerde mekanizma aşağıdaki gibi ilerler. İlk kademede nitrodiklorvinil grubuna ait karbon atomu, amino gruplarının bir tanesine nükleofilik atak yapar ve HCl molekülünün ayrılması gerçekleşir. Daha sonraki kademede ikinci HCl molekülü ayrılır ve heterosiklik bileşik oluşur.

Bu heterosiklik bileşik daha kararlı yapılara izomerleşmektedir. Açığa çıkan HCl ise bifonksiyonel bileşiğinin fazlası tarafından bağlanmaktadır.

Diğer bir çalışmada 2-Nitropentaklorbutadienin primer aromatik aminlerle olan reaksiyonları incelenmiştir. N-nükleofillerle (anilin, o-Kloranilin, propil-, izopropil-, tersiyer butil-, allil- ve sikloheksil amin) oda sıcaklığında şiddetli reaksiyon vererek, reaksiyon karışımı yağlaşmaktadır. Fakat düşük sıcaklık ($-60/40^\circ\text{C}$) ve çözücülü (eter, etanol ve metilenklorür) ortamda reaksiyon farklı gerçekleşmekte ve kullanılan amine bağlı olarak çeşitli yapıdaki ürünler oluşmaktadır. Bu ürünler 2-Nitro-2-triklorvinilasetamid türevleridir [21].

Dienin alifatik aminler ve sikloheksilaminle yaptığı reaksiyon sonucunda %90 verimle 1,1-Diamino-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadienler oluşmaktadır. Elde edilen diendiaminlerde nitrovinil grubunun π elektronlarıyla, ayrıştırılmayan amino gruplarının

elektron çiftleri arasındaki etkileşmeden dolayı, bu bileşiklerin bipolar yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Aromatik bileşiklerin türevlerinin oluşumunda amino grubundan nitro grubuna proton geçişini fenil gruplarının M etkisine bağlamak mümkündür. Çünkü bu etkiden dolayı N-H bağının iyonik karakteri arttığından protonun NO₂- grubuna verilmesi kolaylaşmaktadır. Alifatik amin türevlerinin oluşumunda alkil değiştiricilerin +I etkisi görülür ki bu da N-H bağının kovalentliğini arttırarak azot atomunun proton tutma özelliğini çoğaltır.

II-9. Bazı Polihalojenli Bileşiklerin Hazırlanması

II-9-1. Heksaklorbutadien'in Endüstriyel Eldesi

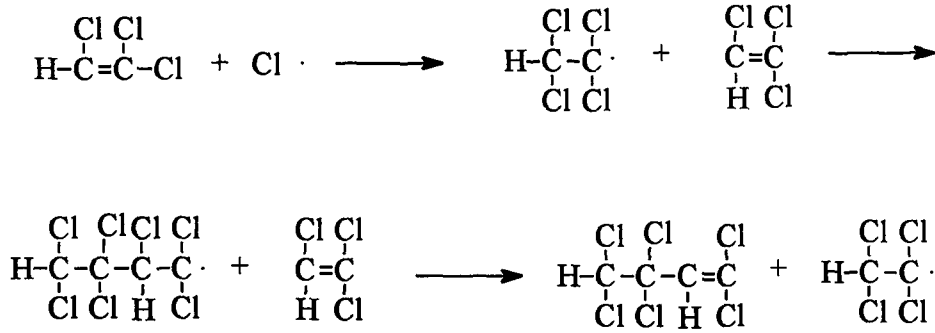
Heksaklorbutadien, perkloretilen veya CCl₄ üretiminde yer alan bütün klorlama proseslerinde yan ürün olarak oluşur. Şayet bu bileşik direkt olarak hazırlanmak istenirse, butanın klorlanmış türevleri başlangıç maddesi olarak seçilir. Bunlar 400-500°C ta aşırı klorlanırsa %75 verimle Heksaklorbutadien elde edilir.

Aynı zamanda bu sıcaklıkta akışkan yataklı reaktörlerde fazla klor kullanılarak butadien'in klorlanması ile de elde edilebilir.

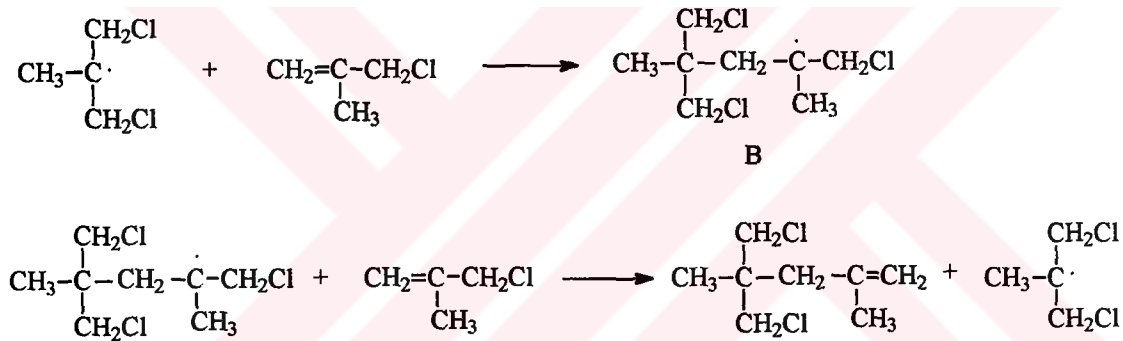
Heksaklorbutadien elde edilmesindeki bir başka yöntem ise karbontetraklorür üretiminde oluşan %60 oranında 1,1,2,3,4,4-Heksaklorbutan içeren artık maddeden yararlanmaktır. Bu madde 70-80°C ta Demir(II)klorür yanında defalarca klorlanır ve bundan sonra 170°C de dehidroklorlanır [25].

II-9-2. Heksaklorbuten

Heksaklorbuten; trikloretilen'in serbest radikal dimerleşmesi sonucunda elde edilir [26].



Metalilklorür, trikloretilen, dikloretilen gibi doymamış bileşiklerin serbest radikal polimerleşmesi ile yüksek molekül ağırlıklı ürünler yerine genellikle dimer ürünler verdikleri tespit edilmiştir. Wilebach, Maya ve Van Meter metalilklorür dimerlerini incelemişlerdir. Bu ürünün oluşumunu göstermek için aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir [26].



Kharasch Buchi, allilbromürün asetilperoksitle reaksiyonundan benzer olarak dimer ürün verdiğini bulmuşlardır [26]. Reaksiyon verimi listedeki diğer monomerlere göre düşük olmasına rağmen allilbromür dimeri için yapı tespit edilmiş ve bu yapının oluşumu için mümkün olan mekanizma önerilmiştir. Ele geçen sonuçlar metalilklorür reaksiyonuyla uyumludur. Blackham ve Frank'ın yaptığı altı monomer serisi için dimerlerin ve polimerlerin oluşumu incelenmiştir. Bunlar Tablo 3 de verilmiştir.

Tablo 3. Klorlanmış Olefinlerin Polimerleşme Ürünleri

Monomer	Mümkün olan Dimer radikali	96 saat			72 saat, 70°C	
		Reasyon sıcaklığı	Toplam ürün %	Dimer/ polimer oranı (ağırlıkça)	Toplam ürün %	Dimer/ polimer oranı (ağırlıkça)
Metalliklorür	B	73-99	63.5	4.3	54.5	3.8
Trikloretilen	(I)CHCl ₂ CCl ₂ CHClCCl ₂	87-115	68.3	9.0	28.0	3.5
cis-Dikloretilen	(II)CHCl ₂ CHClCHCl- CHCl.	61-78	57.2	2.2	55.7	2.2
t-Dikloretilen	(II)	49-64	53.5	0.56	71.0	1.1
Alliklorür	(III)CH ₂ ClCH(CH ₂ Cl)- CH ₂ CH.CH ₂ Cl	45-47	14.9	0.0	82.1	0.01
İsokrotiklorür	CHCl ₂ C(CH ₂) ₂ CHClC.- (CH ₂)CH ₃	68 -69	1.7	..	2.1	..

Verilen herhangi bir monomerin dimer/polimer oranı ara ürün dimer radikalinin reaktivitesine bağlıdır. Daha reaktif radikaller, daha yüksek molekül ağırlıklı ürünler verirler. Dimer/polimer oranına ilave faktör sıcaklıktır. Yüksek sıcaklıkta dimer/polimer oranında artış gözlenmiştir. Bunun sebebi dimer radikalinin stabilitesindeki azalmadır.

70°C de elde edilen dimer/polimer oranları, B, I, II ve III radikallerinin relatif reaktivitelerinin yapı üzerine etkisini göstermiştir. İsokrotiklorürün reaktivitesi ürünün verimi için çok zayıftır.

Trikloretilenin yavaş reaksiyon hızı, dimer/polimer oranını daha büyük yapar sonucunu verir. Biraz düşük değer elde edilmesi trikloretilen ürünlerinin temiz olarak ayrılmasının zorluğundaki büyüklük ile izah edilebilir. Cis ve trans dikloretilenin dimerizasyona karşı nispi eğilimleri arasında gözlenen fark, cis ve trans izomerlerinin kopolimerizasyon eğilimlerini inceleyen Lewis ve Mayo'nun gözlemleri ile de uyumludur.

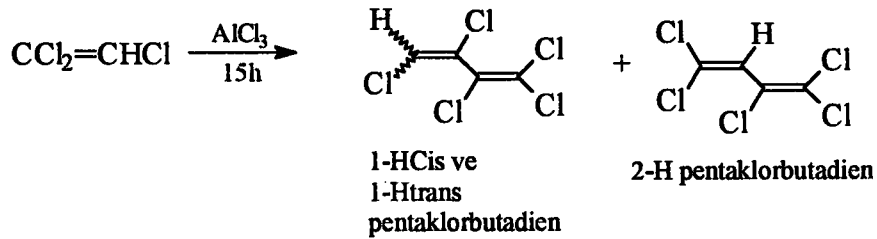
Bu çalışmada trans-izomerin cis-izomerden daha hızlı reaksiyon verdiği bulunmuştur. Cis-izomer trans izomerin iki katından fazla dimer/ polimer oranı vermiştir. Bu da en az reaktif monomer radikalinin transferi ile bir klor atomu kaybı olanağına sahip olması genel kanısı ile uyumludur,

Yüksek sıcaklıklardaki allilklorürün dimerizasyonunda olduğu gibi Tablo 3. de sıcaklığın dimer / polimer oranı üzerine göze çarpan bir etki yaptığı gözükmemektedir.

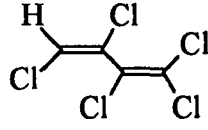
Metaliklorür ve sym-Dikloretilenin dimerleri 2-Metil-4,4-bis(klormetil)-1-penten ve 1,3,4,4-Tetraklor-1-butendir. Şayet allilklorür ve trikloretilenin dimer ürünleri incelenirse bunlar 5-Klor(4-klormetil)-1-penten ve 1,13,3,4,4-Heksaklor-1-butendir.

II-9-3. 2-H-Pentaklorbutadien

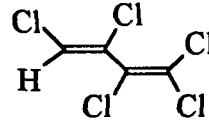
Bu bileşiğin çeşitli elde edilme yöntemleri literatürde yer almaktadır. İlk olarak bu bileşik 1923 yılında sentez edilmiştir. Buna göre; $AlCl_3$ ve $ClHC=CCl_2$ (trikloretilen) uzun süre kaynatılır. Kondenzasyon-Dimerizasyon reaksiyonları sonucunda C_4HCl_5 izomer karışımı kazanılır. Fraksiyonel ayırma sonucunda farklı kaynama noktasına ve yoğunluğa sahip iki izomer elde edilir. İzomerlerden birisi 1-H-Pentaklorbutadien diğeri 2-H-Pentaklorbutadiendir [27].



İki izomer oranlandığında 1 molekül 2-H için 5 molekül 1-H meydana gelir. Yani en zengin ve en bol 2-H izomeridir. Carrega 1-H-Pentaklorbutadien'in trans ve cis olmak üzere iki izomerinin varlığını bulmuştur [28].

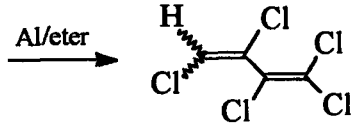
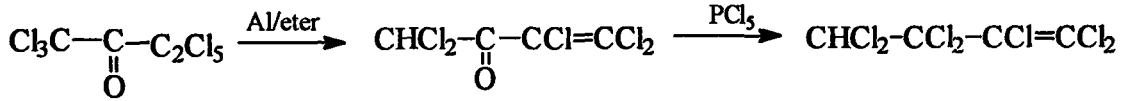


1-H Trans

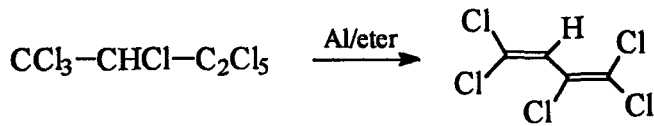
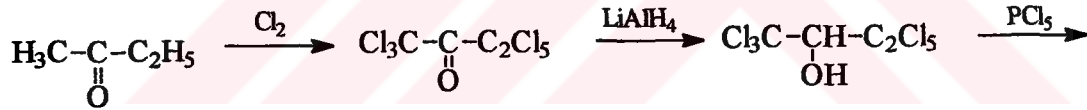


1 H Cis

Roeding'e göre 1-H ve 2-H nin hazırlanması :



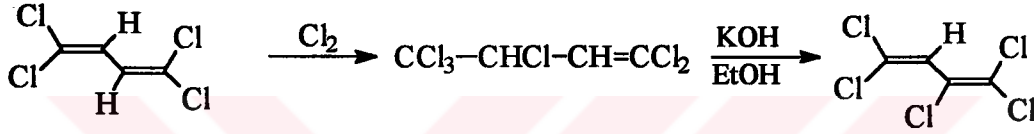
1-H-Pentaklorbutadien için tanımlanan sentez, gerçekte hemen hemen saf cis izomeri verir ;cis/trans oranı 49/1 dir.



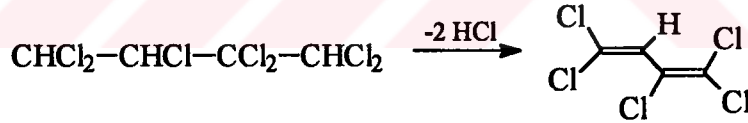
2-H-Pentaklorbutadien eldesi için yukarıdaki yöntemi incelersek, metiletilketon klorlanarak perklorbutanon ele geçer. Bu bileşiğin soğukta LiAlH_4 ile indirgenmesinin sonucunda Perklorbutanol-2 izole edilir. Perklorbutanol-2'un PCl_5 ile reaksiyonundan 2-H-Perklorbutan elde edilir. Daha sonra bu bileşik $\text{Al}-\text{AlCl}_3$ -Eter karışımı ile reaksiyona sokularak %64.5 verimle 2-H-Pentaklorbutadien elde edilir [29].

Teknikte 2-H-Perklorbutadienin daha basit olarak %100 temiz eldesi Tetra Nachlauf metoduna göre yapılır [29]. Bu metotda 11mm.Hg basıncında Kn.=132.5-133°C olan fraksiyon elde edilir. Bu fraksiyon heptaklorbutan bileşiği içermektedir. Bunun Zn ile indirgenmesinden vinilasetilen oluşur. Vinilasetilenin de dehidroklorlanmasıyla 2-H-Pentaklorbutadien elde edilir.

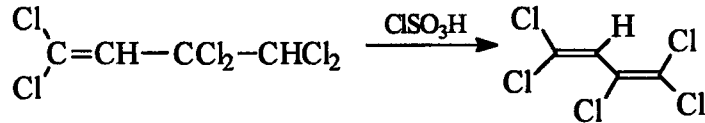
Bir başka yöntemde 2,3-Di-H-heksaklorbuten-1'den eldesidir. Bu yöntemde 2,3-Di-H-tetraklorbutadien oda sıcaklığında klorlanarak 2,3-Di-H-Heksaklorbuten-1 elde edilir. Bu bileşiğin bazik ortamda HCl eliminasyonu sonucunda 2-H-Pentaklorbutadien ele geçer.



Bunun yanı sıra 1,2,4-Tri-H-heptaklorbutan'ın dehidroklorlanmasıyla %87 verimle 2-H-Pentaklorbutadien elde edilir.

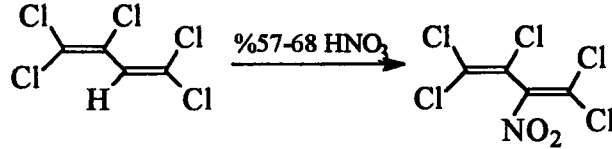


2-H-Pentaklorbutadien'in eldesinde bir başka yöntemde, Heksaklorbuten'in halosülfürik asit katalizörlüğünde dehidroklorlanması yöntemidir [30]. Heksaklorbuten' in ClSO₃H ile ısıtılmasıyla %98.7 verimle 2-H-Pentaklorbutadien elde edilir.



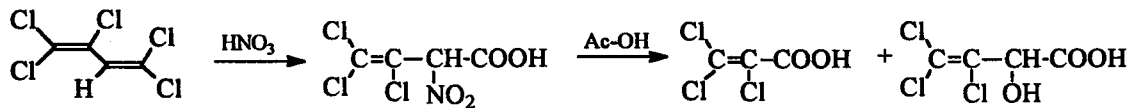
II-9-4. 2-Nitro-Pentaklorbutadien

2-H-Pentaklorbutadien'in %57-68'lik HNO_3 ile 80-95°C de nitrolanması ile 2-Nitro-pentaklorbutadien meydana gelir [31].



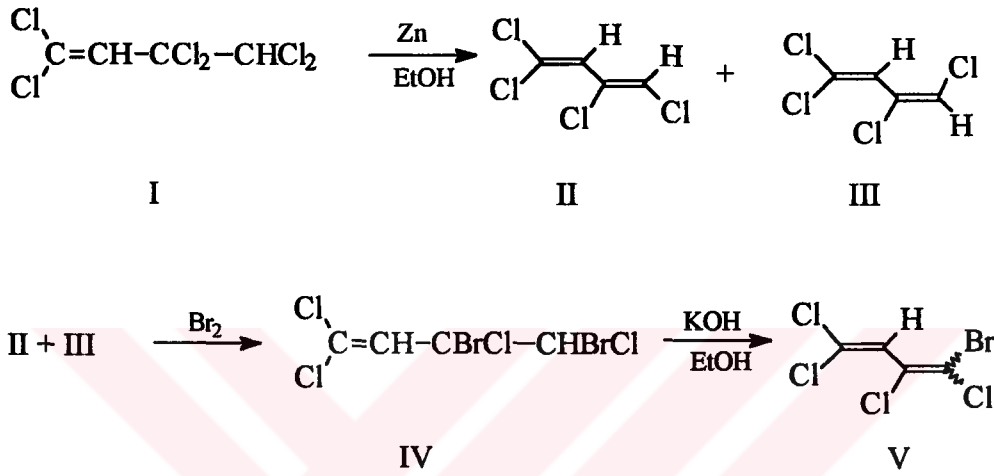
2-Nitro-pentaklorbutadien açık sarı renkli ve karakteristik bir kokuya sahiptir. Organik çözücülerde çözünür ve kararlı bir yapıdadır. Vakum altında dekompoze olmadan destillenir. Bu bileşik elektrofilik reaktiviteye sahiptir ve nükleofilik katılma reaksiyonlarını kolayca gerçekleştirir. Bu bileşiğin IR spektrumunda ν : 1617 ve 1550 cm^{-1} de konjuge dien sistemine ve ν : 1570 ve 1330 cm^{-1} de konjuge nitro grubuna ait karakteristik bantlar yer almaktadır. Ayrıca spektrumda 2-H-pentaklorbutadien'in $\text{HC}=\text{CCl}_2$ grubuna ait ν : 3042 cm^{-1} deki karakteristik bant yoktur. 2-Nitro-pentaklorbutadien'in fiziksel özellikleri; $\text{Kn. } 68-70^\circ\text{C}$ (1mm Hg), $d_4^{20} 1.7017$ $n_D^{20} 1.585$.

2-Nitro-pentaklorbutadien'in sentez edilmesinden bir sene önce 2-H-pentaklorbutadien 0°C'de HNO_3 ile tepkimeye sokulmuş ve %72.4 verimle $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{COOH}$ vermiştir. Bu maddenin Ac-OH içindeki 90-100°C deki termal dekarboksilasyonu sonucunda $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{COOH}$ ve $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ bileşikleri meydana gelmiştir [32].

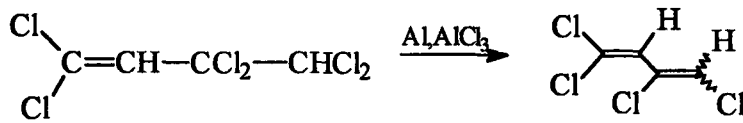


II-9-5. 1,3-Di-H-Tetraklorbutadien

Heksaklorbuten'in (I) etanolde Zn tozu ile dekloranması ile %87 verimle E ve Z 1,3-Di-H-tetraklorbutadien (II,III) izomer karışımı elde edilir. Her iki izomerin bromlanması sonucunda 3,4-Di-Br-tetraklorbuten-1 (IV) ve bununda alkollü KOH ile dehidrobromlanması sonucunda 4-Br-tetraklorbutadien (V) elde edilir [33].

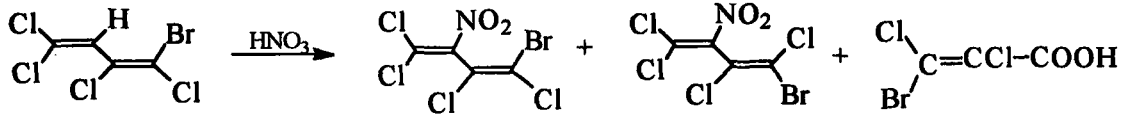


Bir başka elde edilme yönteminde Heksaklorbuten'in Al ve AlCl₃ ile reaksiyonudur [29].

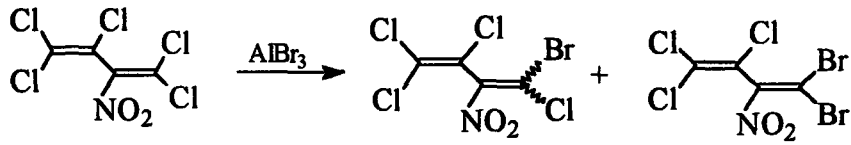


II-9-6. 2-Nitro-4-Brom-Tetraklorbutadien

2-H-4-brom-tetraklorbutadien HNO₃ ile nitrolanarak. %40 verimle 2-Nitro-4-brom-tetraklorbutadien izomer karışımı ve az oranda da BrClC=CCl-CO₂H elde edilir [34].



Bu bileşiğin izomeri olan 2-Nitro-1-Br-tetraklorbutadien'in elde edilmesindeki yol ise 2-Nitropentaklorbutadien'in AlCl_3 ile süstitüsyon reaksiyonudur. Burada dienin nitrodiklor vinil grubundaki klorun bromla yerdeğiştirmesiyle sonuçta izomer karışımı oluşur [35].



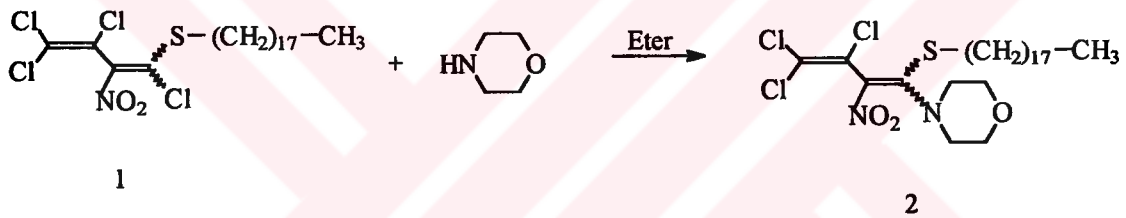
Reaksiyona giren maddelerin oranı 1:1 olduğu zaman karışım mono ve disüstitüe ürünlerden oluşur (2-Nitro-1-brom-tetraklorbutadien ve 2-Nitro-1,1-dibrom-triklorbutadien). Toplam ürün verimi %71.2dir. Şayet AlBr_3 'ün fazlası kullanıldığđ zaman %54.9 verimle yalnızca 2-Nitro-1,1-dibrom-triklorbutadien oluşur. 2-Nitro-1,1-dibrom-triklorbutadien; %70.1 ürün verimiyle önceden ayrılmış AlBr_3 'lü 2-Nitro-1-brom-tetraklorbutadien ile çalışılmasından elde edilir.

BÖLÜM III

MONO(ORGANİLTİYO)BUTADİENLER'İN N-NÜKLEOFİLLERİ İLE REAKSİYONLARI

III-1. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (1) ile Morfolin'in Reaksiyonu :

0.2 mmol 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (1) ile 0.2 mmol morfolin eterli ortamda 0°C ta reaksiyona sokulduğunda N,S-disüstitüe dien yapısındaki bilinmeyen yeni 2 nolu madde oluşmuştur.



Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disüstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. Morfolinde bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır.

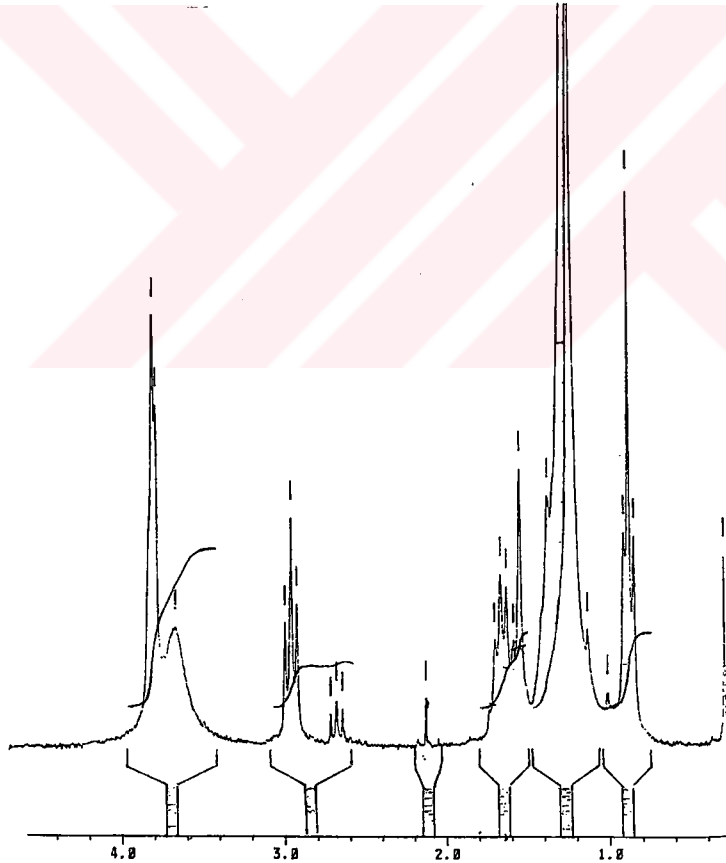
Perhalodienlere NO₂- grubunun girmesi ile bu bileşiklerin reaksiyon kabiliyetlerinin ani olarak arttığı ve süstitüsyonun NO₂'ye bağlı vinil grubundaki klor atomuyla gerçekleştiği daha önceki literatürlerden bilinmektedir [19]. Bu reaksiyonda da bir mol HCl ayrılarak heterosiklik yapıdaki 2 nolu yeni bileşik oluşmuştur.

Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen 2 nolu bileşiğin ¹H-NMR spekturumu incelendiğinde, yapıdaki morfolin halkasındaki iki CH₂- grubundan ileri gelen multiplet δ: 3.5-4.1 ppm. arasındadır. Yapıda bulunan alkil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubundan ileri gelen triplet δ: 2.9-3.1 ppm. ortaya çıkar. Halkadaki diğer iki CH₂-

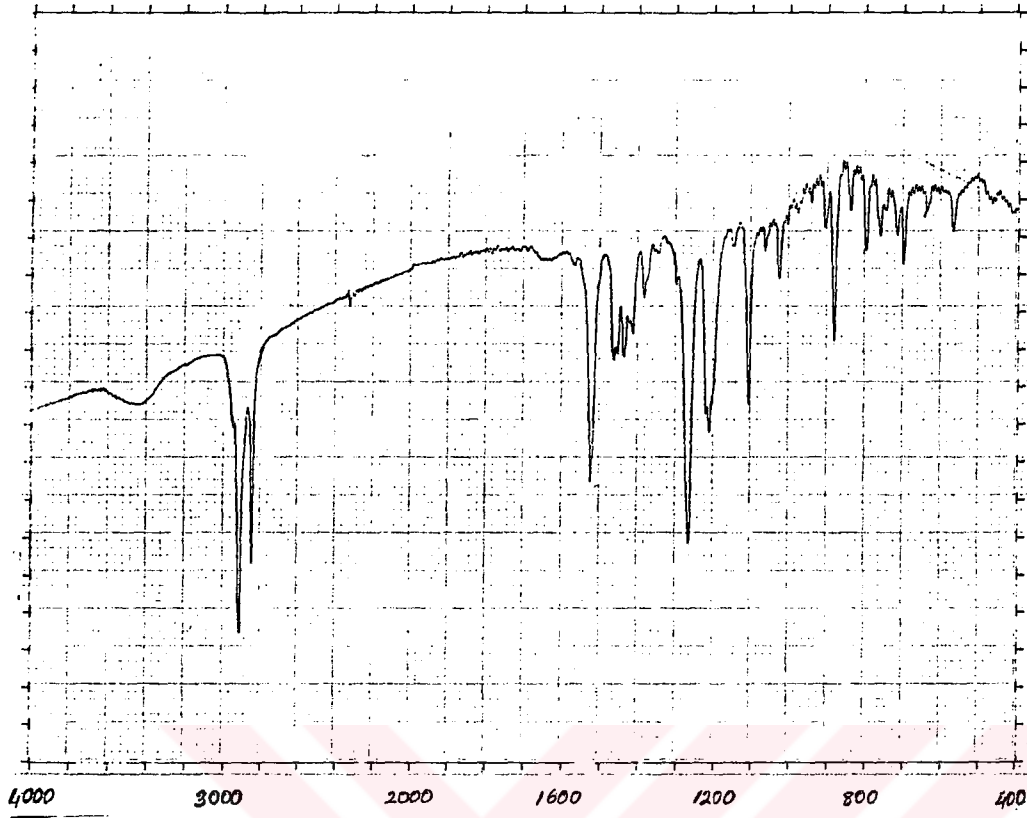
grubundan ve alkil zincirindeki öteki CH₂- grublarından ileri gelen multiplet δ : 1.1-1.8 ppm. arasında beklenildiği gibidir. Alkil zincirinin sonundaki metil grubu için δ : 0.8-1.0 ppm.de multiplet görülmektedir. 2 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu şekil 1 de görülmektedir.

Ele geçen bileşiğin IR spekturumunda ise ν : 2840, 2910 ve 2955 cm⁻¹de yapıdaki C-H bağlarından ileri gelen bantlar yer almaktadır. ν :1260, 1300 ve 1525 cm⁻¹de NO₂- grubundan ileri gelen karakteristik bantlar yer almaktadır. 2 nolu bileşiğin IR spektrumu şekil 2 de görülmektedir.

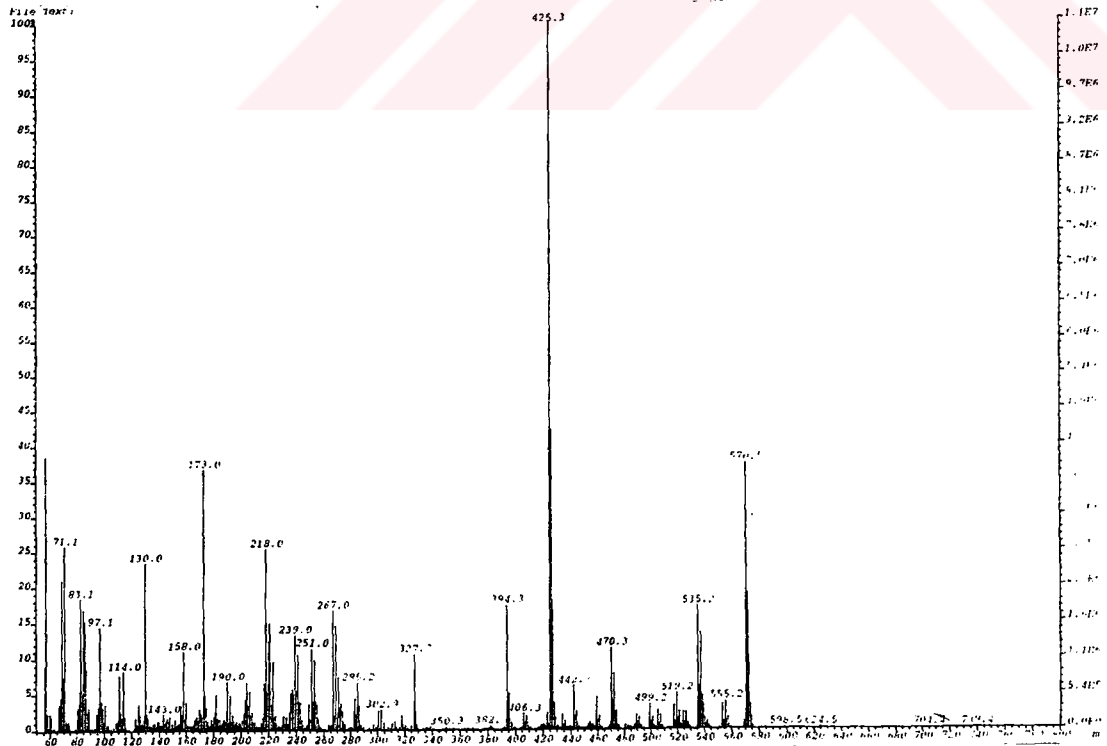
2 nolu bileşiğin kapalı formülü C₂₆H₄₅Cl₃N₂O₃S ve molekül ağırlığı 572 dir. Bileşiğin kütle spekturumu da 570.5 da mol piki vermiştir. Bu veriler 2 nolu bileşiğin yapısını doğrulamaktadır. 2 nolu bileşiğin kütle spekturumu şekil 3 de görülmektedir.



Şekil 1 2 nolu maddenin ¹H-NMR spektrumu.



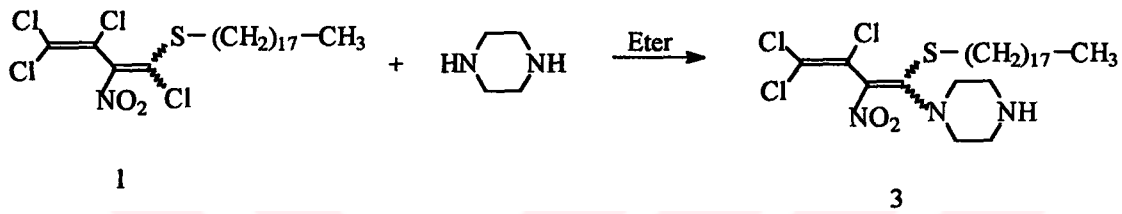
Şekil 2 2 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 3 2 nolu maddenin kütle spektrumu.

III-2 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien ile Piperazin'in Reaksiyonu :

0.2 mmol 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (*1*) ve 0.2 mmol piperazin eterli ortamda 0°C ta reaksiyona girdiğinde N, S-disübstitüe dien yapısındaki yeni *3* nolu madde meydana gelmiştir.



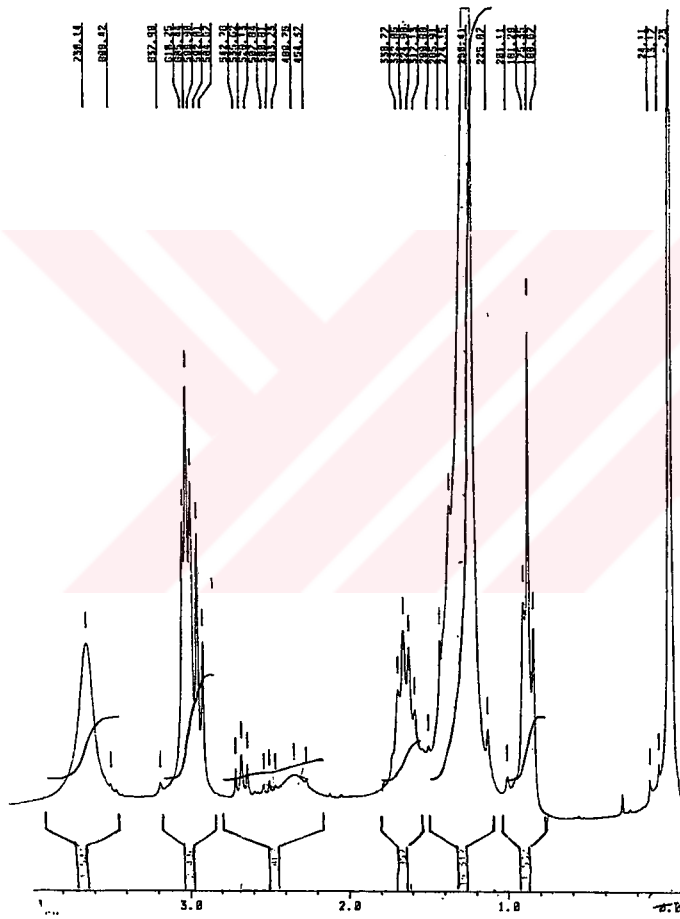
Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disübstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. Piperazin de bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır.

Bu reaksiyon da piperazin'in bir NH- grubu süstitüsyona katılmıştır. Ancak diğer NH- grubu ise katılmayıp serbest halde kalarak korunmuştur.

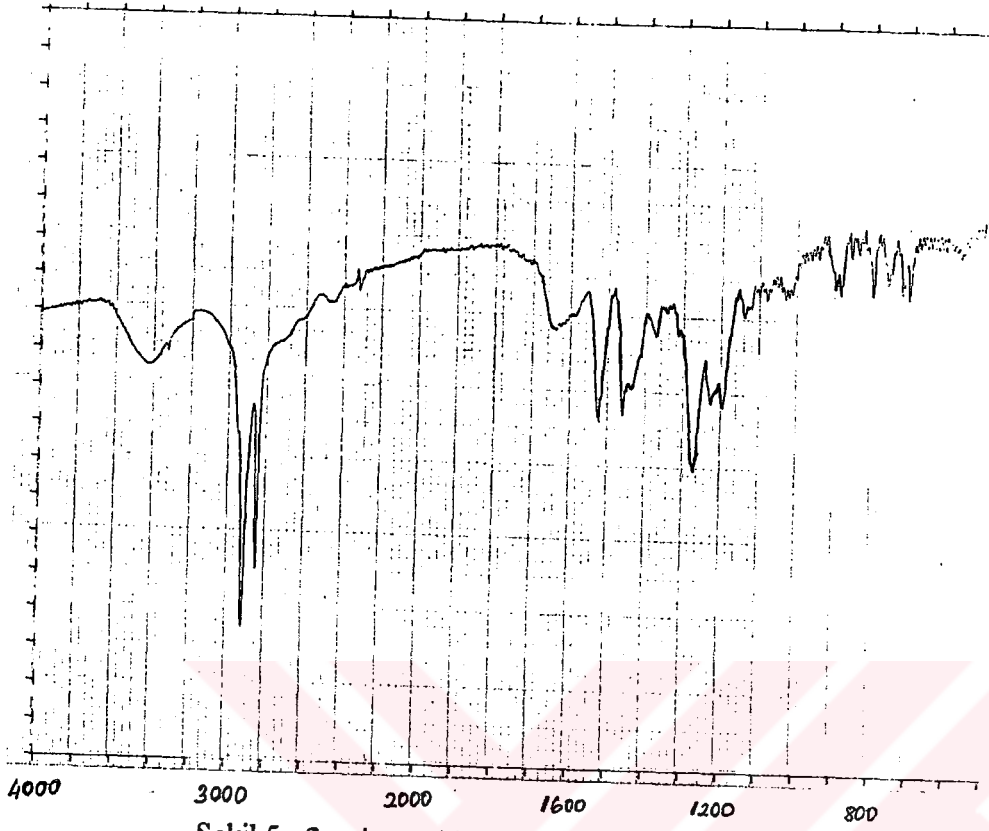
3 nolu bileşiğin ¹H-NMR spekturumu incelendiğinde, δ: 3.5-4.0 ppm. arasında yapıdaki serbest kalan NH- grubundan kaynaklanan singlet yer almaktadır. Lineer alkil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubuna ait multipler δ: 2.8-3.2 ppm. arasındadır. Alkil zincirindeki diğer CH₂-'lere ve piperazin halkasında bulunan CH₂- gruplarına ait multipler δ: 1.1-1.8 ppm. de yer almaktadır. Alkil zincirinin sonundaki CH₃- grubuna ait multipler δ: 0.75-1.0 ppm. arasında beklenildiği gibidir. *3* nolu bileşiğin ¹H-NMR spekturumu Şekil 4 de verilmektedir.

Ele geçen bileşiğin IR spektrumunda ν : 3320 cm^{-1} de NH- bağından ileri gelen bant, ν : 1580, 1630 cm^{-1} de C=C bağlarına ait bantlar, ν : 1270 ve 1525 cm^{-1} de NO_2 - grubuna ait karakteristik bantlar yer almaktadır. 3 nolu bileşiğin IR spekturumu şekil 5 de görülmektedir.

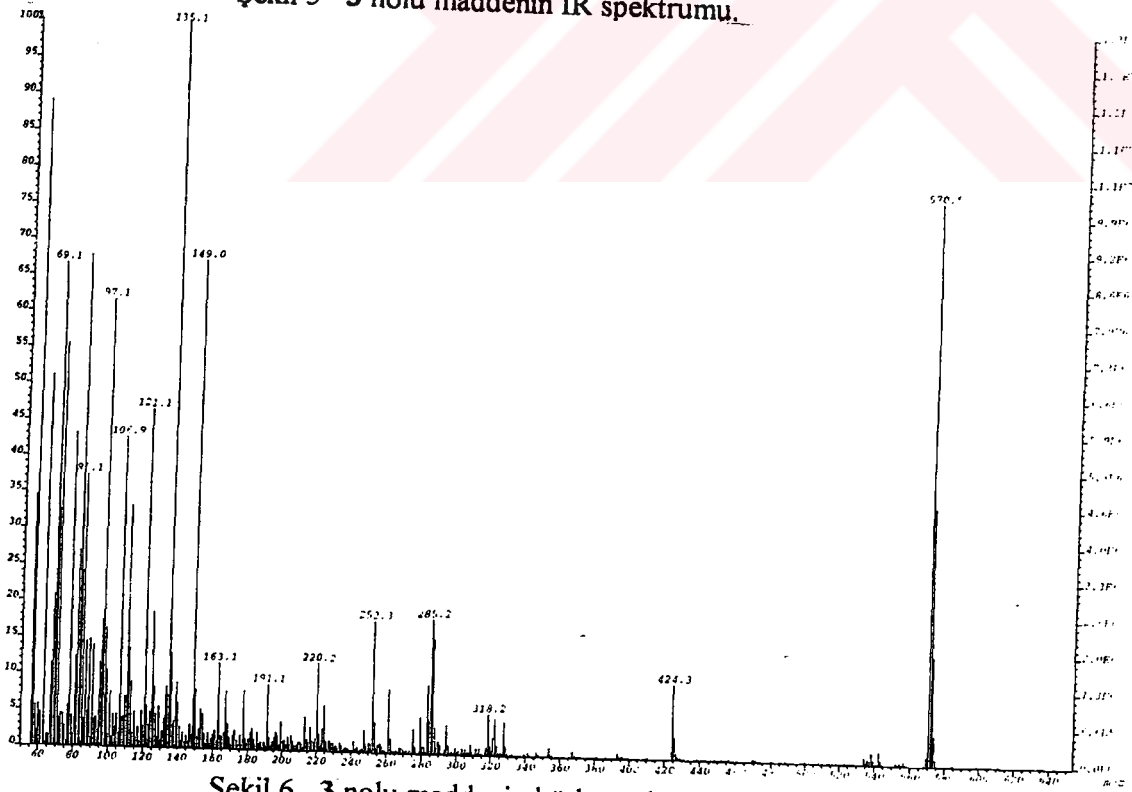
Bileşiğin kapalı formülü $C_{26}H_{46}SCl_3N_3O_2$ ve molekül ağırlığı 571.01 dir. Kütle spekturumu da yapıyla uyumlu olarak 570.5 de mol piki vermiştir. 3 nolu bileşiğin kütle spekturumu şekil 6 da görülmektedir.



Şekil 4 3 nolu maddenin ^1H -NMR spektrumu.



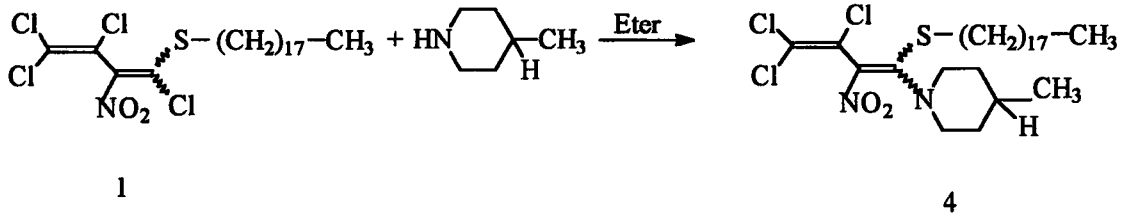
Şekil 5 3 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 6 3 nolu maddenin kütle spektrumu.

III-3. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (1) ile 4-Metil Piperidin'in Reaksiyonu :

0.4 mmol 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (1) ile 0.4 mmol 4-metil piperidin eterli ortamda reaksiyona girdiğinde N, S-disüstitüe dien yapısındaki yeni 4 nolu madde meydana gelmiştir.



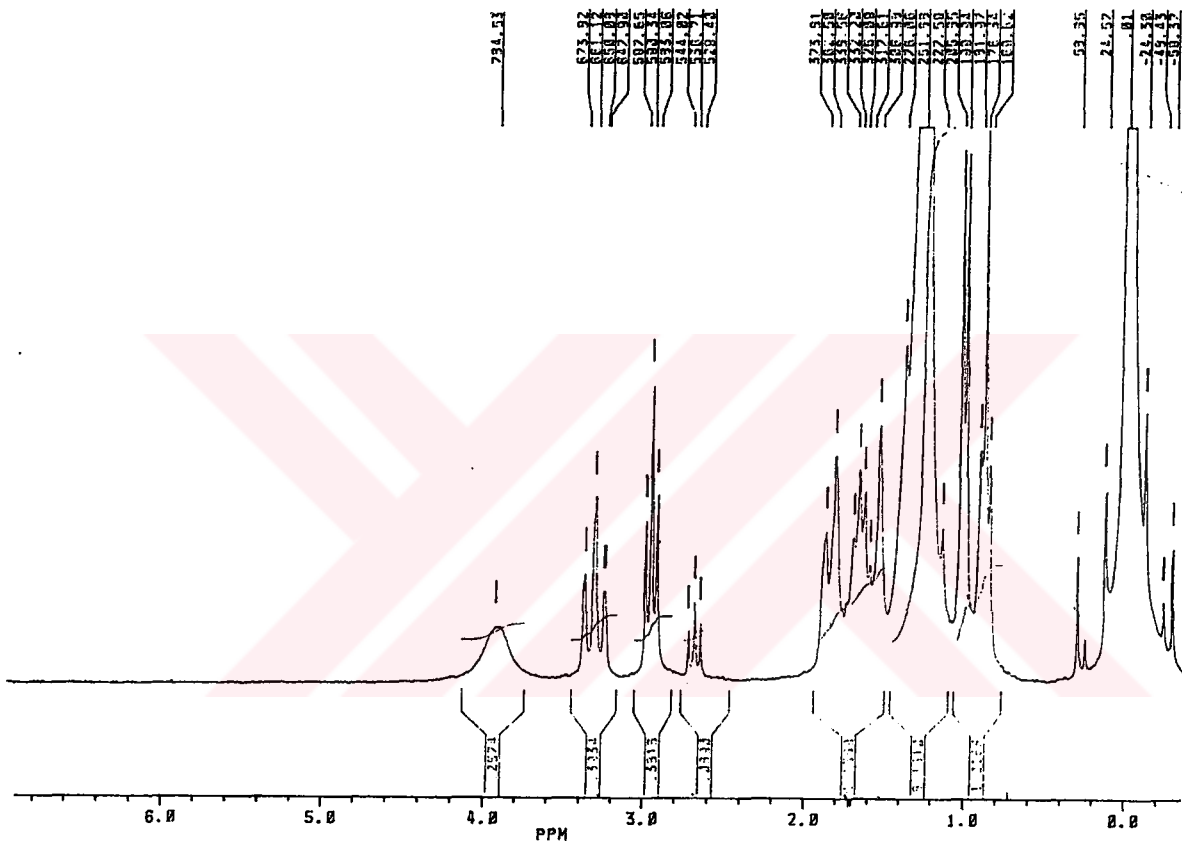
Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disüstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. 4-Metil piperidin de bir sekonder amin. olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. Bu reaksiyonda NO₂ ye bağlı vinil grubundaki Cl atomunun süstitüsyonuyla bir mol HCl ayrılıp yeni N, S-disüstitüe dien yapısındaki heterosiklik bileşik oluşmuştur.

Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen 4 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, δ: 3.8-4.2 ppm. arasında yer alan geniş singlet, piperidin halkasına bağlı protondan kaynaklanmaktadır. δ: 3.2-3.5 ppm. arasındaki triplet piperidin halkasındaki bir CH₂- grubuna aittir. δ: 2.9-3.1 ppm. arasındaki triplet ise lineer alkil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubuna aittir. Zincirdeki ve halkadaki diğer CH₂- gruplarına ait multipler ise δ: 1.1-2.0 ppm. arasındadır. Yapıdaki CH₃- gruplarından kaynaklanan multipler ise δ: 0.7-1.1 ppm. arasında beklenildiği gibidir. 4 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu şekil 7 de görülmektedir.

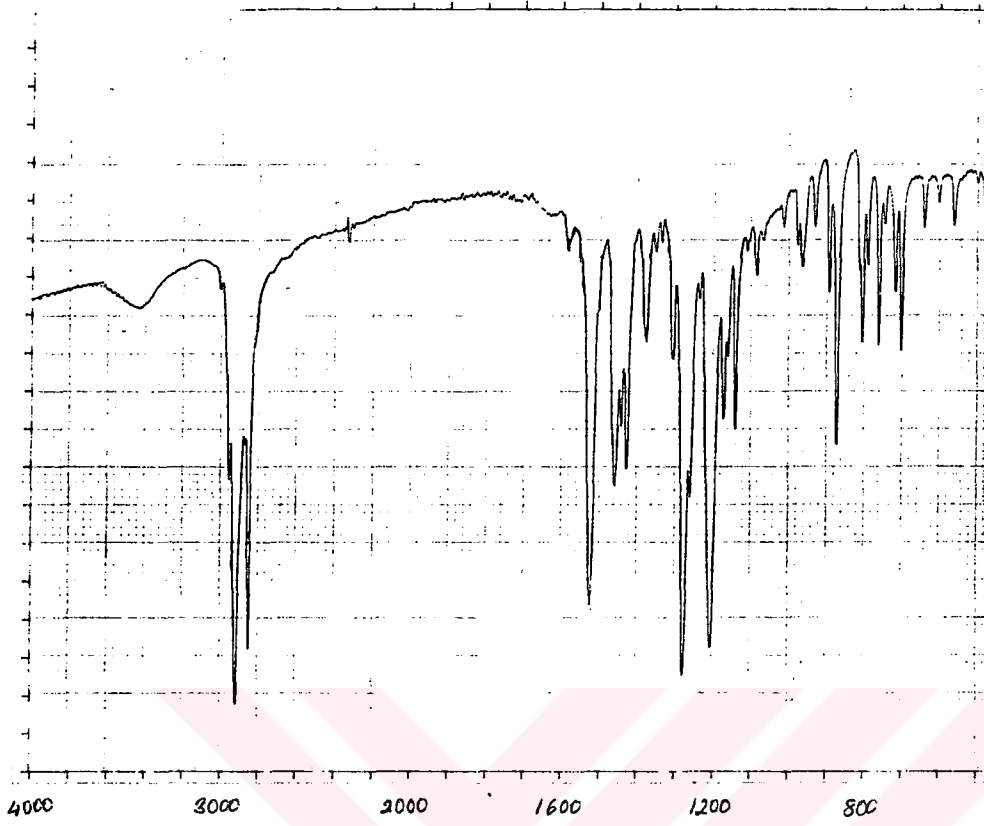
Bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde ise, ν: 2840, 2850, 2920 ve 2960 cm⁻¹de yapıdaki C-H bağlarına ait bantlar yer almaktadır. ν: 1580 cm⁻¹ de C=C bağlarından ileri

gelen bant, ν : 1275, 1305, 1525 cm^{-1} de ise NO_2^- grubundan ileri gelen bantlar vardır. 4 nolu bileşiğin IR spektrumu şekil 8 de görülmektedir.

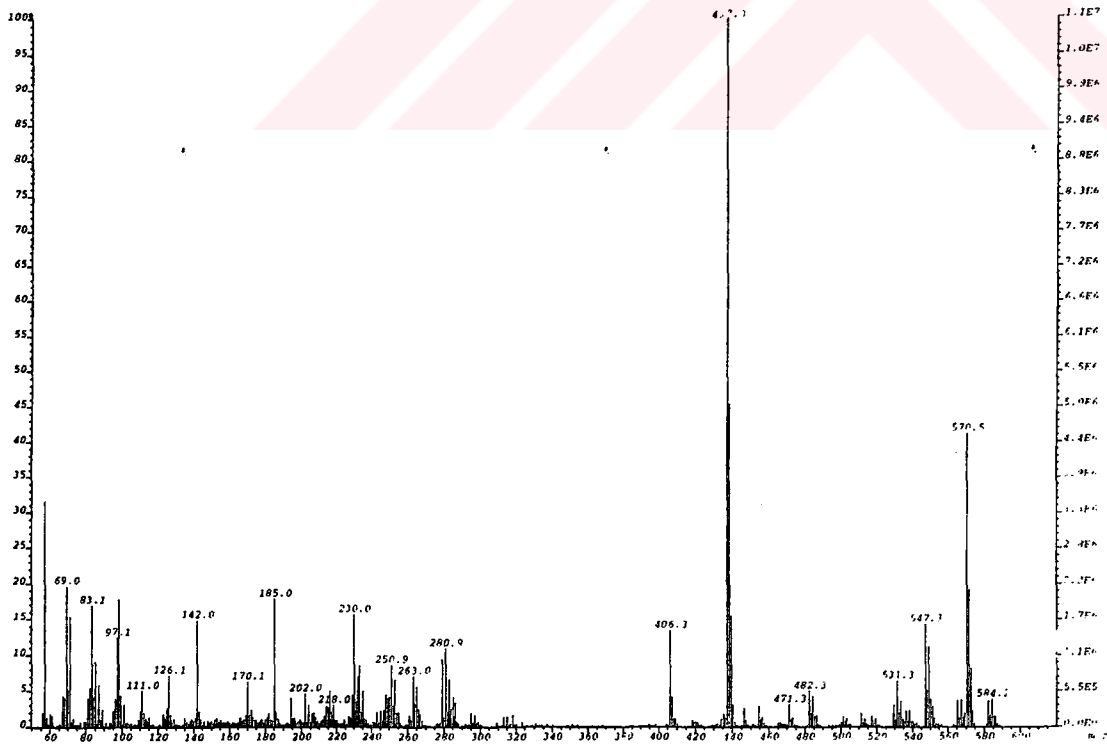
4 nolu bileşiğin kapalı formülü $C_{28}H_{49}SCl_3N_2O_2$ ve molekül ağırlığı 584.41 dir. Bileşiğin kütle spektrumunda ise yapı ile uyumlu olarak 584.2 de mol piki vardır. 4 nolu bileşiğin kütle spektrumu şekil 9 da görülmektedir.



Şekil 7 4 nolu maddenin ^1H -NMR spektrumu.



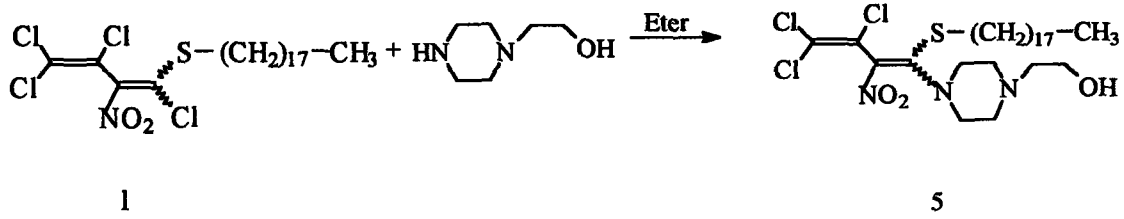
Şekil 8 4 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 9 4 nolu maddenin kütle spektrumu.

**III-4. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (1)
ile 1-(2-Hidroksietil)piperazin'in Reaksiyonu :**

0.38 mmol 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (1) ve 0.38 mmol 1-(2-hidroksietil)piperazin eterli ortamda reaksiyona sokularak N, S-disüstitüe dien yapısındaki yeni 5 nolu madde meydana gelmiştir.

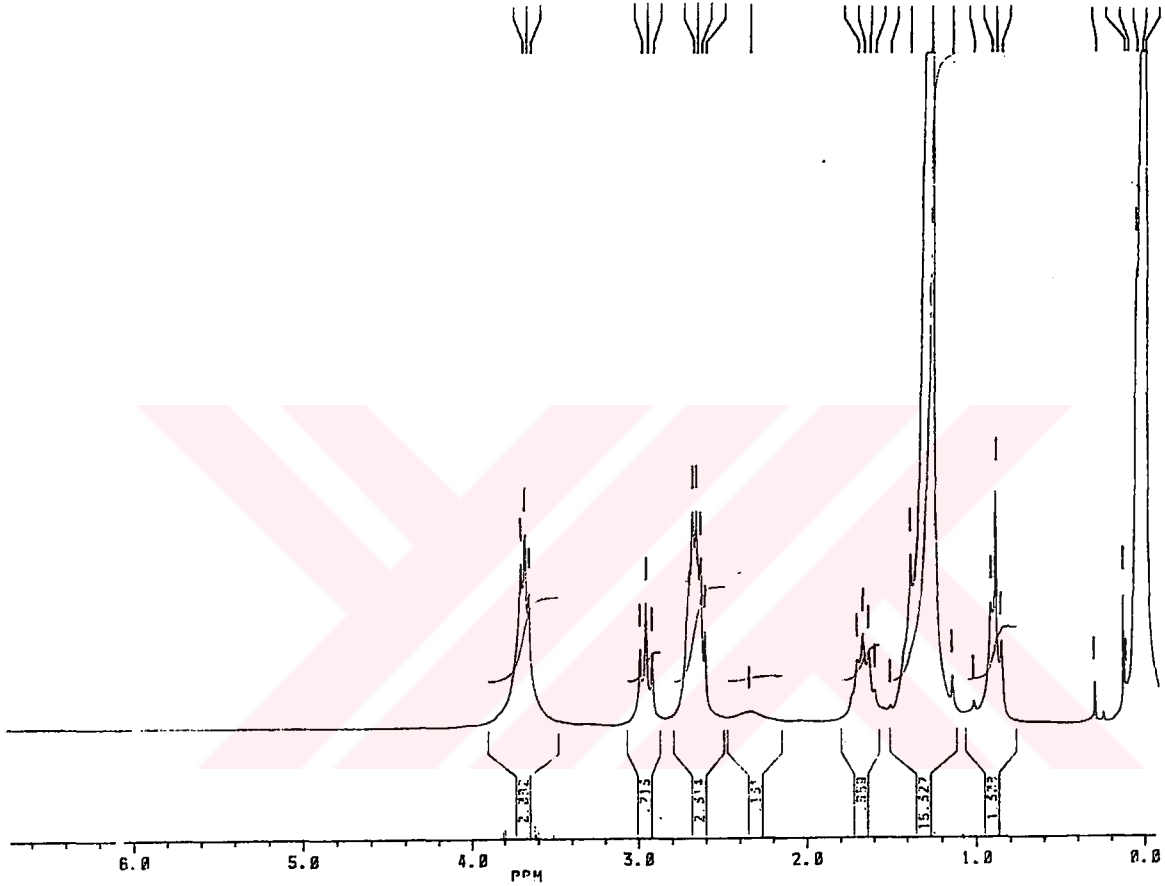


Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disüstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. 1-(2-Hidroksietil)piperazin de bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. Bu reaksiyonda 1 nolu bileşiğin NO₂ ye bağlı vinil grubundaki Cl atomunun süstitüsüyonu gerçekleşip molekülden bir mol HCl ayrılıp yeni 5 nolu madde oluşmuştur.

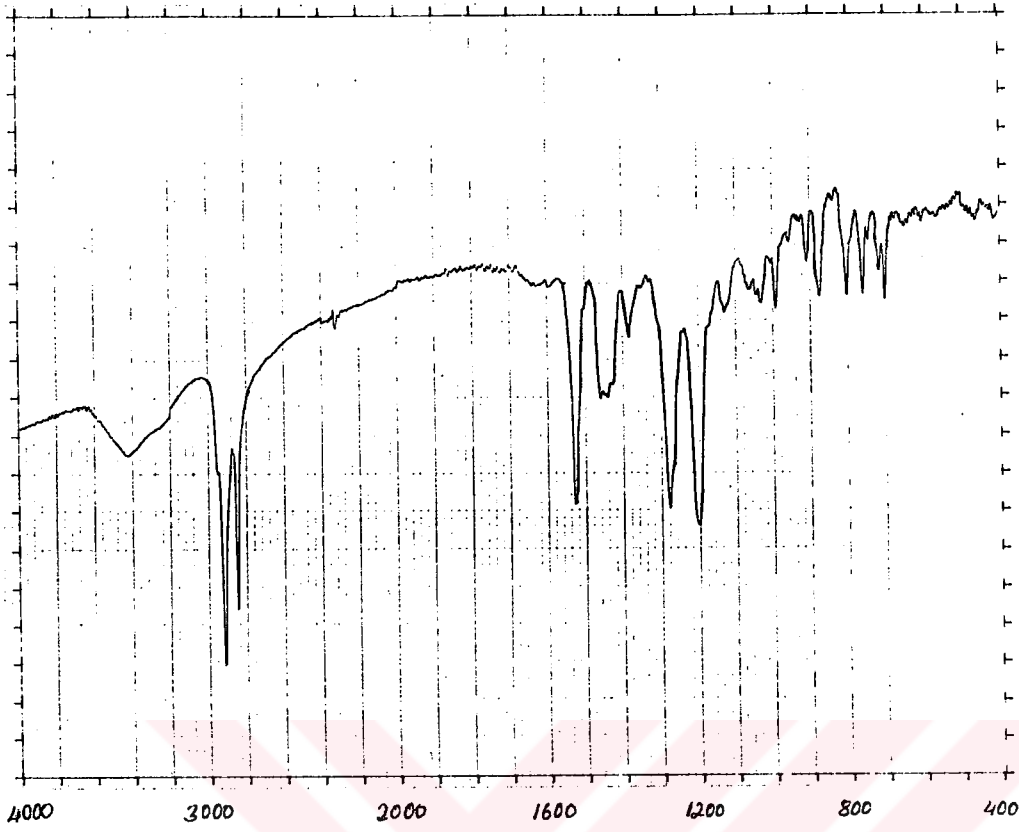
Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen 5 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde piperazin halkasındaki CH₂- grublarına ait multipletler δ: 3.5-3.9 ppm. ve δ: 2.5-2.8 ppm. arasındadır. Lineer alkil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubuna ait triplet δ: 2.9-3.1 ppm. bölgesinde beklenildiği gibidir. Alkil zincirinin ucundaki CH₃- grubuna ait multiplet ise δ: 0.8-1.0 ppm. arasında yer almaktadır. Yapıdaki diğer CH₂- grublarına ait multipletler ise δ: 1.1-1.5 ve 1.6-1.8 ppm. arasında beklenildiği gibidir. 5 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu şekil 10 da görülmektedir.

Bileşiğin IR spektrumunda ise, ν: 3420 cm⁻¹ de OH- grubuna ait bant, ν: 2840, 2920 ve 2955 cm⁻¹ de yapıdaki C-H bağlarına ait bantlar, ν: 1280 ve 1530 cm⁻¹ de NO₂- grubuna ait karakteristik bantlar yer almaktadır. 5 nolu bileşiğin IR spektrumu şekil 11 de görülmektedir.

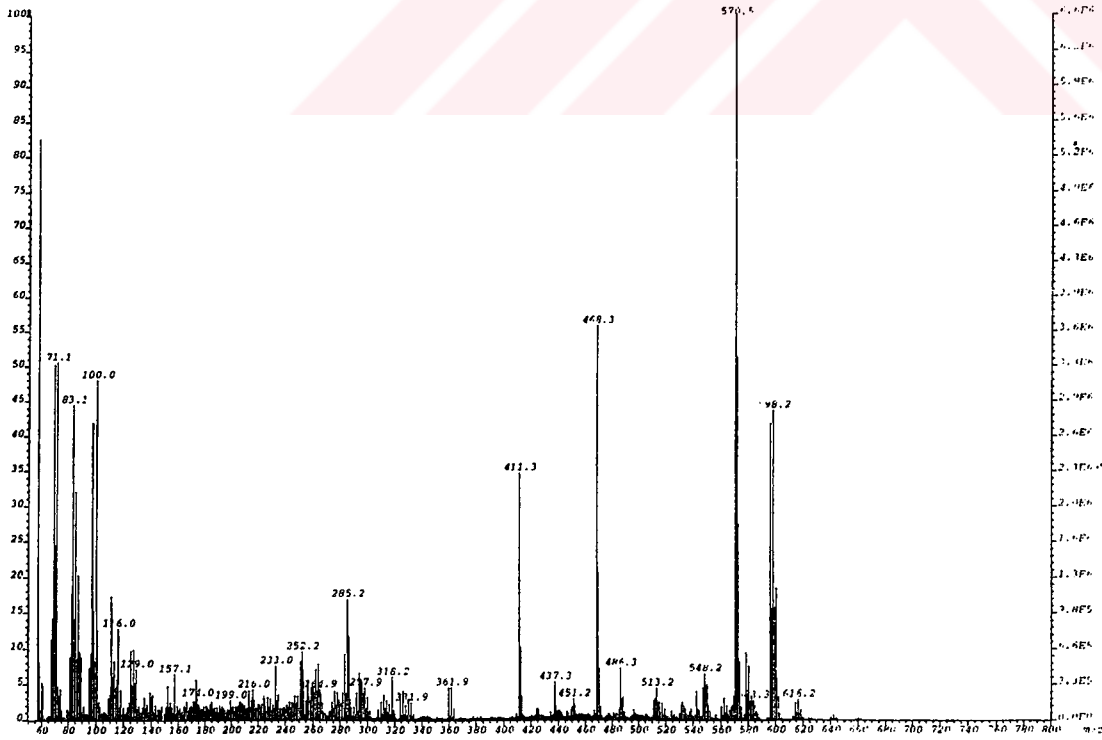
Molekölün kapalı formölü $C_{28}H_{50}SN_3Cl_3O_3$ ve moleköl ağırlığı 615.15 dir. Bileşiğın kütle spektrumu ise yapı ile uyumlu olarak 616.2 de mol piki vermiştir. 5 nolu bileşiğın kütle spektrumu şekil 12 de görölmektedir. Yukarıdaki tüm spektroskopik veriler yapıyı doğırlamaktadır.



Şekil 10 5 nolu maddenin 1H -NMR spektrumu.



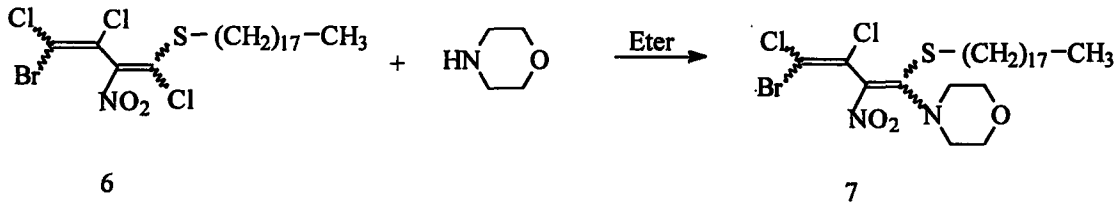
Şekil 11 5 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 12 5 nolu maddenin kütle spektrumu.

III-5. 2-Nitro-1,3,4-Triklor-4-Brom-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien İle Morfolin'in Reaksiyonu :

0.35 mmol 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (6) ve 0.35 mmol morfolin eterli ortamda 0°C ta reaksiyona girdiğinde N, S-disübstitüe dien yapısındaki bilinmeyen yeni 7 nolu madde meydana gelmiştir.



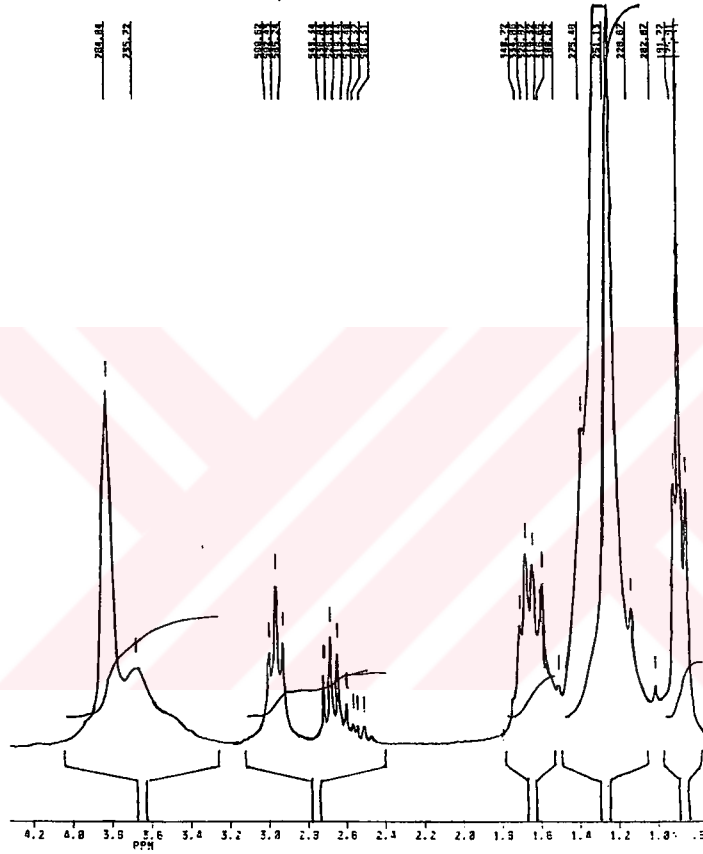
Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disübstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. Morfolin de bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. Bu reaksiyonda NO₂ ye bağlı vinil grubundaki Cl atomunun sübstütüsyonu ve bir mol HCl'in ayrılması sonucunda heterosiklik yapıda N,S-disübstitüe dien yapısındaki yeni bileşik oluşmuştur.

Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen 7 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, morfolin halkasındaki iki CH₂- grubuna ait multiplet δ: 3.4-4.0 ppm. arasında görülmektedir. Diğer iki CH₂- grubuna ve uzun alkil zincirindeki CH₂- gruplarına ait multiplet ise δ: 1.1-1.8 ppm. arasındadır. Lineer alkil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubuna ait multiplet beklenildiği gibi δ: 2.9-3.1 ppm. arasındadır. Zincirin sonundaki CH₃- grubuna ait multiplet ise δ: 0.8-1.0 ppm. arasında yer almaktadır. 7 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu şekil 13'de görülmektedir.

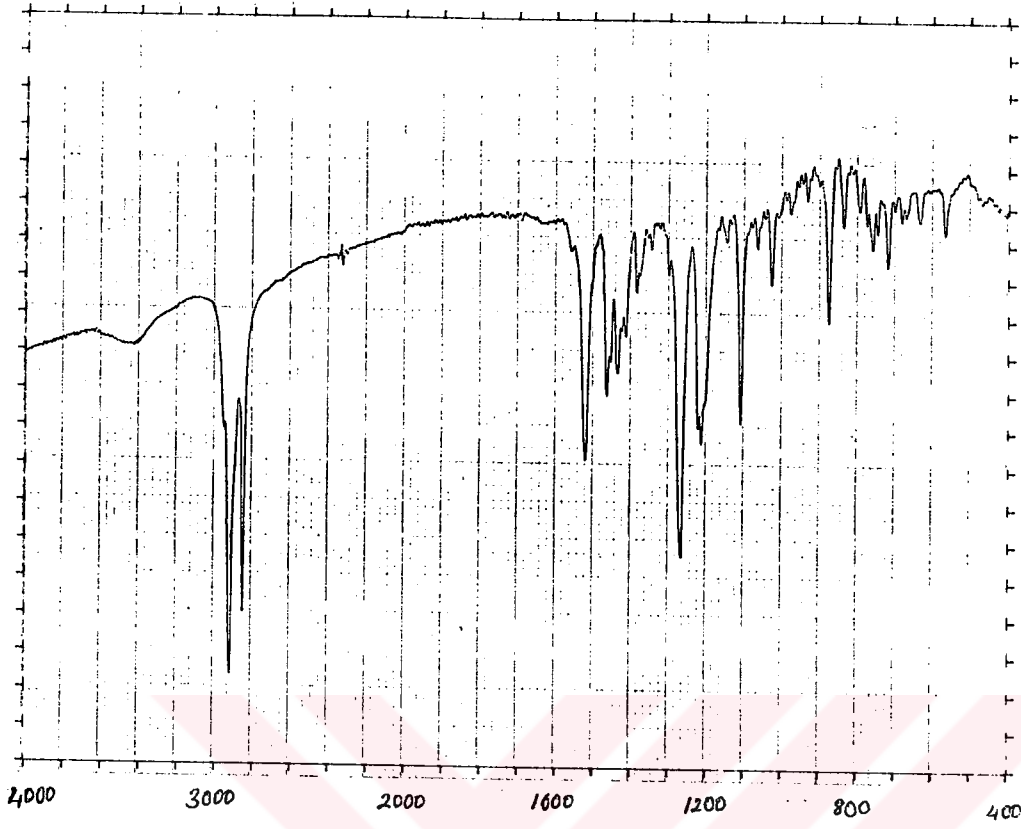
Bileşiğin IR spektrumunda ise, ν: 2840,2910 ve 2955 cm⁻¹ de yapıdaki C-H bağlarına ait bantlar, ν: 1560 cm⁻¹ de C=C bağlarından ileri gelen bant ve ν: 1265, 1300,

v: 1520 cm^{-1} de ise NO_2^- grubuna ait bantlar yer almaktadır. 7 nolu bileşiğin IR spektrumu şekil 14'de görülmektedir.

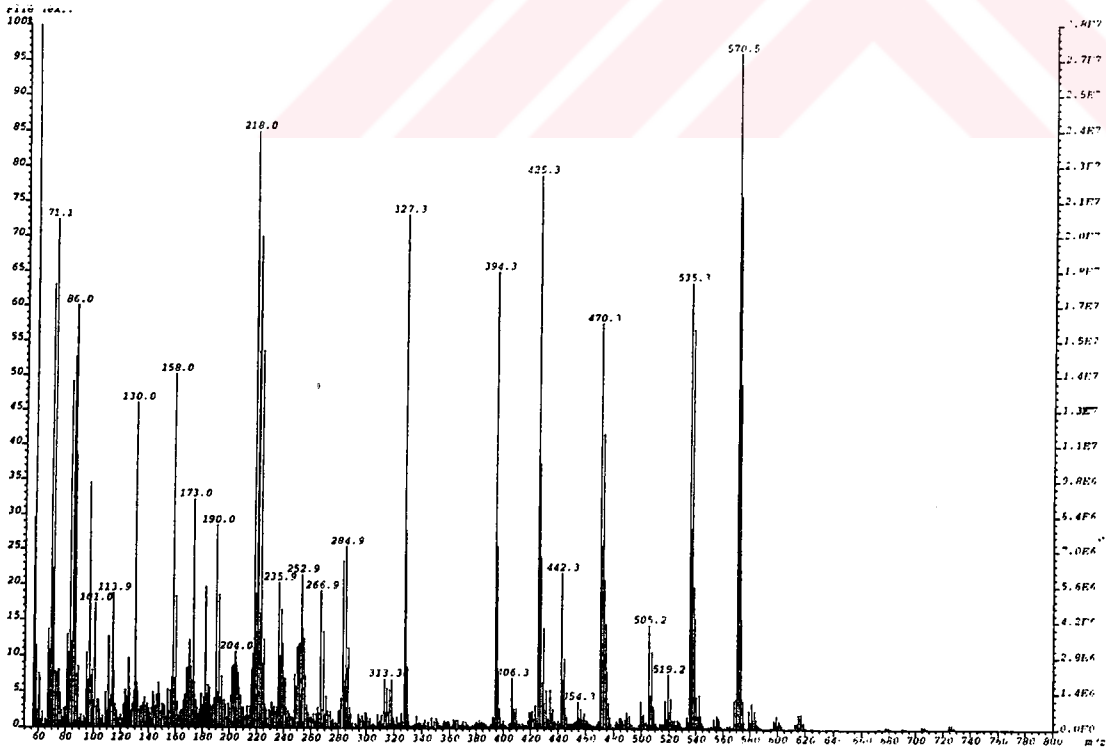
Molekölün kapalı formölü $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{BrSO}_3$ ve molekül ağırlığı 616.53 dür. Bileşiğin kütle spektrumundaki 617.2 deki mol piki yapıyla uyumludur. 7 nolu bileşiğin kütle spektrumu şekil 15'de görülmektedir.



Şekil 13 7 nolu maddenin ^1H -NMR spektrumu.



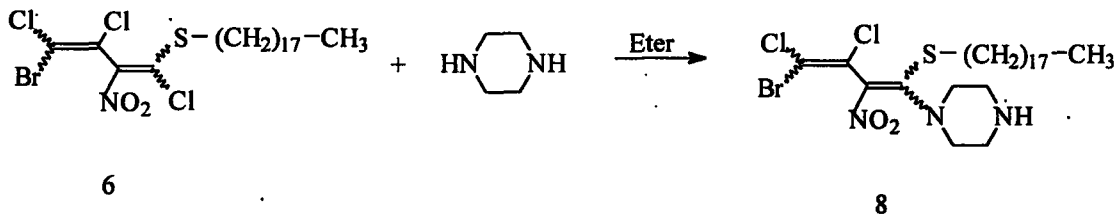
Şekil 14 7 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 15 7 nolu maddenin kütle spektrumu.

III-6. 2-Nitro-1,3,4-Triklor-4-Brom-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (6) Piperazin'in Reaksiyonu :

0.35 mmol 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (6) ve 0.35 mmol piperazin eterli ortamda 0°C ta reaksiyona girdiğinde N, S-disübstitüe dien yapısındaki bilinmeyen yeni 8 nolu madde meydana gelmiştir.

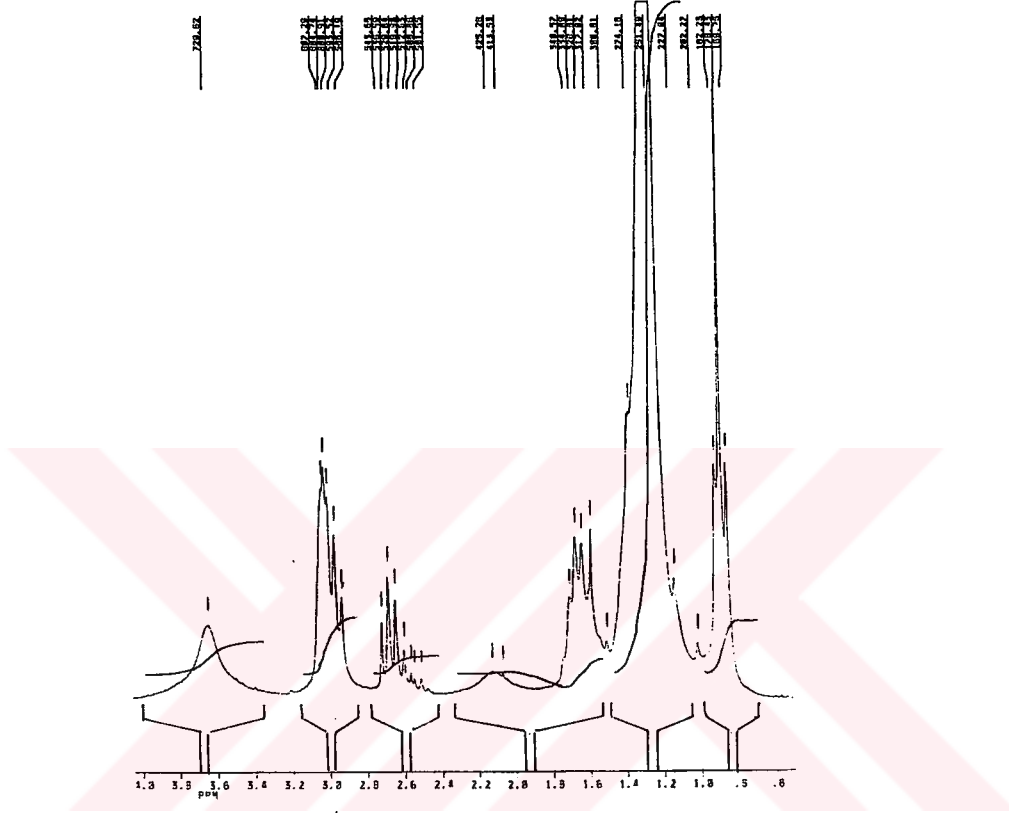


Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disübstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. Piperazin de bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. Bu reaksiyon da piperazin'in bir NH- grubu sübstitüsyona katılmıştır. Ancak diğer NH- grubu ise katılmayıp serbest halde kalarak korunmuştur.

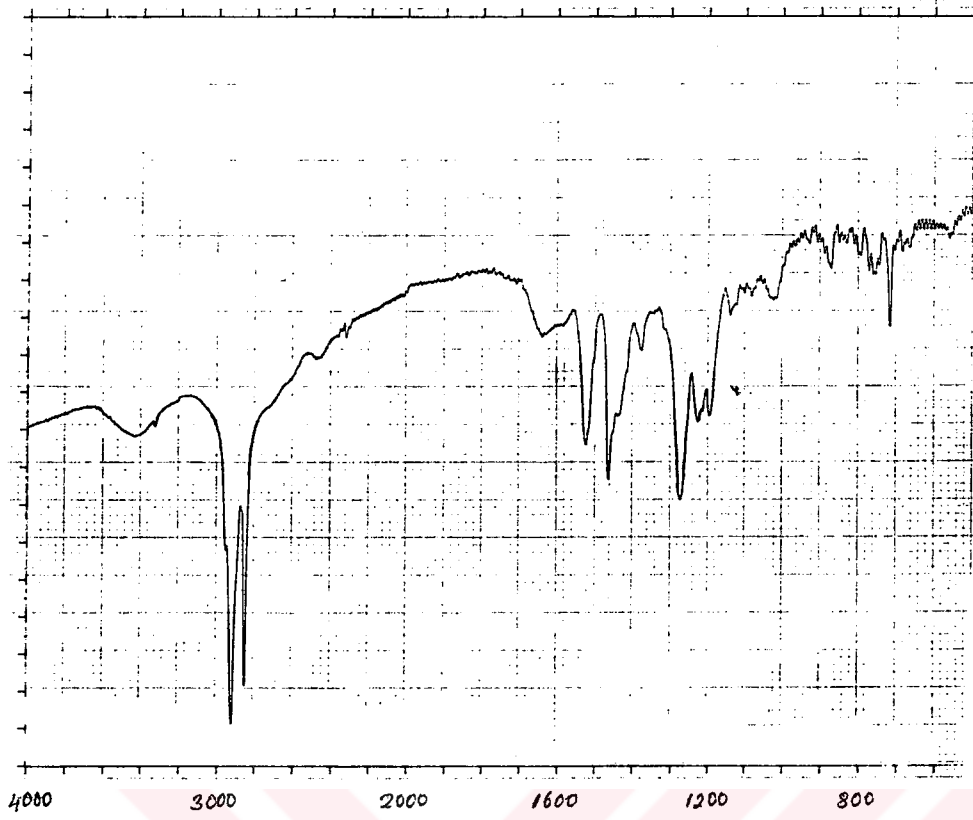
8 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunu incelendiğinde, δ: 3.5-3.8 ppm. arasında yapıdaki serbest kalan NH- grubundan kaynaklanan singlet yer almaktadır. Lineer alkil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubuna ait multipler δ: 2.8-3.2 ppm. arasındadır. Alkil zincirindeki diğer CH₂-'lere ve piperazin halkasında bulunan CH₂- gruplarına ait multipler δ: 1.0-2.2 ppm. arasında yer almaktadır. Alkil zincirinin sonundaki CH₃- grubuna ait multipler δ: 0.7-1.0 ppm. arasında beklenildiği gibidir. 8 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumunu şekil 16'da yer almaktadır.

Ele geçen bileşiğin IR spektrumunda ν: 3420 cm⁻¹ de NH- bağından ileri gelen bant, ν: 2840, 2920, 2955 cm⁻¹ de C-H bağlarına ait bantlar, ν: 1275, 1525 1590 cm⁻¹ de NO₂- grubuna ait karakteristik bantlar görülmektedir. 8 nolu bileşiğin IR spektrumunu şekil 17'de yer almaktadır.

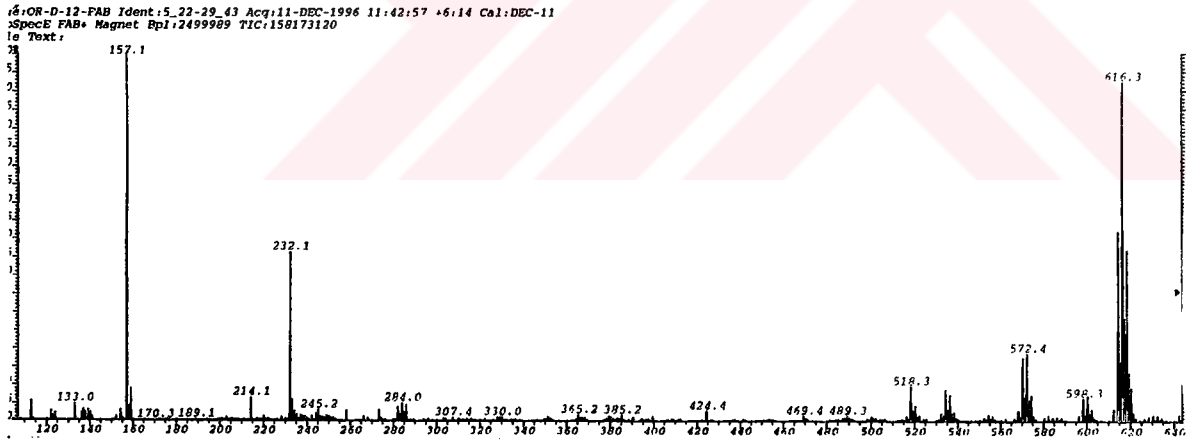
Bileşiğin kapalı formülü $C_{26}H_{46}N_3Cl_2BrSO_2$ ve molekül ağırlığı 615.54 dır. İleşiğin kütle spektrumu yapı ile uyumlu olarak 616.3 de mol piki vermiştir. 8 nolu bileşiğin kütle spektrumu şekil 18’de yer almaktadır.



Şekil 16 8 nolu maddenin 1H -NMR spektrumu.



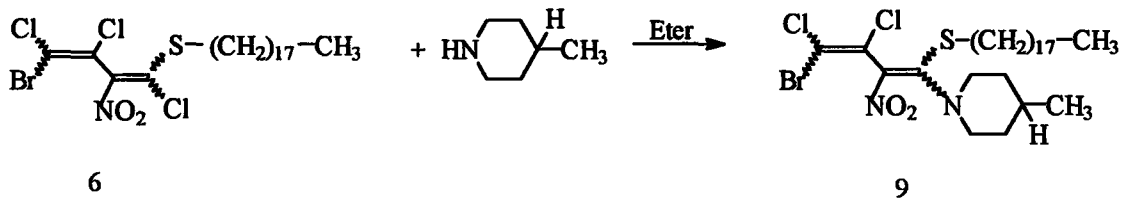
Şekil 17 8 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 18 8 nolu maddenin kütle spektrumu

III-7. 2-Nitro-1,3,4-Triklor-4-Brom-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (6) ve 4-Metil Piperidin'in Reaksiyonu :

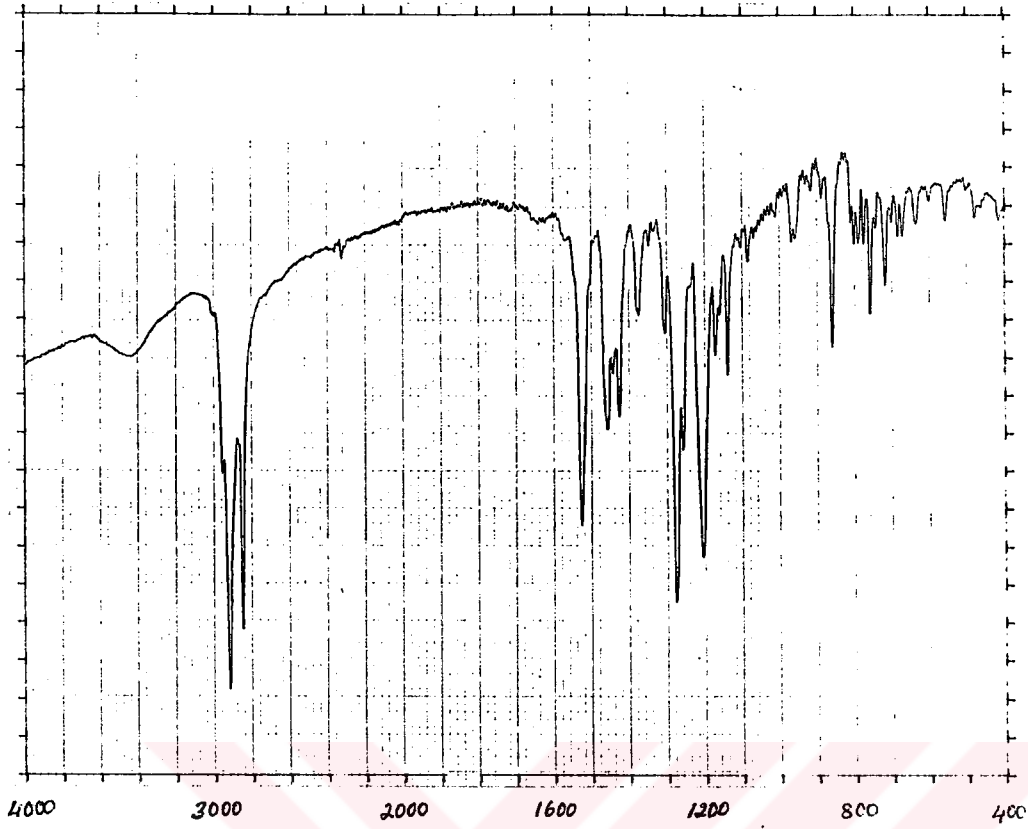
0.18 mmol 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (6) ile 0.18 mmol 4-Metil piperidin eterli ortamda reaksiyona girdiğinde N,S-disübstitüe dien yapısındaki yeni 9 nolu madde meydana gelmiştir.



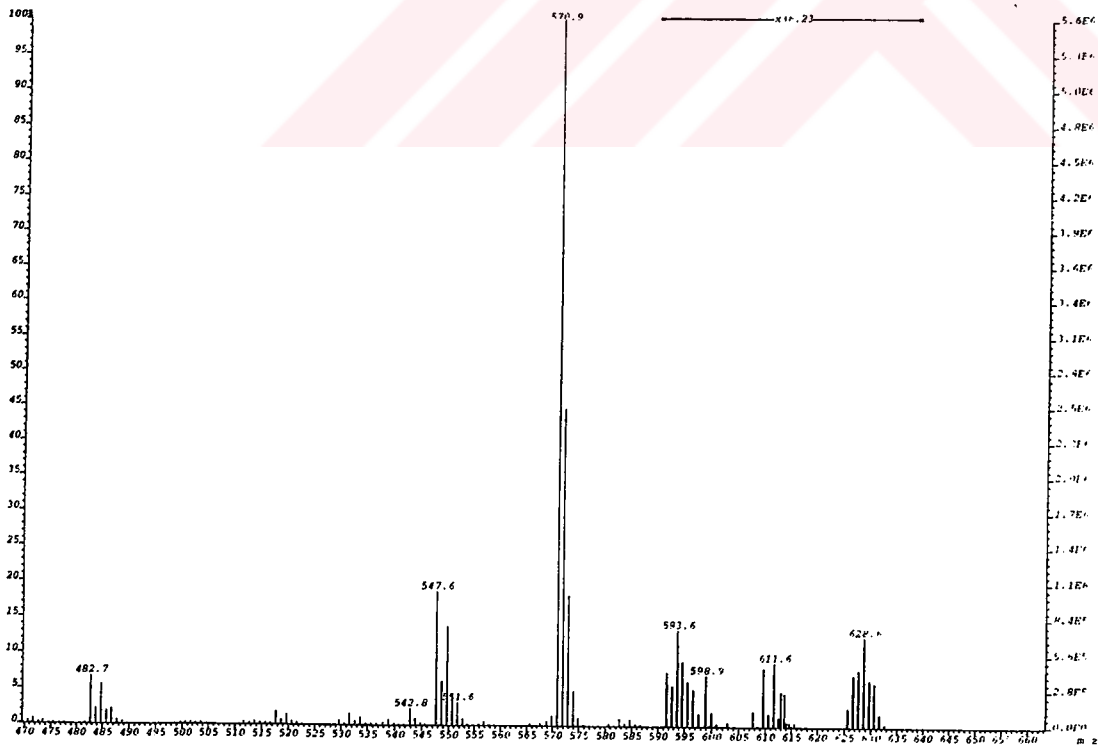
Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disübstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. 4-Metil piperidin de bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. Bu reaksiyonda 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien'in NO₂'ye bağlı vinil grubu sübstitüsyona katılmış ve bir mol HCl molekülünden ayrılmıştır. Sonuçta heterosiklik yapıda N,S-disübstitüe dien yapısındaki yeni 9 nolu madde meydana gelmiştir.

Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen 9 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, δ: 3.8-4.1 ppm. arasında yer alan geniş singlet, piperidin halkasına bağlı protondan kaynaklanmaktadır. Piperidin halkasındaki CH₂- gruplarından kaynaklanan multipletlerden birisi δ: 2.5-2.8 ppm. arasında diğeri ise lineer alkil zincirindeki CH₂- grupları ile beraber δ: 1.1-2.0 ppm. arasında yer almaktadır. δ: 3.2-3.5 ppm. arasındaki triplet yine piperidin halkasındaki bir CH₂- grubuna aittir. δ: 2.9-3.1 ppm. arasındaki triplet ise lineer alkil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubuna aittir. Yapıdaki CH₃- gruplarından kaynaklanan multiplet ise δ: 0.8-1.1 ppm. arasında beklenildiği gibidir. 9 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu şekil 19'da yer almaktadır.

Bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde ise, ν: 2840, 2920 ve 2960 cm⁻¹de yapıdaki C-H bağlarına ait bantlar yer almaktadır. ν: 1570 cm⁻¹ de C=C bağlarından ileri gelen



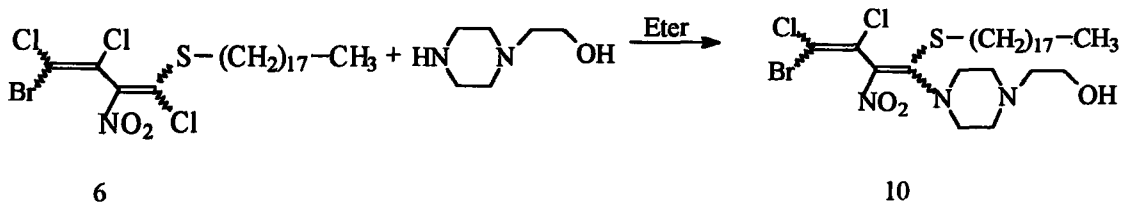
Şekil 20 9 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 21 9 nolu maddenin kütle spektrumu.

III-8. 2-Nitro-1,3,4-Triklor-4-Brom-1-Mono(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (6) ve 1-(2-Hidroksietil)Piperazin'in Reaksiyonu :

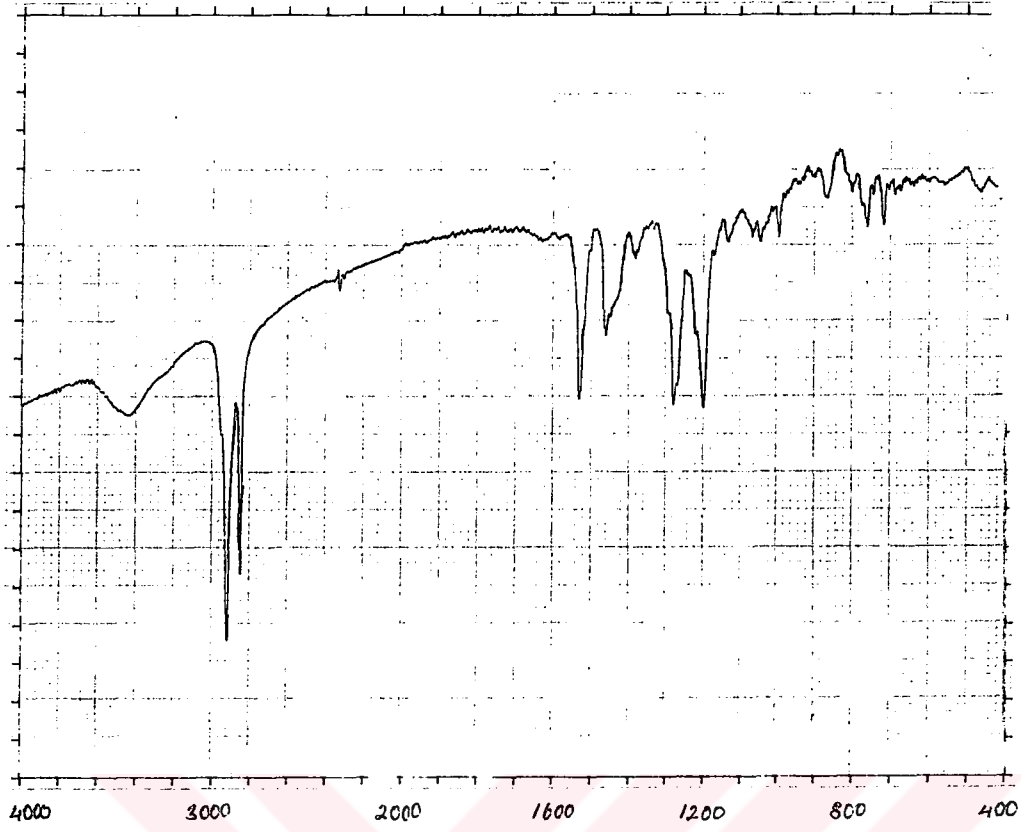
0.18 mmol 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien 6 ve 0.18 mmol 1-(2-hidroksietil)piperazin eterli ortamda reaksiyona sokularak N,S-disübstitüe dien yapısındaki yeni 10 nolu madde meydana gelmiştir.



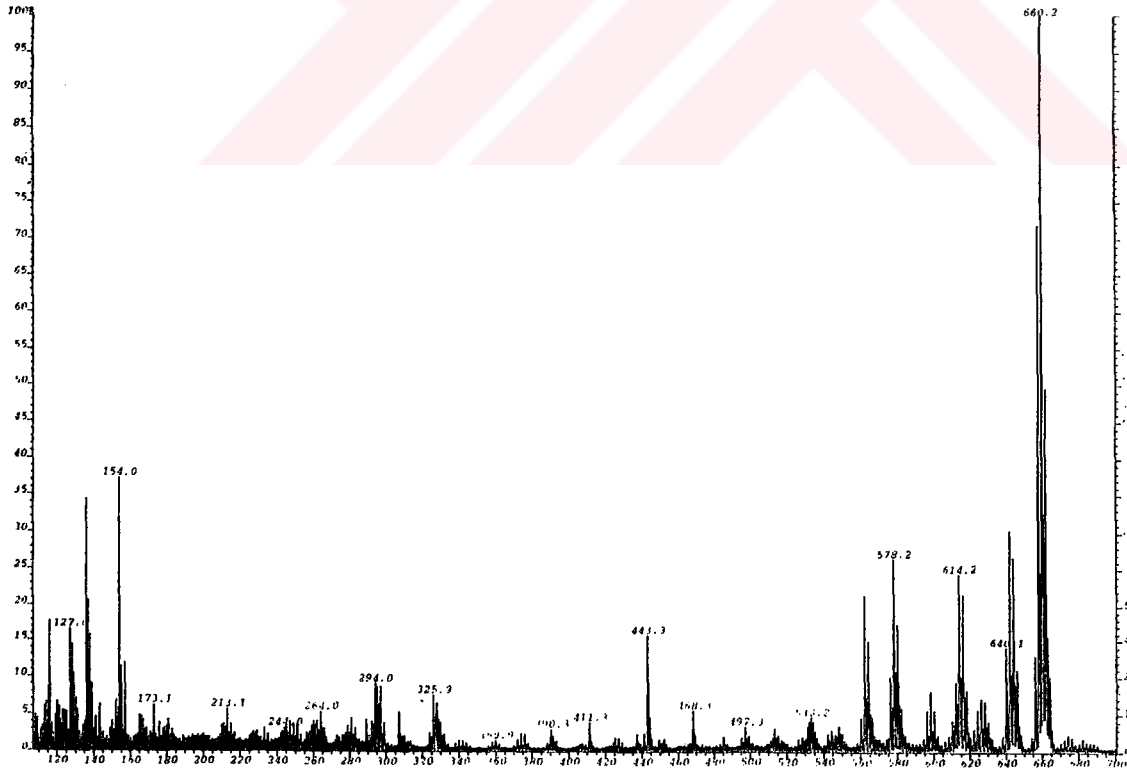
Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disübstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. 1-(2-Hidroksietil)piperazin de bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. Bu reaksiyon da süstitüsyon 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien'in NO₂'ye bağlı vinil grubundaki Cl- atomu ile gerçekleşmiştir ve molekülden bir mol HCl ayrılmıştır. Reaksiyon sonucu meydana gelen ürün heterosiklik yapıda N,S-disübstitüe dien bileşiği olup OH- grubu serbest halde korunmuştur.

Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen 10 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde piperazin halkasındaki CH₂- gruplarına ait üç multipletten biri δ: 3.5-3.9 ppm. arasında, ikincisi δ: 2.5-3.1 ppm. arasında, diğeri ise δ: 1.1-1.9 ppm. bölgesinde yer almaktadır. Lineer alkil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubu da 2.5-3.1 ppm. multiplet bölgesinde yer almaktadır. Alkil zincirinin ucundaki CH₃- grubuna ait multiplet ise δ: 0.8-1.0 ppm. arasında yer almaktadır. Yapıdaki diğer CH₂- gruplarına ait multiplet ise δ: 1.1-1.9 ppm. bölgesi içinde bulunmaktadır. 10 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu şekil 22'de yer almaktadır.

Şekil 22 10 nolu maddenin ^1H -NMR spektrumu.



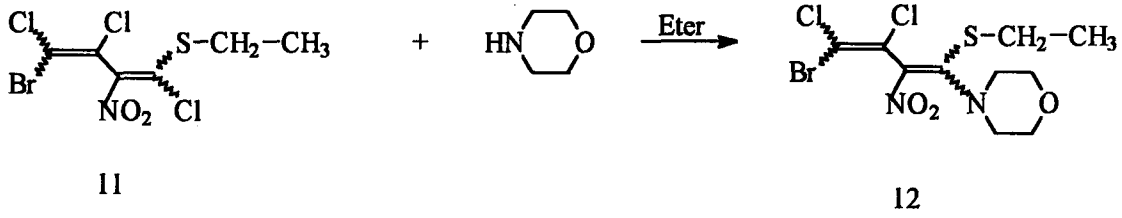
Şekil 23 10 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 24 10 nolu maddenin kütle spektrumu.

III-9. 2-Nitro-1,3,4-Triklor-4-Brom-1-Mono(Etiltiyo)-1,3-Butadien İle Morfolin'in Reaksiyonu :

0.3 mmol 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(etiltiyo)-1,3-butadien (**11**) nolu madde ile 0.3 mmol morfolin eterli ortamda 0°C ta reaksiyona sokulduğunda N,S-disübstitüe dien yapısındaki yeni **12** nolu madde oluşmuştur.

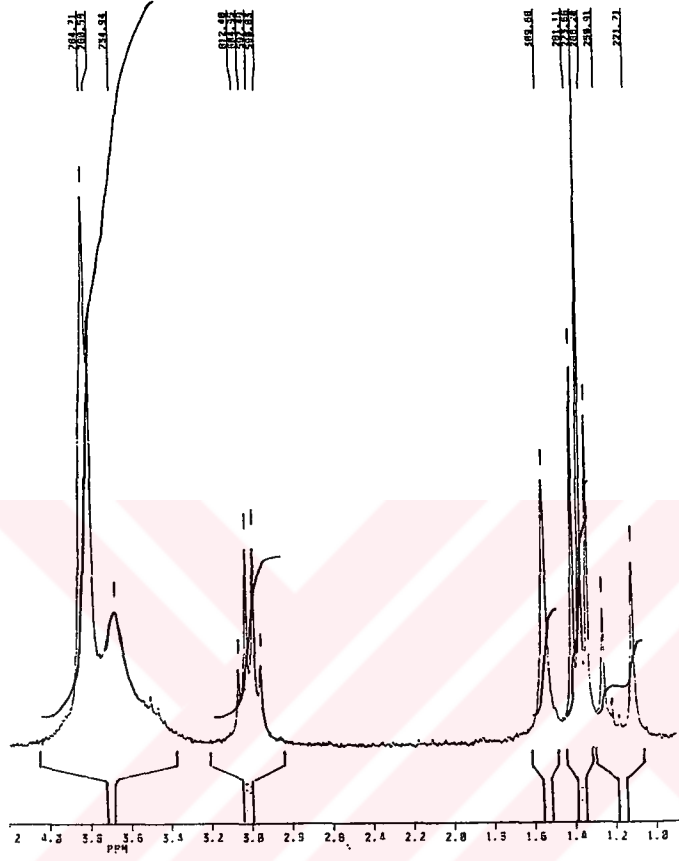


Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disübstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. Morfolinde bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. Bu reaksiyonda 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(etiltiyo)-1,3-butadien'in NO₂'ye bağlı vinil grubunun Cl atomu süstitüsyona uğramış ve molekülden bir mol HCl ayrılarak N,S-disübstitüe heterosiklik yapıda yeni dien bileşiği meydana gelmiştir.

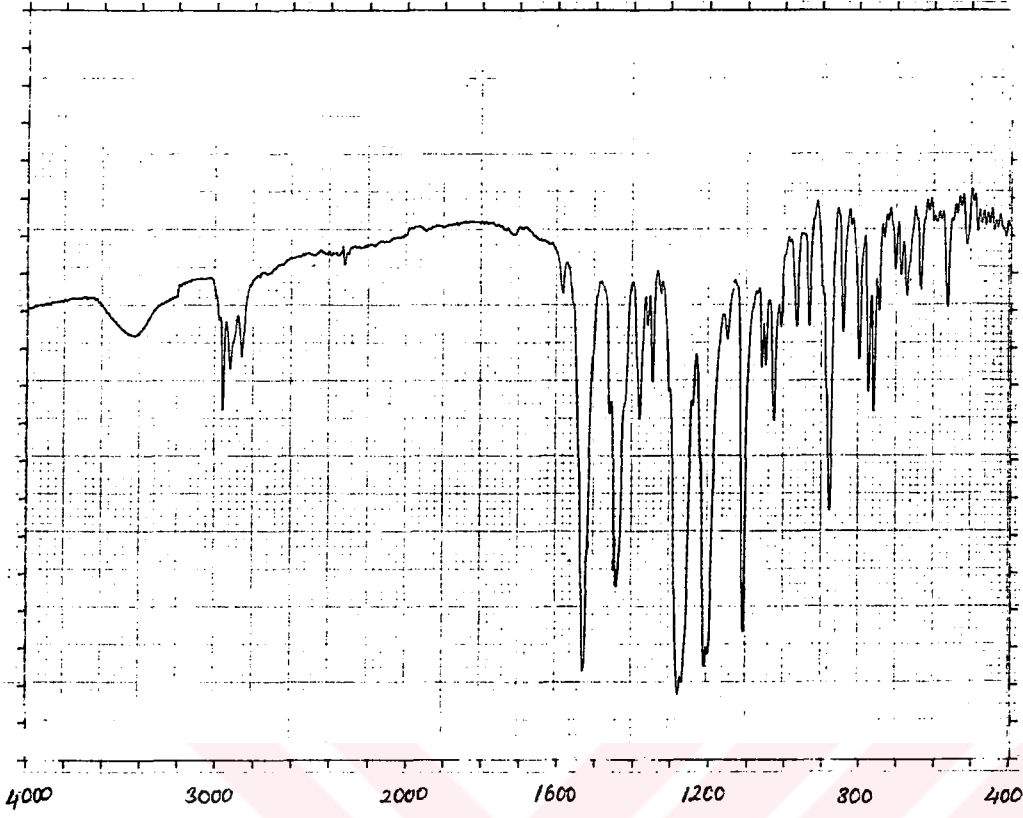
Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen **12** nolu bileşiğin ¹H-NMR spekturumu incelendiğinde, yapıdaki morfolin halkasındaki iki CH₂- gruplarından ileri gelen multiplet δ: 3.4-4.0 ppm. arasındadır. Yapıda bulunan etil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubundan ileri gelen kuartet δ: 2.9-3.1 ppm. arasındadır. Etil zincirinin sonundaki metil grubuna ait triplet ise δ: 1.3-1.5 ppm. arasındadır. **12** nolu bileşiğin ¹H-NMR spekturumu şekil 25'de görülmektedir.

Ele geçen bileşiğin IR spekturumunda ise ν: 2860, 2920 ve 2960 cm⁻¹de yapıdaki C-H bağlarından ileri gelen bantlar yer almaktadır. ν: 1340 ve 1525 cm⁻¹de NO₂- grubundan ileri gelen karakteristik bantlar yer almaktadır. ν: 1580 cm⁻¹ C=C bağlarına ait bant bulunmaktadır. **12** nolu bileşiğin IR spekturumu şekil 26'da görülmektedir.

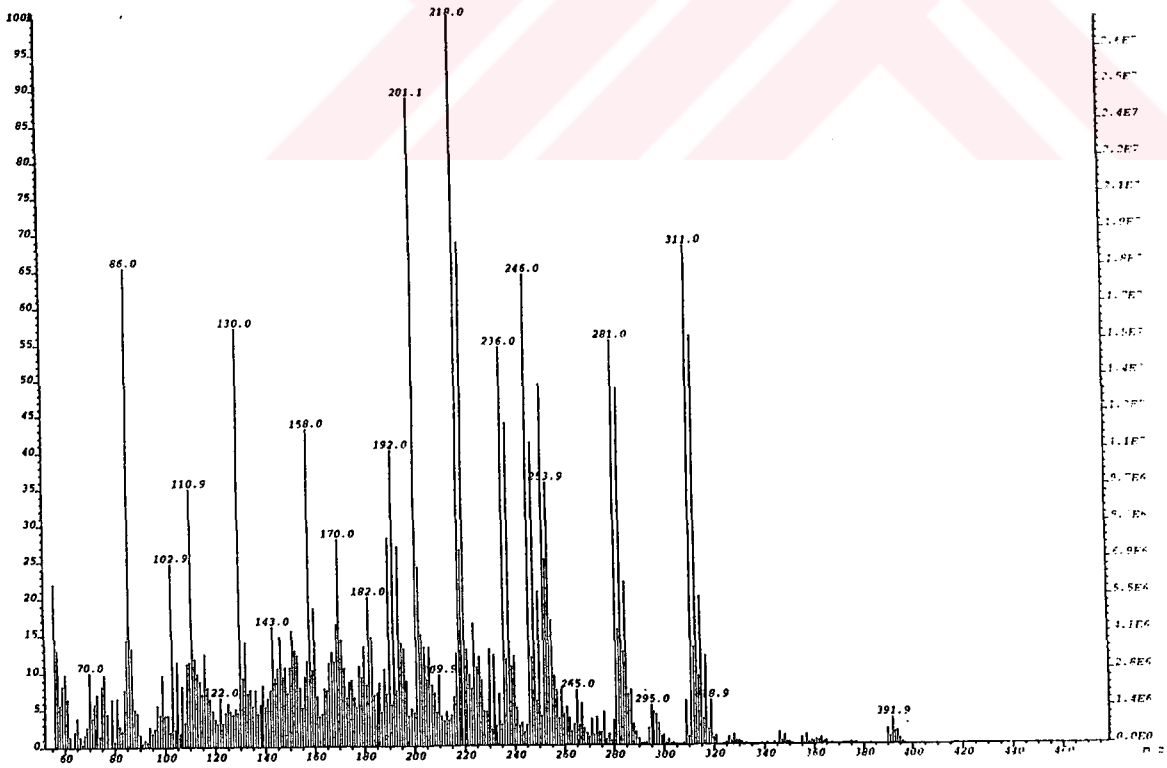
Molekölün kapalı formölü $C_{10}H_{13}Cl_2BrN_2O_3S$ ve molekül ağırlığı 392.01 dir. Bileşiğın kütle spektrumunda ise 391.9 da mol piki vardır. Yukarıdaki tüm spektroskopik veriler yapıyı doğrulamaktadır. 12 nolu bileşiğın kütle spekturumu şekil 27’de görölmektedir.



Şekil 25 12 nolu maddenin 1H -NMR spekturumu.



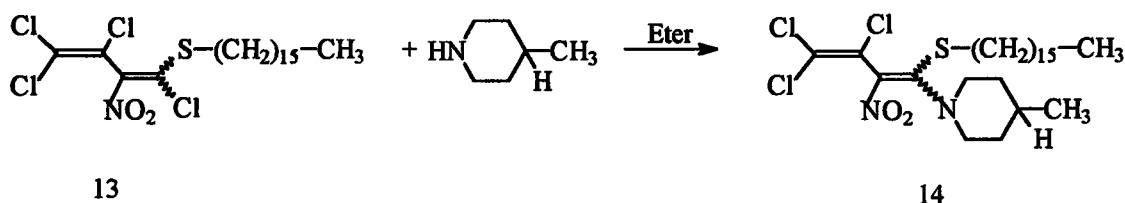
Şekil 26 12 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 27 12 nolu maddenin kütle spektrumu.

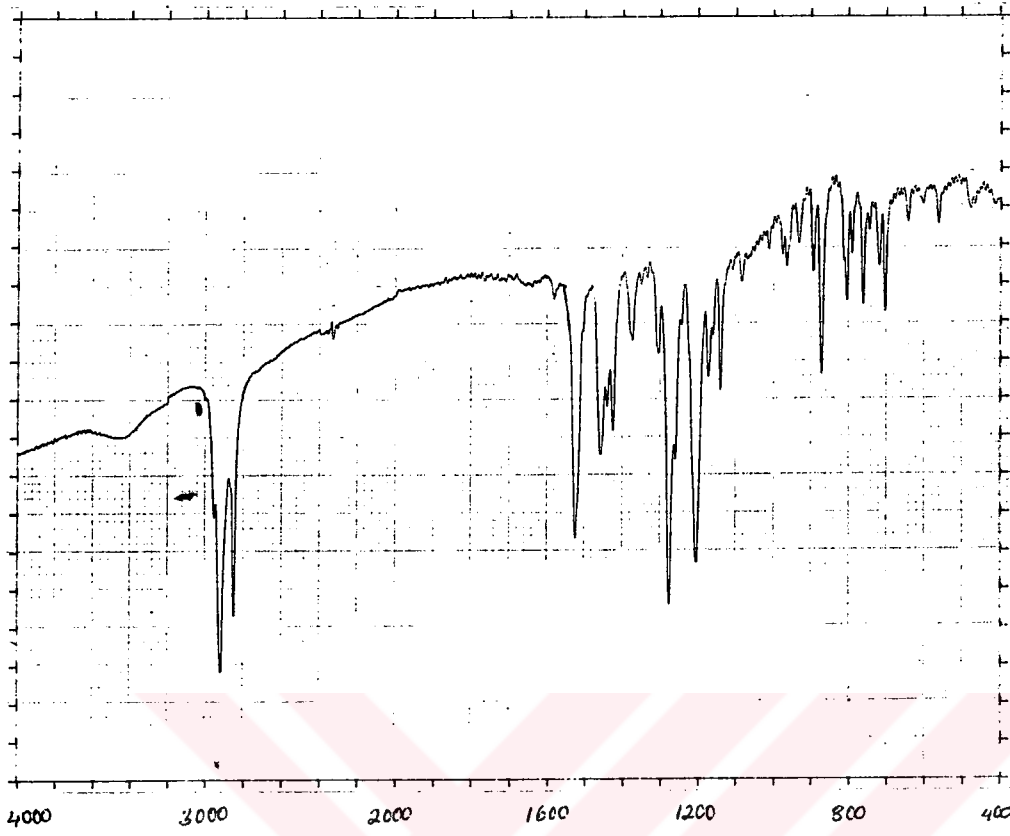
III-10. 2-Nitro-1, 3, 4, 4-Tetraklor-1-Mono(Heksadesiltiyo)-1, 3-Butadien ile 4-Metil Piperidin'in Reaksiyonu :

0.4 mmol 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1, 3-butadien (**13**) ile 0.4 mmol 4-metil piperidin eterli ortamda reaksiyona girdiğinde N, S-disübstitüe dien yapısındaki yeni **14** nolu madde meydana gelmiştir.

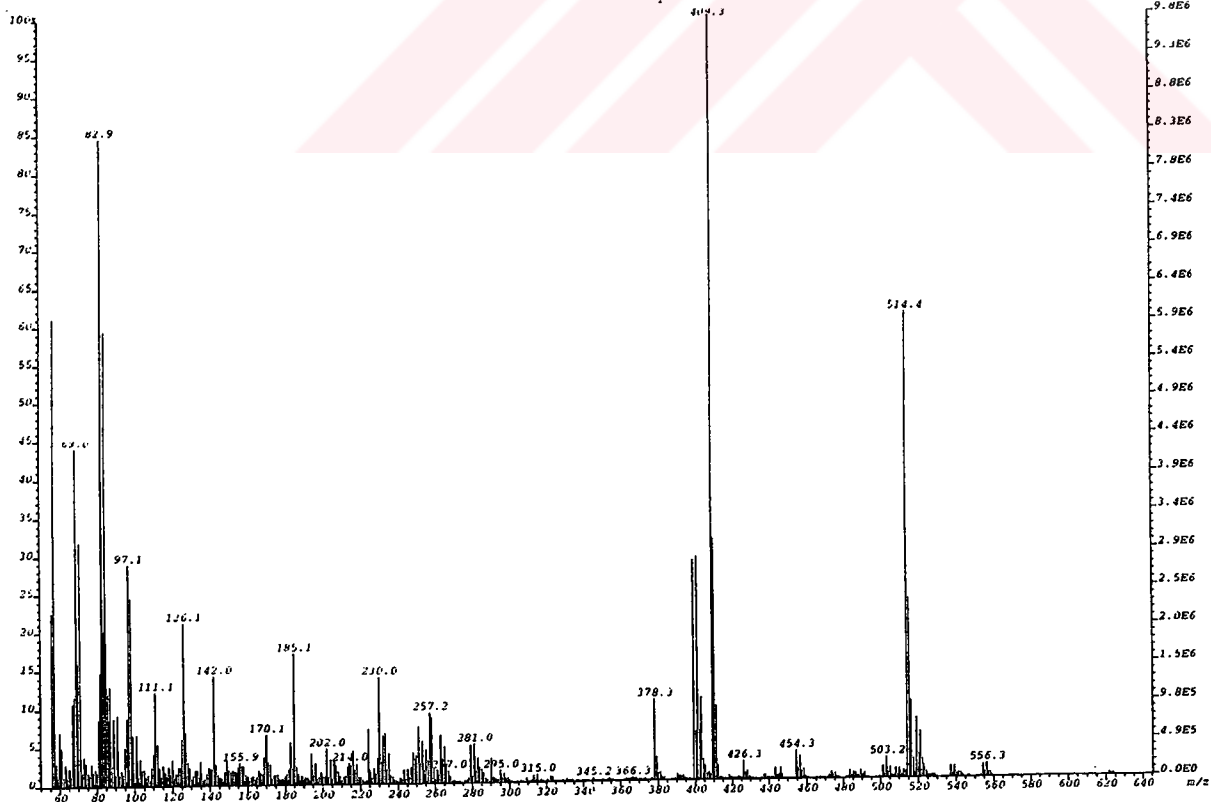


Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disübstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. 4-Metil piperidin de bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. Bu reaksiyonda 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1, 3-butadien'in NO₂'ye bağlı vinil grubu süstitüsyona katılmış ve bir mol HCl molekülden ayrılmıştır. Sonuçta heterosiklik yapıda N,S-disübstitüe dien yapısındaki yeni **14** nolu madde meydana gelmiştir.

Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen **14** nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, δ: 3.8-4.2 ppm. arasında yer alan geniş singlet, piperidin halkasına bağlı protondan kaynaklanmaktadır. δ: 3.2-3.5 ppm. arasındaki triplet yine piperidin halkasındaki bir CH₂- grubuna aittir. δ: 2.9-3.1 ppm. arasındaki triplet ise lineer alkil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubuna aittir. Zincirdeki ve halkadaki diğer CH₂- gruplarına ait multiplet ise δ: 1.1-2.0 ppm. arasındadır. Yapıdaki CH₃- gruplarından kaynaklanan multiplet ise δ: 0.8-1.1 ppm. arasında beklenildiği gibidir. **14** nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu şekil 28'de görülmektedir.



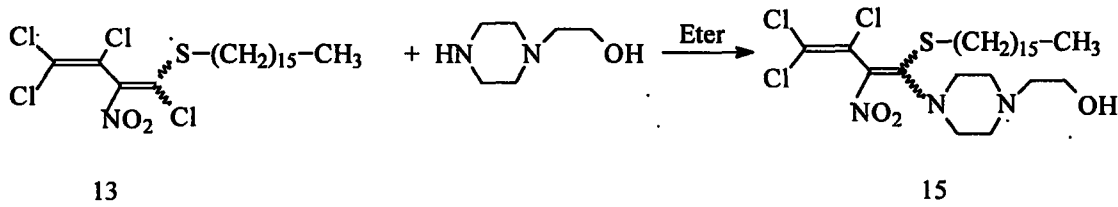
Şekil 29 14 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 30 14 nolu maddenin kütle spektrumu.

III-11. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Heksadesiltiyo)-1, 3-Butadien (13) ve 1-(2-Hidroksietil)Piperazin'in Reaksiyonu :

0.4 mmol 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1, 3-butadien (13) ve 0.4 mmol 1-(2-Hidroksietil)piperazin eterli ortamda reaksiyona sokularak N,S-disübstitüe dien yapısındaki yeni 15 nolu madde meydana gelmiştir.

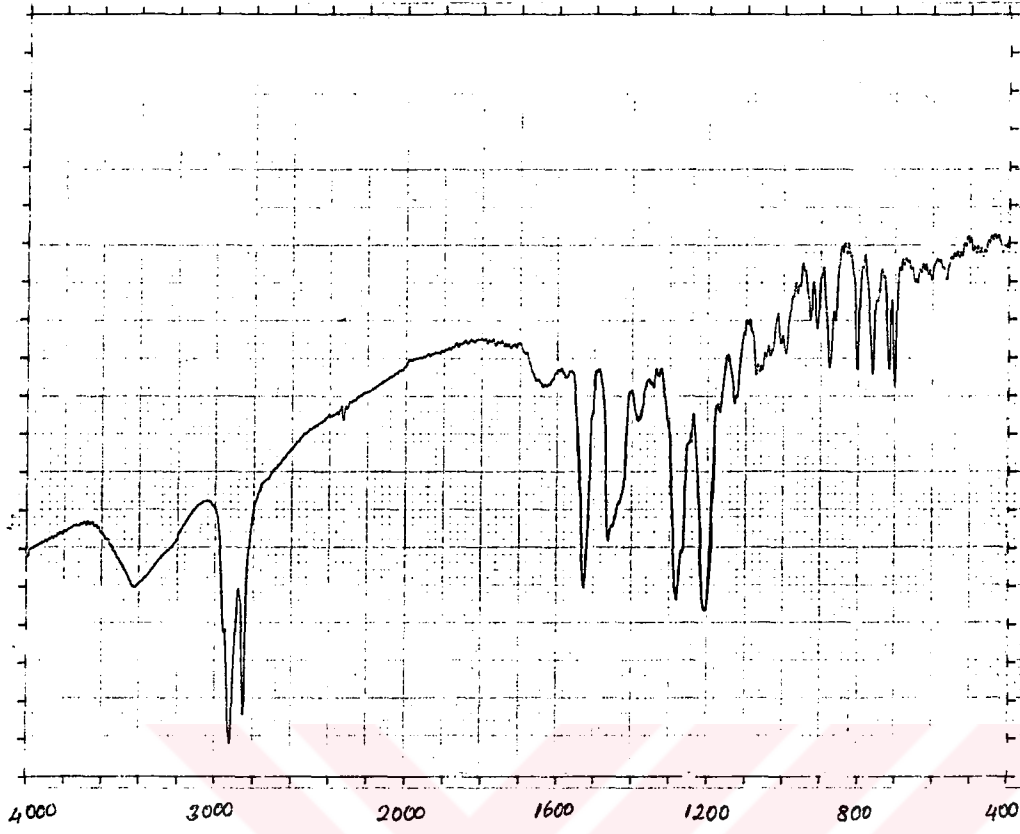


Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disübstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. 1-(2-Hidroksietil)piperazin de bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. Bu reaksiyon da süstitüsyon 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono (hekza desiltiyo)-1, 3-butadien'in NO₂'ye bağlı vinil grubundaki Cl atomu ile gerçekleşmiştir ve molekülden bir mol HCl ayrılmıştır. Reaksiyon sonucu meydana gelen ürün heterosiklik yapıda N,S-disübstitüe dien bileşiği olup OH- grubu serbest halde korunmuştur.

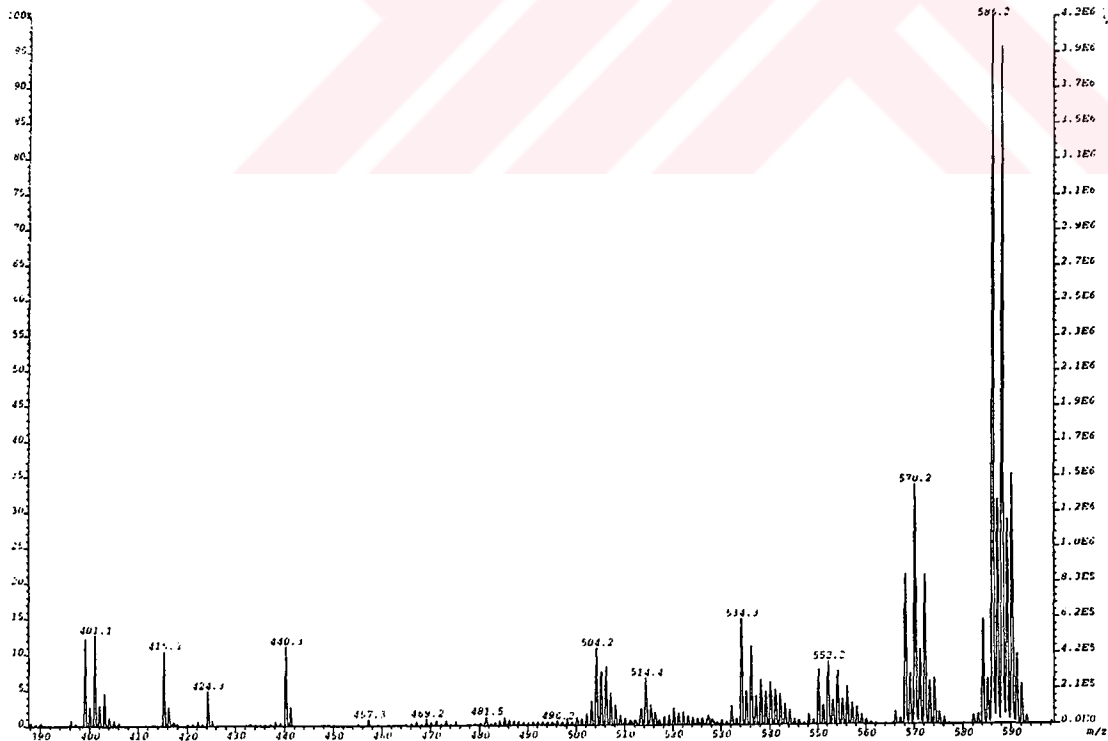
Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen 15 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde piperazin halkasındaki CH₂- gruplarına ait multipletler δ: 3.6-3.8 ppm. ve δ: 2.6-2.8 ppm. arasındadır. Lineer alkil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubuna ait triplet δ: 2.8-3.0 ppm. bölgesinde beklenildiği gibidir. Alkil zincirinin ucundaki CH₃- grubuna ait multiplet ise δ: 0.8-1.0 ppm. arasında yer almaktadır. Yapıdaki bulunan diğer CH₂- gruplarına ait multiplet δ: 1.1-1.8 ppm. arasındadır. 15 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu şekil 31'de görülmektedir.

Bileşiğin IR spektrumunda ise, ν: 3420 cm⁻¹ de OH- grubuna ait bant, ν: 2840, 2920 ve 2960 cm⁻¹ de yapıdaki C-H bağlarına ait bantlar, ν: 1580 cm⁻¹ de C=C bağlarına

Şekil 31 15 nolu maddenin ¹H-NMR spektrumu.



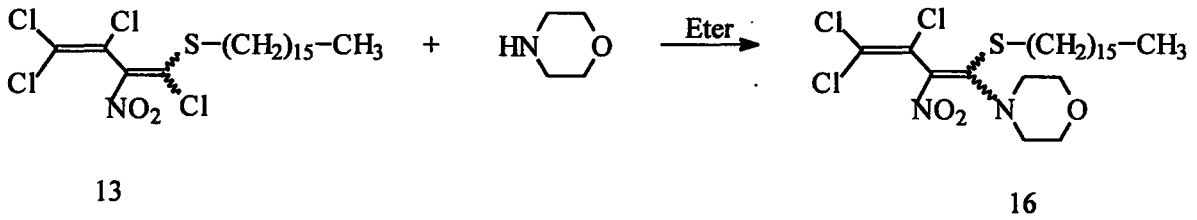
Şekil 32 15 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 33 15 nolu maddenin kütle spektrumu.

III-12. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Heksadesiltiyo)-1, 3-Butadien (13) ve Morfolin'in Reaksiyonu :

0.4 mmol 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1, 3-butadien (13) ile 0.4 mmol morfolin eterli ortamda 0°C ta reaksiyona sokulduğunda N,S-disübstitüe dien yapısındaki yeni 16 nolu madde oluşmuştur.



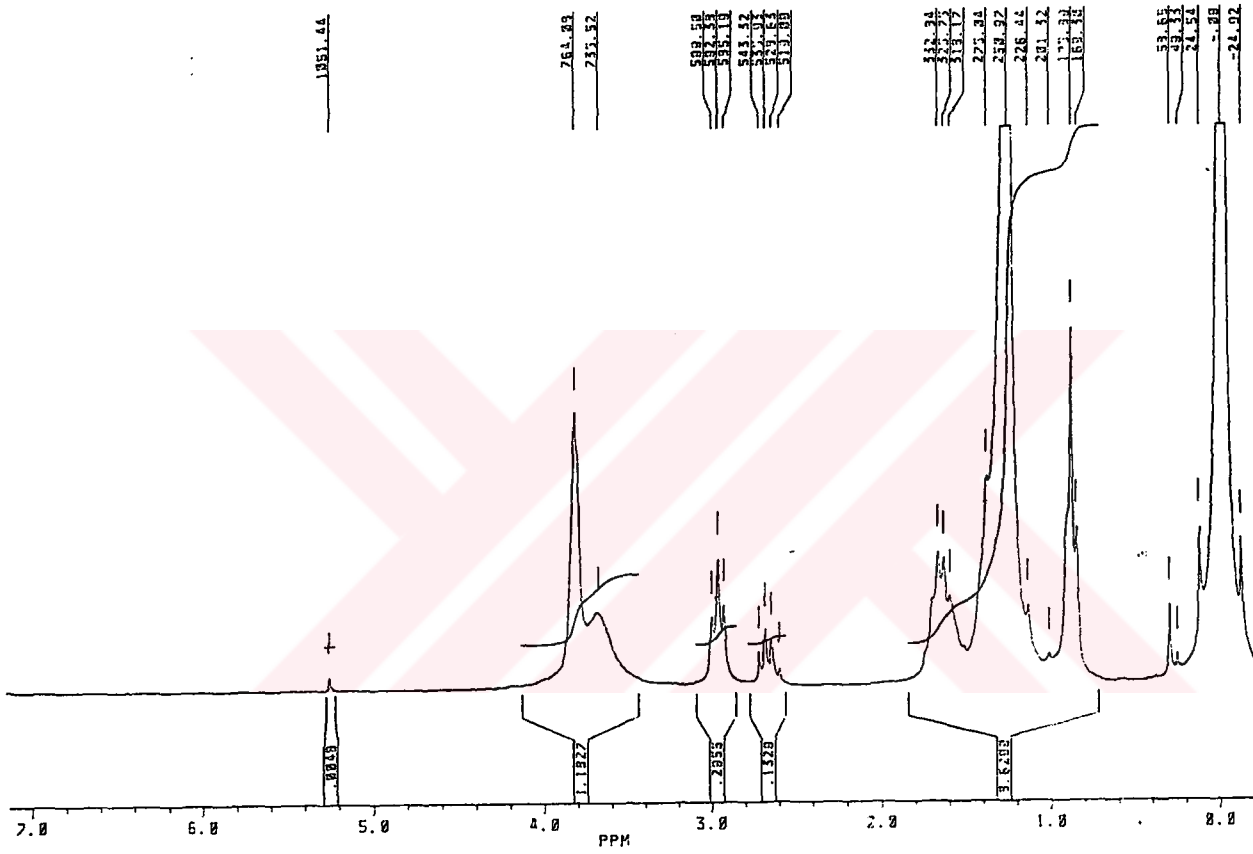
Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disübstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. Morfolinde bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. Bu reaksiyonda 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1, 3-butadien 'in NO₂'ye bağlı vinil grubunun Cl atomu sübstitüsyona uğramış ve molekülden bir mol HCl ayrılarak N,S-disübstitüe heterosiklik yapıda yeni dien bileşiği meydana gelmiştir.

Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen 16 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, yapıdaki morfolin halkasındaki iki CH₂- grubundan ileri gelen multiplet δ: 3.5-4.0 ppm. arasındadır. Yapıda bulunan alkil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubundan ileri gelen triplet δ: 2.9-3.1 ppm. arasındadır. Halkadaki diğer iki CH₂- grubundan ve alkil zincirindeki öteki CH₂- gruplarından ileri gelen multiplet δ: 1.2-1.8 ppm. arasında beklenildiği gibidir. Alkil zincirinin sonundaki metil grubuna ait multiplet ise δ: 0.8-1.0 ppm. arasındadır. 16 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu şekil 34'de görülmektedir.

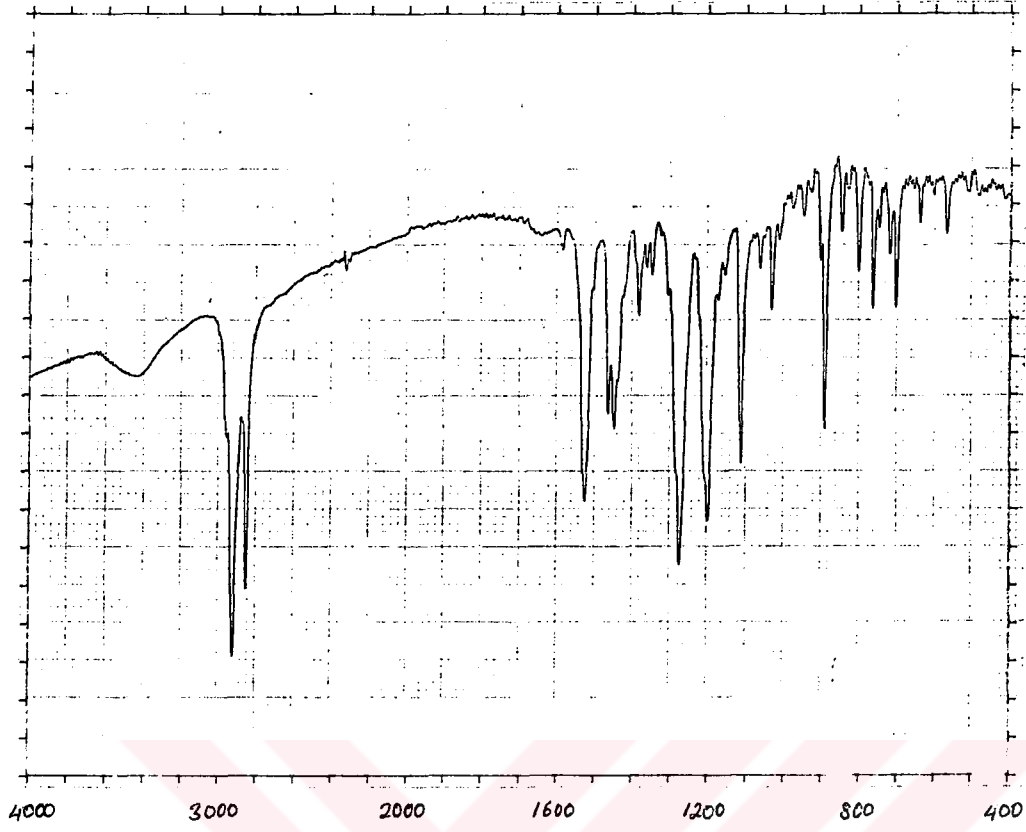
Ele geçen bileşiğin IR spektrumunda ise ν: 2840, 2920 ve 2955 cm⁻¹'de yapıdaki C-H bağlarından ileri gelen bantlar yer almaktadır. ν: 1280, 1305 ve 1525 cm⁻¹'de NO₂-

grubundan ileri gelen karakteristik bantlar yer almaktadır. ν : 1585 cm^{-1} de C=C bağlarına ait bantlar vardır. **16** nolu bileşiğin IR spektrumu şekil 35’de görülmektedir.

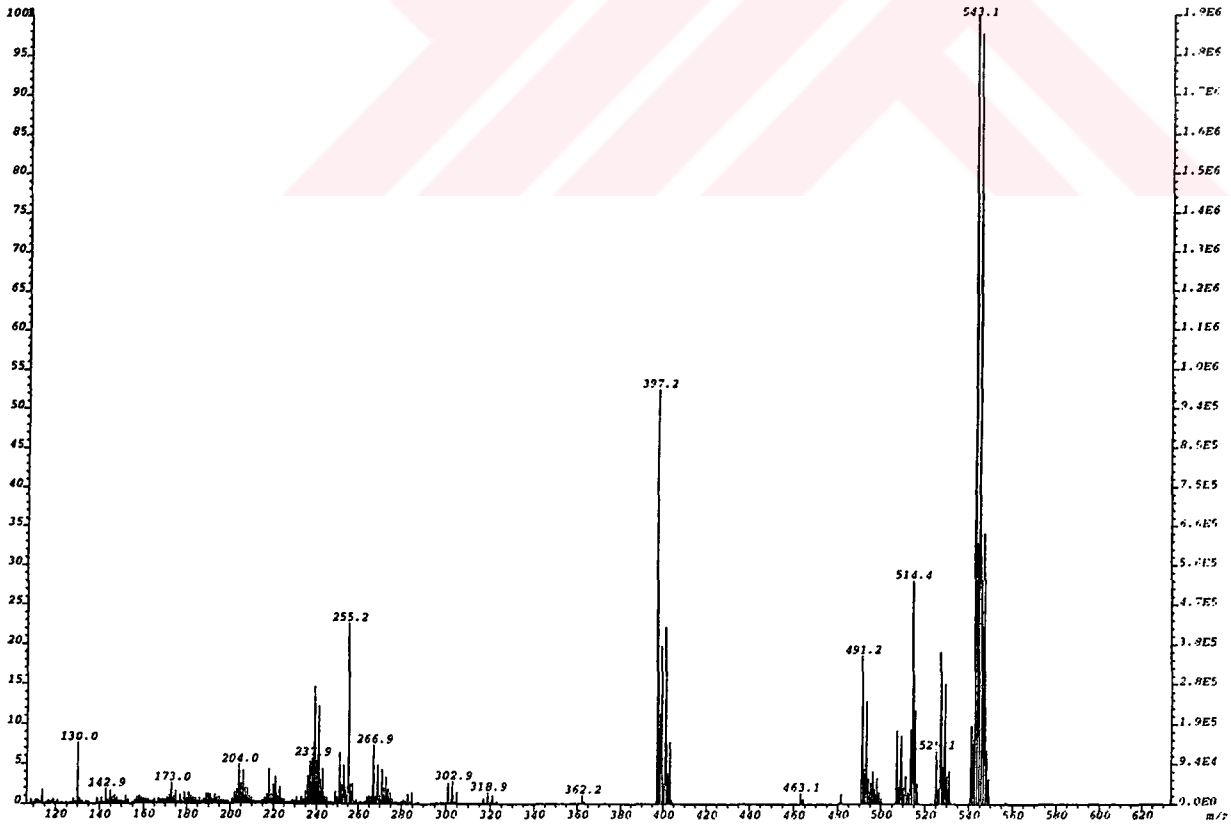
16 nolu bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ ve molekül ağırlığı 544.03 dur. Bileşiğin kütle spektrumu da 543.1 da mol piki vermiştir. Yukarıdaki tüm spektroskopik veriler yapıyı doğrulamaktadır. **16** nolu bileşiğin kütle spektrumu şekil 36’da görülmektedir.



Şekil 34 **16** nolu maddenin ^1H -NMR spektrumu.



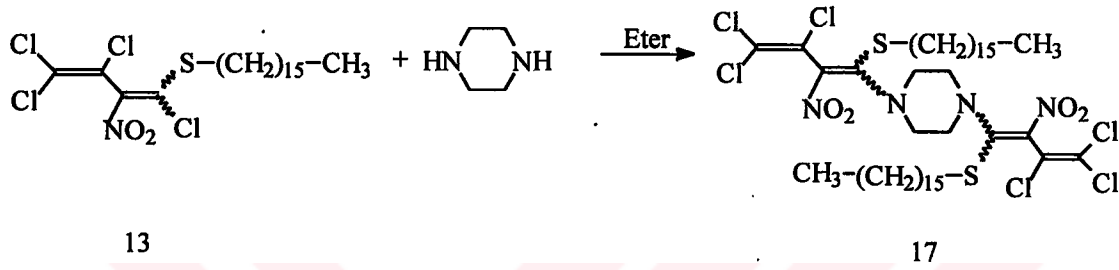
Şekil 35 16 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 36 16 nolu maddenin kütle spektrumu.

III-13. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Heksadesiltiyo)-1, 3-Butadien (13) ve Piperazin'in Reaksiyonu :

0.4 mmol 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1, 3-butadien (13) ile 0.4 mmol piperazin eterli ortamda 0°C ta reaksiyona sokulduğunda N,S-disübstitüe dien yapısındaki yeni 17 nolu madde oluşmuştur.

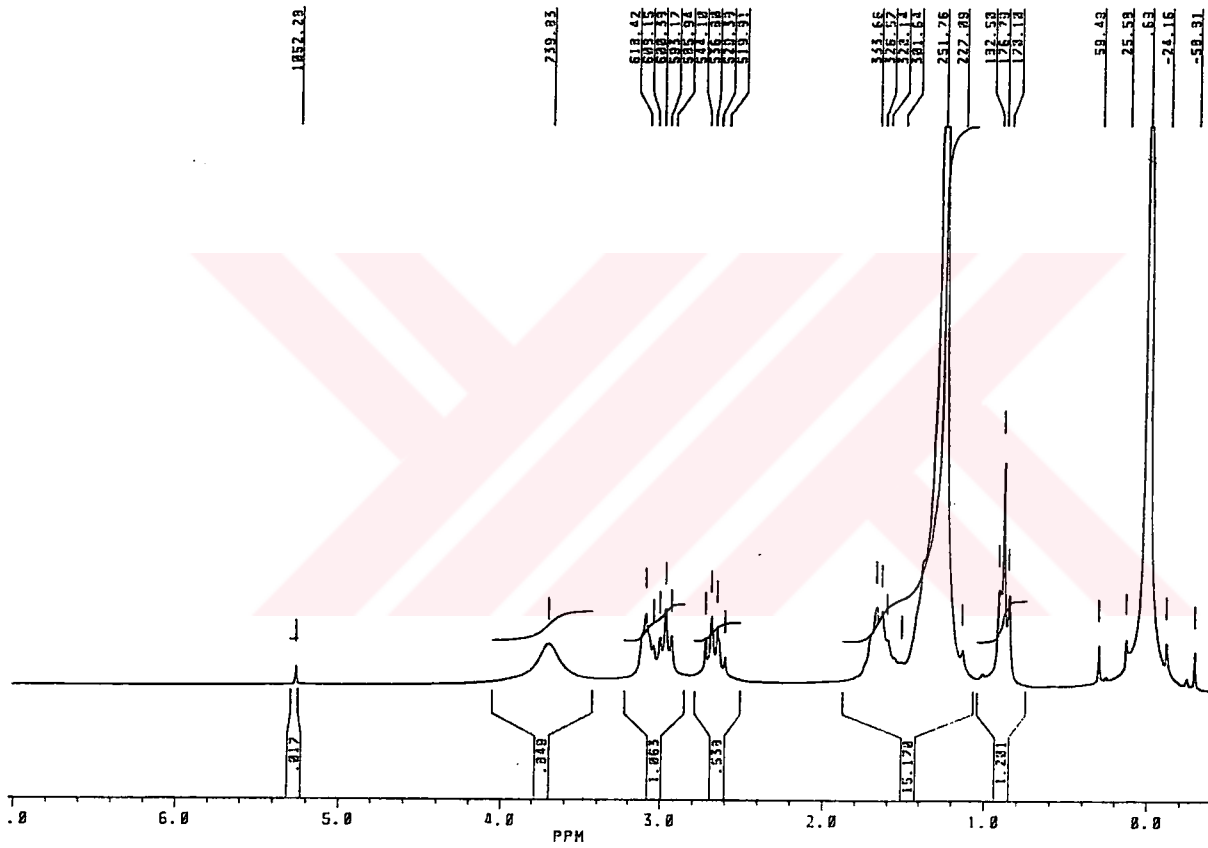


Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disübstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. Piperazin de iki fonksiyonel gruba sahip bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. Bu reaksiyonda piperazinin NH- grupları iki molekül perhalodien bileşiğinin NO₂- grubuna komşu vinil klorlarıyla sübstütisyona uğrayarak disübstitüe piperazin meydana gelmiştir.

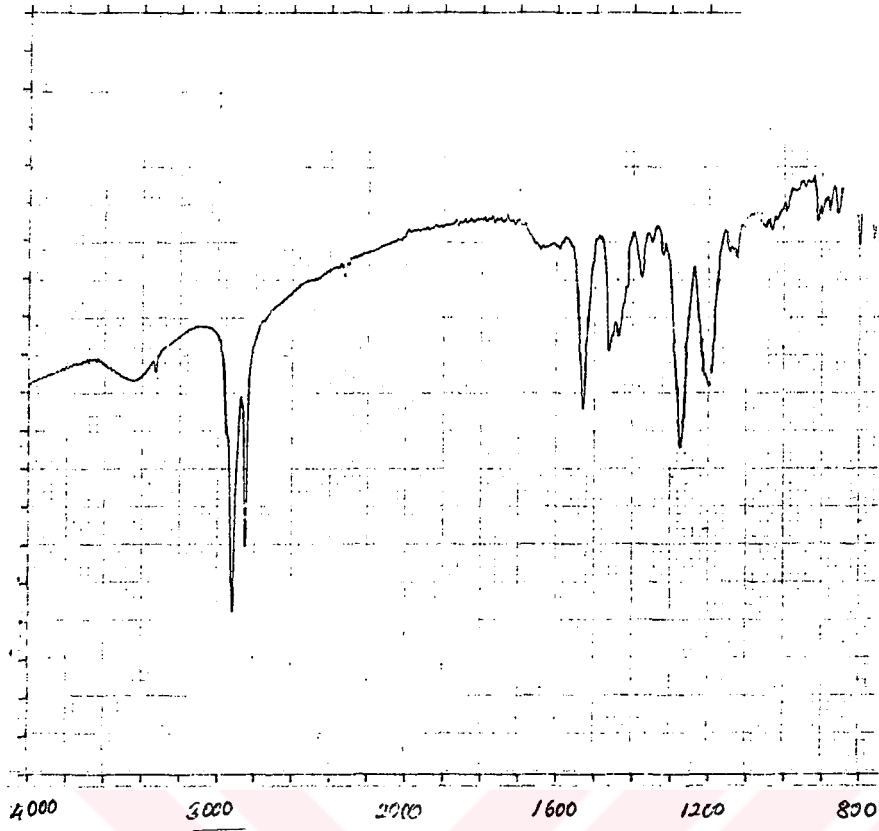
17 nolu bileşiğin ¹H-NMR spekturumu incelendiğinde, δ: 3.5-4 ppm. bölgesinde piperazin halkasındaki iki CH₂- grubuna ait multiplet bulunmaktadır. δ: 2.6-2.8 ppm. bölgesinde ise halkadaki diğer iki CH₂- grubuna ait multiplet yer almaktadır. δ: 2.8-3.2 ppm. arasındaki multiplet ise yapıdaki lineer alkil zincirlerindeki S atomlarına komşu CH₂- gruplarına aittir. Alkil zincirlerindeki diğer CH₂- gruplarına ait multiplet δ: 1.1-1.8 ppm. bölgesindedir. Alkil zincirlerinin sonundaki CH₃- gruplarına ait multiplet δ: 0.75-1.0 ppm. arasında beklenildiği gibidir. 17 nolu bileşiğin ¹H-NMR spekturumu şekil 37'de görülmektedir.

Ele geçen bileşiğin IR spektrumunda, ν : 2840, 2915 ve 2960 cm^{-1} de yapıdaki C-H bağlarına ait bantlar, ν : 1590 cm^{-1} de C=C bağlarına ait bantlar, ν : 1275 ve 1530 cm^{-1} de NO_2^- grubuna ait karakteristik bantlar yer almaktadır. 17 nolu bileşiğin IR spektrumunu şekil 38’de görülmektedir.

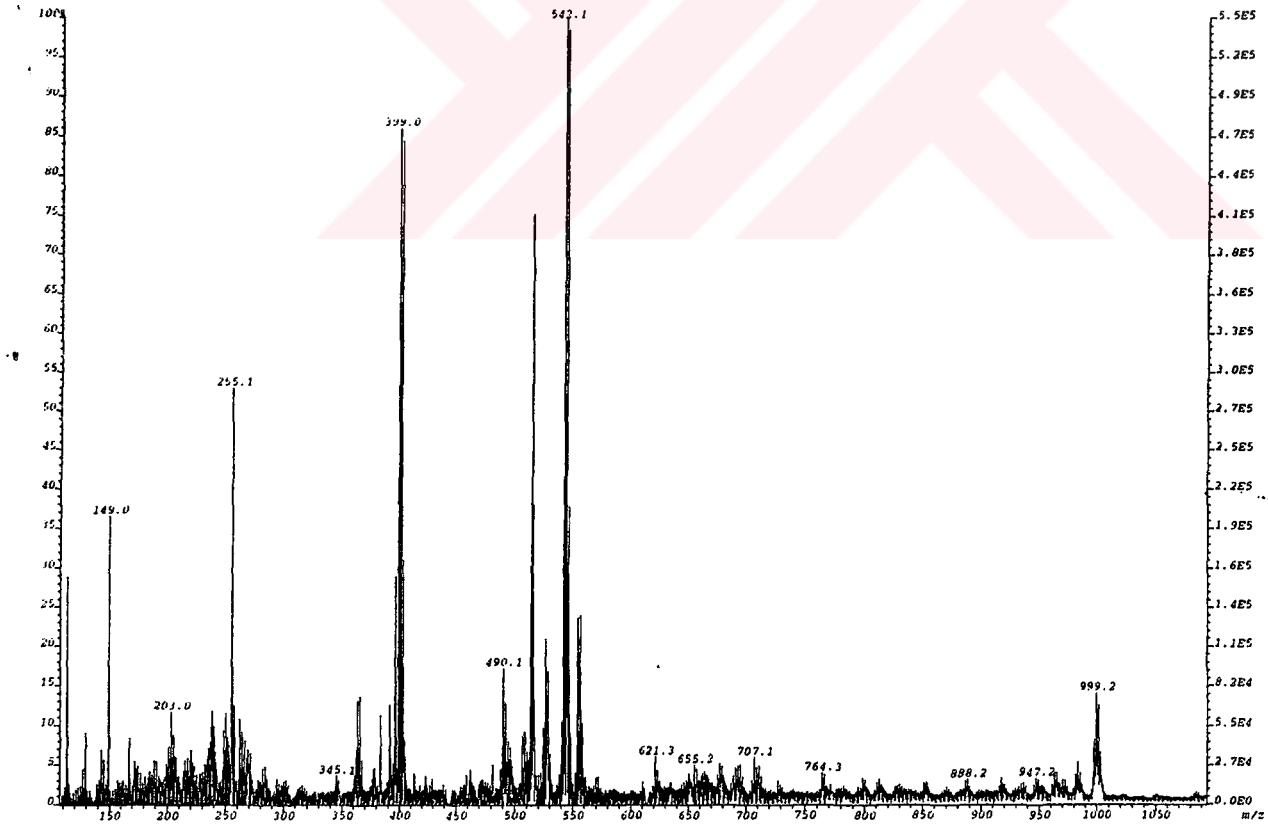
Bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{44}\text{H}_{74}\text{S}_2\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_4$ ve molekül ağırlığı 999.94 dir. Kütle spektrumunu da yapıyla uyumlu olarak 999.2 de mol piki vermiştir. 17 nolu bileşiğin kütle spektrumunu şekil 39’de görülmektedir.



Şekil 37 17 nolu maddenin ^1H -NMR spektrumu.



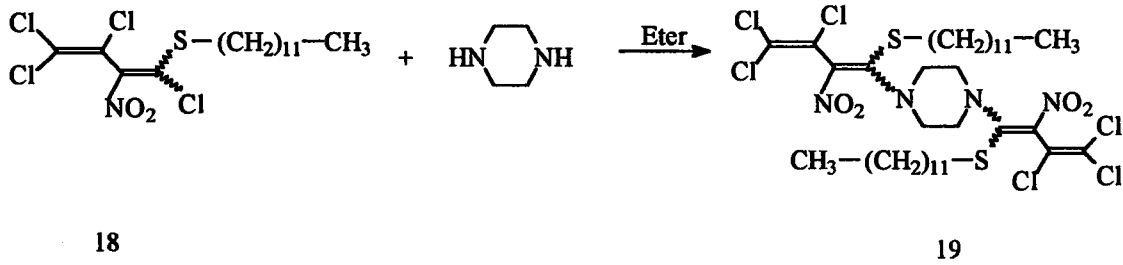
Şekil 38 17 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 39 17 nolu maddenin kütle spektrumu.

III-14. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Dodesiltiyo)-1,3-Butadien İle Piperazin'in Reaksiyonu :

0.45 mmol 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien (**18**) ve 0.45 mmol piperazin eterli ortamda 0°C ta reaksiyona girdiğinde N, S-disüstitüe dien yapısındaki yeni **19** nolu madde meydana gelmiştir.



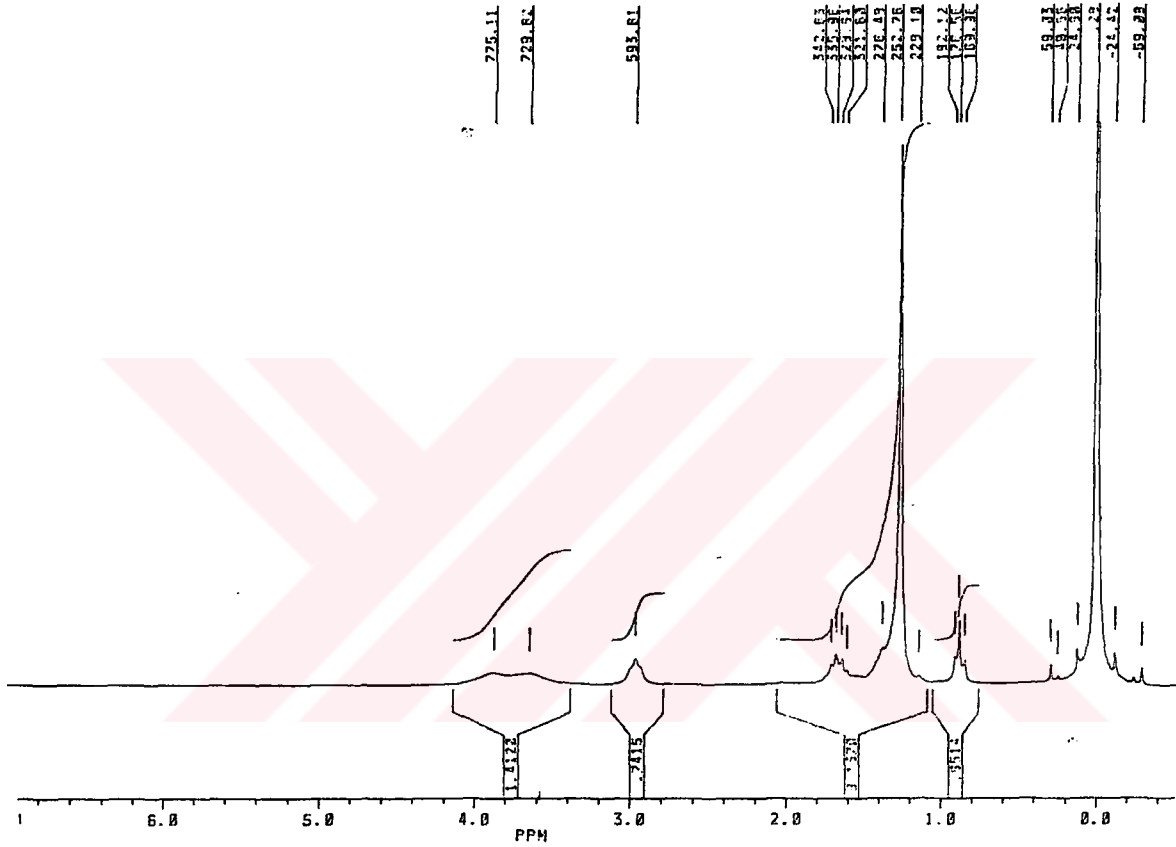
Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disüstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. Piperazin de iki fonksiyonel gruba sahip bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. Bu reaksiyonda piperazinin NH- grupları iki molekül perhalodien bileşiğinin NO₂- grubuna komşu vinil klorlarıyla süstitüsyona uğrayarak disüstitüe piperazin meydana gelmiştir.

18 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, δ: 3.5-4.2 ppm. bölgesinde piperazin halkasındaki CH₂- gruplarına ait multiplet bulunmaktadır. δ: 2.9-3.1 ppm. arasındaki multiplet ise yapıdaki lineer alkil zincirlerindeki S atomlarına komşu CH₂- gruplarına aittir. Alkil zincirlerindeki diğer CH₂- gruplarına ait multiplet δ: 1.2-1.9 ppm. bölgesindedir. Alkil zincirlerinin sonundaki CH₃- gruplarına ait multiplet δ: 0.8-1.0 ppm. arasında beklenildiği gibidir. **18** nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu şekil 40'da görülmektedir.

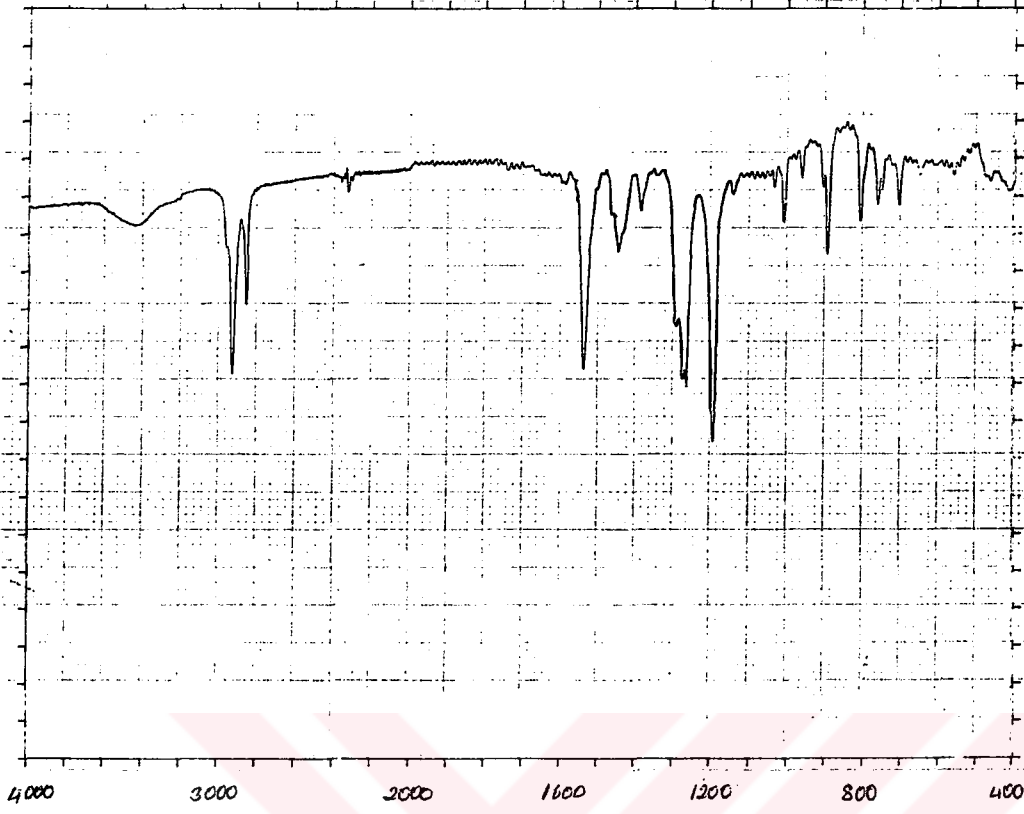
Ele geçen bileşiğin IR spektrumunda, ν: 2840, 2920 ve 2960 cm⁻¹ de yapıdaki C-H bağlarına ait bantlar, ν: 1595 cm⁻¹ de C=C bağlarına ait bantlar, ν: 1275, 1295 ve 1535

cm⁻¹'de NO₂- grubuna ait karakteristik bantlar yer almaktadır. **18** nolu bileşiğin IR spekturumu şekil 41'de görülmektedir.

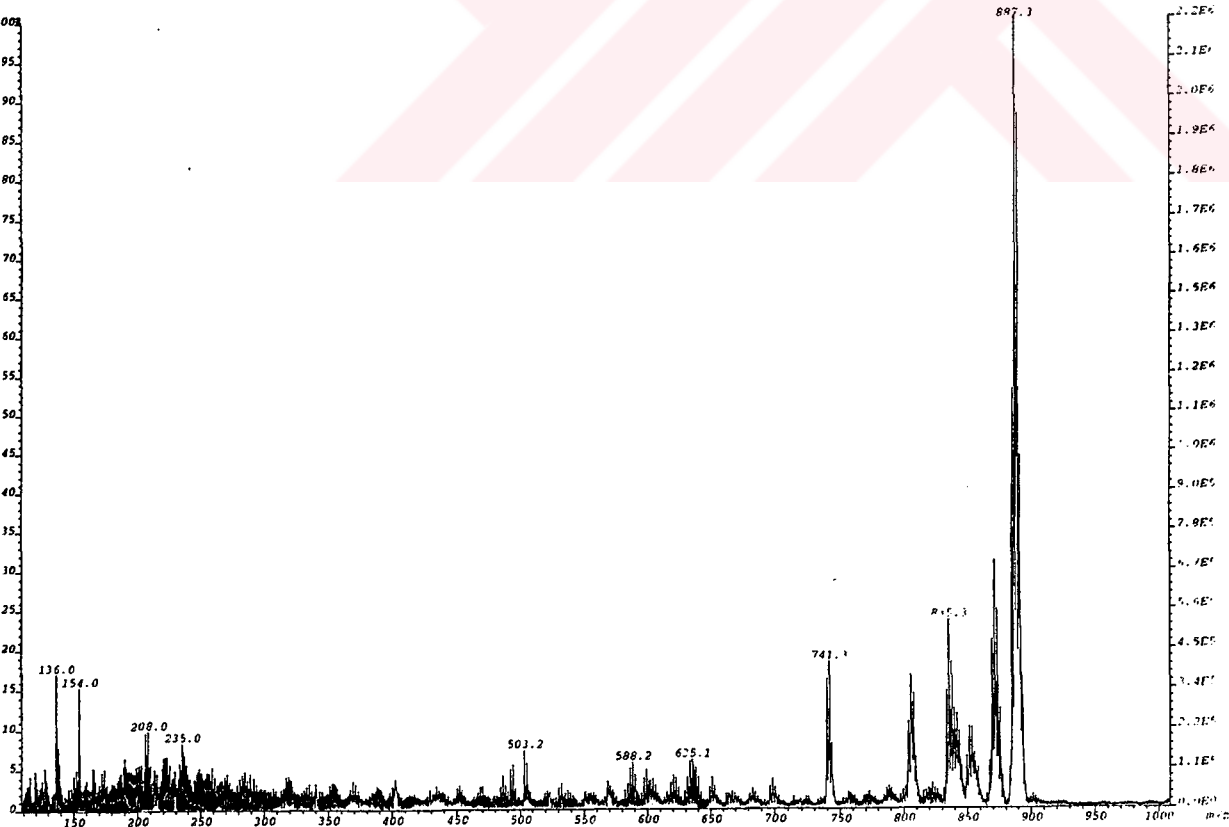
Bileşiğin kapalı formülü C₃₆H₅₈S₂Cl₆N₄O₄ ve molekül ağırlığı 887.3 dir. Kütle spekturumu da yapıyla uyumlu olarak 887.3 de mol piki vermiştir. **18** nolu bileşiğin kütle spekturumu şekil 42'de görülmektedir.



Şekil 40 19 nolu maddenin ¹H-NMR spekturumu.



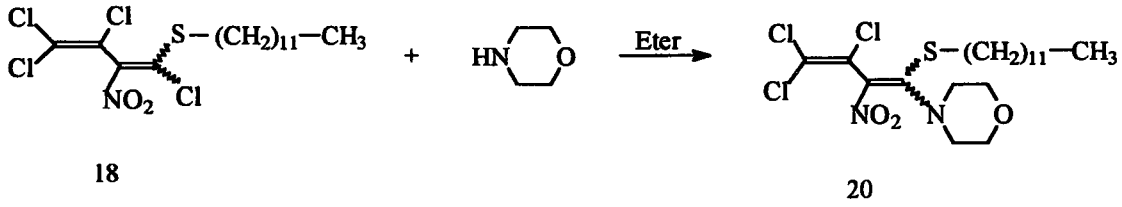
Şekil 41 19 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 42 19 nolu maddenin kütle spektrumu.

**III-15. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Dodesiltiyo)-1,3-Butadien (18)
İle Morfolin'in Reaksiyonu :**

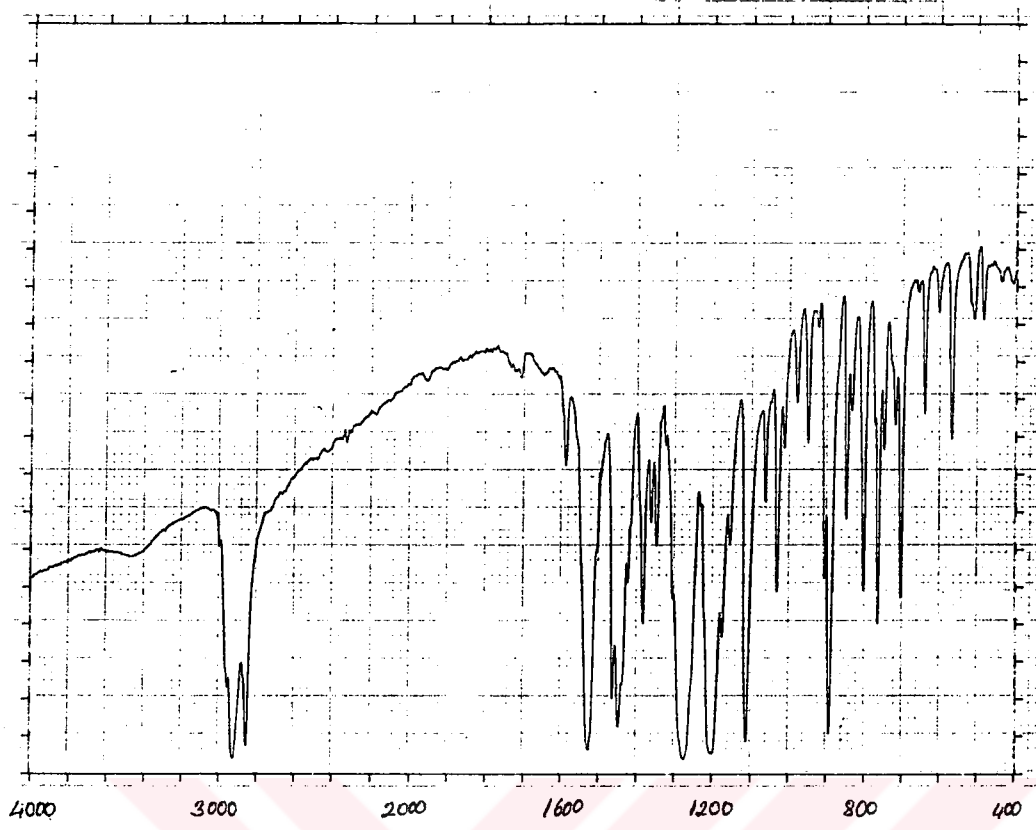
0.45 mmol 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien (18) ve 0.45 mmol morfolin eterli ortamda 0°C ta reaksiyona girdiğinde N,S-disüstitüe dien yapısındaki yeni 20 nolu madde meydana gelmiştir.



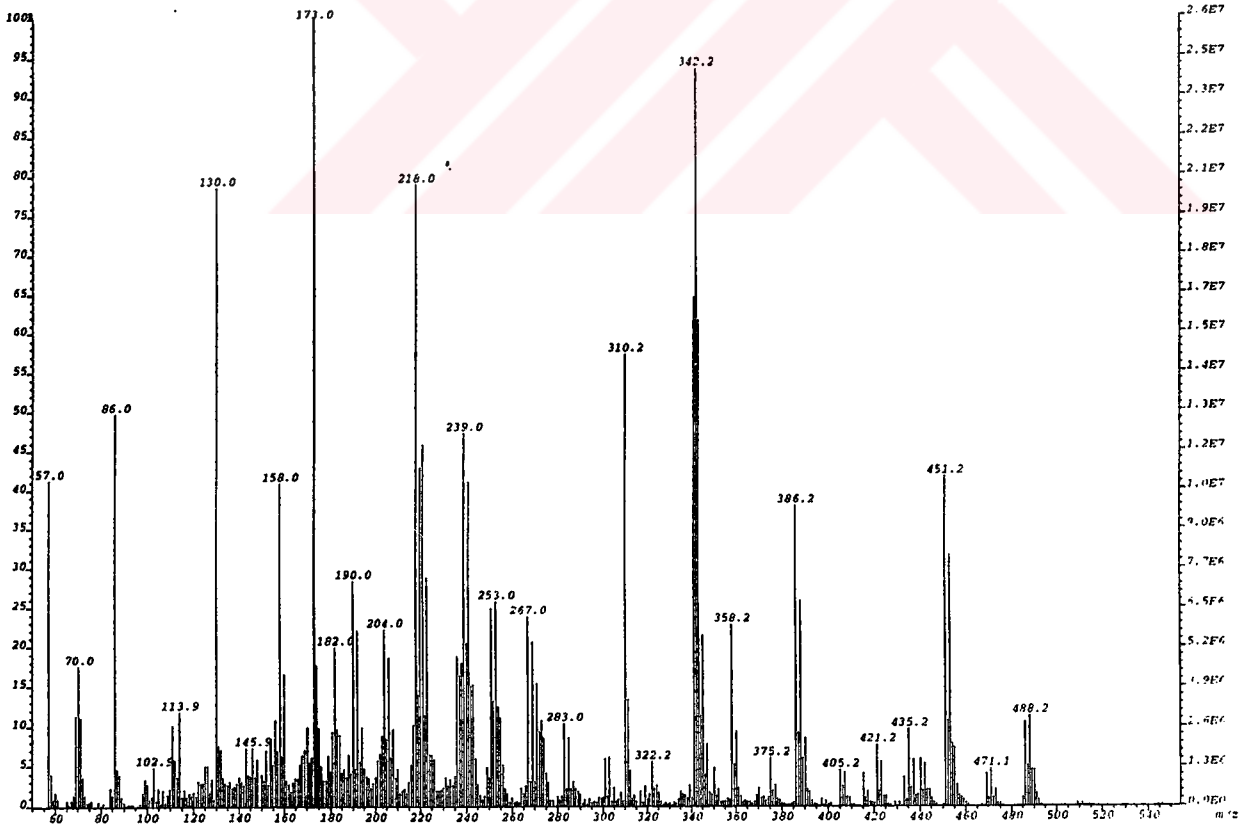
Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disüstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. Morfolinde bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. Bu reaksiyonda 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien'in NO₂- grubuna komşu vinil klorunun süstitüsyona uğrayıp ve molekülden bir mol HCl'in ayrılmasıyla N,S-disüstitüe dien yapılı heterosiklik yeni 20 nolu bileşik meydana gelmiştir.

Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen 20 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, yapıdaki morfolin halkasındaki iki CH₂- grubundan ileri gelen multiplet δ: 3.5-4.0 ppm. arasındadır. Yapıda bulunan alkil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubundan ileri gelen triplet δ: 2.9-3.1 ppm. arasındadır. Halkadaki diğer iki CH₂- grubundan ve alkil zincirindeki öteki CH₂- grublarından ileri gelen multiplet δ: 1.1-1.8 ppm. arasında beklenildiği gibidir. Alkil zincirinin sonundaki metil grubuna ait multiplet ise δ: 0.8-1.0 ppm. arasındadır. 20 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu şekil 43'de görülmektedir.

Ele geçen bileşiğin IR spektrumunda ise ν: 2840, 2920, 2955 ve 3000 cm⁻¹'de yapıdaki C-H bağlarından ileri gelen bantlar yer almaktadır. ν: 1275, 1300 ve 1525 cm⁻¹



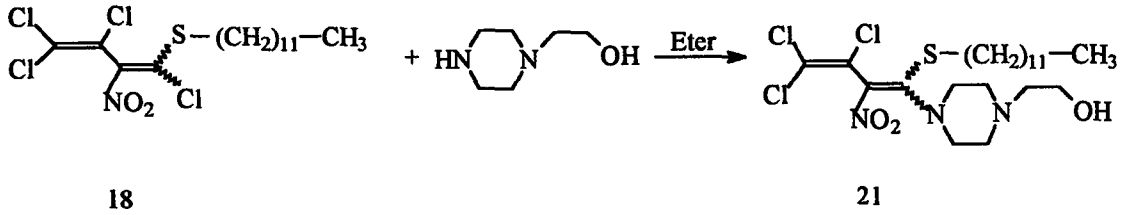
Şekil 44 20 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 45 20 nolu maddenin kütle spektrumu.

**III-16. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Dodesiltiyo)-1,3-Butadien (18)
İle 1-(2-Hidroksietil)Piperazin'in Reaksiyonu :**

0.45 mmol 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien (18) ve 0.45 mmol 1-(2-Hidroksietil)piperazin eterli ortamda 0°C ta reaksiyona girdiğinde N,S-disübstitüe dien yapısındaki yeni 21 nolu madde meydana gelmiştir.



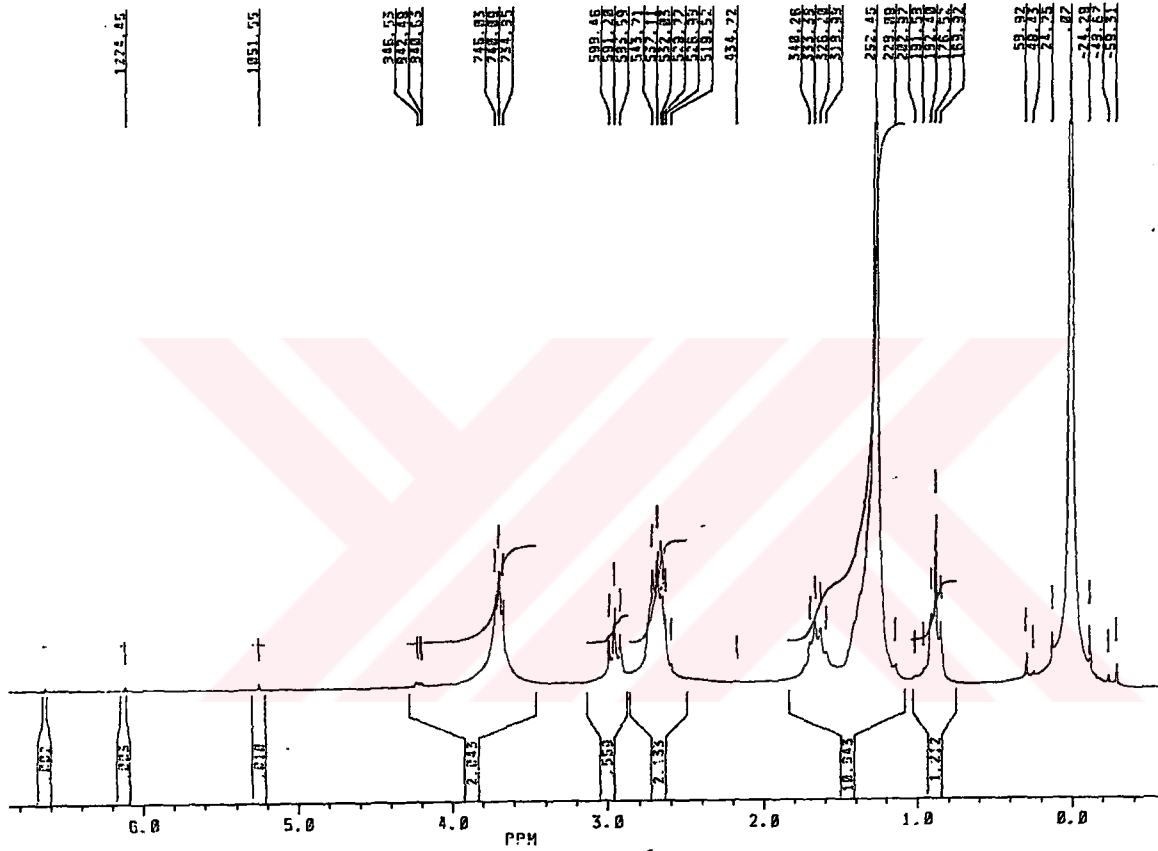
Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disübstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. 1-(2-Hidroksietil)piperazin de bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. Bu reaksiyon da süstitüsyon 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien'in NO₂'ye bağlı vinil grubundaki Cl- atomu ile gerçekleşmiştir ve molekülden bir mol HCl ayrılmıştır. Reaksiyon sonucu meydana gelen ürün heterosiklik yapıda N,S-disübstitüe dien bileşiği olup OH- grubu serbest halde korunmuştur.

Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen 21 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde piperazin halkasındaki CH₂- gruplarına ait multipletler δ: 3.6-3.8 ppm. ve δ: 2.5-2.9 ppm. arasındadır. Lineer alkil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubuna ait triplet δ: 2.9-3.1 ppm. bölgesinde beklenildiği gibidir. Alkil zincirinin ucundaki CH₃- grubuna ait multiplet ise δ: 0.8-1.0 ppm. arasında yer almaktadır. Yapıdaki bulunan diğer CH₂- gruplarına ait multiplet δ: 1.1-1.8 ppm. arasındadır. 21 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu şekil 46'da görülmektedir.

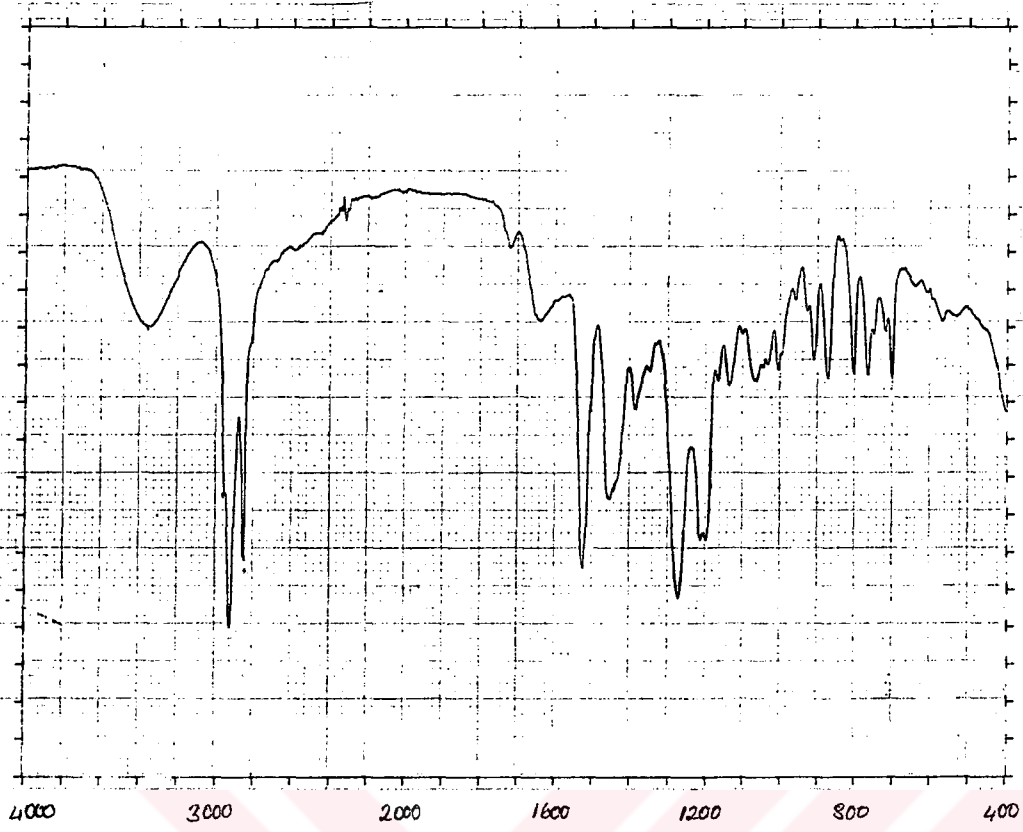
Bileşiğin IR spektrumunda ise, ν: 3360 cm⁻¹ de OH- grubuna ait bant, ν:2840, 2920 ve 2955 cm⁻¹ de yapıdaki C-H bağlarına ait bantlar, ν: 1635 cm⁻¹ de C=C bağlarına

ait bantlar, ν : 1270 ve 1525 cm^{-1} de NO_2^- grubuna ait karakteristik bantlar yer almaktadır. **21** nolu bileşiğin IR spektrumu şekil 47’de görülmektedir.

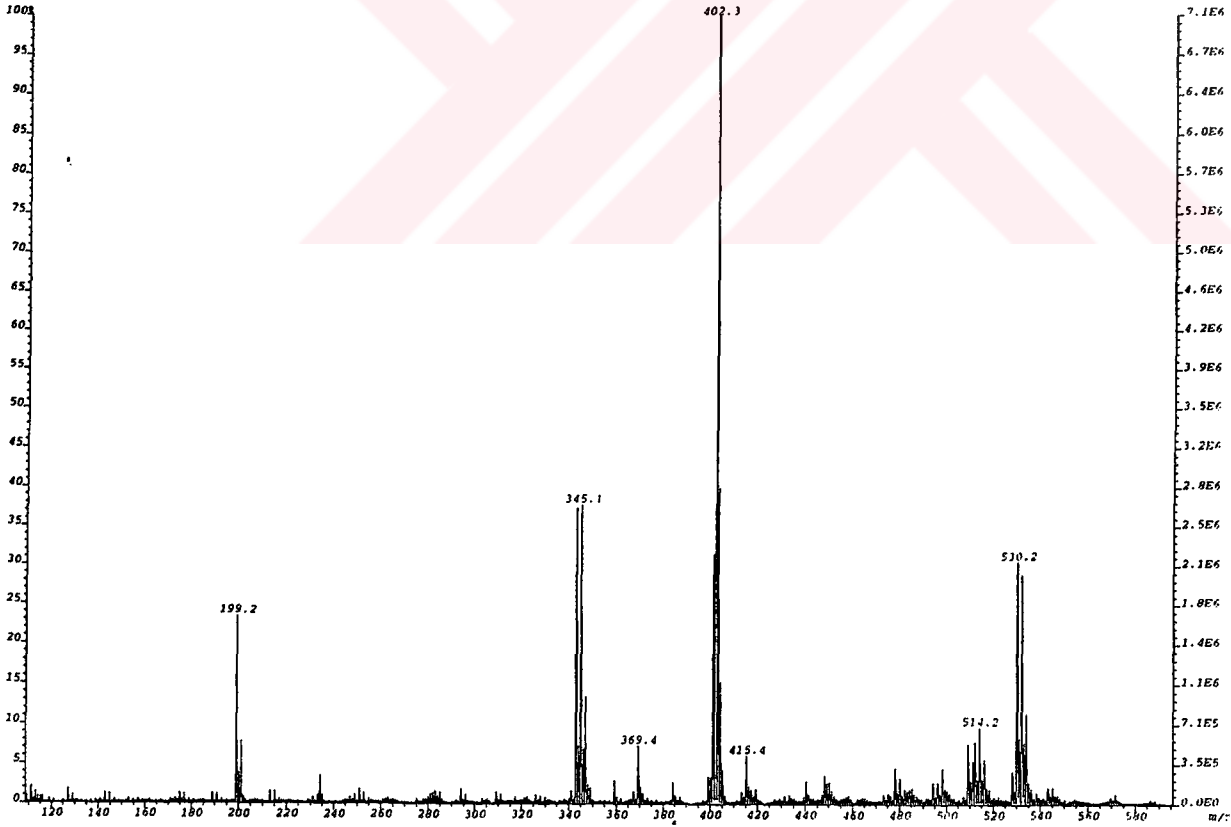
Molekölün kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{SN}_3\text{Cl}_3\text{O}_3$ ve molekül ağırlığı 530.99dir. Bileşiğin kütle spektrumu yapıyla uyumlu olarak 530.2 de mol piki vermiştir. **21** nolu bileşiğin kütle spektrumu şekil 48’de görülmektedir.



Şekil 46 **21** nolu maddenin ^1H -NMR spektrumu.



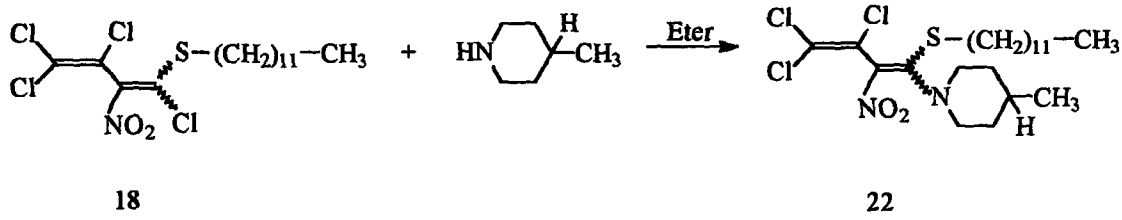
Şekil 47 21 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 48 21 nolu maddenin kütle spektrumu.

III-17. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Dodesiltiyo)-1,3-Butadien (18) ile 4-Metil Piperidin'in Reaksiyonu :

0.45 mmol 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien (18) ve 0.45 mmol 4-Metil piperidin eterli ortamda 0°C ta reaksiyona girdiğinde N,S-disüstitüe dien yapısındaki yeni 22 nolu madde meydana gelmiştir.



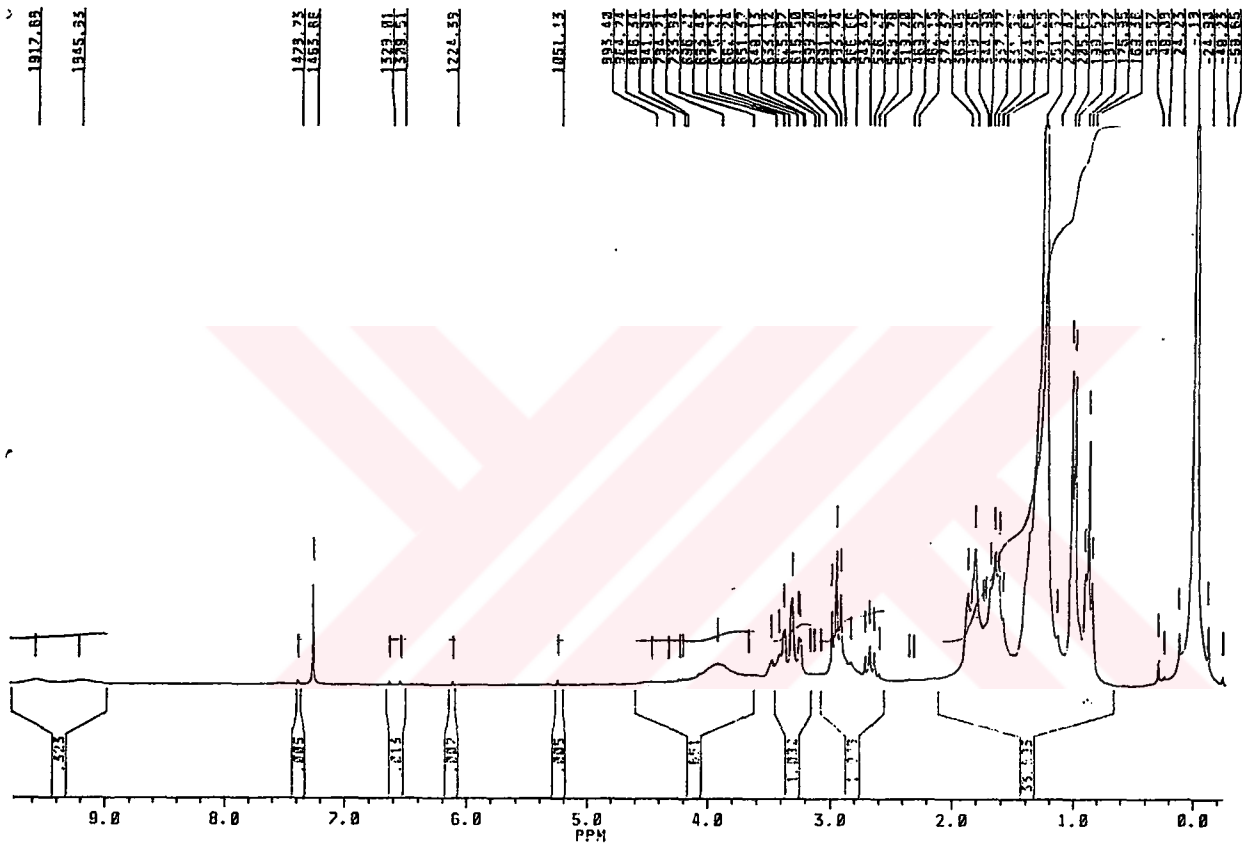
Perhalodienlerin sekonder aminlerle reaksiyona girdiği ve bunun sonucunda disüstitüe zwitter iyon yapısında ürünler meydana getirdiği bilinmektedir [36]. 4-Metil piperidin de bir sekonder amin olup, reaksiyonlarında sekonder amin gibi davranmaktadır. 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien'in NO₂'ye bağlı vinil grubu süstitüsyona katılmış ve bir mol HCl molekülünden ayrılmıştır. Sonuçta heterosiklik yapıda N,S-disüstitüe dien yapısındaki yeni 22 nolu madde meydana gelmiştir.

Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen 22 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, δ: 3.8-4.1 ppm. arasında yer alan geniş singlet, piperidin halkasına bağlı protondan kaynaklanmaktadır. δ: 3.2-3.5 ppm. arasındaki triplet yine piperidin halkasındaki bir CH₂- grubuna aittir. δ: 2.9-3.1 ppm. arasındaki triplet ise lineer alkil zincirindeki S atomuna komşu CH₂- grubuna aittir. Zincirdeki ve halkadaki diğer CH₂- gruplarına ait multipler ise δ: 1.1-2.0 ppm. arasındadır. Yapıdaki CH₃- gruplarından kaynaklanan multipler ise δ: 0.8-1.1 ppm. arasında beklenildiği gibidir. 22 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektrumu şekil 49'da görülmektedir.

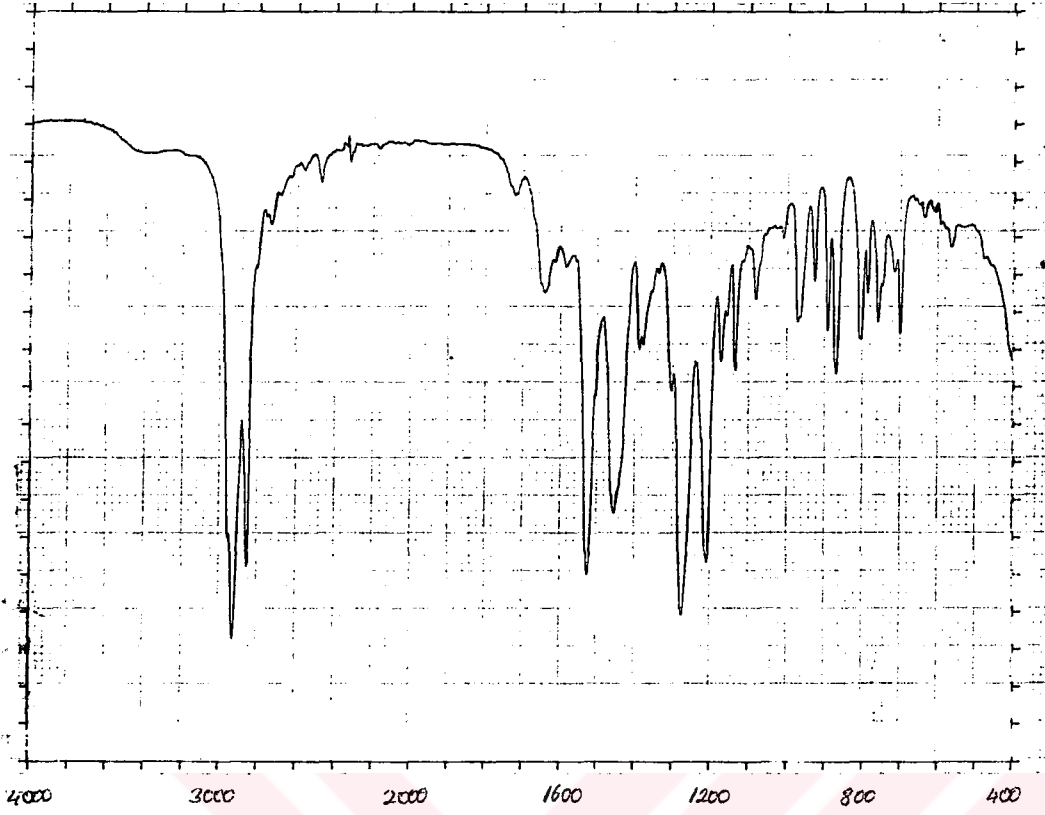
Bileşiğin IR spektrumu incelendiğinde ise, ν: 2842, 2920 ve 2955 cm⁻¹'de yapıdaki C-H bağlarına ait bantlar yer almaktadır. ν: 1595, 1640 cm⁻¹ de C=C bağlarından ileri

gelen bant, ν : 1275, 1300, 1525 cm^{-1} de ise NO_2^- grubundan ileri gelen bantlar vardır. 22 nolu bileşiğin IR spektrumu şekil 50’de görülmektedir

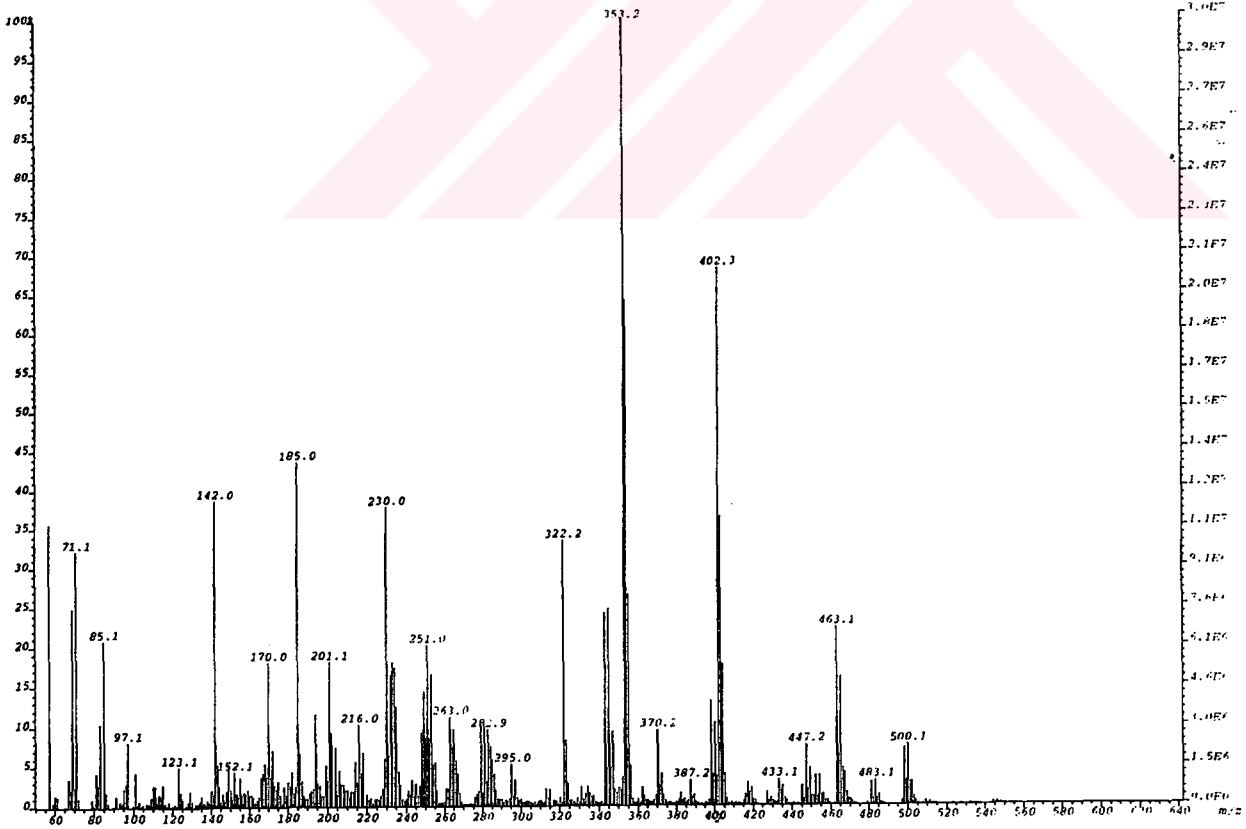
22 nolu bileşiğin kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{SCl}_3\text{N}_2\text{O}_2$ ve molekül ağırlığı 499.97 dir. Bileşiğin kütle spektrumunda ise yapı ile uyumlu olarak 500.1 de mol piki vardır. 22 nolu bileşiğin kütle spektrumu şekil 51’de görülmektedir



Şekil 49 22 nolu maddenin ^1H -NMR spektrumu.



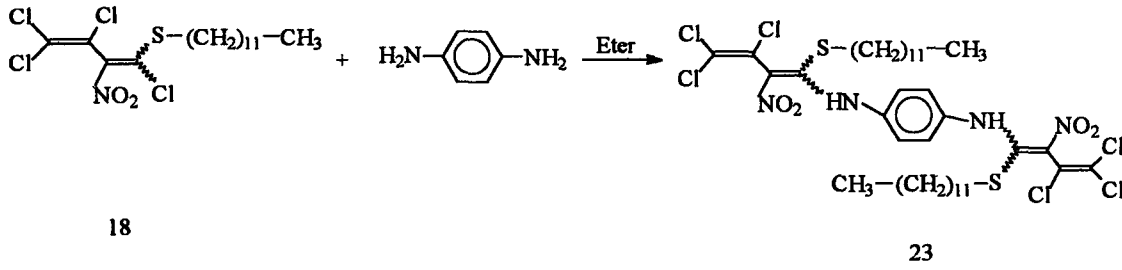
Şekil 50 22 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 51 22 nolu maddenin kütle spektrumu.

**III-18. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-Mono(Dodesiltiyo)-1,3-Butadien (18)
ve p-Fenilendiamin'in Reaksiyonu :**

1 mmol 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien (18) ve 1 mmol p-Fenilendiamin eterli ortamda reaksiyona girerek N, S-disübstitüe dimer yapısındaki yeni 23 nolu bileşik ele geçmiştir.



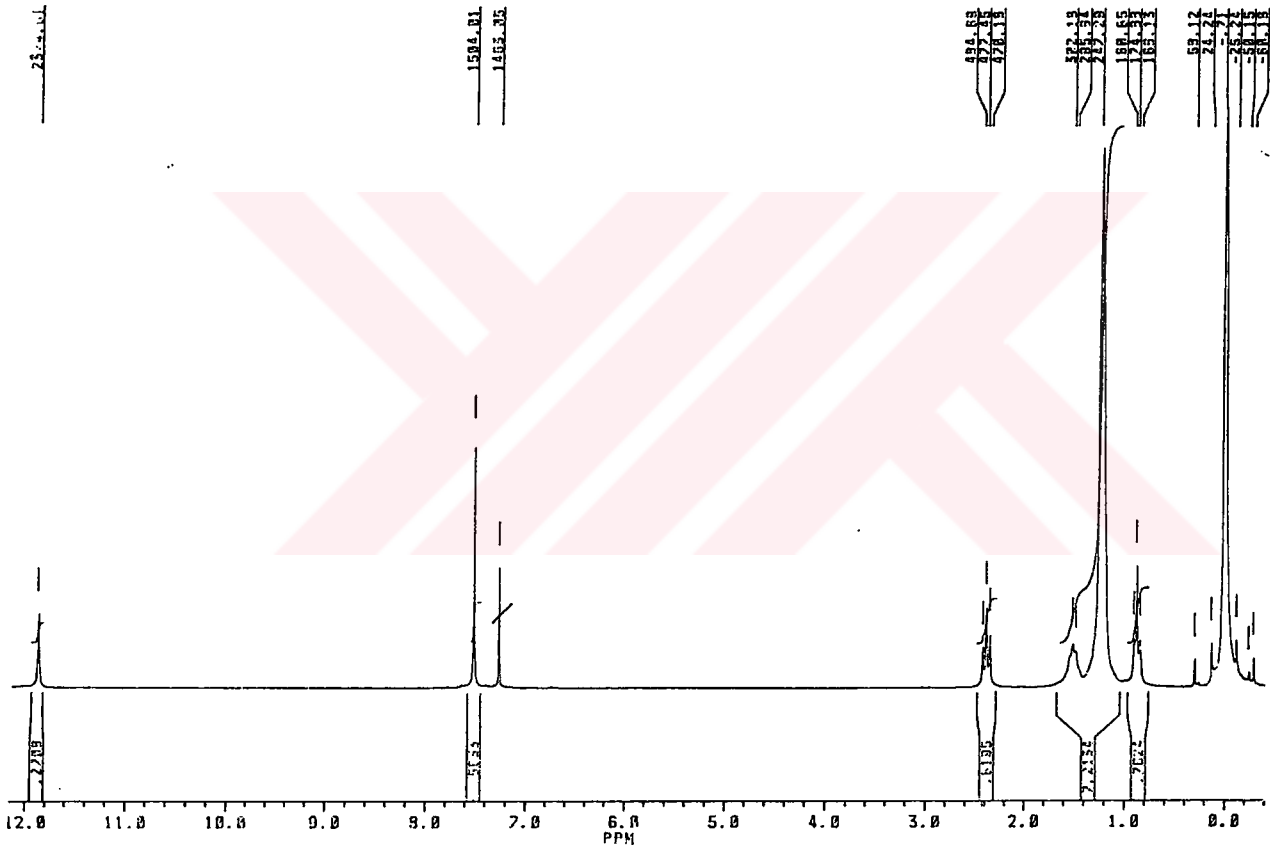
2-Nitro-pentaklorbutadien'in, düşük sıcaklıklarda primer aromatik aminlerle reaksiyona girerek benzimidazol türevlerini verdiği bilinmektedir [18]. Bu bileşiğin aminlerle kolay reaksiyon vermesi, yapısındaki nitro-diklorvinil grubundaki C=C bağının elektrofilitésinden ileri gelmektedir.

Ele geçen bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelenirse δ : 11.9 ppm.deki singlet NH-bağından ileri gelmektedir. δ : 7.5 ppm.deki singlet ise aromatik hidrojenlere aittir. δ : 2.3-2.5 ppm.arasındaki triplet alkil zincirindeki S atomuna komşu CH_2 - grublarından ileri gelmektedir. δ : 1.0-1.7 ppm. arasındaki multipler alkil zincirindeki diğer gruplarına aittir. Zincir sonlarındaki metil gruplarına ait multipler ise beklenildiği gibi δ : 0.8-1.0 ppm. arasındadır. 23 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu şekil 52'de görülmektedir. Ele geçen bileşiğin $\text{D}_2\text{O-Exchange}$ $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda δ : 11.9 ppm.deki NH- bağından ileri gelen singlet detörolandığı için kaybolmuştur. Bu da bize yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

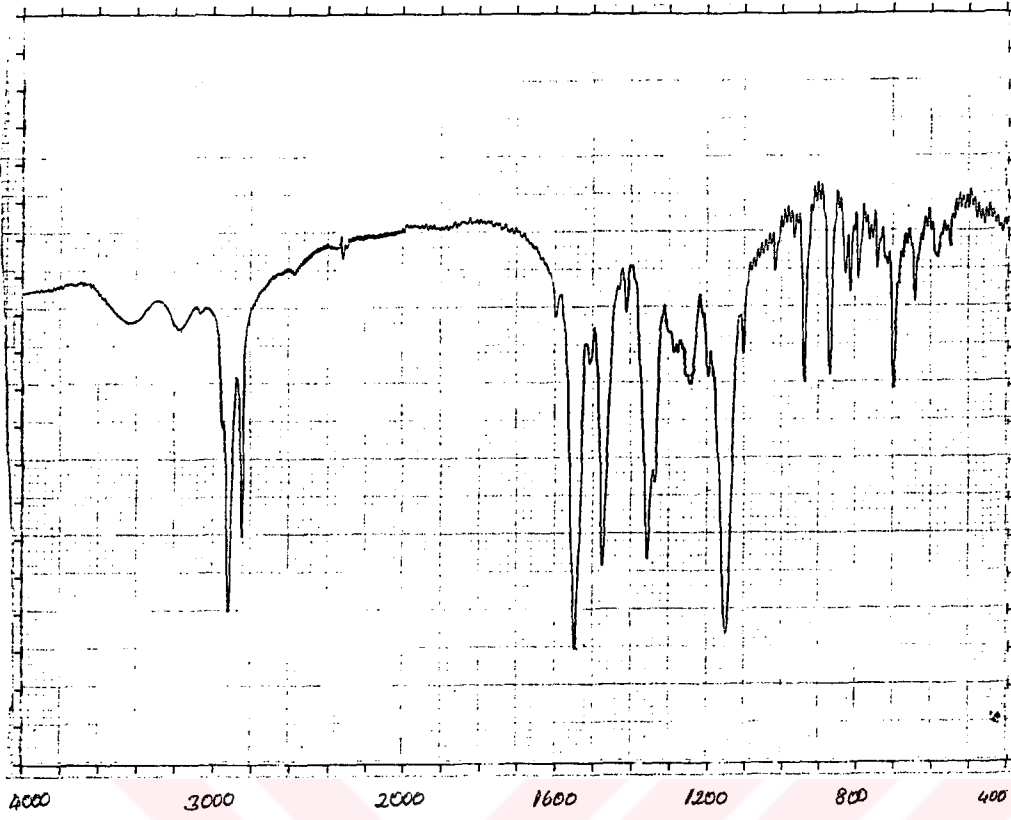
Bileşiğin IR spektrumunda ise, ν : 3160 cm^{-1} de yapıdaki N-H bağından ileri gelen bant vardır. ν : 2840, 2915, 2955 cm^{-1} de ait bantlar, konjuge nitro dien bağına asimetrik

titreşimleri ν : 1540 ve 1600 cm^{-1} de, simetrik titreşimleri ise ν : 1280 ve 1290 cm^{-1} de görülmektedir. 23 nolu bileşiğin IR spektrumu şekil 53’de görülmektedir.

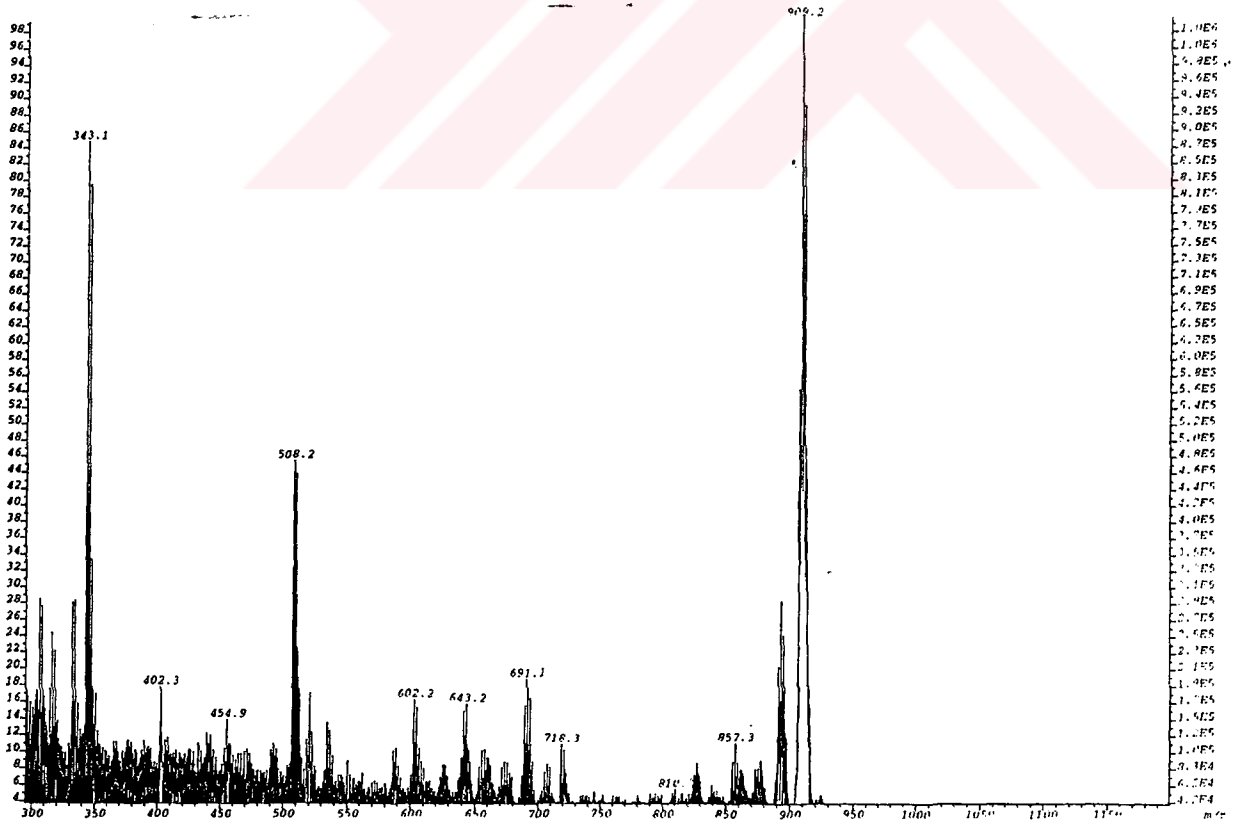
Molekülün kapalı formülü $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{S}_2\text{N}_4\text{Cl}_6\text{O}_4$ ve molekül ağırlığı 909.74 dür. Kütle spektrumunda ise yapıyla uyumlu olarak 909.2 de mol piki vardır. 23 nolu bileşiğin kütle spektrumu şekil 54’de görülmektedir.



Şekil 52 23 nolu maddenin ^1H -NMR spektrumu.



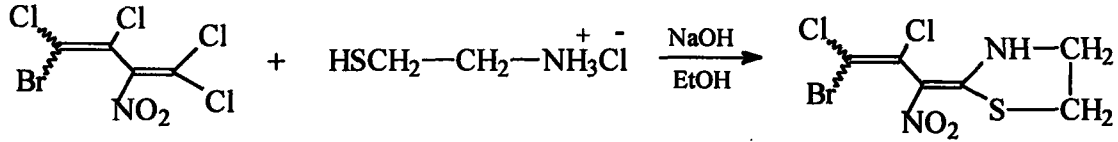
Şekil 53 23 nolu maddenin IR spektrumu.



Şekil 54 23 nolu maddenin kütle spektrumu.

III-19. 2-Nitro-4-Brom-1,1,3,4-Tetraklor- 1,3-Butadien ve 2-Aminoetantiyol Hidrokorür'ün Reaksiyonu :

6.33 mmol. 2-Nitro-4-brom-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien ve 6.33 mmol. 2-Aminoetantiyol hidrokorür'ün etanolde sodyum hidroksit varlığındaki reaksiyonundan tiyazolidin yapısındaki heterosiklik bir bileşik olan 24 nolu madde meydana gelmiştir.



24

2-Aminoetantiyol hidrokorür difonksiyonel gruba sahip primer bir amindir. Perhalonitrodienlerin difonksiyonel grup taşıyan (-OH, -SH; -NH₂, -SH; -SH, -SH gibi) nükleofillerle reaksiyona girdiği ve bu reaksiyonlar sonucunda heterosiklik tiyosüstitüe dien bileşiklerinin oluştuğu bilinmektedir [15, 19, 38]. Bu reaksiyonda dien bileşiğinin NO₂-grubuna bağlı iki klor atomu süstitüsyona katılmış ve iki mol HCl ayrılarak 24 nolu madde oluşmuştur.

Bu reaksiyon sonucunda meydana gelen 24 nolu bileşiğin ¹H-NMR spektumu incelendiğinde, yapıdaki NH-bağından ileri gelen δ: 9.5-9.8 ppm. arasındaki singlet beklenildiği gibidir. δ: 4.0-4.5 ppm. arasındaki multiplet NH-bağına komşu CH₂-bağından ileri gelmektedir. δ: 3.3-3.7 ppm. arasında görülen multiplet ise S-CH₂-hidrojenlerinden kaynaklanmaktadır.

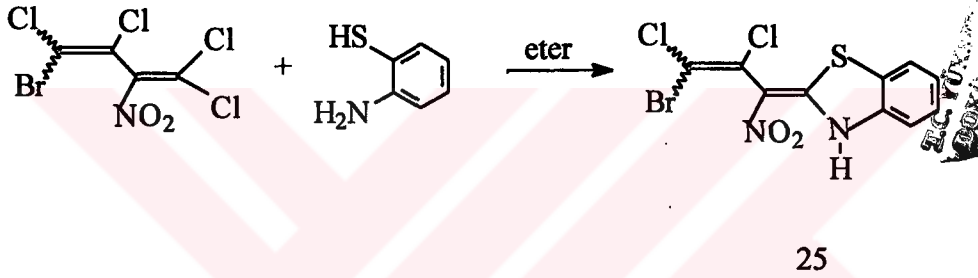
Bileşiğin ¹³C-NMR spekturumunda ise δ: 30.57 ppm.de S-CH₂- karbonu, δ: 51.74 ppm. de N-CH₂ karbonu, δ: 112.75 ppm. de =C-Cl karbonu, δ: 124.16 ppm. de CCl₂-karbonu, δ: 168.3ppm. de N, S-disüstitüe kuaterner karbon, pik vererek yapıyı doğrulamıştır.

Elde edilen bileşiğin IR spekturumunda ise ν: 2890 ve 2940 cm⁻¹ de C-H bağlarına ait karakteristik bantlar, ν: 3280 cm⁻¹ de N-H bağından ileri gelen

karakteristik bant, ν : 1600 cm^{-1} de C=C bağlarına ait bant yer almaktadır. Yapıdaki NO_2 -grubuna ait bantlar ise beklenildiği gibi ν : 1295, 1310 ve 1575 cm^{-1} de görülmektedir.

III-20. 2-Nitro-4-Brom-1,1,3,4-Tetraklor-1,3-Butadien ve 2-Aminotiyofenol un Reaksiyonu :

6.33 mmol. 2-nitro-4-brom-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien ve 6.33 mmol. 2-Aminotiyofenolun eterli ortamdaki reaksiyonundan benzotiyazol yapısındaki 25 nolu bileşik sentezlendi.



2-Aminotiyofenol difonksiyonel gruba sahip aromatik primer bir amindir. Perhalodienlerin difonksiyonel grup taşıyan nükleofiller ile reaksiyona girdiği ve bu reaksiyonlar sonucunda heterosiklik tiyosüstitüe dien bileşiklerinin oluştuğu bilinmektedir [15, 19, 38].

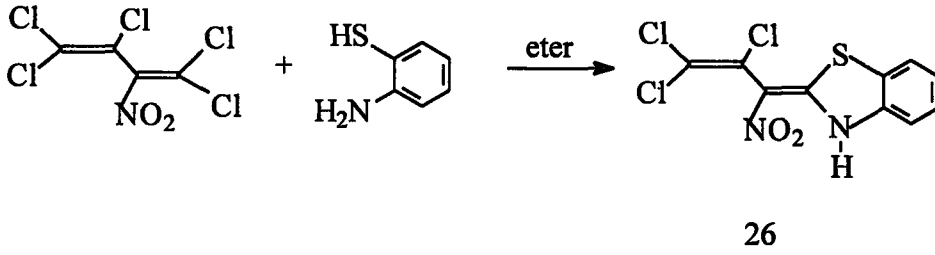
Bu reaksiyonda dien bileşiğinin nitro grubuna komşu iki klor atomu süstitüsyona katılmış ve 2 mol hidrojen klorür uzaklaşarak 25 bileşiği elde edilmiştir.

25 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spekturumu incelendiğinde δ : 7.0-8.3 ppm. arasındaki multipler aromatik hidrojenlerden kaynaklanmaktadır. δ : 3.5-5.1 ppm. arasındaki geniş singlet ise NH-bağına aittir.

Bu bileşiğin IR spekturumunda ise ν : 2790, 2900, 2990, 3040, 3100 ve 3161 cm^{-1} de yapıdaki C-H ve N-H bağlarından ileri gelen bantlar beklenildiği gibidir.

III-21. 2-Nitro-1,1,3,4,4-Pentaklor-1,3-Butadien ve 2-Aminotiyofenol'un Reaksiyonu :

7.37 mmol. 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien ve 7.37 mmol. 2-Aminotiyofenolun eterli ortamdaki reaksiyonundan benzotiyazol yapısındaki **26** nolu bileşik sentezlendi.



Bu reaksiyonda dien bileşiğinin nitro grubuna komşu iki klor atomu süstitüsyona katılmış ve 2 mol hidrojen klorür uzaklaşarak **26** bileşiği elde edilmiştir.

26 nolu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spekturumu incelendiğinde δ : 7.0-8.4 ppm. arasındaki multiplet aromatik hidrojenlerden kaynaklanmaktadır. δ : 3.6-5.2 ppm. arasındaki geniş singlet ise NH-bağına aittir.

Bu bileşiğin IR spekturumunda ise ν : 2800, 2900, 3040, 3100 ve 3160 cm^{-1} de yapıdaki C-H ve N-H bağlarından ileri gelen bantlar beklenildiği gibidir.

BÖLÜM IV

DENEYSEL KISIM

IV-1. Deneylerde Kullanılan Aletler ve Kimyasal Maddeler

IR spektrumu için; Spektrometer 983 der FA, Perkin Elmer. ^1H ve ^{13}C spektrumu: Spektrometer AC 200 L der FA Bruker. Elementel analiz: Carlo-Erba 1106 Elementar Analyser. İnce tabaka kromatografisi: Merck, DC.Alufolien Kieselgel 60 (0.063-0.2) (Merck). UV lambası: Heraus Original Hanau Fluoset. Erime noktası cihazı: Büchi SMP 2; kütle spekturumu: Zabspec GC/MS Kütle spektrometresi.

Trikloretilen (Aldrich), Perkloretilen (Aldrich), Benzoilperoksit (Merck), KOH (Merck), Etil alkol (Teknik), CHCl_3 (Solvey), HNO_3 (Merck), Dietileter (Solvey), CaCl_2 (Fluka), AlCl_3 (Merck), Al tozu (Merck), H_2SO_4 (Merck), NaHCO_3 (Fluka), Br_2 (Merck), NaOH (Fluka), n-Heptan (Merck), CaCO_3 (teknik), Sn (Merck), Metanol(teknik), CH_2Cl_2 (Solvey), Petrol eteri (Merck), Etilasetat (Teknik), CCl_4 (Riedel), 1-Dodekantiyol (Merck), Etantiyol (Merck), Heksadekantiyol (Merck), Oktadekantiyol (Merck), Morfolin (teknik), Piperazin (teknik), 4-Metil piperidin (Merck), 1-(2-Hidroksietil)piperazin (Merck), p-Fenilendiamin (Merck).

IV-2. Başlangıç Maddelerinin Hazırlanması :

IV-2-1. Heksaklorbuten Eldesi :

358ml. Trikloretillen ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$) iki boyunlu bir balona konup geri soğutucu altında ısıtıldı. Bu esnada porsiyonlar halinde 11.616 gr. benzoil peroksit ilave edildi. 96 saat geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon süresi tamamlandıktan

sonra reaksiyona girmeden kalan trikloretilen destilasyonla alındı. Geriye kalan kaynama noktası yüksek kısma vakum destilasyonu yapılarak %60 verimle Heksaklorbuten elde edildi.

Bulunan $Kn_{1,2}=76^{\circ}\text{C}$ (Lit. [26]. $Kn_{1,2} 76^{\circ}\text{C}$).

IV-2-2. 2-H-Pentaklorbutadien Eldesi :

26.3 gr. Heksaklorbuten, 50ml. alkol (içinde 5-6 gr. KOH çözeltisi olan)'e yavaş yavaş damlatıldı. Bu esnada balon su ile soğutulur. Reaksiyon 5-6 saat karıştırılarak devam ettirildikten sonra üzerine saf su ilave edildi. Sonra kloroform ile ekstrakte edildi ve CaCl_2 ile kurutuldu. Kloroform rotavaporda uzaklaştırıldıktan sonra vakum destilasyonu yapılarak %90 verimle 2-H-Pentaklorbutadien kazanıldı: Bulunan $Kn_{12}= 78-79^{\circ}\text{C}$ (lit. [29]. $Kn_{12}= 79^{\circ}\text{C}$).

IV-2-3. 2-Nitro-Pentaklorbutadien Eldesi :

22.7 gr. 2-H-Pentaklorbutadien iki boyunlu balona alındı. Üzerine 50 ml. %58'lik HNO_3 (90°C 'lik banyoda) 30 dakika içinde damlatıldı. $90-93^{\circ}\text{C}$ 12 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Sonra saf su ile seyreltildi. 50 ml. eterle çekildi. Eter fazı %3'lük KOH ile yıkandı. Tekrar saf su ile yıkandı. CaCl_2 üzerinden kurutuldu. Çözücü rotavoporda uzaklaştırıldı. Vakum destilasyonu yapılarak saf olarak 2-Nitro-pentaklor butadien kazanıldı.

Bulunan $Kn_{1,1}= 68-70^{\circ}\text{C}$ (lit. [31]. $Kn_{1,1}= 68-70^{\circ}\text{C}$).

IV-2-4. 1,3-Di-H-Tetraklorbutadien Eldesi :

İki ayrı yoldan elde edildi:

a) 22 gr. Heksaklorbuten 90 ml. mutlak eterde çözüldü. 3 gr. Al tozu atılarak ısıtıldı. Isıtma esnasında 0.5 gr. AlCl_3 ilave edildi. Yağ banyosunda 10 saat ısıtıldı. Daha sonra ayırma hunisine alındı. İçine bir kaç parça buz ve 20 ml. seyreltik H_2SO_4 ilave edilip çalkalandı. Sulu faz atıldı. Bir kez NaHCO_3 çözeltisi ile yıkayıp tekrar saf su ile yıkandı. Na_2SO_4 ile kurutuldu. Eter rotavaporda uzaklaştırıldı. Vakum

destilasyonu uygulanarak %69 verimle 1,3-Di-H-tetraklorbutadien elde edildi. Bulunan $Kn_{12} = 67-70^{\circ}C$ (lit.[29]. $Kn_{12} = 68-68.5^{\circ}C$).

b) 22 gr. Heksaklorbuten alındı. 50 ml. mutlak eterde çözülüp içine 3 gr. Zn tozu atıldı. Daha sonra yukarıdaki işlemlerin aynısı yapılarak ürün elde edildi. Bulunan $Kn_{12} = 68-70^{\circ}C$ (lit. [33]. $Kn_{12} = 68-68.5^{\circ}C$).

IV-2-5. 2-Nitro-4-Br-Tetraklorbutadien Eldesi :

20 gr. 1,3-Di-H-tetraklorbutadien alındı. İki boyunlu balona alınarak magnetik karıştırıcıda karıştırılmaya ve ısıtılmaya başlandı. Üzerine $45^{\circ}C$ 'ta 5.2 ml. Br_2 damlatıldı. Reaksiyon 5 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen 1,1,3,4-Tetraklor-3,4-dibrombuten-1 eter ile ekstraksiyon yapılarak organik faza çekildi. Reaksiyona girmeden kalan Br_2 fazlası sodyummetabisülfid ($Na_2S_2O_5$) kullanılarak giderildi. Daha sonra eter fazı Na_2SO_4 ile kurutularak çözücü rotavoporda uzaklaştırıldı.

Daha sonra yukarıda elde edilen 1,1,3,4-Tetraklor-3,4-dibrombuten-1'e KOH ile eliminasyon yapıldı. Bunun için 50 ml. etanol (içinde 5-6 gr. KOH sulu çözeltisi var) alındı, yukarıda adı geçen buten karışırken üzerine damla damla ilave edildi. Reaksiyona 5-6 saat devam edildi. Sonra üzerine su ilave edildi. $CHCl_3$ ile ekstraksiyon yapılarak, $CHCl_3$ fazı $CaCl_2$ ile kuruldu ve çözücü rotavoporda uzaklaştırıldı. Sonuçta 2-H-4-Br-tetraklorbutadien ele geçti.

Son aşamada ise yukarıda elde edilen 2-H-4-Br-tetraklorbutadien iki boyunlu balona alındı. Madde banyo sıcaklığı $95^{\circ}C$ oluncaya kadar geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. İstenilen sıcaklığa ulaşıncaya yan taraftan 50 ml. HNO_3 yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon 4-5 saat devam etti. Reaksiyonun bitişi TLC yapılarak kontrol edildi. Çözücü olarak petrol eteri kullanılarak bir önceki başlangıç maddesinin kaybolduğu gözlemlendi. Reaksiyon sonunda elde edilen 2-Nitro-4-Br-tetraklorbutadien vakum destilasyonu yapılarak saflaştırıldı. Bulunan $Kn_1 = 68-70^{\circ}C$ (lit. [35]. $Kn_1 = 68-70^{\circ}C$).

IV-3. Mono(Organiltiyo) Butadien Başlangıç Ürünlerinin Hazırlanmaları

IV-3-1. *2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien*

Eldesi :

2 g. (7.36 mmol) 2-Nitropentaklor-1,3-butadien ve 2.11g. (7.36 mmol) oktadekan tiyol tartılarak reaksiyon balonuna alındı. Magnetik karıştırıcı bir ocakta oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra 100 ml. saf su ve CHCl_3 ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. CHCl_3 rotavaporda uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün metanol üzerinden kristallendirilerek saflaştırıldı. 2.70 g. (% 70 verim) saf ürün ele geçti. Elde edilen saf ürün vakum etüvünde kurutuldu. Erime noktası = $53-55^\circ\text{C}$ (Lit. [16]. Er.nok. = $53-55^\circ\text{C}$)

IV-3-2. *2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono (heksadesiltiyo)-1,3-butadien*

Eldesi :

2g.(7.36 mmol) 2-Nitropentaklor-1,3-butadien ve 1,9g. (7.36 mmol) hekza dekantiyol tartılarak reaksiyon balonuna alındı. Magnetik karıştırıcı bir ocakta oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra 100 ml. saf su ve CHCl_3 ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. CHCl_3 rotavaporda uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün metanol üzerinden kristallendirilerek saflaştırıldı. 2.65 g. (% 70 verim) saf ürün ele geçti. Elde edilen saf ürün vakum etüvünde kurutuldu. Erime noktası = $43-45^\circ\text{C}$ (Lit. [16]. Er.nok. = $43-45^\circ\text{C}$)

VI-3-3. *2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono (dodesiltiyo)-1,3-butadien Eldesi :*

2g. (7.36 mmol) 2-Nitropentaklor-1,3-butadien ve 1.49g. (7.36 mmol) 1-dodekantiyol tartılarak reaksiyon balonuna alındı. Magnetik karıştırıcı bir ocakta oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra 100 ml. saf su ve CHCl_3 ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. CHCl_3 rotavaporda uçuruldu.

Ele geçen yağ Petroleteri/ CCl_4 çözücü sistemi kullanılarak yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. 2.5 g. (%78 verim) saf ürün elde edildi [16].

IV-3-4. 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono (oktadesiltiyo)-1,3-butadien Eldesi :

2g. (6.32 mmol) 2-Nitro-1,1,3,4-tetraklor-4-brom-1,3-butadien ve 1.81g. (6.32 mmol) oktadekantiyol tartılarak reaksiyon balonuna alındı. Magnetik karıştırıcılı bir ocakta oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra 100 ml. saf su ve CHCl_3 ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. CHCl_3 rotavaporda uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün metanol üzerinden kristallendirilerek saflaştırıldı. 1.36 g. (% 38 verim) saf ürün ele geçti. Elde edilen saf ürün vakum etüvünde kurutuldu. Erime noktası = $49-50^\circ\text{C}$ (Lit. [16]. Er.nok. = $49-51^\circ\text{C}$)

IV-3-5. 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono (etiltiyo)-1,3-butadien Eldesi :

2g. (6.32 mmol) 2-Nitro-1,1,3,4-tetraklor-4-brom-1,3-butadien ve 1.81g. (6.32 mmol) oktadekantiyol tartılarak reaksiyon balonuna alındı. Magnetik karıştırıcılı bir ocakta oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı. Daha sonra 100 ml. saf su ve CHCl_3 ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. CHCl_3 rotavaporda uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün metanol üzerinden kristallendirilerek saflaştırıldı. 0.8 g. (% 37 verim) saf ürün ele geçti. Elde edilen saf ürün vakum etüvünde kurutuldu. Erime noktası = $96-98^\circ\text{C}$ (Lit. [16]. Er.nok. = $96-98^\circ\text{C}$.

IV-4. Mono(Organiltiyo)Butadienlerin N-Nükleofilleri İle Reaksiyonları :

Genel Metot: Stökiyometrik olarak hesaplanan mono(organiltiyo)butadien bileşiği bir balon içine alınarak 20 ml. eterde çözüldü. Reaksiyon çözeltisi magnetik karıştırıcılı ocak üzerinde karışırken üzerine gene stokgeometrik olarak hesaplanan ve 2-3 ml. eterde çözülen N-nükleofil bileşiği (amin) yavaş yavaş damlatıldı. Reaksiyon 2-3 saat devam ettirildi. Reaksiyon kontrolü uygun çözücü veya çözücü sistemi kullanılarak TLC ile yapıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı bir ayırma hunisine alınarak üzerine 100

ml. saf su ve CHCl_3 ilave edilip ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon sonucu ele geçen organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu ve çözücüsü rotavaporda uzaklaştırıldı. Oluşan katı haldeki ham ürün, metanol ile kristallendirilerek süzüldü. Elde edilen maddenin saflığı tekrar TLC ile kontrol edildi. Ele geçen saf ürün vakum etüvünde kurutuldu.

Deneme 1 : 2-Nitro-3,4,4-triklor-1- oktadesiltiyo -1-(4- morfolin)-1,3-butadien (2) eldesi :

0.1g (2 mmol) 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (1) ve 0.016g 2mmol (2mmol) morfolin alınarak genel metota göre sentezlendi.

Verim : 0.057 g. (%52.3); Erime noktası: 64-66°C; R_f (CH_2Cl_2) :0.23; IR(KBr): ν = 2840, 2910, 2955 cm^{-1} (C-H), 1570 (C=C), 1260, 1300, 1525 cm^{-1} (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 3.5-4.1 ppm.(m, 4 H, 2 CH_2), 2.9-3.1 ppm.(t, 2 H, CH_2), 1.1-1.8 ppm.(m, 36 H, 18 CH_2), 0.8-1.0 ppm.(t, 3 H, CH_3). $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (572.08); -MS (M/e) = 570.5.

Deneme 2 : N-(2-nitro-3,4,4-triklor-1-oktadesiltiyo-1,3-butadienil)-piperazin (3) Eldesi :

0.1g (2 mmol) 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (1) ve 0.016g 2mmol (2mmol) piperazin alınarak genel metota göre sentezlendi.

Verim : 0.120 g. (%60); Erime noktası :83-85°C; R_f [(10:1)/(etilasetat: metil alkol) = 0.205; IR(KBr): ν = 3320 cm^{-1} (N-H) 2840, 2920 cm^{-1} (C-H), 1580, 1630 cm^{-1} (C=C), 1525, 1270 cm^{-1} (NO_2). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ = 3.5-4.0 ppm. (s, 1 H, NH), 2.8-3.2 ppm. (m, 2 H, CH_2), 1.1-1.8 ppm. (m, 40 H, 20 CH_2), 0.75-1.0 ppm. (m, 3 H, CH_3). $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{SCl}_3\text{N}_3\text{O}_2$ (571.096): Hesap. C, 54.7; N, 8.12; Bul. C, 55.45; H, 8.91; N, 6.16; -MS (m/e) = 570.5.

Deneme 3 : 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1-mono(4-metilpiperidin)-1,3-butadien (4) Eldesi :

0.2g (0.4 mmol) 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (1) ve 0.04g (0.4 mmol) 4-Metilpiperidin alınarak genel metota göre sentezlendi.

Verim : 0.13g. (%59); Erime noktası :65-67°C; Rf (CHCl₃) = 0.87; IR(KBr):ν= 2840, 2850, 2920, 2960 cm⁻¹(C-H) cm⁻¹, 1580 (C=C), 1275, 1305, 1525 cm⁻¹(NO₂). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS) :δ= 3.8-4.2 ppm. (s, br, 1 H, C-H), 3.2-3.5 ppm. (t, 2 H, CH₂), 2.9- 3.1 ppm. (t, 2 H, CH₂), 1.1-2.0 ppm.(m, 38 H, 19 CH₂), 0.7-1.1 ppm. (m, 6 H, CH₃). C₂₈H₄₉Cl₃N₂O₂S (584.4); -MS (m/e) = 584.2.

Deneme 4 : 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1-mono[1-(2-hidroksietil) piperazin]-1,3-butadien (5) Eldesi :

0.2g (0.38 mmol) 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (1) ve 0.05g (0.38 mmol) 1-(2-Hidroksietil)piperazin alınarak genel metota göre elde edildi.

Verim: 0.131 g.(%55.5); Erime noktası : 74-76°C; Rf(etilasetat)= 0.33; IR(KBr):ν= 3420 cm⁻¹(O-H), 2840, 2920, 2955 cm⁻¹ (C-H), 1530, 1280 cm⁻¹(NO₂) . ¹H-NMR (CDCl₃, TMS):δ= 3.6-3.9 ppm. (t, 4 H, 2 CH₂), 2.5-2.8 ppm. (m, 4 H, 2 CH₂), 2.9-3.1 ppm. (t, 2 H, CH₂), 1.6-1.8 ppm. (m, 2 H, CH₂), 1.1-1.5 ppm. (m, 34 H, 17 CH₂), 0.8-1.0 ppm. (m, 3 H, CH₃). C₂₈H₅₀Cl₃N₃O₃S (615.149); -MS(m/e)= 616.2.

Deneme 5 : 2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1-mono(morfolin)-1,3-butadien (7) Eldesi :

0.2g (0.35 mmol) 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (6) ve 0.3g (0.35 mmol) morfolin alınarak genel metota göre sentezlendi.

Verim: 0.09g. (%41.3); Erime noktası= 63-65°C; Rf (CH₂Cl₂) = 0.175; IR(KBr):ν= 2840, 2910, 2955 cm⁻¹(C-H), 1560 cm⁻¹ (C=C), 1265, 1300, 1520 cm⁻¹(NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS):δ= 3.4-4.0 ppm. (m, 4 H, 2 CH₂), 2.9-3.1 ppm. (t, 2 H, CH₂), 1.1-1.8 ppm. (m, 36 H, 18 CH₂), 0.8-1.0 ppm. (m, 3 H, CH₃); C₂₆H₄₅Cl₂BrN₂O₃S (616.5); Hesap. C, 50.64; H, 7.35; N, 4.54; Bul. C, 50.86; H, 7.70; N, 2.88; -MS (m/e)= 617.2.

Deneme 6 : 2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1-mono(piperazin)-1,3-butadien(8) Eldesi:

0.2g (0.35 mmol) 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (6) ve 0.03g (0.35 mmol) piperazin alınarak genel metota göre sentezlendi.
Verim: 0.115g (%10); Erime noktası= 73-75°C; Rf [(10:1)/(etilasetat: metil alkol) = 0.205; IR(KBr):v= 3420 cm⁻¹(N-H), 2840, 2920, 2955 cm⁻¹(C-H), 1590 cm⁻¹(C=C), 1275, 1525 cm⁻¹(NO₂). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS):δ= 3.5-3.8 ppm. (s, br, 1 H, N-H), 2.8-3.2 ppm. (m, 2 H, CH₂), 1.0-2.2 ppm. (m, 40 H, 20 CH₂), 0.7-1.0 ppm. (m, 3 H, CH₃); C₂₆H₄₆Cl₂BrSN₃O₂ (615.547); -MS (m/e)= 616.3.

Deneme 7 : 2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1-mono(4-metil piperidin)-1,3-butadien (9) Eldesi :

0.1g (0.18 mmol) 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (6) ve 0.017g (0.18 mmol) 4-Metilpiperidin alınarak genel metota göre sentezlendi.
Verim: 0.062g (%55.8); Erime noktası= 62-63°C; Rf(CHCl₃)= 0.87; IR(KBr):v= 2840, 2920, 2960 cm⁻¹(C-H), 1570 cm⁻¹(C=C), 1300, 1280, 1525 cm⁻¹(NO₂). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS):δ= 3.8-4.1 ppm. (s, br, 1 H, C-H), 3.2-3.5 ppm. (t, 2 H, CH₂), 2.9-3.1 ppm. (t, 2 H, CH₂), 2.5-2.8 ppm. (m, 2 H, CH₂), 1.1-2.0 ppm. (m, 36 H, 18 CH₂), 0.8-1.1 ppm. (m, 6 H, CH₃); C₂₈H₄₉BrN₂O₂S (628.58); -MS (m/e)= 628.6.

Deneme 8 :2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1-mono[1-(2-hidroksietil) piperazin]-1,3-butadien (10) eldesi :

0.1g (0.18 mmol) 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(oktadesiltiyo)-1,3-butadien (6) ve 0.018g (0.18 mmol) 1-(2-Hidroksietil)piperazin alınarak genel metota göre sentezlendi.
Verim: 0.042g (%36); Erime noktası= 73-74°C; Rf(etilasetat)= 0.318; IR(KBr):v= 3440 cm⁻¹(O-H), 2840, 2920, 2955 cm⁻¹(C-H), 1580 cm⁻¹(C=C), 1280, 1290, 1530 cm⁻¹(NO₂). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS):δ= 3.5-4.1 ppm. (m, 2 H, CH₂), 2.5-3.1 ppm.

(m, 4 H, 2 CH₂), 1-1.9 ppm. (m, 40 H, 20 CH₂), 0.7-1.0 ppm. (m, 3 H, CH₃); C₂₈H₅₀Cl₂BrN₃O₃S (659.591); -MS (m/e)= 660.2.

Deneme 9 : 2-Nitro-3,4-diklor-4-brom-1-mono(etiltiyo)-1-mono(morfolin)-1,3-butadien (12) Eldesi :

0.1g (0.3 mmol) 2-Nitro-1,3,4-triklor-4-brom-1-mono(etiltiyo)-1,3-butadien (11) ve (0.3 mmol) morfolin alınarak genel metota göre sentezlendi.

Verim:0.06g.(%52.4); Erime noktası= 152-154°C; R_f (etilasetat) = 0.844; IR (KBr):v= 2860, 2920, 2960 cm⁻¹(C-H), 1580 cm⁻¹(C=C), 1275, 1300, 1340, 1525 cm⁻¹(NO₂). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS):δ= 3.4-4.0 ppm. (m, 8 H, 4 CH₂), 2.9-3.1ppm. (q, 2 H, CH₂), 1.3-1.4 ppm. (t, 3 H, CH₃). C₁₀H₁₃Cl₂BrN₂O₃S (391.099); -MS (m/e)=391.9.

Deneme 10 : 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1-mono(4-metilpiperidin)-1,3-butadien (14) Eldesi :

0.2g (0.4 mmol) 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1,3-butadien (13) ve 0.04g (0.4 mmol) 4-Metilpiperidin alınarak genel metota göre elde edildi.

Verim: 0.145 g(%64.3); Erime noktası : 55-57°C; R_f(CHCl₃) = 0.83; IR(KBR):v= 2840, 2910, 2955 cm⁻¹ (C-H), 1580 cm⁻¹ (C=C), 1520, 1300, 1275 cm⁻¹(NO₂). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS) :δ= 3.8-4.2 ppm. (s, br, 1 H, CH), 3.2-3.5 ppm (t, 2 H, CH₂), 2.8-3.1 ppm. (t, 2 H, CH₂), 1.1-2.0 ppm. (m, 34 H, CH₂), 0.8-1.1 ppm (t, 6 H, 2 CH₃). C₂₆H₄₅Cl₃SN₂O₂ (556.081); -MS (m/e) = 556.3.

Deneme 11 : 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1-mono[1-(2(hidroksietil) piperazin]-1, 3-butadien (15) Eldesi :

0.2g (0.4 mmol) 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1,3-butadien (13) ve 0.054g (0.4 mmol) 1-(2-Hidroksietil)piperazin alınarak genel metota göre elde edildi.

Verim: 0.108 g. (%45.4); Erime noktası: 55-57°C; Rf(etilasetat)= 0.466; IR(KBr): $\nu = 3420 \text{ cm}^{-1}$ (OH-), 2840, 2920, 2960 cm^{-1} (C-H), 1580 cm^{-1} (C=C), 1280, 1525 cm^{-1} (NO₂). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS): $\delta = 3.8\text{-}3.9 \text{ ppm.}$ (m, 2 H, CH₂), 2.5-3.0 ppm. (m, 4 H, 2 CH₂), 1.1-1.8 ppm. (m, 32 H, 16 CH₂), 0.8-1.0 ppm. (m, 3 H, CH₃). C₂₆H₄₆Cl₃N₃O₃S (587.095); -MS (m/e) = 586.2.

Deneme 12 : 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1-mono(morfolin)-1,3-butadien (16) Eldesi:

0.2g (0.4 mmol) 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1,3-butadien (13) ve 0.035g (0.4 mmol) morfolin alınarak genel metota göre elde edildi. Verim :0.150g (%68); Erime noktası :79-80°C; Rf [(1/3):(etilasetat/p.eteri)]= 0.74; IR(KBR): $\nu = 2840, 2920, 2955 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1585 cm^{-1} (C=C), 1525, 1280, 1305 cm^{-1} (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): $\delta = 3.5\text{-}4.0 \text{ ppm.}$ (m, 4 H, 2 CH₂), 2.9-3.1 ppm. (t, 2 H, CH₂), 1.2-1.8 ppm. (m, 32 H, 16 CH₂), 0.8-1.0 ppm. (m, 3 H, CH₃). C₂₄H₄₁Cl₃N₂O₃S (544.03); -MS (m/e): 543.1.

Deneme 13 : N,N'-Bis(2-nitro-3,4,4-triklor-1-heksadesiltiyo-1,3-butadienil)piperazin (17) eldesi :

0.2g (0.4 mmol) 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(heksadesiltiyo)-1,3-butadien (13) ve 0.035g (0.4 mmol) piperazin alınarak genel metota göre elde edildi. Verim: 0.375g (%93.75); Erime noktası: 67-68°C; Rf(etilasetat)= 0.42; IR(KBR): $\nu = 2840, 2915, 2960 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 1590 cm^{-1} (C=C), 1275, 1310, 1530 cm^{-1} (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): $\delta = 3.5\text{-}4.0 \text{ ppm.}$ (m, 4 H, 2 CH₂), 2.8-3.2 ppm. (m, 8 H, 4 CH₂), 2.6-2.8 ppm. (m, 4 H, 2 CH₂), 1.1-1.8 ppm. (m, 52 H, 26 CH₂), 0.8-1.0 ppm. (m, 6 H, 2 CH₃). C₄₄H₇₄Cl₆N₄O₄S₂ (999.946); -MS (m/e)= 999.2.

Deneme 14 : N,N'-Bis(2-nitro-3,4,4-triklor-1-dodesiltiyo-1,3-butadienil)piperazin (19) Eldesi :

0.2g (0.45 mmol) 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien (18) ve 0.04g (0.45 mmol) piperazin alınarak genel metota göre sentezlendi.

Verim: 0.249g (%61.5); Erime noktası= 151-152°C; Rf (CH₂Cl₂) = 0.375; IR (KBr):ν= 2840, 2920, 2960cm⁻¹ (C-H), 1595 cm⁻¹, 1275, 1295, 1535 cm⁻¹ (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS):δ= 3.5-4.2 ppm. (m, 8 H, 4 CH₂), 2.9-3.1 ppm. (m, 4 H, 2 CH₂), 1.2-1.9 ppm. (m, 40 H, 20 CH₂), 0.8-1.0 ppm. (m, 6 H, 2 CH₃). C₃₆H₅₈Cl₆N₄S₂O₄ (887.7); -MS (m/e)= 887.3.

Deneme 15 : 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(dodesiltiyo)-1-mono(morfolin)-1,3-Butadien (20) Eldesi :

0.2g (0.45 mmol) 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien (18) ve 0.04g (0.45 mmol) morfolin alınarak genel metota göre sentezlendi.

Verim: 0.183g (%82); Erime noktası = 78-79°C; Rf (CH₂Cl₂) = 0.150; IR (KBr):ν = 2840, 2920, 2955, 3000 cm⁻¹(C-H), 1585 cm⁻¹, 1525, 1275, 1300 cm⁻¹(NO₂). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS):δ= 3.5-4.0 ppm.(m, 4 H, 2 CH₂), 2.9-3.1 ppm. (t, 2 H, CH₂), 1.1-1.8 ppm. (m, 24 H, 12 CH₂), 0.8-1.0 ppm. (m, 3 H, CH₃). C₂₀H₃₃Cl₃N₂SO₃ (487.92); -MS(m/e)= 488.2.

Deneme 16 : 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(dodesiltiyo)-1-mono [1-(2-hidroksietil) piperazin]-1,3-butadien (21) Eldesi :

0.2g (0.45 mmol) 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien (18) ve 0.06g (0.45 mmol) 1-(2-Hidroksietil)piperazin alınarak genel metota göre sentezlendi.

Verim: 0.14g (%57.66); Rf [(10:1)/(etiasetat: metil alkol) = 0.617; IR(Film):ν= 3360 cm⁻¹(O-H), 2840, 2920, 2955 cm⁻¹(C-H), 1635 cm⁻¹(C=C), 1525, 1270 cm⁻¹ (NO₂). ¹H-NMR(CDCl₃, TMS):δ= 3.6-3.9 ppm. (t, 4 H, 2 CH₂), 2.9-3.1 ppm. (t, 2 H, CH₂), 2.5-2.9 ppm. (m, 4 H, 2 CH₂), 1.1-1.8 ppm. (m, 24 H, 12 CH₂), 0.8-1.0 ppm. (m, 3 H, CH₃). C₂₂H₃₈Cl₃N₃SO₃ (530.99): Hesap. C; 49.76; H, 7.21; N 7.91; Bul. C, 50.71; H, 7.94; N, 6.36. -MS (m/e)= 530.2.

Deneme 17 : 2-Nitro-3,4,4-triklor-1-mono(dodesiltiyo)-1-mono(4-metilpiperidin)-1,3-butadien (22) Eldesi :

0.2g (0.45 mmol) 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien (18) ve 0.045g (0.45 mmol) 1-(2-Hidroksietil)piperazin alınarak genel metota göre sentezlendi.

Verim : 0.22g. (%96); R_f (CH_2Cl_2) = 0.4; IR(Film): ν = 2842, 2920, 2955 cm^{-1} (C-H), 1595, 1640 cm^{-1} (C=C), 1525, 1275, 1300 cm^{-1} (NO_2). 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS): δ = 3.8-4.1 ppm.(m, 1 H, C-H), 3.2-3.6 ppm.(m, 2 H, CH_2), 2.8-3.1 ppm.(m, 2 H, CH_2), 1.1-2.0 ppm. (m, 26 H, 13 CH_2), 0.7-1.1 ppm. (m, 6 H, CH_3). $C_{22}H_{37}N_2O_2SCl_3$ (499.973): Hesap. C, 52.80; H, 7.45; N, 5.75; Bul. C, 53.71; H, 8.40; N, 5.20. -MS: (m/e) = 500.1.

Deneme 18: *N,N'*-Bis(2-nitro-3,4,4-triklor-1-dodesiltiyo-butadienil)-p-fenilendiamin (23) eldesi:

0.5g (1 mmol) 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-mono(dodesiltiyo)-1,3-butadien (18) ve 0.106g (1 mmol) p-Fenilendiamin alınarak genel metota göre sentezlendi.

Verim : 0.115g (%11); Erime noktası = 159-161°C ; R_f (CH_2Cl_2) = 0.775; IR (KBr): ν = 3160 cm^{-1} (N-H), 2840, 2915, 2955 cm^{-1} (C-H), 1600 cm^{-1} (C=C), 1548, 1280, 1290 cm^{-1} (NO_2). 1H -NMR ($CDCl_3$, TMS): δ = 11.9 ppm. (s, 2 H, N-H), 7.5 ppm. (s, 4 H, aromatik-H), 2.3-2.5 ppm. (t, 4 H, 2 CH_2), 1.0-1.7 ppm. (m, 40 H, 20 CH_2), 0.8-1.0 ppm. (t, 6 H, 2 CH_3). $C_{38}H_{56}Cl_6N_4O_4S_2$ (909.74). -MS (m/e) = 909.2.

Deneme 19 : 2-(1-Nitro-2,3-diklor-3-brom-propeniliden)-1,3-tiyazolidin (24) eldesi :

2g. (6.33 mmol.) 4-Brom-1,1,3,4-tetraklor-2-nitro-1,3-butadien ve 0.72g. (6.33 mmol.) 2-Aminoetantiyol hidroklorür 30 ml. etanolde çözüldü. Bu karışım magnetik karıştırıcılı ocakta karıştırken üzerine 3g. NaOH (10 ml. saf su içinde çözünmüş) çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyona oda sıcaklığında 3 saat devam edildi.

Daha sonra karışım ayırma hunisine alınıp üzerine 100 ml. saf su ve kloroform ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Elde edilen organik faz Na_2SO_4 ile kurutularak çözücü rotavaporda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı kısım metanol ile kristallendirilerek saflaştırıldı.

Verim: 1.4g. (%69); Erime noktası: 126-128°C; IR (KBR): $\nu = 2890, 2940 \text{ cm}^{-1}$ (C-H), 3280 cm^{-1} (N-H), 1600 cm^{-1} (C=C), 1295, 1310, 1575 cm^{-1} (NO_2). ^1H -NMR(CDCl_3 , TMS): $\delta = 9.5-9.8 \text{ ppm.}$ (s, br, 1 H, N-H), 4.0-4.5 ppm. (m, 2 H, N- CH_2), 3.3-3.7 ppm. (m. 2 H, S- CH_2). ^{13}C -NMR(CDCl_3 , TMS): $\delta = 30.57 \text{ ppm.}$ (S- CH_2), 51.74 ppm. (N- CH_2), 112.75 ppm. (=C-Cl), 124.16 ppm. (CCl_2), 129.2 ppm. (C- NO_2), 168.3 ppm. (=C< $\frac{\text{S}}{\text{N}}$), $\text{C}_6\text{H}_5\text{SN}_2\text{Cl}_2\text{BrO}_2$ (319.99): Hesap. C, 22.52; H, 1.57; N, 8.75; Bul. C, 22.85; H, 1.60; N, 8.70.

Deneme 20 : 2-(1-Nitro-2,3-diklor-3-brom-2-propeniliden)-1,3-benzotiyazol (25) eldesi :

2 g. (6.33mmol.) 2-Nitro-4-brom-1,1,3,4-tetraklor-1,3-butadien ve 0.79g. (6.33 mmol.) 2-Aminotiyofenol alınarak genel metoda göre sentezlendi.

Verim: 1.5g. (%64); Erime noktası: 204-206°C; IR (KBR): $\nu = 2790, 2900, 2990, 3040, 3100, 3165 \text{ cm}^{-1}$ (=CH, NH). ^1H -NMR (DMSO, d_6 , TMS): $\delta = 7.0-8.3 \text{ ppm.}$ (m, 4 $\text{H}_{\text{arom.}}$), 3.5-5.1 ppm. (br, 1 H, NH). $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$ (368.3): Hesap. C, 32.63; H, 1.36; N, 7.60; Bul. C, 32.67; H, 1.42; N, 7.53.

Deneme 21 : 2-(1-Nitro-2,3,3-triklor-2-propeniliden)-1,3-benzotiyazol (26) eldesi :

2g. (7.37mmol.) 2-Nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-1,3-butadien ve 0.93g. (7.37 mmol.) 2-Aminotiyofenol alınarak genel metoda göre sentezlendi.

Verim: 1.6g. (%67); Erime noktası: 165-167°C; IR (KBR): $\nu = 2800, 2900, 3040, 3100, 3160 \text{ cm}^{-1}$ (C-H, NH). ^1H -NMR (DMSO, d_6 , TMS): $\delta = 7.0-8.4 \text{ ppm.}$ (m, 4 $\text{H}_{\text{arom.}}$), 3.6-5.2 ppm. (br, 1 H, NH). $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (323.6): Hesap. C, 37.11; H, 1.55; N, 8.65; Bul. C, 37.06; H, 1.49; N, 8.75 $2990, 3040, 3100, 3165 \text{ cm}^{-1}$ (=CH, NH). ^1H -NMR (DMSO, d_6 , TMS): $\delta = 7.0-8.3 \text{ ppm.}$ (m, 4 $\text{H}_{\text{arom.}}$), 3.5-5.1 ppm. (br, 1 H,

NH). $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$ (368.3): Hesap. C,32.63; H, 1.36; N, 7.60; Bul. C, 32.67; H, 1.42; N, 7.53.



KAYNAKLAR

- 1- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 26, VCH Verlagsgesellschaft, mbH, 1995.
- 2- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 2, John Wiley & Sons, Inc., 1978.
- 3- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 2, VCH Verlagsgesellschaft, mbH, 1985.
- 4- Diamond Alkali Company (Erf. H. Bluestone), US-Pat. 3021370 (13 Febr. 1962)
[Chem.Abstr., 1962, 57, 3293c].
- 5- Hegenberg, P.; Maahs G., 1966, Angw. Chem., 78, 938.
- 6- Hegenberg, P.; Maahs G., 1966, Angw. Chem. Int. Ed., 5, 895.
- 7- İbiş, C., Liebigs Ann. Chem., 1987, 1009-1011.
- 8- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V.; Potkin, V. I.; 1978, Zh. Org. Khim., 14(10), 2230.
- 9- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V.; Potkin, V. I.; 1981, Zh. Org. Khim., 17(7), 1397-400.
- 10- İbiş, C., Liebigs Ann. Chem., 1984, 1873-1877.
- 11- İbiş, C.; Gürün, Ç.; 1992, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 72, 225-228.
- 12- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V., 1976, Zh. Org. Khim., 12(9), 2039-2040.
- 13- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V.; Potkin, V. I.; 1980, Zh. Org. Khim, 16(3), 543-547.
- 14- İbiş, C., Göksel, F. S., 1994, Phosphorus, Sulfur, and Silicon , 97, 165-171.
- 15- İbiş, C., Sayıl, Ç., 1994, Synth. Comm.; 24(19), 2797-2804.
- 16- İbiş, C., Sayıl, Ç., 1994, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 92, 39-44.
- 17- İbiş, C., Sayıl, Ç., 1995, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 106, 29-36.
- 18- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V., 1986, Zh. Org. Khim., 22(7), 1389-1393.
- 19- Potkin, V. I., 1991, Ser. Khim. Navuk, 1, 65-68.
- 20- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V.; Potkin, V. I.; Shingel, I. A., 1979, Zh. Org. Khim., 15(2), 276-278.
- 21- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V.; Potkin, V. I.; Shingel, I. A., 1979, Zh. Org. Khim., 15(1), 46-50.

- 20- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V.; Potkin, V. I.; Shingel, I. A., 1979, Zh. Org. Khim., 15(2), 276-278.
- 21- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V.; Potkin, V. I.; Shingel, I. A., 1979, Zh. Org. Khim., 15(1), 46-50.
- 22- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V.; Potkin, V. I.; 1987, Dokl. Akad, 1, 114-116.
- 23- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V.; Potkin, V. I.; 1988, Dokl. Akad, 15, 1333-1335.
- 24- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V.; Potkin, V. I.; 1990, Zh. Org. Khim, 26(7), 1560-6.
- 25- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 6, VCH Verlagsgesellschaft, mbH, 1986.
- 26- Frank, C. F.; Blackham, A. U., 1950, J. Am. Chem. Soc., 72, 283.
- 27- Kaufler, F., 1923, Ann. Chem., 48, 433.
- 28- Carrega, M., 1968, Bulletin De La Societe Chimique De France, 10.
- 29- Roedig, A.; Kloss, R., 1958, Ann. Chem., 612, 1-10.
- 30- Potkin V.A.; Kaberdin R. V.; Dubova E. Yu.; Ol'dekop Yu.A.; 1990, Zh.Org.Khim., 26(2), 256-9.
- 31- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V., 1976, Zh. Org. Khim., 12(9), 2039-2040.
- 32- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V., 1975, Zh. Org. Khim., 11(2), 295-298.
- 33- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V.; Buslovskaya, E. E.; Shingel, I. A., 1979, Zh. Org. Khim., 15(4), 691-694.
- 34- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V.; Buslovskaya, E. E., 1979, Zh. Org. Khim., 15(6), 1321-1322.
- 35- Kaberdin, R. V.; Potkin, V. I., 1986, Zh. Org. Khim, 22(7), 1389-1393.
- 36- Ol'dekop, Yu. A.; Kaberdin, R. V.; Potkin, V. I., 1979, Zh. Org. Khim, 15(5), 1099-100.
- 37- Budzikiewicz, H., Djerassi, C., Dudley, H.W., Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden-Day, Inc., 1967, sayfa 94.
- 38- İbiş, C.; Göksel, F.S.; Sayıl, Ç., 1995, Phosphorus Sulfur, and Silicon, 107, 227-233.

ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında İstanbul'da doğdum. 1984 yılında Ataköy Lisesini bitirdim. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandım. 1989 yılında mezun oldum. 1990 Ocak ayında TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde araştırmacı olarak işe başladım. 1993 Şubat döneminde İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans'a başladım. 1994 Eylül döneminde mezun oldum. 1995 Şubat döneminde aynı anabilim dalında doktora programına başladım. Halen TÜBİTAK MAM'da araştırmacı olarak çalışmaktayım.

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ