



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KONJUGE SIKLIK DİONLAR ve POLİHALOBUTADİENLERİN
HETEROATOM-SUBSTİTÜE
NÜKLEOFİLLER İLE REAKSİYONLARI**

Mehmet Erdi ONAN

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Zeliha GÖKMEN**

Şubat, 2017

İSTANBUL

Bu çalışma 22.02.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı,
Organik Kimya Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



Doç. Dr. Zeliha GÖKMEN(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. M. Çiğdem SAYIL
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Zuhâl TURGUT
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



Doç. Dr. Mehmet ALTUN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-3731 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Zeliha GÖKMEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Arş. Gör. Dr. Nahide Gülşah DENİZ'e, desteklerini esirgemeyen arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ve beni dünyaya getirip bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi tüm olanakları ile her zaman arkamda duran, tez çalışmalarım boyunca sabır ve desteğini esirgemeyen çok kıymetli annem Emine ONAN'a, babam İsmail ONAN'a ve kardeşim Emircan ONAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, tez çalışmamı maddi bakımdan destekleyen İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne teşekkür ederim.

Şubat 2017

Mehmet Erdi ONAN

İÇENDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
ŞEKİL TABLOSU	vi
ÖZET.....	ix
SUMMARY	xi
1.GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. 1,3-BUTADIENLER.....	3
2.1.1. GİRİŞ	3
2.1.2. 1,3-Butadien'in Yapısı ve Geometrisi	3
2.1.3. 1,3-Butadien'in Bazı Sentez Yöntemleri	5
2.1.4. 1,3-Butadien'in Bazı Reaksiyonları	6
2.1.4.1. Katılma reaksiyonları.....	6
2.1.4.2. Diels-Alder reaksiyonları.....	9
2.2. 1-NİTROBÜTADIEN	10
2.2.1. Nitrobutadien Bileşiklerinin Reaksiyonları	11
2.2.1.1. Katılma reaksiyonları.....	11
2.2.1.2. Sübstitüsyon Reaksiyonları	12
2.3. AMİNLER	14
2.3.1. Aminlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	14
2.3.2.1. Nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeri;	15
2.3.2.2. Gabriel ftalimit sentezi;.....	15
2.3.3. Aminlerin Reaksiyonları	17
2.3.4. Aminlerin Kullanım Alanları	19
2.4.KİNON BİLEŞİKLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER	21
2.4.1. Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	22
2.4.2. Kinonların Genel Sentez Yöntemleri	24
2.4.3. Kinonların Reaksiyonları	25
2.4.4. Kinonların Kullanım Alanları	29
2.5. TİYOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	32

2.5.2. Tiyollerin Genel Sentez Yöntemleri	32
2.5.3. Tiyollerin Reaksiyonları	34
2.5.4. Heterosiklik Tiyoller	36
2.5.6. Tiyoeterler (Dialkilsülfidler).....	37
2.6. DENEMELERDE KULLANILAN BAZI ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	39
2.6.1. 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien	39
2.6.1.1. 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien'in Eldesi	39
2.6.1.2. 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien'in Reaksiyonları	39
2.6.2. 1-(2-Furoil)piperazin.....	43
2.6.3. 1-(4-florobenzil)piperazin	43
2.6.4. 1-(3-florofenil)piperazin	44
2.6.5. 1-(1-(tetrahidro-2-furil)piperazin	44
2.6.6. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon	44
2.6.7. Siklopentiltiyol.....	45
2.6.8. 1,4-bütanditiyol	45
2.6.9. 1-(2-Piridinil)piperazin	45
2.6.10. 1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin.....	46
2.6.11. 6-amino-1-hekzanol	46
2.6.12. 1-(3,4-diklorofenil)piperazin.....	46
3. MALZEME VE YÖNTEM	47
3.1. YENİ N-SÜBSTİTÜE NİTROBUTADIEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ..	47
3.1.1. 2-nitro-1-hekzadesiltiyol-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien ile 1-(2-furoil)piperazin reaksiyonu:	47
3.1.2. 2-nitro-1-hekzadesiltiyol-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien ile 1-(4-florobenzil)piperazin reaksiyonu.....	51
3.1.3. 2-nitro-1-hekzadesiltiyol-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien ile 1-(3-florofenil)piperazin reaksiyonu	55
3.1.4. 2-nitro-1-siklopentiltiyol-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien ile 1-(4-florobenzil)piperazin reaksiyonu.....	59
3.1.5. 2-nitro-1-siklopentiltiyol-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien ile 1-(3-florofenil)piperazin reaksiyonu	63
3.1.6. 2-nitro-1-oktadesiltiyol-3,4,4-triklor-1,3-bütadien ile 1-(1-tetrahidro-2-furil)piperazin reaksiyonu	67
3.1.7. 2-nitro-1-oktadesiltiyol-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien ile 1-(4-florobenzil)piperazin reaksiyonu.....	71
3.2. YENİ N-SÜBSTİTÜE KİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ	76

3.2.1. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(2-furoil)piperazin reaksiyonu	76
3.2.2. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(2-piridinil)piperazin reaksiyonu	80
3.2.3. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(3-florofenil)piperazin'in reaksiyonu.....	83
3.2.4. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin reaksiyonu	87
3.2.5. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(3,4-diklorofenil)piperazin reaksiyonu	91
3.2.6. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 6-amino-hekzan-1-ol reaksiyonu.....	95
3.3. YENİ S-SÜBSTİTÜE KİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ.....	99
3.3.1. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile siklopentiltiyol reaksiyonu	99
3.3.2. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1,4-bütanditiyol reaksiyonu.....	103
4.BULGULAR.....	107
4.1. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER	107
4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ.....	108
4.2.1. 2-Nitro-1-[heksadesiltiyol]-1,3,4,4-Tetrakloro-1,3-Bütadien (1) Eldesi	108
4.2.2. 2-nitro-1-(siklopentiltiyol)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien (2) Eldesi	108
4.2.3. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(Oktadesiltiyol)-1,3-Butadien (3) Eldesi.....	108
4.3. ÇALIŞMA METODU A: N-SUBSTİTÜE NİTRODİEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ.....	110
4.4. ÇALIŞMA METODU B: N-, S-, O-SÜBSTİTÜE KİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ.....	110
4.5. ÇALIŞMA METODU C: N-, S-, O-SÜBSTİTÜE KİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ.....	110
4.6. ÇALIŞMA METODU D: N-, S-, O-SÜBSTİTÜE KİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ.....	111
4.5. DENEMELER.....	112
4.5.1. Deneme 1 1-oktadesiltiyol-1,3,4,4-tetraklor-2-nitro-1,3-bütadien ile 1-(2-furoil)piperazin reaksiyonu:	112
4.5.2. Deneme 2 2-nitro-1-heksadesiltiyol-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien ile 1-(4-florobenzil)piperazin reaksiyonu	112
4.5.3. Deneme 3 2-nitro-1-heksadesiltiyol-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien ile 1-(3-florofenil)piperazin reaksiyonu	113
4.5.4. Deneme 4 2-nitro-1-siklopentiltiyol-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien ile 1-(4-florobenzil)piperazin reaksiyonu	113
4.5.6. Deneme 5 2-nitro-1-siklopentiltiyol-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien ile 1-(3-florofenil)piperazin reaksiyonu	114
4.5.7. Deneme 6 2-nitro-1-oktadesiltiyol-3,4,4-triklor-1,3-bütadien ile 1-(1-tetrahidro-2-furil)piperazin reaksiyonu	114

4.5.8. Deneme 7 2-nitro-1-oktadesiltiyol-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien ile 1-(4-florobenzil)piperazin reaksiyonu.....	115
4.5.9. Deneme 8 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(2-furoyil)piperazin reaksiyonu	115
4.5.10. Deneme 9 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(2-Piridin)piperazin reaksiyonu	116
4.5.11. Deneme 10 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(3-florofenil)piperazin'in reaksiyonu	116
4.5.12. Deneme 11 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin reaksiyonu.....	116
4.5.13. Deneme 12 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(3,4-diklorofenil)piperazin reaksiyonu	117
4.5.14. Deneme 13 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 6-amino hekzan-1-ol reaksiyonu	117
4.5.15. Deneme 14 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile siklopentiltiyol reaksiyonu.....	118
4.5.16. Deneme 15 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1,4-bütanditiyol reaksiyonu ..	118
4.6. BAŞLANGIÇ MADDELERİN TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU.....	119
4.7. YENİ SENTEZLENEN N-,S- VE O-SUBSTİTİE KONJUGESİKLİK DİON VE POLİHALOBUTADİENLERİN TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU ..	120
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	122
KAYNAKLAR	127
ÖZGEÇMİŞ.....	132

ŞEKİL TABLOSU

Sayfa No

Şekil 2.1: 1,3-Butadien'in Delokalize Sistemi.....	4
Şekil 2.2: <i>s-trans</i> -1,3-butadien'in yapısının şematik olarak gösterimi.....	5
Şekil 2.3 : Bazı Nitobütadien Bileşikleri	11
Şekil.3.1: 5 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).....	48
Şekil 3.2: 5 nolu bileşiğe ait ¹ H-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	49
Şekil 3.3: 5 nolu bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	50
Şekil 3.4: 5 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.....	51
Şekil 3.5: 6 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).....	52
Şekil 3.6: 6 nolu bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	53
Şekil 3.7: 6 nolu bileşiğin ¹³ C-NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	54
Şekil 3.8: 6 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.....	55
Şekil 3.9: 7 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).....	56
Şekil 3.10: 7 nolu bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	57
Şekil 3.11: 7 nolu bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	58
Şekil 3.12: 7 nolu bileşiğinin +ESI modundaki full MS Spektrumu.....	59
Şekil 3.13: 8 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).....	60
Şekil 3.14: 8 nolu bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	61
Şekil 3.15: 8 nolu bileşiği ait ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	62
Şekil 3.16: 8 nolu bileşiği ait +ESI modundaki full MS Spektrumu.....	63
Şekil 3.17: 9 nolu bileşiğe ait IR Spektrumu (KBr).....	64
Şekil 3.18: 9 nolu bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	65
Şekil 3.19: 9 nolu bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	66

Şekil 3.20: 9 nolu bileşiğin+ESI modundaki full MS Spektrumu.....	67
Şekil 3.21: 10 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).....	68
Şekil 3.22: 10 nolu bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	69
Şekil 3.23: 10 nolu bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	70
Şekil 3.24: 10 nolu bileşiğin +ESI modundaki Full MS Spekturumu.....	71
Şekil 3.25: 11 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr)... ..	72
Şekil 3.26: 11 nolu bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	73
Şekil 3.27: 11 nolu bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃)... ..	74
Şekil 3.28: 11 nolu birleşimin +ESI modundaki full MS Spektrumu.....	75
Şekil 3.29: 12 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).	77
Şekil 3.30: 12 nolu bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	78
Şekil 3.31: 12 nolu bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	79
Şekil 3.32: 12 nolu birleşimin +ESI modundaki full MS Spektrumu.....	80
Şekil 3.33: 13 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).....	81
Şekil 3.34: 13 nolu bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).	82
Şekil 3.35: 13 nolu bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu (CDCl ₃).....	82
Şekil 3.36: 13 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.	83
Şekil 3.37: 14 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).....	84
Şekil 3.38: 14 nolu bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	85
Şekil 3.39: 14 nolu bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	86
Şekil 3.40: 14 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.....	87
Şekil 3.41: 15 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).	88
Şekil 3.42: 15 nolu bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	89
Şekil 3.43: 15 nolu bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	90
Şekil 3.44: 15 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.....	91
Şekil 3.45: 16 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).....	92
Şekil 3.46: 16 nolu bileşiğin ¹ H NMR spektrumu(CDCl ₃)... ..	93

Şekil 3.47: 16 nolu bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	94
Şekil 3.48: 16 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.....	95
Şekil 3.49: 17 nolu bileşiğin IR Spektrumu(KBr).	96
Şekil 3.50: 17 nolu bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	97
Şekil 3.51: 17 nolu bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu(CDCl ₃).....	98
Şekil 3.52: 17 nolu birleşimin +ESI modundaki Full MS spektrumu..	99
Şekil 3.53: 18 nolu bileşiğin IR Spektrumu(KBr).	100
Şekil 3.54: 18 nolu bileşiğin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	101
Şekil 3.55: 18 nolu bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	102
Şekil 3.56: 18 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.....	103
Şekil 3.57: 19 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).....	104
Şekil 3.58: 19 nolu birleşimin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	105
Şekil 3.59: 19 nolu bileşiğin ¹³ C NMR Spektrumu(CDCl ₃).....	106
Şekil 3.60: 19 nolu birleşimin +ESI modundaki full MS Spektrumu.....	106

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KONJUGE SİKLİK DİONLAR ve POLİHALOBÜTADİENLERİN HETEROATOM-SUBSTİTÜE NÜKLEOFİLLER İLE REAKSİYONLARI

Mehmet Erdi ONAN

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç.Dr. Zeliha GÖKMEN

Bu çalışmada bazı nitrodien ve kinon bileşiklerinin piperazin ve tiyoeterlerle çeşitli reaksiyon şartlarında reaksiyonları incelenmiştir.

Çalışmalarımızın ilk kısmında başlangıç maddesi olarak daha önce sentezlenen üç adet nitrobutadien bileşiğinin 1-[hekzadesiltiyo]-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (**1**), 1-siklopentiltiyo-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (**2**), 1-oktadesiltiyo-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (**3**) bileşiklerinin piperazin türevleriyle reaksiyonuyla N-substitüe bileşikler kazanılmıştır.

1-[hekzadesiltiyo]-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (**1**) ile 1-(2-furoil)piperazin, 1-(4-florobenzil)piperazin ve 1-(3-fluorofenil)piperazin reaksiyonu sonucu sırasıyla; 1-[1-(2-furoil)piperazil]-1-hekzadesiltiyo-3,4,4-trikloro-2-nitro-1,3-bütadien (**5**), 1-[1-(4-florobenzil)piperazil]-1-hekzadesiltiyo-3,4,4-trikloro-2-nitro-1,3-bütadien (**6**), 1-[1-(3-fluorofenil)piperazil]-1-hekzadesiltiyo-3,4,4-trikloro-2-nitro-1,3-bütadien (**7**) yeni bileşikler sentezlendi.

1-siklopentiltiyo-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (**2**) ile 1-(4-florobenzil)piperazin ve 1-(3-fluorofenil)piperazin reaksiyonu sonucu sırasıyla; 1-[1-(4-florobenzil)piperazinil]-1-siklopentiltiyo-3,4,4-trikloro-2-nitro-1,3-bütadien (**8**) ve 1-[1-(3-fluorofenil)piperazil]-1-siklopentiltiyo-3,4,4-trikloro-2-nitro-1,3-bütadien (**9**) yeni bileşikler sentezlendi.

1-oktadesiltiyoy-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (**3**) ile 1-(1-tetrahidro-2-furil)piperazin, 1-(4-florobenzil)piperazin reaksiyonu sonucu sırasıyla; 1-[1-(1-tetrahidro-2-furil)piperazinil]-1-oktadesiltiyoy-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-bütadien (**10**) ve 1-[1-(4-florobenzil)-1-oktadesiltiyoy-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-bütadien (**11**) yeni bileşikler sentezlendi.

İkinci aşamada ise başlangıç maddesi olan 2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) birleşiminin çeşitli N-,O- ve S-substitue bileşikler ile çeşitli reaksiyon şartlarında reaksiyonları incelenmiştir.

Başlangıç maddesi olan 2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile 1-(2-furoil) piperazin, siklopentiltiyol, 1,4- bütanditiyol, 1-(2-piridinil)piperazin, 1-(3-florofenil)piperazin ,1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin,6-amino-hekzan-1-ol, 1-(3,4-diklorofenil)piperazin reaksiyonu sonucu sırasıyla; 2-(1-(2-furoil)piperazinil)-3-kloro-1,4-naftakinon (**12**), 2-[1-(2-Piridinil)piperazinil]-3-klor-1,4-naftakinon (**13**), 2-(1-(3-florofenil)piperazin)-3-klor-1,4-naftakinon (**14**), 2-(1-Bis(4-florofenil)metilpiperazinil)-3-kloro-1,4-naftakinon (**15**), 2-(1-(3,4-diklorofenil) piperazinil)-3-klor-1,4-naftakinon (**16**), 2-(6-amino-hekzil-1-ol)-3-kloro-1,4-naftakinon (**17**), 2,3-Bis(siklopentiltiyoy)-1,4-naftakinon (**18**), 2,3-bis(siklobütiltiyoy)-1,4-naftakinon (**19**) yeni bileşikler sentezlendi.

Elde edilen 15 adet yeni bileşik kromatografik metodlar ile saflaştırıldı. Yapıları spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS... v.b) aydınlatıldı.

Şubat 2017, 146 sayfa.

Anahtar kelimeler: 1,4-naftakinon; 2-nitro-1,3-butadien; piperazin; tiyoeter.

SUMMARY

M.Sc.THESIS

THE REACTIONS OF CONJUGATED CYCLIC DIONES and POLYHALOBUTADIENES with HETEROATOM-SUBSTITUTED NUCLEOPHILES

Mehmet Erdi ONAN

Istanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof.Dr. Zeliha GOKMEN

In this work, the reactions of some nitrodiene and quinone compounds with piperazine and thioethers under various reaction conditions were investigated.

In the first part of our work as a startup item previously synthesized the compound again of three nitrobutadiene, 1-[hexadecylthio]-1,3,4,4-tetrachloro-2-nitro-1,3-butadiene (1), 1-cyclopentylthio-1,3,4,4-tetrachloro-2-nitro-1,3-butadiene (2), 1-octadecylthio-1,3,4,4-tetrachloro-2-nitro-1,3-butadiene (3), variation of reaction of piperazine compounds with N-substitue compounds.

1-[1-(4-fluorobenzyl)piperazyl]-1-hexadecanethiol-3,4,4-trichloro-2-nitro-1,3-butadiene (5), 1-[1-(4-fluorobenzyl)piperazyl]-1-hexadecylthio-3,4,4-trichloro-2-nitro-1,3-butadiene (6), 1-[1-(3-fluorophenyl)piperazyl]-1-trichloro-2-nitro-1,3-butadiene (7) new compounds were synthesized. In accordance with the reaction of starting material 1-[hexadecylthio]-1,3,4,4-tetrachloro-2-nitro-1,3-butadiene (1) with 1-(3-fluorophenyl) piperazine, 1-(2-furoyl)piperazine, 1-(4-fluorobenzyl) piperazine and 1-(2-fluorobenzyl) piperazine respectively.

1-[1-(3-fluorobenzyl)piperazinyl]-1-cyclopentylthio-3,4,4-trichloro-2-nitro-1,3-butadiene(8), 1-[1-(3-fluorophenyl)piperazyl]-1-cyclopentylthio-3,4,4-trichloro-2-nitro-1,3-butadiene(9) new compounds were synthesized. In accordance with the reaction of starting material 1-Cyclopentylthio-1,3,4,4-tetrachloro-2-nitro-1,3-butadiene (2) with 1-(4-fluorobenzyl)piperazine and 1-(3-fluorophenyl)piperazine respectively.

1-[1-(2-furoyl)piperazine]-1-octadecylthio-3,4,4-trichloro-2-nitro-1,3-butadiene (**10**) and 1-[1-(4-fluorobenzyl)piperazinyl]-1-octadecylthio-3,4,4-trichloro-2-nitro-1,3-butadiene (**11**) new compounds were synthesized. In accordance with the reaction of starting material 1-octadecylthio-1,3,4,4-tetrachloro-2-nitro-1,3-butadiene (**3**) with 1-(2-furoyl)piperazine, 1-(4-fluorobenzyl)piperazine respectively.

In the second step of the thesis, 2,3-dichloro, 1,4-naphthaquinone (**4**) was used as the starting material.

2-(1-(2-furoyl)piperazinyl)-3-chloro-1,4-naphthaquinone(**12**), 2-[1-(2-pyridyl)piperazinyl]-3-chloro-1,4-naphthaquinone(**13**), 2-(1-(3-fluorophenyl)piperazinyl)-3-chloro-1,4-naphthaquinone(**14**), 2-(1-Bis(4-fluorophenyl)methylpiperazinyl)-3-chloro-1,4-naphthaquinone (**15**), 2-(1-(3,4-dichlorophenyl)piperazinyl)-3-chloro-1,4-naphthaquinone(**16**), 2-(6-amino-hexyl-1-ol)-3-chloro-1,4-naphthaquinone(**17**), 2,3-Bis-(Cyclopentanethiol)-1,4-naphthaquinone(**18**), 2,3-bis-cyclobutanethiol-1,4-naphthaquinone(**19**) new compounds were synthesized. In accordance with the reaction of starting material 2,3-dichloro-1,4-naphthaquinone (**4**) with 1-(2-furoyl)piperazine, Cyclopentanethiol,1,4-butanedithiol,1-(2-Pyridyl)piperazine,1-(3-fluorophenyl)piperazine, 1-Bis(4-fluorophenyl)methylpiperazine, 6-amino-hexan-1-ol, 1-(3,4-dichloro phenyl)piperazine respectively.

These 13 new compounds were refined with chromatographic methods. Structure of the products were characterized by spectroscopic methods (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS... etc.).

February 2017, 146 pages.

Keywords: 1,4-Naphthoquinone; 2-nitro-1,3-butadiene; piperazine; thioethers.

1.GİRİŞ

Nitrolu halojen bileşikleri pek çok polifonksiyonel bileşiklerin sentezinde önemli başlangıç maddesi olarak kullanılırlar. Polihalojenli bütadien bileşikleri çok aktiftirler. Tiyol, amin, alkol gibi bileşikler ile hemen reaksiyon verirler ve reaksiyon şartlarına göre monoen, dien ve trien yapısında bileşikler oluştururlar [1]. Çeşitli heterosiklik gruplar içeren butadienlerin antibakteriyel, antiviral, antihelmintik, antitümör aktivite; ayrıca biyolojik aktivite (fungusit, herbisit, nematosit, insektisit) gösterdikleri bilinmektedir [2].

Çalışmamızın ilk kısmında başlangıç maddesi olarak kullanılan 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien bileşiği nükleofillere karşı oldukça reaktiftir. Bileşiğin yapısındaki nitrovinil grubu $-C=C-$ bağı, nitro grubunun eksi indüktif etkisinden (-I) dolayı kuvvetle polarlaştırmıştır. $-C=C-$ ikili bağı S-, N-, S,S- ve S,O- nükleofillerle katalizör olmadan kolayca reaksiyona girer. 2-Nitropentaklor-1,3-bütadien molekülündeki nitrovinil grubunun klorürü ile RS- grubunun süstitüsü sonucu nitrodien molekülünün aktivitesi azalır. N- ve S- nükleofillerinin bağlı olduğu grupların sterik ve indüktif etkilerinden dolayı, mono(tiyosüstitüe nitrodien bileşikler oda sıcaklığında bazı aminlerle hızlı bazı aminlerle yavaş reaksiyona girerler [3].

2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien bileşiği ile çeşitli tiyollerin reaksiyonu sonucu mono-, di-, tri-, tetra-, penta(tiyosüstitüe bütadien bileşikler elde edilmektedir [4,5]. 2-Nitropentaklor-1,3-bütadien bileşiğinin ditiyollerle reaksiyonlarından heterosiklik bileşikler elde edilmektedir. Elde edilen bu bileşikler alifatik ve heterosiklik yapıda olan tiyoeterler ve disülfidlerdir. Tiyoeeterler kimyasal kararlılıkları, fiziksel özellikleri ve koku şiddetleri açısından yakıt olarak kullanılan doğal gaz, LPG gibi gazlara kokulandırma maddesi olarak ilave edildikleri bilinmektedir.

Kinon bileşikler konjuge olmaları nedeniyle renkli bileşiklerdir ve boyar maddesi olarak kullanılırlar. Tedavi edici olan kinon bileşikler bulunduğu gibi, herbisit, fungusit, insektisit vb. özellikler gösterenleri de bilinmektedir [6]. Kinon bileşikler, bir

indirgeme-yükseltgeme dönüşüm sistemi sağlarlar. Bu indirgeme-yükseltgeme sistemi sayesinde de fotosentez ve solunum gibi biyolojik redoks tepkime zincirlerinde önemli rol oynarlar. Tiyoller belli şartlarda kinon bileşikleriyle reaksiyon verirler. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan bileşiklere tiyokinonlar denir. Tiyollerdeki –SH grubunun oldukça güçlü bir nükleofil olması nedeniyle bu reaksiyonlar gerçekleşebilir. Tiyoller mono-, ditiyo türevi verecek şekilde veya halka oluşturacak şekilde kinonlara katılabilirler. Halokinon ile tiyollerin reaksiyonundan değişik tiyokinon bileşiklerinin sentezlendiği literatürde verilmiştir [7,8].

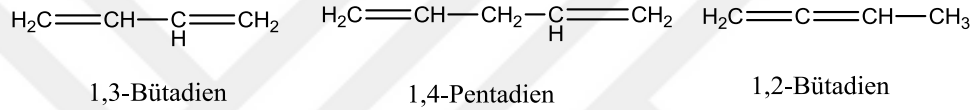
Bu çalışmada yeni S-, N,S-, S,S- ve S,O-süstitüe kinon ve butadien bileşikleri sentezlenmiştir. Yeni kinon bileşiklerinin sentezinde çıkış maddesi olarak 2,3-diklor-1,4-naftakinon bileşiği kullanıldı. Naftakinon bileşiğinin N-, S- ve O-süstitüe nükleofilleriyle reaksiyonları sonucu yeni kinon bileşikleri sentezlenmiştir. Yeni halobutadien bileşiklerinin sentezinde üç adet mono(tiyosüstitüe nitrodien bileşiği sentezlenerek başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Bu mono(tiyosüstitüe 2-nitrodien bileşiklerinin bazı N-nükleofilleri (piperazin türevleri) ile reaksiyonlarından yeni N,S-süstitüe-2-Nitro-1,3-butadien bileşikleri sentezlendi. Elde edilen yeni N,S-2-nitro-1,3-butadien ve kinon bileşikleri kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Bileşiklerin yapıları mikro analiz, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS gibi yöntemler ile aydınlatıldı. Bu çalışmada sentezlenen yeni bileşiklerin organik kimya literatürüne katkı yapacağı düşünülmektedir. Sentezlenen bu bileşiklerin biyolojik aktivite göstereceği umulmaktadır. Tezin ilk bölümünde; kinon, butadien, tiyol ve piperazin bileşiklerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, sentez yöntemleri, reaksiyonları ve kullanım alanları incelenmiştir. Ayrıca sentezlerde kullanılan organik bileşiklerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. 1,3-BUTADİENLER

2.1.1. GİRİŞ

Dienler iki tane karbon çifte bağı içeren alkenlerdir. Alkenler ile aynı özelliklere sahiptirler. Dienler IUPAC sistemine göre alkenler ile aynı şekilde adlandırılırlar, ancak sona -dien eki kullanılır ve çifte bağların pozisyonunu belirtmek için bu bağların numaraları ile belirtilirler [9].



Dienler çifte bağların durumuna göre üç önemli sınıfa ayrılırlar:

Konjuge Dienler: Konjuge sistemlerde tek ve çift bağlar ardarda bağlıdır. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,3-butadien bileşiği konjuge dienlere örnektir.

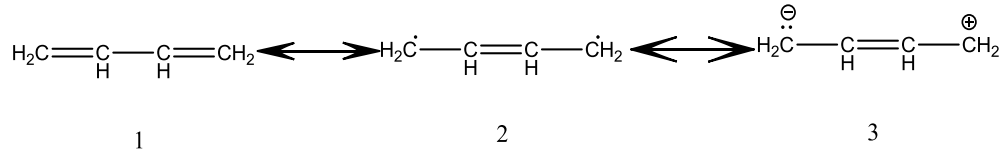
İzole Dienler: İzole dienler çifte bağlarının arasında birden fazla doymuş karbon atomlarına sahiptir. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,4-pentadien bileşiği izole dienlere örnektir.

Kümüle Dienler: Çifte bağların komşu olduğu (ardı ardına) dienlerdir. Allenlerin çifte bağları kümüle yapıya örnek teşkil eder. Örneğin ; allen $[\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2]$ 1,2-butadien de bir kümüle dien bileşiğidir.

2.1.2. 1,3-Butadien'in Yapısı ve Geometrisi

Konjuge dienlerin en basit temsilcisi 1,3-butadien'dir. Bu bileşik için Lewis kuralı içinde $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (1) formülü olarak verilir, ancak bu bileşik hidrojenasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarında (1) formülüne ve halojen katılmasında da (3) formülüne göre reaksiyon verir.

Bu durum rezonans varlığını akla getirir. 1,3-butadien'in üç rezonans yapısı aşağıda gösterilmiştir. 1. Rezonans hali diğer ikisine göre daha az enerjili olup ancak daha kararlı halde bulunmaktadır [10]. (2.1)

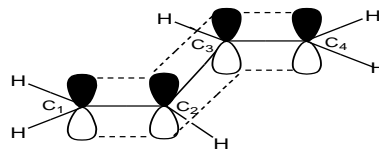


(2.1)

1,3-Butadiende C1-C2 ve C3-C4 bağ uzunlukları 1.37 Å olup etilendekinden (1.33 Å) daha uzun ve C2-C3 bağı 1.47 Å olup etandekinden (1.54 Å) daha kısadır [11]. Yani C=C çift bağlarında tek bağ karakteri ve C-C bağında ise çift bağ karakteri vardır. Bu durum rezonansın varlığı hakkında kuvvetli bir göstergedir.

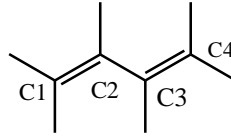
Gerçekten de 1,3-butadien belki en doğru olarak; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ şeklinde gösterebiliriz. Bu bileşikteki C atomları etilendeki ile aynıdır, yani bütün C atomları sp^2 orbitalleriyle birbirine bağlanmışlar ve öteki sp^2 orbitallerine de H atomları bağlanmıştır. Her C atomunun kullanılmamış.

p orbitallerinin C zincirinin hem altının ve üstünün tamamen kapayan bir π electron bulutu vardır. Rezonansın nedeni bu elektron delokalizasyonudur [10].



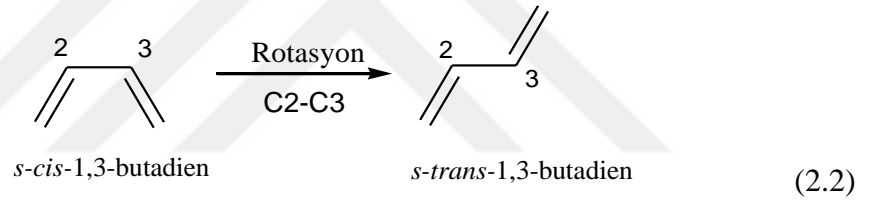
Şekil 2.1: 1,3-Butadien'in Delokalize Sistemi.

Bunun içindir ki, bütün konjuge dienler 2-4 Kcal/mol rezonans enerjisine sahiptirler ve bu nedenle de en kararlı sistemlerdir.



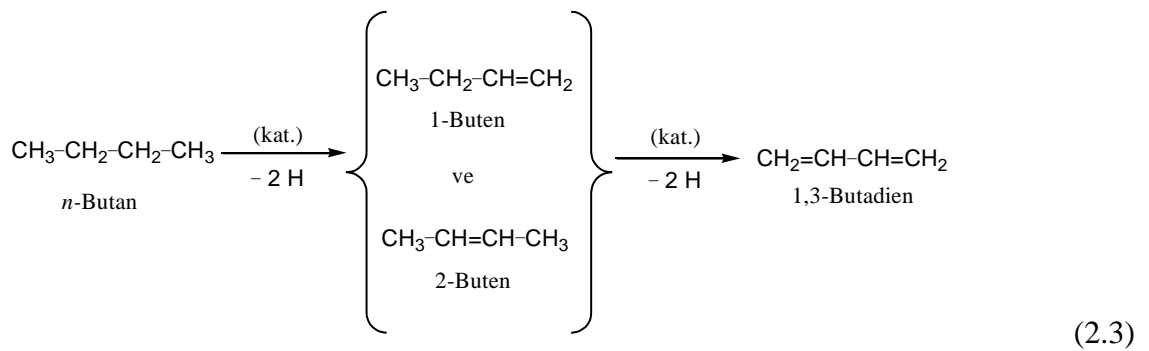
Şekil 2.2: *s-trans*-1,3-butadien'in yapısının şematik olarak gösterimi.

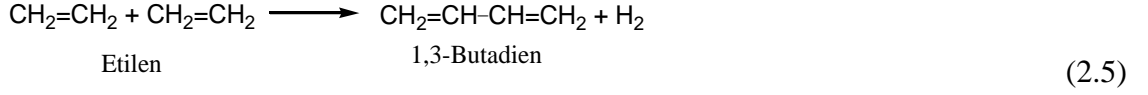
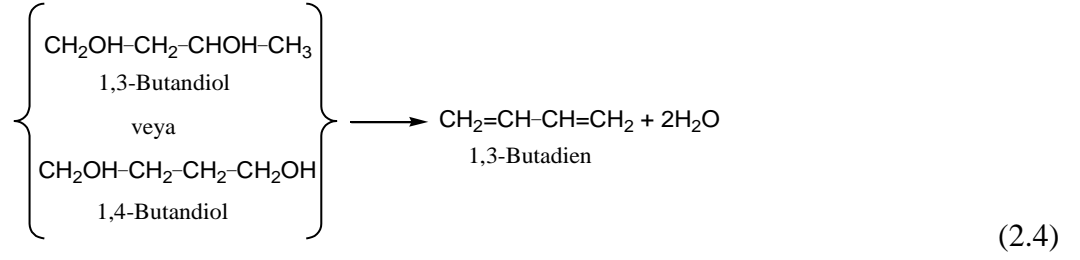
1,3-Butadien'in yapısı geniş bir şekilde incelenmiştir. Bu molekül için, C-C tekli bağının dönme hareketi ile meydana gelen olası iki adet konformasyon mevcuttur ve bunlar *cis*- ve *trans*- konformerler olarak tanımlanmıştır. Siterik etki ve kalabalıklaşma nedeniyle *cisoid* konformerin enerjisi *transide* göre 2.3 Kcal/mol daha fazladır ve bu nedenle bileşik moleküllerinin büyük çoğunluğu *transoid* konformasyonda bulunur. Yapılan deneysel çalışmalar da en kararlı konformasyonunun düzlemsel *s-trans* konformasyonu olduğunu göstermektedir ve oda sıcaklığında %99 oranında ürünün *s-trans* konformasyon hakimdir [11]. Konjuge 1,3- butadien'in C2-C3 tekli bağ etrafındaki dönmesi sonucu oluşan *s-trans* konformasyonu aşağıda gösterilmiştir (2.2).



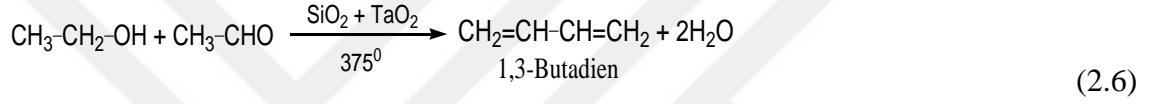
2.1.3. 1,3-Butadien'in Bazı Sentez Yöntemleri

Dienler genellikle alkenlerin elde edilmelerine benzer yöntemlerle elde edilirler. Sentetik kauçuk yapımı bakımından önemli bir bileşik olan 1,3-butadien, A.B.D.'de *n*-bütan'ın katalitik krakinginden, Almanya'da ise bütandiollerin dehidrasyonundan ya da etilenin krakinginden elde edilir [11].





Önce Rusya’da bulunup daha sonra A.B.D.’de geliştirilmiş şekli ile kullanılan bir başka yöntem de etil alkol ve bunun oksidasyonundan ele geçen asetaldehitin 375°’de ve SiO₂ + TaO₂ katalizörü üzerindeki reaksiyonudur [11].



2.1.4. 1,3-Butadien’in Bazı Reaksiyonları

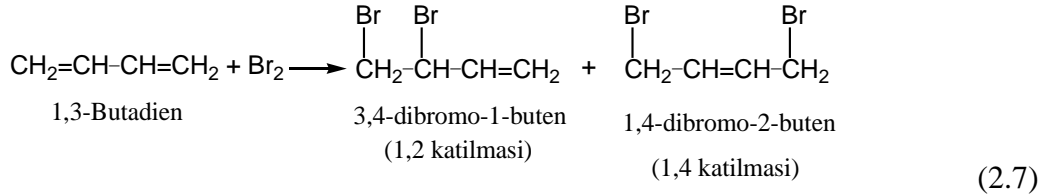
Konjuge dienlerin birçok reaksiyonu mevcuttur: [12]

- ❖ Katılma reaksiyonları
 - elektrofilik katılma,
 - nükleofilik katılma,
 - siklokatılma,
- ❖ fotoperisiklik reaksiyonlar,
- ❖ organometalik kompleks oluşturma,
- ❖ indirgenme reaksiyonu.

2.1.4.1. Katılma reaksiyonları

Konjuge dienlerin tipik özellikleri daha reaktif olmaları ve kolaylıkla 1,4- katılması reaksiyonu göstermesidir. Çoğu zaman 1,4- katılma ürünü ana üründür. Örneğin, 1,3-butadiene bir mol brom elektrofilik katılma ile katıldığı zaman, beklenen 3,4-dibromo-1-buten (1,2-katılması) ile oluşması beklenmeyen 1,4-dibromo-2-buten (1,4-

katılması) aynı anda oluşur. 1,2- katılması olması beklenen bir durumdur, ancak 1,4- katılması beklenmedik bir durumdur. Daha sonra çalışmalar gösterdi ki bu durum kararlılık ile rezonans durumu ile açıklanmıştır [13].



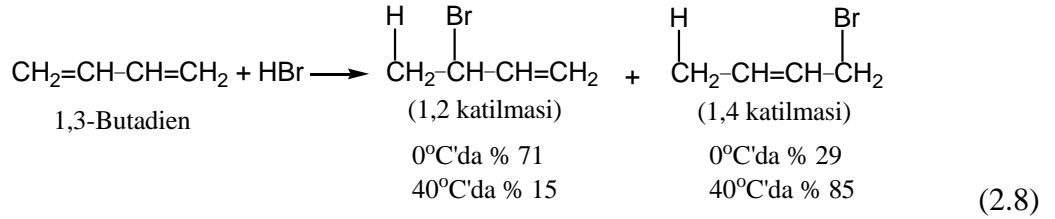
1,3-butadien'e HBr katılmasında oluşan ürünlerin oluşum miktarı reaksiyon şartlarına bağlıdır. Düşük sıcaklıkta gerçekleşen reaksiyon;

- ✓ kinetik kontrol altındadır ,
- ✓ geri dönüşümsüzdür,
- ✓ 2° allilik karbokatyon üzerinden gerçekleşir
- ✓ ana ürün 1,2- katılma ürünüdür.

Oda sıcaklığında reaksiyon;

- ✓ termodinamik kontrol altındadır,
- ✓ geri dönüşümlüdür,
- ✓ 1° allilik karbokatyon üzerinden gerçekleşir,
- ✓ ana ürün ise 1,4- katılma ürünüdür.

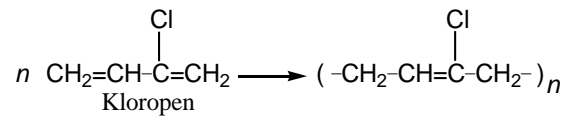
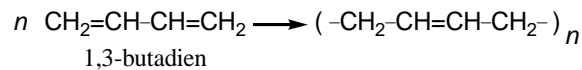
Aktivasyon enerjisi 1,4-ürünü 1,2-ürününe göre daha yüksektir. Bu durumdan dolayı reaksiyon oluşum hızı 1,2-'nin daha yüksektir. Ancak 1,4-ürünü daha kararlı bir yapıda meydana gelir.



Konjuge dienlere radikalik katılmalar da elektrofilik katılma gibidir. 1,2- ve 1,4-katılma ürünleri aynı anda meydana gelir. 1,3-butadiene klor katılması 1,2- ve 1,4-katılma ürünlerinin şeklinde oluşmaktadır.

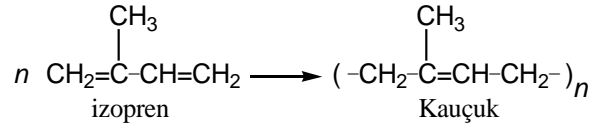
Konjuge dienler ve alkenler kolaylıkla polimerizasyon reaksiyonları verir ve teknik bakımdan çok önemli ürünler oluştururlar. Konjuge dienlerin polimerizasyonu 1,4-katılması şeklinde oluşur. Polimerizasyon, organik peroksitlerden doğan serbest radikallerle veya oksijen tarafından katalize edilir ve radikal mekanizması ile yürür. Asitler veya bazlar tarafından katalizede edilebilir bu şekilde olduğunda iyonik mekanizma üzerinden yürür. Hepsi de zincir reaksiyonlarıdır [11].

1,3-butadien ve kloropen adı ile bilinen 2-kloro-1,3-butadien bileşikleri katılma polimerizasyonu ile polimerleşerek yapay kauçuk ürününü oluşturur.



(2.9)

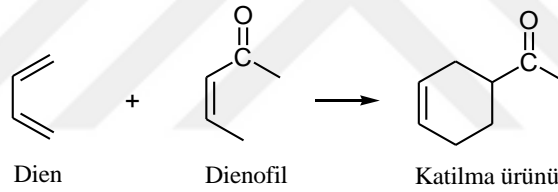
Doğal kauçuk, 'lateks' adı ile bilinen likid içinde emülsiyon halinde bulunur, seyreltik asitlerle muamele edilerek, elektroforez ile çöktürülerek elde edilir. Doğal kauçuk, 'izopren' adı ile bilinen 2-metil-1,3-bütadien'in 1,4-katılmasıyla oluşmuş bir polimerdir ve ısıtıldığında depolimerize olarak izopren verir [11].



(2.10)

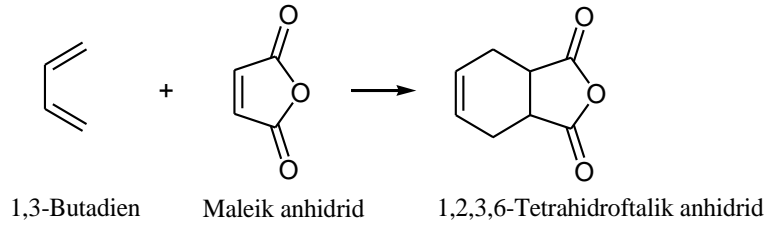
2.1.4.2. Diels-Alder reaksiyonları

Konjuge dienler, bir karbonil veya nitril grubu ile konjuge durumda bir C=C veya -C≡N bağı içeren bileşikler (α,β -doymamış bileşikler) ile katılma reaksiyonu verirler. Bu reaksiyon iki maddenin çözeltilerinin karıştırılmasıyla ekzotermik olarak gerçekleşir. Bu reaksiyonda dien ve dienofil oluşan bileşiğe ise katılma ürünü olarak adlandırılır. Halka yapısı ara ürün içermez. Yüksek derecede regio- ve stereo-selektiflikten dolayı Diels-Alder reaksiyonları oldukça güçlüdür ve geniş çapta sentetik organik kimyada kullanılmaktadır. Dienler, Diels-Alder reaksiyonlarında s-cis konformasyonunda reaksiyon verirler. Trans konumunda reaksiyon gerçeklemez [11].



(2.11)

Dien olarak herhangi bir konjuge dien, dienofil olarakta başta maleik anhidrid kullanılır. Dienofil olarak ise doymamış aldehytler, asitler, alkil vinil eterler de kullanılabilir. Bu nedenle de bir bileşikte konjuge dien sisteminin bulunup bulunmadığını anlamak için, bu bileşiğin maleik anhidrit ile bu reaksiyonu verip vermediğine bakılır. Örneğin:



(2.12)

Reaksiyon hem radikalik hem de iyonik reaksiyonların karakterini gösterdiğinden mekanizması kesin olarak bilinmemektedir.

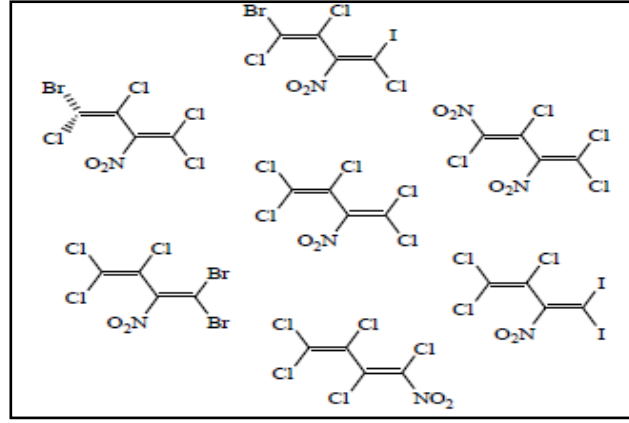
2.2. 1-NİTROBÜTADİEN

Nitro bileşikleri olan çeşitli yeni organik bileşiklerin sentezinde büyük önem taşır. Bileşiğin yapıdaki nitrovinil grubundaki $-C=C-$ bağının, nitro grubunun kısmi eksi (-) indüktif etkisinden dolayı polarlaşması ile, nükleofillerle karşı oldukça aktif bir hale gelmektedir. $-C=C-$ bağı S-, N-, O-, S,O- ve S,N- nükleofillerle katalizör olmadan reaksiyona girmesi mümkündür.

Sentez metodlarının gelismesi ve organik sentezlerde bu tip bileşiklerin kullanılabilirliğinin araştırılması ile mono- ve diklor-1,3-butadienlerin kolaylıkla polimerize olabildiklerinin farkına varılmasıyla önem kazanmıştır.

Günümüzde, flor, klor, brom ve iyot içeren çok çeşitli halojenobutadienlerin sentezi yapılabilmektedir. Halojenobutadienler çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler:

- ✓ iyi bir iletken olmayan maddedir,
- ✓ soğutucu, ısı-transfer ajanı, aerosol, kayganlaştırıcı ve yüzdürme ajanı olarak kullanılır,
- ✓ algeri, bakterileri ve mantarları öldürücü etkileri vardır,
- ✓ Bir çok halojenobutadienin anti-tümör tedavisinde kullanılabilirliği saptanmıştır.
- ✓ Klor ve flor içeren butadienler; ısıya, ışığa ve kimyasal aşınmaya dayanıklı çok değerli bazı polimer ve kopolimerlerin sentezinde monomer olarak kullanılmaktadır



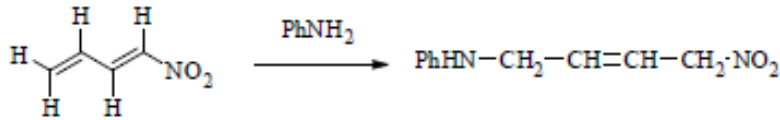
Şekil 2.3 : Bazı Nitobütadien Bileşikleri

Konjuge dienlerin çift ve tek bağları zincir boyunca ardardadır. İki veya daha fazla çift bağın π -sistemleri üst üste geldiğinde π -elektronları delokalize olur. Bu durum ise geniş ölçekte kimyasal reaksiyona girme uygunluğu sağlar.

2.2.1. Nitrobutadien Bileşiklerinin Reaksiyonları

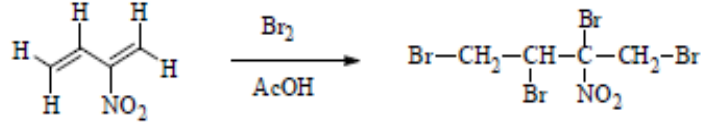
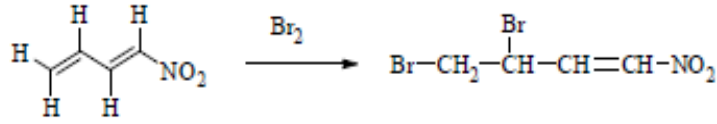
2.2.1.1. Katılma reaksiyonları

a. Nükleofilik reaksiyonlar: Nitro grubunun elektron çekme etkisinden dolayı nitro butadienler nükleofilik katılma reaksiyonları verirler. Nitrodienlere nükleofillerin katılması, katılma-ayrılma şeklinde gerçekleşmektedir. Sterik etkiler, konjuge sistemin kararlılığı, bağlanmayı etkiler [14].



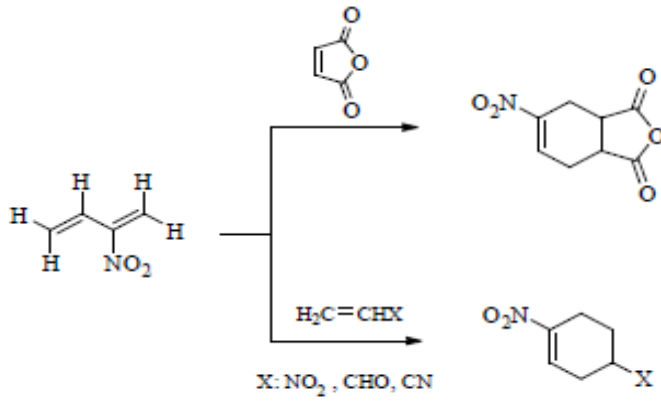
(2.13)

b. Elektrofilik reaksiyonlar: Nitro butadienler, butadienlerle karşılaştırıldığında daha az elektrofiliktir. Nitro grubu, diene elektrofilik özellik katmıştır. Nitrobutadienler sadece elektrofilik halojenlenme reaksiyonları bilinir [14].



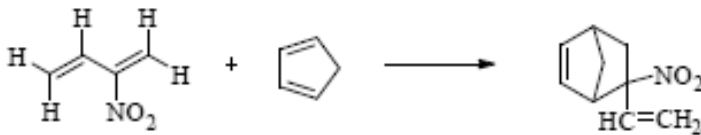
(2.14)

c. Siklik-katılma reaksiyonları: 2-Nitrodien bileşiği; maleik anhidrit, nitroetilen, akrolein ve akrilonitril ile olan reaksiyonunda “dien” gibi davranarak reaksiyon verir [14].



(2.15)

Aynı zamanda siklopentadien ile reaksiyonunda dienofil rolü üstlenir.



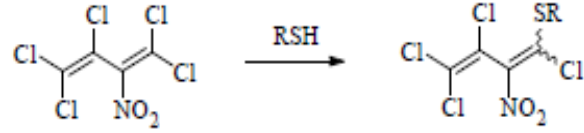
(2.16)

2.2.1.2. Süstitüsyon Reaksiyonları

Nitrodien bileşiğinin nükleofilik süstitüsyon meydana getirebilmesi klor atomlarının sayısına ve uç grupların sterik engeline bağlıdır. Yüksek elektrofilik özellikli halonitrodienler, nükleofilik vinilik süstitüsyon (S_NVin) reaksiyonu verirler [14].

Halojenonitrobutadienlerin tiyollerle reaksiyonlarında, ılımlı nükleofil olan tiyollerin nitrodiklor vinil kısmındaki geminal klor atomunun süstitüsüyonu ile gerçekleşebilir [14].

Aminler sert nükleofildir. İlımlı koşullarda (eter, alkol, diklormetan ortamında) primer ve sekonder aminler polihalonitrodienler ile reaksiyon verirler [15,16].

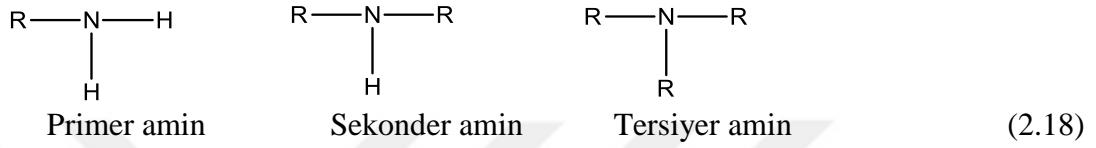


(2.17)

2.3. AMİNLER

Azot elementi, hem hayvan hem bitkisel kökenli bileşiklerde olduğu gibi, nükleik asitlerde ve proteinlerde bulunur.

Amin türevi elde etmek için amonyak (NH_3) bileşiğindeki H atomlarının yerine alkil gruplarının bağlanmasıyla oluşturulmaktadır. Azot atomuna bağlanan grup sayısına göre birincil, ikincil ve tersiyer olarak adlandırılırlar. Başka bir deyişle sırasıyla primer, sekonder ve tersiyer denilebilir.



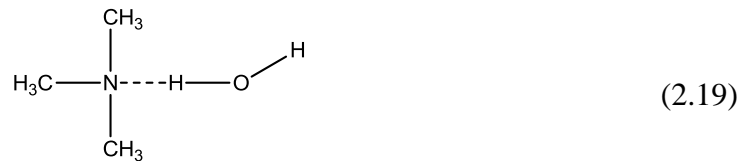
Aminlerin üç şekilde adlandırılabilceği ön görülmüştür;

- IUPAC sistemine göre hidrokarbona amin son eki getirilerek (propanamin gibi),
- genel isimleriyle (anilin gibi),
- her amin sırasıyla $-\text{NH}_2$ (amino), $=\text{NH}$ (imino) ve $\equiv\text{N}$ (tersiyer azot) olarak ve bu eklerin ön ek olarak kullanılmasıyla adlandırma yapılmaktadır [17,18].

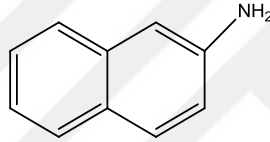
2.3.1. Aminlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Aminlerde ,azot atomunun üstündeki çiftleşmemiş elektron çiftine sahip olması nedeniyle bazik özellik göstermesine sebep olur ve bu durum reaksiyonlar için uygun nükleofil olarak davranmasını da sağlamaktadır.

Aminler asitler ile suda çözülebilen amonyum tuzlarına dönüşürler ve bu reaksiyon aminlerin tanınmasında kullanılır. Amino grubu içeren bir çok bileşik aminlerin tuzları şeklinde kullanılırlar. Amonyum tuzları azot atomuna bağlı grup sayısına göre primer, sekonder, tersiyer ve kuarterner olarak adlandırılırlar.



Aminler orta polarlıkta bileşiklerdir. Birincil ve ikincil aminler kendi aralarında ve su ile hidrojen bağı oluşturabilirken, üçüncül aminler birbirleriyle hidrojen bağı oluşturamazlar. Aminlerin kaynama noktaları benzer kütleli alkanlardan yüksek, alkollerden düşüktür. Düşük karbon sayısı içeren primer aminler (C1-C2) gaz, (C3-C11) sıvıdır. Yüksek karbon sayısı içeren primer aminler ise katıdır. Aromatik aminler yüksek kaynama noktasına sahip yağmsı sıvı veya kristal yapıli maddelerdir. Anilin haricinde süstitüe olmamiş mono aminler suda çok az çözünlürler, diaminler ise suda çözünlür. Çoğu aromatik amin de organik çözücülerde çözünebilir. Buharlaşabilen aminler çok belirgin şekilde kokar ve genellikle kötü kokarlar. Aril aminlerin kokusu alkil aminlerinki kadar kötü değildir fakat anilin gibi zehirlidir ve deriden geçebilir. Bu yüzden çok sinsi ve tehlikelidirler.



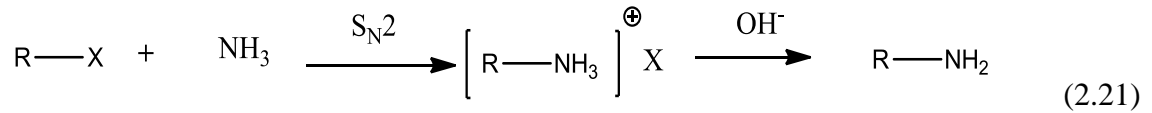
(2.20)

2.3.2. Aminlerin Genel Sentez Yöntemleri

Aminlerin elde edilebilmesi için kullanılan teknikler üç genel sınıfa ayrılabilir.

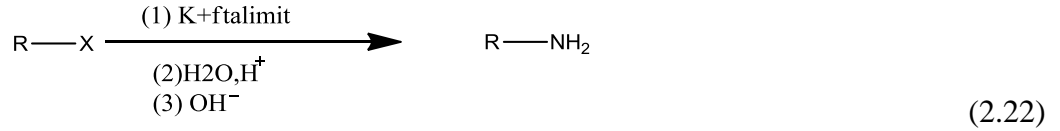
2.3.2.1. Nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeri;

Aminler ile alkil halojenürlerin tepkimeleri; Amonyak ya da aminde azot atomu ortaklaşmamış elektron taşır ve alkil halojenürlere karşı nükleofil olarak davranır.



2.3.2.2. Gabriel ftalimit sentezi;

Tepkimenin birinci basamağında, ftalimit anyonu nükleofil olarak davranır (S_N2) ve ikinci basamağında süstitüe ftalimitlerin hidrolizi amini verir. Bu yöntem ile ikinci ve üçüncü derece amin sentezlenemez.

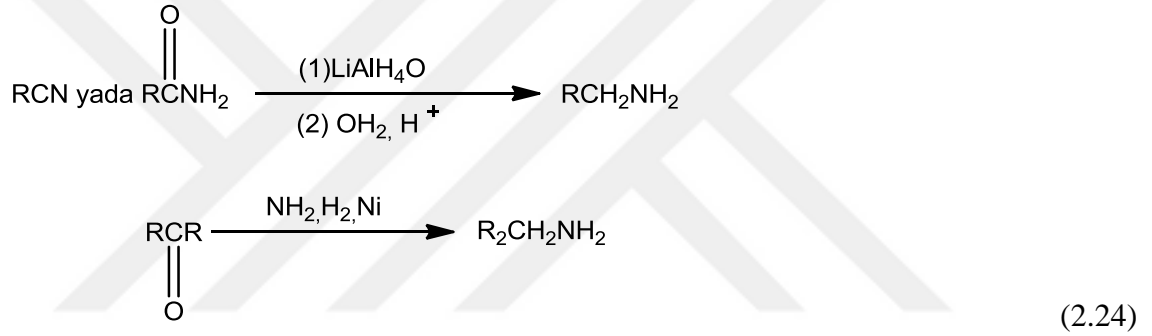


a) İndirgenme tepkimeleri;

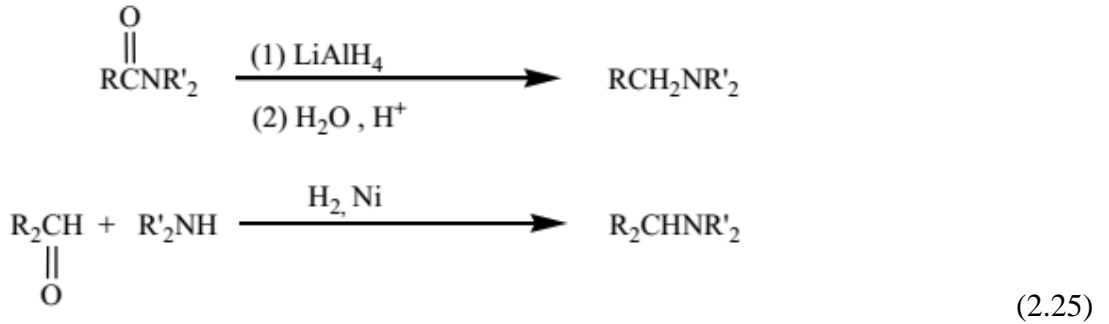
Aromatik aminlerin eldesinde aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi kullanılır.



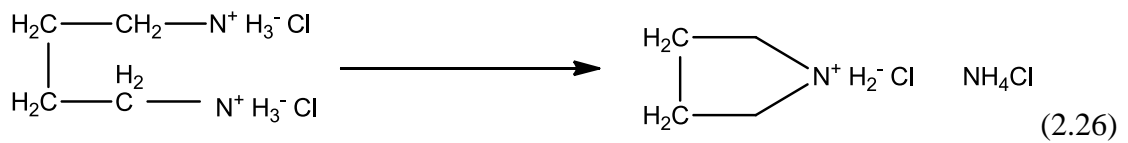
İkinci ve üçüncü derece amin eldesinde aşağıdaki yöntemler kullanılır.



Amin indirgenmesi;



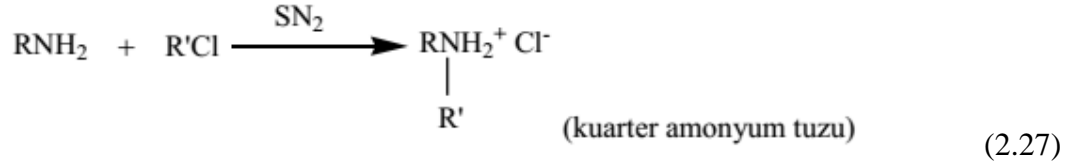
Heterosiklik amin sentezi için bazı özel yöntemler kullanılır. Alifatik diaminlerin dihidroklorürleri ısıtılarak bazı heterosiklik aminler sentezlenebilir.



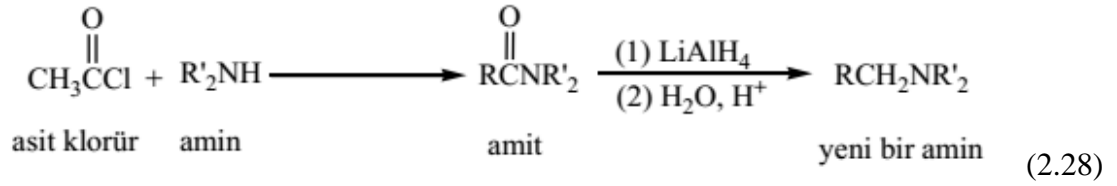
2.3.3. Aminlerin Reaksiyonları

Aminlerin yer değiştirme tepkimeleri;

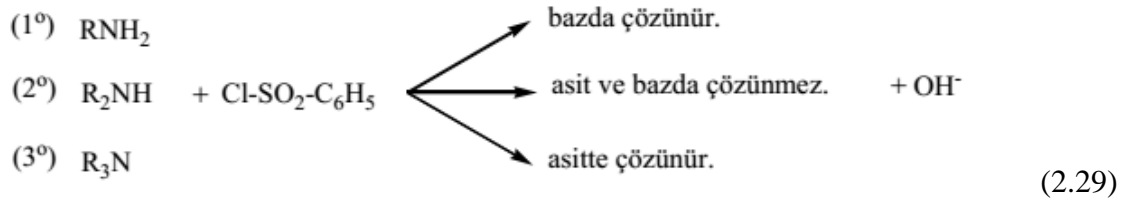
Aminlerde yer değiştirme tepkimeleri nötr veya pozitif yüklü elektrofilik merkeze amindeki azot atomunun saldırması ile gerçekleşir. İlk olarak kuarterner amonyum tuzu oluşur, ikinci adımda tuzun dekompozisyonu gerçekleşir.



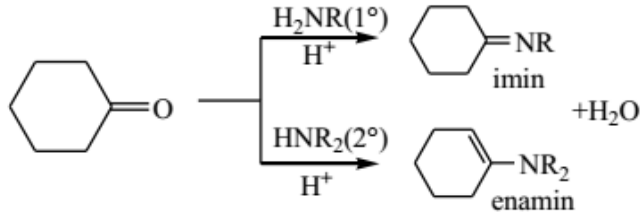
Aminlerin açılması ile amit elde edilebilir. Bu tepkimenin kimyacıların çok işine yarar, aminlerin amide dönüştürdükten sonra indirgenmesi ile diğer aminlerin sentez edilebilebilir.



(Hinsberg denemesi , aminlerin birincil, ikincil ya da üçüncül mü olduğunu araştırmak için kullanılır ve bu denemede sülfonamidlerin asit ve bazda çözünürlüğüne bakılarak karar verilir.)



Aminler; aldehit ve ketonlara tepkimeye girerek iminleri ve enaminleri oluştururlar.



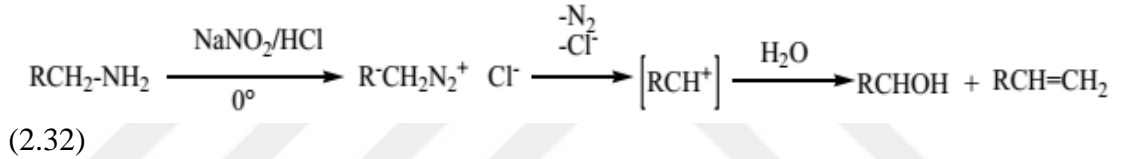
(2.30)

Primer aminlerin aldehitere katılması sonucu schiff bazı elde edilir.



(2.31)

Aminlerin nitroz asitle tepkimesi sonucu diazonyum tuzu ara ürünü oluşur. Ancak oluşan bu alkil diazonyum tuzları kararsızdır ve bozunarak alkol ve alken karışımı oluşur, bozunma karbokatyon üzerinden yürür.



(2.32)

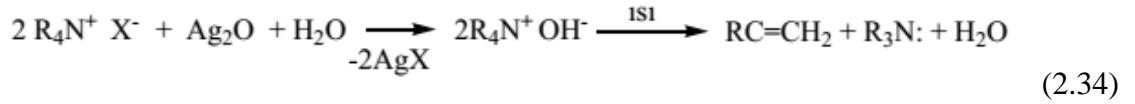
Birincil aminler NaNO_2 ve HCl ile reaksiyonuyla alkol ve alken karışımı verirken, ikincil aminler N-N=O grubunu içeren N-nitrozaminler verir (çoğu kanserojendir), üçüncül aminler de ise hangi ürünün oluşacağı kesinlikle öngörülemez. $-\text{NO}$ grubu ya da bir alkil grubunun kaybedilmesiyle N-nitroso türevi oluşabilir.

Aminlerin oksidatif yerdeğiştirme reaksiyonlarında amin oksit oluşur. Oluşan amin oksitler nitroso ve nitro türevlerine oksitlenebilirler [19].

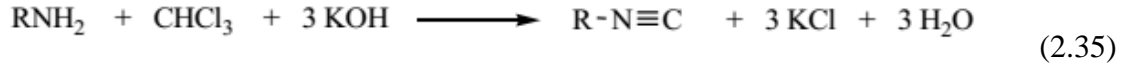


(2.33)

Hofmann ayrılması ile alken ve amin eldesi gerçekleştirilir. Kuarter amonyum halojenürler sulu gümüş oksit ile tepkimeye sokulduğunda, kuarter amonyum hidroksit oluşur. Katı kuarter amonyum hidroksit ısıtıldığında Hofmann ayrılması gerçekleşir (E2 tepkimesi ile amin ayrılır).

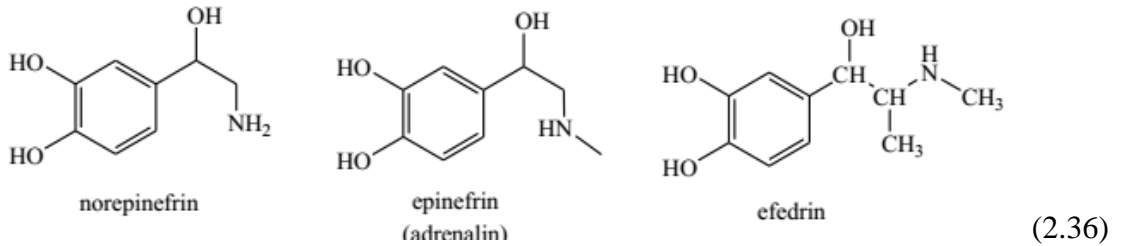


Primer aminler, potasyum hidroksitin etanoldeki çözeltisi ve kloroform ile etkileşerek keskin ve kötü kokulu izonitrillere dönüşürler.



2.3.4. Aminlerin Kullanım Alanları

Aminlerin bir çoğu fizyolojik etkinlik gösterirler. Aminler, hayvanlarda ve bitkilerde oldukça geniş olarak bulunur. Örneğin, bir β -feniletilamin türevleri olan norepinefrin ve epinefrin (adrenalin), insan sempatik sinir sisteminin(vücudu gerilime hazırlar. Stresli bir durum sırasında etkindir.) iki doğal uyarandır. Efedrin ise geniz zarlarının büzülmesine ve geniz salgılarının azalmasına neden olur.



Hekzametilendiamin ($H_2N-(CH_2)_6-NH_2$), nylon endüstrisinde kullanılan önemli bir maddelerdir. Düşük molekülü monometilamin (antiseptik ve yatıştırıcı ilaçların sentezinde), dimetilamin, dietilamin, trietilamin, butilamin (diyabetik ilaçların sentezinde) vb. aminler zirai ve tıbbi amaçlarla kullanıldığı gibi polimer ve tekstil sanayinde de kullanılan önemli birleşenlerdir. Etilendiamin ve sodyum klorasetattan elde edilen etilendiamin tetraasetik asid (EDTA), bazı iki değerlikli metaller için liganttır. NaEDTA, kalsiyum ve diğer metal iyonlarını suda çözünebilen kompleksler halinde tutma özelliğine sahiptir.

Organik boyar madde sentezinde de çok kullanılan diazonyum tuzları aromatik primer aminlerden elde edilirler. Uzun zincirli alkilaminlerin çoğu katyonik yüzey aktif madde olarak kullanılırlar ve deterjanların bileşiminde de bulunmaktadır. Tersiyer alkil aminler ise sanayide korozyon önleyici, stabilizatör, kaydırıcı yağlarda pas önleyici ve

jet-oto yakıtları için antioksidan gibi çok fazla alanda kullanılır. Ayrıca yangın söndürücü köpüklerde de kullanılır. Petrol endüstrisinde korozyon engelleyici, yakıt stabilizatörü olarak kullanılır ve deterjanların bileşiminde de bulunur.

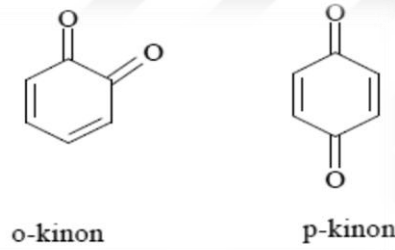


2.4.KİNON BİLEŞİKLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Aromatik bir halka üzerinde, iki tane keton karbonili içeren bileşiklere kinon adı verilir. Konjuge siklik dion grubu içerirler. Benzenden türeyen kinonlar için, o- ya da p-kinon denildiği gibi, 1,4-benzokinon için hidrokinon özel ismi de yaygın olarak kullanılmaktadır (2.37).

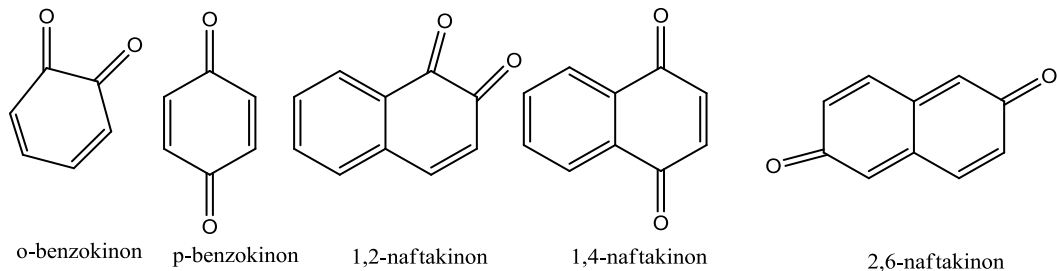
Bu grubun en basit üyesi olan p-benzokinona ($C_6H_4O_2$) sadece kinon da denir. Kinonlar aromatiklik göstermezler, fakat kolaylıkla aromatik bileşiklerden elde edilirler ve kolaylıkla aromatik bileşiklere dönüşürler.

Benzenden orto ve para olmak üzere iki kinon izomeri oluşur.



(2.37)

Kinonlar, bir halkaya bağlı olan iki çift bağ ile karakterize edilirler. Aromatik halkalarda, eşlenik durumda üç tane çifte bağ bulunmasına karşın kinonlarda iki tane eşlenik çifte bağ vardır. Bu sebepten ötürü halka sistemleri benzenoid ve kinoid halkalar olarak iki başlıkta incelenebilir. Benzenoid bir bileşik olan benzen veya bazı benzen türevleri, yükseltgenerek kinoid sistemlere çevrilirler. [20] Kinonların adlandırılmaları, yapılarını meydana getiren aromatik bileşiğin hidrojenine göre yapılır. Kinonların substitue ürünleri, önce substituentin adı verilmek suretiyle soz konusu kinon adı ile adlandırılır.(oksi-antrakınon gibi.) Naftalenden altı adet kinon oluşturur, (2.38) 1,2-, 1,4 ve 2,6-naftakinonlardır.



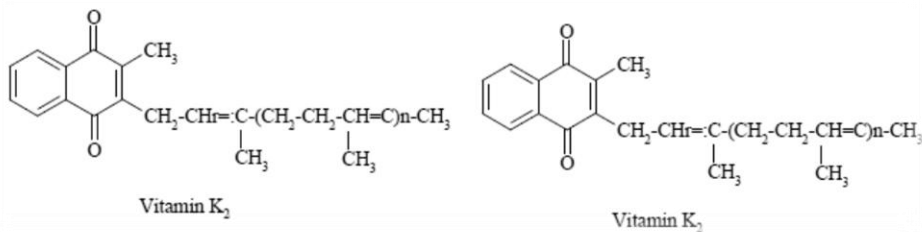
(2.38)

2.4.1. Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kinonlar, halkada 4 tane pi elektronu içermeleri nedeniyle hükel kuralına uymaz, dolayısıyla aromatik değildir. Özellikleri aromatik bileşiklerinden çok alfa-beta-doymamış ketonların özelliklerine benzer. Bundan ötürü karbonil grubuna bağlı reaksiyonları verir ve alfa-beta doymamış ketonlara özgü katılmaları yaparlar. Aromatik hale geçmeye de yatkınlık gösterirler.

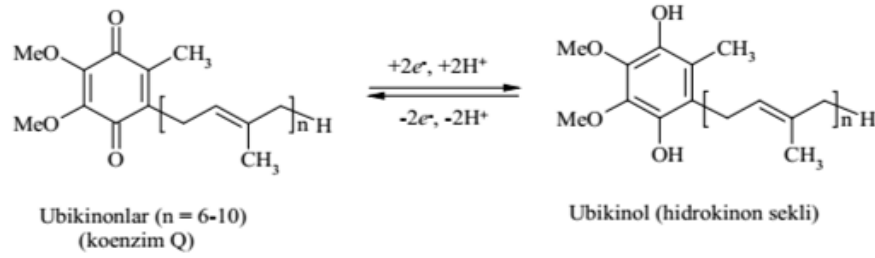
p-Benzokinon, erime noktası 115-116°C olan, parlak sarı kristallerdir. Kolaylıkla süblime olur, su buharı ile destillenebilir, aksırmaya sebep olan garip bir kokusu vardır, su, alkol, eter ve diğer organik çözücülerde çözünür. 1,4-Naftakinon bileşiği, erime noktası 125-128°C olan, sarı, triklinik kristal sınıfta kristaller halinde organik bileşiktir. Soğuk suda az çözünür, petrol eteri içersinde çözünürlüğü suda olduğundan biraz daha fazladır. Polar organik solventler içinde ise gayet rahat çözünebilirler.

Alkalın çözeltiler içinde kırmızı-kahverengi bir çözelti verir. 1,4-Naftakinon ve türevleri, aromatik stabiliteyi sayesinde anti-bakteriyel ve antitumor özelliğine sahiptirler. Bilinen birçok doğal organik maddenin, özellikle K vitaminin, merkezi kimyasal yapısını oluştururlar. Temel yapısı 2-metil-1,4-naftakinondan ibaret olan K vitaminleri, değişik yapıda izoprenoid bir yan zincire sahiptirler. Bunlardan doğal olarak meydana gelen ve K1 diye adlandırılan vitamin, 3 numaralı C atomuna bağlı olarak bir "fitil" grubu ihtiva eder. K1 vitaminin kimyasal adı "2-metil-3-fitil-1,4-naftakinon"dur. K2 vitamini ise 3 numaralı C atomuna bağlı olarak bir "difarnesil" yan zinciri ihtiva eder. Buna göre kimyasal adı "2-metil-3-difarnesil-1,4-naftakinon"dur (2.39). Yan zincirde değişik sayıda karbon atomu bulunan ve vitamin K aktivitesi gösteren başka naftakinon bileşikleri de vardır. Fakat K vitamini etkisinin meydana gelebilmesi için mutlaka yan zincire gerek yoktur. Sentetik bir bileşik olan veyan zinciri bulunmayan 2-metil-1,4 naftakinon (Menadion) aynı şekilde K vitamini etkisi gösterir ve bu etki K1 Vitamininki kadar güçlüdür. K vitamini kanın pıhtılaşma özelliklerini düzenler [21].



(2.39)

Ubikinonlar bütün canlı hücrelerin iç mitokondriyal zarlarında bulunmaktadır (2.40). Bu kinonlara Ubikinonlara koenzim Q (CoQ) da denilebilir. Ubikinonlar, izoprenden türetilmiş uzun yan zincirlerden oluşmaktadır. İnsan ubikinonlarının yapısında on izopren vardır. Yapılarının bu kısmı oldukça polarlık göstermektedir ve ubikinonların mitokondriyal iç zardaki yağda çözünmelerini sağlar. Zar çevresindeki bu çözünme, ubikinonların bir bileşeninden diğerine yanıl geçişini kolaylaştırır.



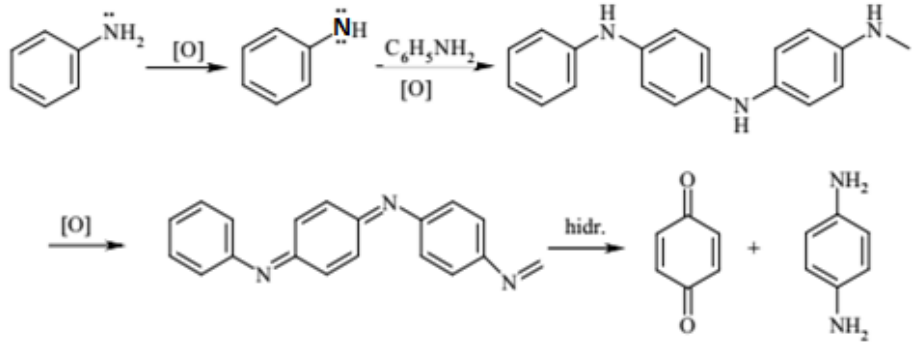
(2.40)

Ubikinonlar elektron aktarım zincirinde iki elektron ve iki hidrojen atomu alarak hidrokinona dönüşürler. Bu hidrokinon da iki elektronu zincir içerisinde bir sonraki alıcıya taşımaktadır. p-Benzokinon aromatik yapıda olmasına rağmen UV absorpsiyon spektrumu, aromatik karakterden çok alifatik karakter gösterir ve bir konjuge durumdaki diketonun UV absorpsiyon spektrumunu andırır. Polarlıkları geniş aralıklarda değişen çözücülerde ana absorpsiyon 240-250 nm aralığında meydana gelir. İkinci bir pik, 276-296 nm'de görülür ve çözeltiye sarı renk veren küçük absorpsiyon 400 nm'den daha yüksek nm'de gözlenir. Kaynaşmış benzen halkalarının konjugasyonu sonucu, ikinci absorpsiyon görünür alana doğru kayar. Bazı ekinokromlar, hidroksil gruplarının naftakinonların üzerindeki oksokromik etkisinden dolayı 550 nm dolayında maksimum absorpsiyonlara sahiptir ve bundan dolayı kırmızıdır. o- Kinonlar; p- kinonlardan daha çok renklidir. o-Benzokinon, 260 ve 375 nm'de absorpsiyon verir, fakat önemli absorpsiyonu 590 nm'den sonra görünür alanda meydana gelir.

Tetrathiabenzokinon bileşikleri, tiyokinonun bir türevidir, boya endüstrisinde kullanılır. Ayrıca tiyokinon boya moleküllerinin ve bazı naftakinon bileşiklerinin katı hal kimyası incelendiğinde, bazılarının Organik Nonlineer Optik (NLO) malzeme, Organik Fotokondüktör (OPC), Elektolüminesans Yayma (EL) gibi özelliklere de sahip oldukları görülmüştür.

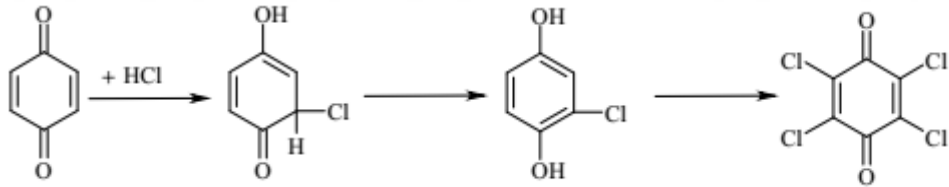
2.4.2. Kinonların Genel Sentez Yöntemleri

Kinonlar anilinin yükseltgenmesi sonucu elde edilebilirler (2.41). Anilin, asitli dikromat çözeltisi içerisinde, serbest radikalik mekanizmaya göre yürüyen bir reaksiyon verir. Bu reaksiyon sonucu önce koyu renkli bir ara ürün, bu ürüne anilin siyahı adı verilir, meydana gelir. Bunun daha ileri yükseltgenmesi ve hidrolizi sonucu kinon elde edilmiş olur.



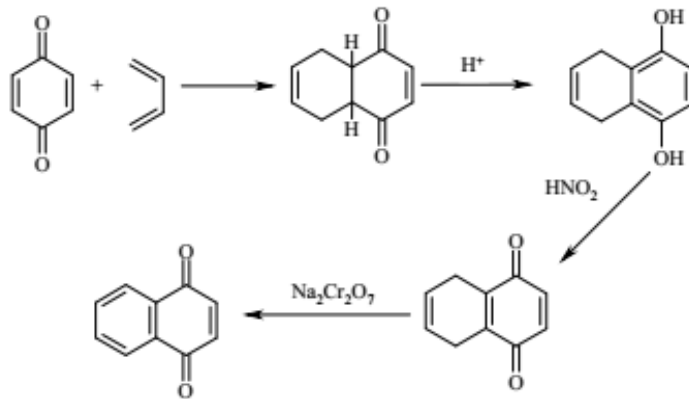
(2.41)

Kinona HCl ilavesi sonucu Klor hidro kinon oluşur. Bu ürüne reaksiyonlar dizisinin uygulanması sürdürülürse sonuç olarak kloranil elde edilir (2.42).

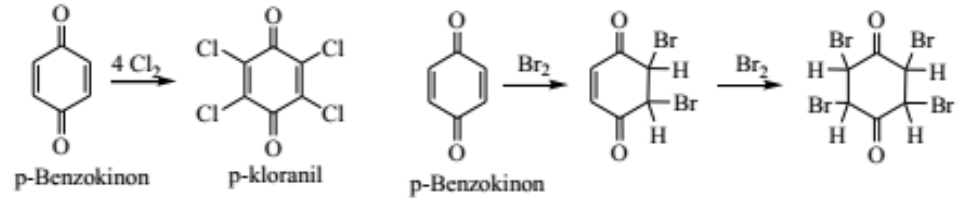


(2.42)

p-benzokinon'un 1,3-butadien ile reaksiyonundan 1,4-naftakinon bileşiği (2.43) elde edilir [22].

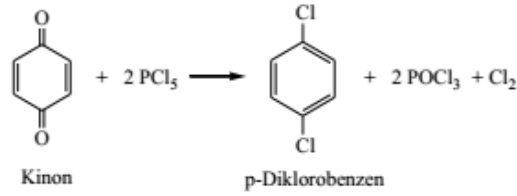


(2.43)



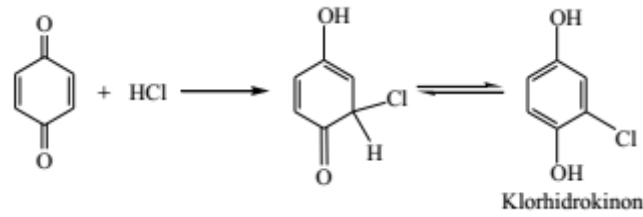
(2.47)

- ✓ **Fosfor pentaklorür ile reaksiyonunda** ise kinon halkası benzen halkasına dönüşür bu sırada oksijenlerinin yerine klor alarak *p*-diklorobenzeni oluşturmuş olur.



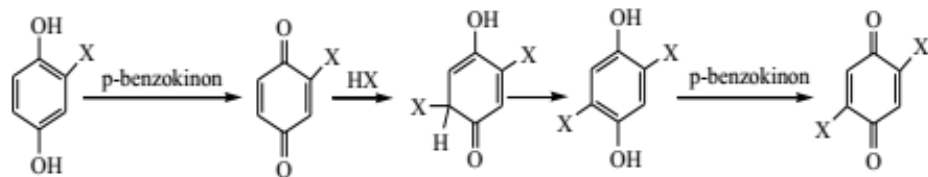
(2.48)

- ✓ **1,4 katılma reaksiyonları;** Asitler, aminler ve diğer reaktiflerle 1,4-katılması ürünü verir. İlk meydana gelen katılma ürünü, tautomeri olan hidrokinon tipli bileşiklere dönüşür.



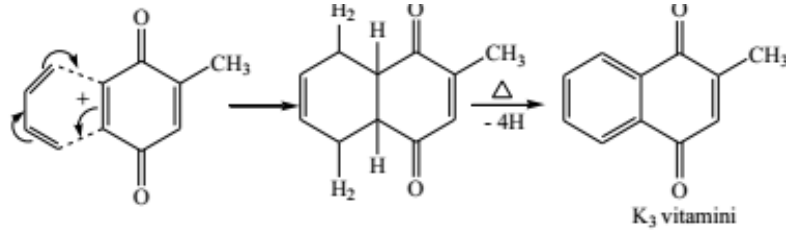
(2.49)

- ✓ **Yükseltgenme** özelliği *p*-benzokinondan düşükse, ürünün yükseltgenmesi aşırı miktarda hidrojen halojenür katılmasıyla 2,5-disübstitüsyonunu vererek olur.



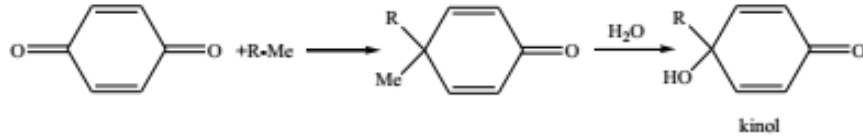
(2.50)

- ✓ **Dienler ile Diels Alder reaksiyonları;** kinonların konjuge diolefinlere katılması sonucu oluşur. p-kinonların dienlerle reaksiyonunda 6 elektronun moleküller arası hareketi sonucu halka katılması gerçekleşir [35]. Örneğin; tolukinon butadienle birleşerek 2-metil-1,4-naftokinonu meydana getirir. K3 vitamini bu yolla sentezlenir.



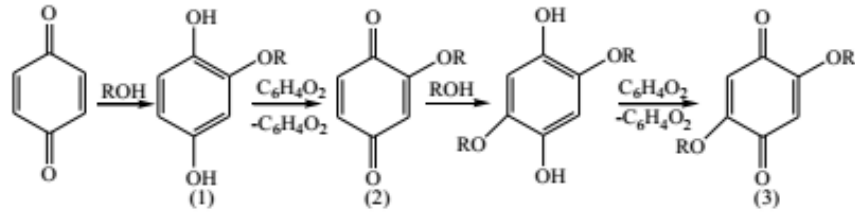
(2.51)

- ✓ **Grignard reaktifleri ile reaksiyonları;** Kinonlara metal-organik bileşiklerle reaksiyonu sonucu kinoller oluşur.



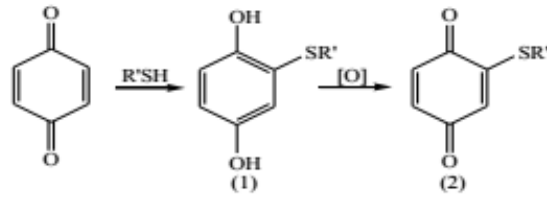
(2.52)

- ✓ **Alkoller ile reaksiyonları;** Primer alkollerin çinko, magnezyum gibi metal katalizörlüğünde alkolün kinona nükleofilik katılmasıyla başlar (1), başlangıç kinonuyla alkoksikinona yükseltgenir (2), başka bir alkol molekülü daha katılarak 2,5-dialkoksi-1,4-benzokinon (3) oluşmuş olur. Seconder alkoller ile de reaksiyonları olmasına rağmen tersiyer alkoller ile reaksiyon vermezler.



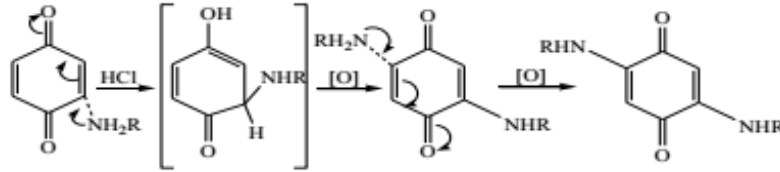
(2.53)

- ✓ **Tiyoller ile reaksiyonları;** Tiyoller ve tiyofenoller 1,4-naftakinonlar ile 1,4-ürünleri (1) oluştururlar. Bu ürünler hava veya başlangıç maddesi olan kinon tarafından yükseltgenir ve alkiltiyo- veya ariltiyo-kinon (2) molekülleri oluşur [25].



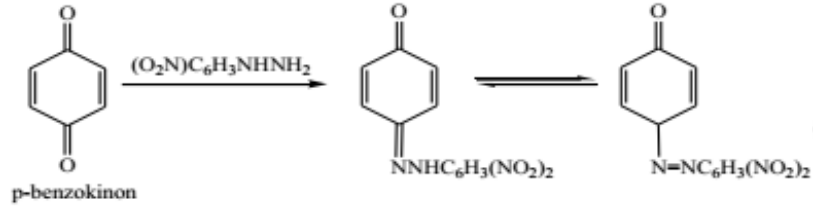
(2.54)

- ✓ **Aminler ile reaksiyonları;** 1,4-katılma sonucunda oluşan aromatik halka kinona kolaylıkla yükseltgenir.



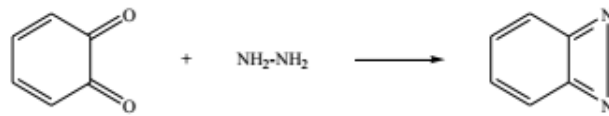
(2.55)

- ✓ **Hidrazinler ile reaksiyonları;** *p*-Benzokininonun nitrofenilhidrazinler ile reaksiyonundan, arilazofenol meydana gelir.



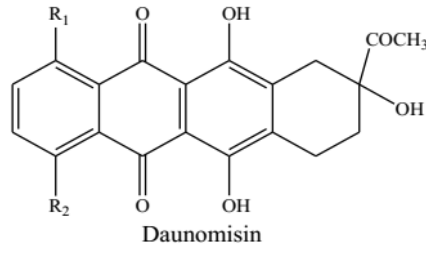
(2.56)

- ✓ *o*-benzokininon ise 1,2-diaminler ile kinoksalinler ve fenazinler oluşturur.



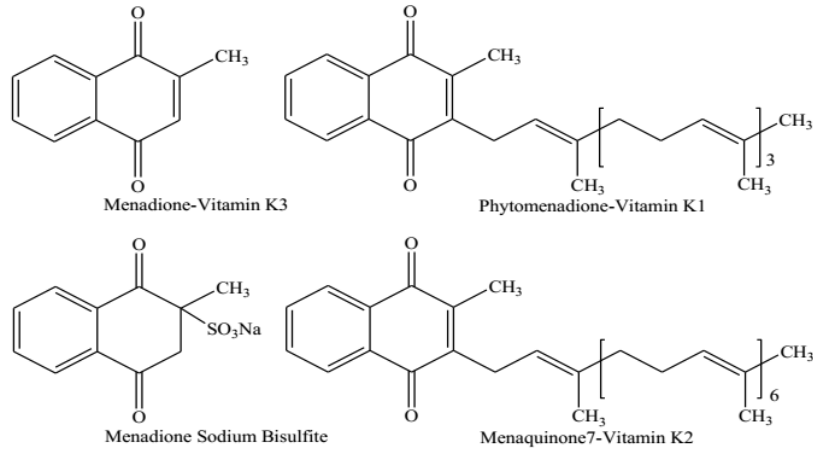
(2.57)

- ✓ **Diazonyum tuzları ile reaksiyonları;** *p*-Benzokininon diazonyum tuzları aracılığı ile arillendirilebilir. Belirli polisüstitüe (alkillendirilmiş, hidroksillendirilmiş, halojenlendirilmiş) *p*-benzokininonların açılperoksitlerle olan reaksiyonu da daha ileri alkilasyon veya arilasyon ile sonuçlanır. 1,4 Naftakinonlar, *p*-benzokininondan daha zor diazolanmış anilin ile reaksiyona girer.



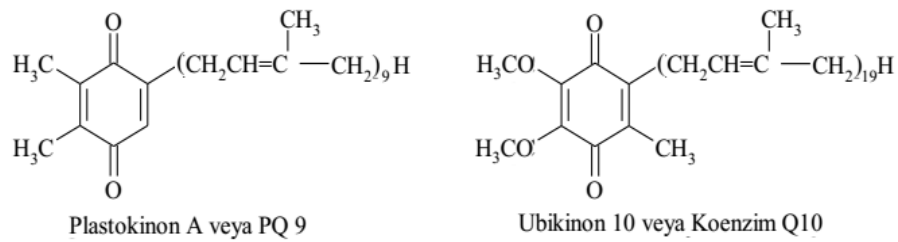
(2.60)

Kinonların birçoğu vitamin özelliği göstermektedir (K1, K2). K1 vitamini önemli bir beslenme faktörüdür. Kanın pıhtılaşırma özelliklerinin sürdürülmesinde sağlamaktadır. K vitaminleri, ısıya oldukça dayanıklı ve suda çözünmezler [28].



(2.61)

Kinonların bazıları bakteriostat (ftiokol); bazıları sıtmaya karşı (hidrolapakol); bazıları uyarıcı (plumbagin) olarak kullanılır. Biyolojik olarak aktif kinonlara örnek olarak plastokinon ve ubikinon (koenzim Q) verilebilir. En önemli özelliği hücreye enerji üretmektir. Aynı zamanda yağda çözünen antioksidan görevi yapmaktadır. Son yıllarda ubikinonun uzun ömüre etkisi, kalp damar hastalıklarında yardımcı tedavi, yaş ile ilgili rahatsızlıkları kısmi önlemesinden dolayı araştırmalar artmıştır [29].



(2.62)

1,4-Naftakinon bileşiminin ısı altında ftalik asite yükseltgenir.En çok sentetik reçine sanayinde kullanılır. Ftalik asit, sanayide, anhidriti olarak çok kullanılır. Boya, parfüm, ıcki, şekerleme, ilaç ve diş macunu gibi ürünlerde tat vermek için kullanılan sakarin, plastiklerde eklenen ftalat yapımında kullanılır.



2.5. TİYOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Kükürt elementi, periyodik sistemde oksijen ile aynı grupta bulunur. En önemlileri tiyoller (merkaptanlar), dialkilsülfürler ve alifatik sulfon asidleridir. 1834’de W. C. Zeise tiyölü bulmuştur. Zeise baryum hidrojen sülfid ve kalsiyum metil sülfat’tan etan tiyölü sentelemiştir [30]. IUPAC’a göre tiyollerin adlandırılması yapılırken alkan isminin sonuna “tiyol” eki getirilerek yapılır. Birden fazla tiyol varsa bu durumda ditiyol, tritiyol vb. şekilde adlandırılır. Örneğin 2,3-bütantiyol gibi. Eğer yapıda öncelikli bir süstitüent bulunuyorsa tiyol adı yerine “merkapt” ön eki gelir [30]. Bileşikdeki R grubu aromatik ise bu bileşikler tiyo türevi olarak isimlendirilir [31].

Tiyoller, doğal materyallerde büyük miktarda bulunurlar. –SH grubu ve disülfid bağları içeren bileşikler, hayvansal veya bitkisel kaynaklı olabildiği gibi biyolojik süreçlerde de önem arz ederler [32].

Alkollerden farklı olarak asidiktirler, alkali metalleri ile suda çözünen, ağır metallere özellikle civa ile suda çözünmeyen tuzlar verirler.

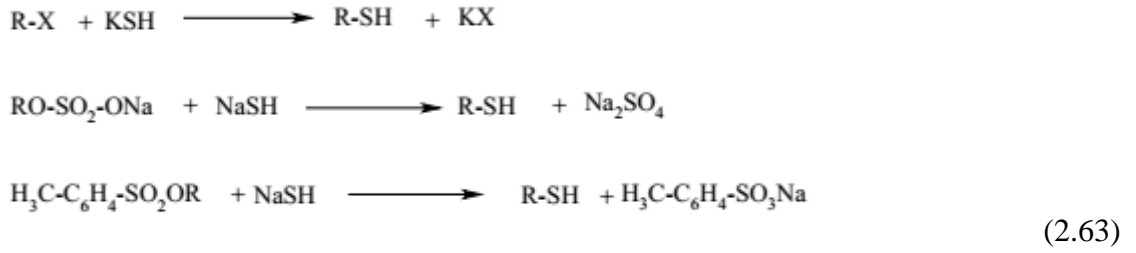
2.5.1. Tiyollerin Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Tiyollerin en karakteristik özellikleri hoş olmayan kokularıdır. Molekül ağırlığı arttıkça koku azalır. metantiyol oda sıcaklığında gazdır, 16 karbon atomluya kadar olan alifatik tiyoller, renksiz veya sarı renkli sıvıdırlar. Tiyollerde moleküller arası hidrojen bağı alkollerinkinden daha zayıftır. Bu nedenle alkantiyoller benzer alkollerden daha düşük kaynama noktasına sahiptirler. Molekül ağırlığı arttıkça tiyoller ve alkoller arasında kaynama noktası farkı azalır [30-32].

Tiyollerdeki kükürde bağlanmış hidrojen atomu, alkollerdeki oksijene bağlanmış hidrojen atomundan daha asidiktir. Bunun nedeni, tiyol ve alkollerin iyonlaşmasının ikişer basamaklı reaksiyon olduğunu kabul etmekle açıklanabilir.

2.5.2. Tiyollerin Genel Sentez Yöntemleri

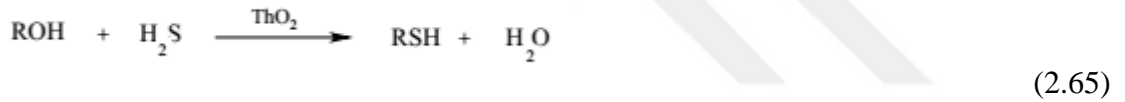
Tiyoller; alkil halojenürlerden elde edilebilir. Alkil halojenürün sodyum veya potasyum hidrojen sülfür ile reaksiyonu sonucu tiyol sentezlenmiş olur [33].



Grignard reaktiflerin kükürt ile etkileşmesi sonucunda tiyoller elde edilebilir. Kükürt, Grignard reaktiflerine katılabilir ve halomagnezil tiyol tuzları oluşur. Bunların asitli ortamda hidrolizi tiyolleri verir [34].



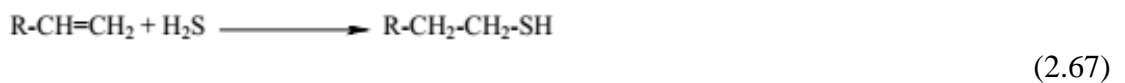
Alkil halojenürler, alkol buharı ve kükürtlü hidrojen gazı karışımının 400° C’de, toryum oksid katalizörü üzerinden geçirilmesi ile elde edilebilirler[35]



Disülfürlerin indirgenmesiyle tiyoller elde edilebilir. LiAlH₄, NaHSO₃ ve Ph₃P gibi indirgenler kullanılabilir [36].

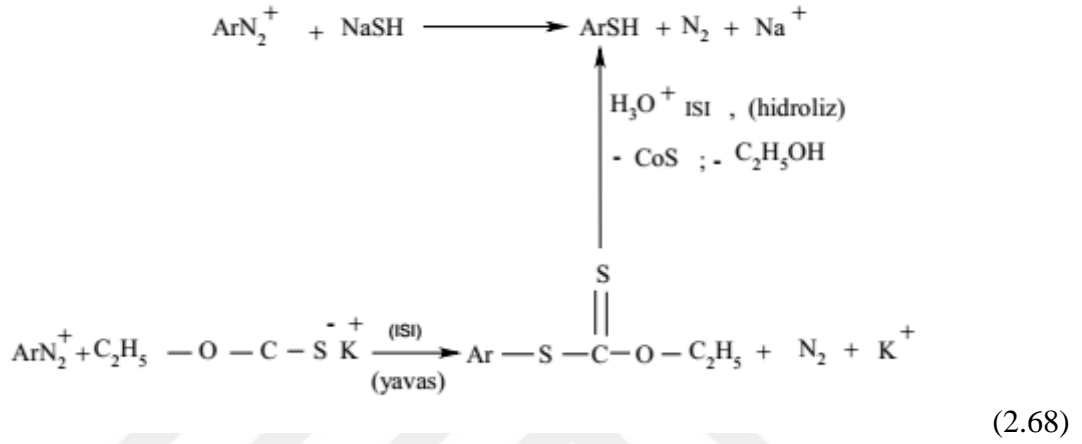


Primer merkaptanlar, serbest radikalik şartlar altında hidrojen sülfürün 1-olefinlere katılmasıyla elde edilebilirler. Burada bir anti-Markownikoff katılması söz konusudur. Bazen yan ürün olarak dialkil sülfidler oluşabilir [30-33].



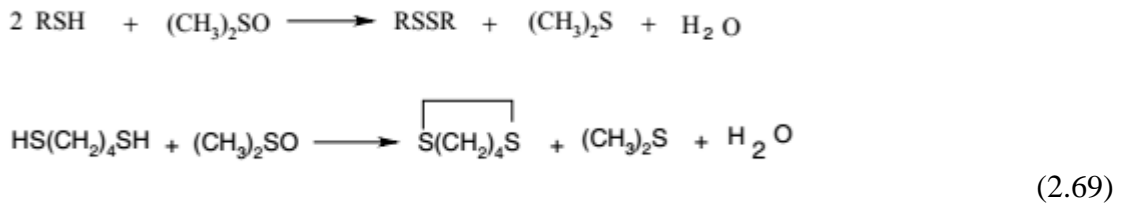
Aromatik Tiyoller (Tiyofenoller), diazonyum tuzlarından elde edilebilirler. Hidrojen sülfür iyonu (HS^-) çok güçlü bir nükleofil olduğundan dolayı reaksiyon çok hızlı gerçekleşir ve kontrolden çıkarak patlamalar olabilir. Bunun için HS^- yerine, nükleofilik gücü daha az olan ksantat tuzları kullanılabilir [35].

SH^- bağlanması ;

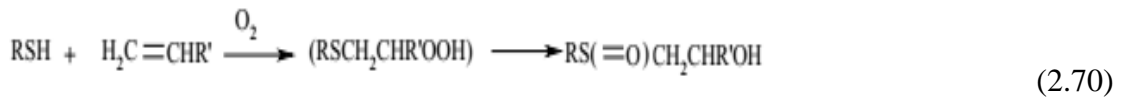


2.5.3. Tiyollerin Reaksiyonları

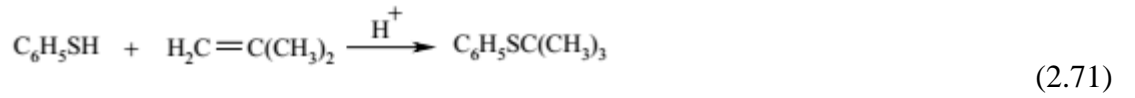
Tiyollerin en karakteristik reaksiyonu, oksidasyon sonucu disülfid bileşiklerini vermeleridir. Tiyoller hava oksijeni veya hidrojen peroksit gibi ılımlı yükseltgenlerle yavaşça disüfidlere yükseltgenebilir [37,38].



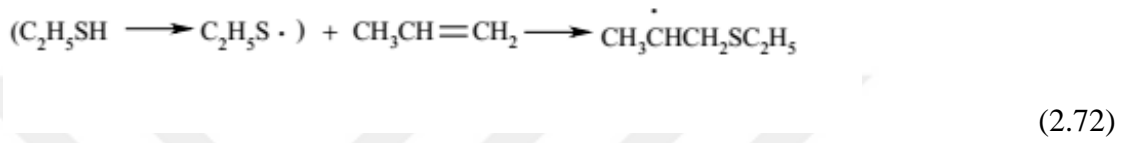
Tiyollerin, olefinlere oksidatif katılması sonucu β -hidroksisülfoksitler meydana gelir. Ara ürün olarak hidroperoksit oluşur fakat oda sıcaklığında kararlı değildir ve tekrar sülfoksitlere döner [39].



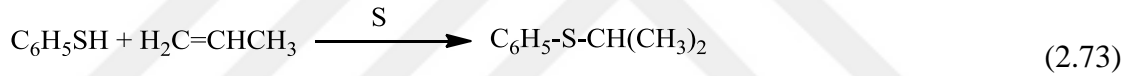
Tiyollerin olefinlere katılması iyonik mekanizmayla da mümkündür. Bu mekanizmaya göre tiyofenol ile isobutilen, sülfirik asit beraberinde fenil ter-butil sülfürleri verir [40].



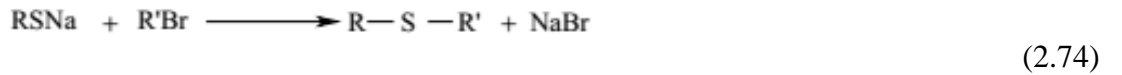
Tiyollerin olefinlere katılması sonucu tiyoeterler (organik monosülfürler) elde edilir. Bu reaksiyon uygun şartlarda (peroksit, azonitril yada UV) serbest radikal mekanizması üzerinden yürür. Bu reaksiyon Anti-Markovnikof katılmanın bir sonucudur. Örneğin etantiyolün, propilene katılması sonucu etil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



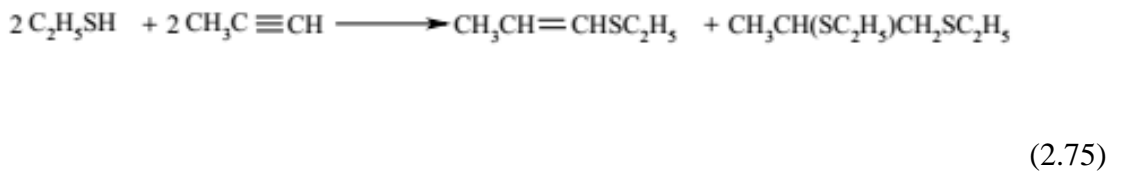
Tiyofenol, propilenle birlikte elementel kükürt varlığında ısıtıldığında reaksiyon Markovnikof katılma mekanizmasına göre yürür [41].



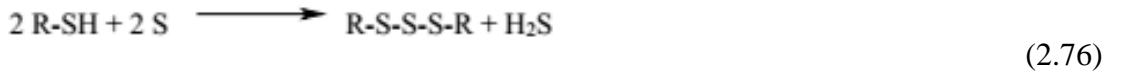
Tiyoller kuvvetli nükleofildirler ve birçok reaksiyonlarında tiyolat yapısından yararlanılır. Tiyolatlar alkil ve aril halojenürlerle tiyoeterleri oluştururlar [42].



Nitrik asit veya potasyum permanganat ile tiyollerin şiddetle yükseltgenmesiyle sülfonik asitler (RSO_3H) elde edilir. Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılırlar. Alkilasetilenle birlikte Anti-Markovnikof mono ürünü ve 1,2-di katılma ürününü verir [43].



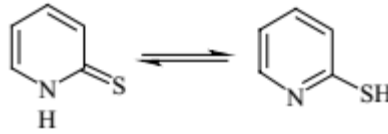
Elementel kükürt ile amin veya sodyum hidroksit varlığında trisülfütları oluştururlar.



2.5.4. Heterosiklik Tiyoller

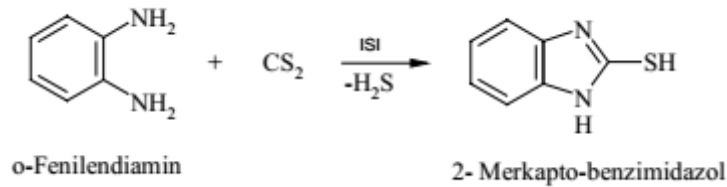
Heterosiklik tiyoller ve bunların türevleri doğada yaygın olarak bulunurlar. Kauçuk yardımcı maddesi olarak, boyar madde sentezinde, fotoğrafçılıkta, bitki koruyucusu olarak ve ilaç sanayinde çeşitli kullanım alanları vardır. Daha çok tiyoeter yapısında bulunurlar [44]. Halka sistemleri sabit olan heterosiklik tiyol bileşiklerinin reaksiyonlarının çoğunda bu halka sistemi değişmeden kalır ve heterosiklik bileşikler adı altında incelenenler de bu tip bileşiklerdir.

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



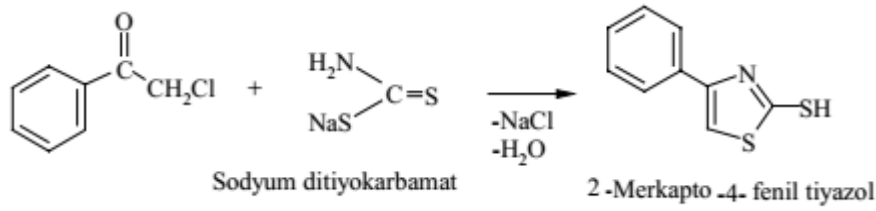
(2.77)

Spektroskopik çalışmalar bu dengenin tiyon formu yönüne olduğunu gösterir. Heterosiklik tiyollerin reaksiyonları tiyol veya tiyon formunun oluşmasıyla sonuçlanabilir. Elde edilmeleri için çeşitli yöntemler vardır. Karbonsülfür heterosiklik tiyol eldesinde önemli bir reaktiftir.



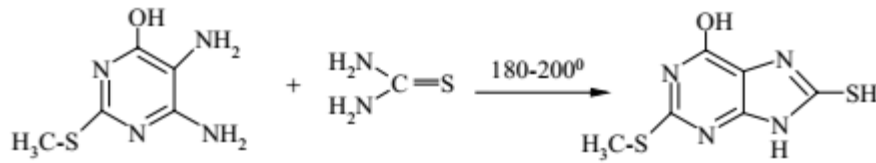
(2.78)

α -klorketonların ditiyokarbamik asitlerle reaksiyonundan 2-merkaptotiyazol türevleri elde edilebilir.



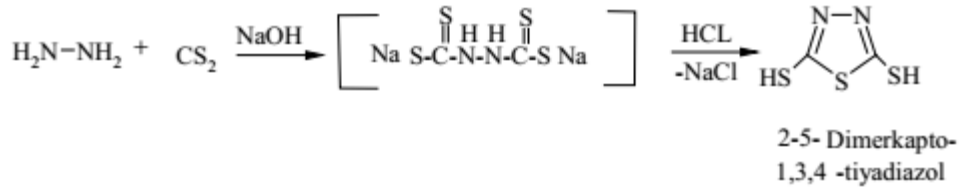
(2.79)

1,2-diaminler, tiyoüre ile ısıtıldıklarında heterosiklik tiyollere dönüşürler. Bu reaksiyondan özellikle purinlerin sentezinde yararlanılır.



(2.80)

Hidrazin, karbonsülfürle reaksiyona girerek, hidrazinditiyo karbamik asit üzerinden 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiyadiazol heterosiklik bileşiği elde edilebilir.

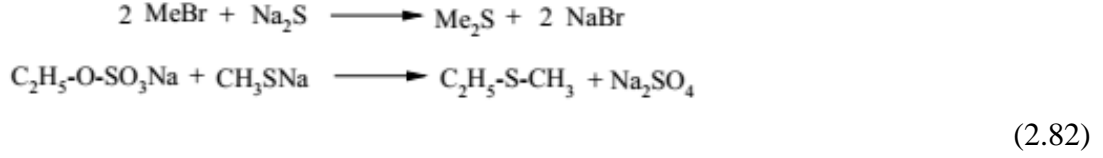


(2.81)

2.5.6. Tiyoterler (Dialkilsülfidler)

Eter bileşikleri oksijen yerine kükürt atomu içerdiklerinde tiyoeter olarak adlandırılırlar. Tiyollerin aksine çok saf olduklarından kokusuzdurlar. I.U.P.A.C sisteminde ise hidrokarbonların süstitüsyon ürünleri gibi düşünülerek metiltiyoetan adı kullanılır. Açık zincirli ve siklik bileşiklerin her ikisini de içeren ham petrolde geniş bir sülfür çeşitliliği vardır. Dimetil sülfürler bazı yağlarda bulunur ve bunlar bitkilerden üretilir. Sülfür zincirinin biyolojik önem taşıdığı bilinmektedir. Örneğin; vitamin olan biotin, aminoasit olarak metiyonin ve lantiyonin gösterilebilir [34, 45]. Tiyoterler, suda ve bazda çözünmezler, organik çözücülerde çözünürler. Eterler gibi zayıf bazdırlar ve saf sülfirik asit içerisinde çözelti vermek üzere çözünürler. Böylece sulu çözeltide sülfonyum tuzu oluşur. Eterlere benzemelerine rağmen daha reaktifdirler. Paylaştırılmamış elektrona sahip kükürt atomu içeren sülfürler oluşturulabilir. Örneğin; $(C_2H_5)_2S$, $HgCl_2$ tiyoeterler alkali metal sülfidlerin veya merkaptidlerin alkil

halojenürlerle veya sodyum alkil sülfatlarla alkillenmesiyle elde edilirler. Merkaptidler kullanıldığında karışık sülfidler oluşurlar [34, 45].



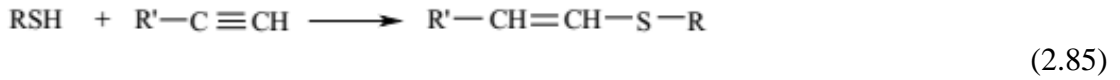
Kurşun veya civa merkaptürlerin ısıtılmasıyla tiyoeterler elde edilir.



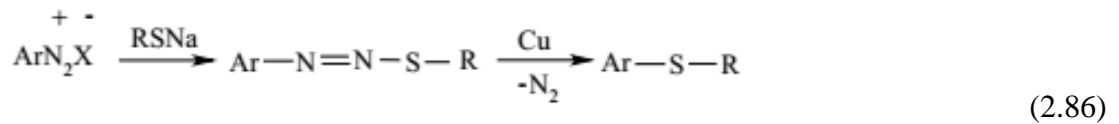
Tiyollerin olefinlere katılması sonucu tiyoeterler elde edilir. Katılma reaksiyonları elektrofilik, nükleofilik yada serbest radikal mekanizmasıyla mümkündür. Basit alkenlere katılma, Markovnikof kurallarına uygun olarak gerçekleşir. Ortamda ışık veya peroksit olmamalıdır. Fakat bu reaksiyon genelde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



Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılırlar. Alkil asetilenle AntiMarkovnikof mono ürünü ve 1,2-di ürünü elde edilir [46].



Aromatik diazonyum tuzlarının, tiyolatlar ile reaksiyonundan tiyoeterler elde edilir [47].



Mustard (Hardal) gazı olarak bilinen β - β 1-diklorodietilsülfit bileşiği, $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SCH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$, 1. dünya savaşı süresince kullanılan çok zehirli bir gazdır. Kaynama noktası 217°C olan ağır bir sıvıdır. Buharının solunması halinde akciğerlerde ve deride kabarma ve yanıklara neden olur [48, 49].

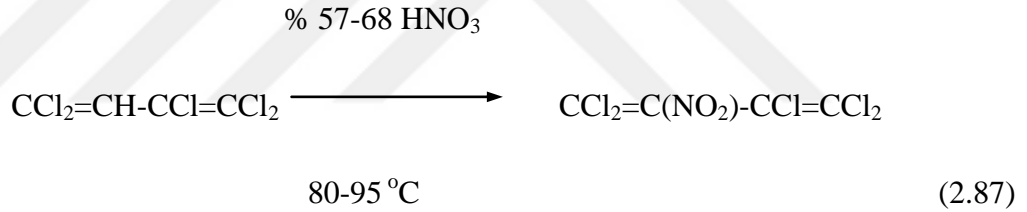
2.6. DENEMELERDE KULLANILAN BAZI ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.6.1. 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien

2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien bileşiği açık sarı renkli karakteristik, keskin kokuya sahip bir sıvıdır. Organik çözücülerde iyi çözünür ve kararlı bir yapıya sahiptir [60,61]. Bileşiğin fiziksel özellikleri; k.n. 68-70 °C (76 mm Hg), d_4^{20} : 1.7017, n_D^{20} : 1.585. Bu bileşik bir çok maddenin sentezi için çıkış maddesi olarak kullanılır. Elektrofilik reaktiviteye sahip olması nedeniyle nükleofilik katılma reaksiyonlarını kolayca verir.

2.6.1.1. 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien'in Eldesi

2H-pentaklor-1,3-bütadien'in %57-68'lik HNO₃ ile 80-95 °C'de nitrolanması sonucu yüksek kimyasal reaktivite gösteren 2-nitro-pentaklor-1,3-bütadien bileşiği elde edilir. Bu reaksiyonda diklorovinil grubundaki hidrojen atomu nitro grubu ile elektrofilik süstitüsyona uğrar [50].

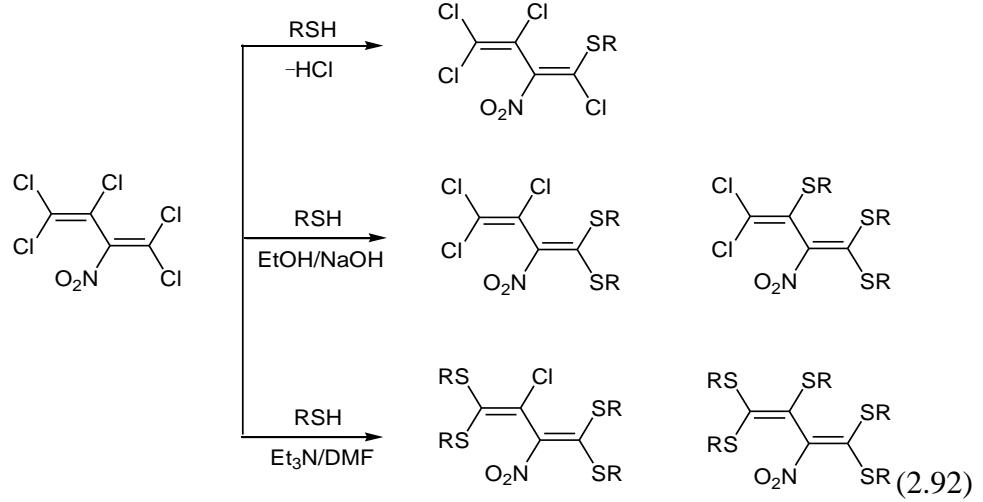


2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien bileşiği 2H-pentaklor-1,3-bütadien'in HNO₃ ve H₂SO₄ (H₃PO₄) karışımıyla nitrolanmasıyla da elde edilebilir [51].

2.6.1.2. 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien'in Reaksiyonları

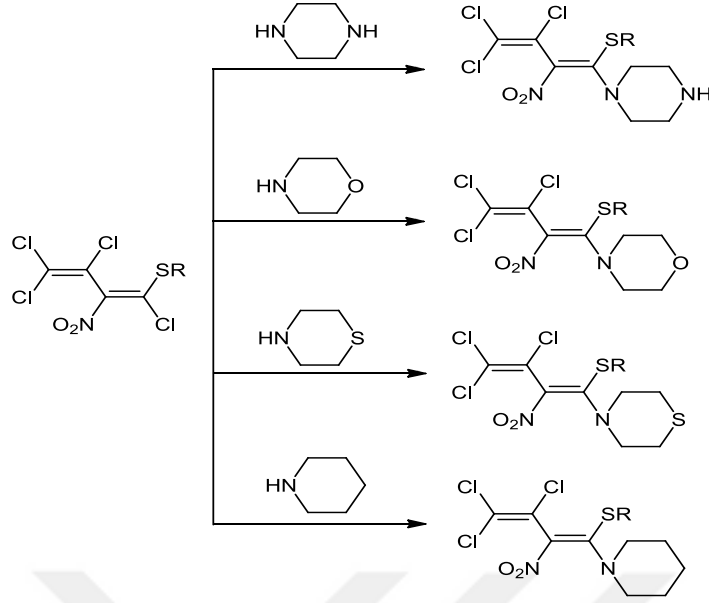
Bütadien'in klorlu türevlerinin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarının oluşumu uç grupların doğasına ve moleküldeki klor atomlarının sayısına bağlıdır. Yüksek oranda elektrofilik olan halonitrobütadienleri sentezlemek için geliştirilen metotlar, onların nükleofilik vinilik süstitüsyon (S_NVin) reaksiyonlarındaki davranışlarının detaylı olarak incelenmesini mümkün kılar.

Halonitrobütadienler'in organolityum bileşikleri ile olan reaksiyonları sadece monohalonitrobütadienler için çalışılmıştır. Burada organolityum bileşikleri ılımlı nükleofil olarak tanımlanmaktadır [52, 53].



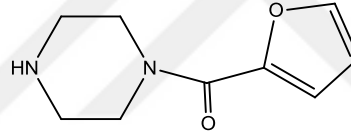
Oda sıcaklığında ve katalizörsüz ortamda, 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien bileşiği tiyollerle reaksiyon verir [58]. Ortamın bazikliğine ve reaktanların oranına göre mono-, bis-, tris-, tetrakis(tiyolo) ürünler elde edilebilmektedir [59]. Başlangıçta S_N2 reaksiyonuna benzemesine rağmen sırasıyla önce katılma sonra eliminasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir [60]. 2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien'in tiyollerle olan reaksiyon mekanizması S_NVin (nükleofilik vinil süstitüsyon)'dir [61].

Mono(tiyolo)süstitüe nitrodien bileşiklerinin diklormetan ya da dietil eter ortamında çeşitli amin türevleri ile reaksiyonları da gerçekleştirilmiştir. Özellikle piperazin ve türevleri, morfolin, piperidin v.b. gibi bileşiklerle yapılan birçok çalışma mevcuttur [62]. Elde edilen bu bileşiklerin bazılarının tek (singlet) kristal yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmıştır.[63-66]



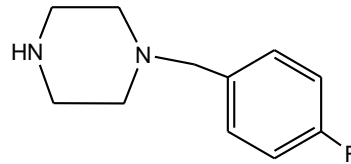
(2.93)

2.6.2. 1-(2-Furoil)piperazin



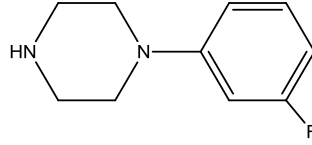
Molekül formülü $C_9H_{12}N_2O_2$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 180.2 g/mol'dür. Açık sarı renkli bir katıdır. K.n.: 137-140 °C, E.n.: 67-70 °C. Metanol, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünür.

2.6.3. 1-(4-florobenzil)piperazin



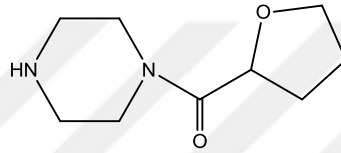
Molekül formülü $C_{11}H_{15}FN_2$ olan birleşimin molekül ağırlığı 194.25 g/mol'dür. Fiziksel hali katıdır. E.n. : 63 - 67 °C'dir. Metanol, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünür.

2.6.4. 1-(3-florofenil)piperazin



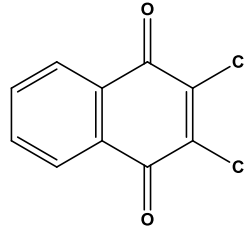
Molekül formülü $C_{10}H_{13}ClN_2$ olan birleşğin molekül ağırlığı 196.68 g/mol'dür. Fiziksel hali bej renkli katıdır. E.n. 210 - 214 °C 'dir. Metanol, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünür.

2.6.5. 1-(1-(tetrahidro-2-furil)piperazin



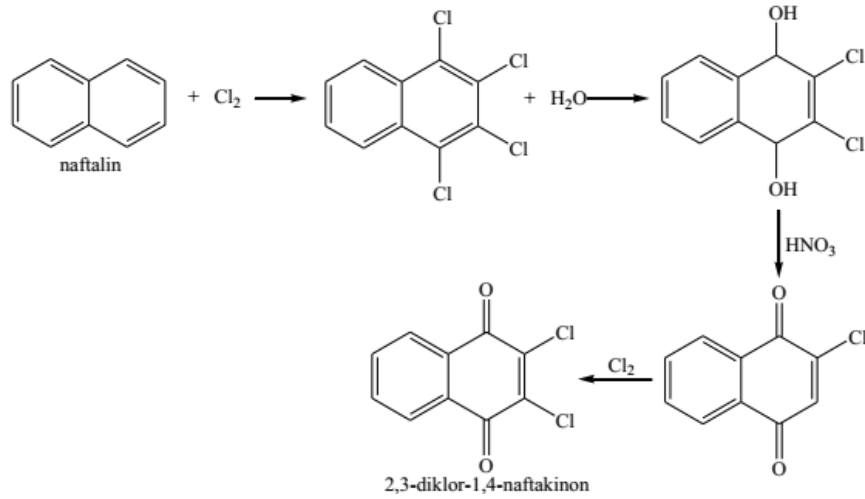
Molekül formülü $C_9H_{16}N_2O_2$ olan birleşğin molekül ağırlığı 184.24 g/mol'dür. Fiziksel hali renksiz sıvıdır. K.n. 120 - 125 °C'dir. Metanol, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünür.

2.6.6. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon

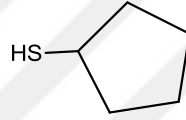


Molekül formülü $C_{10}H_4Cl_2O_2$ olan birleşğin molekül ağırlığı 227.04g/mol'dür. Fiziksel hali sarımsak katıdır. E.n. 194 - 197 °C'dir. Metanol, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünür.

Sentezinde kullanılan reaksiyon;

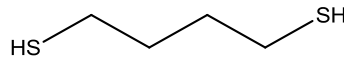


2.6.7. Siklopentiltiyol



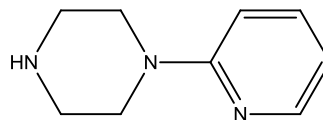
Molekül formülü C₅H₁₀S olan birleşğin molekül ağırlığı 102.2 g/mol'dür. Fiziksel hali renksiz sıvıdır. K.n. 129 - 131 °C'dir. Organik çözücülerde kolayca çözülür.

2.6.8. 1,4-bütanditiyol



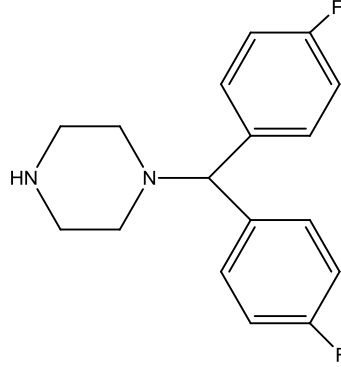
Molekül formülü C₄H₁₀S₂ olan birleşğin molekül ağırlığı 120.01 g/mol'dür. Fiziksel hali beyaz katı haldedir. E.n. 38 - 42 °C K.n. 250°C'dir. Organik çözücülerde kolayca çözülür.

2.6.9. 1-(2-Piridinil)piperazin



Molekül formülü C₉H₁₃N₃ olan birleşğin molekül ağırlığı 163.22 g/mol'dür. Fiziksel hali sıvıdır. K.n. 120 - 122 °C'dir. Organik çözücülerde kolayca çözülür.

2.6.10. 1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin



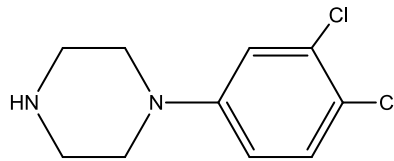
Molekül formülü $C_{17}H_{18}F_2N_2$ olan bileşiğin molekül ağırlığı 288.34 g/mol'dür. Beyaz renkli bir katıdır. E.n.: 88-92°C. Metanol, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünür.

2.6.11. 6-amino-1-hekzanol



Molekül formülü $C_6H_{15}ON$ olan birleşimin molekül ağırlığı 117.09 g/mol'dür. Fiziksel hali açık sarı katıdır. E.n. 54 - 58 °C K.n 135 - 140 °C'dir. Metanol, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünür.

2.6.12. 1-(3,4-diklorofenil)piperazin



Molekül formülü $C_{10}H_{12}Cl_2N_2$ olan birleşimin molekül ağırlığı 231.12 g/mol'dür. Fiziksel hali açık sarı katıdır. E.n. 62 - 66 °C K.n. 179 °C'dir. Metanol, kloroform ve diklormetan gibi organik çözücülerde çözünür.

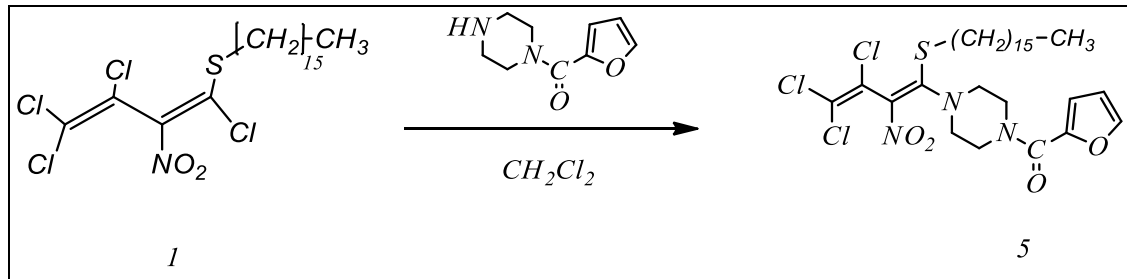
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. YENİ N-SÜBSTİTÜE NİTROBUTADIEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

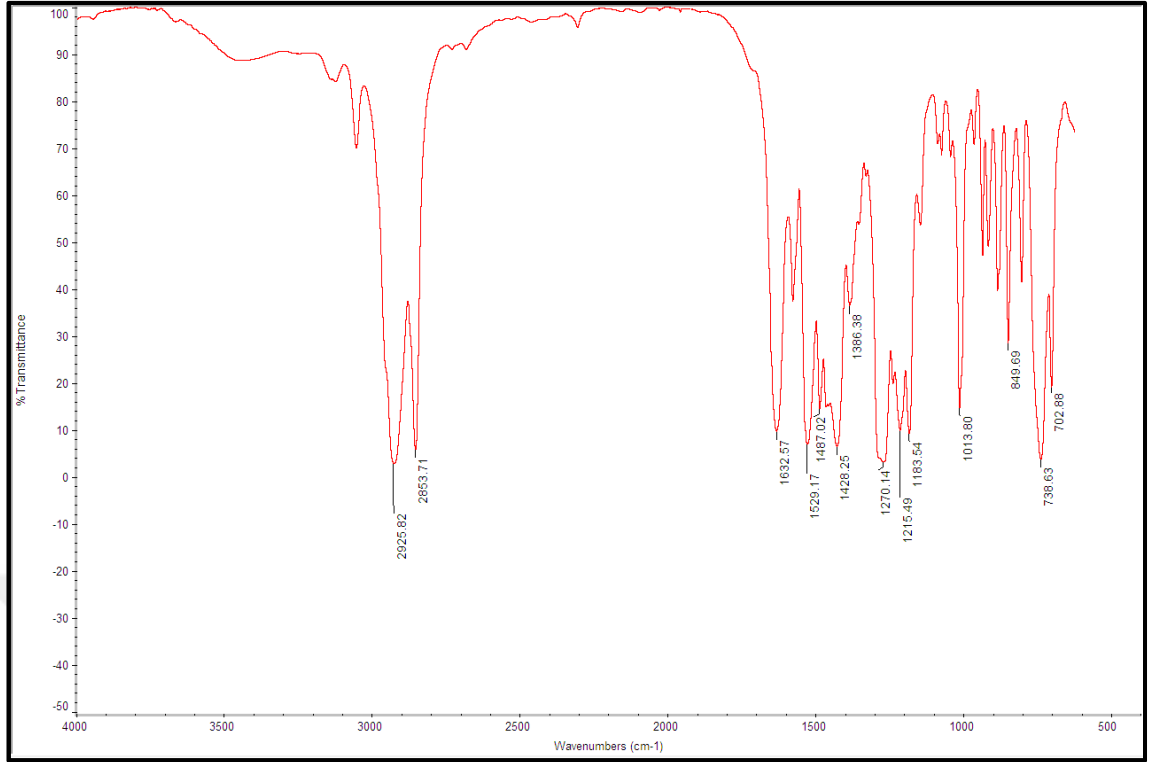
Çalışmada, üç adet polihalonitrobutadien bileşiği 1-(hekzadesiltiyo)- 1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (**1**) [67], 1-siklopentiltiyo-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (**2**) [68], 1-oktadesiltiyo-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (**3**) [67] daha önceki çalışmalarda sentezlenmiş olup bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır.

3.1.1. 2-nitro-1-hekzadesiltiyo-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien ile 1-(2-furoil)piperazin reaksiyonu:

2-nitro-1-hekzadesiltiyo-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien (**1**) ile 1-(2-furoil)piperazin oda sıcaklığında CH_2Cl_2 ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni, 1-[1-(2-furoil)piperazil]-1-hekzadesiltiyo-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-bütadien (**5**) bileşiği sentezlendi.

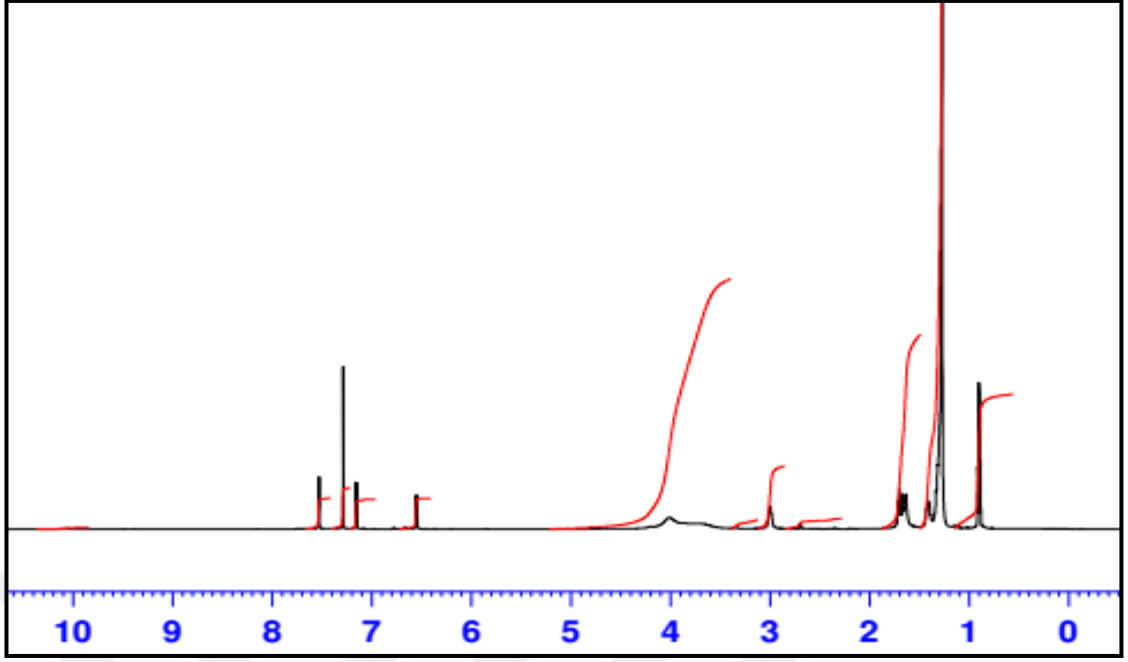


5 nolu bileşiğin IR spektrumu; $C-H_{arom}$ ait gerilme bantları $\nu = 2952 \text{ cm}^{-1}$, $C-H_{alif}$ ait gerilme bantları $\nu = 2853 \text{ cm}^{-1}$, $C=O_{amid}$ ait gerilme bantı $\nu = 1649 \text{ cm}^{-1}$, $C=C_{furoil}$ ait $C=C$ konjuge bantı $\nu = 1570 \text{ cm}^{-1}$ ve yapıdaki NO_2 yapısına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri $1529, 1487, 1274 \text{ cm}^{-1}$ gözlenmiştir (Şekil 3.1).



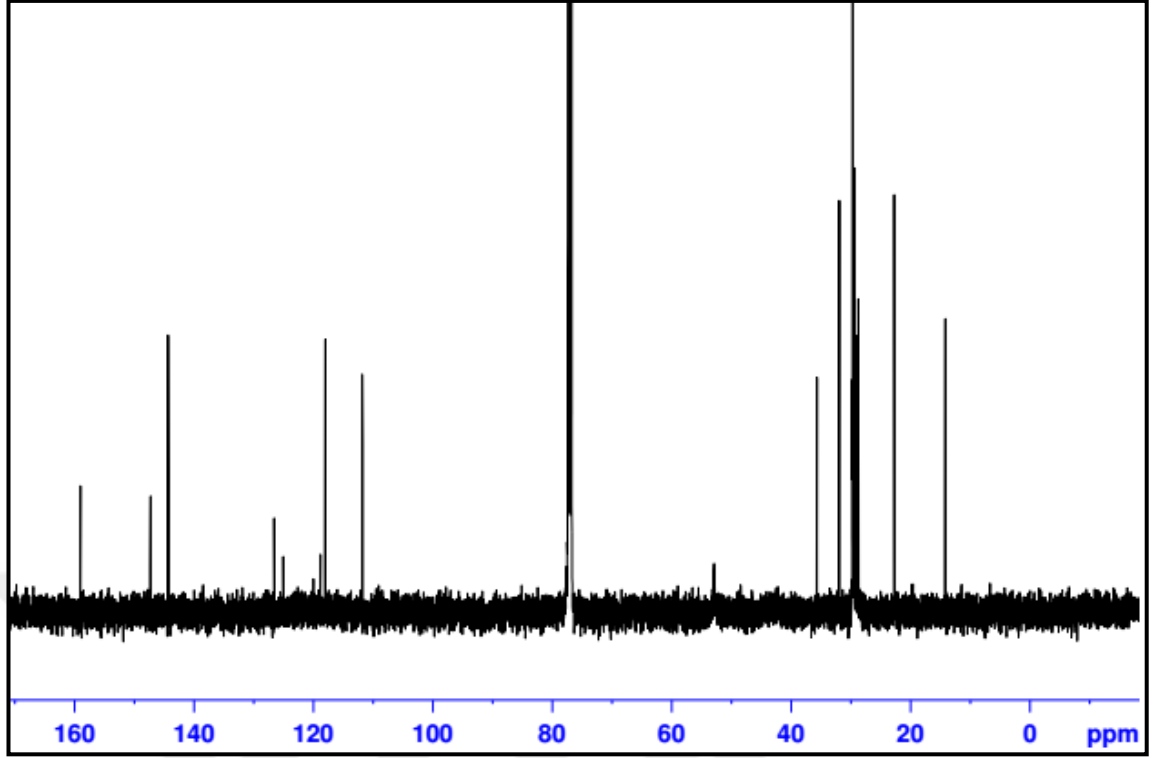
Şekil.3.1: 5 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).

5 nolu bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; Furoil yapısına ait protonlar $\delta = 6.42-6.45$ ppm'de singlet, $\delta = 7.15-7.17$ ppm'de singlet ve $\delta = 7.52-7.55$ ppm'de singlet vermiştir. Piperazin halkasındaki metilen protonları $\delta = 3.60-3.80$ ppm'de singlet ve $\delta = 4.05-4.32$ ppm'de geniş pik vermiştir. Kükürt atomuna bağlı metilen protonları $\delta = 2.97-3.10$ ppm'de dublet pik vermiştir. Kükürt tarafından bağlanmış uzun zincirdeki metilen protonları $\delta = 1.65-1.72$, $1.37-1.43$, $1.24-1.32$ ppm'lerde multipler pik vermiştir. Uçtaki metildeki protonlar ise $\delta = 0.86-0.92$ 'ppm'de triplet pik vermiştir (Şekil 3.2).



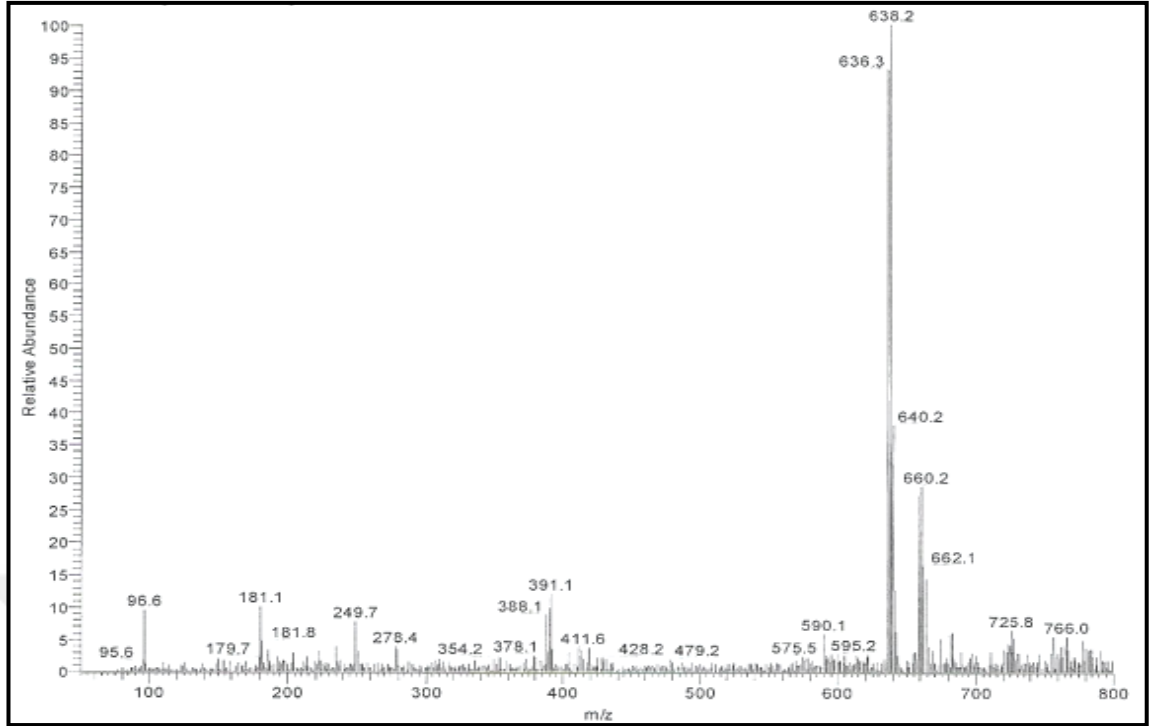
Şekil 3.2: 5 nolu bileşiğe ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu (CDCl_3).

5 nolu bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; amidteki (C=O) bağına ait karbon piki $\delta = 169.3$ ppm'de, furoil ve butadien yapısındaki karbonlara ait pikler $\delta = 111.79$, 118.00 , 118.83 , 125.04 , 126.53 , 144.31 , 147.28 ppm'de, piperazindeki karbon pikleri $\delta = 35.66$, 52.91 ppm'de, kükürte bağlı metilendeki karbon piki $\delta = 31.94$ ppm'de, CH_2 $\delta = 23.71$, 28.73 , 29.0 , 29.3 , 29.39 , 29.53 , 29.62 , 29.67 , 29.70 , 29.75 ve uçtaki CH_3 teki karbon pikleri ise 14.14 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: 5 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

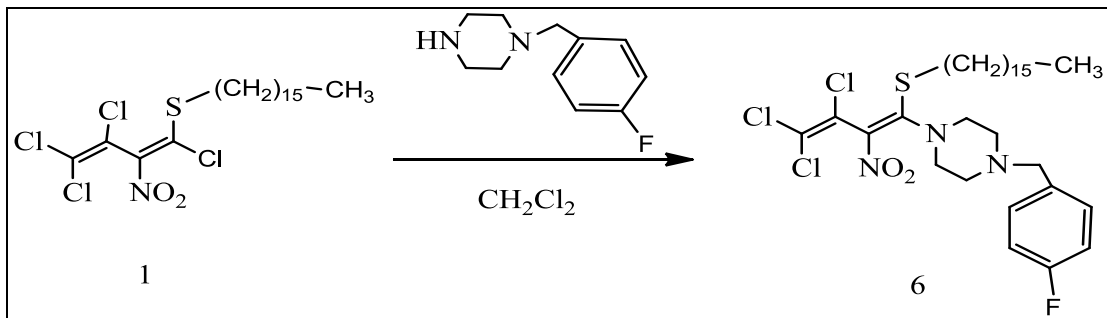
Kapalı formülü $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ ($M = 637.1\text{g/mol}$) olan **5** nolu bileşiğin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **5** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : (%) 638.2 (100) $[\text{M}+\text{H}]$ bulundu (Şekil 3.4).



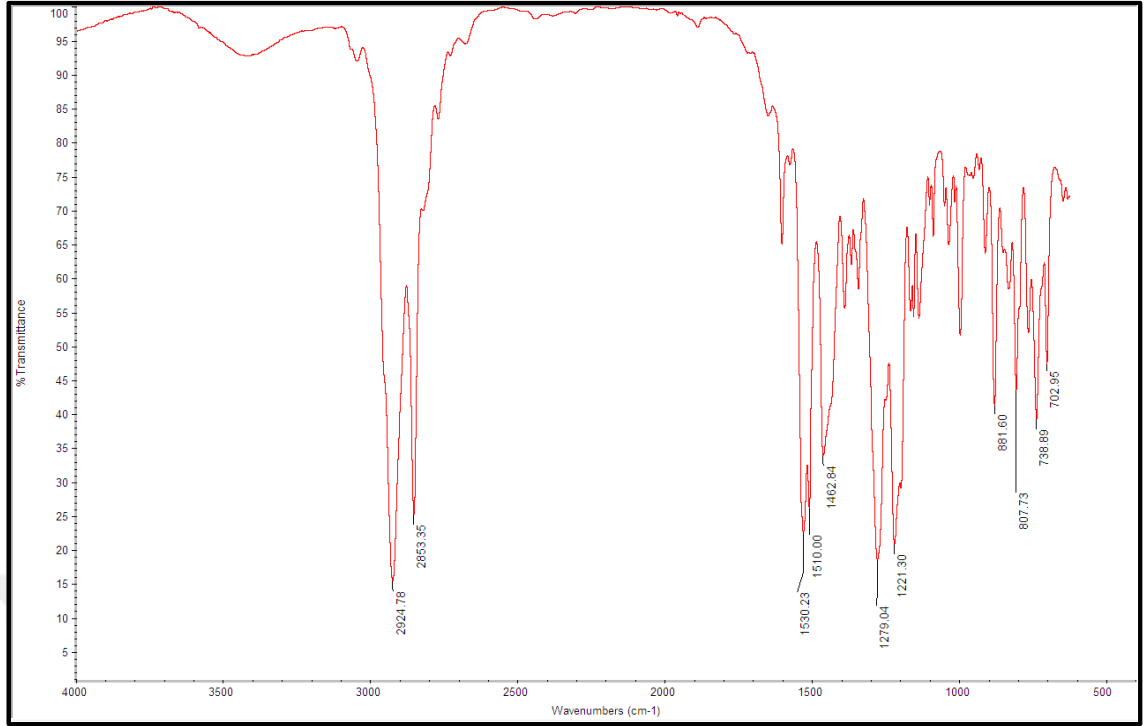
Şekil 3.4: 5 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.

3.1.2. 2-nitro-1-hekzadesiltiyo-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien ile 1-(4-florobenzil)piperazin reaksiyonu

2-nitro-1-hekzadesiltiyo-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien (**1**) ile 1-(4-florobenzil)piperazin'in oda sıcaklığında CH_2Cl_2 ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni, 1-[1-(4-florobenzil)piperazin]-1-hekzadesiltiyo-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-bütadien (**6**) bileşiği sentezlendi.

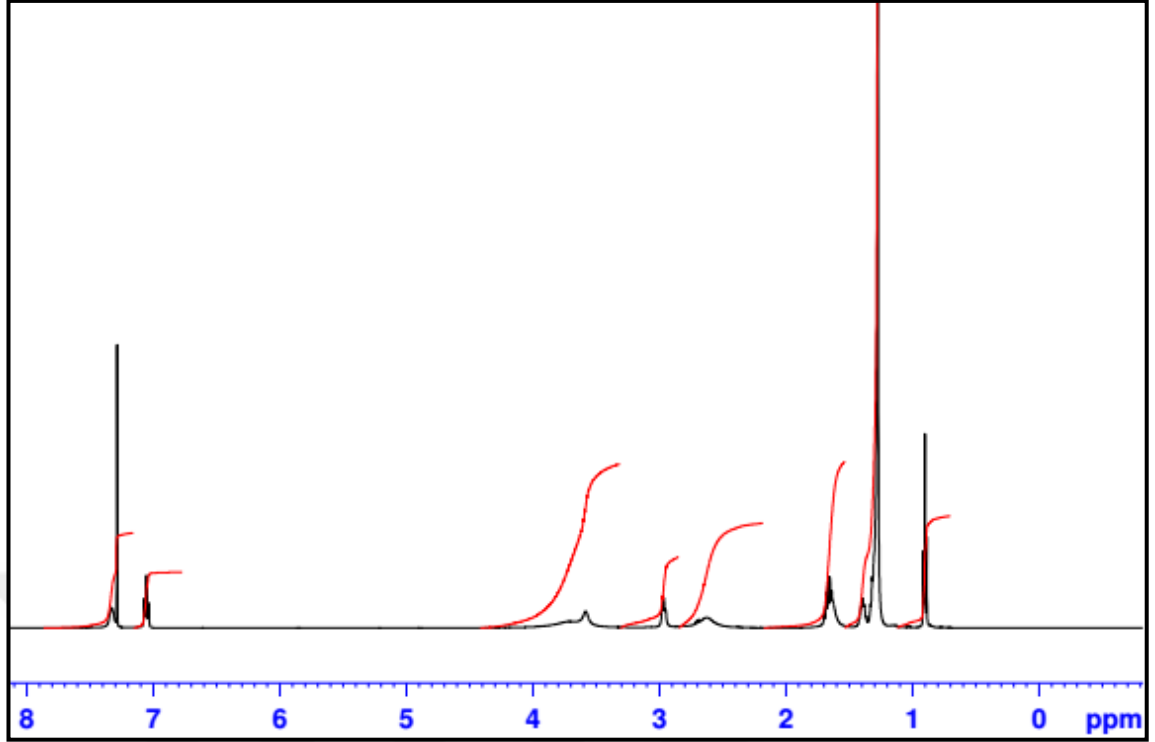


6 nolu bileşiğin IR spektrumu; C-H_{arom} ait gerilme bantları 2924cm^{-1} , C-H_{alif} ait gerilme bantları 2853cm^{-1} , C=C_{arom} aromatik halkaya ait bant 1620cm^{-1} , C=C_{alif} bütadiendeki çifte bağa ait gerilme bantı 1510cm^{-1} , nitro yapısındaki titreşim bantları $1530, 1279\text{cm}^{-1}$ ve substitute benzen yapısındaki gerilme bantları $700-900\text{cm}^{-1}$ görülmüştür (Şekil 3.5).



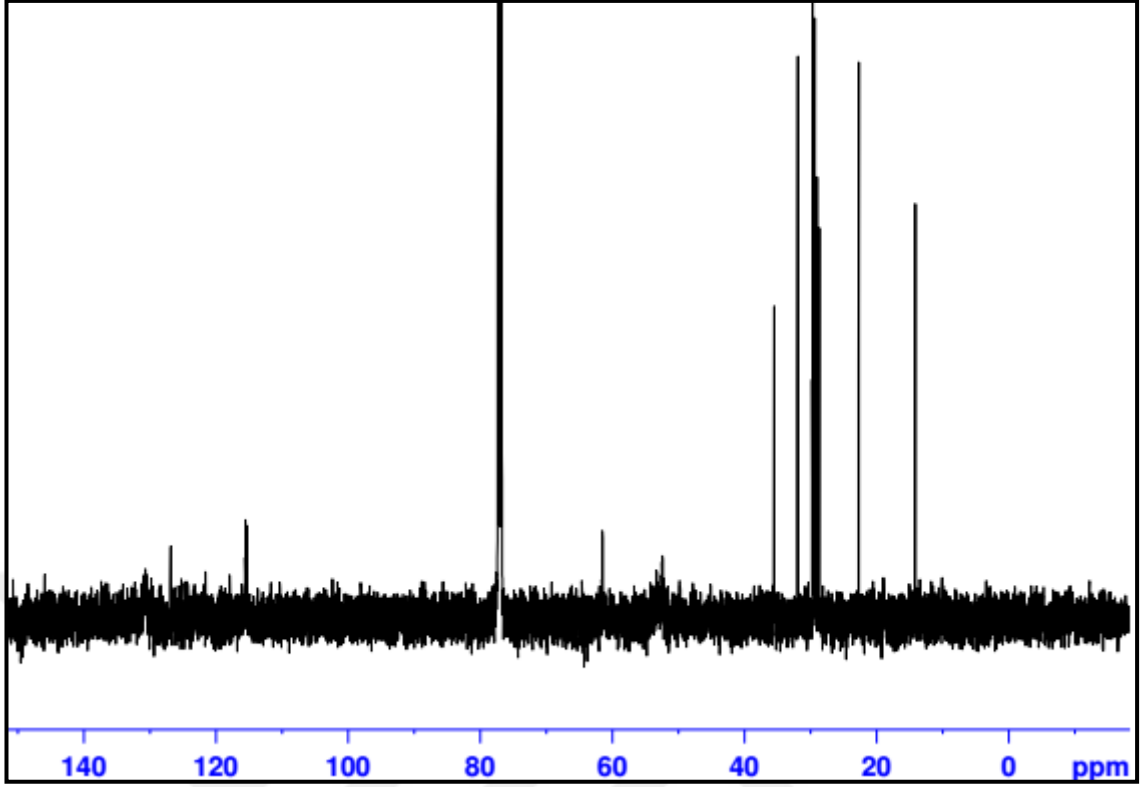
Şekil 3.5: 6 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).

6 nolu bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; Aromatik halkaya ait protonlar $\delta = 7.32-7.35$, $7.05-7.07$ ppm aralıklarında multiyet pik yaptığı görülmüştür. Piperazin halkasındaki metilen protonları $3.90-4.12$ ppm'de broad singlet, $3.50-3.80$ ppm'de singlet pik verdiği gözlenmiştir. Kükürte bağlı metilendeki protonları $2.97-3.10$ ppm'de dublet pik verdiği gözlenmiştir. Piperazin halkasına bağlı metilendeki protonlar $2.55-2.75$ ppm'de singlet pik verdiği görülmüştür. Uzun zincirdeki CH₂ deki protonlar $1.65-1.72$, $1.37-1.43$, $1.24-1.32$ ppm'lerde multiyet pik verdiği görülmüştür. Uzun zincirdeki en uçtaki metildeki protonlar $0.86-0.92$ ppm'de triplet pik verdiği görülmüştür (Şekil 3.6).



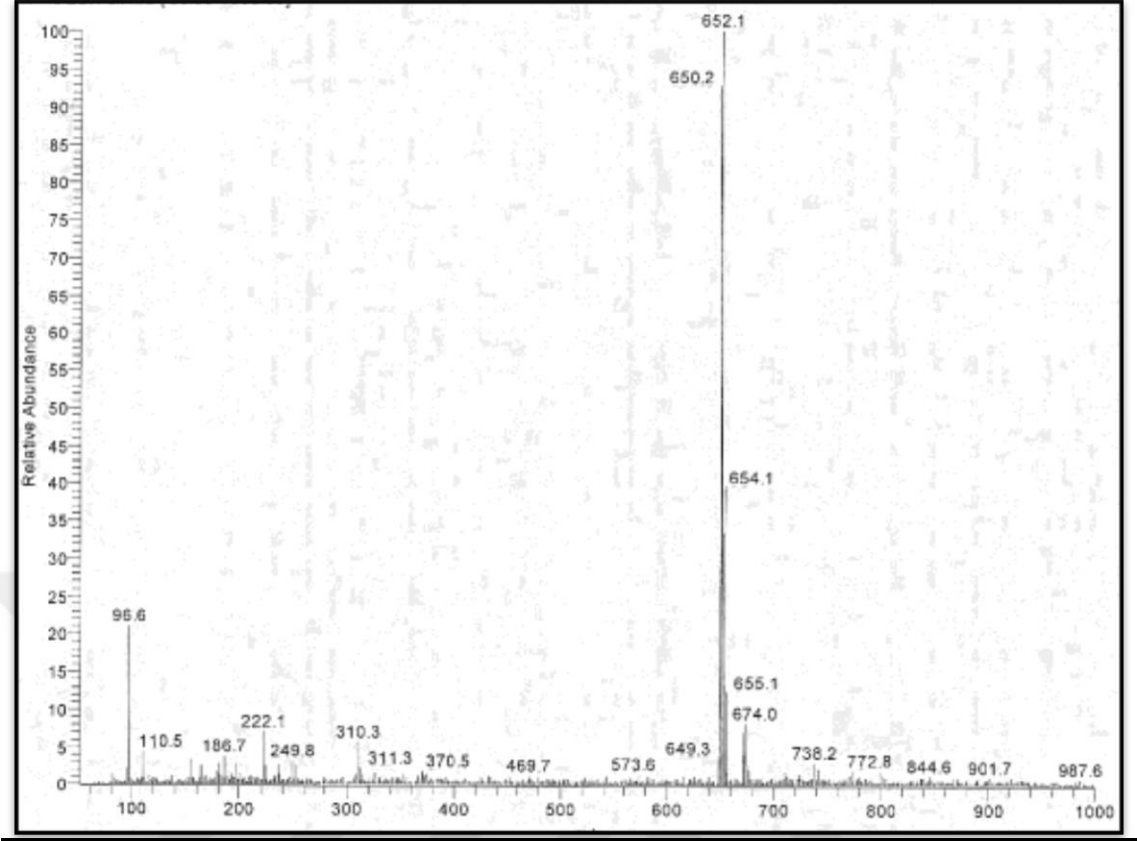
Şekil 3.6: 6 nolu bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

6 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik ve butadien yapsındaki karbonlar $\delta=115.36, 115.53, 126.83$ ppm'de, piperazin halkasına ait karbolar $\delta=52.40, 61.50$ ppm'de, S- CH_2 ait karbon $\delta=35.66$ ppm'de, uzun zincirdeki CH_2 ait karbonlar $\delta=23.71, 28.73, 29.04, 29.37, 29.3, 29.53, 29.62, 29.67, 29.70, 29.75, 31.94$ ppm'lerde ve uzun zincir ucundaki karbonun $\delta=14.14$ ppm'de pik verdiği görülmüştür (Şekil 3.7).



Şekil 3.7: 6 nolu bileşiğin ^{13}C -NMR Spektrumu (CDCl_3).

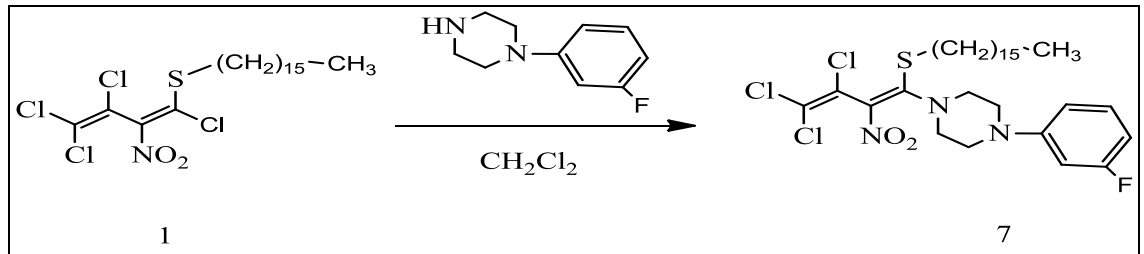
Kapalı formülü $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{Cl}_3\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 651.15 \text{ g/mol}$) olan **6** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **6** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 652.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak bulundu (şekil 3.8).



Şekil 3.8: 6 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.

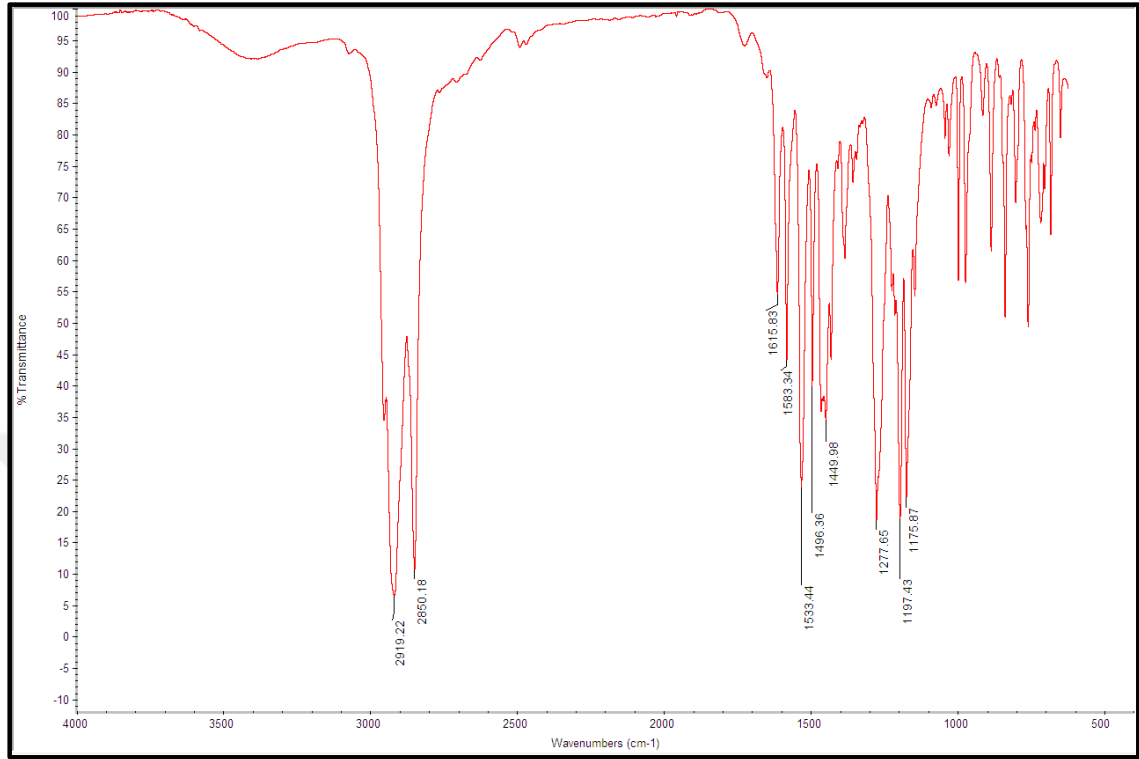
3.1.3. 2-nitro-1-hekzadesiltiyo-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien ile 1-(3-florofenil)piperazin reaksiyonu

2-nitro-1-hekzadesiltiyo-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien (*I*) ile 1-(3-florofenil)piperazin oda sıcaklığında CH_2Cl_2 ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni, 1-[1-(3-florofenil)piperazin]-1-hekzadesiltiyo-3,4,4-trikloro-2-nitro-1,3-bütadien (*7*) bileşiği sentezlendi.



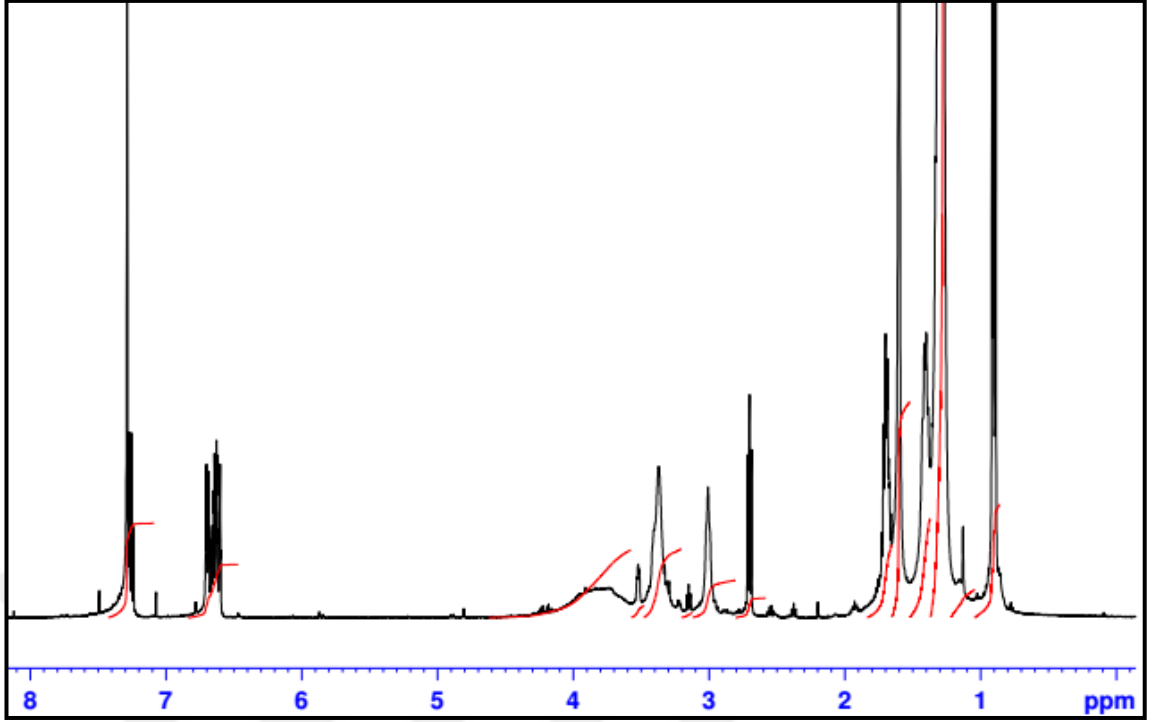
7 nolu bileşiğin IR spektrumu; C-H_{arom} aromatik halkaya ait gerilme bantları 2919 cm^{-1} , C-H_{alif} ait gerilme bantları 2850 cm^{-1} , C=C_{arom} aromatik halkaya ait gerilme 1615 cm^{-1} , $\text{C=C}_{\text{alken}}$ ait gerilme bantı 1583 cm^{-1} , nitro yapısına ait simetrik ve asimetrik gerilme

titreşimleri 1533 ile 1277 cm^{-1} , substitüe benzen ait titreşim bantları 700-900 cm^{-1} de gözlenmiştir (Şekil 3.9).



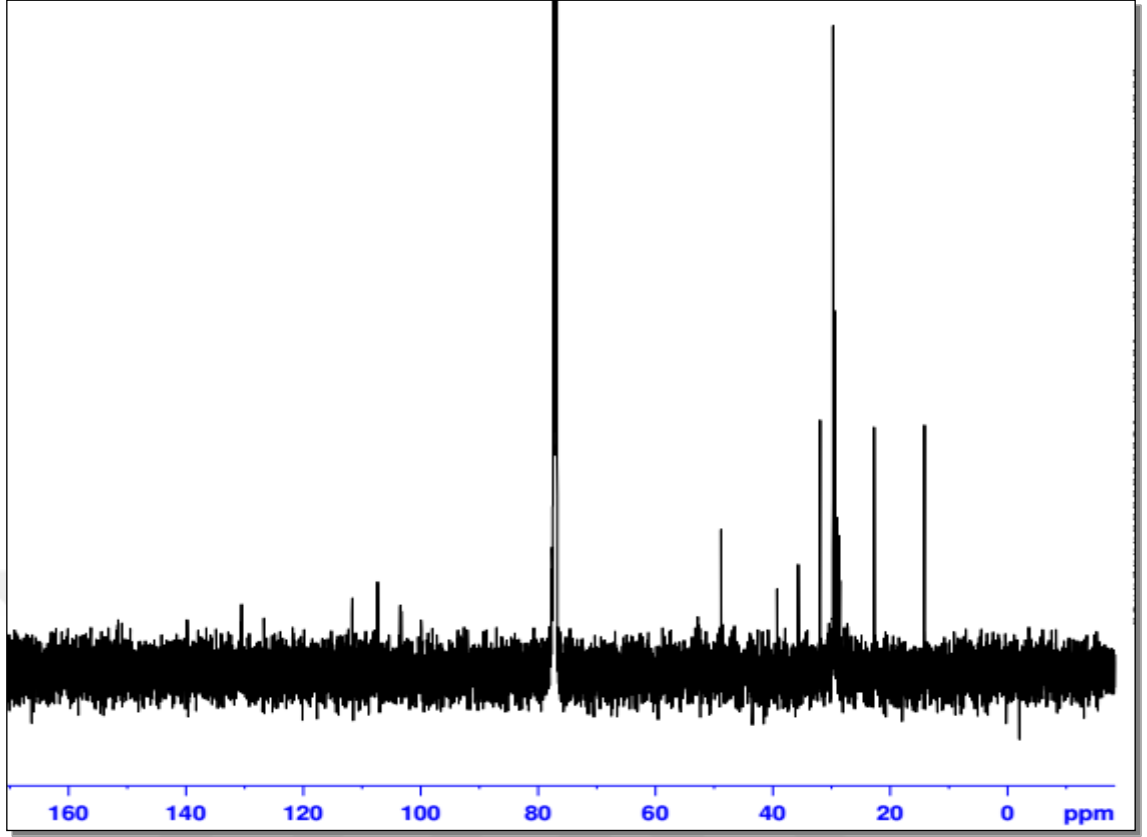
Şekil 3.9: 7 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).

7 nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu; aromatik halkaya ait protonlar $\delta = 7.29$ ppm'de singlet, $\delta = 6.71$ ve 6.66 ppm'de dublet, $\delta = 6.69$ ppm'de triplet pik vermiştir. Piperazin halkasına ait protonlar $\delta = 3.65$ - 4.05 ppm'de broad singlet, $\delta = 3.35$ - 3.45 ppm'de dublet pik vermiştir. Kükürte bağlı metilendeki protonlar $\delta = 2.66$ - 2.75 ppm'de triplet pik vermiştir. Uzun zincirdeki CH_2 deki protonlar $\delta = 1.67$ - 1.73 , 1.38 - 1.44 , 1.23 - 1.33 ppm'lerde multipler pik vermiştir. Uzun zincirdeki CH_3 'deki protonlar $\delta = 0.88$ - 0.92 ppm'de pik vermiştir (Şekil 3.10).



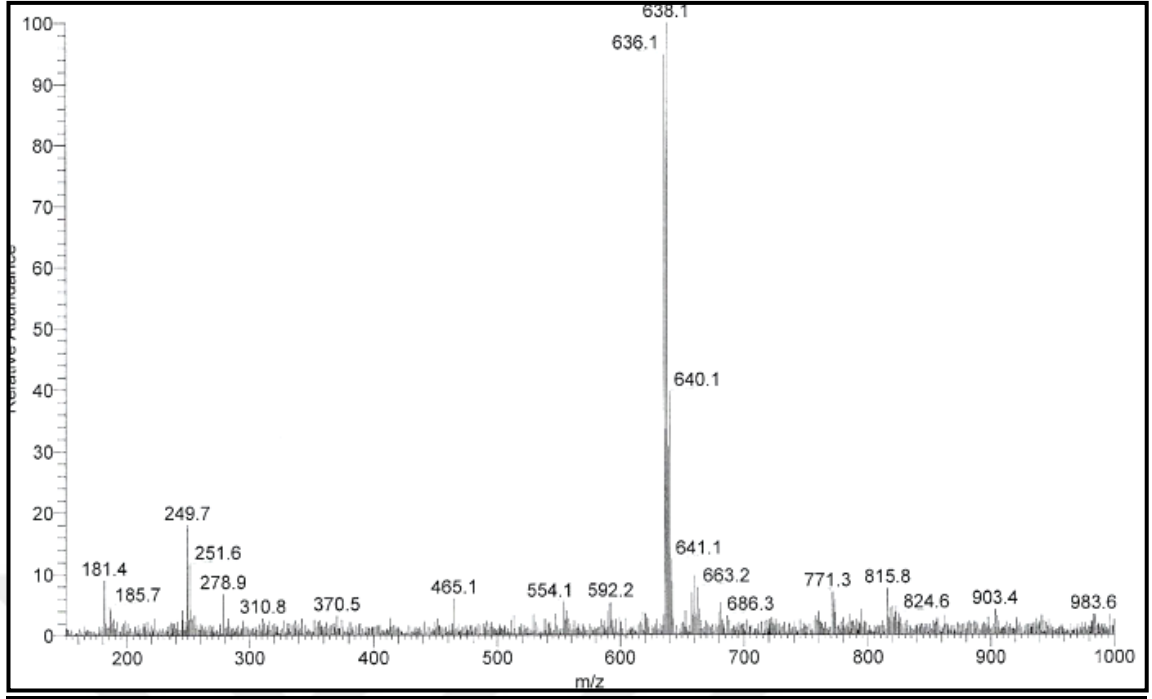
Şekil 3.10: 7 nolu bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

7 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu; aromatik halkaya ait karbonlar ve Butadien yapısına ait karbonlar $\delta=107.3$, 111.65 ppm'de , piperazin yapısındaki karbonlar $\delta=39.23$, 48.79 ppm'de , kükürt atomuna bağlı karbon $\delta=35.63$ ppm'de, uzun zincirdeki karbonlar $\delta=22.71$, 28.55 , 28.71 , 29.04 , 29.26 , 29.38 , 29.53 , 29.62 , 29.67 , 29.71 , 31.94 ppm'lerde ve uzun zincirdeki metal karbonuna ait pik ise $\delta=14.15$ ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11: 7 nolu bileşiğin ¹³C NMR Spektrumu (CDCl₃).

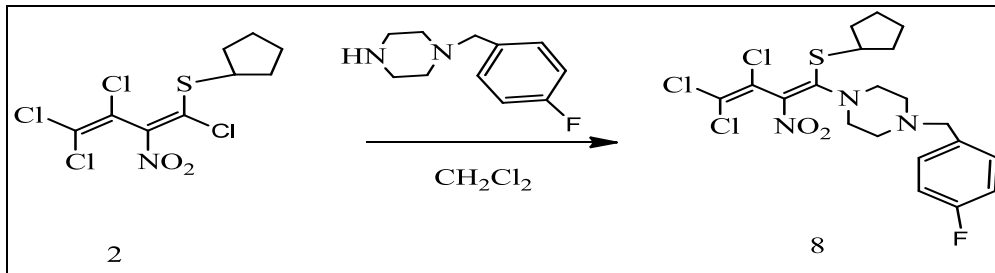
Kapalı formülü C₃₀H₄₅Cl₃FN₃O₂S (M_A= 637.12 g/mol) olan **7** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **7** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 638.1 [M+H]⁺ olarak belirlendi. (Şekil 3.12).



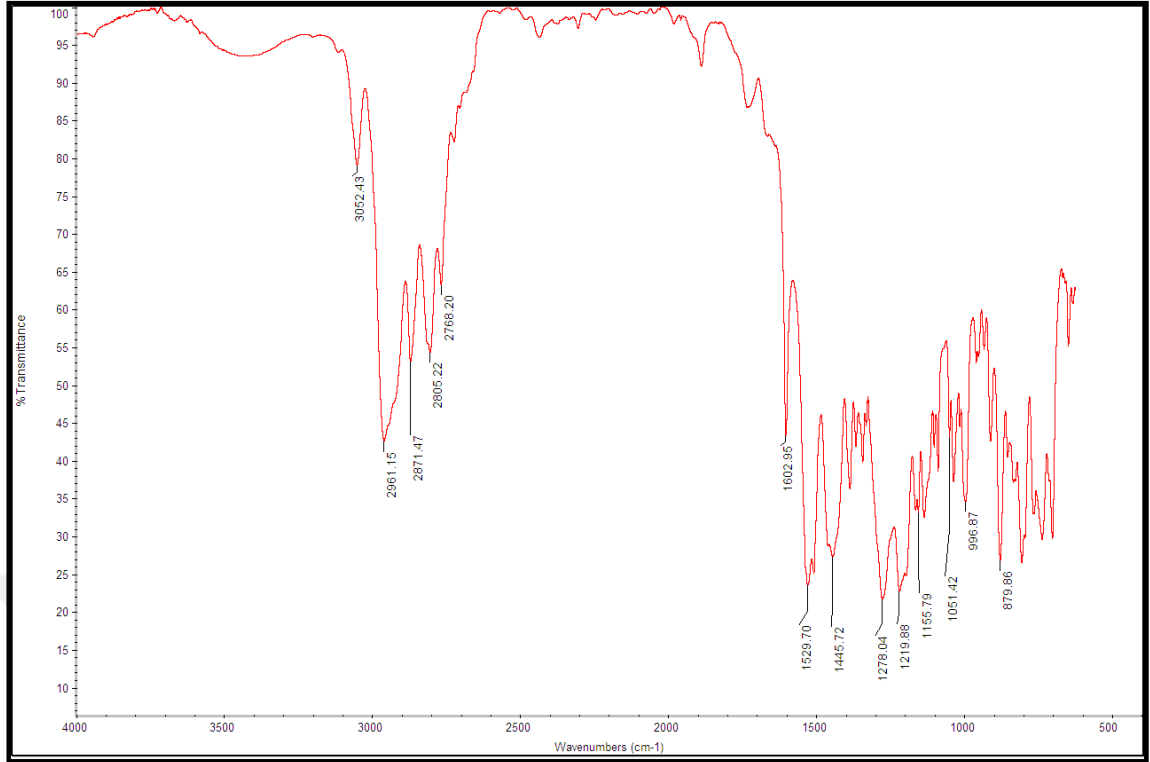
Şekil 3.12: 7 nolu bileşiğinin +ESI modundaki full MS Spektrumu.

3.1.4. 2-nitro-1-siklopentiltiyo-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien ile 1-(4-florobenzil)piperazin reaksiyonu

2-nitro-1-siklopentiltiyo-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien (2) ile 1-(4-florobenzil)piperazin oda sıcaklığında CH_2Cl_2 ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni, 1-[1-(4-florobenzil)piperazinil]-1-siklopentiltiyo-3,4,4-trikloro-2-nitro-1,3-bütadien (8) birleşği sentezlendi.

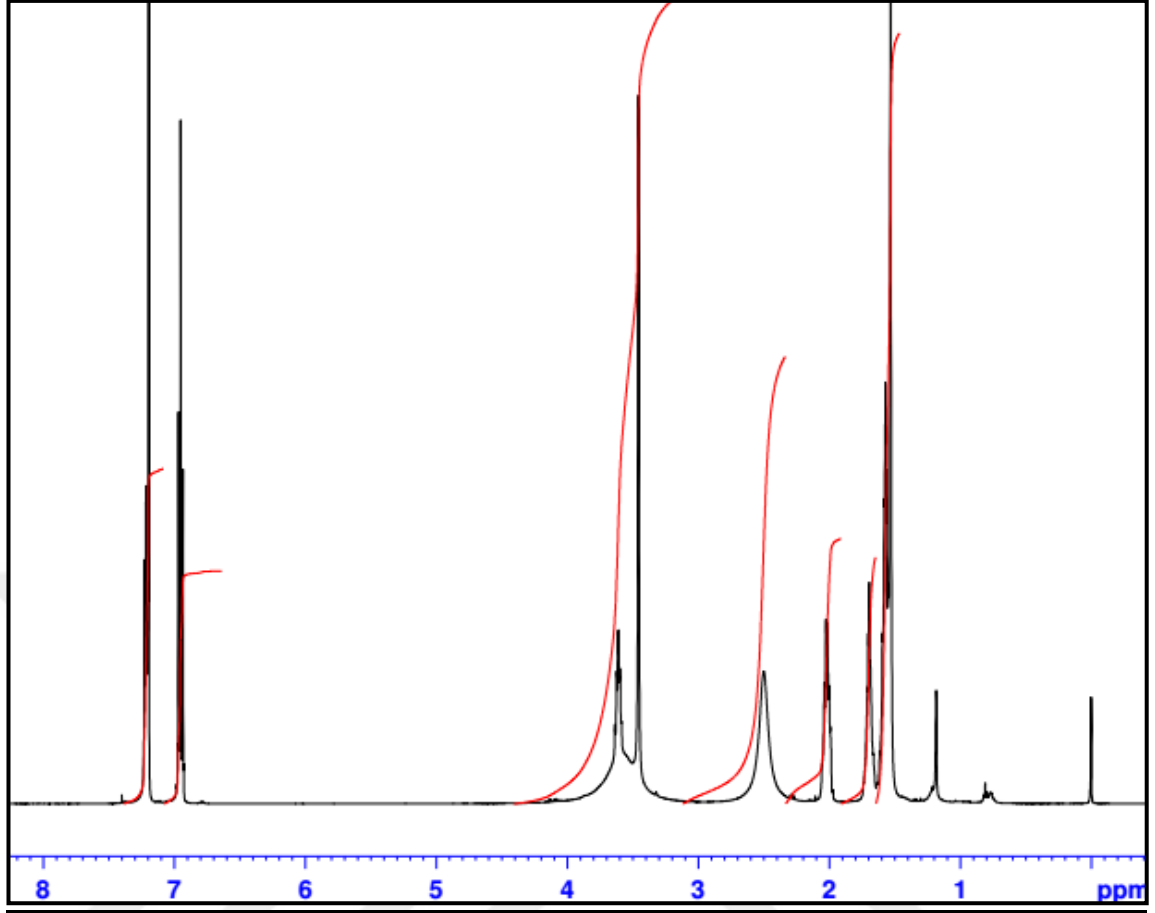


8 nolu bileşiğin IR spektrumu; C-H_{arom} ait gerime pikleri ve C-H_{alif} ait gerilme pikleri $3052, 2961, 2871, 2805, 2768 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir. C=C_{arom} aromatik halkaya ait gerilme bantı 1602 cm^{-1} de gözlenmiştir. Nitro yapısına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri $1529, 1278 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir. sübsitüe benzene ait bant $700-900 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir (Şekil 3.13).



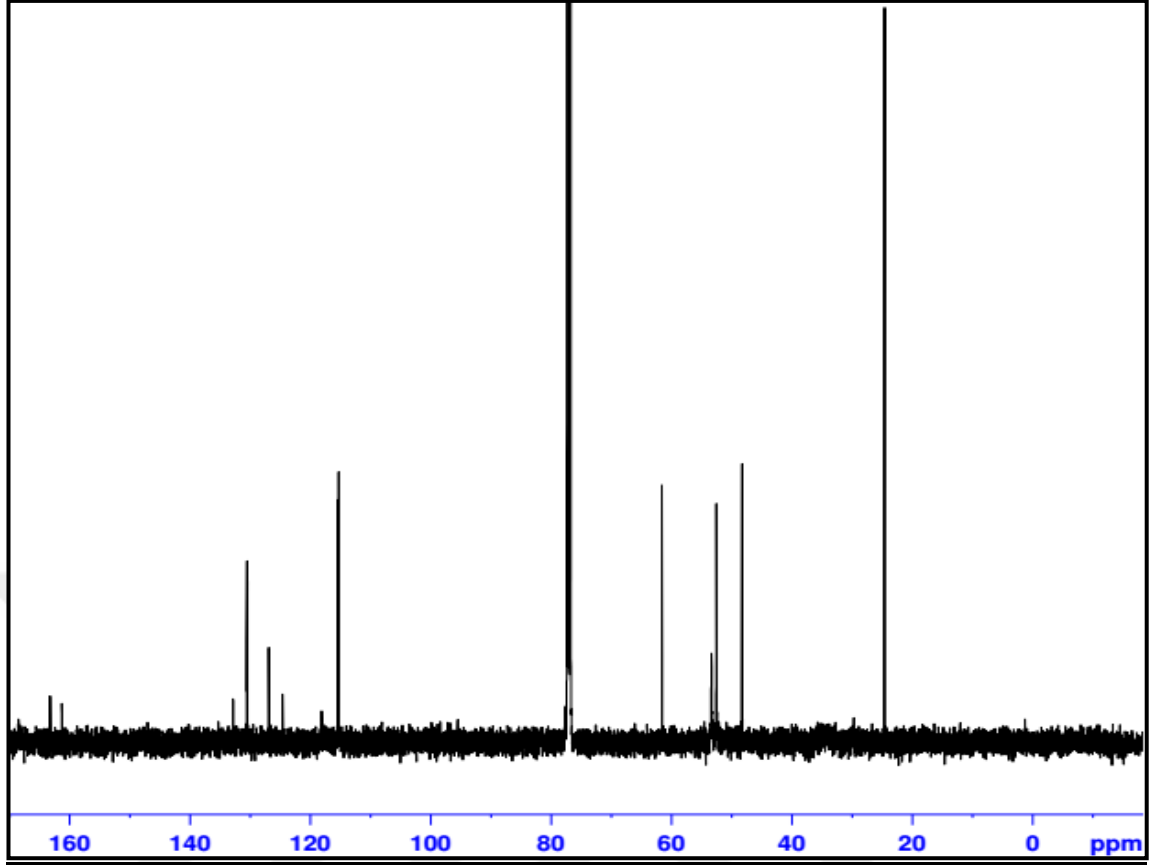
Şekil 3.13: 8 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).

8 nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu; aromatik halkaya ait protonlar $\delta= 7.19-7.21$ ve $6.94-6.96$ ppm'lerde dublet pik vermiştir. Piperazin yapısına ait protonlar $\delta= 3.5- 3.9$ ppm'de multipler pik vermiştir. Piperazine ait diğer karbondaki protonlar $\delta=3.45$ ppm'de singlet pik vermiştir. Siklo halkasındaki karbonlara ait protonlar $\delta= 2.55$ ppm'de singlet $\delta=1.52-1.76$ ppm'de multipler pik vermiştir (Şekil 3.14).



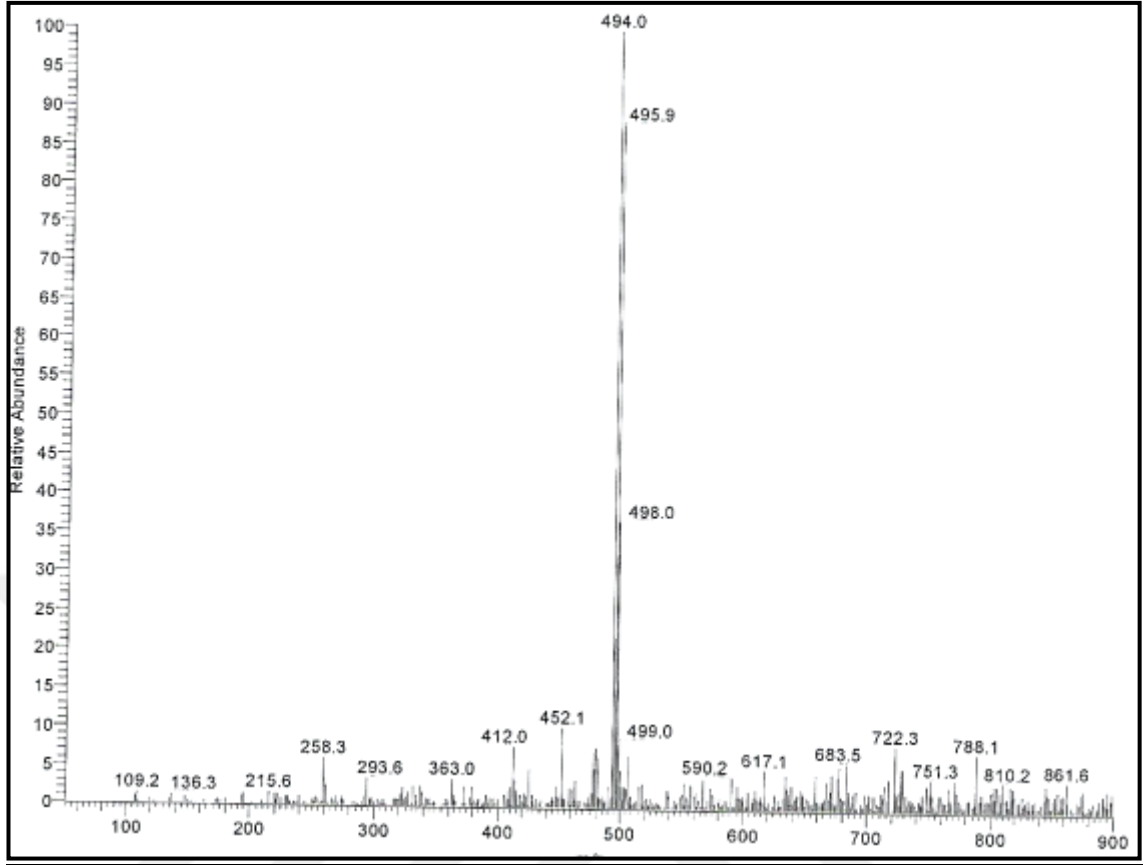
Şekil 3.14: 8 nolu bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

8 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu; aromatik yapıdaki C-F bağındaki karbon $\delta=163.21$ ppm'de pik vermiştir. Butadien yapısındaki S-C-N bağındaki karbon $\delta=161.26$ ppm'de pik vermiştir. Aromatik halkadaki karbonlar ve butadiene yapısındaki karbonlar $\delta=115.26, 115.43, 118.12, 124.6, 126.88, 130.7, 130.53, 132.82$ ppm'lerde pik vermiştir. Piperazin halkasındaki karbonlar $\delta=52.52, 53.35$ ppm'lerde pik vermiştir. Siklo yapısındaki karbonlar $\delta=24.61, 48.26$ ve 61.57 ppm'lerde pik vermiştir (Şekil 3.15).



Şekil 3.15: 8 nolu bileşiği ait ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

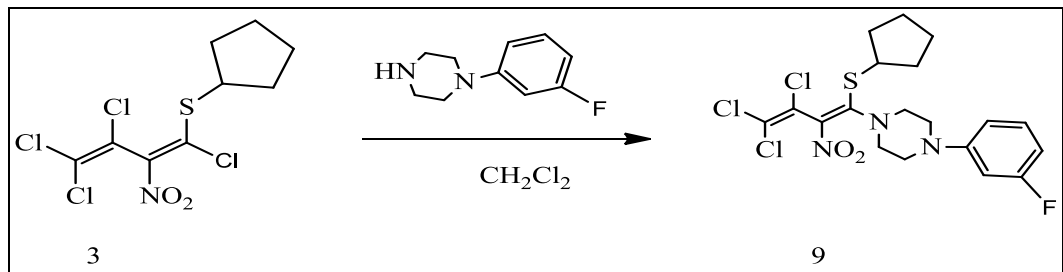
Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A= 494.84$ g/mol) olan **8** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **8** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 494.00 $[\text{M}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.16).



Şekil 3.16: 8 nolu bileşiği ait +ESI modundaki full MS Spektrumu.

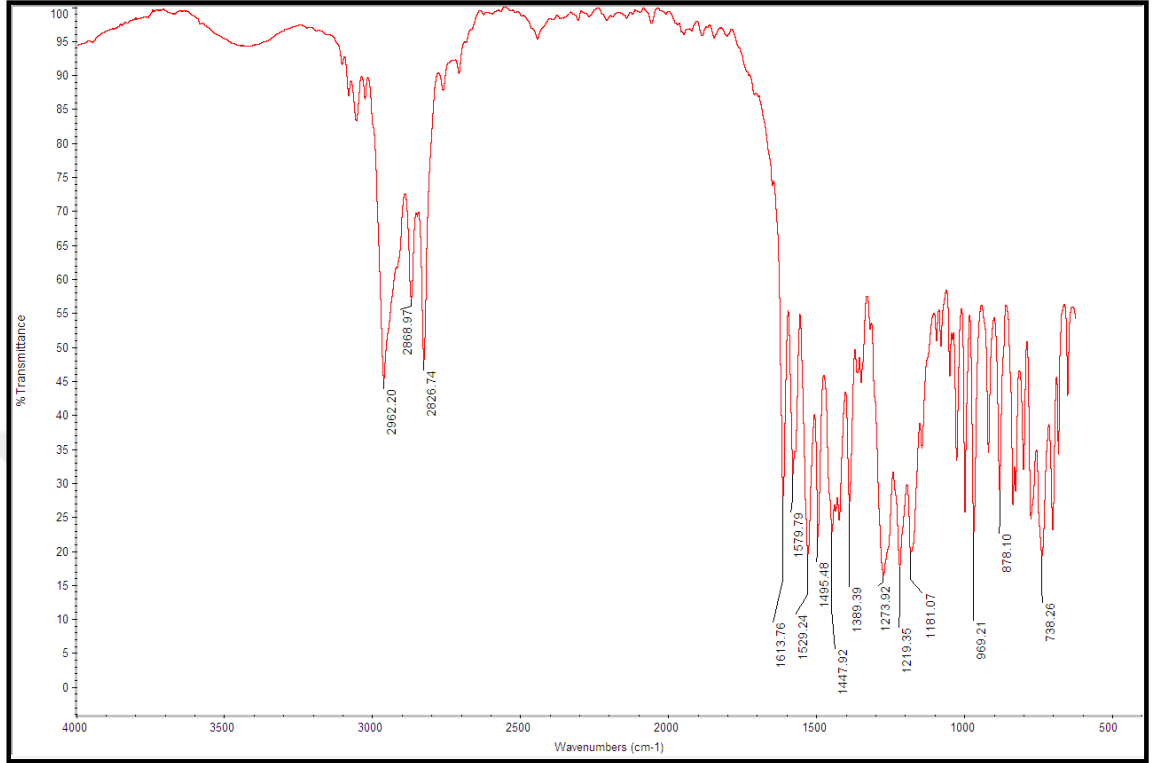
3.1.5. 2-nitro-1-siklopentiltiyo-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien ile 1-(3-florofenil)piperazin reaksiyonu

2-nitro-1-siklopentiltiyo-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien (3) ile 1-(3-florofenil)piperazin'in oda sıcaklığındaki CH_2Cl_2 ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[1-(3-florofenil)piperazil]-1-siklopentiltiyo-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-bütadien (9) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.



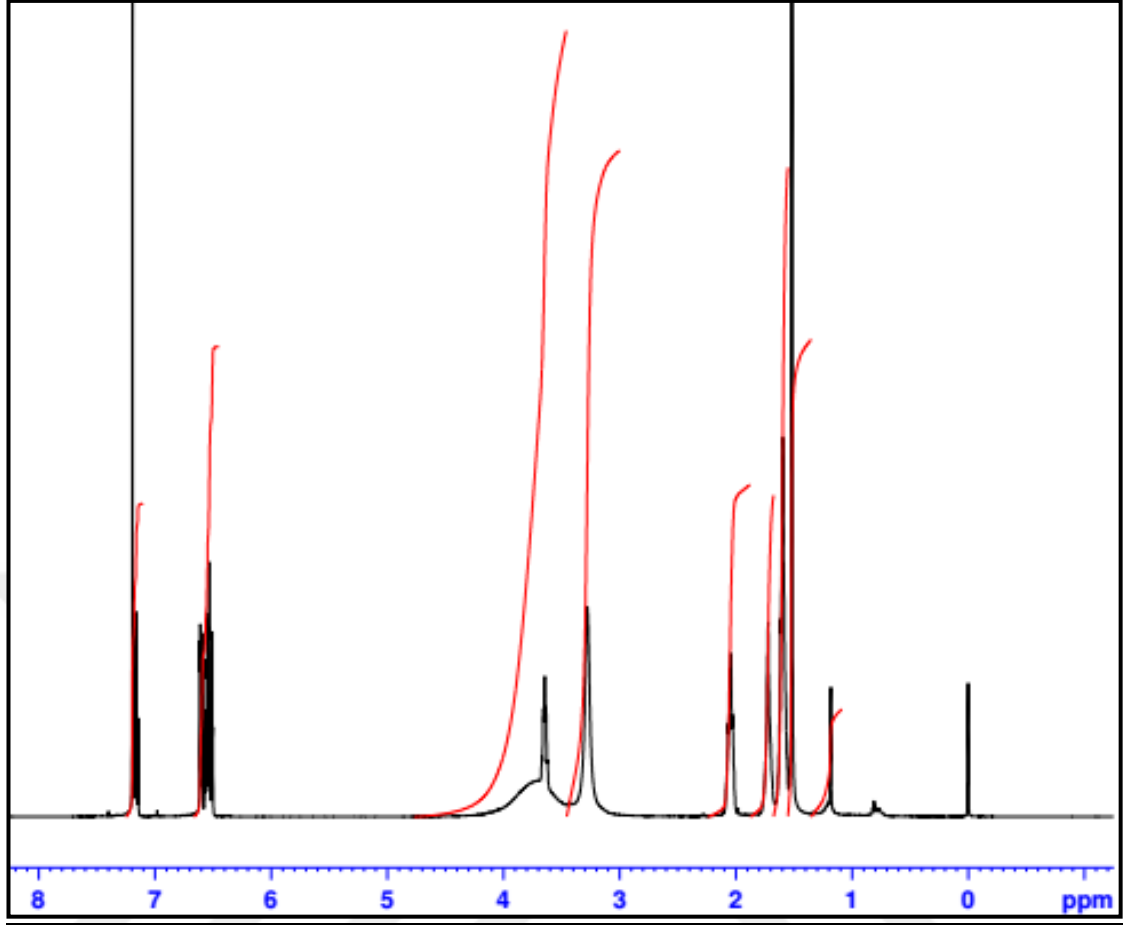
9 nolu bileşiğin IR spektrumu; C-H_{arom} ait gerilme bandı 2868 ve 2826 cm^{-1} , C-H_{alif} ait gerilme bandı 2962 cm^{-1} de görülmüştür. $\text{C}=\text{C}_{\text{arom}}$ aromatik halkaya ait gerilme bandı 1613 cm^{-1} 'de görülmüştür. Nitro yapısına ait simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri

1529, 1273 cm^{-1} , sübsitü benzen gerilme bantları 700-900 cm^{-1} 'de görülmüştür (şekil 3.17).



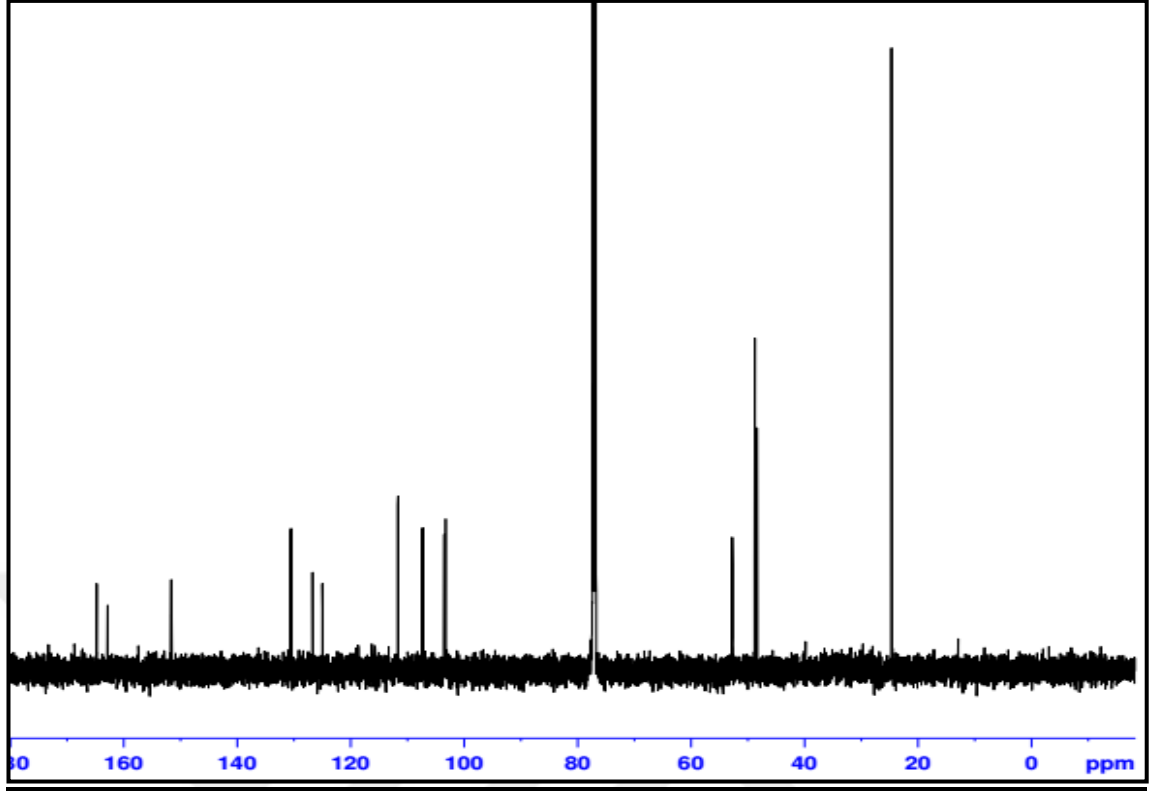
Şekil 3.17: 9 nolu bileşiğe ait IR Spektrumu (KBr).

9 nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu; aromatik halkaya ait protonlar $\delta = 6.61, 6.59, 6.54$ ppm'lerde dublet pik vermiştir. Piperazin halkasına ait protonlar $\delta = 3.45-3.93$ ppm'lerde multipler pik vermiştir. Siklo yapısına ait protonlar $\delta = 3.19-3.32$ ppm'de singlet $\delta = 1.48-1.77$ ppm'de multipler pik vermiştir (Şekil 3.18).



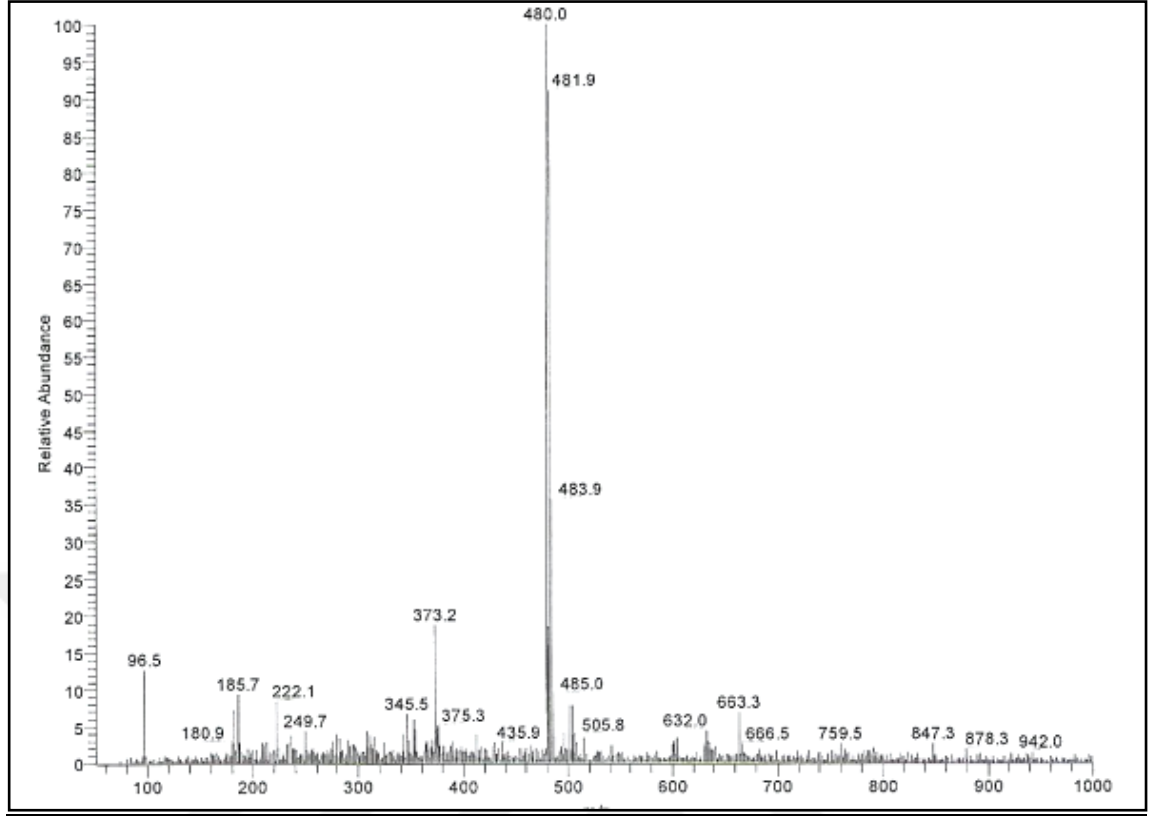
Şekil 3.18: 9 nolu bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

9 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu; $\text{C}_{\text{arom-F}}$ bağındaki karbon $\delta = 164.76$ ppm'de, bütadiene yapısındaki bağındaki S-C-N karbon $\delta = 162.82$ ppm'de, aromatik halkanın piperazin halkasına bağlandığı karbon $\delta = 151.60$ ppm'de, aromatik yapısındaki karbonlar ile bütadien yapısındaki karbonlar $\delta = 103.26, 103.46, 107.27, 107.44, 111.64, 111.66, 124.94, 126.69, 130.50, 130.58$ ppm'lerde, piperazin yapısındaki karbonlar $\delta = 48.75, 52.72$ ppm'de ve siklopentan yapısındaki karbonlar $\delta = 24.64, 48.36$ ppm'de pik verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.19).



Şekil 3.19: 9 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

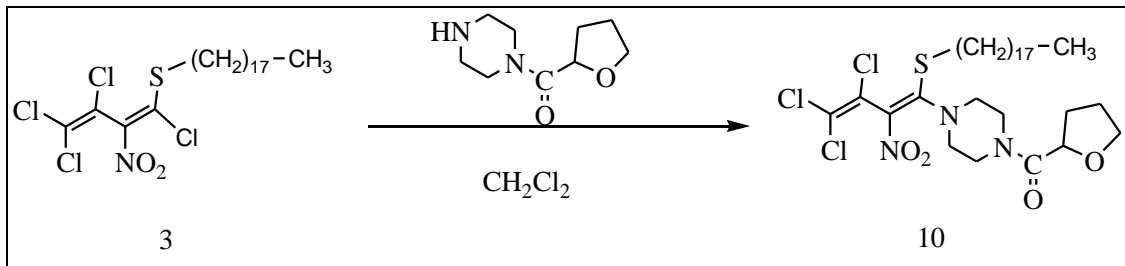
Kapalı formülü $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 480.81$ g/mol) olan **9** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **9** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 480.0 $[\text{M}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.20).



Şekil 3.20: 9 nolu bileşiğin+ESI modundaki full MS Spektrumu.

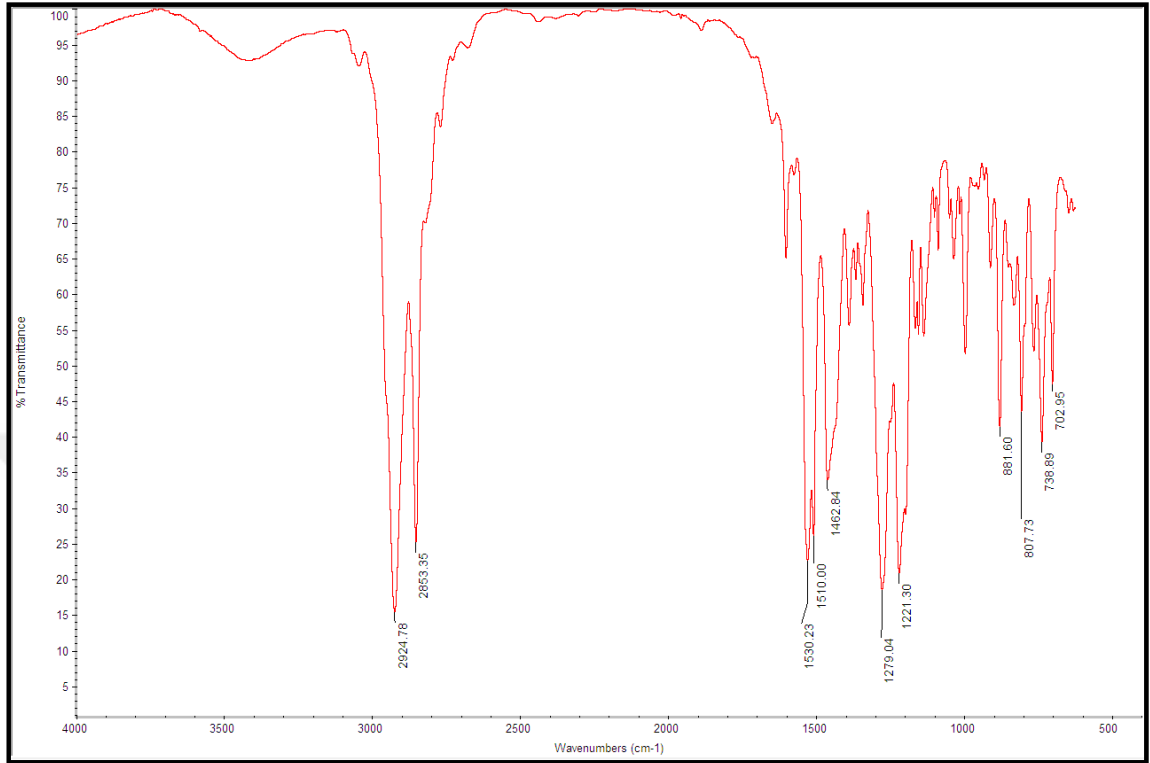
3.1.6. 2-nitro-1-oktadesiltiy-3,4,4-triklor-1,3-bütadien ile 1-(1-tetrahidro-2-furil)piperazin reaksiyonu

2-nitro-1-oktadesiltiy-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien (**3**) ile 1-(1-tetrahidro-2-furil)piperazin'in oda sıcaklığındaki CH_2Cl_2 ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[1-(1-tetrahidro-2-furil)piperazin]-1-oktadesiltiy-1,3,4,4-tetraklor-2-nitro-1,3-bütadien (**10**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi



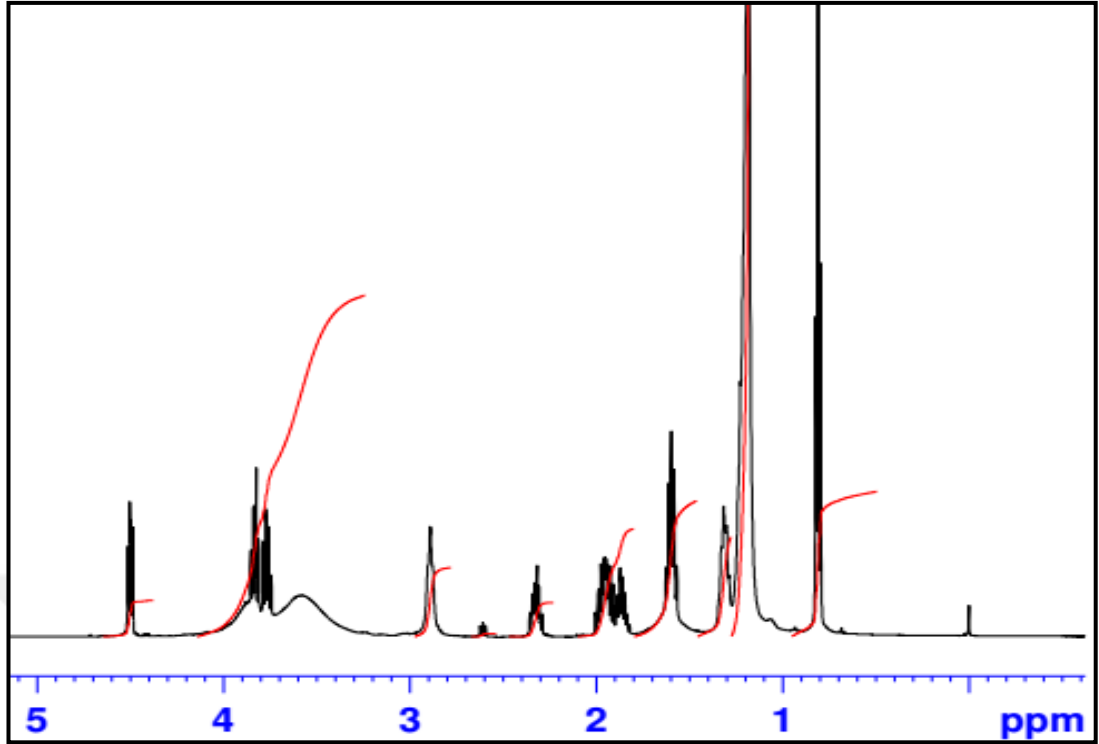
10 nolu bileşiğin IR spektrumu; C-H_{arom} aromatik halkaya ait gerilme bantları 2924 cm^{-1} , C-H_{alif} ait gerilme bantları 2853 cm^{-1} , C=C_{arom} aromatik halkaya ait gerilme bantları 1620 cm^{-1} , $\text{C=C}_{\text{alken}}$ ait gerilmeye bantları 1510 cm^{-1} , nitro yapısına ait simetrik

ve asimetrik titreşim 1530, 1462, 1279, 1221 cm^{-1} , süstitüe benzen ait gerilme bantları 700-900 cm^{-1} olarak görülmüştür (Şekil 3.21).



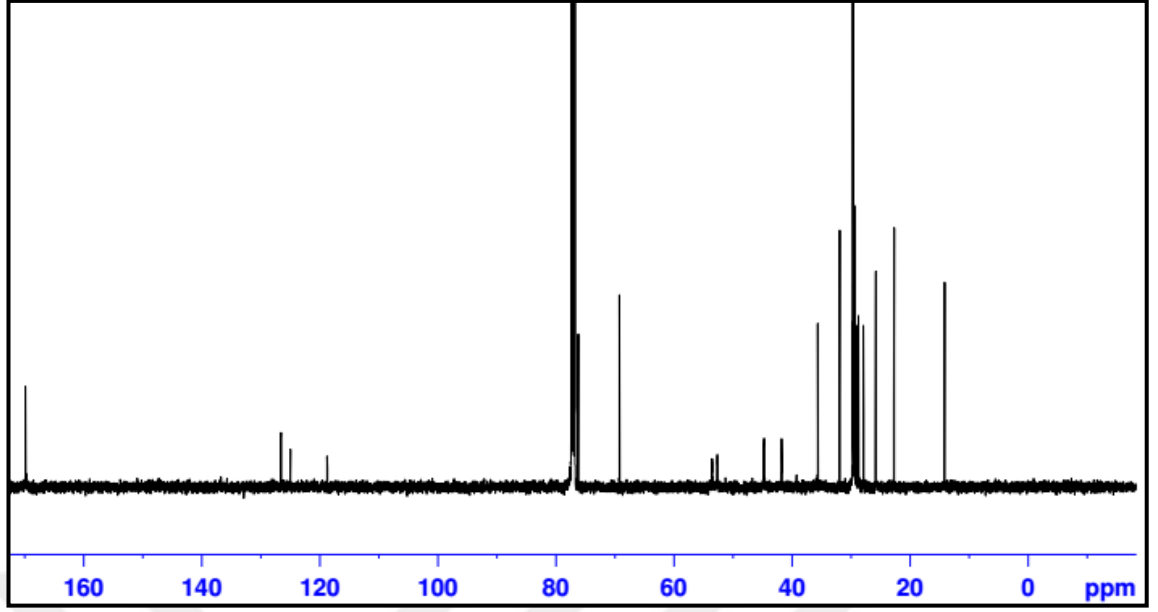
Şekil 3.21: 10 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).

10 nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu; furan yapısına ait karbondaki protonlar $\delta=4.47-4.57$ ppm'de triplet, $\delta=3.75-3.81$ ppm'de multipler, $\delta=1.57-1.63$ ppm'de multipler pik vermiştir. Piperazin yapısına ait karbonlardaki protonlar $\delta=3.83-3.98$ ppm'de multipler pik vermiştir. Kükürte bağlı karbondaki protonlar $\delta=2.75-2.97$ ppm'de singlet pik vermiştir. Uzun zincirdeki karbonlardaki protonlar $\delta=1.28-1.35$ ve $\delta=1.15-1.25$ ppm'lerde multipler pik vermiştir. Uzun zincirin en ucundaki metildeki protonlar $\delta=0.79-0.83$ ppm'de triplet pik vermiştir.(Şekil 3.22)



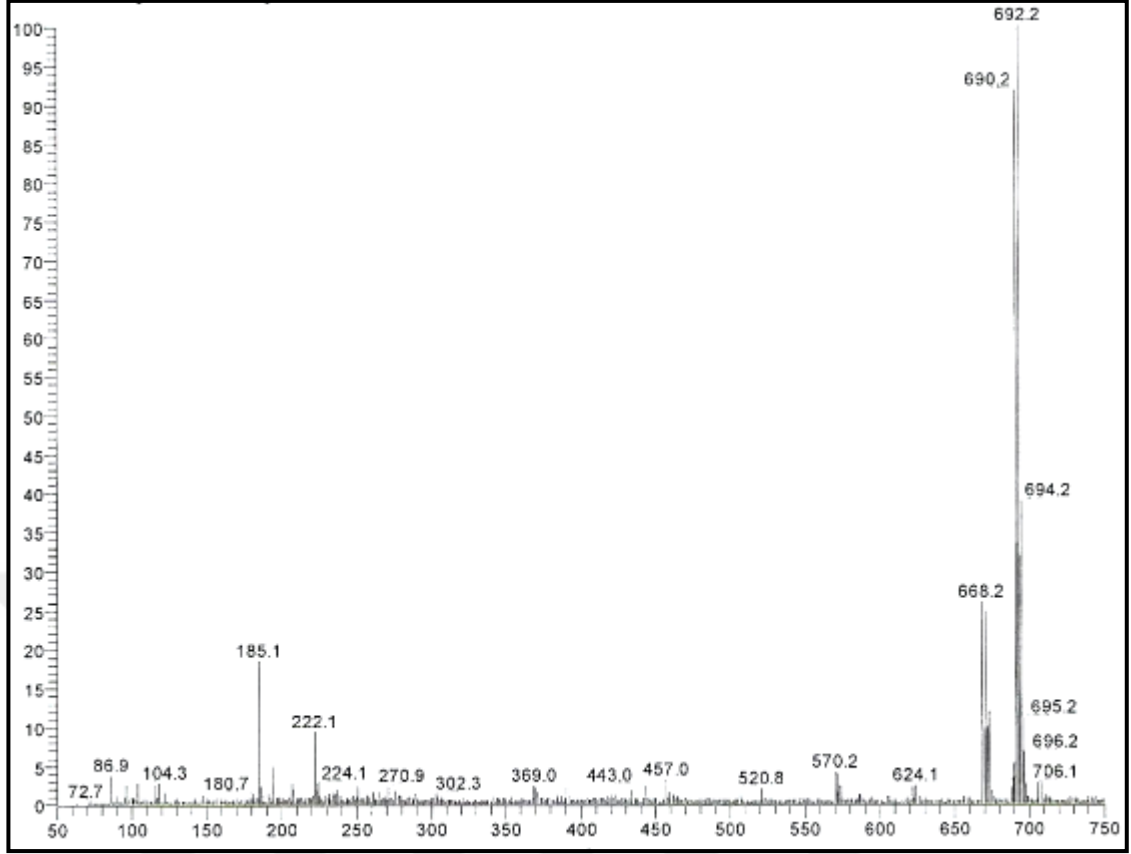
Şekil 3.22: 10 nolu bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

10 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu; C=O grubundaki karbon $\delta = 169.84$ ppm'de, butadien yapısındaki karbonlar $\delta = 118.73, 124.98, 126.57$ ppm'lerde, furan yapısındaki karbonlar $\delta = 69.21, 44.75, 41.74$ ppm'lerde, piperazin halkasındaki protonlar $\delta = 52.63, 53.61$ ppm'lerde, kükürte bağlı karbon 35.61 ppm'de, uzun zincirdeki karbonlar $\delta = 22.71, 25.79, 27.88, 28.72, 29.04, 29.37, 29.39, 29.53, 29.62, 29.67, 29.71, 29.7, 31.94$ ppm'lerde, uzun zincirin ucundaki metildeki karbon $\delta = 14.14$ ppm'de görülmüştür (Şekil 3.23).



Şekil 3.23: 10 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

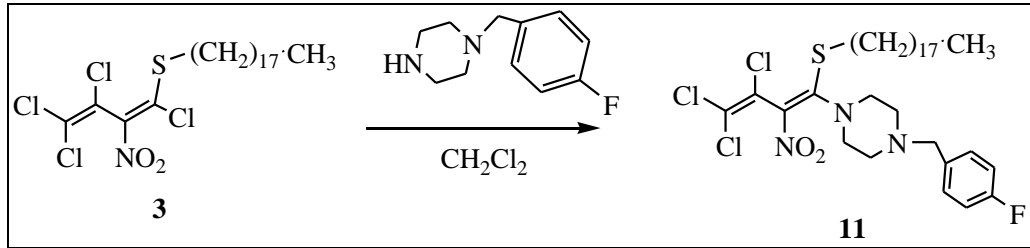
Kapalı formülü $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ ($M_A=669.19$ g/mol) olan **10** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **10** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 692.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.24).



Şekil 3.24: 10 nolu bileşiğin +ESI modundaki Full MS Spektrumu.

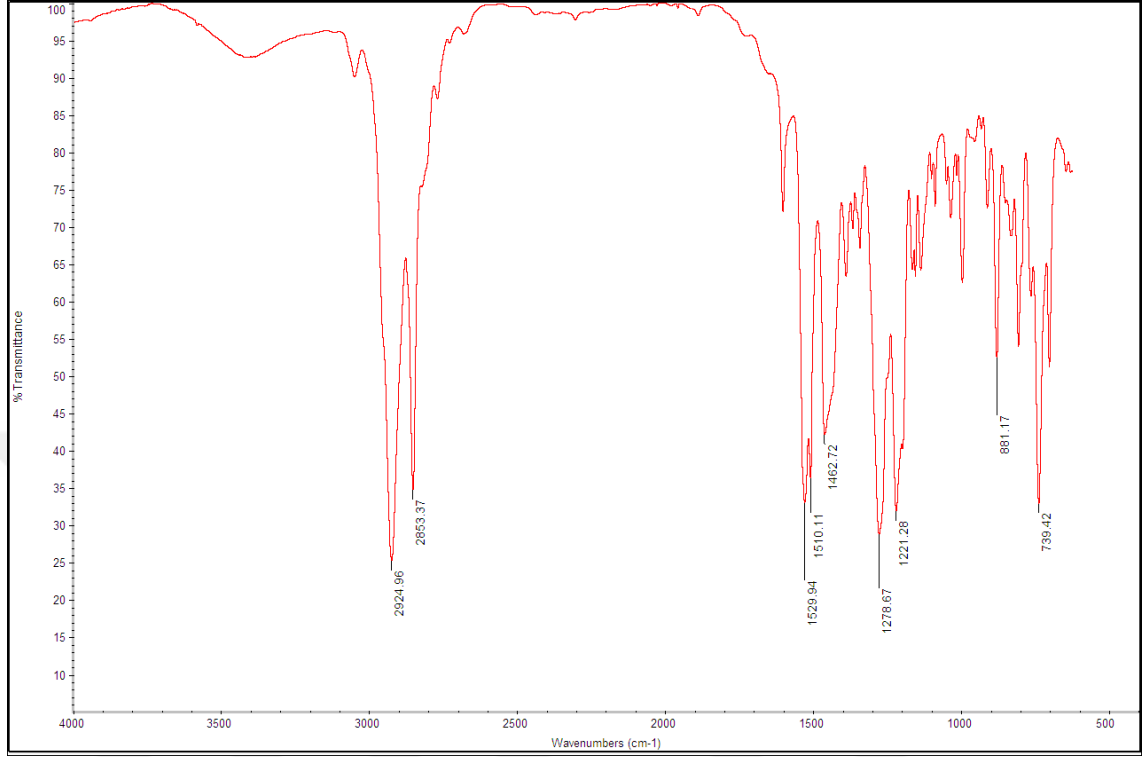
3.1.7. 2-nitro-1-oktadesiltiyo-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien ile 1-(4-florobenzil)piperazin reaksiyonu

2-nitro-1-oktadesiltiyo-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien (3) ile 1-(4-floro benzil) piperazin'in oda sıcaklığındaki CH_2Cl_2 ortamındaki reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 1-[1-(4-florobenzil)piperazil]-1-oktadesiltiyo-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-bütadien (11) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.



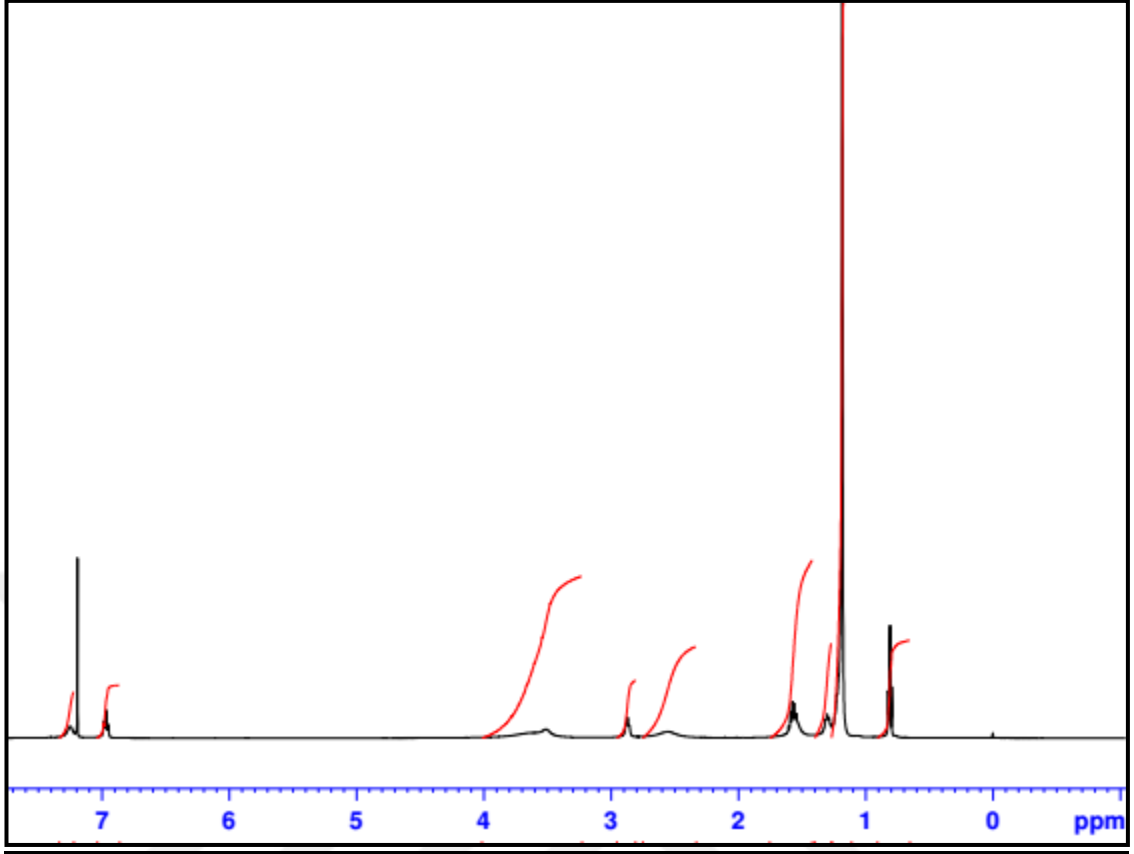
11 nolu bileşiğin IR spektrumu; C-H_{arom} aromatik halkaya ait gerilme bantları 2924 cm^{-1} , C-H_{alif} ait gerilme bantları 2853 cm^{-1} , C=C_{arom} aromatik halkaya ait gerilme bantları 1620 cm^{-1} , $\text{C=C}_{\text{alken}}$ ait gerilme bantları 1510 cm^{-1} , nitro yapısına ait simetrik ve

asimetrik titreşim 1530, 1462, 1279, 1221 cm^{-1} , substitüe benzen ait gerilme bantları 700-900 cm^{-1} olarak görülmüştür (Şekil 3.25).



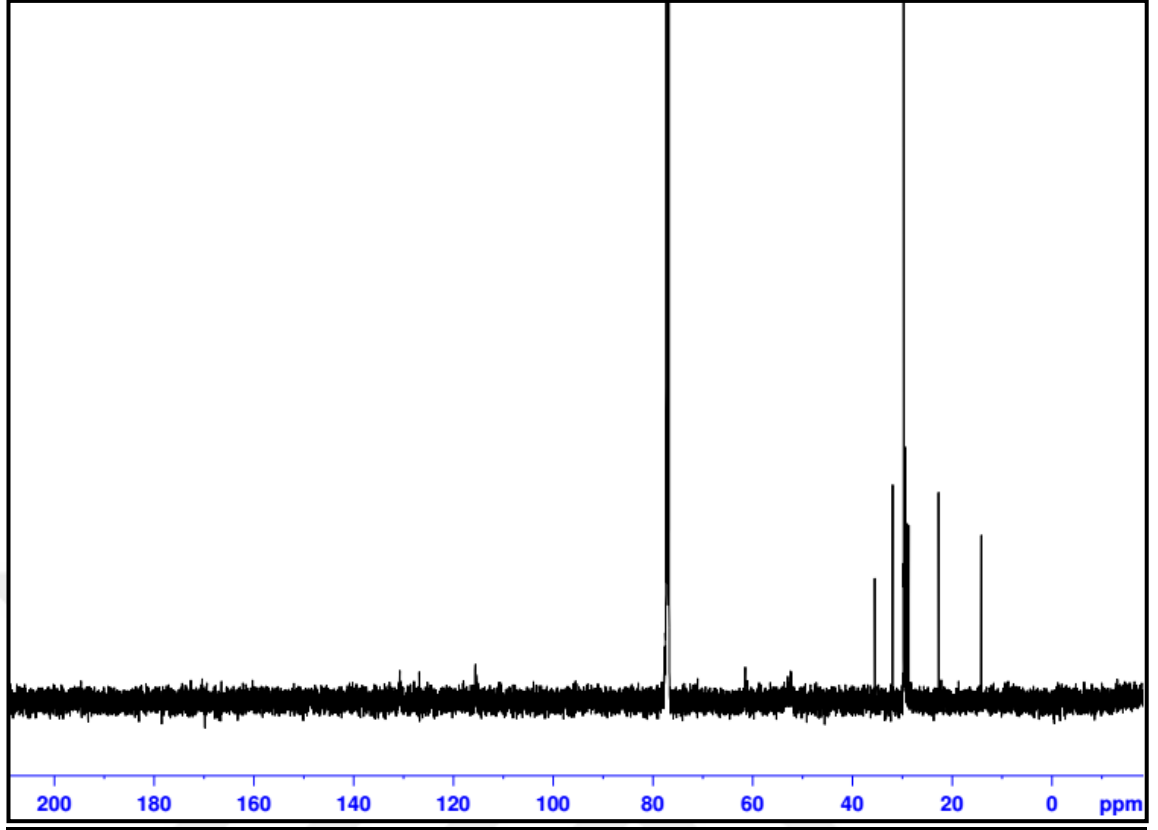
Şekil 3.25: 11 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).

11 nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu; aromatik halkaya ait protonlar $\delta = 7.23-7.29$, 6.96-6.99 ppm'lerde dublet pik vermiştir. Piperazin yapısındaki protonlar $\delta = 3.45-.85$ ppm'de broad singlet pik vermiştir. Kükürte bağlı karbondaki proton $\delta = 2.85-2.93$ ppm'de triplet pik vermiştir. Piperazin -CH₂ bağındaki karbondaki protonlar $\delta = 2.35-2.65$ ppm'de singlet pik vermiştir. Uzun zincirdeki karbonlardaki protonlar $\delta = 1.28-1.35$, 1.15-1.25 ppm'lerde multipler pik vermiştir. Uzun zincirin ucundaki karbondaki protonlar $\delta = 0.78-0.82$ ppm'de triplet pik vermiştir (Şekil 3.26).



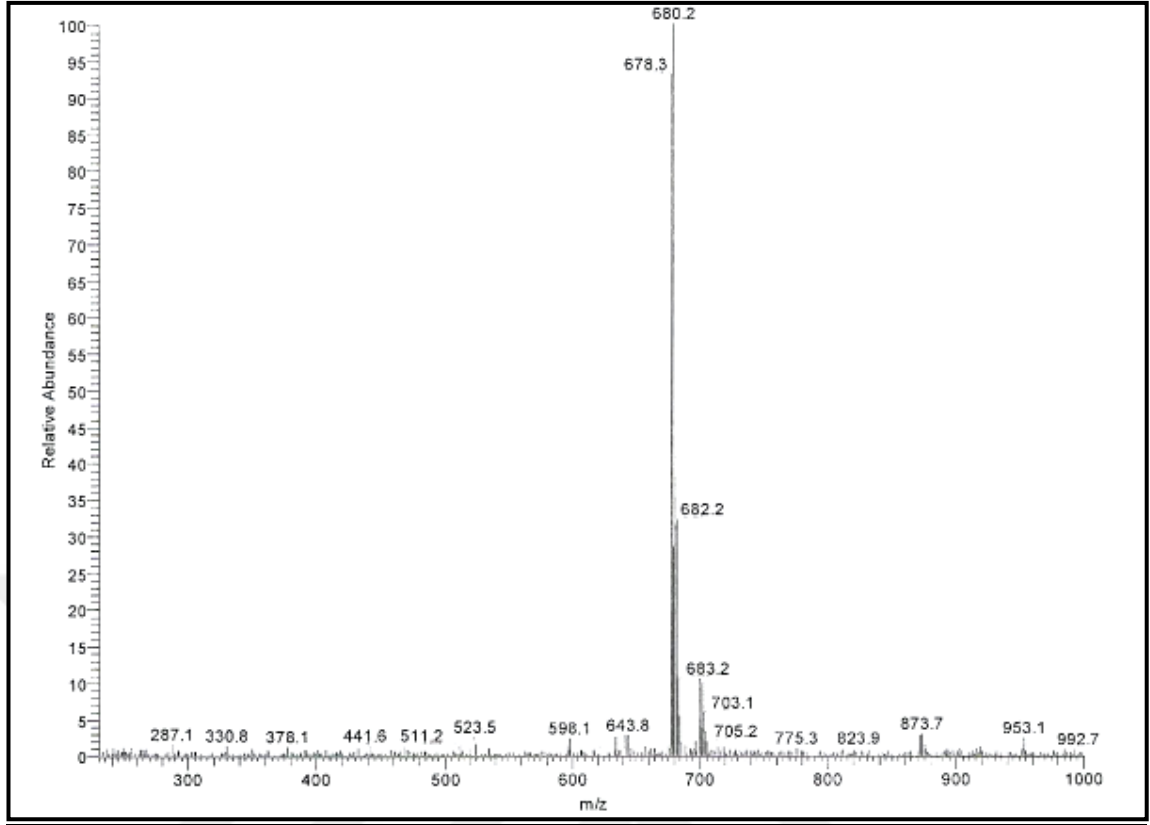
Şekil 3.26: 11 nolu bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

10 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu; C-H_{arom} . Aromatik yapıya ait karbon $\delta = 115.58$ ppm'de, piperazin-metilen karbonlar $\delta = 61.48$ ppm'de, kükürte bağlı karbon $\delta = 35.51$ ppm'de, uzun zincirdeki metilen karbonları $\delta = 22.71, 28.69, 29.04, 29.38, 29.52, 29.62, 29.68, 29.71, 29.76, 31.94$ ppm'lerde, uzun zincirdeki metil karbonlar $\delta = 14.15$ ppm'lerde pik vermiştir (Şekil 3.27).



Şekil 3.27: 11 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{Cl}_3\text{FN}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A=679.2$ g/mol) olan **11** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **11** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 680.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.28).

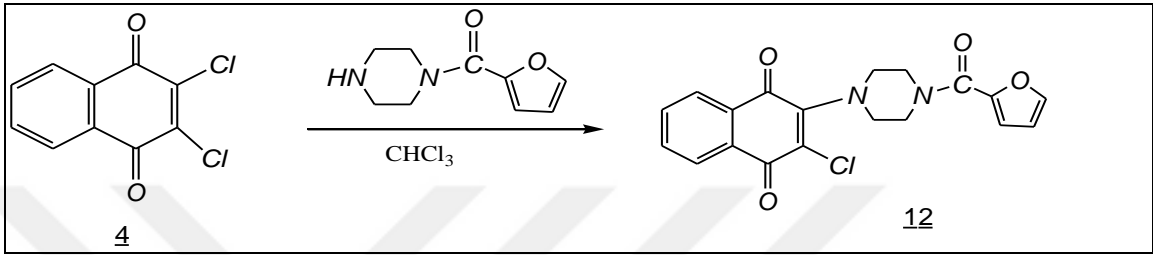


Şekil 3.28: 11 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.

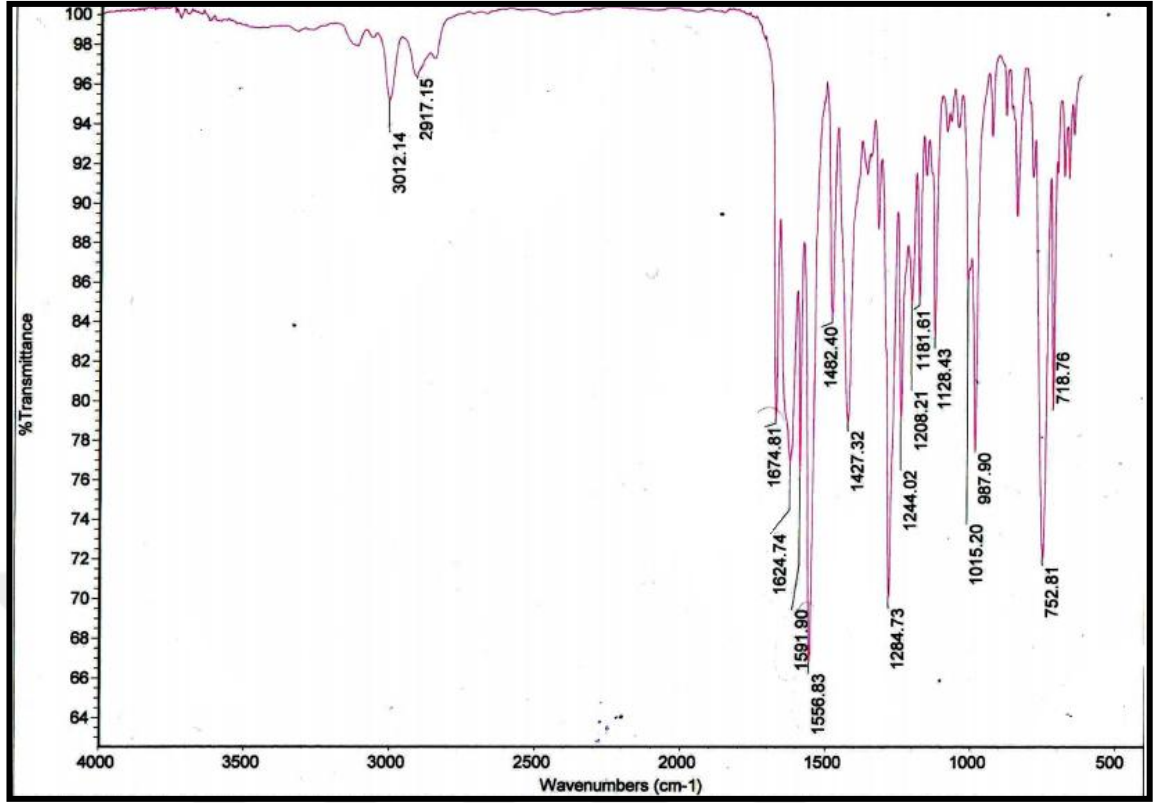
3.2. YENİ N-SÜBSTİTÜE KİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

3.2.1. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(2-furoil)piperazin reaksiyonu

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile 1-(2-furoil)piperazin'in oda sıcaklığındaki CHCl_3 varlığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 2-[1-(2-furoil)piperazinil]-3-kloro-1,4-naftakinon (**12**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

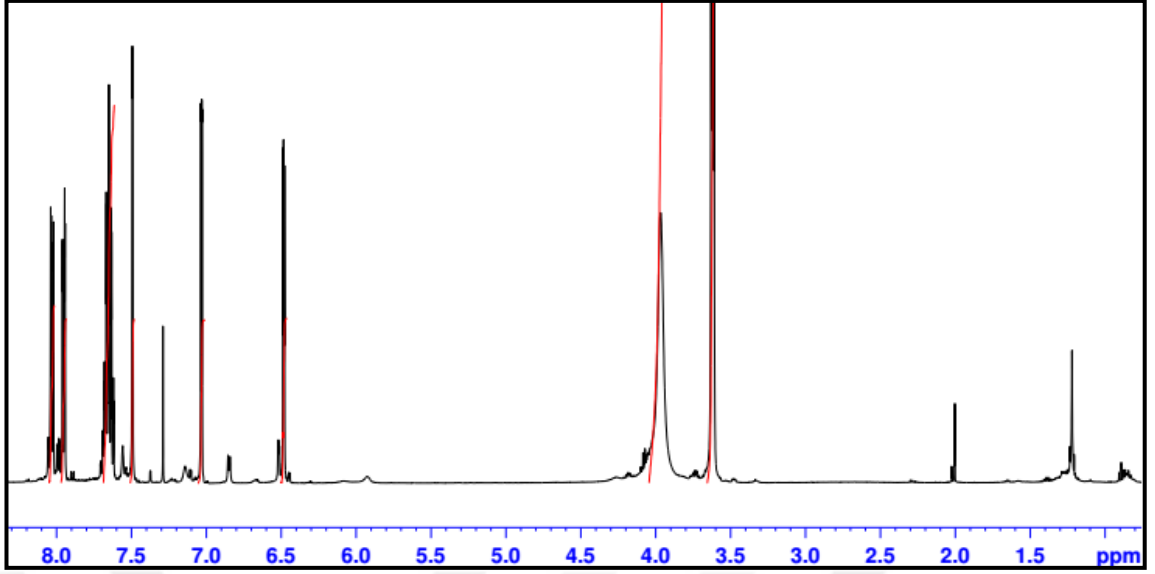


12 nolu bileşiğin IR spektrumu; $\text{CH}_{\text{arom.}}$ aromatik halkanın gerilme bantları $\nu = 3012 \text{ cm}^{-1}$, $\text{CH}_{\text{alif.}}$ Yapıya ait gerilme bantları $\nu = 2917 \text{ cm}^{-1}$, karbonil $\text{C}=\text{O}$ karakteristik bantları $\nu = 1674$ ve 1624 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}$ gerilme bantları $\nu = 1591$ ve 1556 cm^{-1} de gözlenmiştir (Şekil 3.29).



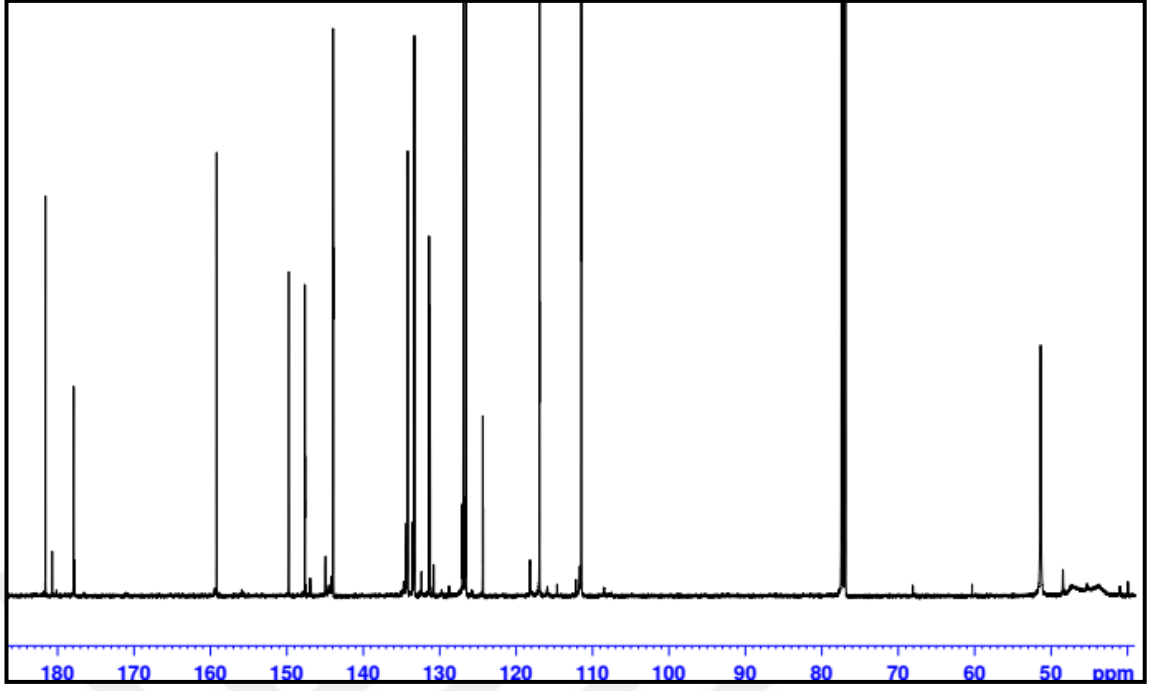
Şekil 3.29: 12 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).

12 nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu; furoyl yapısına ait protonlar $\delta = 8.03, 7.01-7.06$, 6.46- 6.50 ppm'de dublet pik vermiştir. Aromatik halkaya ait protonlar $\delta = 7.65-7.95$ ppm'de dublet pik vermiştir. Piperazin halkasına ait protonlar $\delta = 3.93-4.2$ ppm'de broad singlet ve $\delta = 3.59-3.65$ ppm'de triplet pik vermiştir (Şekil 3.30).



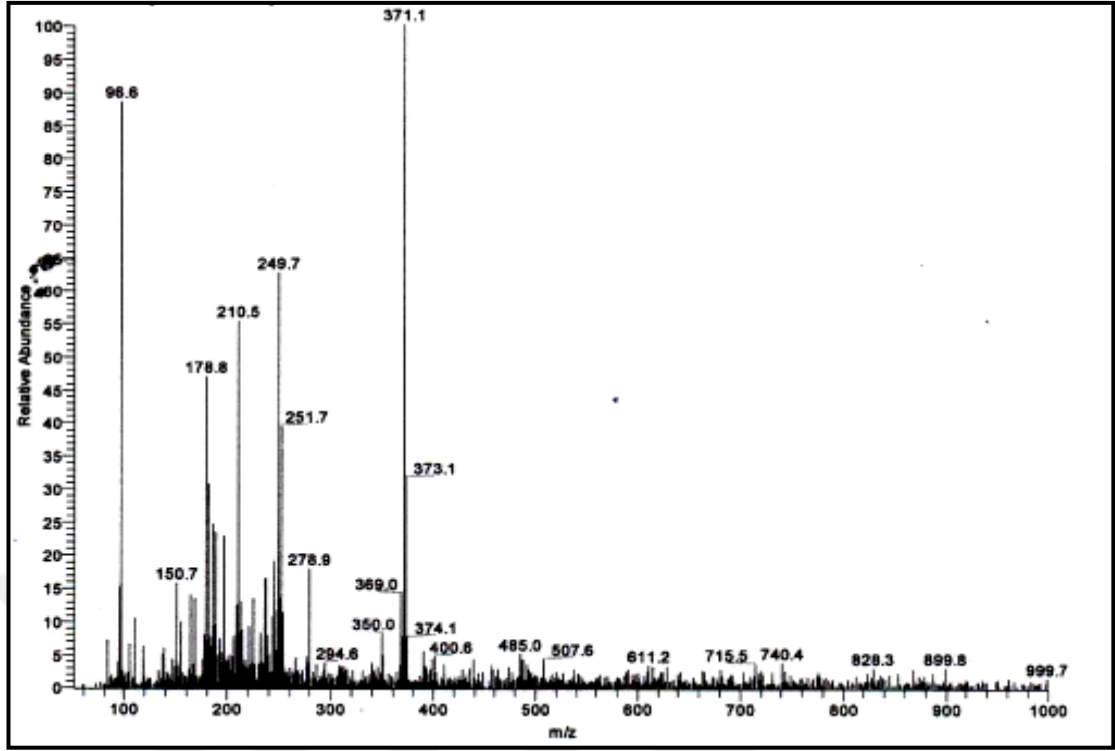
Şekil 3.30: 12 nolu bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

12 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu; piperazin yapısındaki karbonlar $\delta=51.37$ ppm'de gözlenmiştir. Furoil yapısındaki ve aromatik yapıdaki karbonlar $\delta= 111.46, 116.94, 116.36, 124.32, 124.36, 126.58, 126.69, 126.92, 127.33, 131.26, 131.39, 133.31, 133.52, 134.19, 134.38, 143.95, 143.96, 147.62, 147.65$ ppm'lerde gözlenmiştir. Furoil yapısındaki $=\text{C}-\text{O}$ $\delta=149.76$ ppm'de gözlenmiştir. $=\text{C}-\text{N}$ yapısı 159.18 ppm'de gözlenmiştir. $\text{C}=\text{O}$ yapısı 177.50 ve 181.60 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.31).



Şekil 3.31: 12 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

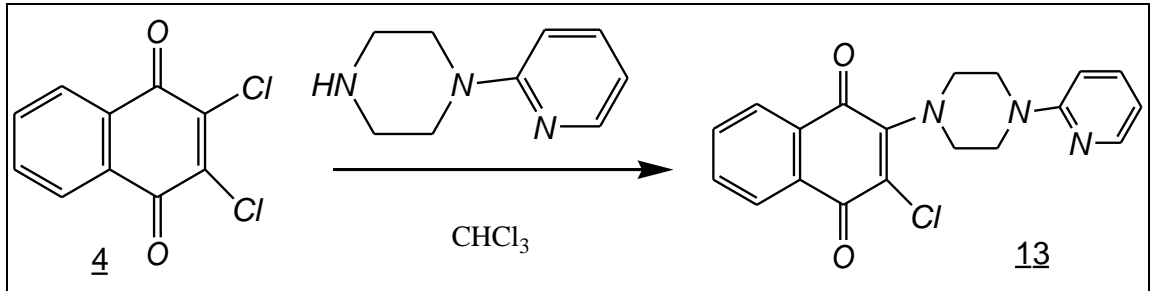
Kapalı formülü $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_4$ ($M_A=370.796$ g/mol) olan **12** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **12** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 371.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.32).



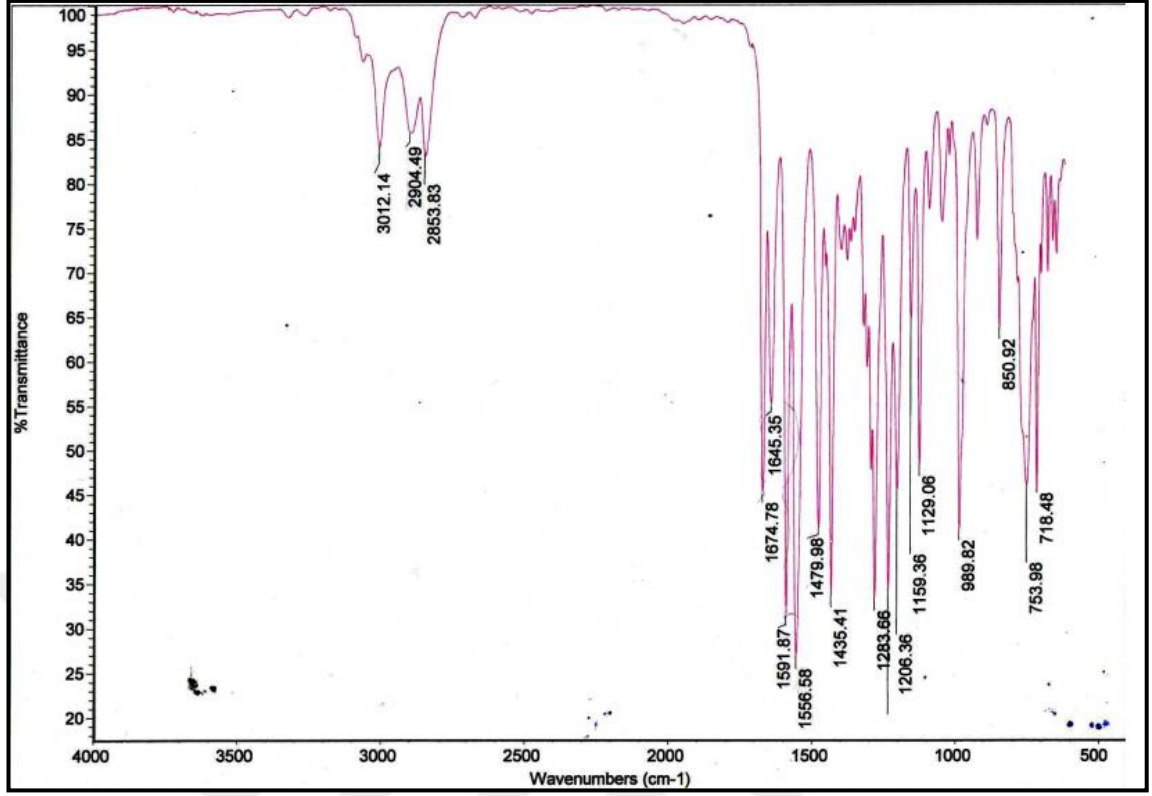
Şekil 3.32: 12 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.

3.2.2. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(2-piridinil)piperazin reaksiyonu

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile 1-(2-piridinil) piperazin 'in oda sıcaklığındaki CHCl_3 varlığında gerçekleşen reaksiyonunda bilinmeyen, yeni 2-[1-(2-piridinil)piperazil]-3-kloro-1,4-naftakinon (**13**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

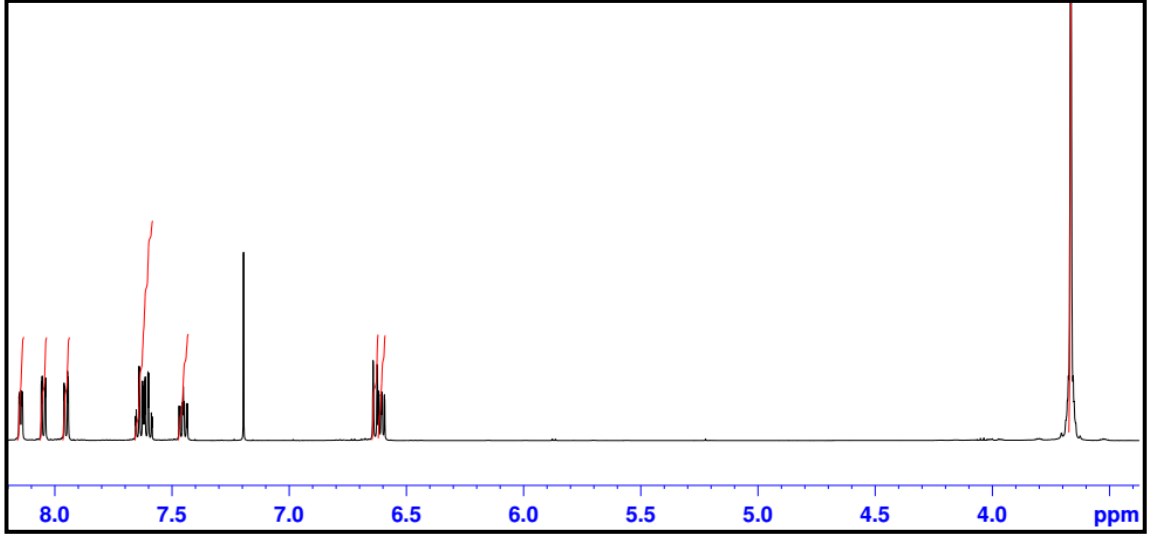


13 nolu bileşiğin IR spektrumu; CH_{arom} aromatik yapısına ait gerilme bantları $\nu = 3012 \text{ cm}^{-1}$ 'de, CH_{alif} Yapısına ait gerilme bantları $\nu = 2904, 2853 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. Karbonil karakteristik $\text{C}=\text{O}$ gerilme bantları $\nu = 1674, 1645 \text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür. $\text{C}=\text{C}$ gerilme bantları $\nu = 1591, 1556 \text{ cm}^{-1}$ görülmüştür (Şekil 3.33).



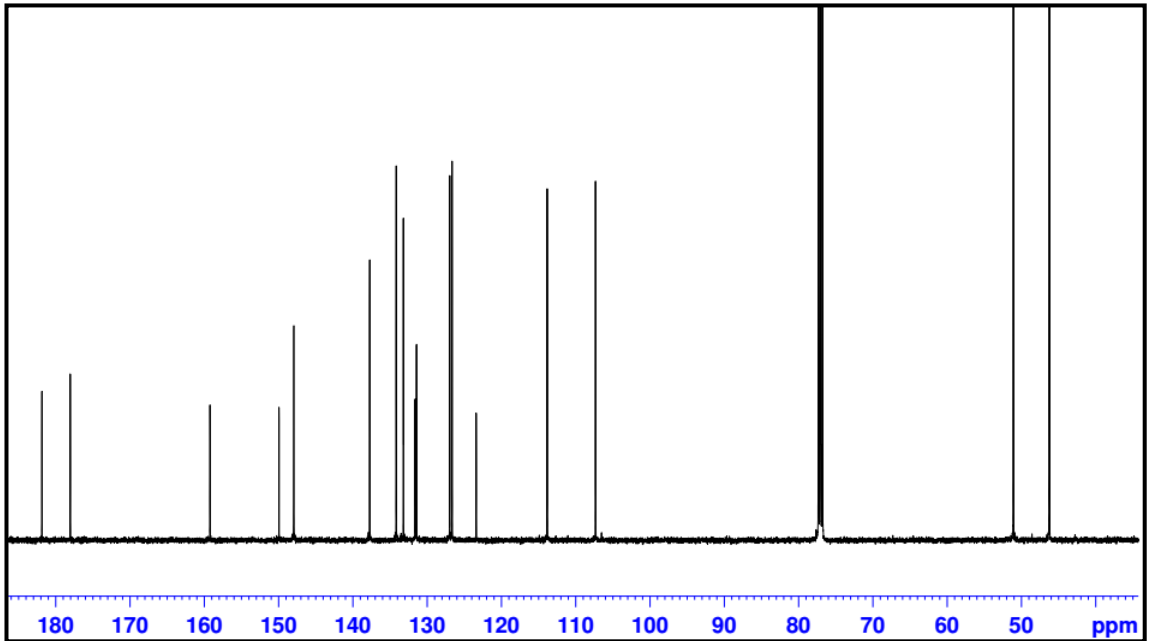
Şekil 3.33: 13 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).

13 nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu; aromatik halkadaki protonlar $\delta = 7.94-7.96$ ppm'de triplet, $7.58-7.66$ ppm'de dublet pik vermiştir. Piridin halkasındaki protonlar $\delta = 8.06$ ppm'de dublet, $\delta = 7.43-7.48$ ppm'de triplet, $\delta = 6.59-6.62$ ppm'de triplet, $\delta = 6.62-6.65$ ppm'de dublet pik vermiştir. Piperazin yapısına ait protonlar $\delta = 3.66-3.68$ broad singlet pik vermiştir (Şekil 3.34).



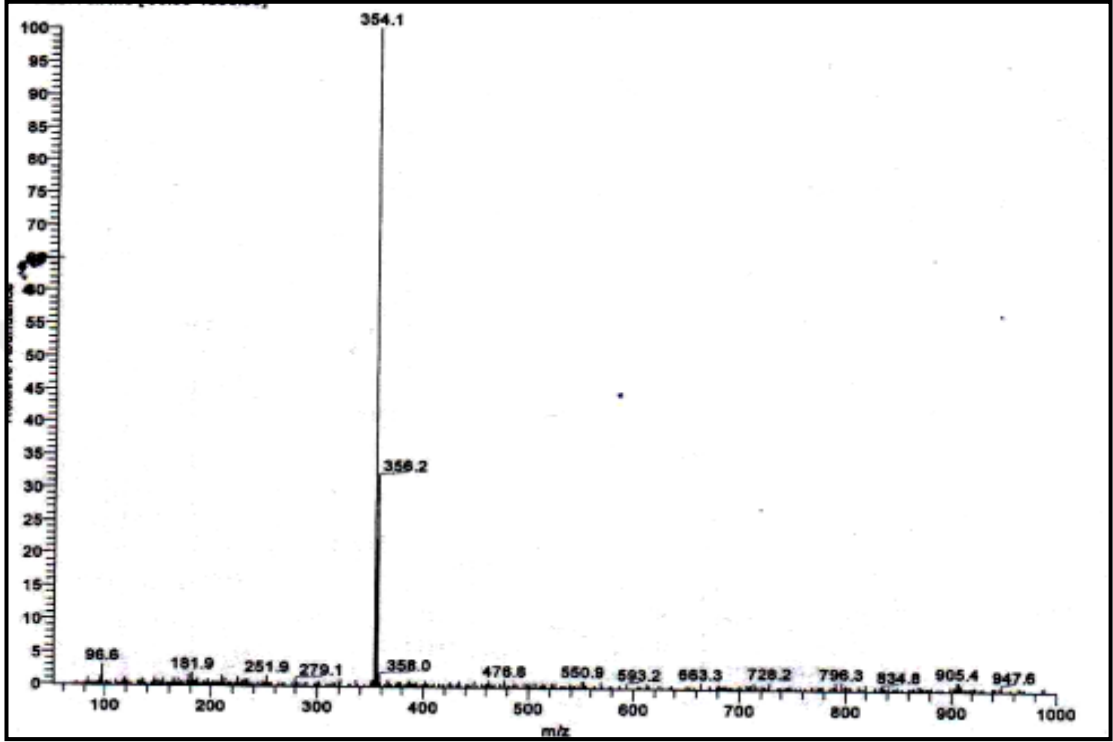
Şekil 3.34: 13 nolu bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

13 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu; piperazin halkasına ait karbonlar $\delta = 51.09$, 50.94 ppm'de, aromatik benzen halkası ve piridin yapısdındaki karbonlar $\delta = 106.54$, 107.35 , 113.85 , 123.41 , 126.64 , 126.85 , 131.43 , 131.61 , 133.19 , 133.51 , 134.16 , 134.28 , 137.73 , 137.90 , 147.95 , 149.94 ppm'de pik vermiştir. $=\text{C}-\text{N}$ $\delta = 159.23$ ppm'de, $\text{C}=\text{O}$ $\delta = 181.86$ ve $\delta = 178.04$ ppm'lerde pik vermiştir (Şekil 3.35).



Şekil 3.35: 13 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).

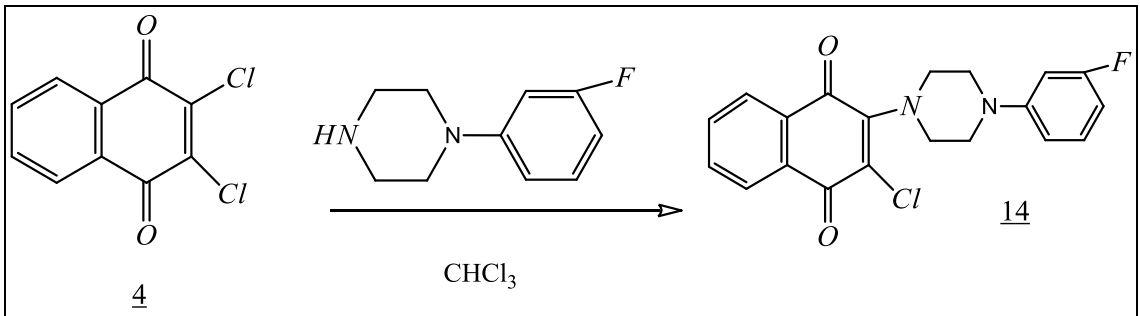
Kapalı formülü $C_{19}H_{16}O_2N_3Cl$ ($M_A=353.812$ g/mol) olan **13** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **13** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 354.1 $[M]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.36).



Şekil 3.36: 13 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.

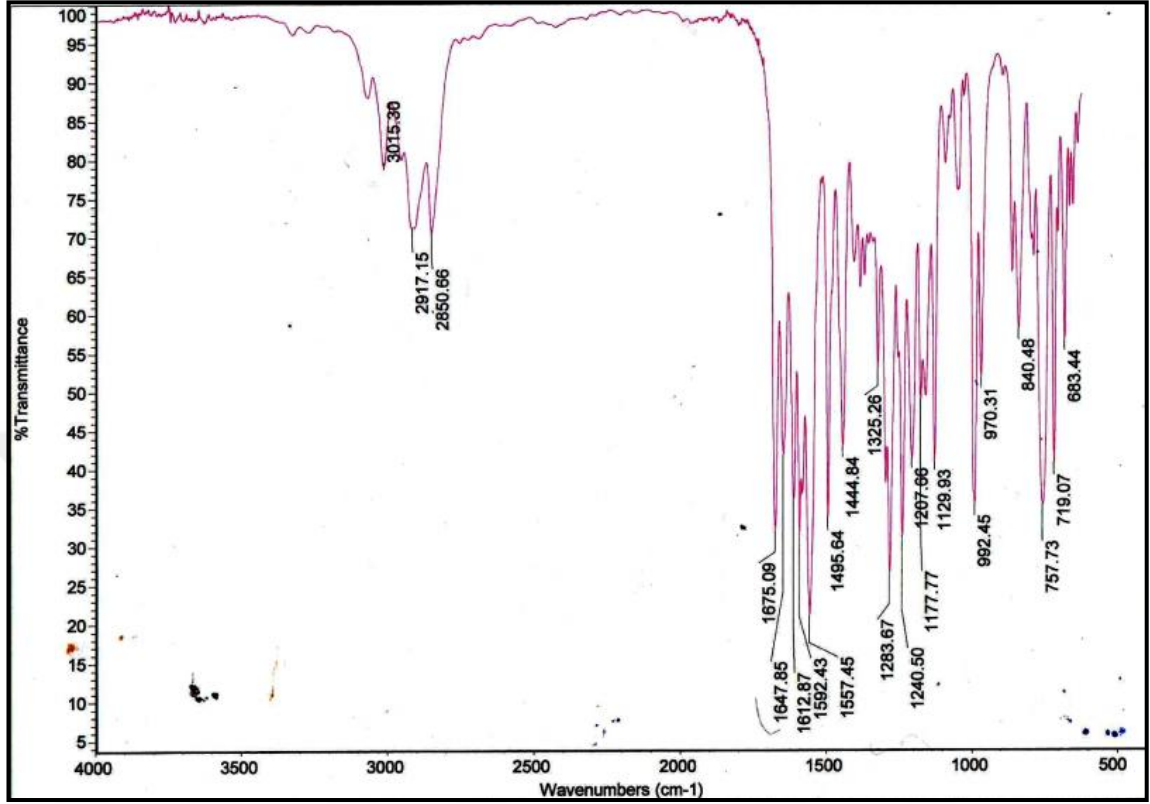
3.2.3. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(3-florofenil)piperazin'in reaksiyonu

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile 1-(3-florofenil)piperazin'in oda sıcaklığındaki $CHCl_3$ varlığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 2-[1-(3-florofenil) piperazil]-3-kloro-1,4-naftakinon (**14**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.



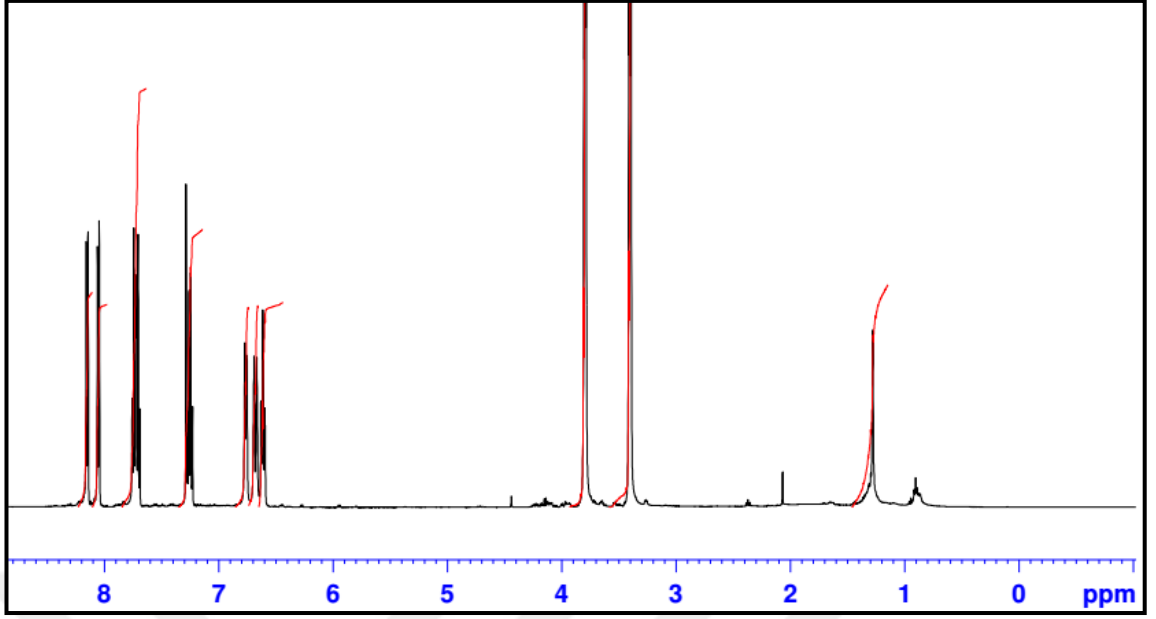
14 nolu bileşiğin IR spektrumu; $CH_{arom.}$ Yapıya ait gerilme bantları $\nu = 3015$ cm^{-1} , $CH_{alif.}$ gerilme bantları $\nu = 2917, 2850$ cm^{-1} , karbonil karakteristik $C=O$ gerilme bantları

$\nu=1675,1647 \text{ cm}^{-1}$, C=C gerilme bantları $\nu=1592,1557 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir (şekil 3.37).



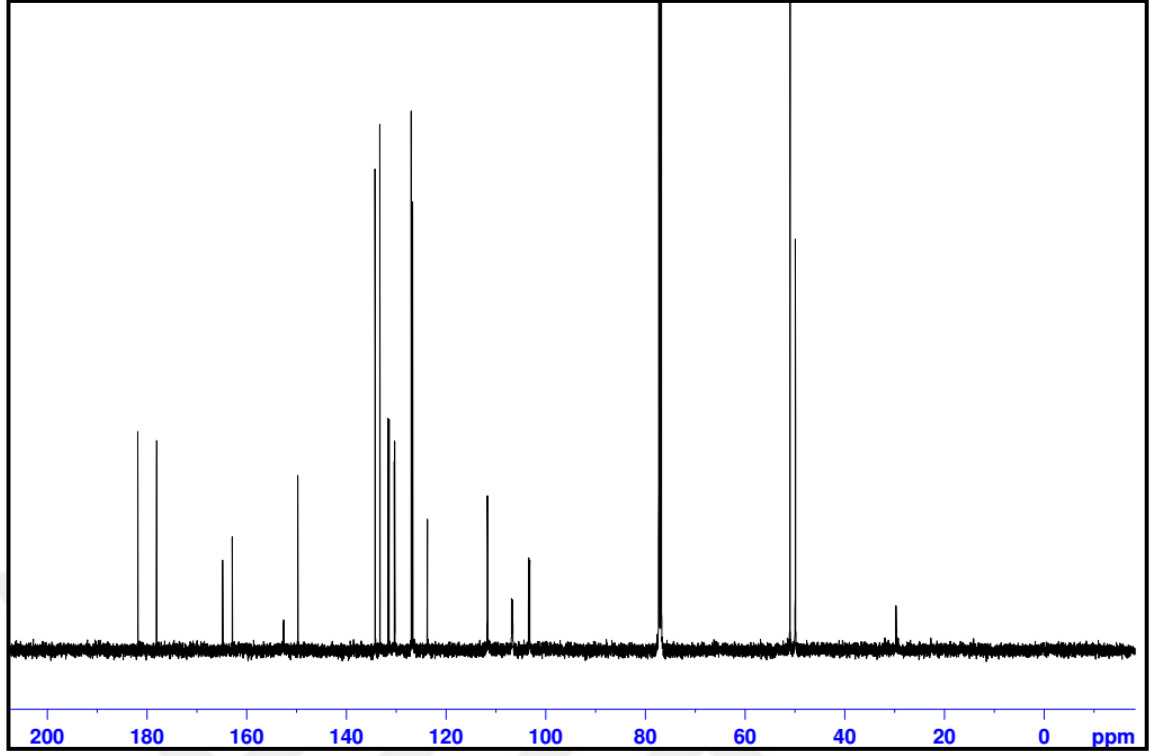
Şekil 3.37: 14 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).

14 nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu; Naftakinon yapısındaki protonlar $\delta = 7.9-8.23$ ppm'de dublet, $\delta = 7.63-7.83$ ppm'de multiplet pik vermiştir. Floro fenil yapısındaki protonlar $\delta = 6.45-6.88$ ppm'de multiplet pik, $\delta = 7.13-7.34$ ppm'de multiplet pik vermiştir. Piperazin halkasına ait protonlar $\delta = 3.68-3.92$ ve $\delta = 3.3-3.6$ ppm'de triplet pik vermiştir (Şekil 3.38).



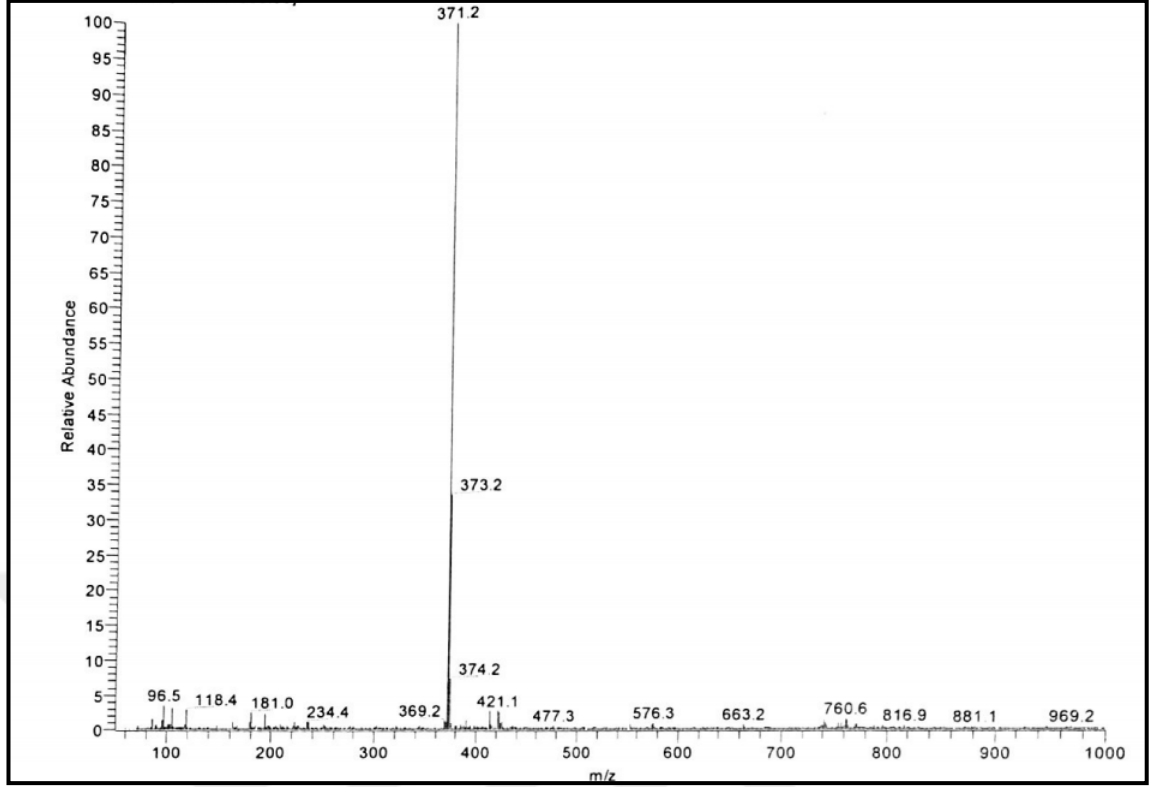
Şekil 3.38: 14 nolu bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

14 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu; piperazin halkasındaki karbonlar $\delta = 40.89, 50.97$ ppm'de, aromatik halkalardaki karbonlar $\delta = 103.20, 103.4, 196.64, 106.81, 111.67, 1223.74, 126.68, 126.97, 130.28, 130.41, 131.41, 131.58, 133.25, 134.2$ ppm'de, N-C= yapısındaki karbon $\delta = 152.55$ ppm'de, =C-N yapısındaki karbonlar $\delta = 162.87$ ppm'de, C=O yapısındaki karbon $\delta = 181.83, 178.05$ ppm'lerde görülmüştür (Şekil 3.39).



Şekil 3.39: 14 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

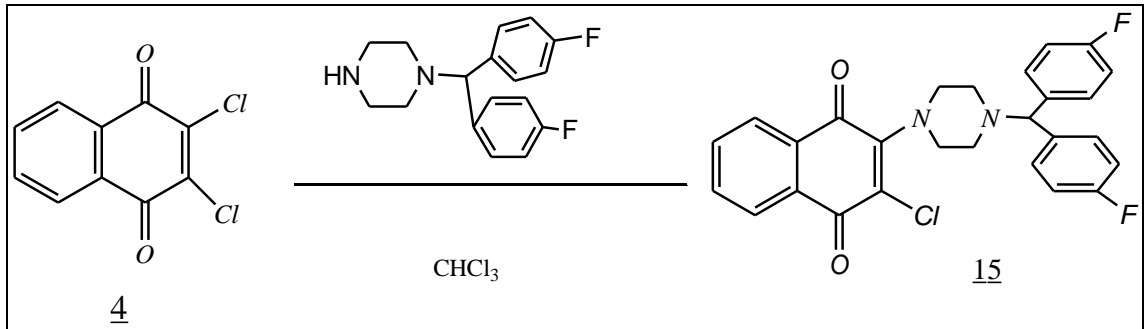
Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClF}$ ($M_A=370.80$ g/mol) olan **14** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **14** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 371.2 $[\text{M}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.40).



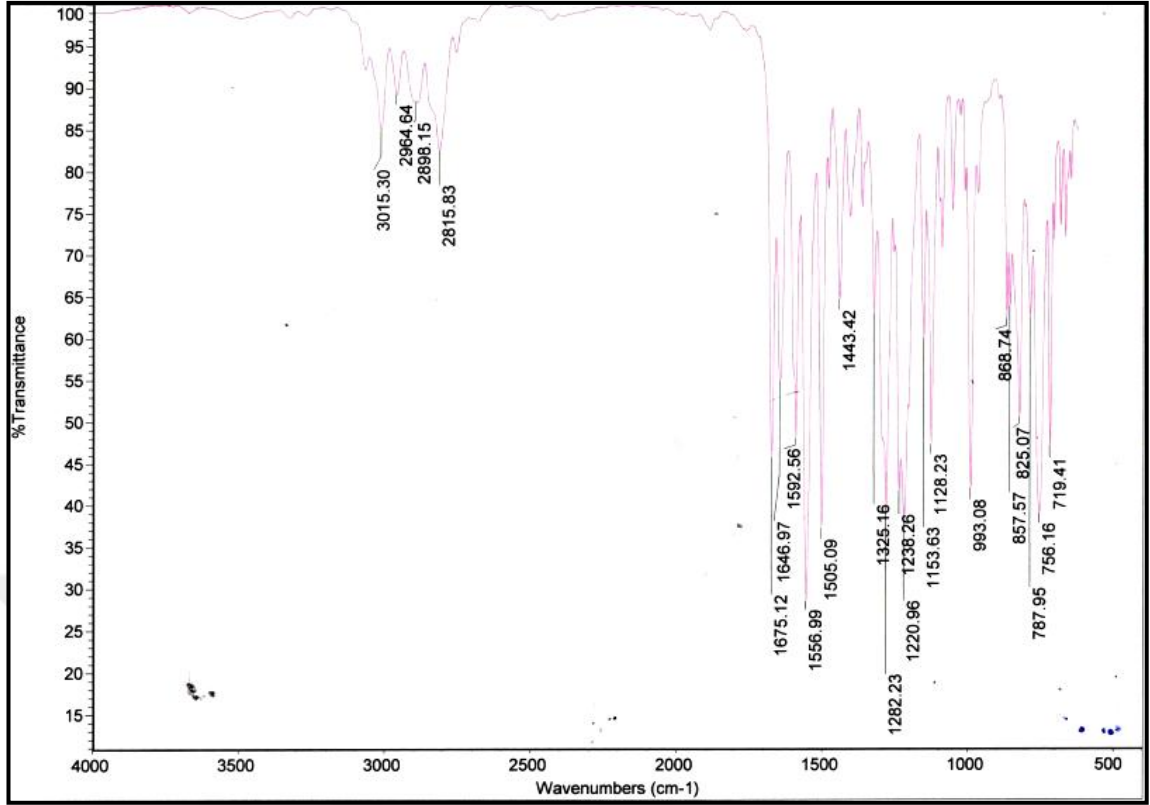
Şekil 3.40: 14 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.

3.2.4. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin reaksiyonu

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile 1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin'in oda sıcaklığındaki CHCl_3 varlığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 2-(1-Bis(4-florofenil)metilpiperazil)-3-kloro-1,4-naftakinon (**15**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

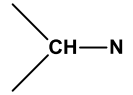


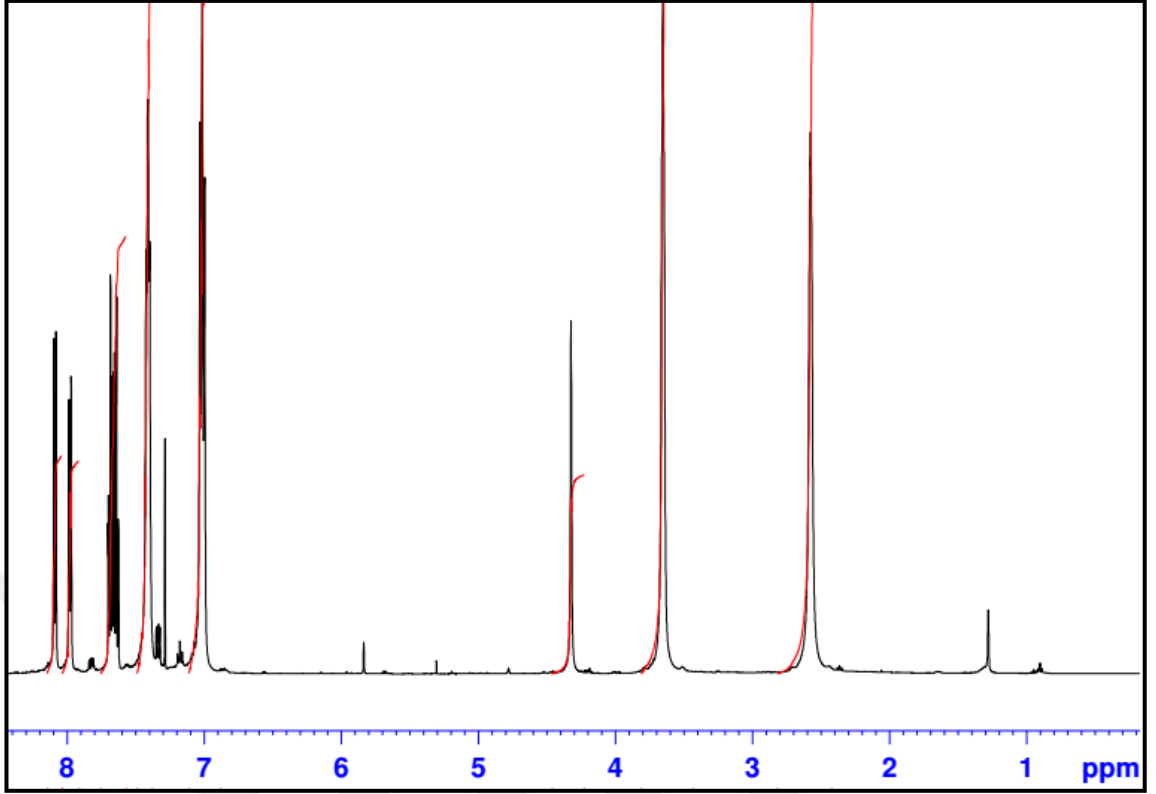
15 nolu bileşiğin IR spekturumu; $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ait gerilme bandı $\nu = 3015$ ve 2964 cm^{-1} , CH_{alif} ait gerime bandı $\nu = 2898$ ve 2815 cm^{-1} , karbonil karakteristik gerime pik ($\text{C}=\text{O}$) $\nu = 1675$ ve 1646 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}$ gerilme bandı $\nu = 1556$ ve 1592 cm^{-1} de görülmüştür (Şekil 3.41).



Şekil 3.41: 15 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).

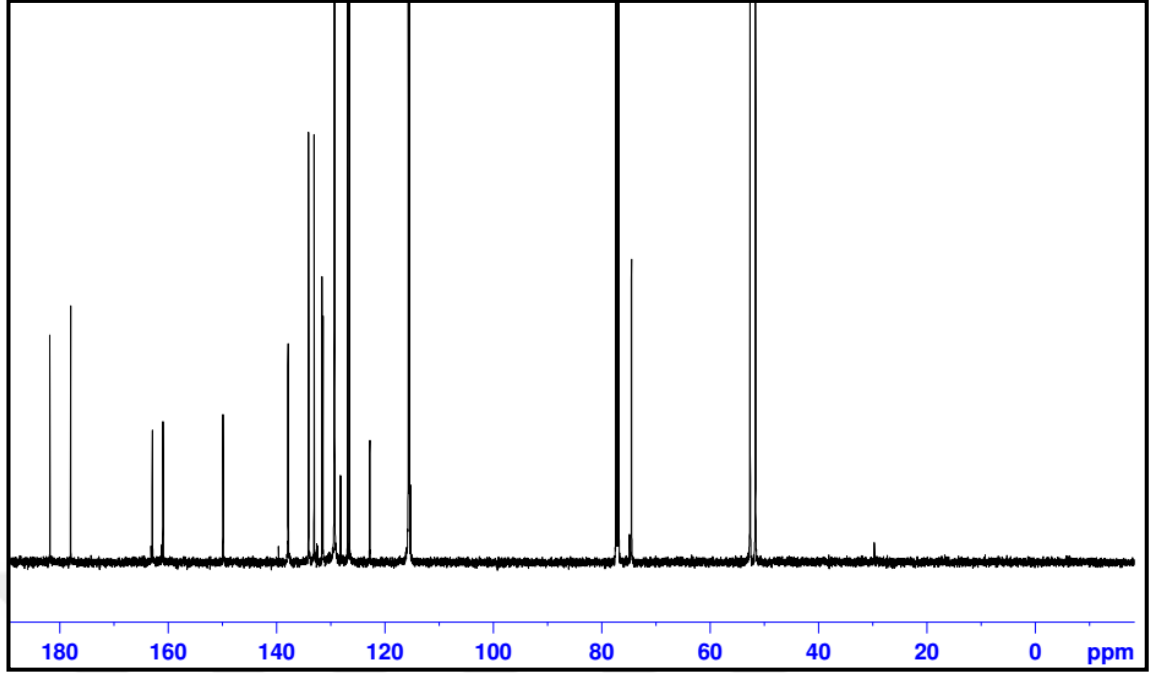
15 nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu; Bis yapısına ait aromatik halkadaki protonlar $\delta = 7.38-7.48$, $6.9-7.12$ ppm'lerde dublet pik vermiştir. Naftakinon yapısındaki aromatik halkada protonlar $\delta = 7.92-8.03$, $7.58-7.75$ ppm'lerde dublet pik vermiştir. yapısındaki proton $\delta = 4.2-4.5$ ppm'de siglet pik vermiştir. Piperazin halkasındaki protonlar $\delta = 2.4-2.8$, $3.4-3.8$ ppm'lerde singlet pik vermiştir (Şekil 3.42).





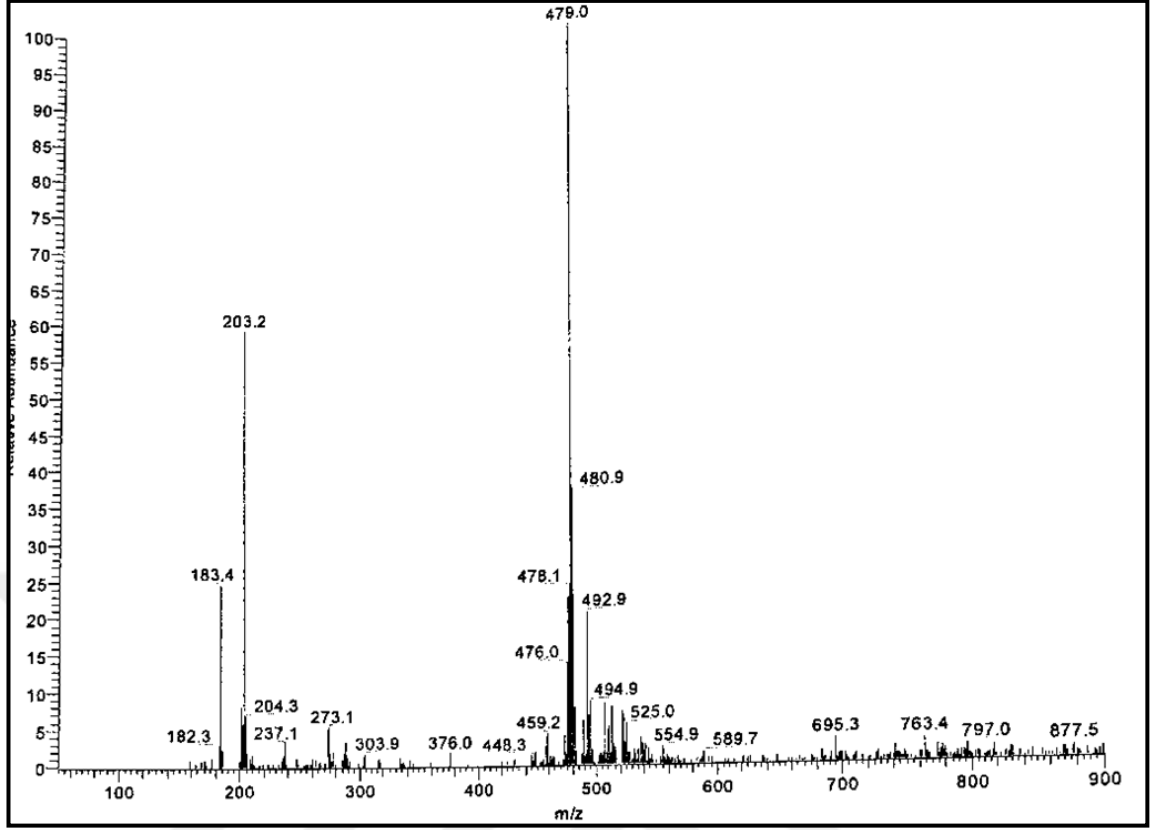
Şekil 3.42: 15 nolu bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

15 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu; $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}-\text{N} \\ \diagdown \end{array}$ yapısındaki karbon $\delta = 29.71$ ppm'de, piperazin halkasındaki karbonlar $\delta = 52.61, 51.61$ ppm'de, aromatik yapılardaki karbonlar $\delta = 115.25, 115.42, 115.67, 122.79, 126.53, 126.87, 128.17, 128.23, 129.77, 131.42, 131.59, 132.47, 132.55, 133.05, 134.07, 137.06, 139.84, 149.87, 160.94, 161.18$ ppm'lerde pik vermiştir. $-\text{C}-\text{N}$ yapısındaki karbon $\delta = 163.14$ ppm'de, $=\text{C}-\text{F}$ yapısındaki karbon $\delta = 162.90$ ppm'de, $\text{C}=\text{O}$ yapısındaki karbon $\delta = 177.98$ ve 181.81 ppm'lerde pik vermiştir (Şekil 3.43).



Şekil 3.43: 15 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

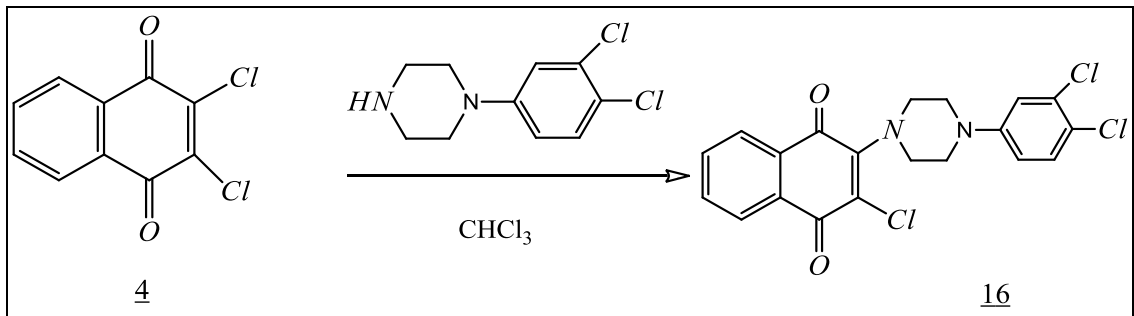
Kapalı formülü $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClF}_2$ ($M_A = 478.92$ g/mol) olan **15** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **15** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 479.0 $[\text{M}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.44).



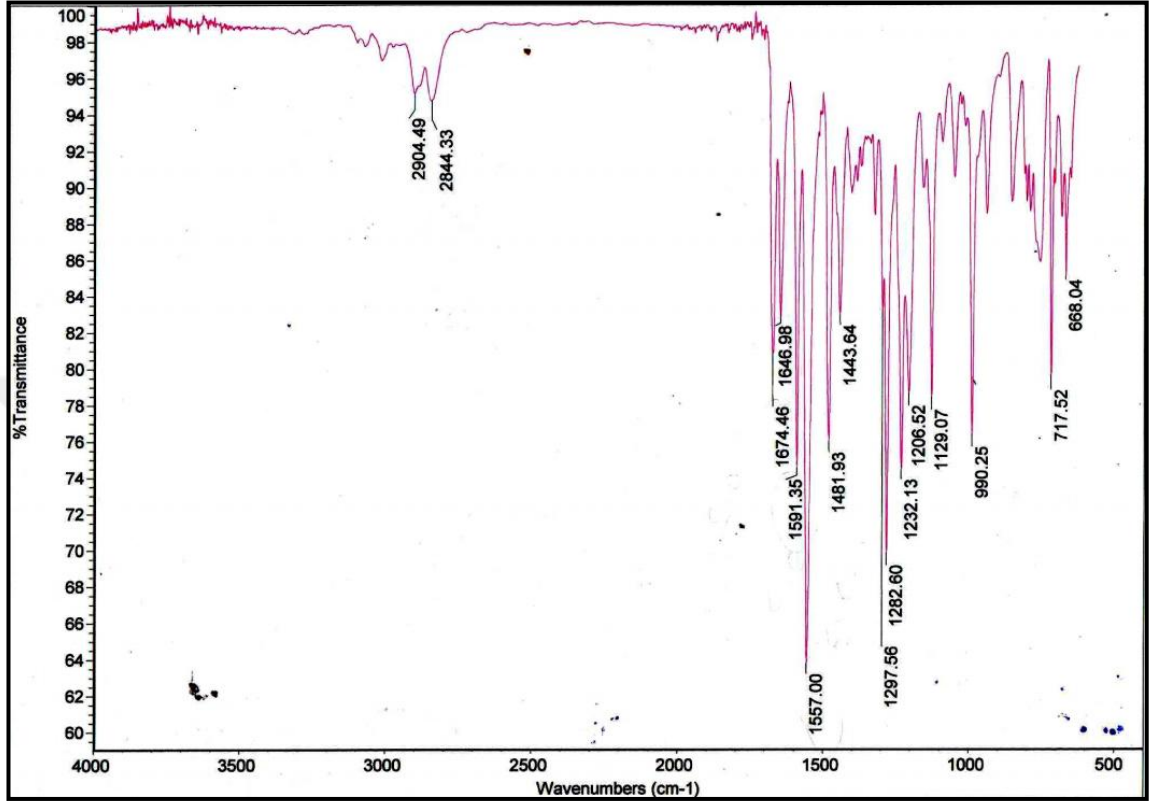
Şekil 3.44: 15 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.

3.2.5. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(3,4-diklorofenil)piperazin reaksiyonu

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile 1-(3,4-diklorofenil)piperazin 'in oda sıcaklığındaki çözücülü ortamda CHCl_3 varlığında gerçekleşen reaksiyondan bilinmeyen, yeni 2-(1-(3,4-diklorofenil) piperazil)-3-kloro-1,4-naftakinon (**16**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

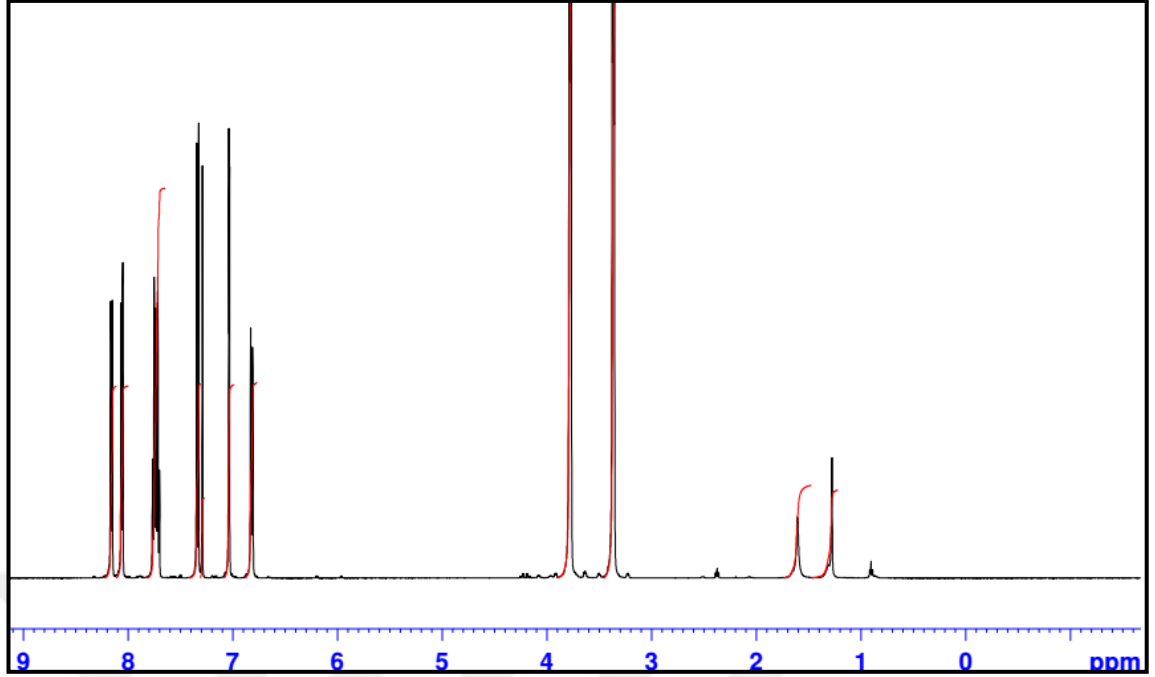


16 nolu bileşiğin IR spektrumu; $\text{CH}_{\text{arom.}}$ gerilme piki $\nu = 2904 \text{ cm}^{-1}$, $\text{CH}_{\text{alif.}}$ Gerilme piki $\nu = 2844 \text{ cm}^{-1}$, karakteristik karbonil ($\text{C}=\text{O}$) piki $\nu = 1674$ ve 1646 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}$ gerilme piki $\nu = 1591$ ve 1557 cm^{-1} 'de görülmüştür (Şekil 3.45).



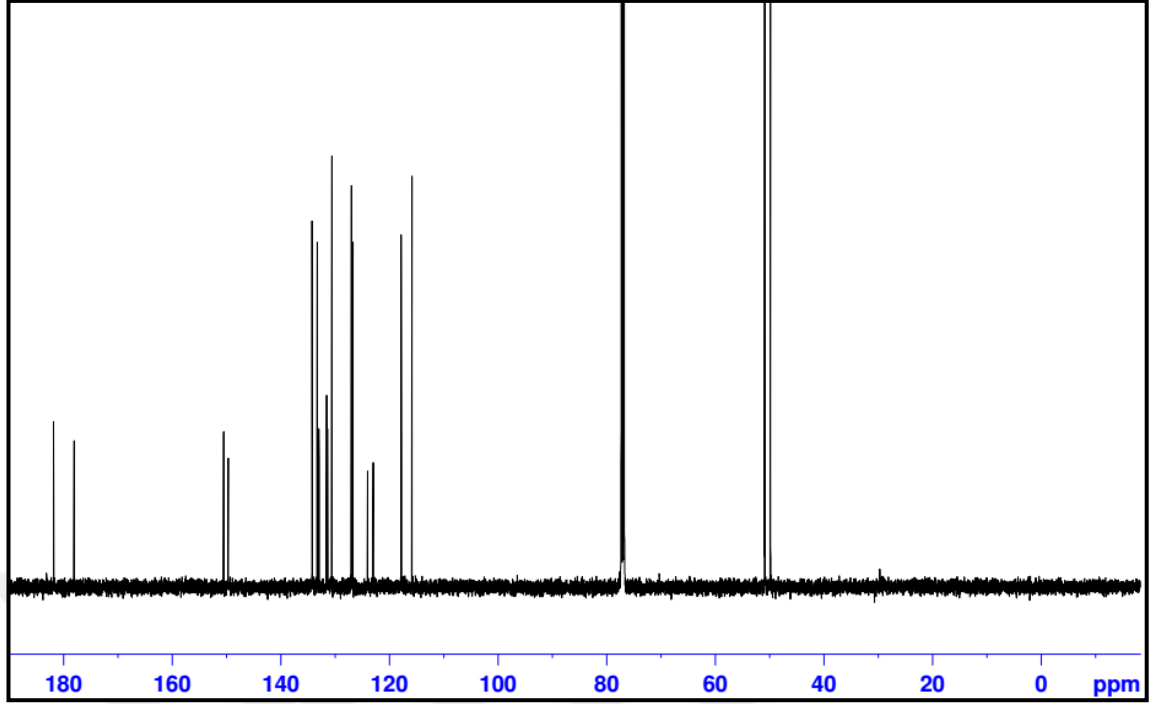
Şekil 3.45: 16 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).

16 nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu; piperazine bağlı aromatik halkadaki protonlar $\delta = 6.98\text{-}7.08$, $7.31\text{-}7.42$ ppm'de dublet, $\delta = 7.26\text{-}7.31$ ppm'de singlet pik vermiştir. Piperazin halkasındaki protonlar $\delta = 3.7\text{-}3.9$ ve $\delta = 3.28\text{-}3.48$ ppm'lerde triplet pik vermiştir. Naftakinondaki aromatik halkadaki protonlar $\delta = 8\text{-}8.2$ ppm'de dublet, $\delta = 7.64\text{-}7.82$ ppm'de triplet pik vermiştir (Şekil 3.46).



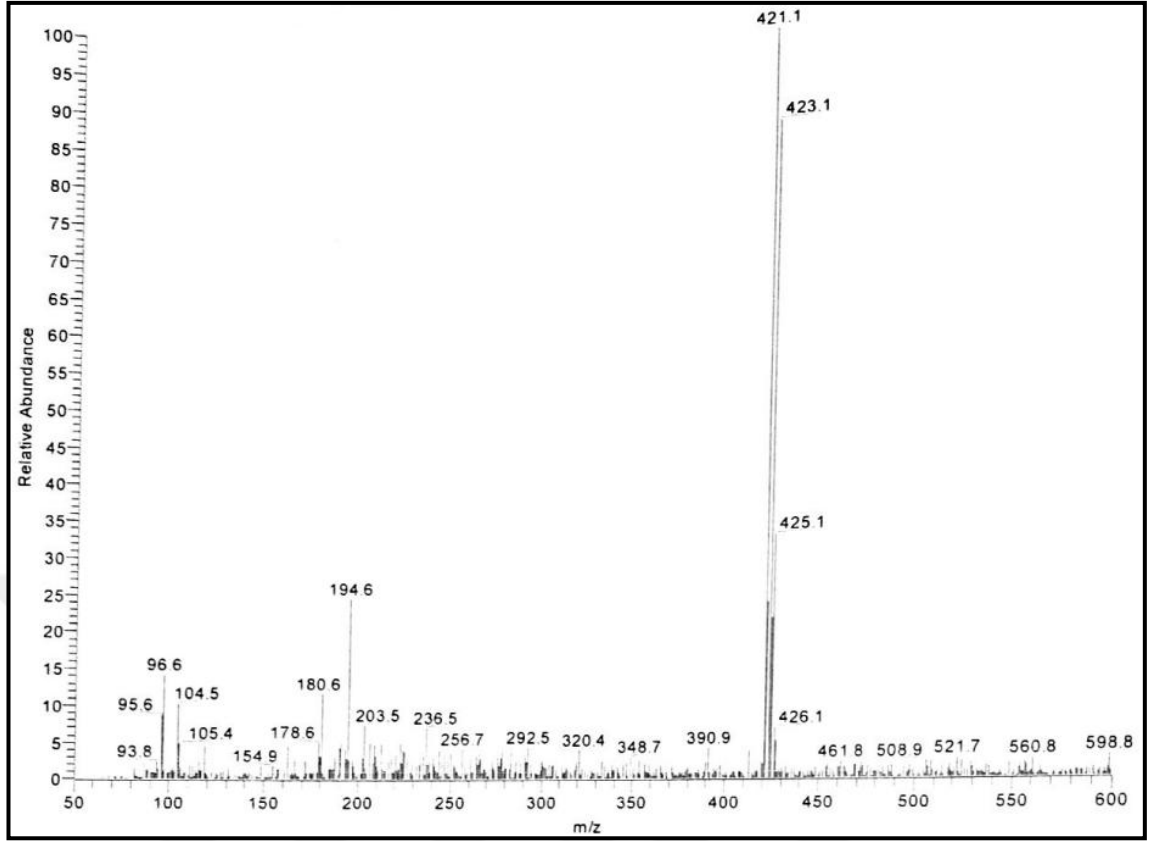
Şekil 3.46: 16 nolu bileşiğin ^1H NMR spektrumu(CDCl_3).

16 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu; piperazindeki karbonlar $\delta = 49.84, 50.89$ ppm'de, aromatik halkadaki karbonlar $\delta = 115.83, 117.81, 122.98, 124.31, 126.70, 126.98, 130.59, 131.39, 132.96, 133.30, 134.23$ ppm'lerde pik vermiştir. $=\text{C}-\text{N}$ yapısındaki karbonlar $\delta = 149.69, 150.49$ ppm'lerde pik vermiştir. $\text{C}=\text{O}$ yapısındaki karbonlar $\delta = 178.35$ ve 181.81 ppm'lerde pik vermiştir. (Şekil.3.47)



Şekil 3.47: 16 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

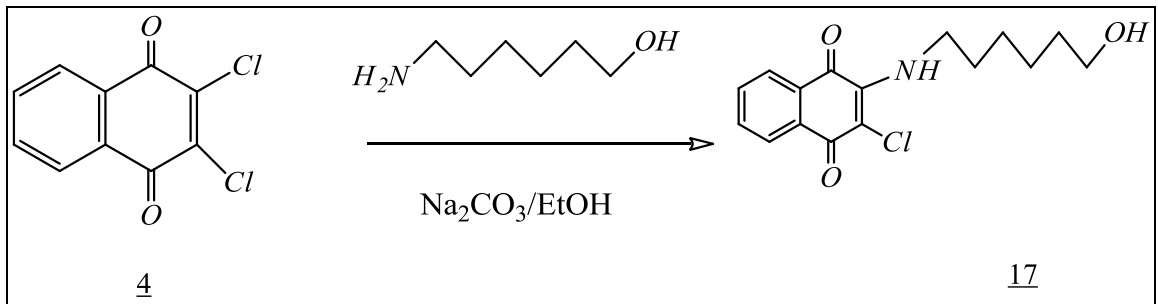
Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3$ ($M_A= 420.02$ g/mol) olan **16** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **16** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z: 421.1$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.48).



Şekil 3.48: 16 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.

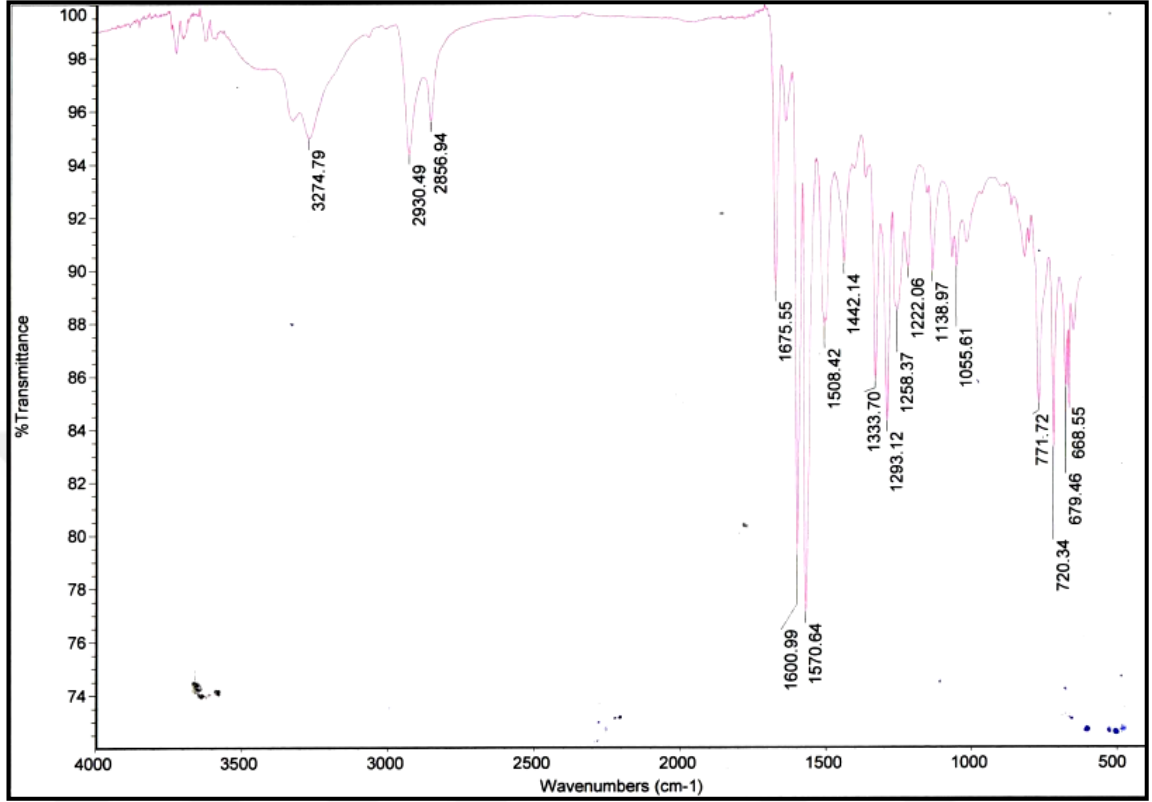
3.2.6. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 6-amino-hekzan-1-ol reaksiyonu

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**II**) ile 6-amino-hekzan-1-ol'in oda sıcaklığındaki $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$ varlığında gerçekleşen reaksiyondan bilinmeyen, yeni 2-(6-amino-hekzil-1-ol)-3-kloro-1,4-naftakinon (**17**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.



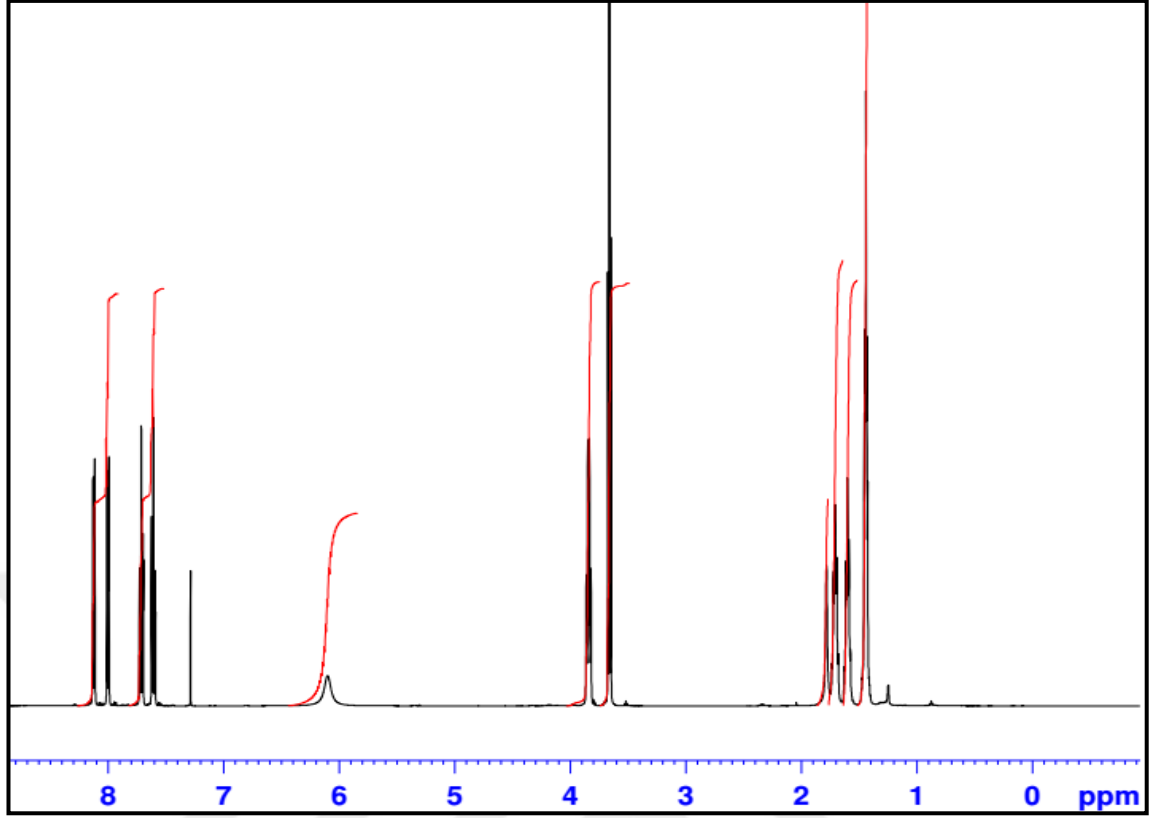
17 nolu bileşiğin IR spektrumu; OH- alkol ucu $\nu = 3274 \text{ cm}^{-1}$, $\text{CH}_{\text{arom.}}$ yapıya ait gerilme bandı $\nu = 2930 \text{ cm}^{-1}$, $\text{CH}_{\text{alif.}}$ Gerilme bandı $\nu = 2856 \text{ cm}^{-1}$, karakteristik karbonil

gerilme bandı C=O $\nu = 1675$ ve 1600 cm^{-1} , C=C gerilme piki $\nu = 1570$ ve 1508 cm^{-1} 'de görülmüştür (Şekil 3.48).



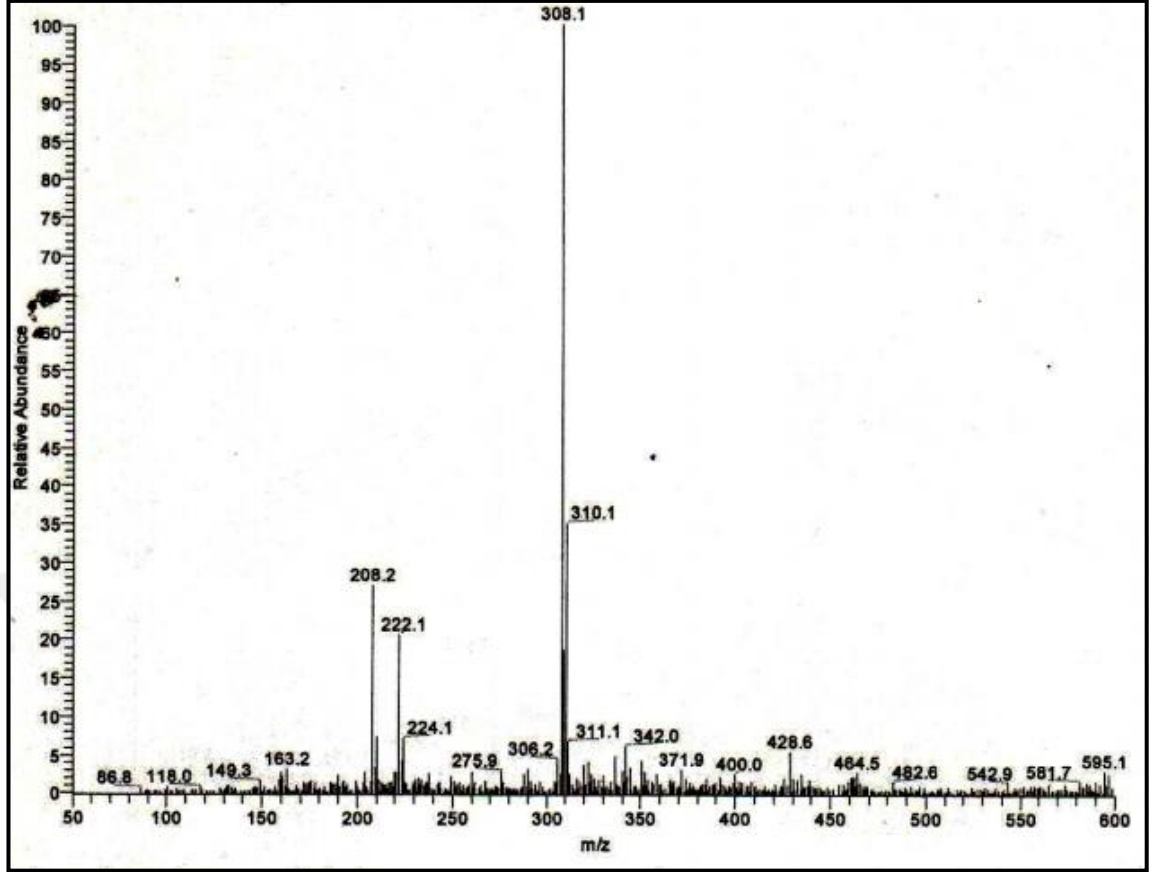
Şekil 3.49: 17 nolu bileşiğin IR Spektrumu(KBr).

17 nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu; alifatik CH₂ ler $\delta = 1.33-1.51$, $1.51-1.64$, $1.64-1.76$, $1.76-1.86$ ppm'lerde multipler pik vermiştir. OH piki $\delta = 3.49-3.74$ ppm'ler triplet pik vermiştir. CH₂-CH₂-OH taki koyu proton $\delta = 3.74-4.03$ ppm'de quartet pik vermiştir. Aromatik halkadaki protonlar $\delta = 7.55-7.83$ ppm'de triplet, $\delta = 7.90-8.26$ ppm'lerde dublet pik vermiştir (Şekil 3.50).



Şekil 3.50: 17 nolu bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

17 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu; alifatik CH_2 'ler $\delta = 25.46, 26.44, 32.93, 31.00$ ppm'de, $\text{CH}_2\text{-OH}$ karbonu 62.69 ppm'de, N-C karbonu $\delta = 44.86$ ppm'de, $=\text{C-N}$ karbonu $\delta = 144.17$ ppm'de, aromatik halkadaki karbonlar $\delta = 126.79, 129.69, 132.39, 132.75, 134.96$ ppm'de, C=O yapısındaki karbon $\delta = 180.43, 176.81$ ppm'de görülmüştür (Şekil 3.51).

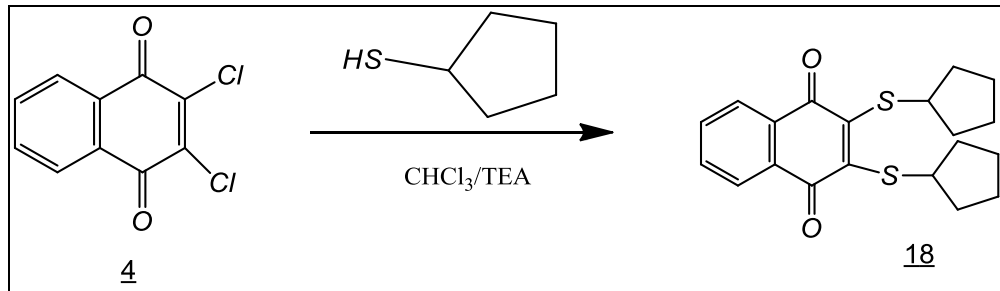


Şekil 3.52: 17 nolu birleşğin +ESI modundaki Full MS spektrumu.

3.3. YENİ S-SÜBSTİTÜE KİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

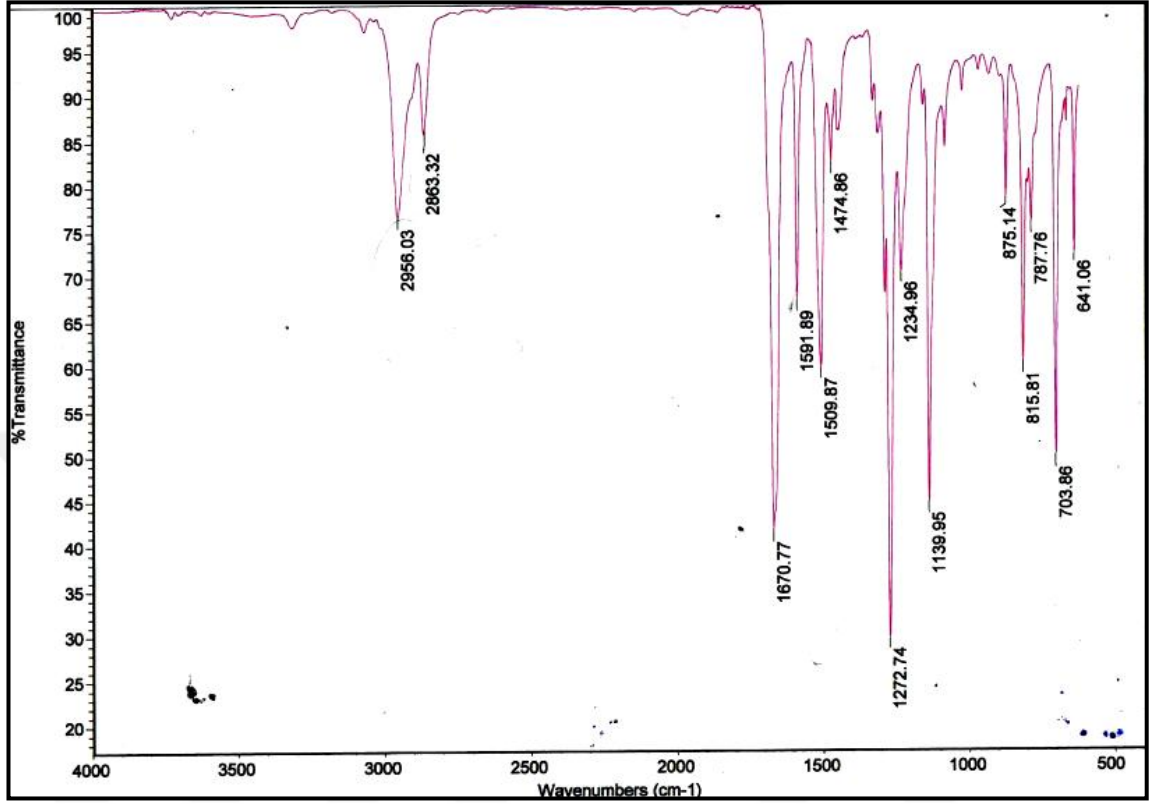
3.3.1. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile siklopentiltiyol reaksiyonu

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile siklopentiltiyol'ün oda sıcaklığındaki CHCl_3/TEA varlığında gerçekleşen reaksiyonundan bilinmeyen, yeni 2,3-bis-siklopentiltiyo-3-kloro-1,4-naftakinon (**18**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.



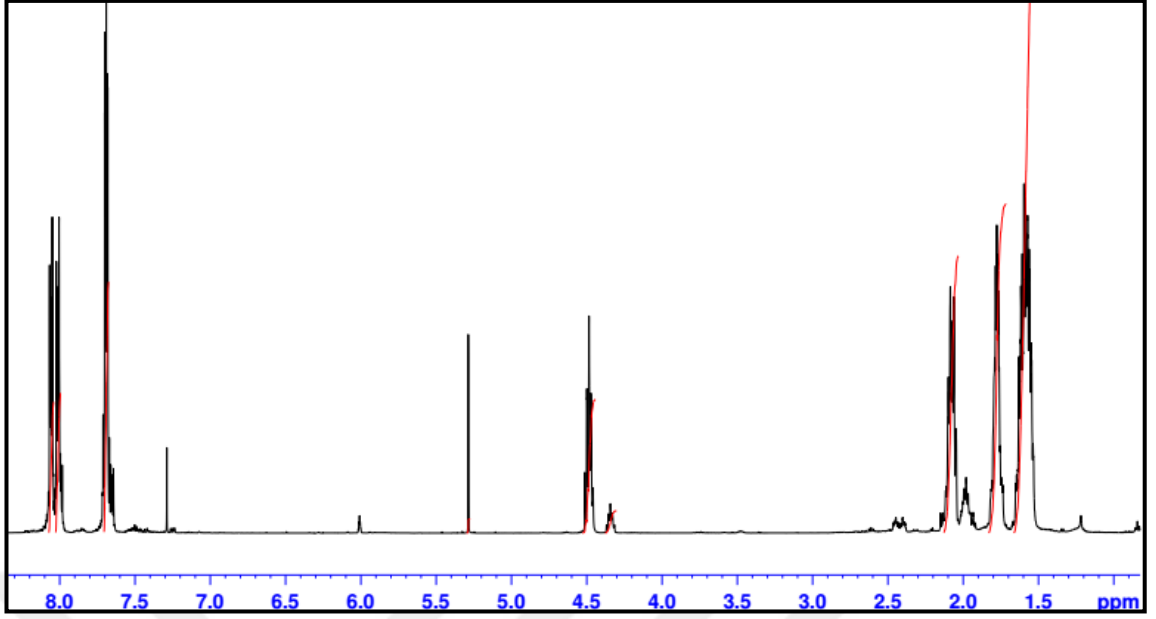
18 nolu bileşiğin IR spektrumu; $\text{CH}_{\text{arom.}}$ aromatik halkanın gerilme pikleri $\nu=2956 \text{ cm}^{-1}$ 'de, $\text{CH}_{\text{alif.}}$ yapısının gerime bantları $\nu=2863 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil C=O karakteristik

gerilme bantları $\nu = 1670 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C=C yapısının gerilme bantları $\nu = 1591 \text{ cm}^{-1}$ görülmüştür (Şekil 3.53).



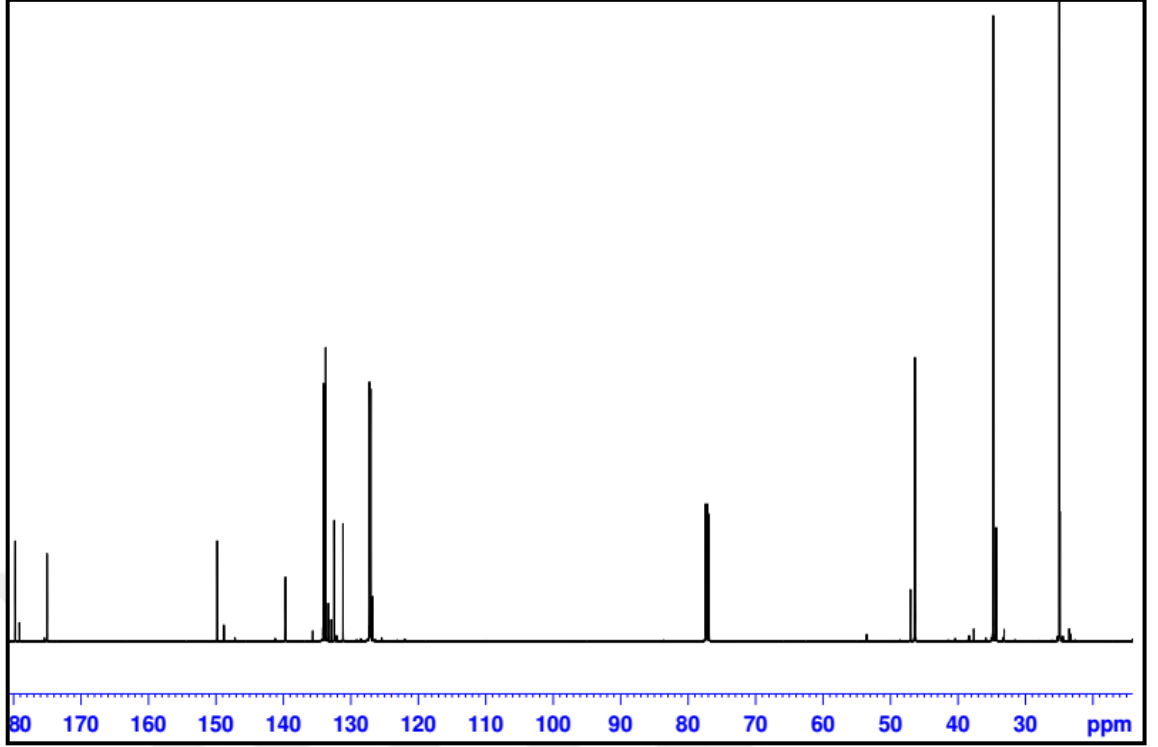
Şekil 3.53: 18 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).

18 nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu; aromatik halkaya ait protonlar $\delta = 7.99\text{-}8.07$ ppm'de triplet, $\delta = 7.66\text{-}7.71$ ppm'de dublet pik vermiştir. Siklo halkasındaki protonlar $\delta = 2.03\text{-}2.13$, $1.72\text{-}1.83$, $1.40\text{-}1.66$ ppm'lerde multipler pik vermiştir (Şekil 3.54).



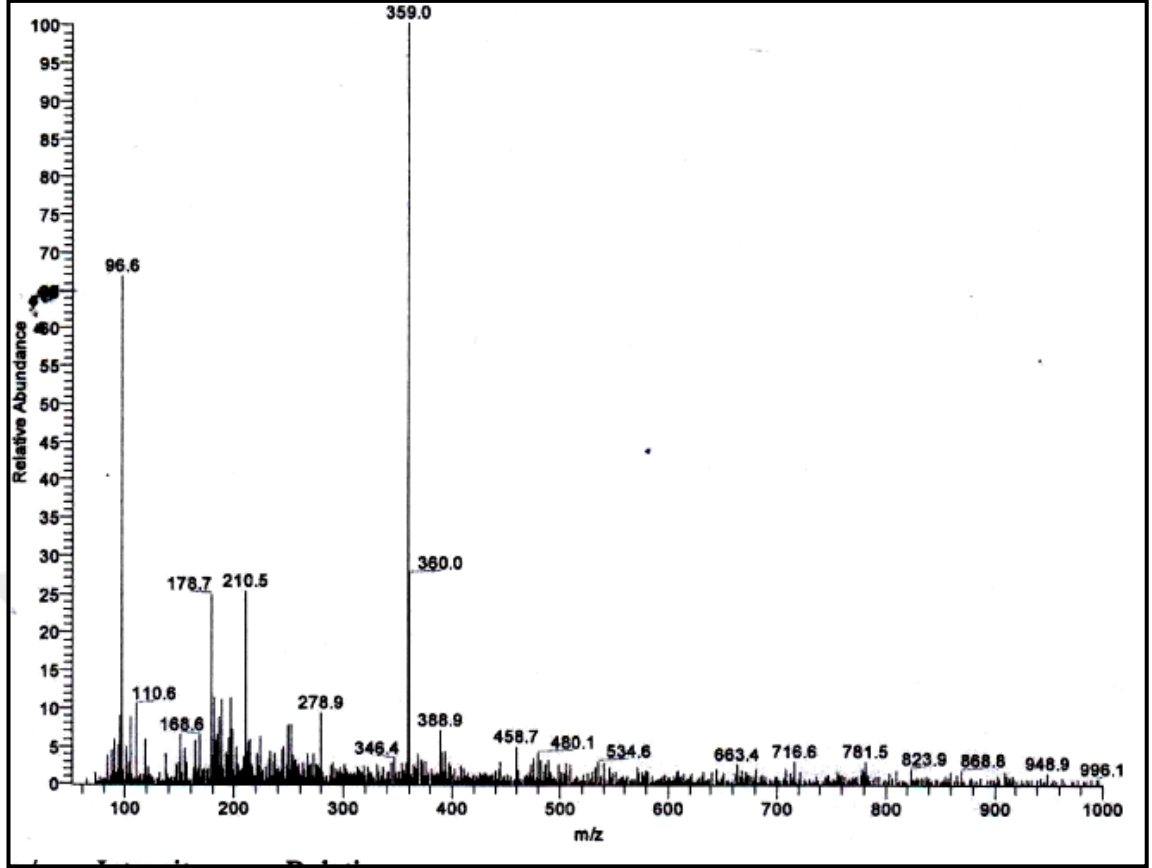
Şekil 3.54: 18 nolu bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

18 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu; siklo halkasındaki karbonlar $\delta = 24.87, 24.99, 34.33, 34.76$ ppm'de ve C-S $\delta = 46.38$ ppm'de gözlenmiştir. Aromatik halkaya ait karbonlar $\delta = 127.08, 127.24, 131.17, 132.48, 133.74, 134.34, 139.70$ ppm'lerde gözlenmiştir. =C-S karbonu $\delta = 149.82$ ppm'de C=O karbonu 175.02 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.55).



Şekil 3.55: 18 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).

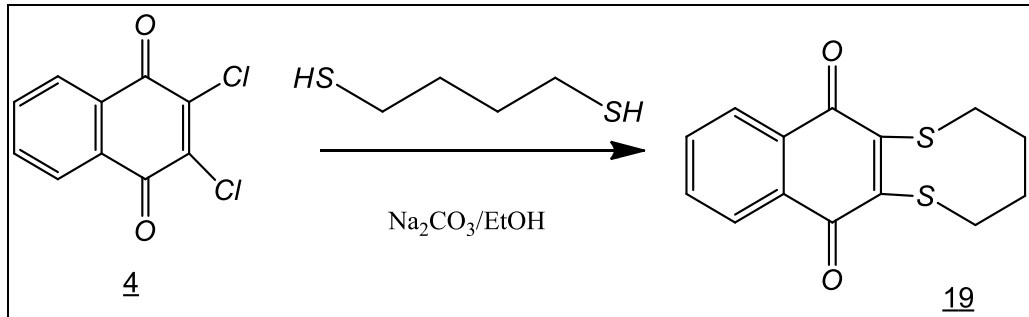
Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$ ($M_A= 358.52 \text{ g/mol}$) olan **18** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **18** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z: 359.0 [\text{M}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.56).



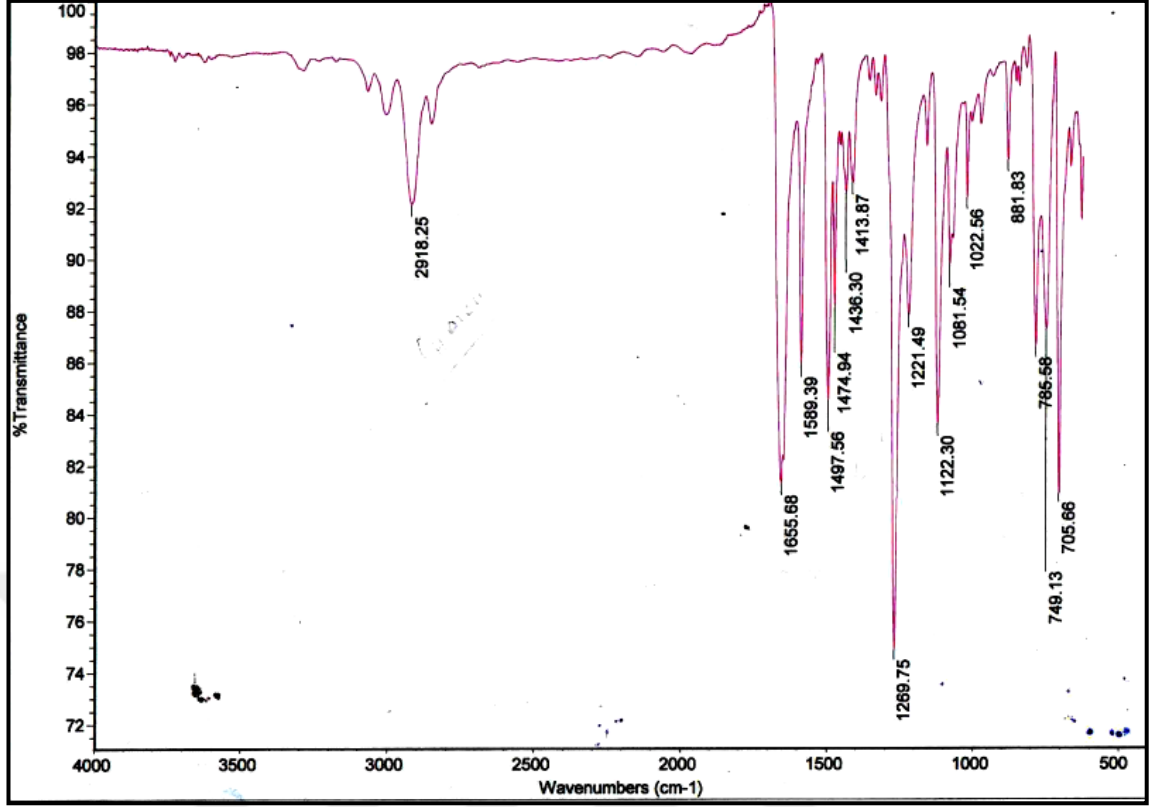
Şekil 3.56: 18 nolu bileşiğin +ESI modundaki full MS Spektrumu.

3.3.2. 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1,4-bütanditiyol reaksiyonu

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (*II*) ile 1,4-bütanditiyol'in oda sıcaklığındaki çözünürlü ortamda $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{EtOH}$ varlığında gerçekleşen reaksiyondan bilinmeyen, yeni 2,3-bisiklobütüliyo-1,4-naftakinon (**19**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

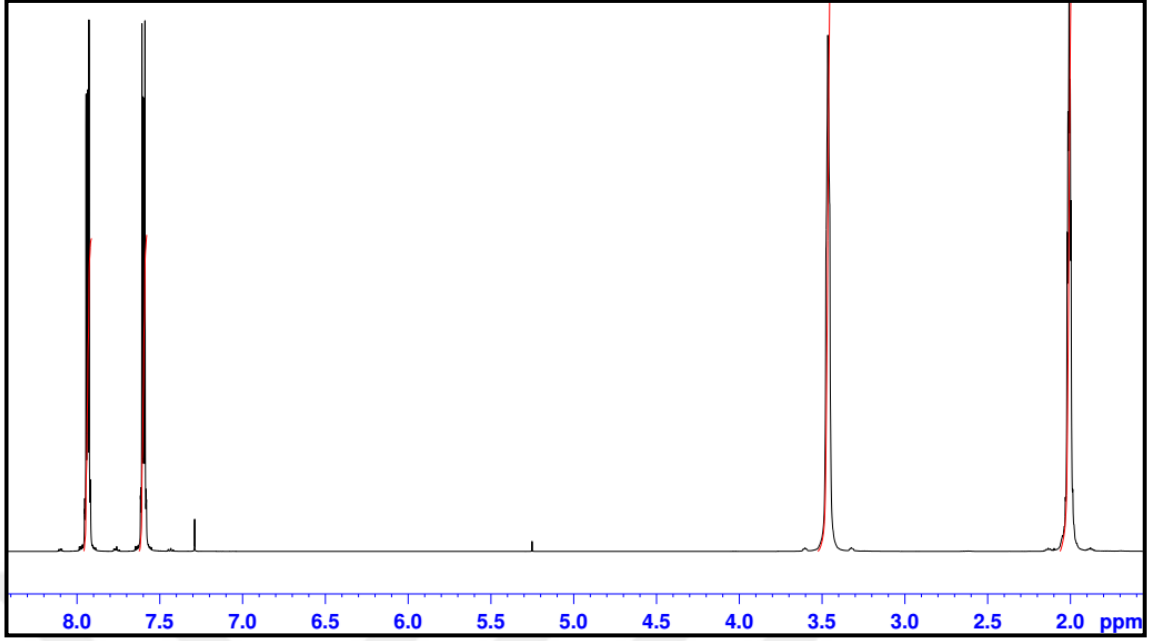


19 nolu bileşiğin IR spektrumu; $\text{CH}_{\text{arom.}}$ aromatik halkaya ait gerilme bantları $\nu = 2918 \text{ cm}^{-1}$, karbonil karakteristik $\text{C}=\text{O}$ gerilme bantı $\nu = 1655 \text{ cm}^{-1}$, $\text{C}=\text{C}$ gerilme bantları $\nu = 1589 \text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür (Şekil 3.57).



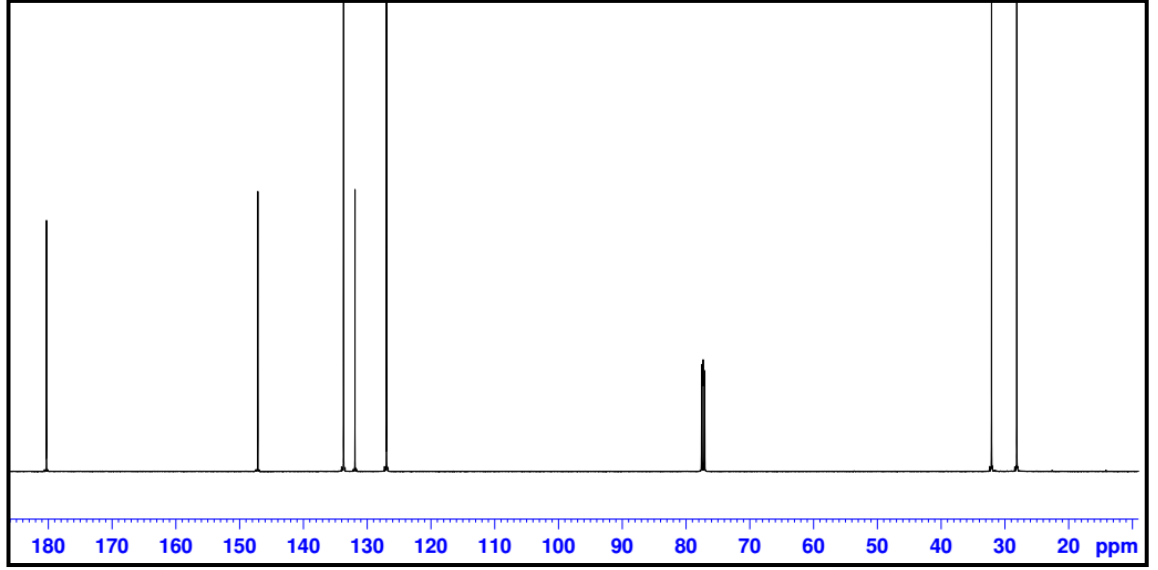
Şekil 3.57: 19 nolu bileşiğin IR Spektrumu (KBr).

19 nolu bileşiğin ¹H NMR spektrumu; aromatik halkadaki protonlar $\delta=7.91$ ppm'de dublet, $\delta=7.58-7.63$ ppm'de triplet pik vermiştir. Kükürte bağlı karbondaki protonlar $\delta=3.41-3.52$ ppm'de singlet pik vermiştir. Siklo halkasındaki karbonlardaki protonlar $\delta=1.8-2.08$ ppm'de multipler pik vermiştir (Şekil 3.58).



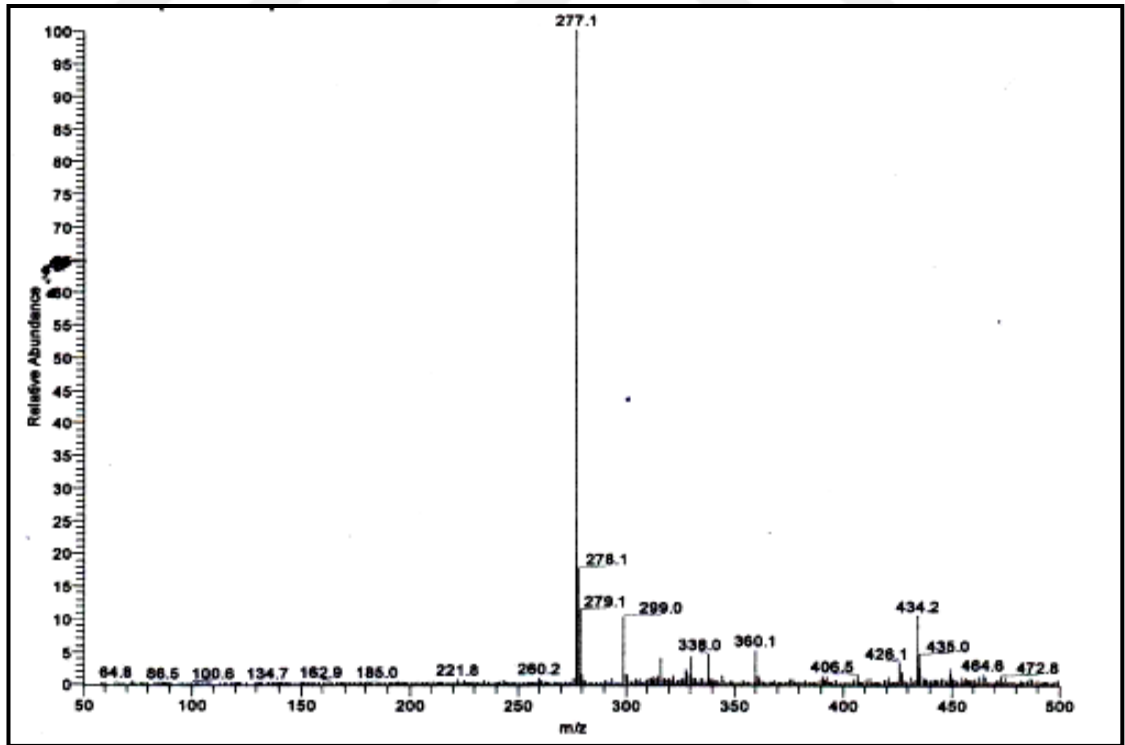
Şekil 3.58: 19 nolu bileşiğin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).

19 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu; siklo yapısındaki karbonlar $\delta= 28.14$ ppm'de, S- CH_2 'deki karbon $\delta= 32.10$ ppm'de, aromatik yapıdaki karbonlar $\delta= 126.97, 131.91, 133.70$ ppm'lerde, =C-S karbonlar $\delta= 147.14$ ppm'de, C=O karbonlar $\delta=180.29$ ppm'de görülmüştür. (Şekil 3.59)



Şekil 3.59: 19 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu(CDCl_3).

Kapalı formülü $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ ($M_A= 276.37$ g/mol) olan **19** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **19** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki m/z : 277.1 $[\text{M}]^+$ olarak belirlendi (Şekil 3.60).



Şekil 3.60: 19 nolu birleşimin +ESI modundaki full MS Spektrumu.

4.BULGULAR

4.1. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER

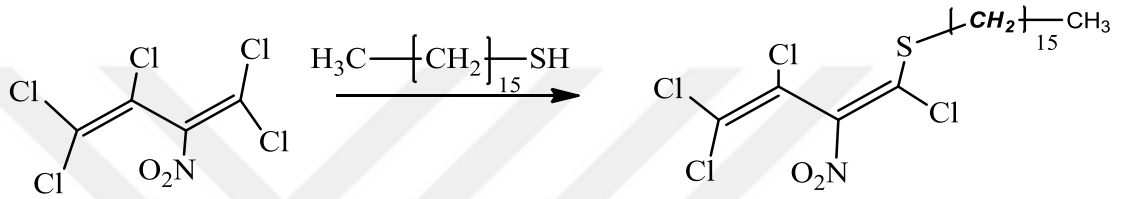
İnce tabaka kromatografisi; DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). Kieselgel 60 (63-200 µm) (Fluka). Kurutma cihazı; Chem-Dry-Laboratory Devices Inc., USA. Rotavapor; Büchi Heating Bath B-490. Erime noktası cihazı; Büchi SMP 20 (B-540). NMR spektrometresi; Varian ^{UNITY} INOVA 500. Elemental analiz cihazı; Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series. UV lambası; CAMAG Muttenz-Schweiz 29200. IR spektrometresi; Perkin Elmer Spectrum One FT-IR (Perkin Elmer Analytical Instruments). Kütle spektrometresi; Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS.

Heksan, petrol eteri, kloroform, etil asetat ve etanol literatüre uygun olarak saflaştırılıp kullanılmıştır. Trikloretilen teknik olarak kullanılmıştır. Sentezlerde kullanılan diğer bütün kimyasal maddelerin belirtilen markaları kullanılmıştır: Benzoil peroksit (Merck), KOH (Merck), NaOH (Merck), HNO₃ (Merck), MgSO₄ (Merck), CaCl₂ (Merck), Na₂SO₄ (Merck), 1,4-butandiyol (Aldrich), 2,3-diklor-1,4-naftakinon (Aldrich), 1-(2-furoil)piperazin (Aldrich), 1-(4-florobenzil)piperazin (Aldrich), 1-(3-florofenil)piperazin (Aldrich), 1-(tetrahidro-2fural)piperazin (Merck), siklopentiltiliyol (Aldrich), 1,4-butandiyol (Aldrich), 1-(2-pridin)piperazin (Aldrich), 1-Bis(4-florofenil)piperazin (Aldrich), 6-amino-1-hekzanol (Fluca), 1-(3,4-diklorofenil)piperazin (Aldrich).

4.2. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN SENTEZİ

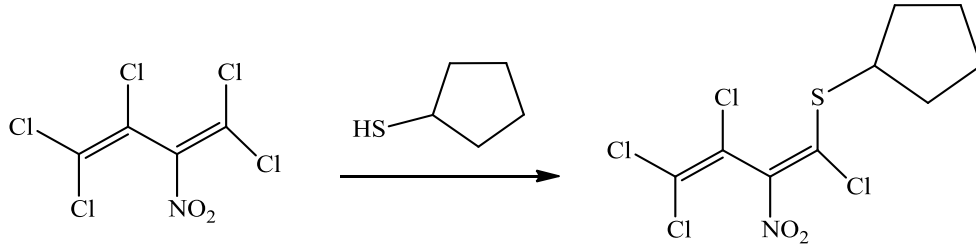
4.2.1. 2-Nitro-1-[hekzadesiltiyo]-1,3,4,4-Tetrakloro-1,3-Bütadien (1) Eldesi

2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien (1g, 3.72 mmol) ile siklopentil merkaptan'ın (0.75g, 3.72 mmol) diklormetan ortamında reaksiyonuna sokularak, oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımının çözücüsü (CH₂Cl₂) evaporatör ile uzaklaştırıldı. Ham ürün kromatografik yöntemle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürün vakum etüvünde kurutuldu.



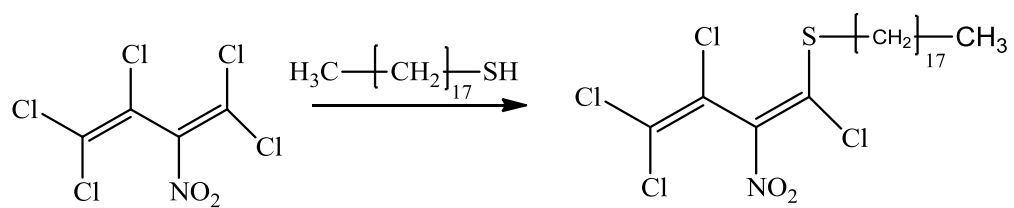
4.2.2. 2-nitro-1-(siklopentiltiyo)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien (2) Eldesi

2-Nitro-pentaklor-1,3-bütadien (1g, 3.72 mmol) ile siklopentil merkaptan'ın (0.75g, 3.72 mmol) diklormetan ortamında reaksiyonuna sokularak, oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımının çözücüsü (CH₂Cl₂) evaporatör ile uzaklaştırıldı. Ham ürün kromatografik yöntemle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürün vakum etüvünde kurutuldu.



4.2.3. 2-Nitro-1,3,4,4-Tetraklor-1-(Oktadesiltiyo)-1,3-Butadien (3) Eldesi

2-Nitropentaklor-1,3-butadien (2 g, 7.37 mmol) ile oktadekantiyol (2.11 g, 7.7 mmol) diklormetan ortamında reaksiyonuna sokularak, oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımının çözücüsü (CH₂Cl₂) evaporatör ile uzaklaştırıldı. Ham ürün kromatografik yöntemle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürün vakum etüvünde kurutuldu.



4.3. ÇALIŞMA METODU A: N-SUBSTİTÜE NİTRODİEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

1-[heksadesiltiyo]-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (*1*), 1-Siklopentiltiyo-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (*2*), 1-oktadesiltiyo-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (*3*) bileşikleri ve piperazin bileşikleri eşit mol oranlarında dikoro metan ortamında 12-24 saat karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına metilen klorür ve 120 (4×30) mL destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla yıkandı, Na₂SO₄ veya MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde geri kazanıldıktan sonra ham ürün karışımı kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

4.4. ÇALIŞMA METODU B: N-, S-, O-SÜBSTİTÜE KİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (*4*) bileşiği ile piperazin bileşikleri eşit mol oranlarında (1:1) alındı, oda sıcaklığında ve kloroform ortamında 12-24 saat karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kloroform ve 120 (4×30) mL destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla yıkandı, Na₂SO₄ veya MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde geri kazanıldıktan sonra ham ürün karışımı kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

4.5 ÇALIŞMA METODU C: N-, S-, O-SÜBSTİTÜE KİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (*4*) bileşiği ile piperazin ve tiyol bileşikleri eşit mol oranlarında (1:1) alındı, oda sıcaklığında, 60 mL etanolde sodyum karbonat varlığında, 12-24 saat karıştırıldı. Reaksiyon ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına kloroform ve 120 (4×30) mL destile su ilave edilerek ekstraksiyon yapıldı. Organik faz destile suyla yıkandı, Na₂SO₄ veya MgSO₄ ile kurutuldu. Çözücü evaporatörde geri kazanıldıktan sonra ham ürün karışımı kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

4.6. ÇALIŞMA METODU D: N-, S-, O-SÜBSTİTÜE KİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (4) bileşiği ile tiyol 250 mL'lik bir balonda, 60 mL kloroformda 1 mL trietilamin varlığında, oda sıcaklığında bir magnetik karıştırıcıda 6 saat karıştırıldı. Kırmızı renkte oluşan reaksiyon çözeltisi, metilen klorür ve 200 mL (50 mL x 4) su ile ekstraksiyonu yapıldı. Organik faz sodyumsülfat ile kurutuldu. Çözücünün evaporatörde geri kazanılmasından sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.



4.5. DENEMELER

4.5.1. Deneme 1 1-oktadesiltiyo-1,3,4,4-tetraklor-2-nitro-1,3-bütadien ile 1-(2-furoil)piperazin reaksiyonu:

2-nitro-1-hekzadesiltiyo-1,3,4,4-triklor-1,3-bütadien (0,1g, 0.2 mmol) (**I**) ile 1-(2-furoil)piperazin'in (0,036g, 0.2mmol) **çalışma metodu A**'a göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyen yeni, 1-[1-(2-furoil)piperazil]-1-hekzadesiltiyo-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-bütadien (**5**) bileşiği sentezlendi.

5: Sarı yağ. Verim: %49. R_f: 0.64(P et:EtAc 2:1). **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): ν=2952, 2853 (C-H_{arom}, C-H_{alif}), 1649(C=O Amid), 1570(C=C), 1529, 1487, 1274(NO₂). **¹H NMR(ppm):** δ = 0.86-0.92 (t, 3H, CH₃), 1.24-1.32(m, 24H, CH₂), 1.37-1.43 (m, 2H, CH₂), 1.65-1.72 (m, 2H, CH₂), 2.97-3.10 (d, 2H, S-CH₂), 3.60-3.80(s, 4H, CH₂_{piper}), 4.05-4.32 (sbr, 4H, CH₂_{piper}), 6.42-6.45(s, 1H, H_{arom}), 7.15-7.17(s, 1H, H_{arom}), 7.52-7.55(s, 1H, H_{arom}). **¹³C NMR(ppm):** δ=14.14(CH₃), 23.71, 28.73, 29.04, 29.37, 29.39, 29.53, 29.62, 29.67, 29.70, 29.75(CH₂), 31.94(S-CH₂), 35.66, 52.91(C_{piper}), 111.79, 118.00, 118.83, 125.04, 126.53, 144.31, 147.28(C_{arom}, C_{butad}), 169.3(C=O). C₂₉H₄₄C₁₃N₃O₄S (M_A = 637.1g/mol) MS [+ESI]: m/z (%) 638.2 (100) [M+H].

4.5.2. Deneme 2 2-nitro-1-hekzadesiltiyo-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien ile 1-(4-florobenzil)piperazin reaksiyonu

2-nitro-1-hekzadesiltiyo-1,3,4,4-triklor-1,3-bütadien (0,1g, 0.2mmol) (**I**) ile 1-(4-florobenzil)piperazin'in (0.0394g, 0.2mmol) **çalışma metodu A**'a göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyen yeni 1-[1-(4-florobenzil)piperazil]-1-hekzadesiltiyo-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-bütadien (**6**) bileşiği sentezlendi.

6: Sarı kristal. Verim: %32. R_f: 0.63(PET:EtAc 2:1). Erime noktası: 75°C **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): ν=2924, 2853(C-H_{arom}, C-H_{alif}), 1620(C=C_{arom}), 1510(C=C_{alken}), 1530, 1279(NO₂), 700-900(substitute benzen). **¹H NMR(ppm):** δ = 0.86-0.92(t, 3H, CH₃), 1.24-1.32(m, 24H, CH₂), 1.37-1.43(m, 2H, CH₂), 1.65-1.72(m, 2H, CH₂), 2.55-2.75(s, 2H, N-CH₂), 2.97-3.10(d, 2H, S-CH₂), 3.50-3.80(s, 4H, CH₂_{piper}), 3.90-4.12(sbr, 4H, CH₂_{piper}), 7.05-7.07(m, 2H, H_{arom}), 7.32-7.35(m, 2H, H_{arom}). **¹³C NMR (ppm):** δ=14.14(CH₃), 23.71, 28.73, 29.04, 29.37, 29.39, 29.53, 29.62, 29.67, 29.70, 29.75, 31.94(CH₂), 35.66(S-CH₂), 52.40, 61.50(C_{piper}), 115.36, 115.53, 126.83(C_{arom}),

C_{butad.}. C₃₁H₄₇Cl₃FN₃O₂S (M_A = 651.15 g/mol) MS [+ESI]: *m/z* (%) 652.1 (100 [M+H]⁺).

4.5.3. Deneme 3 2-nitro-1-hekzadesiltiyo-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien ile 1-(3-florofenil)piperazin reaksiyonu

2-nitro-1-hekzadesiltiyo-1,3,4,4-trikloro-1,3-bütadien (0,1g, 0.2mmol) (**1**) ile 1-(3-florofenil)piperazin'in (0.0365g, 0.2 mmol) **çalışma metodu A**'a göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyen, yeni 1-[1-(3-florofenil)piperazil]-1-hekzadesiltiyo-3,4,4-trikloro-2-nitro-1,3-bütadien(**7**) bileşiği sentezlenmiştir.

7: Turuncu Kristal. Verim: %28. R_f: 0.33(PET:EtAc 9:1).Erime noktası: 82-83°C. **FT-IR** (KBr,cm⁻¹) : ν=2919, 2850(C-H_{arom.} , C-H_{alif.}), 1615(C=C_{arom.}), 1583 C=C_{alken}) , 1533, 1277(NO₂), 700-900(substitute benzen) **¹H NMR(ppm):**δ=0.88-0.92(t, 2H, CH₃) , 1.23-1.33(m, 24H, CH₂), 1.38-1.44(m, 2H, CH₂), 1.67-1.73(m, 2H, CH₂) , 2.66-2.75 (t, 2H, S-CH₂), 3.35-3.45(d, 4H, CH₂_{piper.}), 3.65-4.05(sbr, 4H, CH₂_{piper.}), 6.66(d, 1H, H_{arom.}), 6.69(t, 1H, H_{arom.}), 6.71(d, 1H, H_{arom.}), 7.29(s, 1H, H_{arom.}). **¹³CNMR(ppm):**δ=14.15(CH₃), 22.71, 28.55, 28.71, 29.04, 29.26, 29.38, 29.53, 29.62, 29.67, 29.71, 31.94, 35.63(CH₂), 39.23, 48.79(C_{piper.}) , 107.3, 11.65 (C_{bütad.},C_{arom.}). C₃₀H₄₅Cl₃FN₃O₂S (M_A = 637.12 g/mol) MS [+ESI]: *m/z* (%) 638.1 (100) [M+H]⁺.

4.5.4. Deneme 4 2-nitro-1-siklopentiltiyo-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien ile 1-(4-florobenzil)piperazin reaksiyonu

2-nitro-1-siklopentiltiyo-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien (0,1g, 0.3mmol) (**2**) ile 1-(4-florobenzil)piperazin'in (0.0576g, 0.3mmol) **çalışma metodu A**'a göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyene, yeni 1-[1-(4-florobenzil)piperazinil]-1-siklopentiltiyo-3,4,4-trikloro-2-nitro-1,3-bütadien (**8**) bileşiği sentezlenmiştir.

8: Açık Turuncu katı. Verim :%51 R_f : 0.41(PET:EtAc 2:1). Erime noktası:124°C. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): ν=3052, 2961, 2871, 2805, 2768(C-H_{alif.},C-H_{arom.}) , 1602(C=C_{arom.}) , 1529,1278(NO₂), 700-900(sübsitüe benzen). **¹H NMR(ppm):**δ=1.52-1.76(m, 8H, CH_{siklo.}) , 2.55(s, 1H, S-CH_{siklo.}), 3.45 (s, 4H, CH_{piper.}), 3.5-3.9(m, 4H, CH_{piper.}), 6.94-6.96 (d, 2H, CH_{arom.}), 7.19-7.21(d, 2H, CH_{arom.}). **¹³C NMR(ppm):**δ=24.61, 48.26(C_{siklo.}), 61.57 (S-C_{siklo}) , 52.52, 53.35(C_{piper.}), 115.26, 115.43, 118.12, 124.6, 126.88, 130.7, 130.53, 132.82 (C_{bütad.}, C_{arom.}), 161.26(S-C-N) , 163.21(C-F_{arom.}). C₂₀H₂₃Cl₃FN₃O₂S (M_A = 494.84g/mol) MS [+ESI]: *m/z* (%) 494.0 (100).

4.5.6. Deneme 5 2-nitro-1-siklopentiltiyo-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien ile 1-(3-florofenil)piperazin reaksiyonu

2-nitro-1-siklopentiltiyo-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien (0.1g, 0.3mmol) (**2**) ile 1-(3-florofenil)piperazin'in (0.053g, 0.3mmol) **çalışma metodu A**'a göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyen, yeni 1-[1-(3-florofenil)piperazil]-1-siklopentiltiyo-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-bütadien (**9**) bileşiği sentezlenmiştir.

9 : Açık turuncu kristal. Verim:%35. R_f: 0.53(PET:EtAc 2:1). Erime noktası: 128.5°C **FT-IR** (KBr,cm⁻¹): ν=2962, 2868, 2826(CH_{alif},CH_{arom.}), 1613(C=C_{arom.}), 1529, 1273(NO₂) , 700-900(sübsitüe Benzen). **¹H NMR (ppm)**: δ=1.48-1.77(m, 8H, CH_{siklo}), 3.19-3.32(s, 1H, S-CH_{siklo}), 3.45-3.93(m, 8H, CH_{piper.}), 6.54(d, 1H, CH_{arom.}), 6.59(d, 1H, CH_{arom.}), 6.61(d, 1H, CH_{arom.}). **¹³C NMR(ppm)**:δ=24.64, 48.36(C_{siklo.}), 48.75, 52.72(C_{piper.}), 103.26, 103.46, 107.27, 107.44, 111.64, 111.66, 124.94, 126.69, 130.50, 130.58(C_{arom.}, C_{alif.}), 151.60(N-C_{Fenil}) , 162.82(S-C-N), 164.76(C-F_{arom.}). C₁₉H₂₁Cl₃FN₃O₂S (M_A = 480.81 g/mol) MS [+ESI]: m/z (%) 480.0

4.5.7. Deneme 6 2-nitro-1-oktadesiltiyo-3,4,4-triklor-1,3-bütadien ile 1-(1-tetrahidro-2-furil)piperazin reaksiyonu

2-nitro-1-oktadesiltiyol-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien (0.1g, 0.19mmol) (**3**) ile 1-(1-tetrahidro-2-furil)piperazin'in (0.353g, 0.19mmol) **çalışma metodu A**'a göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyen, yeni 1-[1-(1-tetrahidro-2-furil)piperazil]-1-oktadesiltiyo-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-bütadien (**10**) bileşiği sentezlendi.

10: Sarı katı.Verim: %51. R_f: 0.42(PET:EtAc 1:1). Erime Noktası: 120°C. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹):ν=2952, 2853(CH_{arom.},CH_{alif.}), 1659 (C=O), 1529, 1273(NO₂). **¹H NMR(ppm)**: δ=0.79-0.83(CH₃), 1.15-1.25(m, 30H, CH₂), 1.28-1.35(m, 2H, CH₂), 1.57-1.63(m, 2H, CH_{2fur.}), 2.75-2.97(s, 2H, S-CH₂), 3.75-3.81(m, 2H, CH_{2fur.}), 3.83-3.98(m, 8H, CH_{2piper.}), 4.47-4.57 (t, 1H, CH_{fur.}). **¹³C NMR(ppm)**: δ=14.14 (CH₃), 22.71, 25.79, 27.88, 28.7 , 29.04, 29.37, 29.39, 29.53, 29.62, 29.67, 29.71, 29.76, 31.94(CH₂), 35.61 (S-CH₂), 41.75, 44.74(C_{fur.}), 52.63, 53.51(C_{piper.}), 69.21(C_{fur.}), 118.73, 124.98, 126.57 (C_{bütad.}), 169.84 (C=O). C₃₁H₅₂Cl₃N₃O₄S (M_A =669.19) MS [+ESI]: m/z (%) 692.2 (100) [M+Na]⁺.

4.5.8. Deneme 7 2-nitro-1-oktadesiltiyol-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien ile 1-(4-florobenzil)piperazin reaksiyonu

2-nitro-1-oktadesiltiyol-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien (0.1g, 0.19mmol) (**3**) ile 1-(4-florobenzil)piperazin'in (0.037g, 0.19mmol) **çalışma metodu A**'a göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyen, yeni, 1-[1-(4-florobenzil)-piperazil]-1-oktadesiltiyol-3,4,4-triklor-2-nitro-1,3-bütadien(**11**) bileşiği sentezlendi.

11: Sıvı yağ. Verim :%43. R_F: 0.59(PET:EtAc 2:1). **FT-IR** (KBr ,cm⁻¹): ν=2924, 2853 (CH_{alif} , CH_{arom.}), 1610(C=C), 1529, 1278(NO₂), 700-900(sübstitüe benzen). **¹H NMR(ppm):** δ=0.78-0.82 (t, 3H, CH₃), 1.15-1.25(m, 30H, CH₂), 1.28-1.35(m, 2H, CH₂), 2.35-2.65(s, 2H, N-CH₂), 2.85-2.93(t, 2H, S-CH₂), 3.45-3.85(m, 8H, CH_{piper.}), 6.96-6.99(d, 2H, CH_{arom.}), 7.23-7.29(d, 2H, CH_{arom.}). **¹³C NMR(ppm):** δ=14.15(CH₃), 22.71, 28.69, 29.0, 29.38, 29.52, 29.62, 29.68, 29.71, 29.76, 31.94(CH₂), 35.51 (S-CH₂), 61.48(N-CH₂), 115.58(C_{arom.}). C₃₃H₅₁Cl₃FN₃O₂S (M_A = 679.2) MS [+ESI]: m/z (%) 680.2

4.5.9. Deneme 8 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(2-furoyil)piperazin reaksiyonu

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (2g, 8.8mmol) (**4**) ile 1-(2-furoyil)piperazin'in (1.59g, 8.8mmol)'in **çalışma metodu B**'e göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyen, yeni 2-[1-(2-furoyil)piperazil]-3-kloro-1,4-naftakinon (**12**) sentezlendi.

12: mavi katı. Verim :%22. R_F: 0.23 (PET :EtAc 1:1). Erime noktası: 145°C. **FT-IR** (KBr ,cm⁻¹): ν= 3012(CH_{arom.}), 2917 (CH_{alif.}), 1674, 1624(C=O), 1591, 1556(C=C). **¹H NMR(ppm):**δ=8.03(d, 1H, CH_{fur.}), 7.01-7.06(d, 1H, CH_{fur.}), 6.46-6.50(t, 1H, CH_{fur.}), 7.61-7.69(t , 2H, CH_{arom.}), 7.93-7.97(d, 2H, CH_{arom.}), 3.93-4.2(sbr, 4H, CH_{pip.}), 3.59-3.65(t, 4H, CH_{pip.}). **¹³C NMR (ppm):** δ =51.37(CH_{pip.}), 111.46, 116.94, 116.36, 124.32, 124.36, 126.58, 126.69, 126.92, 127.33, 131.26, 131.39, 133.31, 133.52, 134.19, 134.38, 143.95, 143.96, 147.62, 147.65(CH_{arom.} ,CH_{fur.}), 149.76(=C-O), 159.18(=C-N) , 177.50, 181.60(C=O). C₁₉H₁₅ClN₂O₄ (M_A= 370.796 g/mol) MS[+ESI] m/z (%) (100) 371.1 [M+H]⁺.

4.5.10. Deneme 9 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(2-Piridin)piperazin reaksiyonu
2,3-dikloro-1,4-naftakinon (0.72g, 3.17mmol) (**4**) ile 1-(2-piridin) piperazin 'in (1g, 6.1mmol)**çalışma metodu B**'e göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyen, yeni 2-[1-(2-piridinil)piperazinil]-3-kloro-1,4-naftakinon (**13**) bileşiği kolon kromatografisi ile saflaştırılarak elde edildi.

13: kırmızı yağımsı. Verim: %34.7. R_f : 0.37(CHCl_3). **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): ν = 3012($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2904, 2853($\text{CH}_{\text{alif.}}$), 1674, 1645 (C=O), 1591, 1556(C=C). **^1H NMR(ppm):** δ = 7.94-7.96(t, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.58-7.66(d, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.06(d, 1H, $\text{CH}_{\text{pir.}}$), 7.43-7.48(t, 1H, $\text{CH}_{\text{pir.}}$), 6.59-6.62(t, 1H, $\text{CH}_{\text{pir.}}$), 6.62-6.65(d, 1H, $\text{CH}_{\text{pir.}}$), 3.66-3.68(sbr, 8H, $\text{CH}_{\text{pip.}}$). **^{13}C NMR (ppm):** δ =51.09, 50.94($\text{CH}_{\text{pip.}}$), 106.54, 107.35, 113.85, 123.41, 126.64, 126.85, 131.43, 131.61, 133.19, 133.51, 134.16, 134.28, 137.73, 137.90, 147.95, 149.94($\text{C}_{\text{arom.}}$), 159.23(=C-N), 181.86, 178.04(C=O). $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$ (M_A = 353.812 g/mol) MS[+ESI] m/z (%) (100) 354.1 [M]⁺.

4.5.11. Deneme 10 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(3-florofenil)piperazin'in reaksiyonu

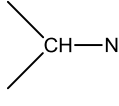
2,3-dikloro-1,4-naftakinon (0.212g, 0.92mmol) (**4**) ile 1-(3-florofenil)piperazin 'in (0.168g, 0.93mmol)**çalışma metodu B**'e göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyen, yeni 2-[1-(3-florofenil)piperazin]-3-kloro-1,4-naftakinon (**14**) sentezlendi.

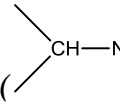
14: Kırmızı katı. Verim: %35. R_f : 0.47(CHCl_3). Erime noktası: 102°C. **FT-IR** (KBr, cm^{-1}): ν = 3015($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2917, 2850 ($\text{CH}_{\text{alif.}}$), 1675, 1647(C=O), 1592, 1557(C=C). **^1H NMR(ppm):** δ = 7.9-8.23(d, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.63-7.83(m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.45-6.88 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{F-arom.}}$), 7.13-7.34(m, 2H, $\text{CH}_{\text{F-arom.}}$), 3.68-3.92 (t, 4H, $\text{CH}_{\text{pip.}}$), 3.3-3.6(t, 4H, $\text{CH}_{\text{pip.}}$). **^{13}C NMR (ppm):** δ = 40.89, 50.97($\text{CH}_{\text{pip.}}$), 103.20, 103.4, 196.64, 106.81, 111.67, 1223.74, 126.68, 126.97, 130.28, 130.41, 131.41, 131.58, 133.25, 134.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 152.55(N-C=), 162.87(=C-N), 181.83, 178.05(C=O). $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClF}$ (M_A = 370.80 g/mol) MS[+ESI] m/z (%) (100) 371.2 [M]⁺.

4.5.12. Deneme 11 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin reaksiyonu

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (2g, 8.8mmol) (**4**) ile 1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin 'in (2.54g, 8.8mmol) **çalışma metodu B**'e göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyen, yeni 2-(1-Bis(4-florofenil)metilpiperazinil)-3-kloro-1,4-naftakinon (**15**) sentezlendi.

15: kırmızı katı. Verim: %41. R_f: 0.75(CHCl₃). Erime noktası: 157°C. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): ν=3015, 2964(CH_{arom.}), 2898, 2815(CH_{alif.}), 1675, 1646(C=O), 1556, 1592 (C=C). **¹H NMR(ppm):** δ= 7.38-7.48(t, 4H, CH_{bis.}), 6.9-7.12(t, 4H, CH_{bis.}), 7.92-8.03(d,

2H, CH_{arom.}), 7.58-7.75(d, 2H, CH_{arom.}), 4.2-4.5(s, 1H, ) , 2.4-2.8(s, 4H,

CH_{pip.}), 3.4-3.8(s, 4H, CH_{pip.}). **¹³C NMR (ppm):** δ = 29.71() , 52.61, 51.61(CH_{pip.}), 115.25, 115.42, 115.67, 122.79, 126.53, 126.87, 128.17, 128.23, 129.77, 131.42, 131.59, 132.47, 132.55, 133.05, 134.07, 137.06, 139.84, 149.87, 160.94, 161.18(C_{arom.}), 163.14 (-C-N), 162.90(=C-F), 177.98, 181.81(C=O). C₂₇H₂₁O₂N₂ClF₂ (M_A= 478.92 g/mol) MS[+ESI] m/z (%) (100) 479.0 [M]⁺.

4.5.13. Deneme 12 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1-(3,4-diklorofenil)piperazin reaksiyonu

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (1.49g, 6.56mmol) (**4**) ile 1-(3,4-diklorofenil)piperazin'in (1.517g, 6.56mmol) **çalışma metodu B**'e göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyen, yeni 2-(1-(3,4-diklorofenil)piperazinil)-3-kloro-1,4-naftakinon (**16**) sentezlendi.

16: Kırmızı katı. Verim :%45. R_f: 0.55(CHCl₃). Erime noktası: 179 °C. **FT-IR** (KBr , cm⁻¹): ν= 2904(CH_{arom.}), 2844(CH_{alif.}), 1674, 1646(C=O), 1591, 1557(C=C). **¹H NMR(ppm):** δ= 6.98-7.08(d, 1H, CH_{fenil}), 7.31-7.42(d, 1H, CH_{fenil}), 7.26-7.31(d, 1H, CH_{fenil}), 3.7-3.9(t, 4H, CH_{pip.}), 3.28-3.48(t, 4H, CH_{pip.}), 8-8.2(d, 2H, CH_{arom.}), 7.64-7.82(t, 2H, CH_{arom.}). **¹³C NMR (ppm):** δ = 49.84, 50.89(CH_{pip.}), 115.83, 117.81, 122.98, 124.31, 126.70, 126.98, 130.59, 131.39, 132.96, 133.30, 134.23(CH_{arom.}), 149.69, 150.49 (=C-N), 178.35, 181.81(C=O). C₂₀H₁₅O₂N₂Cl₃ (M_A= 420.02 g/mol) MS[+ESI] m/z (%) (100) 421.1 [M+H]⁺.

4.5.14. Deneme 13 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 6-amino heksan-1-ol reaksiyonu

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (3.88g, 17mmol) (**4**) ile 6-amino-heksan-1-ol'in (2g, 17mmol) **çalışma metodu C**'e göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyen, yeni 2-(1-amino-heksil-6-ol)-3-kloro-1,4-naftakinon (**17**) sentezlendi.

17: kırmızı katı. Verim : %36. R_f: 0.33(PET:ETAc 1:1). Erime noktası: 93°C. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): ν= 3274(-OH), 2930(CH_{arom.}), 2856(CH_{alif.}), 1675, 1600(C=O), 1570,

1508(C=C), $^1\text{H NMR}(\text{ppm})$: δ = 1.33-1.51(m, 2H, CH₂), 1.51-1.64(m, 2H, CH₂), 1.64-1.76(m, 2H, CH₂), 1.76-1.86(m, 2H, CH₂), 3.49-3.74(t, 1H, OH), 3.74-4.03(q, 2H, CH₂-CH₂-OH), 7.55-7.83(t, 2H, CH_{arom.}), 7.90-8.26(d, 2H, CH_{arom.}). $^{13}\text{C NMR}(\text{ppm})$: δ = 25.46, 26.44, 32.93, 31.00(CH₂ alif.), 62.69(CH₂-OH), 44.86(N-C), 144.17(=C-N), 126.79, 129.69, 132.39, 132.75, 134.96(C_{arom.}), 180.43, 176.81(C=O). C₁₆H₂₈O₃NCl (M_A= 307.1 g/mol) MS[+ESI] m/z (%) (100) 308.1 [M+H]⁺

4.5.15. Deneme 14 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile siklopentiltiyol reaksiyonu

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (1g, 4.4mmol) (**4**) ile siklopentiltiyol'ün (0.45g 4.4mmol) **Çalışma metodu C**'e göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyen, yeni 2,3-bis-siklopentiltiyol-3-kloro-1,4-naftakinon (**18**) sentezlendi.

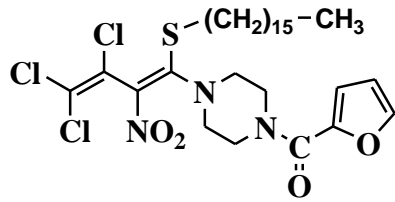
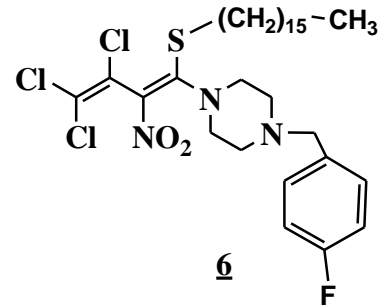
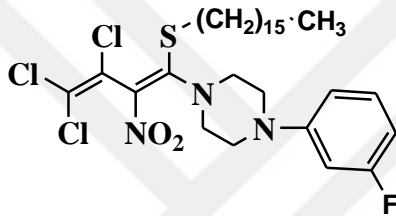
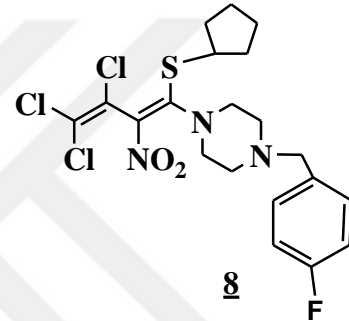
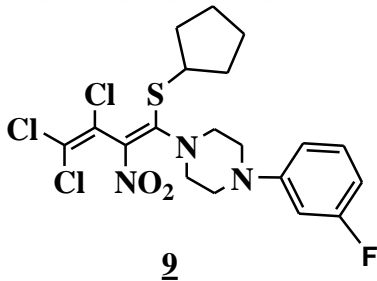
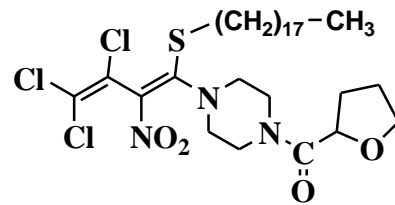
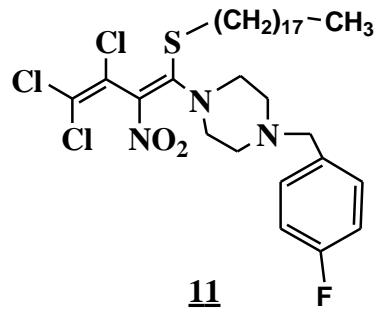
18: Kırmızı katı. Verim : %26.6. R_F:0.72(PET : CHCl₃ 1:2). Erime noktas: 50°C. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): ν = 2956(CH_{arom.}), 2863(CH_{alif.}), 1670(C=O), 1591(C=C). $^1\text{H NMR}(\text{ppm})$: δ = 7.99-8.07(t, 2H, CH_{arom.}), 7.66-7.71(d, 2H, CH_{arom.}), 2.03-2.13, 1.72-1.83, 1.40- 1.66(m, 18H, CH_{siklo.}). $^{13}\text{C NMR}(\text{ppm})$: δ = 24.87, 24.99, 34.33, 34.76(C_{siklo.}) , 46.38 (C-S) , 127.08 ,127.24 ,131.17 ,132.48 ,133.74 ,134.34 ,139.70 (CH_{arom.}), 149.82(=C-S), 175.02 (C=O). C₂₀H₂₂O₂S₂ (M_A= 358.52 g/mol) MS [+ESI]: m/z (%) (100) 359.0 [M]⁺ .

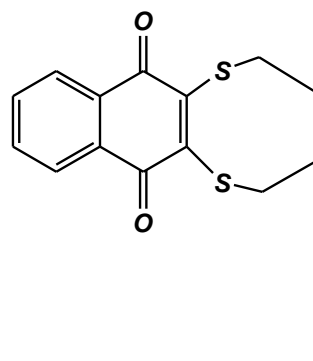
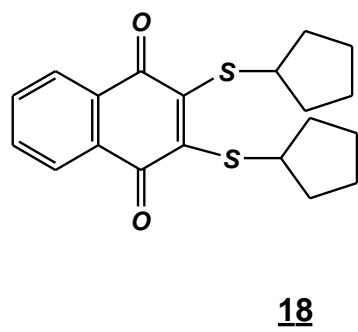
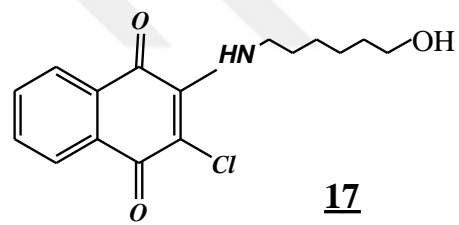
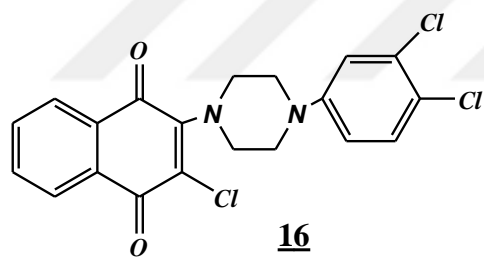
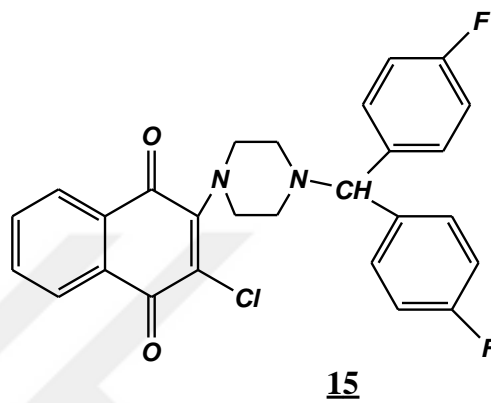
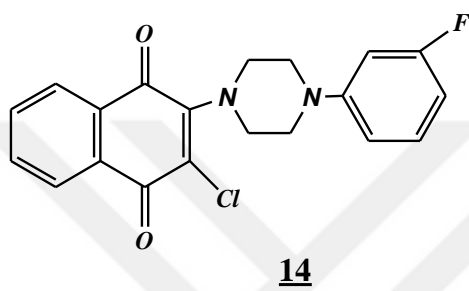
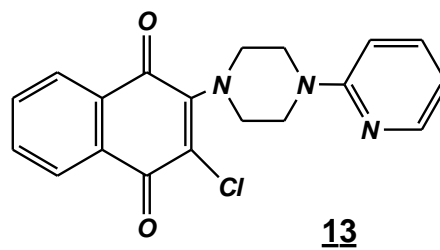
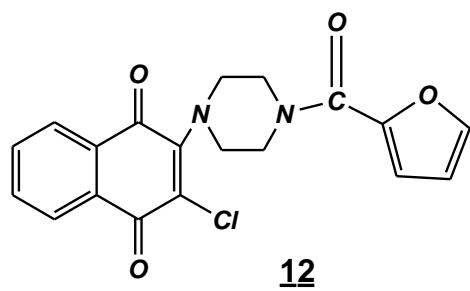
4.5.16. Deneme 15 2,3-dikloro-1,4-naftakinon ile 1,4-bütanditiyol reaksiyonu

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (2g, 8.81mmol) (**4**) ile 1,4-bütanditiyol 'in (1.07g, 8.81mmol) **çalışma metodu D**'e göre gerçekleşen reaksiyonu ile bilinmeyen, yeni 2,3-bis-siklobütiltiyol-1,4-naftakinon (**19**) sentezlendi.

19: kırmızı Kristal katı. Verim : %11 . R_F:0.44(PET:CHCl₃ 1:2). Erime noktası: 157.5°C. **FT-IR** (KBr, cm⁻¹): ν = 2918(CH_{arom.}), 2918(CH_{alif.}), 1655(C=O), 1589(C=C). $^1\text{H NMR}(\text{ppm})$: δ = 7.91-7.96(m, 2H , CH_{arom.}), 7.58-7.63(m, 2H, CH_{arom.}), 3.41-3.52(s, 8H , S-CH₂), 1.8-2.08(m, 8H, CH₂-CH₂). $^{13}\text{C NMR}(\text{ppm})$: δ = 28.14(CH₂ -CH₂), 32.10(S-CH₂), 126.97, 131.91, 133.70(CH_{arom.}), 147.14(=C-S), 180.29(C=O). C₁₄H₁₂O₂S₂ (M_A= 276.37 g/mol)) MS [+ESI]: m/z (%) (100) 277.1 [M]⁺ .

4.7. YENİ SENTEZLENEN N-,S- VE O-SUBSUTİE KONJUGESİKLİK DİON VE POLİHALOBUTADİENLERİN TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU

567891011



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada halokinon ve halobutadienlerin N-, S-, O-nükleofilleri ile reaksiyonlarından bilinmeyen heteroatom substitue kinon ve butadien bileşikleri sentezlendi.

Çalışmanın ilk aşamasında; başlangıç maddesi olarak bilinen 1-[heksadesiltiyol]-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (1), 1-Siklopentiltiyol-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (2), 1-oktadesiltiyol-1,3,4,4-tetrakloro-2-nitro-1,3-bütadien (3) kullanıldı. Polihalo-2-nitro-1,3-butadien bileşikleri taşıdıkları nitro grubundan dolayı N-, S-, O- gibi nükleofilik gruplar içeren amin, alkol ve tiyol bileşikleriyle reaksiyon verebilirler. Reaksiyonlar sonucunda O,S-, S,S-, S,N-, N,O-, ve N,N-süstitüe bileşikler meydana geldiği bilinmektedir.

2-nitro-1-[heksadesiltiyol]-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien (1), 2-nitro-1-siklopentiltiyol-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien (2), 2-nitro-1-oktadesiltiyol-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien (3) ile N-, S-, O-nükleofillerinin reaksiyonlarından bilinmeyen yeni ; **5, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11** bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen yeni N,S-süstitüe butadien bileşiklerinin yapıları; mikro analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR ve MS teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2-nitro-1-oktadesiltiyol-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien (1) ile 1-(2-furoil)piperazin'in reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni **5** nolu bileşik elde edildi. ¹H NMR incelendiğinde; Piperazin halkasındaki metilen protonları $\delta = 3.60-3.80$ ppm'de singlet ve $\delta = 4.05-4.32$ ppm'de broad singlet pik kükürt atomuna bağlı metilen protonları $\delta = 2.97-3.10$ ppm'de dublet pik verdiği gözlenmiştir. ¹³C NMR incelendiğinde; amidteki (C=O) bağına ait karbon piki $\delta = 169.3$ ppm'de, piperazindeki karbon pikleri $\delta = 35.66, 52.91$ ppm'de, kükürte bağlı metilendeki karbon piki $\delta = 31.94$ ppm'de pik verdiği gözlenmiştir.

2-nitro-1-oktadesiltiyoy-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien (1) ile 1-(4-florobenzil)piperazin'in reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni 6 nolu bileşik elde edildi. IR spektrumu incelendiğinde; $C=C_{arom}$ aromatik halkaya ait bant 1620 cm^{-1} de görülmüştür. ^1H NMR incelendiğinde; Piperazin halkasındaki metilen protonları 3.90-4.12 ppm'de broad singlet, 3.50-3.80 ppm'de singlet pik verdiği gözlenmiştir. Kükürte bağlı metilendeki protonları 2.97-3.10 ppm'de dublet pik verdiği gözlenmiştir. ^{13}C NMR incelendiğinde; piperazin halkasına ait karbolar $\delta = 52.40, 61.50\text{ ppm}$ 'de, S- CH_2 ait karbon $\delta = 35.66\text{ ppm}$ 'de pik verdiği gözlenmiştir.

2-nitro-1-oktadesiltiyoy-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien (1) ile 1-(3-florofenil)piperazin'in reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni 7 nolu bileşik elde edildi. ^1H NMR incelendiğinde; Piperazin halkasına ait protonlar $\delta = 3.65-4.05\text{ ppm}$ 'de broad singlet, $\delta = 3.35-3.45\text{ ppm}$ 'de dublet pik, Kükürte bağlı metilendeki protonlar $\delta = 2.66-2.75\text{ ppm}$ 'de triplet pik vermiştir. ^{13}C NMR incelendiğinde; piperazin yapısındaki karbonlar $\delta = 39.23, 48.79\text{ ppm}$ 'de, kükürt atomuna bağlı karbon $\delta = 35.63\text{ ppm}$ 'de pik verdiği gözlenmiştir.

2-nitro-1-siklopentiltiyoy-1,3,4,4-tetrakloro-1,3-bütadien (2) ile 1-(4-florobenzil)piperazin'in reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni 8 nolu bileşik elde edildi. ^1H NMR incelendiğinde; Piperazin yapısına ait protonlar $\delta = 3.5-3.9\text{ ppm}$ 'de multipler pik, Kükürde bağlı karbona ait protonlar $\delta = 3.45\text{ ppm}$ 'de singlet pik vermiştir. Siklo halkasındaki karbonlara ait protonlar $\delta = 2.55\text{ ppm}$ 'de singlet $\delta = 1.52-1.76\text{ ppm}$ 'de multipler pik verdiği gözlenmiştir. ^{13}C NMR incelendiğinde; Butadien yapısındaki S-C-N bağındaki karbon $\delta = 161.26\text{ ppm}$ 'de, piperazin halkasındaki karbonlar $\delta = 52.52, 53.35\text{ ppm}$ 'lerde pik verdiği gözlenmiştir.

2-nitro-1-siklopentiltiyoy-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien (2) ile 1-(3-florofenil)piperazin'in reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni 9 nolu bileşik elde edildi. ^1H NMR incelendiğinde; Piperazin halkasına ait protonlar $\delta = 3.45-3.93\text{ ppm}$ 'lerde multipler pik, siklo yapısına ait protonlar $\delta = 3.19-3.32\text{ ppm}$ 'de singlet ve $\delta = 1.48-1.77\text{ ppm}$ 'de multipler pik verdiği gözlenmiştir. ^{13}C NMR incelendiğinde; butadien yapısındaki bağındaki S-C-N karbon $\delta = 162.82\text{ ppm}$ 'de, piperazin yapısındaki karbonlar $\delta = 48.75, 52.72\text{ ppm}$ 'de ve siklopentan yapısındaki karbonlar $\delta = 24.64, 48.36\text{ ppm}$ 'de pik verdiği gözlenmiştir.

2-nitro-1-oktadesiltiyoy-3,4,4-triklor-1,3-bütadien (**3**) ile 1-(1-tetrahidro-2-furil) piperazin'in reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni **10** nolu bileşik elde edildi. ^1H NMR incelendiğinde; Piperazin yapısına ait karbonlardak protonlar $\delta = 3.83-3.98$ ppm'de multipler pik, kükürde bağlı karbondaki protonlar $\delta = 2.75-2.97$ ppm'de singlet pik verdiği gözlenmiştir. ^{13}C NMR incelendiğinde piperazin halkasındaki karbonlar $\delta = 52.63, 53.61$ ppm'lerde, kükürde bağlı karbon 35.61 ppm'de gözlenmiştir.

2-nitro-1-oktadesiltiyoy-1,3,4,4-tetraklor-1,3-bütadien (**3**) ile 1-(4-florobenzil) piperazin'in reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni **11** nolu bileşik elde edildi. ^1H NMR incelendiğinde; piperazin yapısındaki protonlar $\delta = 3.45-3.85$ ppm'de broad singlet pik, Kükürde bağlı karbondaki proton $\delta = 2.85-2.93$ ppm'de triplet pik, piperazin -CH₂ bağındaki karbondaki protonlar $\delta = 2.35-2.65$ ppm'de singlet pik verdiği gözlenmiştir. ^{13}C NMR incelendiğinde; piperazindeki karbonlar $\delta = 61.48$ ppm'de ,kükürte bağlı karbon $\delta = 35.51$ ppm'de pik verdiği gözlenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında; yeni kinon bileşiklerinin sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak bilinen 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (**4**) kullanıldı. Başlangıç maddesinin N-, S-, O-nükleofillerinin reaksiyonlarından bilinmeyen yeni ; **12,13,14,15,16,17,18,19** bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen yeni N-, S-süstitüe kinon bileşiklerinin yapıları; mikro analiz, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR ve MS teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile 1-(2-furoyil)piperazin'in reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni **12** nolu bileşik elde edildi. ^1H NMR incelendiğinde; Piperazin halkasına ait protonlar $\delta = 3.93-4.2$ ppm'de broad singlet ve $\delta = 3.59-3.65$ ppm'de triplet pik verdiği gözlenmiştir. ^{13}C NMR incelendiğinde; yapısındaki karbonlar $\delta = 51.37$ ppm'de, C=O yapısı 177.50 ve 181.60 ppm'de pik verdiği gözlenmiştir. İki noktada C=O piki görülmesinin nedeni de kinon yapısına piperazinin tek uçtan bağlanması ile açıklanabilir.

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile 1-(2-Piridinil)piperazin'in reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni **13** nolu bileşik elde edildi. ^1H NMR incelendiğinde; Piridin halkasındaki protonlar $\delta = 8.06$ ppm'de dublet, $\delta = 7.43-7.48$ ppm'de triplet , $\delta = 6.59-6.62$ ppm'de triplet, $\delta = 6.62-6.65$ ppm'de dublet, Piperazin yapısına ait protonlar $\delta = 3.66-3.68$ broad

singlet pik verdiği gözlenmiştir. ^{13}C NMR incelendiğinde; piperazin halkasına ait karbonlar $\delta = 51.09, 50.94$ ppm'de, C=O $\delta = 181.86$ ve $\delta = 178.04$ ppm'lerde pik verdiği gözlenmiştir.

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile 1-(3-florofenil)piperazin'in reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni **14** nolu bileşik elde edilmiştir. ^1H NMR incelendiğinde; halkasına ait protonlar $\delta = 3.68-3.92$ ve $\delta = 3.3-3.6$ ppm'de triplet pik verdiği gözlenmiştir. ^{13}C NMR incelendiğinde; piperazin halkasındaki karbonlar $\delta = 40.89, 50.97$ ppm'de, C=O yapısındaki karbon $\delta = 181.83, 178.05$ ppm'lerde pik verdiği gözlenmiştir.

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile 1-Bis(4-florofenil)metilpiperazin'in reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni **15** nolu bileşik sentezlenmiştir. ^1H NMR incelendiğinde; Piperazin halkasındaki protonlar $\delta = 2.4-2.8, 3.4-3.8$ ppm'lerde singlet pik verdiği gözlenmiştir. ^{13}C NMR incelendiğinde; piperazin halkasındaki karbonlar $\delta = 52.61, 51.61$ ppm'de, C=O yapısındaki karbon $\delta = 177.98$ ve 181.81 ppm'lerde pik verdiği gözlenmiştir.

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile 1-(3,4-diklorofenil)piperazin'in reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni **16** nolu bileşik elde edildi. ^1H NMR incelendiğinde; Piperazin halkasındaki protonlar $\delta = 3.7-3.9$ ve $\delta = 3.28-3.48$ ppm'lerde triplet pik verdiği gözlenmiştir. ^{13}C NMR incelendiğinde; piperazindeki karbonlar $\delta = 49.84, 50.89$ ppm'de, C=O yapısındaki karbonlar $\delta = 178.35$ ve 181.81 ppm'lerde pik verdiği gözlenmiştir.

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile 6-amino-hekzan-1-ol'ün reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni **17** nolu bileşik elde edildi. IR spektrumunda OH- alkol ucu $\nu = 3274$ cm^{-1} gözlenmiştir. ^1H NMR incelendiğinde; OH piki $\delta = 3.49-3.74$ ppm'ler triplet pik, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ taki koyu proton $\delta = 3.74-4.03$ ppm'de quartet pik verdiği gözlenmiştir. ^{13}C NMR incelendiğinde; $\text{CH}_2\text{-OH}$ karbonu 62.69 ppm'de, C=O yapısındaki karbon $\delta = 180.43, 176.81$ ppm'de pik verdiği gözlenmiştir. IR'de -OH piki görölmesi nükleofilin düz zincir şeklinde kaldığının kanıtıdır.

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile siklopentiltiyol'ün reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni **18** nolu bileşik elde edildi. ^1H NMR incelendiğinde; $\delta = 7.99-8.07$ ppm'de triplet, $\delta = 7.66-7.71$ ppm'de dublet pik, siklo halkasındaki protonlar $\delta = 2.03-2.13, 1.72-1.83, 1.40-$

1.66 ppm'lerde multipllet pik verdiği gözlenmiştir. ^{13}C NMR incelendiğinde; siklo halkasındaki karbonlar $\delta = 24.8, 24.99, 34.33, 34.76$ ppm'de ve C-S $\delta = 46.38$ ppm'de, C=O karbonu 175.02 ppm'de pik verdiği gözlenmiştir. C=O tek pik verdiği görölmektedir, bunun nedeni iki klor atomu ile siklopentiltiyol yapısının yer değiştirmesidir. İki ucundan da yapının bağlanması ile açıklanabilir.

2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**4**) ile 1,4-bütanditiyol'un reaksiyonu sonucu bilinmeyen yeni **19** nolu bileşik elde edildi. ^1H NMR incelendiğinde; bağlı karbondaki protonlar $\delta = 3.41-3.52$ ppm'de singlet pik, Siklo halkasındaki karbonlardaki protonlar $\delta = 1.8-2.08$ ppm'de multipllet pik verdiği gözlenmiştir. ^{13}C NMR incelendiğinde; =C-S karbonlar $\delta = 147.14$ ppm'de, C=O karbonlar $\delta = 180.29$ ppm'de pik verdiği gözlenmiştir. C=O C-NMR da tek bir noktada pik vermiştir. Bu durum 1,4-bütanditiyolün iki klor atomu ile yer değiştirerek halka kapanması yapmasıyla açıklanabilir. H-NMR spekturumdan -SH pik görölmemesi de bize halka kapanmasının gerçekeştiğini göstermektedir.

Sentezlenen bütün yeni bileşiklerin yapıları; mikro analiz, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR ve MS teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

KAYNAKLAR

- [1]. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1986, Vol. AG, VCH Verlagsgesellschaft, mbH.
- [2]. Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 1964, Second Edition.
- [3]. Ol'dekop, Yu. A., Kaberdin, R. V., 1986, *Zh. Org. Khim.*, 22 (7), 1389-1393.
- [4]. İbiş, C., Göksel, F. S., Sayıl, Ç., 1995, Neue offenkettige oder cyclische thioether mit dien-, tetraen- und hexaenstruktur aus hexachlobutadien, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 107, 227-233.
- [5]. İbiş, C., 1996, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 118, 49-60.
- [6]. Astreitwieser, A., Heatcock, C.H., 1976, *Introduction to Organic Chemistry*, Collier Mac Millan International Editions U.S.A Sy, 1024.U.S.A.
- [7]. Brun, M.P., Braud, E., Anotti, D., Monde'Sert, O., Quaranta, M., Montes, M., Miteva, M., Gresh, N., Ducommun, B., And Garbay, C., 2005, Design, synthesis, and biological evaluation of novel naphthoquinone derivatives with CDC25 phosphatase inhibitory activity, *Bio. Med. Chem.*, 13, 4871-4879.
- [8]. Sayil M.Ç., Deniz N.G., Çinarli A., "Synthesis of N-, S-, O-substituted quinone dyes and their dyeability onpolyester fibers", *PROGRESS IN ORGANIC COATINGS*, vol.98, pp.39-42, 2016
- [9]. Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., Logue, M.W., *Organic Chemistry, Sixth Edition*.
- [10]. Rappoport, Z., 2000, *The Chemistry of Dienes and Polyenes, Volume 2*, John Wiley & Sons, Ltd., England, 0-471-72054-2.
- [11]. March, J., 1985, *Advanced Organic Chemistry; Reactions, Mechanism and Structure, Third Edition.*, Wiley, New York, s. 668– 670.
- [12]. Diamond Alkali Company (Ert H. Bluestone), U.S.Patent 3021370 (13 Febr. 1962), 1962, *Chem. Abst.*, 57, 3293c.
- [13]. Roedig, A., İbiş, C., Zaby, G., 1981, Reactionen von Polychlor-1,3-butadienen und Polychlorbutenen mit Thiولاتen, *Chem. Ber.*, 114, 684-698.
- [14]. Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., Zapol'skii, V.A., 1997, Nitrobutadienes and their halogen derivatives: synthesis and reactions, *Russian Chemical Reviews*, 66(10), 827-842.

- [15]. Zapol'skii, V.A., Potkin, V.I., Nechai, N.I., Kaberdin, R.V., 1993, Reaction of halo-substituted nitro-1,3-butadienes with benzotriazole and indole, *Zh. Org. Khim.*, 29, 885-888.
- [16]. Potkin, V.I., Zapol'skii, V.A., Nechai, N.I., Kabrdin, R.V., 1996, Synthesis of polyfunctional heterocyclic drivatives of halonitrobutadienes, *Dokl. Akad. Nauk Belarusi*, 40(3), 81-85.
- [17]. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1969, 3, Interscience Publishers, a Division of John Wiley&Sons, Inc., Newyork, 838-860.
- [18]. Lucien, J., Barrault, J., Guisnet, M., And Maurel, R., 1978, Thiol Synthesis from Carbonyl Compounds, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 17 (4), 354-357.
- [19]. Claydan, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P., 2000, *Organic Chemistry*, Oxford Universty Press, USA, 0198503466.
- [20]. Solomons, T.W.G., 1996, *Organic Chemistry*, Sixth Edition, John WILEY & Sons., Inc.U.S.A.
- [21]. Bingöl, G., 1977, *Vitaminler ve Enzimler*, Ankara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi Yayınları, Ders Kitabı Seri No: 46.
- [22]. Louis, F.F., Fieser, M., 1967, *Reagents for Organic Synthesis*, New York.
- [23]. Jindaprasert, A., Springob, K., Schmidt, J., De-Eknamkul, W., And Kutchan, T.M., 2008, Pyrone polyketides synthesized by a type III polyketide synthase from *Drosophyllum lusitanicum.*, *Phytochemistry*, Vol 69, Issue 18, 3043- 3053.
- [24]. Springob, K., Samappito, S., Jindaprasert, A., Schmidt, J., Page, J.E., De-Eknamkul, W., And Kutchan T.M., 2006, A polyketide synthase of *Plumbago indica* that catalyzes the formation of hexaketide pyrones, *FEBS Journal*, Volume 274 Issue 2, 406-417.
- [25]. Snell, J.M., Weissberger, A., 1939, The reaction of thiol compounds with quinines, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 450-453.
- [26]. Cowan, M. M., 1999, Plant Products As Antimicrobial Agents, *Clinical Microbiology Rewievs*, 12 (4): 564-582.
- [27]. Kashyap, A. K., Gupta, S. L., 1981, Effects of dichlone on Growth, Macromolecular Synthesis and Photosynthetic Pigments in Blue-Green Algae, *Acta Botanica Indica*, 9 (2), 265-271.
- [28]. Patrizia, D.N., Paolo, M., Graziano, Z., 2006, Effect of vitamin K-3 on plasma membrane-bound H⁺-ATPase and reductase activities in plants, *Plant Science*, 170, 936-941.

- [29]. Shinkarev, V.P., 2006, Ubiquinone (coenzyme) Q10 binding sites: Low dielectric constant of the gate prevents the escape of the semiquinone, *Federation of European Biochemical Societies Letters*, 580, 2534-2539.
- [30]. Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, 1969, 20, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons., Inc., Newyork, 205-215.
- [31]. Young, L., Maw, G.A., 1958, The Metabolism of Sulfur Compounds, John Wiley & Sons, Inc., NewYork.
- [32]. Challenger, F., Gren Wood, D., 1949, *Biochem.J.*, 44, 87.
- [33]. OVERMAN, SMOOT And OVERMAN, 1974, "The Reduction of Aryl Disulfides with Triphenyl phosphine and water" , *Synthesis*, 59.
- [34]. *Rodd's Chemistry Of Carbon Compounds* , 1964, Second Edition, I, Part A, 73-92.
- [35]. DANEHY And HUNTER, 1967, "The Alkaline Decomposition at Organic Disulfides II. Alternative Phatways as Determined by Structure" , *J.Am.Chem.Soc.*, 32, 2047.
- [36]. Wardell., 1974, "The Chemistry of the Thiol Group", J.Wiley & Sons I, 211, 215.
- [37]. Fryling, C.F., in Whitby G.S., et. Al., eds., 1963, *Synthetic Rubber*, John Wiley & Sons.Inc.4.
- [38]. Malcolm, I., Elena, J., et. Al., 2000, U.S.Pat. 6,485,736.
- [39]. Fryling, C.F., in Whitby G.S., et all, eds., 1954, *Synthetic Rubber*, John Wiley and Sons, Inc., NewYork, Chap. 8.
- [40]. Cameron, G.H., Duke, A. J., 1967, U.S.Pat.3.352.810.
- [41]. Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology , 1969, "Thiols", 3, Interscience Publishers, a division of John WILEY & SONS., Inc., Newyork, 838-860.
- [42]. Oswald, A.A., Griesbaum, K., 1966, *Organic Sulfur Compounds*, Vol.II, Chap.9.
- [43]. Stacey, F.W., Harris, J.F., in A.C.Cope, et. Al., eds., 1963, "Organic Reactions", John Wiley & Sons.Inc., 4.
- [44]. *Ulmann's, Encyclopedia Of Industrial Chemistry*, 1983, 23, 173-196.
- [45]. Reid, E.E., 1958, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, II*, Chemical Publishing Co., New York, 13-57.
- [46]. Ross, J., 1934, "The Action of Sodium Ethoxide upon Phenyl Thiocyanate" J. Am. Soc., 56, 727.

- [47]. *Rodd's Chemistry Of Carbon Compounds*, 1965, Chapter-6, 113-121.
- [48]. Beyer, H., 1963, *Organic Chemistry*, The Institute For Organic Chemistry, Ernst-Moritz-Arndt University Greifswald VEB Edition, Leipzig, 104-107.
- [49]. *Ann.Rep.Chem.Soc.(London)*, 1920, 58; 1922-1923.
- [50]. Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., Zaplasky V.A., 1996, *Dokl. Akad. Navuk Belarusi.*, 40 (1), 68.
- [51]. Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., Suboch, V.P., 1993, *Zh. Org. Khim.*, 2 (5), 1069.
- [52]. Ol'dekop Yu. A., Potkin, V.I., Dubova, E.Yu., 1991, *Ser. Khim. Navuk.*, 4, 113.
- [53]. Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., Zapol'skii, V.A., 1997, *Russian Chemical Reviews*, 66 (10), 827-842.
- [54]. Ol'dekop, Yu. A., Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., 1980, *Zh. Org. Khim.*, 16, 543.
- [55]. Gökmen Z., "New Heterocyclic Compounds From Butadienyl Sulfanes And Thiols", *Asian Journal Of Chemistry*, vol.26, pp.991-996, 2014.
- [56]. İbiş, C., Göksel, F.S., 1994, Neue thioether aus 2-nitro-pentachlor-1,3-butadien und sulfonyl- und sulfinyl-1,3-butadiene aus tetrakis(organylthio)- und tris(organylthio)-1,3-butadienen, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 97, 165-171.
- [57]. Shainyan, B. A., 1986, *Russian Chemical Reviews*, 55 (6), 511-530.
- [58]. İbiş C., Gökmen Z. , Çetin Z. , "Synthesis Of Some Novel S-And N,S-Substituted Chlorobutadienes", *Phosphorus Sulfur And Silicon*, vol.187, pp.965-975, 2012.
- [59]. Deniz N.G., İbiş C., "The Vinylic S-N Reactions Of Nitrodienes With Heteroatom-Substituted Nucleophilicities And Their Structural Studies", *Heteroatom Chemistry*, vol.26, pp.51-62, 2015.
- [60]. İbiş C., Gökmen Z., "Novel N,S-Substituted Dienes By The Reactions Of 2-Nitrothiosubstituted Halodienes And Primary Amines", *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, vol.179, pp.2537-2542, 2004.
- [61]. Gökmen Z., Deniz N.G., Onan M.E., Stasevych M.V. , Zvarych V., Komarovska-Porokhnyavets O. , et al., "Synthesis, Characterization and Biological Evaluations of Novel 1,4-Substituted Piperazine Derivatives", *WULFENIA*, vol.22, pp.371-391, 2015.
- [62]. İbiş, C., Gökmen, Z., 2006, *Acta Crystall.*, E62, o2932–o2933.
- [63]. Deniz N.G., İbiş C., "Crystal Structure Of 1-(4-Fluorophenyl)-4-[(1e)-3,4,4-Trichloro-2-Nitro-1-(Propylsulfanyl)Buta-1,3-Dien-1-Yl]Piperazine", *X-ray Structure Analysis Online*, vol.25, pp.69-70, 2009.

- [64]. İbiş C., Gökmen Z., "3,4,4-Trichloro-1-(4-Chlorophenylsulfanyl)-1-[4-(2-Fluorophenyl) Piperazinyl]-2-Nitro-Buta-1,3-Diene", "Acta Crystallographica Section E62", o2932-o2933, (2006),, vol.E62, pp.0-0, 2006.
- [65]. Deniz N.G., İbiş C., "Synthesis Of Novel N-, S-Substituted-Polyhalo-1,3-Butadienes And Crystal Structure Of Dibutadienyl Homopiperazine Structure Of Dibutadienyl Homopiperazine", JOURNAL OF CHEMICAL SCIENCES, vol.125, no.4, pp.755-764, 2013.
- [66]. Gökmen Z., İbiş C., "Structural Investigation Of 3,4,4-Trichloro-1-(4-Benzylpiperidine)-1-(2-Naphthylthio)-2-Nitro-1,3-Butadiene", Asian Journal Of Chemistry, vol.23, no.7, pp.2911-2914, 2011.
- [67]. İBİŞ, C., SAYIL, C., 2001, New N-, S-substituted nitrodienes from reactions of primary and secondary amines with mono(thio) substituted nitrodienes, *Rev. Roum Chim.*, 46(3), 211-216.
- [68]. İbiş, C., Sayıl, Ç., Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 92, 39-44 (1994).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Memet Erdi ONAN
Doğum Yeri	Kadıköy
Doğum Tarihi	27.01.1991
Uyruğu	T.C.
Telefon	0536.453.39.21
E-Posta Adresi	erdionan@gmail.com



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Hacettepe Üniversitesi
Fakülte	Fen
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	2013

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri
Anabilim Dalı	Kimya
Programı	Organik Kimya
Mezuniyet Tarihi	2017

Makale ve Bildiriler	
Gökmen Z., Deniz N.G., Onan M.E., Stasevych M.V., Zvarych V., Komarovska Porokhnyavets O., et al., "Synthesis, Characterization and Biological Evaluations of Novel 1,4-Substituted Piperazine Derivatives", Wulfenia, vol.22, pp.371-391, 2015"	