



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

HALOBENZOKİNON VE BAZI O-, N- VE S-
NÜKLEOFİLLERİNDEN YENİ SÜBSTİTÜE KİNONLARIN
SENTEZİ

Esra TOPALOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Prof.Dr.Cemil İBİŞ

Haziran , 2015

İSTANBUL

Bu çalışma ¹⁵24.06/ 20 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:

İmza

Prof.Dr.Cemil İBİŞ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

İmza

Prof.Dr.Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

İmza

Prof.Dr.F.Serpil GÖKSEL
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

İmza

Prof.Dr. Mustafa BULUT
Marmara Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

İmza

Prof.Dr.Belkız BİLGİN ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 19454 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve deneyimleriyle bana ışık tutan çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Cemil İbiş'e ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. F. Serpil Göksel'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca yardım ve destekleri ile yanımda olan değerli hocalarım Prof. Dr. M. Çiğdem Sayıl, Yrd. Doç. Dr. Serdar Gökşin Aydınlı, Doç. Dr. Zeliha Gökmen ve Doç. Dr. Nihal Onul teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. Sibel Şahinler Ayla'ya, Arş. Gör. Dr. Hakan Bahar 'a, Arş. Gör. Dr. Funda Özkök'e, Arş. Gör. Dr. Ayşecik Şahin'e, ve Arş. Gör. Dr. N. Gülşah Deniz'e teşekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlere getiren ve bana olan inancıyla her zaman yanımda olan çok kıymetli annem Seyhan Abay 'a, benden maddi ve manevi desteğini hiç esirgemeyen babam Beytullah ve abim Faruk Abay'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Güzel kalbi, aydın görüşü ve çalışma azmi ile her zaman örnek olarak yanımda olan , en büyük destekçim sevgili eşim Caner Topaloğlu 'na ve öğrenimim sebebiyle onlara olan ilgi ve alakamdan ödün verdiğim melek kızlarım Naz ve Eda Topaloğlu 'na ve her ihtiyacımdaya yanımda olan eşimin çok kıymetli ailesine sonsuz minnetlerimi sunarım.

Haziran , 2015

Esra TOPALOĞLU

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa No |
|---|-------------|
| ÖNSÖZ | i |
| İÇİNDEKİLER | ii |
| ŞEKİL LİSTESİ | vi |
| SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ | viii |
| ÖZET | ixi |
| SUMMARY | xii |
| 1.GİRİŞ | 1 |
| 2.GENEL KISIMLAR | 3 |
| 2.1.KİNONLAR..... | 3 |
| 2.1.1.Kinonlar Hakkında Genel Bilgi | 3 |
| 2.1.2.Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri | 6 |
| 2.1.3.Kinonların Genel Sentez Yöntemleri | 7 |
| 2.1.4.Kinonların Reaksiyonları | 9 |
| 2.1.5.Kinonların Kullanım Alanları | 12 |
| 2.2.TİYOLLER | 14 |
| 2.1.1.Tiyoller Hakkında Genel Bilgi..... | 14 |
| 2.2.2.Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri | 15 |
| 2.2.3.Tiyollerin Genel Sentez Yöntemleri | 15 |
| 2.2.4.Tiyollerin Reaksiyonları | 17 |
| 2.2.5.Tiyollerin Kullanım Alanları | 18 |
| 2.3.ETERLER | 19 |
| 2.3.1.Eterler Hakkında Genel Bilgi..... | 19 |
| 2.3.2.Eterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri | 21 |
| 2.3.3.Eterlerin Genel Sentez Yöntemleri | 21 |
| 2.3.4.Eterlerin Reaksiyonları | 23 |
| 2.3.5.Eterlerin Kullanım Alanları | 24 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4.ALKOLLER..... | 25 |
| 2.4.1.Alkoller Hakkında Genel Bilgi | 25 |
| 2.4.2.Alkollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri | 27 |
| 2.4.3.Alkollerin Genel Sentez Yöntemleri | 30 |
| 2.4.4.Alkollerin Reaksiyonları | 40 |
| 2.4.5.Alkollerin Kullanım Alanları | 43 |
| 2.5.SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER | 44 |
| 2.5.1. <i>p</i> -Kloranil (2,3,5,6-Tetrakloro-1,4-benzokinon)..... | 44 |
| 2.5.2. 1-(3,4-Diklorfenil)piperazin | 45 |
| 2.5.3. 4,4'-Bipiperidil dihidroklorit | 46 |
| 2.5.4. 2-Oktanetiylol,2-metil | 46 |
| 2.5.5. 1-Naftalentiylol | 46 |
| 2.5.6. Butil-3-merkaptopropiyonat..... | 46 |
| 2.5.7. Metil-3-merkaptopropiyonat | 47 |
| 2.5.8. 2,2'-(Etilendioksi)bis(etilamin)..... | 47 |
| 2.5.9. 1-(4-Klorobenzihidril)piperazin | 47 |
| 2.5.10. 4-(2-aminoetil)morfolin | 48 |
| 2.5.11. 2-(2-Hidroksietoksi)fenol | 48 |
| 2.5.12. 2,2'-(Etilendioksi)dietantiylol | 48 |
| 2.5.13. 1-(2-Aminoetil)pirolidin | 49 |
| 3.MALZEME VE YÖNTEM | 49 |
| 3.1. <i>P</i> -KLORANİL BİLEŞİĞİNİN TİYOLLER, ALKOLLER VE AMİNLER İLE REAKSİYONLARI | 49 |
| 3.1.1. <i>p</i> -Kloranil'in 1-(3,4-Diklorfenil)piperazin ile Reaksiyonu | 49 |
| 3.1.2. <i>p</i> -Kloranil'in 4,4'-Bipiperidil dihidroklorür ile Reaksiyonu | 52 |
| 3.1.3. <i>p</i> -Kloranil'in 2-metil,2-oktantiylol ile Reaksiyonu | 55 |
| 3.1.4. <i>p</i> -Kloranil'in 1-Naftalentiylol ile Reaksiyonu | 63 |
| 3.1.5. 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4) 'un Butil-3-merkaptopropiyonat ile Reaksiyonu | 65 |
| 3.1.6. 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4) 'un Metil-3-merkaptopropiyonat ile Reaksiyonu | 68 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1.7. 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4) 'un 2,2'-(Etilendioksi)bis(etilamin) ile Reaksiyonu | 71 |
| 3.1.8. <i>p</i> -Kloranil'in 1-(4-Klorobenzihidril)piperazin ile Reaksiyonu | 74 |
| 3.1.9. <i>p</i> -Kloranil'in 4-(2-aminoetil)morfolin ile Reaksiyonu | 77 |
| 3.1.10. <i>p</i> -Kloranil'in 2-(2-Hidroksietoksi)fenol ile Reaksiyonu | 80 |
| 3.1.11. <i>p</i> -Kloranil'in 2,2'-(Etilendioksi)dietantiyol ile Reaksiyonu | 83 |
| 3.1.12. <i>p</i> -Kloranil'in 1-(2-Aminoetil)pirolidin ile Reaksiyonu | 85 |
| 4.BULGULAR | 88 |
| 4.1.DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER.... | 89 |
| 4.2.GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ..... | 89 |
| 4.2.1. Sentez Yöntemi 1 | 89 |
| 4.2.2. Sentez Yöntemi 2 | 90 |
| 4.2.3. Sentez Yöntemi 3 | 90 |
| 4.2.4. Sentez Yöntemi 4 | 90 |
| 4.3.SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER | 91 |
| 4.3.1.Deneme 1: 2,3,5,6-tetrakis(4-(3,4-diklorofenil)piperazin-il)siklohekza- 2,5-diene-1,4-dion (2) | 91 |
| 4.3.2. Deneme 2: [N,N'-(4,4'-bipiperidinil)]bis-(3,5,6-triklor)-1,4-dion(3)..... | 91 |
| 4.3.3. Deneme 3: 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5dien- 1,4-dion (4)..... | 92 |
| 4.3.4. Deneme 3: 2,3,5,6-tetrakis(2-metiloktan-2-iltiyo)siklohekza-2,5-dien- 1,4-dion (5)..... | 92 |
| 4.3.5. Deneme 3: 2,5-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)-3-kloro-6-etoksisiklohekza- 2,5-dien-1,4-dion (6) | 93 |
| 4.3.6. Deneme 4: 2,3,5,6-tetrakis(naftalen-1-iltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4- dion (7) | 93 |
| 4.3.7. Deneme 5: Butil 3-(2,4,5-tri(2-metiloktan-2-iltiyo)-3,6- dioksosiklohekza-1,4-dieniltiyo)propanat (8) | 94 |
| 4.3.8. Deneme 6 : 2-(2-metiloktan-2-iltiyo)-3,5,6-tris(metil-3- propionatiltiyo)-1,4-dion (9) | 94 |
| 4.3.9. Deneme 7: 3,5-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)-2,6-bis(2,2'-etilendioksi- bis-etilamino)-1,4-dion (10)..... | 95 |
| 4.3.10. Deneme 8: 2,3,5-trikloro-6-(4-((4-klorofenil)(fenil)metil)piperazin-1- il)-siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (11) | 95 |
| 4.3.11. Deneme 9: 2,5-bis(2-morfolinoetilamino)-3,6-diklorosiklohekza-2,5- dien-1,4-dion (12) | 96 |

| | |
|---|------------|
| 4.3.12. Deneme 10: 2,6-(2-(2-hidroksietoksi)fenil)-1,4-dion (13) | 96 |
| 4.3.13. Deneme 11: 2,2',3,3'-bis(2,2'-(etilendioksi)dietantiyo)-1,4-dion (14) | 97 |
| 4.3.14. Deneme 12: 2,5-bis(2-(pirolidin-1-il)etilamino)-3,diklorosikloheksa- 2,5-diene-1,4-dion (15) | 97 |
| 5.TARTIŞMA VE SONUÇ | 99 |
| 5.1.SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ | 103 |
| KAYNAKLAR | 105 |
| ÖZGEÇMİŞ | 111 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

| | |
|--|----|
| Şekil 2.1 : <i>o</i> -benzokinon, <i>p</i> -benzokinon, 1,2-Naftakinon, 1,4-Naftakinon ve 2,6-Naftakinon'un Yapısı..... | 4 |
| Şekil 2.2 : Juglon, Hipersin ve Lavson 'un Yapısı..... | 5 |
| Şekil 2.3 : 1,4-Naftakinon ve K ₁ Vitamini' nin Yapısı..... | 5 |
| Şekil 2.4 : 1,4-Benzokinon, 1,4-Naftakinon, 1,2-Benzokinon ve 1,2-Naftakinon 'un Yapıları, Renkleri ve Erime Noktaları. | 6 |
| Şekil 2.5 : K ₁ Vitamini 'nin Yapısı. | 13 |
| Şekil 2.6 : Plastokinon A ve Ubikinon 10 'un Yapısı..... | 14 |
| Şekil 2.7 : Etil metil eter, Dietil eter ve <i>ter</i> -Bütül fenil eter 'in Yapısı | 19 |
| Şekil 2.8 : 2-Metoksipentan, 1,2-Dimetoksietan ve 1,4-Dioksasikloheksan' ın Yapısı | 20 |
| Şekil 2.9 : Tetrahidropiran ve Tetrahidrofuran'ın Yapısı | 20 |
| Şekil 2.10 : <i>p</i> -Kloranil (2,3,5,6-Tetrakloro-1,4-benzokinon) 'un Yapısı..... | 44 |
| Şekil 2.11 : 1-(3,4-diklorofenil)piperazin'in Yapısı | 45 |
| Şekil 2.12 : 4,4'-bipiperidil dihidroklorür'ün Yapısı..... | 46 |
| Şekil 2.13 : 2-metil,2-oktantiyol 'un Yapısı | 46 |
| Şekil 2.14 : 1-Naftalentiyol'ün Yapısı | 46 |
| Şekil 2.15 : Butil-3-merkaptopropiyonat 'ın Yapısı | 46 |
| Şekil 2.16 : Metil-3-merkaptopropiyonat 'ın Yapısı..... | 47 |
| Şekil 2.17 : 2,2'-(Etilendioksi)bis(etilamin)'in Yapısı | 47 |
| Şekil 2.18 : 1-(4-Klorobenzihidril)piperazin'in Yapısı | 47 |
| Şekil 2.19 : 4-(2-aminoetil)morfolin'in Yapısı..... | 48 |
| Şekil 2.20 : 2-(2-Hidroksietoksi)fenol' un Yapısı | 48 |
| Şekil 2.21 : 2,2'-(Etilendioksi)dietantiyol'ün Yapısı..... | 48 |
| Şekil 2.22 : 1-(2-aminoetil)pirolidin'in Yapısı | 49 |

| | |
|--|----|
| Şekil 3.1 : 2 No'lu Bileşiğın IR (KBr) Spektrumu | 50 |
| Şekil 3.2 : 2No'luBileşiğın ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu | 51 |
| Şekil 3.3 : 2 No'lu Bileşiğın ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu | 51 |
| Şekil 3.4 : 2 No'lu Bileşiğın MS (-ESI) Spektrumu | 52 |
| Şekil 3.5 : 3 bileşiğının IR spektrumu (KBr)..... | 53 |
| Şekil 3.6 : 3 bileşiğının ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 54 |
| Şekil 3.7 : 3 bileşiğının ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃) | 54 |
| Şekil 3.8 : 3 No'lu Bileşiğın MS (-ESI) Spektrumu | 55 |
| Şekil 3.9 : 4 bileşiğının IR spektrumu (KBr)..... | 56 |
| Şekil 3.10 : 4 bileşiğının ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 57 |
| Şekil 3.11 : 4 bileşiğının ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃) | 57 |
| Şekil 3.12 : 4 No'lu Bileşiğın MS (-ESI) Spektrumu | 58 |
| Şekil 3.13 : 5 bileşiğının IR spektrumu (KBr)..... | 58 |
| Şekil 3.14 : 5 bileşiğının ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 59 |
| Şekil 3.15 : 5 bileşiğının ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃) | 59 |
| Şekil 3.16 : 5 No'lu Bileşiğın MS (-ESI) Spektrumu | 60 |
| Şekil 3.17 : 6 bileşiğının IR spektrumu (KBr)..... | 60 |
| Şekil 3.18 : 6 bileşiğının ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 61 |
| Şekil 3.19 : 6 bileşiğının ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃) | 62 |
| Şekil 3.20 : 6 No'lu Bileşiğın MS (+ESI) Spektrumu | 62 |
| Şekil 3.21 : 7 bileşiğının IR spektrumu (KBr)..... | 63 |
| Şekil 3.22 : 7 bileşiğının ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 64 |
| Şekil 3.23 : 7 bileşiğının ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃) | 64 |
| Şekil 3.24 : 7 No'lu Bileşiğın MS (-ESI) Spektrumu | 65 |
| Şekil 3.25 : 8 bileşiğının IR spektrumu (KBr)..... | 66 |
| Şekil 3.26 : 8 bileşiğının ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 67 |
| Şekil 3.27 : 8 bileşiğının ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃) | 67 |
| Şekil 3.28 : 8 No'lu Bileşiğın MS (-ESI) Spektrumu | 68 |

| | |
|--|----|
| Şekil 3.29 : 9 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)..... | 69 |
| Şekil 3.30 : 9 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 70 |
| Şekil 3.31 : 9 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃) | 70 |
| Şekil 3.32 : 9 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu | 71 |
| Şekil 3.33 : 10 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)..... | 72 |
| Şekil 3.34 : 10 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 73 |
| Şekil 3.35 : 10 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃) | 73 |
| Şekil 3.36 : 10 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu | 74 |
| Şekil 3.37 : 11 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)..... | 75 |
| Şekil 3.38 : 11 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 75 |
| Şekil 3.39 : 11 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃) | 76 |
| Şekil 3.40 : 11 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu | 77 |
| Şekil 3.41 : 12 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)..... | 78 |
| Şekil 3.42 : 12 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 79 |
| Şekil 3.43 : 12 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃) | 79 |
| Şekil 3.44 : 12 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu | 80 |
| Şekil 3.45 : 13 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)..... | 81 |
| Şekil 3.46 : 13 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 81 |
| Şekil 3.47 : 13 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃) | 82 |
| Şekil 3.48 : 13 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu | 82 |
| Şekil 3.49 : 14 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)..... | 83 |
| Şekil 3.50 : 14 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 84 |
| Şekil 3.51 : 14 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃) | 84 |
| Şekil 3.52 : 14 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu | 85 |
| Şekil 3.53 : 15 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)..... | 86 |
| Şekil 3.54 : 15 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)..... | 87 |
| Şekil 3.55 : 15 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃) | 87 |
| Şekil 3.56 : 15 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu | 88 |

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

| Simgeler | Açıklama |
|--------------------|------------------|
| δ | : Kimyasal Kayma |
| ν | : Dalga Sayısı |
| $^{\circ}\text{C}$ | : Sıcaklık |
| d_4^{20} | : Bağıl yoğunluk |

| Kısaltmalar | Açıklama |
|--------------------|-----------------------------|
| ESI | : Elektrosprey iyonizasyon |
| NMR | : Nükleer Manyetik Rezonans |
| IR | : Kızılötesi |
| MS | : Kütle spektroskopisi |
| M_A | : Molekül ağırlığı |
| TEA | : Trietilamin |
| ACN | : Asetonitril |

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HALOBENZOKİNON VE BAZI O-, N- VE S- NÜKLEOFİLLERİNDEN YENİ SÜBSTİTÜE KİNONLARIN SENTEZİ

Esra TOPALOĞLU

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof.Dr.Cemil İBİŞ

Bu çalışmanın amacı, geniş bir uygulama alanına sahip olan kinon bileşiklerinden *p*-kloranilin O-, N- ve S- nükleofilleri ile reaksiyonlarının incelenmesi ve bilinmeyen yeni N-, S- ve S,O- sübstitüe kinon bileşiklerinin sentezlenmesidir.

Bu çalışmada, O-, N- ve S- nükleofilleri ile halobenzokinon bileşiklerinin çeşitli reaksiyonları sonucu yeni sübstitüe kinon bileşikleri sentezlendi. Yeni kinon bileşiklerinin sentezlenmesinde; başlangıç maddesi olarak 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (*p*-kloranil) bileşiği ve sentezlenen bileşiklerden 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4) bazı reaksiyonlarda başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

p-Kloranil (1) bileşiğinin 1-(3,4-diklorofenil)piperazin ile sentez yöntemi 1'e göre reaksiyonundan yeni 2,3,5,6-tetrakis(4-(3,4-diklorofenil)piperazin-1-il)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (2) bileşiği sentezlendi. *p*-Kloranil (1) bileşiğin 4,4'-Bipiperidil dihidroklorür ile sentez yöntemi 1'e göre reaksiyonundan yeni [N,N'-(4,4'-bipiperidinil)]bis-(3,5,6-trikloro)-1,4-dion (3) bileşiği sentezlendi. *p*-Kloranil (1) bileşiğinin 2-metil-2-oktantiyol ile sentez yöntemi 2'e göre reaksiyonundan yeni 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4) , 2,3,5,6-tetrakis(2-metiloktan-2-iltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (5) ve 2,5-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)-3-kloro-6-etoksiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (6) bileşiği sentezlendi. *p*-Kloranil (1) bileşiğinin 1-Naftalentiylol ile sentez yöntemi 2'ye göre reaksiyonundan yeni 2,3,5,6-tetrakis(naftalen-1-iltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (7) bileşiği sentezlendi. 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4) bileşiğinin ,Butil-3-merkaptopropiyonat ile sentez yöntemi 2'ye göre reaksiyonundan yeni butil 3-(2,4,5-tri(2-metiloktan-2-iltiyo)-3,6-dioksosiklohekza-1,4-dieniltiyo)propanat (8) bileşiği sentezlendi. 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4) bileşiğinin, metil-3-merkaptopropiyonat ile sentez yöntemi 2'ye göre reaksiyonundan yeni 2-(2-metiloktan-2-iltiyo)3,5,6-tris(metil-3propiyonatiltiyo)-1,4-dion (9) bileşiği

sentezlendi. 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4) bileşiğinin 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) ile sentez yöntemi 3'ye göre reaksiyonundan yeni 3,5-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)-2,6-bis(2',2'-etilendioksi-bis-etilamino)-1,4-dion (10) bileşiği sentezlendi. *p*-Kloranil (1) bileşiğinin 1-(4-klorobenzihidril)piperazin ile sentez yöntemi 3'ye göre reaksiyonundan yeni 2,3,5-trikloro-6-(4-((4-klorofenil)(fenil)metil)piperazin-1-il)-siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (11) bileşiği sentezlendi. *p*-Kloranil (1) bileşiğinin 4-(2-aminoetil)morfolin ile sentez yöntemi 3'ye göre reaksiyonundan bilinen 2,5-bis(2-morfolinoetilamino)-3,6-diklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (12)^[74] bileşiği sentezlendi. . *p*-Kloranil (1) bileşiğinin 2-(2-Hidroksietoksi)fenol ile sentez yöntemi 3'ye göre reaksiyonundan yeni 2,6-(2-(2-hidroksietoksi)fenil)-1,4-dion (13) bileşiği sentezlendi. . *p*-Kloranil (1) bileşiğinin 2,2'-(Etilendioksi)dietantiyol ile sentez yöntemi 2'ye göre reaksiyonundan yeni 2,2',3,3'-bis(2,2'-(etilendioksi)dietantiyo)-1,4-dion (14) bileşiği sentezlendi. *p*-Kloranil (1) bileşiğinin 1-(2-Aminoetil)pirolidin ile sentez yöntemi 3'ye göre reaksiyonundan yeni 2,5-bis(2-(pirolidin-1-il)etilamino)-3,6-diklorosiklohekza-2,5-diene-1,4-dion (15) bileşiği sentezlendi.

Sentezlenen yeni kinon bileşikleri kromatografik yöntemlerle saflaştırıldı. Bu bileşiklerin yapıları mikroanaliz ve spektroskopik yöntemler (FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) kullanılarak aydınlatıldı.

Haziran 2015, 124 sayfa.

Anahtar kelimeler: Halobenzokinon , *p*-kloranil , O-nükleofil , N-nükleofil , S-nükleofil .

SUMMARY

M. Sc. THESIS

THE SYNTHESIS OF NEW SUBSTITUTED QUINONES FROM HALOBENZOQUINONE AND SOME O-, N- AND S- NUCLEOPHILES

Esra TOPALOĞLU

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Organic Chemistry

Supervisor : Prof.Cemil İBİŞ

The purpose of this study was to investigate the reactions of quinone compounds which has a wide application area with some O-, N- and S- nucleophiles and to synthesize new thiosubstituted and N-, S-, N,S- and S,O- substituted quinone compounds.

In this study, the new substituted-quinone compounds were synthesized by the reactions of O-, N- and S- nucleophiles with halobenzoquinones. 2,3,5,6-Tetrachloro-1,4-benzoquinone (*p*-chloranil) (**1**) was used as starting materials to synthesis of new quinone compounds.

The new 2,3,5,6-tetrakis(4(3,4-dichlorophenyl)piperazin-1-yl)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**2**) compound was synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with 1-(3,4-dichlorophenyl)piperazin according to synthesis method 1. The new [N,N'-(4,4'-bipiperidinyl)]bis-(3,5,6-trikloro)-1,4-dione (**3**) compound was synthesized by reaction of *p*-chloranil (**1**) with 4,4'-Bipiperidyl dihydrochloride according to the synthesis method 1. The new 2,3,5-tris(2-methyloctan-2-ylthio)-6-chlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**4**), 2,3,5,6-tetrakis(2-methyloctan-2-ylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**5**) and 2,5-bis(2-methyloctan-2-ylthio)-3-chloro-6-ethoxycyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**6**) compounds were synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with 2-methyl-2-octanethiol according to the synthesis method 2. The new 2,3,5,6-tetrakis(naphthalene-1-ylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**7**) compound was synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with 1-Naphtalenethiol according to the synthesis method 2.

The new butyl 3-(2,4,5-tris(2-methyloctan-2-ylthio)-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dienylthio)propanoate (**8**) compound was synthesized by the reaction of 2,3,5-tris(2-methyloctan-2-ylthio)-6-chlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**4**) with butyl-3-mercaptopropionate according to the synthesis method 2. The new 2-(2-metiloktan-2-ylthio)3,5,6-tris(metil-3propionatlythio)-1,4-dione (**9**) compound was synthesized by the reaction of 2,3,5-tris(2-methyloctan-2-ylthio)-6-chlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**4**) with methyl-3-mercaptopropionate according to the synthesis method 2. The new 3,5-bis(2-metiloktane-2-ylthio)-2,6-bis(2',2'-etilendioxi-bis-etilamino)-1,4-dione (**10**) compound was synthesized by the reaction of 2,3,5-tris(2-methyloctan-2-ylthio)-6-chlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**4**) with 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) according to the synthesis method 3. The new 2,3,5-trichloro-6-(4-((4-chlorophenyl)methyl)piperazin-1-yl)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**11**) compound was synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with 1-((4-chlorophenyl)(phenyl)methyl)piperazine according to the synthesis method 3.

The known 2,5-bis(2-morpholinoethylamino)-3,6-dichlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**12**)^[74] compound was synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with 4-(2-aminoethyl)morpholine according to the synthesis method 3. The new 2,6-(2-(2-hidroxyethoxy)phenil)-1,4-dione (**13**) compound was synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with 2,2',3,3'-bis(2,2'-(etilendioxy)diethanethio)-1,4-dione (**14**) compound was synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with 2,2'-(Ethylenedioxy)diethanethiol according to the synthesis method 2. The new 2,5-bis(2-(pyrrolidin-1-yl)ethylamino)-3,6-dichlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**15**) compound was synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with 1-(2-Aminoethyl)pyrrolidine according to the synthesis method 3 .

The novel synthesized quinone compounds were purified by chromatographic methods. The structures of compounds were determined by using micro analysis and spectroscopic methods (FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS).

June 2015, 124 pages.

Keywords: halobenzoquinone , *p*-chloranil, O- nucleophile , N- nucleophile , S-nucleophile.

1. GİRİŞ

Kinonlar, renkli dioksan türevleridir. Dihidro aromatik sistemlerin oksijen atomlarını ihtiva eden pozisyonlarında orto ve para konumlarında birbirlerine bağlıdırlar. Kinon bileşikleri belirli şartlar altında alkoller ve tiyoller ile reaksiyon verir. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan bileşiklere tiyosüstitüe kinon ve O-süstitüe kinon bileşikleri denir[1,2].

Tiyoller, alkollerin kükürt içeren analoglarıdır. Ancak kükürt atomunun kimyasal yapısı nedeniyle alkollere göre daha reaktiflerdir. Ayrıca tiyoller zayıf asittir ve pK_a değerleri 10-11 arasındadır. Bir baz varlığında güçlü nükleofil olan tiyolat anyonunu (RS^-) oluştururlar ve elektrofilik bileşiklerle kolaylıkla nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları verirler [3,4].

Alkoller, moleküllerinde doymuş bir karbon atomuna bağlı hidroksil (-OH) grubu bulunduran bileşiklerdir. Alkollerin kimyasal özelliklerini, fonksiyonel grup -OH belirler. Kimyasal değişimler bu grup üzerinde olur. Reaksiyonlar C-O-H grubu bağlarındaki değişmelere göre belirlenir. Alkoller yapısındaki -OH grubu sayısına göre mono alkoller ve poli alkoller olmak üzere ikiye ayrılır. [5,6].

Bu çalışmada kullanılan başlangıç bileşiği, 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (*p*-kloranil) bileşiğidir. Bu bileşik sahip olduğu klor atomlarından dolayı oldukça reaktiftir. Yapılan çalışmalarda, tiyollerin kinonlara monotiyo-, ditiyo-, tritiyo-, tetratiyo- türevi veya halka oluşturacak şekilde katılabildiği bilinmektedir [7-14]. Bunun yanında alkollerin de kinonlara mono, di, tri, tetra veya halka oluşturacak şekilde katıldığı yapılan çalışmalarda gösterilmiştir [15-20].

Çalışmamızın ilk bölümünde; kinonlar , tiyoller ,eterler ve alkoller hakkında ve başlangıç maddemiz olan 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (*p*-kloranil) ile ilgili literatür araştırması yapılmış, konular hakkında genel bilgiler derlenmiştir. Toplanan verilerin değerlendirilmesi ile çalışma yöntemi belirlenmiş ve sentezler için gerekli reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca reaksiyonlarda kullanılan organik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal bazı özelliklerine de kısaca yer verilmiştir.

Çalışmamızın ikinci bölümünde ise; *p*-kloranil bileşiği ile tiyol , eter , alkol ve amin bileşiklerinin, bazik ortamda verdiği reaksiyonlar incelenmiş ve bu reaksiyonlar sonucunda yeni O-,N- ve S- süstitüe kinon bileşikleri sentezlenmiştir. Bunun yanında *p*-kloranil bileşiği ile tiyol bileşiklerinin, bazik ortamda verdiği reaksiyonlar incelenmiş ve bu reaksiyonlar sonucunda yeni tiyosüstitüe kinon bileşikleri elde edilmiştir.

Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak saflaştırılmış olup yapıları mikro analiz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) aydınlatılmıştır.

Tiyosüstitüe kinon bileşiklerinin bir kısmının, süper iletkenlik için yeni elektron alıcıları olarak kullandığı bilinmektedir. Bu bileşikler biyolojik aktivite göstermesi ve geniş bir kullanım alanına sahip olması sebebiyle de değer kazanmaktadır [12-14,21]. Tiyosüstitüe kinon bileşiklerinin türevleri boya endüstrisinde kullanıma sahiptir.

Bu bilgiler ışığında biz de sentezlediğimiz bu yeni bileşiklerin kimya endüstrisi alanında kendilerine pek çok kullanım alanı bulacaklarını ve yeni organik kimya çalışmalarına ışık tutacağını ümit etmekteyiz.

2. GENEL KISIMLAR

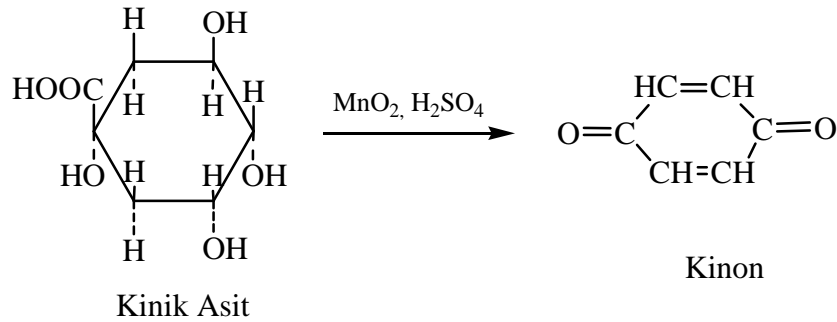
Tezin bu bölümünde kinonlar, tiyoller, eterler ve alkoller hakkında genel bilgiler verilmiştir. Bunun yanısıra başlangıç maddesi 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (*p*-Kloranil) ve sentezlerde kullanılan diğer bileşikler fiziksel ve kimyasal özellikleriyle anlatılmıştır.

2.1.KİNONLAR

2.1.1. Kinonlar Hakkında Genel Bilgi

Kinonlar, renkli dioksan türevleridir. Dihidro aromatik sistemlerin oksijen atomlarını ihtiva eden pozisyonlarında orto ve para konumlarında birbirlerine bağlıdır. Bu nedenle benzen için düşünüldüğünde orto ve para olmak üzere iki kinon yapısı söz konusudur. Kinonlar aromatik bileşik değildirler, fakat kolaylıkla aromatik bileşiklerden; benzenden olduğu gibi aromatik halka topluluklarından ve kaynaşmış çok halkalı sistemlerden de türeyebilir ve aynı kolaylıkla aromatik bileşiklere dönüşebilirler.

Kinonların ilk sentezi Liebig'in laboratuvarında 1838 yılında Kinik asidin (1,3,4,5 tetraoksiheksahidro benzoik asid) MnO_2 ve H_2SO_4 ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Kinik asidin kinona dönüşümü sırasında dehidrasyon, dekarboksilasyon ve oksidasyon meydana gelir. Reaksiyon ürünü kinon ya da *p*-benzokinon olarak bilinir. İzomerik *o*-benzokinon bilinmesine rağmen *m*-benzokinon mevcut değildir [2].

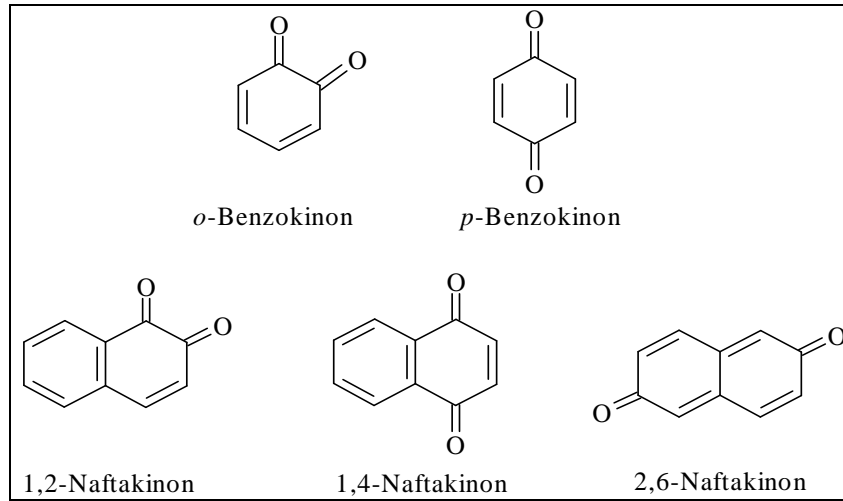


(2.1)

Aromatik halkalarda, eşlenik durumda üç tane çifte bağ bulunmasına karşın, kinonlarda iki tane eşlenik çifte bağ vardır. Bu nedenle halka sistemleri benzenoid ve kinonoid olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Benzenoid bir bileşik olan benzen veya bazı benzen türevleri, oksitleme ile kinonoid sistemlere çevrilirler.

Konjuge çift bağ sistemlerini (kinonoid) karakteristik olarak içeren kinonların, karbonil grubundaki oksijen atomlarının her ikisi ya da birinin yerine =NH veya =NR grupları geçmektedir. Kinoniminler kinonimidler olarak da adlandırılırlar. Kinoniminlerin N-Aril türevleri aniller olarak ifade edilir. Kinon monoanil $O=C_6H_4=N-C_6H_5$, kinon dianiller $C_6H_5-N=C_6H_4=N-C_6H_5$ şeklindedir [22].

Kinonlar, yapılarını meydana getiren halka sistemine göre adlandırılırlar. Şekil 2.1 'de görüldüğü gibi ; benzenden türeyen kinonlara o- ve p- benzokinon, naftalin ve antrasenden türeyen kinonlara naftakinon ve antrakininon denir. Naftalen için altı yapı olmalıdır, bunlardan bilinen üçü 1,2, 1,4 ve 2,6 naftakinon yapılarıdır. Antrasen ve fenantren için birçok değişik yapı söz konusudur [23,24].

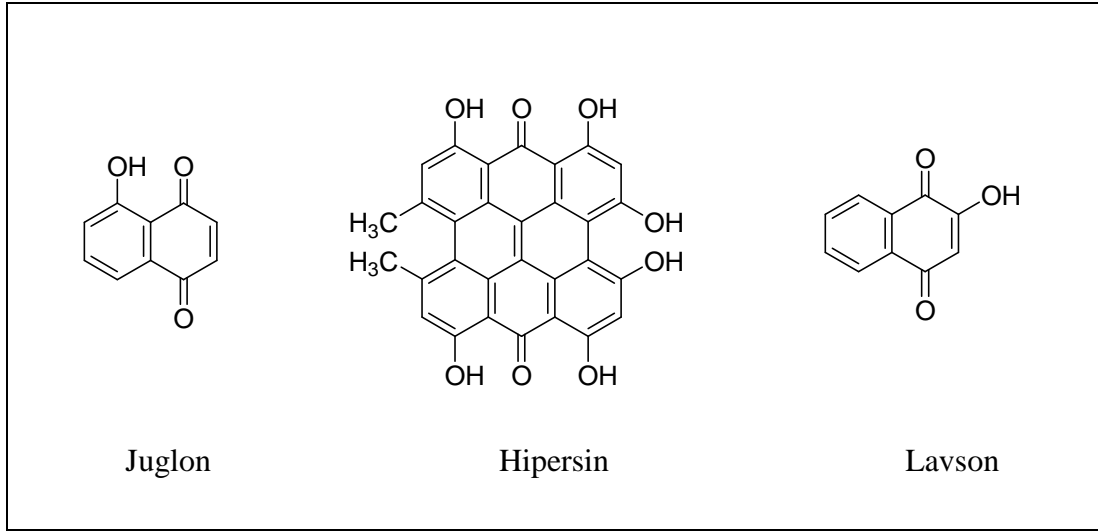


Şekil 2.1: o-benzokinon, p-benzokinon, 1,2-Naftakinon, 1,4-Naftakinon ve 2,6-Naftakinon'un Yapısı.

Kinonlar doğada pigment olarak sarıdan siyaha (turuncu, kırmızı, mor, kahverengi) mantarların, linklerin, bazı omurgasız hayvan gruplarının yapısında bulunur. Nadiren, yüksek bitkilerin kabuklarının rengine katkıda bulunurlar. Bitkilerde kinon yapısında pek çok boyar madde bulunmaktadır (kına, kökboyası gibi). Bazı izoprenoid kinonlar

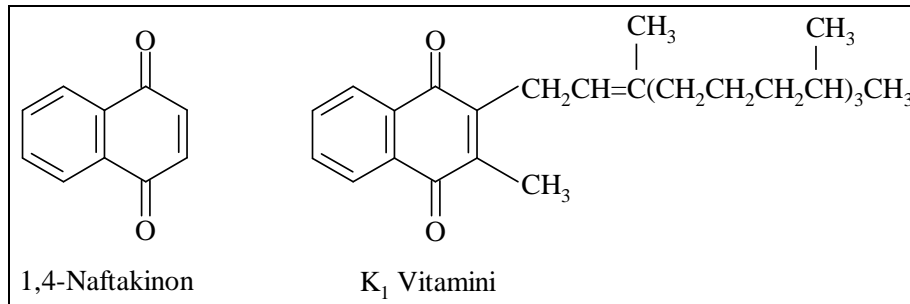
ubikinonlar, menakinonlar ve plastokinonlar oldukça önemli biyolojik moleküllerdir. Ubikinonlara koenzim Q da denir [25].

Kinonlar meyve ve sebzelerin kesildiği zaman meydana gelen kararmadan sorumludurlar. Hidroksinaftakinonlardan Lavson Arap yarımadasında yetişen bir çalının yapraklarının öğütülmesinden elde edilen kınada, Juglon ise ceviz meyvesinin dışını çevreleyen yeşil kabukta bulunur. Bir antrakinon olan Hipersin bakteriyostatik olarak etki göstermekte ancak antidepresan olarak dikkat çekmektedir [26,27]. Juglon, hipersin ve lavson'un yapıları Şekil 2.2 'de görüldüğü gibidir.



Şekil 2.2: Juglon, Hipersin ve Lavson 'un Yapısı.

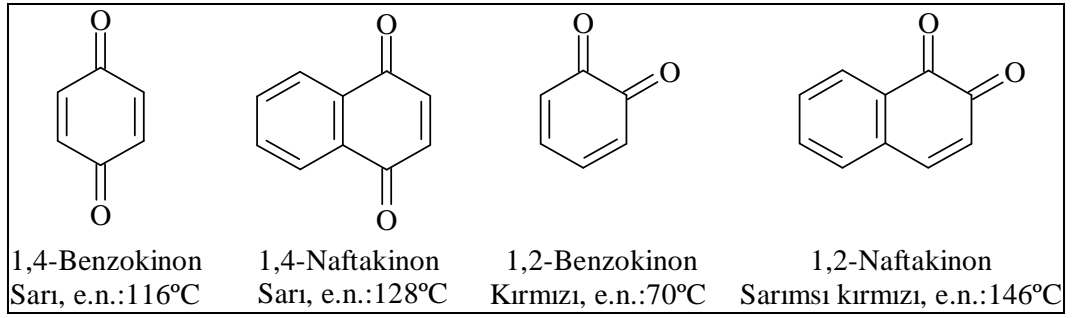
Kanın pıhtılaşma özelliklerini düzenleyen ve gıdalarda dışarıdan alınması gereken K₁ vitamini ; Şekil 2.3 'de görüldüğü gibi 1,4-naftakinon yapısı içerir [28].



Şekil 2.3: 1,4-Naftakinon ve K₁ Vitamini' nin Yapısı.

2.1.2 Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

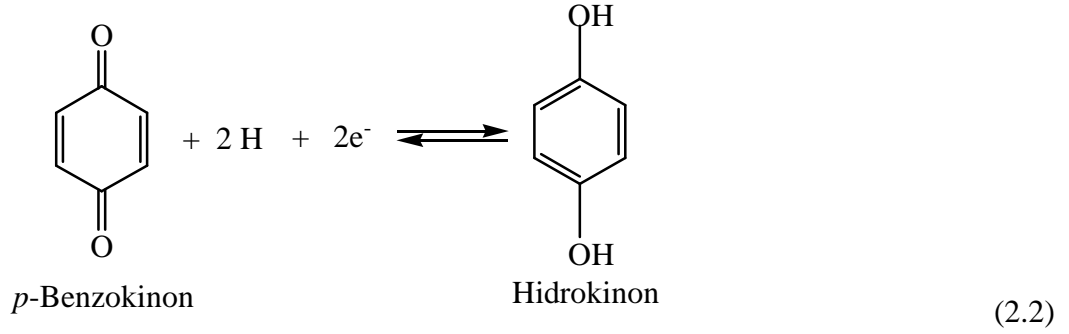
Şekil 2.4 'de görüldüğü gibi *p*-benzokinon'un erime noktası 116 °C dir. Çoğu *p*-benzokinonlar sarı, portakal renkli kristal katılardır. Yüksek süblimasyon basınçlarına sahiptirler. Oldukça keskin ve batıcı bir kokuları vardır. Su buharı ile uçabilirler. Ancak *o*-benzokinonlar buhar ile uçmazlar. *o*-benzokinonlar turuncudan kırmızıya değişen renklerdedir. Su, alkol, eter ve diğer organik çözücülerde çözünür. Naftakinonlar erime noktası 125-128°C olan genellikle sarı renkli organik bileşiklerdir. Polar organik çözücüler içinde oldukça rahat çözünür. Kinonların tamamı renklidir. Neredeyse tüm doğal kinonlar renkli kristal katılardır. Pek çoğu, doğanın ürettiği bitki pigmentleridir ve yine birçoğu biyolojik etkinliğe sahiptir [29].



Şekil 2.4: 1,4-Benzokinon, 1,4-Naftakinon, 1,2-Benzokinon ve 1,2-Naftakinon 'un Yapıları, Renkleri ve Erime Noktaları.

Kinon halkası yalnızca iki çifte bağ içerir ve aromatik değildir. Kinonlar açık zincirli α,β - doymamış ketonlara benzerler; fakat çok daha fazla reaktiftirler. Örneğin ılımlı reaktiflerle indirgenebilir ve hidrokinonları verirler.

o- ve *p*- benzokinonlar sulu çözeltilerde kükürtdioksit ile hidrokinonlara indirgenirler. Kükürt dioksit ile *p*-benzokinonun indirgenmesi esnasında kinhidron oluşumunu destekler şekilde yeşil bir renk ortaya çıkar.



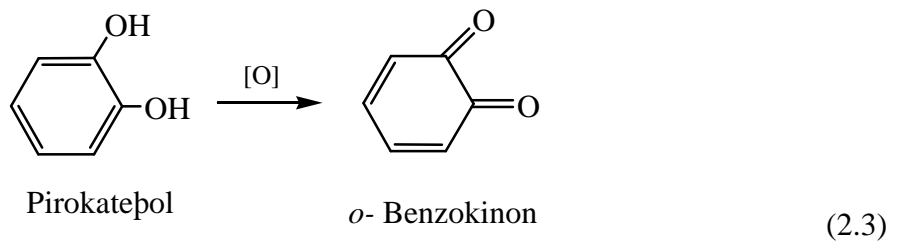
Bu indirgenmede önce bir elektron, sonra ikinci bir elektron alan kinon, sırası ile, bir radikal anyon ve bir dianyon oluşturur. Kinonlar bu özelliklerinden dolayı tersinir biyokimyasal indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinde (elektron transferi) çok önemli bir rol oynarlar. Kinonların indirgenmesi çift yönlü bir prosestir.

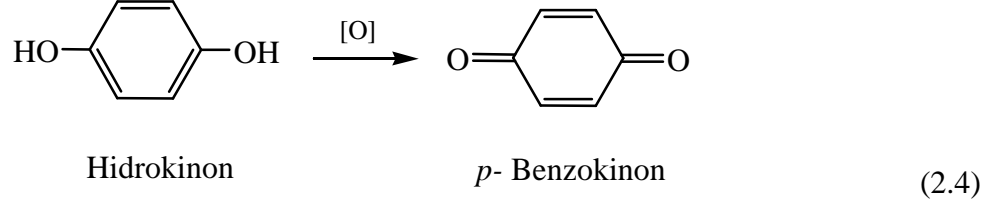
p-Benzokinin'in UV absorpsiyon spektrumu, aromatik karakterden çok alifatik karakter göstermektedir ve bir konjuge diketonun UV absorpsiyon spektrumuna benzer. Polarlıkları geniş aralıklarda değişen çözücülerde ana absorpsiyon 240-250 nm aralığında meydana gelir. İkinci bir pik, 276-296 nm'de görülür ve çözeltiliye sarı renk veren küçük absorpsiyon 400 nm'den daha yüksek nm'de gözlenir [30].

2.1.3. Kinonların Genel Sentez Yöntemleri

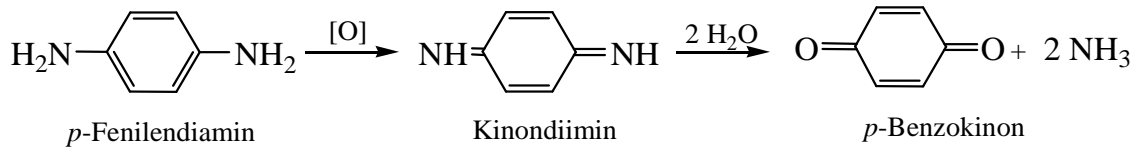
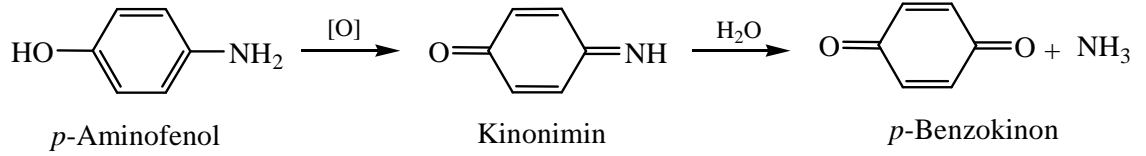
Kinonlar, aromatik halkada *orto* ve *para* konumda hidroksi ve amino grubu içeren bileşiklerin (difenoller, aminofenoller ve diaminler) kolayca gerçekleştirilern oksidasyonların elde edilebilirler.

Pirokateşölün oksidasyonunda *o*-benzokinin ve hidrokinonun oksidasyonunda *p*-benzokinin meydana gelir.



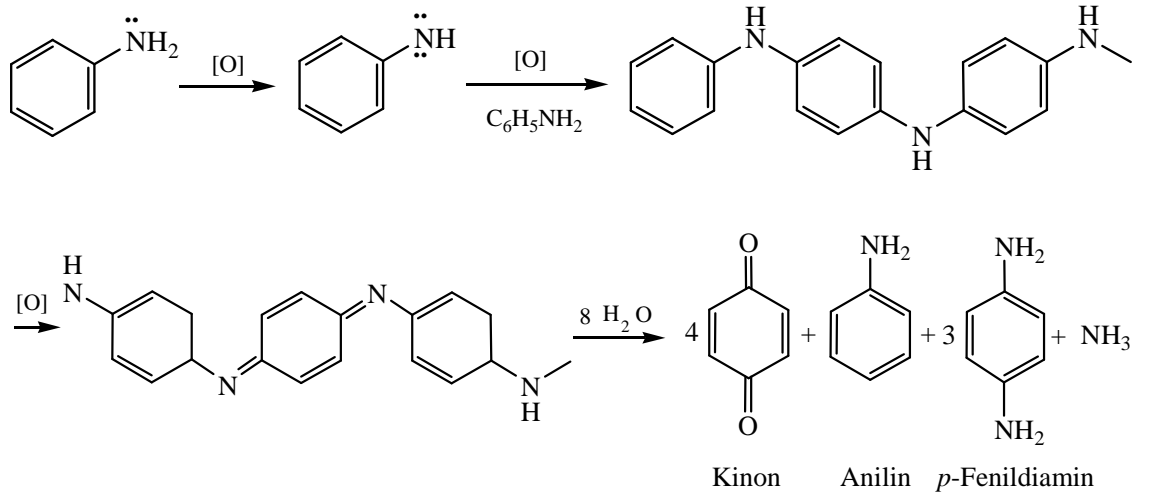


Aminofenollerin ve diaminlerin oksidasyonunda, başlangıçta kinoniminler ve kinonimidler oluşurlar ve bunlar sulu çözeltide kolaylıkla hidrolize olurlar. *p*-Benzokinon teknikte anilinin sülfirik asit yanında mangan dioksit ile oksidasyonundan elde edilir.



(2.5)

Kinonlar anilinin yükseltgenmesiyle elde edilebilirler. Anilin, sülfat asitli dikromat çözeltisi içinde, serbest radikalik mekanizmasına göre yürüyen bir reaksiyon verir. Önce anilin siyahı denilen koyu renkli bir ara ürün meydana gelir. Bunun daha ileri yükseltgenmesi ve hidrolizi ile kinon elde edilir. Bu yöntemle tüm anilini kinona çevirmek mümkündür.

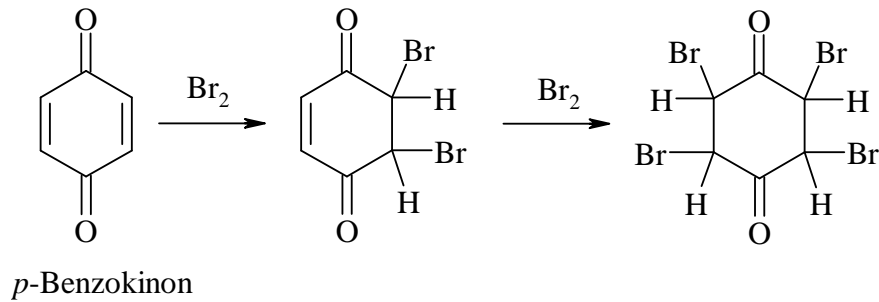


(2.6)

2.1.4. Kinonların Reaksiyonları

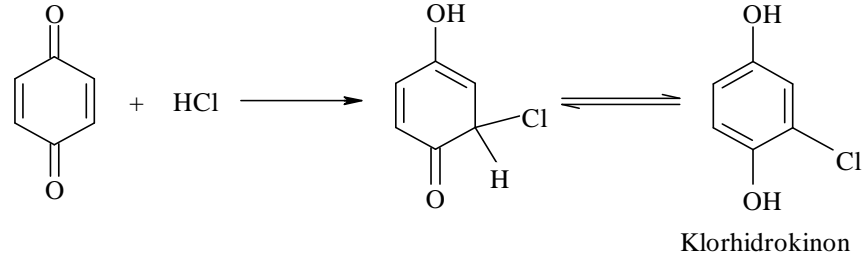
Kinonlar, halkada dört π elektronu içermesi nedeniyle aromatik bileşikler değildir. Özellikleri aromatik bileşiklerinkinden çok α,β -doymamış ketonların özelliklerine benzer. Bu nedenle de karbonil grubuna ait reaksiyonları verir ve α,β -doymamış ketonlara özgü katılmaları yaparlar. Aromatik hale geçmeye de yatkınlık gösterirler [31].

p-Benzokinonun çifte bağlarına halojen atomlarının katılmasıyla 2,3,5,6-tetrabromo-1,4-benzokinon meydana gelir.



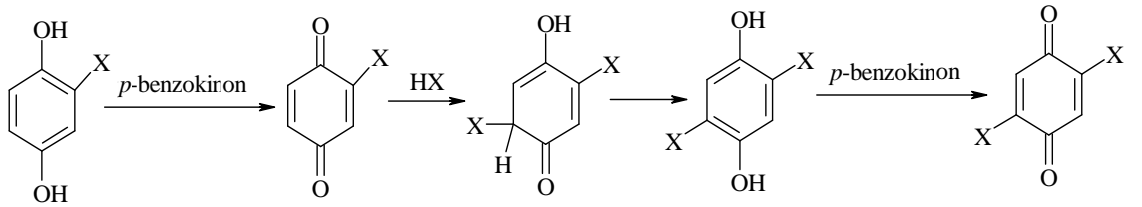
(2.7)

Kinonlar hem etilen hem de karbonil bağlarını içeren bazı reaksiyonlar verirler. Kinonlar birçok bakımdan doymamış ketonlar gibi davranırlar. Örneğin; asitler, aminler vb. reaktiflerle 1,4-katılması ürünlerini verirler. İlk meydana gelen katılma ürünü, tautomeri olan hidrokinon tipli bileşiklere dönüşür.



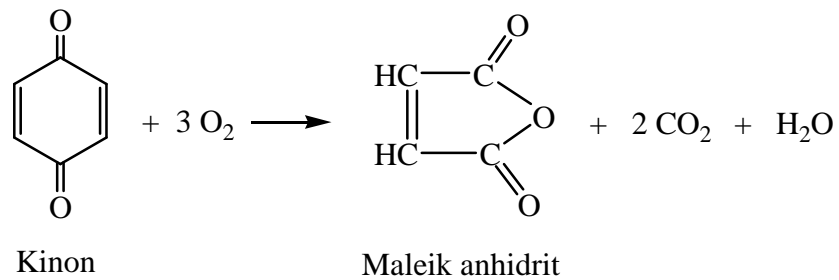
(2.8)

Eğer oluşan süstitüe hidrokinon, *p*-benzokinsondan daha yüksek yükseltgenme potansiyeline sahipse reaksiyon daha ileri gitmez. Diğer taraftan eğer yükseltgenme potansiyeli *p*-benzokinsondan düşük ise, ürünün yükseltgenmesi daha fazla HX katılmasıyla 2,5-disüstitüsyonunu vererek olur [32].



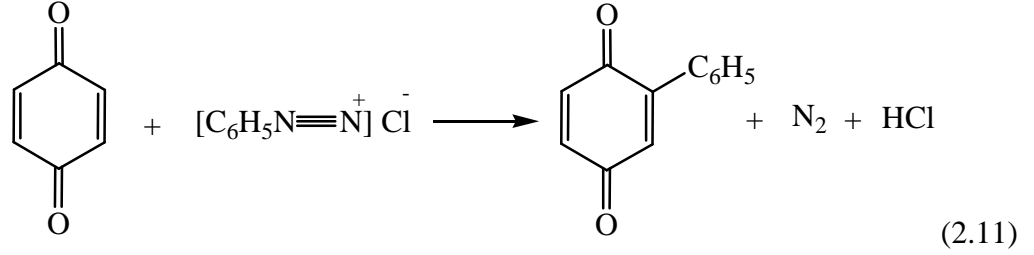
(2.9)

Kinonların oksidasyonlarında halka yapısı bozulur ve maleik anhidrit oluşur ki bu reaksiyon benzenin aynı bileşiği veren oksidasyonuna benzer [33,34].

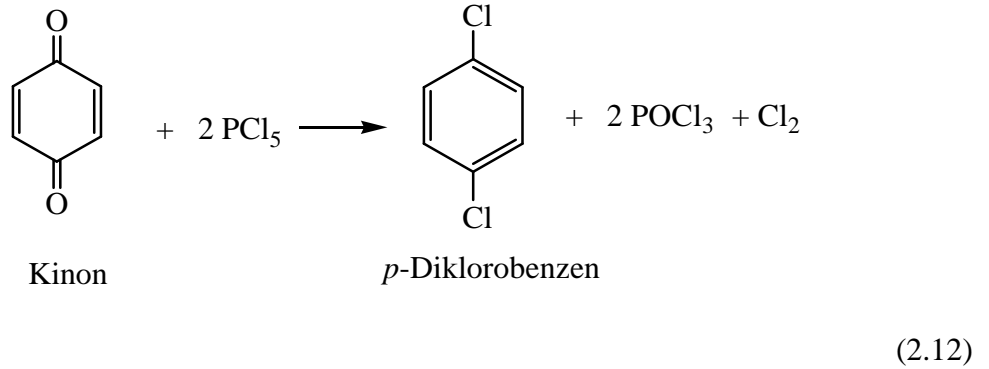


(2.10)

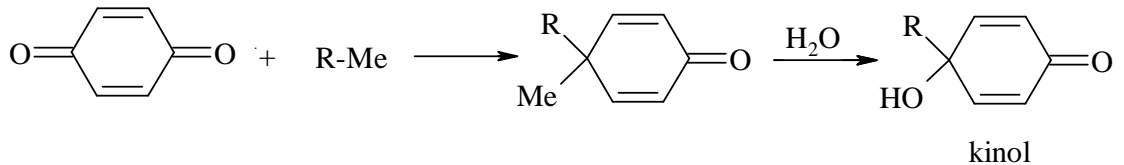
p-Benzokinon diazonyum tuzları aracılığı ile arillendirilebilir. Belirli polisüstitüe (alkillendirilmiş, hidroksillendirilmiş, halojenlendirilmiş) *p*-benzokinonların açilperoksitlerle olan reaksiyonu da daha ileri alkilasyon veya arilasyon ile sonuçlanır. 1,4-Naftakinonlar, *p*-benzokinondan daha zor diazolanmış anilin ile reaksiyona girer. Bununla birlikte daha reaktif diazonyum tuzları, karakteristik 2-aril-1,4-naftakinonları verir .



Aldehitlerin ve ketonların fosfor pentaklorür ile reaksiyonunda bir oksijen atomu yerine iki klor atomu geçtiği halde, kinonun aynı reaktif ile muamelesinde bir oksijen atomu yerine bir klor atomu geçer. Ancak bu sırada kinon halkası benzen halkasına dönüşerek *p*-diklorobenzen meydana gelir.

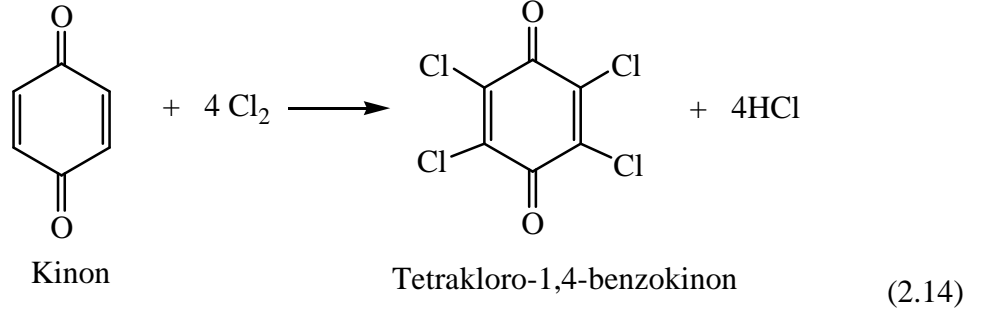


Kinonlara metal-organik bileşiklerin katılması ile kinoller meydana gelir [29].

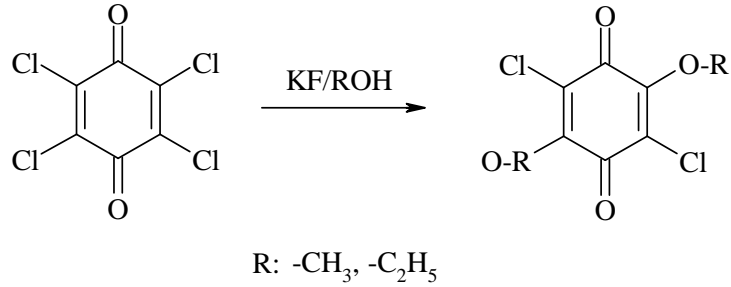


(2.13)

Genel olarak, elektron verebilen gruplar kinonun yükseltgeme gücünü azaltır ve hidrokinonun indirgeme gücünü arttırlar. Elektron çeken gruplar ise, kinonun yükseltgeme gücünü arttırlar ve hidrokinonun indirgeme gücünü azaltırlar. Bu nedendir ki, kinonun veya hidrokinonun hidroklorik asit içinde klor ile reaksiyonunda tetrakloro-1,4-benzokinon kantitatif verimle oluşur. Aynı bileşik anilinın klor ile reaksiyonundan doğrudan elde edildiğinden ‘‘kloranil’’ adı ile bilinir [6].



p-Kloranil’in potasyum florür (KF) ile oda sıcaklığında metanol veya etanol içerisindeki reaksiyonundan 2,5-dimetoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon bileşiği elde edilebilir [35].



(2.15)

2.1.5. Kinonların Kullanım Alanları

Kinonların kullanılan birçok türevleri söz konusudur. Bu türevler hidroksi grupları, aldehit grupları gibi farklı yapıda fonsiyonel grupları da içermektedir. Bir çok yeni organik bileşiğin sentezinde bulunan bu farklı gruplar yeni maddelerin oluşumuna imkan sağlar.

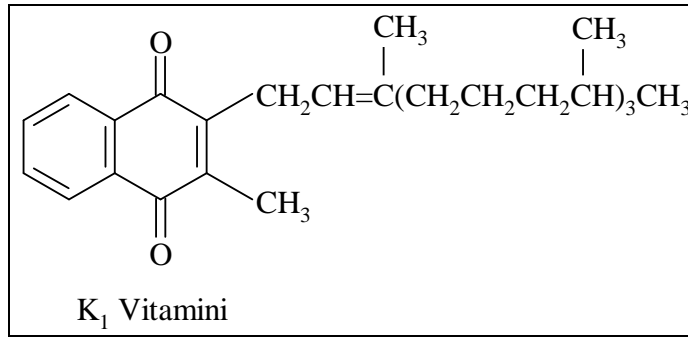
Kinonlar ve türevleri doğada yaygın olarak bulunmalarının yanı sıra endüstride de geniş ölçüde üretilirler. Tarihte ilk ve önemli olarak kinonlar boya endüstrisinde

kullanılmışlardır. Şimdilerde ise kinon türevleri, fotoğrafçılıkta, lazerlerde, fotokromik material ve sintilator olarak kullanılır [36,40].

p-Benzokinon çok iyi bir yükseltgen maddedir. Hidroiyodik asitten iyodu açığa çıkarabilir. Gümüşü yükseltgeyerek Ag^+ iyonu açığa çıkarabilir. Bu nedenle fotoğrafçılıkta geniş alanda kullanılır.

Bununla birlikte, kinonların önemi boya kimyasıyla sınırlandırılmaz. Bilindiği gibi kinonların biyolojik aktiviteleri her geçen gün gelişmektedir.

Kinonların birçoğu vitamin aktivitesine (K_1 , K_2) sahiptir; Şekil 2.5 'de yapısı görülen K_1 vitamini önemli bir beslenme faktörüdür. Kanın pıhtılaşıcı özelliklerinin sürdürülmesinde yararlıdır ve 2-metil-1,4-naftakinon yapısı içerir. Yan zincirde değişik sayıda karbon atomu bulunan ve vitamin K aktivitesi gösteren başka naftakinon bileşikleri de vardır. Fakat K vitamin etkisinin meydana gelebilmesi için mutlaka yan zincire gerek yoktur. Genel kaniye göre etkinliklerinin temel sebebi kimyasal yapılarındaki naftakinon halkasıdır. K_1 vitamini, bitkilerde yaygın miktarda bulunur. K_3 vitamini bitki dokularından izole edilebilir. Isıya oldukça dayanıklı olan K vitaminleri, suda çözünmezler [41].



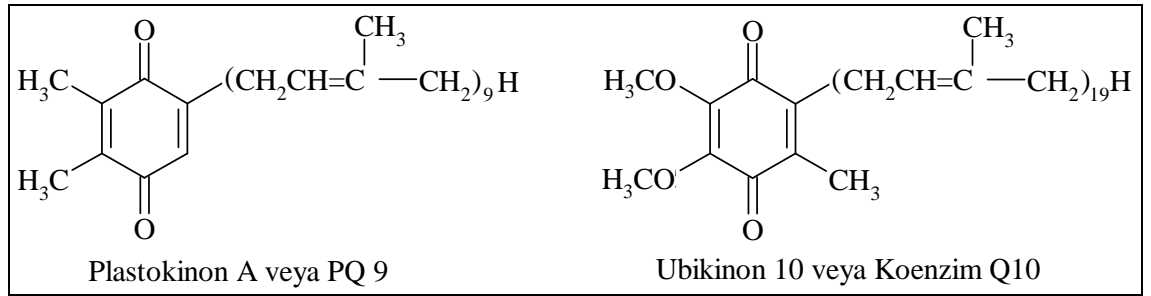
Şekil 2.5: K_1 Vitamini 'nin Yapısı.

Ancak kinonlar sadece K grubu vitaminlerinin keşfinde değil, aynı zamanda herbisit, fungusit ve bitki geliştirme ajanlarının hazırlanmasında da kullanılır [42-52].

Kinonlar aynı zamanda, polimerizasyonda, fotorezistör ve katalizör olarak kullanılır [53-57].

Doymamış yan zincirli benzokinon ve antrakinon, polimer zinciri boyunca kinon yapıları içeren polimerler verebilirler. Bu polimerler, hidrojenperoksidin üretilmesinde, sudan oksijenin uzaklaştırılmasında, suyun saflaştırılmasında, sudaki atıkların uzaklaştırılmasında, yardımcı biyokimyasal reaksiyonlarda (redoks ajanlarından dolayı kirliliğin istenmediği yerlerde), gastrointestinal ülserlerin tedavisinde ve renkli fotoğraf sistemleri için yayılmayan indirgeyici araçlarda kullanılır.

Kinon türevlerinin bazıları; böbrek, akciğer, beyin ve kalp gibi organların hastalıklara karşı korunmasında ve tedavisinde kullanılır. Eczacılıkta bazı ilaç bileşimlerinde de kullanılan kinon bileşikleri tıbbi alanda faydalı bileşiklerdir. Biyolojik olarak aktif kinonlara örnek olarak Şekil 2.6’da yapıları görülen ; plastokinon ve ubikinon (Koenzim Q10), bazı hayvan, bitki ve mikroorganizmalardaki bazı biyokimyasal reaksiyonları kataliz ederler.



Şekil 2.6: Plastokinon A ve Ubikinon 10 ‘un Yapısı.

2.2. TİYOLLER

2.2.1. Tiyoller Hakkında Genel Bilgi

Periyodik sistemde oksijenin altında bulunan kükürt, oksijenli bileşiklere eşlenik bileşikler oluştururlar [58]. Bu sınıfın izole edilebilen ilk üyesi etantiyol (CH₃CH₂SH), 1834’te Danimarkalı kimyacı Zeise tarafından baryumhidrojensülfit ve kalsiyummetilsülfat’tan elde etmiştir [4]. Tiyollerin (önceden) kullanılan diğer bir adı da merkaptanlardır. Bu bileşikler, oksijenli bileşiklerin oksijen atomları yerine -2 değerlikli kükürt atomunun geçmesiyle oluşurlar ve “tiyo” bileşikleri olarak adlandırılırlar. Tiyollerin genel formülü R-SH’dir [59].

IUPAC'a göre tiyollerin adlandırılması alkan isminin sonuna "tiyol" eki getirilerek yapılır. Birden fazla tiyol varsa bu durumda ditiyol, tritiyol vb. şekilde isimlendirilir. Eğer yapıda öncelikli bir süstitüent bulunuyorsa tiyol adı yerine "merkapt" ön eki getirilir. Bileşikteki R grubu aromatik ise bu bileşikler tiyo türevi olarak adlandırılır [4, 60].

Tiyoller, doğal materyallerde büyük oranlarda bulunurlar. -SH grubu ve disülfid bağları içeren bileşikler, hayvansal veya bitkisel kaynaklı olabildiği gibi biyolojik süreçlerde de önemli rol oynarlar [61].

2.2.2. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

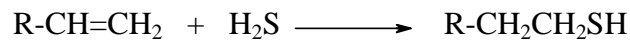
Kükürt ve oksijen atomları periyodik tabloda aynı grupta (VI. Grup) bulunmalarına rağmen oksijen insan hayatı için gerekli olan renksiz bir gaz, kükürt ise sarı renkli katı bir elementtir. Aynı şekilde su molekülü hayati önem taşıyan bir likitken, hidrojen sülfür ölümcül ve zehirli bir gazdır [62].

C1-C6 alkantiyollerin kaynama noktaları, moleküller arası hidrojen bağlarının daha zayıf olmasından dolayı, alkollerden daha düşüktür. Kaynama noktasındaki bu farklılık, molekül ağırlığı arttıkça azalır ve yedi veya daha fazla karbon içeren düz zincirli alkantiyoller, alkollerden daha yüksek sıcaklıkta kaynar [4].

Tiyollerin en karakteristik özelliği rahatsız edici kokularıdır. Düşük molekül ağırlıklı alkantiyoller özellikle ağır bir kokuya sahiptir. Koku, molekül ağırlığı arttıkça azalır nitekim 1-dodekantiyolün istenmeyen bir kokusu yoktur. [4,63].

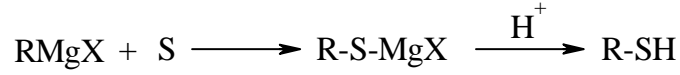
2.2.3. Tiyollerin Genel Sentez Yöntemleri

Alkenlerin hidrojen sülfür (H₂S) ile reaksiyonundan primer merkaptanlar elde edilebilirler. Burada bir anti-Markownikoff katılması söz konusudur. Bazen yan ürün olarak dialkil sülfidler oluşabilir [4, 61, 60].



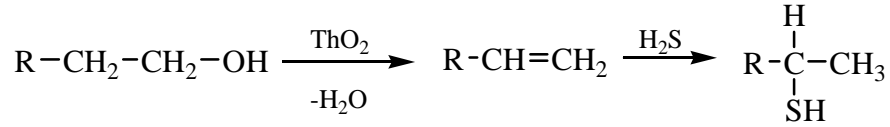
(2.16)

Grignard reaktiflerinin kükürt ile etkileşmesi sonucunda tiyoller elde edilebilir. Kükürt, Grignard reaktiflerine katılabilir ve halomagnezil tiyol tuzları oluşur. Bunların asitli ortamda hidrolizi tiyolleri verir [63,64].



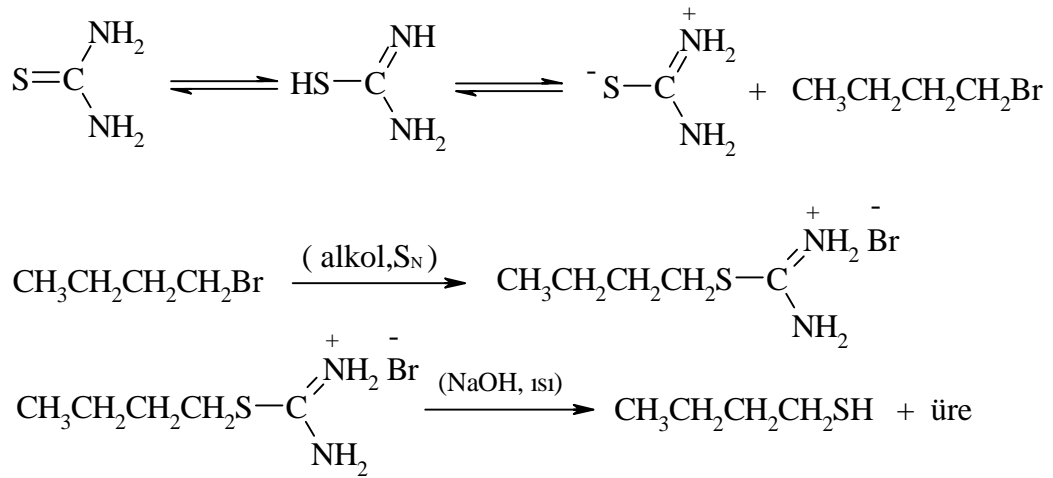
(2.17)

Alkol buharı ve H₂S karışımının sıcak toryum oksid üzerinden geçirilmesiyle de tiyoller oluşurlar ki reaksiyon temelde alkolün dehidrasyonundan oluşan alkene H₂S katılmasıdır [64].



(2.18)

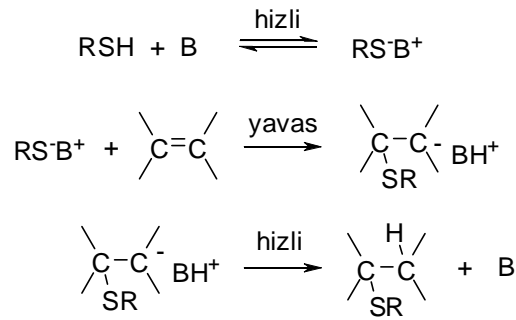
Alkil halojenürlerin tiyoüre ile tiyollenmesiyle alkiltiyoller elde edilebilir. Tiyöüre, alkil halojenürlerle S- üzerinden alkillenerek S-alkilizotiyöürelere oluşur. Bunların baz katalizli hidrolizi ile tiyol + üre meydana gelir. Tiyöüre erime noktası 180°C olan, suda ve alkolde çözünebilir bir katıdır [64].



(2.19)

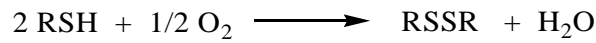
2.2.4. Tiyollerin Reaksiyonları

Tiyoller, doymamış bileşiklerin C=C çifte bağlarına katılarak çeşitli sülfid bileşiklerini oluşturabilirler. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak, katılma işlemi nükleofilik, elektrofilik veya radikal mekanizmaya göre ilerler. Doymamış bileşiklere tiyollerin nükleofilik katılması daha sık görülen bir reaksiyondur; kural olarak, tiyolat anyonu oluşmasını sağlayan bir baz reaksiyonu başlatır. Hız belirleyici basamak sp^2 hibritleşmiş karbon atomuna tiyolat anyonunun katılmasıdır [65].



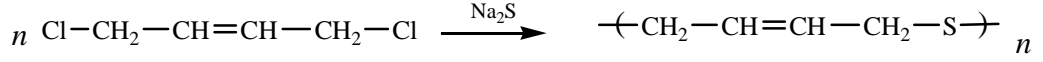
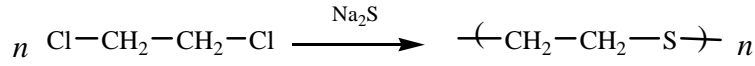
(2.20)

Tiyollerin karakteristik bir reaksiyonu, yükseltgenerek disülfidlere dönüşmeleridir. Bu dönüşüm, sulu alkali varlığında, düşük sıcaklıkta ve moleküler oksijen yardımıyla gerçekleşir. Metaller, metal şelatları ve aminler tarafından katalizlenirler [4]. Tiyollerin çözünürlüğünün de reaksiyon hızına etkisi vardır. Alkil zinciri ne kadar uzun olursa yükseltgenme de o kadar zor olacaktır [63].



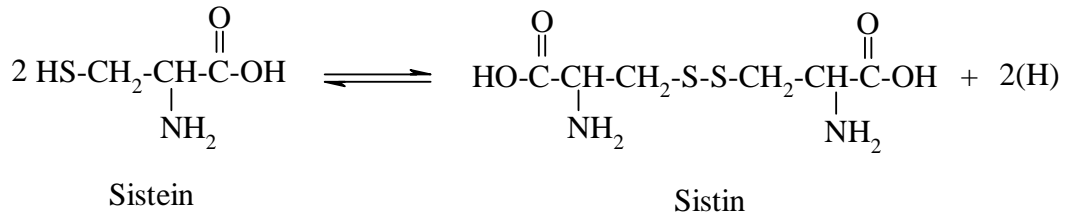
(2.21)

Etilen klorür ve 1,4-dikloro-2-buten gibi dihalojeno bileşiklerinin sodyum sülfür ile reaksiyonundan “Tiyokol” adı ile bilinen polimer bir ürün meydana gelir ve çifte bağ içeren kauçuk gibi vulkanize edilebilirler.



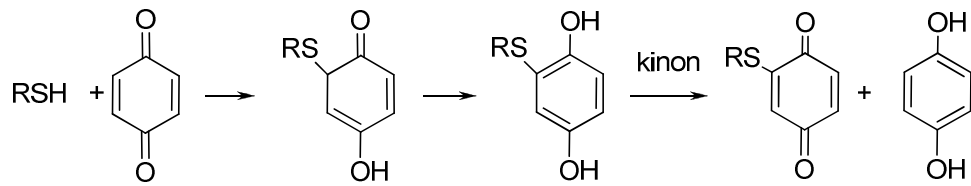
(2.22)

Biyolojik olaylarda tiyollerin disüflürlere dönüşümü çok önemlidir. Tiyol grubu içeren aminoasit sistein, disüflür şekli ise sistindir [66].



(2.23)

Bir alkiltiyol (veya benzentiylol) ve kinon reaksiyona sokulduklarında, 2-alkil (veya fenil)tiyo-1,4-benzokinon ürünü oluşur. Zaman zaman çoklu katılım reaksiyonu sonucu 2,5- ve 2,6- disüstitüsyon ürünleri de elde edilebilir [67].



(2.24)

2.2.5. Tiyollerin Kullanım Alanları

Düşük molekül ağırlıklı alkan tiyoller ve *p*-klorobenzen tiyoller insektisit, herbisit ve tarım kimyasallarının üretiminde ara madde olarak kullanılır. Merkaptosit esterleri ve alkan tiyoller reçine stabilizasyonu için kullanılan bazı süflitlerin hazırlanmasında ara maddelerdir.

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

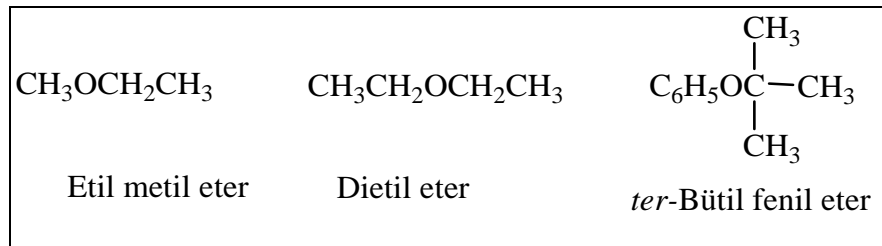
2.3. ETERLER

2.3.1. Eterler Hakkında Genel Bilgi

Eterler, C-O-C bağ sistemini içeren bileşiklerdir, iki radikalın bir oksijen köprüsü ile bağlanarak meydana getirdiği R-O-R yapısındaki bileşiklerdir. Açık zincirli ya da halkalı yapıda olabildikleri gibi, birden fazla C-O-C bağı da içerebilirler. Hidrokarbon grupları alkil, alkenil, vinil, alkinil veya aril olabilir [6,68].

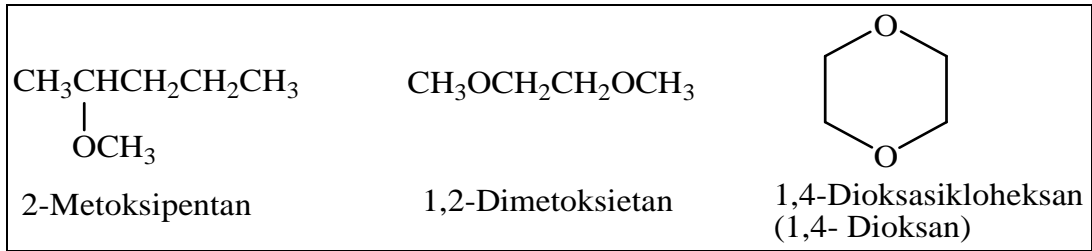
En basit eterler $C_nH_{2n+2}O$ genel molekül formülüne sahiptirler ve bu nedenle alkollerle sizomerdirler. Doymuş alkilli eterler aynı sayıda karbon içeren alkollerle izomer oldukları gibi, alkollerin farklı oluşu nedeniyle kendi aralarında da izomeri meydana çıkar [31].

Simetrik eterlerde radikal ismi tekrarlanmaz, isminin başına di öneki konabilir; fakat bu ekin kullanılması zorunlu değildir. Bu radikaller birbirinin aynı (simetrik eter) veya farklı (asimetrik eter) olabilir. Basit eterler çoğu kez yaygın adlarıyla verilirler. Basit eterler Şekil 2.7’de görüldüğü gibi , oksijen atomuna bağlı her iki grubun adının (alfabetik sırada) sonuna *eter* kelimesinin eklenmesiyle isimlendirilirler.



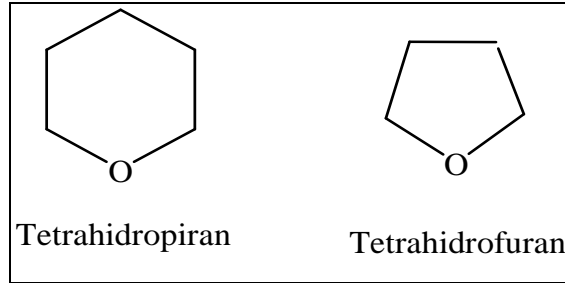
Şekil 2.7: Etil metil eter, Dietil eter ve *ter*-Bütil fenil eter ‘in Yapısı.

Açık zincirde birden fazla C-O-C bağı varsa bu yapıların adlandırılmasında eterler; alkoksi alkanlar, alkoksi aklenler, alkoksi arenler olarak isimlendirilirler. RO- grubu, bir *alkoksi* grubudur. IUPAC sisteminde ise isimlendirmeye esas olarak Şekil 2.8’de görüldüğü gibi radikallerden büyük olanı alınıp, bu grup hidrokarbon gibi veya başka fonksiyonel grup taşıyorsa taşıdığı fonksiyonel gruba göre isimlendirilir; bu ismin başına, bağlanma konumu da belirtilerek küçük grubun oksijenle oluşturduğu kısmın ismi (alkoksi veya fenoksi) ilave edilir.



Şekil 2.8: 2-Metoksipentan, 1,2-Dimetoksietan ve 1,4-Dioksasikloheksan’ ın Yapısı.

Bazı aromatik ve siklik eterler için sistematik isimlendirme yapılmaz; Şekil 2.9’da görüldüğü gibi kendi özel isimleri kullanılır.



Şekil 2.9: Tetrahidropiran ve Tetrahidrofuran’ ın Yapısı.

Grubun ilk üyesi dietil eter veya yaygın söylenişle eter ve diğer bazı alifatik ve siklik eterler, çok kullanılan organik çözücülerdir. Dietil eter kaynama noktası düşük olan çok yanıcı bir sıvıdır. Bazı reaksiyonlar eter içinde yapılırlar ve eterin kesinlikle kuru olmasını gerektirir. Yabancı maddeler içermeyen tamamen kuru etere *mutlak eter* denir.

Eter kolay uçucu olduğundan (34.5 °C) ve buharının yoğunluğu da havanınkinin yaklaşık 2.5 katı olduğundan çalışma masasının üzerine yayılır ve uzaktaki bir alev

tarafından bile kolayca tutuşturulur. Bu nedenle eterle çalışırken yakında bir alevin ya da elektrik kaçağının bulunmamasına dikkat edilmelidir [6].

2.3.2. Eterlerin Fiziksel ve Kimyasal zellikleri

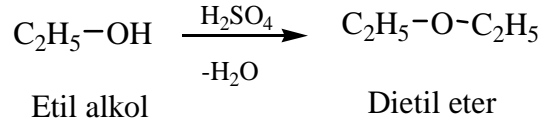
Eterlerdeki C-O-C grubunun elektronik yapısı tamamen su molekülünün aynıdır. C-O-C açısı tetrahedral açısına çok yakındır ve dietil eterde 110° dir. C-O bağının polar oluşu nedeniyle, aynı bileşiğin dipol momentini 1.18 D dir [5].

Eter molekülleri polar olmakla beraber, OH grubu içermemeleri nedeniyle moleküler assosyasyon yapamadıklarından izomerleri olan alkollerden çok daha düşük kaynarlar. Kaynama dereceleri molekülün büyüklüğü ile orantılı olarak artar. Hidrojen bağı yapmakta kullanılabilecek hidrojen içermediklerinden, alifatik eterlerin kaynama dereceleri aynı sayıda karbon içeren alkanlarınkisi ile hemen hemen aynıdır. Eterler alkoller ile karıştıkları gibi, eter ve su molekülleri arasındaki hidrofil assosyasyon nedeniyle eterler suda yaklaşık izomerleri olan alkoller kadar znrleri. Ancak eter moleküllerinin büyük bir kısmını hidrofob gruplar oluşturduklarından, eterler hidrofob çözücülerde de znrleri ve çoğu organik bileşikleri zerleri [31,68].

Eterin oksijen atomu yüksek elektron yoğunluğu bölgesindedir. Eterler elektronik yapıları gereği ve oksijen atomlarında ortaklanmamış elektron çifti içermeleri nedeniyle belirgin Lewis bazlarıdır. Eterler çok az reaktif bileşiklerdir ve bu nedenle eylemsiz çözücüler olarak çok kullanılırları. Verdikleri az sayıda reaksiyonda daima bir C-O bağı kesilir.

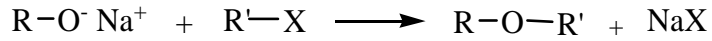
2.3.3. Eterlerin Genel Sentez Yöntemleri

Eterler alkollerin dehidrasyonundan ya da alkoksi iyonunun alkilendirilmesinden elde edilebilirleri. Dietil eter, etil alkolün H_2SO_4 ile yapılan dehidrasyonundan elde edilir. Genellikle primer alkoller kullanılır. Çünkü sekonder ve tersiyer alkoller aynı reaksiyon şartları altında alkenleri verir [5].



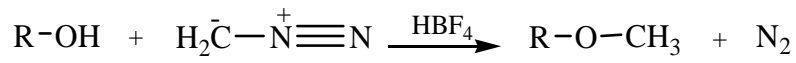
(2.25)

Simetrik olmayan eterlerin sentezi için önemli bir yol, ‘‘ Williamson Sentezi’’ olarak bilinen bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesidir. Bu sentez, bir sodyum alkoksitin, bir alkil halojenür, bir alkil sülfonat veya bir alkil sülfatla verdiği bir S_N2 tepkimesinin içerir [28].



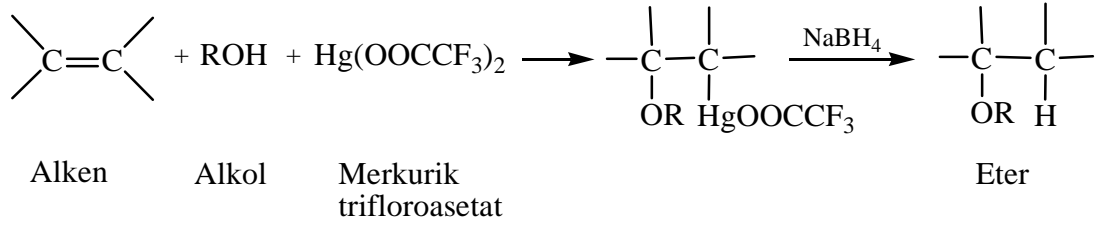
(2.26)

Diazometan, CH₂N₂ aktif bir hidrojen atomu yerine CH₃ atomu koymak için önemli bir reaktiftir ve bir alkili metil olan eterlerin elde edilmesi için bundan yararlanılır. Ancak diazometanın alkoller ile reaksiyonu çok yavaş olduğundan, katalizör olarak HBF₄ kullanılır [2].



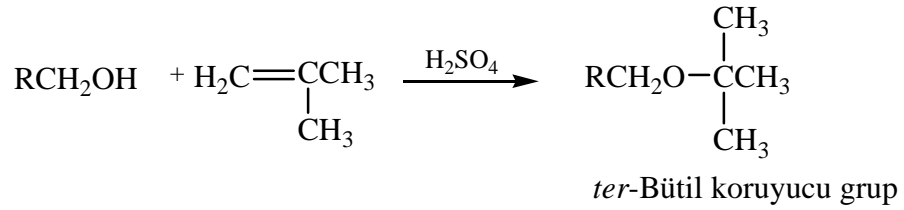
(2.27)

Alkenlerin alkoller ile civa asetat varlığındaki reaksiyonundan eterler meydana gelir.



(2.28)

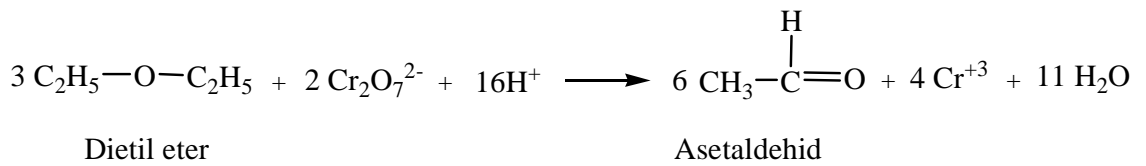
Brincil alkoller, sülfirik asit gibi kuvvetli bir asitte çözünüp, sonra bu çözeltiye izobütülen ilave edildiğinde *ter*-bütil eterlere dönüştürülebilir. Bu işlem, izobütülenin dimerleşmesini ve polimerleşmesini en aza indirir.



(2.29)

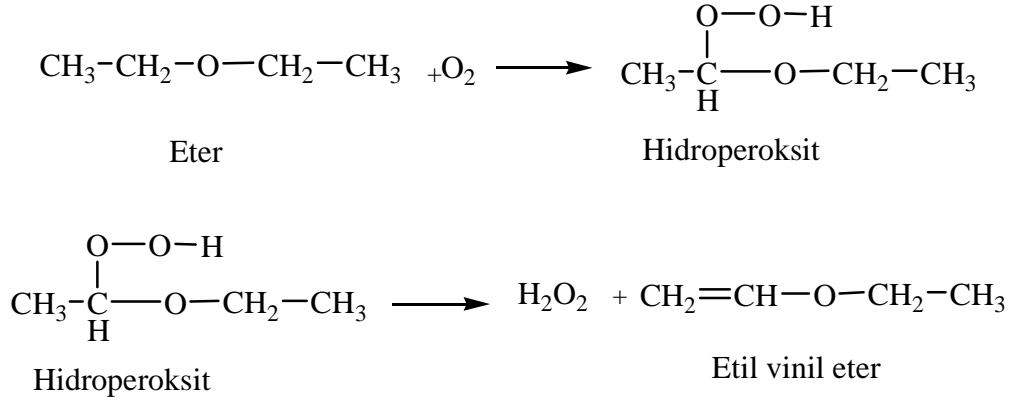
2.3.4. Eterlerin Reaksiyonları

Eterler; oksidasyon, otoksidasyon, epoksit oluşumu ve bölünme reaksiyonları verirler. Eterlerin kuvvetli asidik çözeltide dikromat(VI) gibi kuvvetli yükseltgenlerle oksidasyonunda, eterin alkollerini içeren alkollerin yükseltgenme ürünleri oluşur. Dietil eterin oksidasyonu asetaldehid verir, yani reaksiyon aslında eterin hidrolizinden oluşan alkolün oksidasyonudur [6].



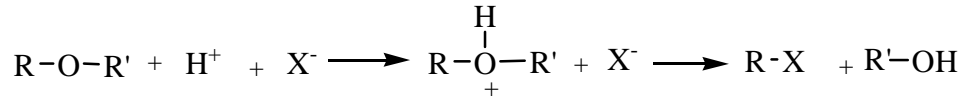
(2.30)

Havanın uzun süre etkisi ile eterlerin çoğu oksijenle radikalik olarak otoksidasyon denilen yavaş bir tepkimeye girerek peroksitleri R-O-O-R ve hidroperoksitleri R-O-O-H oluştururlar bu oluşan peroksitler ve hidroperoksitler tehlikeli patlayıcılarıdır.



(2.31)

Eterler derişik halojenür asidiyle ısıtıldıkları zaman bir C-O bağının kesilmesiyle, bir mol alkil halojenür ve bir mol alkol oluşur. Alkol de halojenür asidi tarafından alkil halojenüre dönüştürülür. Reaksiyonda ilk basamak dialkilhidronyum iyonunun oluşmasıdır.



(2.32)

2.3.5. Eterlerin Kullanım Alanları

Dietil eter ilk kez 1842 yılında C. W. Long of Jefferson tarafından Georgia'da cerrahi anestetik olarak kullanılmıştır. Ancak Long bu çalışmayı yayınlamamıştır. Kısa bir süre sonra bu bileşimin cerrahide kullanımını J. C. Warren tarafından Massachusetts General Hospital'da başlatılmıştır.

Dimetil eter düşük sıcaklıklarda yapılan özütleme işlemlerinde çözücü olarak kullanılır. Metil propil eter, adi eter gibi fakat daha az yan etkileri olan anestetiktir. Propenden izopropil alkol elde edilirken yan ürün olarak elde edilen diizopropil eter daha yüksek kaynayan bir çözücü olarak kullanılır.

Metil propil eter, etil eterden daha güçlü ve az tahriş edici bir anestetik olarak bilinir. *i*-Propil eter, propilenden propil alkolün üretiminde yardımcı madde olarak kullanılır. *n*-Butil eterin kaynama noktası 142 °C ve *i*-amil eterin kaynama noktası ise 173 °C'dir, bu eterler alkollerden elde edilirler ve yüksek kaynama çözücüsü olarak kullanılırlar.

β -Kloro etil eter, sülfürik asitin etilen klorhidrinle reaksiyonundan elde edilir, dezenfektan ve rafine yağlarını çözmede kullanılır.

2.4. ALKOLLER

2.4.1. Alkoller Hakkında Genel Bilgi

Alkoller, moleküllerinde doymuş bir karbon atomuna bağlı hidroksil (-OH) grubu bulduran bileşiklerdir. Genel formülleri ROH olup, R yerine herhangi bir alkil ya da süstitüe alkil grubu bulunabilir. Bu grup primer, sekonder veya tersiyer olabileceği gibi açık zincirli ya halkalı yapı, bunların dışında bir çifte bağ, bir halojen atomu ya da bir aromatik halka da olabilir [5,28].

Alkoller yapısındaki -OH grubu sayısına göre mono alkoller ve poli alkoller olmak üzere ikiye ayrılır. Mono alkollerdeki OH grubunun alkan molekülündeki bir primer, sekonder veya tersiyer H atomu yerine geçmesi ve dolayısıyla bir 1°, 2°, 3° karbon atomuna bağlanmasına göre alkoller, primer, sekonder ve tersiyer alkoller olarak sınıflandırılır.

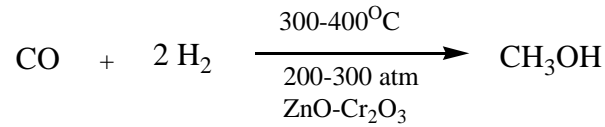
Alkoller, ya içerdikleri alkilin adından sonra "alkol" sözcüğünün gelmesi ya da alkolün içediği en uzun karbon zincirine sahip olan alkanın hidoksi türevi olarak adlandırılır. Bu şekildeki adlandırmada OH grubuna "ol" soneki getirilir ve karbon zincirindeki yeri olabildiğince küçük bir numara ile belirtilir [28].

Moleküllerinde birden fazla -OH grubu bulduran alkollere poli alkoller denir. Örneğin molekülünde iki hidroksil grubu bulduran alkollere dioller (glikoller), üç hidroksil grubu bulduran alkollere trioller denir [69].

Monohidrski alkoller, H₂O molekülündeki bir hidrojen atomu yerine bir alkil geçmesiyle oluşan bileşikler olarak da tanımlanabilir. Alkoller, alkilendirilmiş su olduklarından elektronik yapıları da suya çok benzer. sp³ hibridizasyonu yapan bir

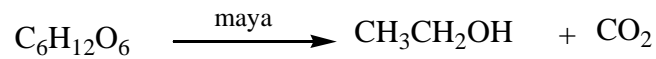
oksijen atomu, suda iki hidrojen atomunu, alkollerde ise bir hidrojen ile bir alkil grubunu bağlar. Oksijen atomu üzerinde bulunan iki çift bağ yapmamış elektron ve iki sp^3 orbitali nedeniyle alkoller Lewis bazlarıdır. Alkoller polar bileşiklerdir ve negatif merkez oksijen atomudur [6].

1840 yılında Fransız Kimyacılar Dumas ve Peligot metanolü odunun kuru kuru damıtılması ile elde ettiler. Bu üretim yönteminden dolayı metanole “ odun alkolü” denilmekteydi. 1892’de The International Conference on Chemical Nomenclature tarafından metanol olarak kısaltılmıştır. Metanol oldukça zehirlidir ve az miktarda metanolün yutulması körlüğe, fazla miktarda ise ölüme yol açar. Günümüzde metanolün büyük bir kısmı, karbon monoksitin hidrojenlenmesiyle elde edilmektedir. Bu tepkime yüksek basınç altında ve $300-400^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta meydana gelir [28,31,70]



(2.33)

Bir diğer önemli alkol de etanoldür. Etanol, şekerin fermantasyonuyla elde edilir ve tüm alkollü içkilerin alkolüdür. Fermantasyon genellikle suyla şekerin karışımına maya ilavesiyle yapılır. Mayanın içerdiği enzimler, uzun bir tepkime dizisi sonunda basit şekeri ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) etanol ve karbondioksit dönüştürür [31].



(2.34)

Saf alkol, su ve alkol içeren karışımların birçok kez damıtılması sonucu elde edilen 95% lik alkoldür ve 5 % oranda su içerir. Bu ürün alkol ve suyun oluşturduğu bir azeotropik karışımdır. Bir çok kimyasal reaksiyonda ise susuz yani mutlak alkol gereklidir. Bu da alkolden suyun çeşitli yöntemlerle uzaklaştırılmasıyla gerçekleşir [6].

Küçük ve kuvvetli elektronegatif atomlara (O, N ya da F) bağlı hidrojen atomlarıyla bu tür diğer elektronegatif atomların bağ yapmayan elektron çiftleri arasında oldukça kuvvetli dipol-dipol çekimleri oluşur. Moleküler arası kuvvetlerin bu türüne hidrojen bağı denir. Alkol molekülleri birbirlerine tutunarak hidrojen bağı oluşturabilirler [28].

2.4.2. Alkollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Alkollerin fiziksel özellikleri yapısındaki karbon atom sayısına bağlıdır. Düşük karbon sayılı olanları renksiz sıvılardır. İlk üç üyesi su ile her oranda karışır. Karakteristik kokuları ve yakıcı tatları vardır. Yüksek karbon sayısı içeren alkoller sıvı yağ kıvamı gösterirler, kokuları nahoş ve su ile karışmazlar. Daha yüksek üyeleri ise oda sıcaklığında katı ve parafine benzerler, koku ve tatları yoktur. Alkollerin karbon sayısı artıkça yoğunlukları artar [69].

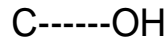
Mono alkollerde molekül kütlesi artıkça, Van der Waalls kuvvetleri artar ve kaynama noktaları yükselir. Etil alkolün, mol kütlesi metil alkolden büyük olduğu için kaynama noktası daha yüksektir. CH_3OH 'ün kaynama noktası 65°C , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'ün kaynama noktası ise $78,5^\circ\text{C}$ dir [6,2].

Alkoller polar maddelerdir. Yapılarında -OH bağı olduğundan molekülleri arasında hidrojen bağı içerirler. Bu nedenle aynı sayıda C atomu içeren hidrokarbonlara ve eterlere kıyasla, alkollerin kaynama noktaları çok daha yüksektir. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'ün kaynama noktası ise $78,5^\circ\text{C}$, aynı molekül kütlesine sahip dimetil eterin kaynama noktası $-23,6^\circ\text{C}$ dir [5,69].

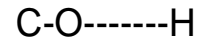
Alkoller, polar yapıdaki organik bileşikleri çözebilirler. Ancak inorganik tuzlar, alkollerde sudaki kadar kolay çözünmezler; bu da alkollerin dielektrik sabitinin dahaküçük olmasındandır.

Alkoller su ile hidrojen bağı oluşturduğundan suda iyi çözünürler. Ancak molekül kütlesi artıkça, alkollerin sudaki çözünürlüğü azalır. Bunun nedeni alkol molekülünde farklı iki grubun bulunmasıdır. Bunlardan birisi alkil grubu (suyu sevmeyen) hidrofob, diğeri hidroksil grubu (suyu seven) hidrofil'dir. Alkol molekülü büyüdükçe hidrofob grup da büyüyeceğinden alkolün sudaki çözünürlüğü azalır.

Aynı karbon sayısına sahip birincil alkole göre ikincil, ikincil alkole göre üçüncül alkolün kaynama noktası daha düşüktür. Bunun nedeni molekül dallandıkça moleküllerin değme yüzeylerinin azalması, van der Waals kuvvetlerinin küçülmesidir. Alkollerin kimyasal özelliklerini, bir fonksiyonel grup olan –OH grubu belirler. Kimyasal değişimler bu grup üzerinde olur. Reaksiyonlar C-O-H grubu bağlarındaki değişmelere göre belirlenir. Reaksiyonlardan birinde –OH grubu C atomundan ayrılır, diğer bir reaksiyonda ise –OH grubundan H⁺ iyonu ayrılır [6].



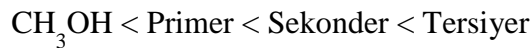
I



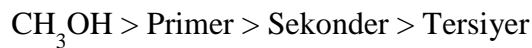
II

(2.35)

I’de alkol baz durumda, II’de ise alkol asit durumundadır. Asit ya da baz olması alkolün yapısına bağlıdır. Metanolde bir alkil grubu ve OH grubu mevcuttur. Ancak primer, sekonder ve tersiyer alkollerde alkil sayısı sırayla artar. Alkil gruplarının elektron itici indüktif etkisi nedeniyle OH grubunun bağlı olduğu C atomu bu sıra içinde gitgide daha negatif olacağından OH grubunun ayrılması daha kolaylaşır ve bazlık kuvveti artar.



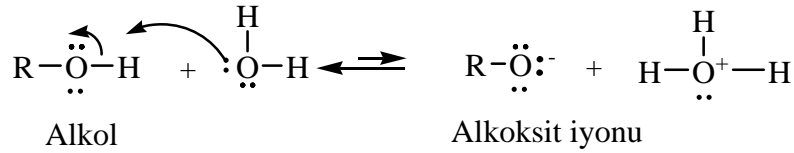
Bu sıra içinde gittikçe daha fazla negatifleşen oksijen atomu tarafından H⁺ iyonu daha sıkı tutulur ve alkolün asitlik kuvveti azalır.



Metanol ve primer alkoller H⁺ iyonunun ayrılmasına ilişkin reaksiyonları, tersiyer alkoller ise OH grubunun ayrılmasına ilişkin reaksiyonları daha kolay verirler.

Alkoller sterik engellerinden dolayı kendi aralarında gösterdikleri farklı asitlik kuvvetlerinin yanı sıra diğer bileşiklerle de asitlik bazlık kuvvetleri yönünden kıyaslanabilirler. Oksijen atomunun elektronegativite özelliğinden dolayı alkoller zayıf asidik bileşiklerdir, pK_a 16-18. HCl ve H_2SO_4 'ün asitliği alkollere göre 10^{20} kat daha fazladır.

Alkollerin asitliği suyun asitliğiyle karşılaştırılabilir düzeydedir. Metanol sudan çok az daha kuvvetli asittir; ancak alkollerin çoğu sudan daha zayıf asittir. Bir alkolün konjuge bazı bir alkoksit iyonudur.

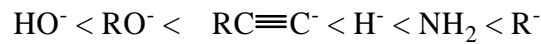


(2.36)

Tüm alkoller, uç alkinlerden çok daha kuvvetli asittir. Alkoller; hidrojen, amonyak ve alkanlardan da çok çok daha kuvvetli asittir.



Sodyum ve potasyum alkoksitler, alkollerin metalik sodyum veya potasyumla ya da metal hidrürlerle etkinleştirilmesiyle elde edilebilir. Alkollerin çoğu sudan daha zayıf asit olduklarından, alkoksit iyonlarının pek çoğu hidroksit iyonundan daha kuvvetli bazdır [28].



Alkollerde asitliği artıran başka bir faktör zincir üzerinde elektronegatif bir grubun varlığıdır. Hidroksil hidrojeninin ayrılabilmesi için oksijen üzerindeki elektronların elektronegatif bir grup tarafından indüktif yolla çekilmesi gereklidir. Böylece alkol protonu H⁺ halinde dışarı bırakır.



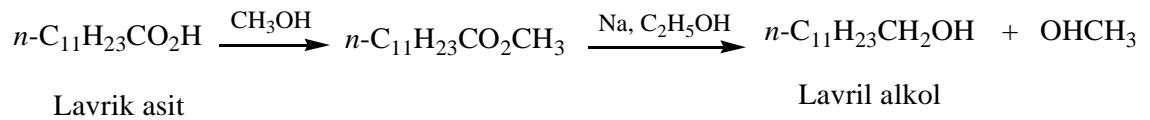
Kapalı formülleri aynı açık formülleri farklı olan alkollere izomer alkoller denir. Karbon sayısı bir olan metanolün ve karbon sayısı 2 olan etanolün izomerisi yoktur. Karbon sayısı üç ve daha fazla olan mono alkollerin izomerleri vardır. Örneğin C₃H₈O kapalı formülüyle gösterilen 1-propanol ile 2-propanol birbirinin izomeridir. Açık formülleri farklı olan bu bileşiklerin kimyasal özellikleri de farklıdır [69].

Alkollerin yapılarının belirlenmesinde OH bağları önemli rol oynar. İnfrared spektroskopisinde CCl₄ gibi bir apolar çözücüde moleküller arası birleşme en azdır, örneğin etanol OH gerilme bandı 3640 cm⁻¹ görülmektedir.

2.4.3. Alkollerin Genel Sentez Yöntemleri

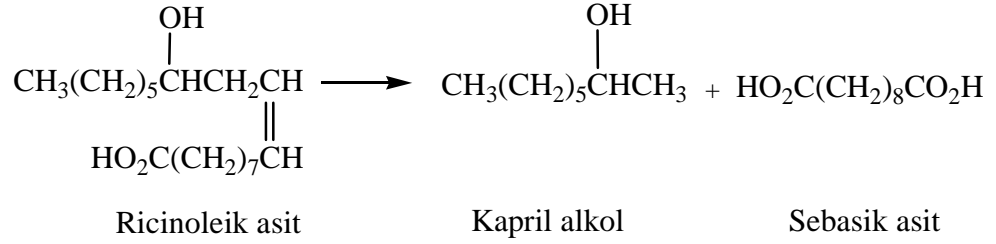
Metanol, etanol gibi teknik önemi olan alkollerin elde edilmelerinde uygulanan yöntemler dışında, alkollerin elde edilmeleri için çeşitli doğal ve sentetik yöntemler de vardır.

C₁₂-, C₁₄-, C₁₆- ve C₁₈- alkolleri yağların asit bileşenlerinden elde edilir. Bu önemli bileşenlerden olan lavrik asitin esterleşme ve indirgenmesiyle lavril alkol oluşur [2].



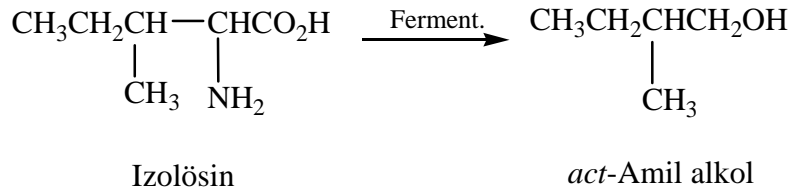
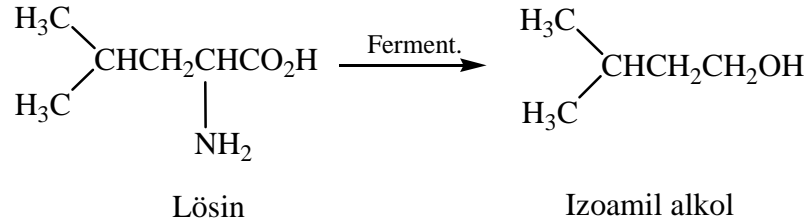
(2.38)

Hint yağı bitkisinin tohumundan elde edilen hint yağı % 88 oranında önemli (major) bileşen olarak ricinoleic asitin gliseridini içerir. 2- oktanol (kapril alkol), 8 karbonlu basit bir alkol olup hint yağının (castor yağı) alkali eşliğinde yüksek sıcaklıklara (250°C civarında) ısıtılmasıyla sebatik asit ile birlikte elde edilir [2,71].



(2.39)

Patatete bulunan ‘‘lösin’’ ve ‘‘izolösin’’ gibi aminoasitlerden pentil (amil) alkollerin bir karışımı oluşur ve bu ürün ‘‘füzel yağı’’ olarak bilinir ve bunun damıtma ile alkolden uzaklaştırılması gerekir. Fuzel yağı, fermentasyonla etil alkol üretim endüstrisinin damıtma basamağı yan ürünüdür ve amil alkollerin doğal kaynağıdır [2].



(2.40)

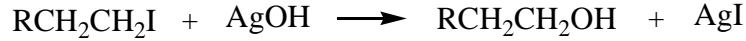
Alkoller, alkil halojenürlerin alkalilerle yapılan hidrolizinden elde edilir. Bu metod daha çok primer alkollerin elde edilmeleri için uygulanır. Sekonder ve tersiyer alkil halojenürler aynı koşullar altında, dehidrohalojenasyon ile alken verirler [5,28].



(2.41)

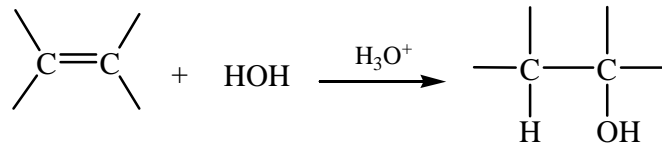
Hidrojen halojenürlerin etkinlik sırası; iyot > brom > klor > flor halojenin bağlı bulunduğu karbonun yapısına göre ise reaksiyonun hızı; tersiyer > sekonder > primer sırasını izler.

Alkil halojenürlerin gümüş hidroksit ile reaksiyonu alkolleri verir. Bu metodun kullanımı sınırlıdır, çünkü genellikle alkollere ulaşmak, ilgili alkil halojenürlere ulaşmaktan daha kolaydır [2].



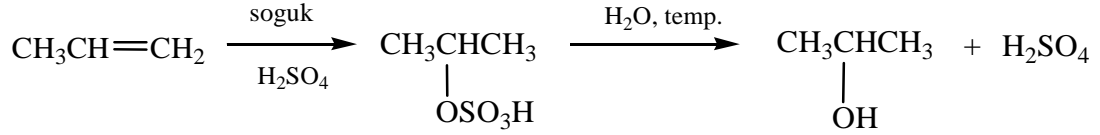
(2.42)

Bir alkenin ikili bağına asit-katalizli su katılması (bir alkenin hidrasyonu), büyük ölçekli endüstriyel süreçlerde çok yararlı olan küçük molekül kütleli alkollerin hazırlanması için bir yöntemdir. Alkollerin hidrasyonunu katalizlemek için kullanılan en yaygın asitler, sülfirik asit ve fosforik asidin seyreltik çözeltileridir. Bu tepkimeler çoğunlukla yer seçimlidir ve bir ikili bağa su katılması Markovnikov kuralını izler [28].



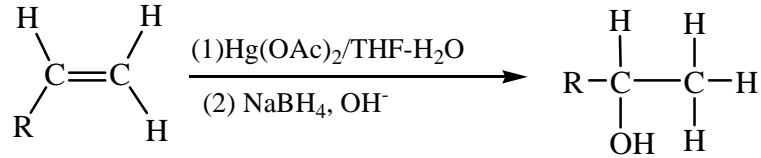
(2.43)

Alkil hidrojen sülfatlar, suyla ısıtılarak kolaylıkla alkollere hidroliz edilebilirler. Bir alkene sülfirik asit katılmasının ve ardından da hidrolizinin toplam sonucu H ve OH'ın Markovnikov katılmasıdır [31].



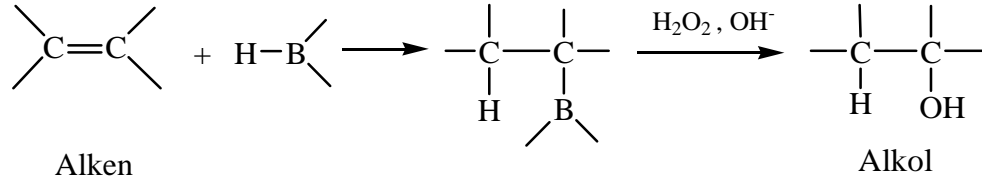
(2.44)

Alkenlerden alkolleri elde etmek için kullanılan yararlı bir laboratuvar yöntemi oksiciva katılması-civa ayrılması olarak bilinen iki basamaklı bir yöntemdir. Alkenler, THF ve su karışımı içerisinde civa (II) asetatla tepkimeye sokulduğunda (hidroksialkil) civa bileşiklerini verirler. Bu (hidroksilalkil) civa bileşikleri sodyum borhidürle alkollere indirgenebilir. Bu tepkime, büyük ölçüde yer seçimlidir. Suyun -H ve -OH'sinin katılma yöntemleri Markovnikov kuralıyla uyumludur [28].



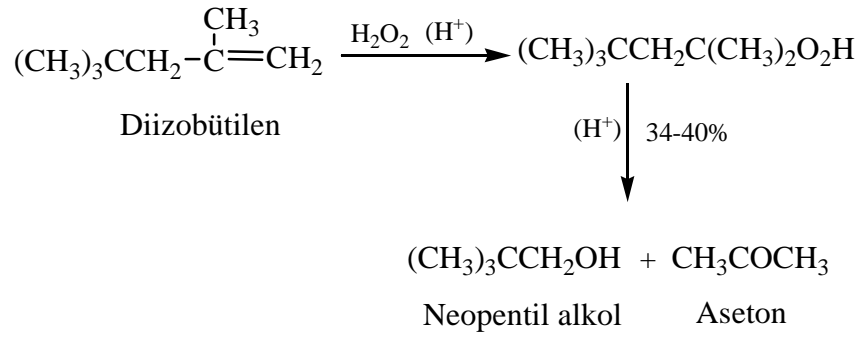
(2.45)

Alkenlerin hidrasyonu için son zamanlarda uygulanan bir metod da, alkenin C=C bağına bir B-H katılmasıdır ki bu reaksiyona "hidroborasyon" denir. Alkenin diboran B₂H₆ ile muamelesinde oluşan ürünün H₂O₂ ile reaksiyonu bir alkol verir. Reaksiyon sonuç bakımından alkenin hidrasyonu, ancak Markovnikov'a karşıt şekilde meydana gelir [6].



(2.46)

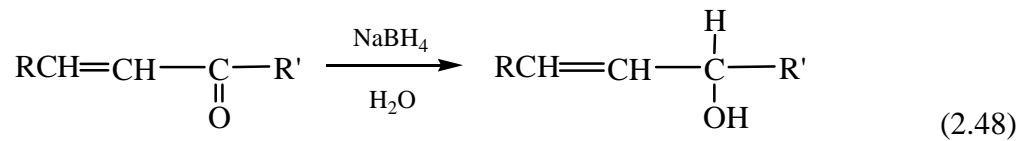
Alkollerin elde edilmesinde diğ er bir yöntem de neopentil alkolün sentezidir. Ticari diizobütülen 25°C de 12.5 % H₂O₂ ve 40 % H₂SO₄ iç eren bir ç özeltide hidroperoksiti verir ve reaksiyon 70 % H₂SO₄ ile neopentil alkol ve asetona yeniden düzenlenir [2].



(2.47)

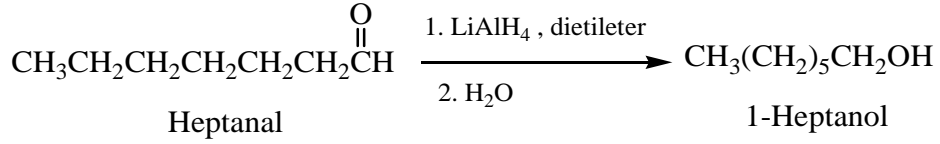
Birincil ve ikincil alkoller, karbonil grubu iç eren (aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler ve esterler) çeş itli bileş iklerin indirgenmesiyle elde edilebilir. Aldehitlerin redüks iyonu (indirgenmesi) ile primer alkoller, ketonların redüks iyonu ile sekonder alkoller elde edilir [68].

Aldehit ve ketonlar hidrojen ve bir metal katalizör yardımıyla veya alkol iç erisinde sodyum ya da lityum alüminyum hidrürle alkollere indirgenebilirler. Ancak en fazla kullanılan indirgen sodyum borhidrürdür, NaBH₄. [5,28]



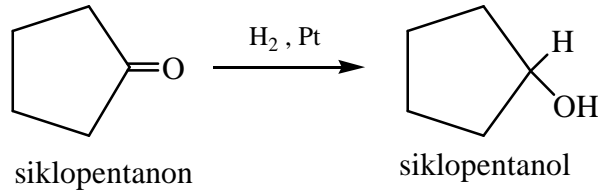
(2.48)

Lityum alüminyum hidrür, su ve alkollerle şiddetli reaksiyon vermesinden dolayı dietil eter gibi susuz çözücülerde kullanılmalıdır.



(2.49)

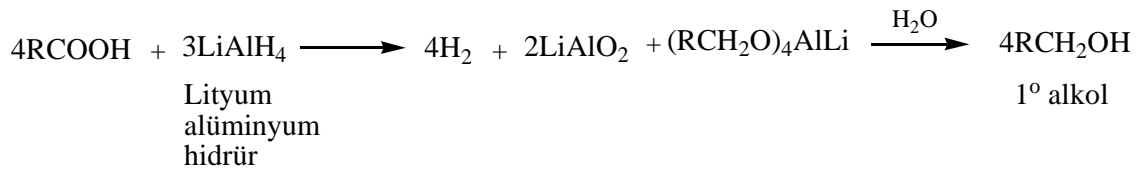
Ketonların indirgenme reaksiyonu katalitik hidrojenasyonla platinyum oksit, nikel, bakır-krom oksit gibi katalizörler karşısında hidrojenle yapılabilir [68].



(2.50)

Alifatik veya arilalkil karboksilli asitler, esterler, asit klorürleri, asit anhidritleri ve amitler de redüklendikleri zaman primer alkollere dönüşürler.

Karbonil grubu içeren bileşiklerden en zor karboksilik asitler indirgenir, fakat güçlü bir indirgen olan lityum alüminyum hidrür (LiAlH₄) ile karboksilik asitler redüklenebilir. LiAlH₄, karboksilik asitleri çok yüksek verimlerle birincil alkollere indirger [5,28].



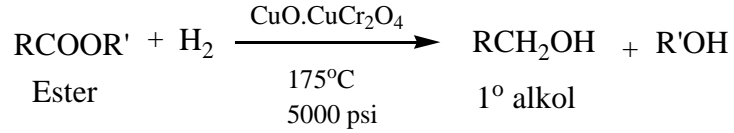
(2.51)

Bir çok organik bileşik gibi esterler de iki şekilde indirgenebilirler. (a) katalitik hidrojenasyon kullanarak moleküler hidrojen ile (b) kimyasal indirgenme ile.



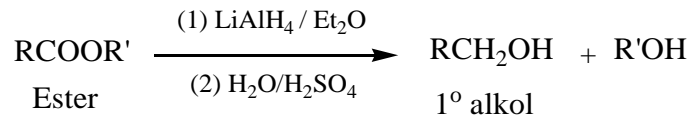
(2.52)

Birinci yöntemde esterler, yüksek basınçlı hidrojenlemeyle ki bu da endüstriyel işlemlerde tercih edilen ve işlemler sırasında karbon-oksijen bağı bölündüğünden ‘‘hidrojenoliz’’ olarak ifade edilen bir tepkimeyle primer alkollere indirgenirler. Bu reaksiyonda daha çok oksitlerin bir karışımı olarak bilinen bakır kromit $\text{CuO} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4$ bileşimi katalizör görevinde kullanılır.



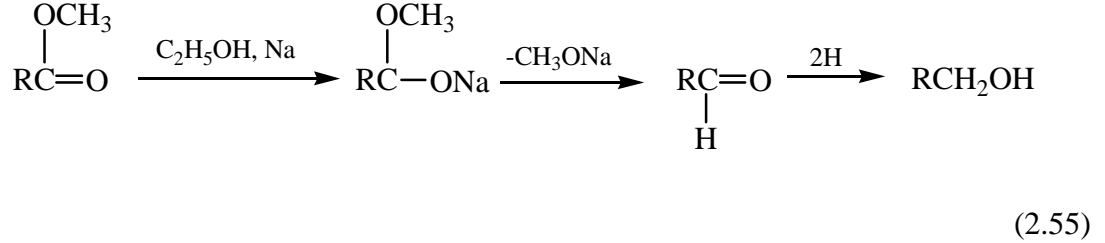
(2.53)

İkinci yöntem, küçük ölçekteki laboratuvar sentezlerinde en fazla kullanılan yöntemdir. Genellikle lityum alüminyum hidrür (LiAlH_4) kullanılır.

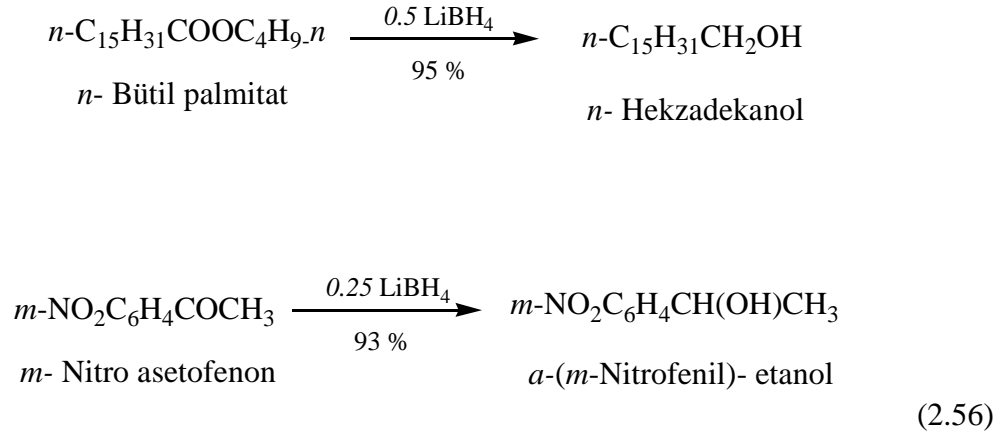


(2.54)

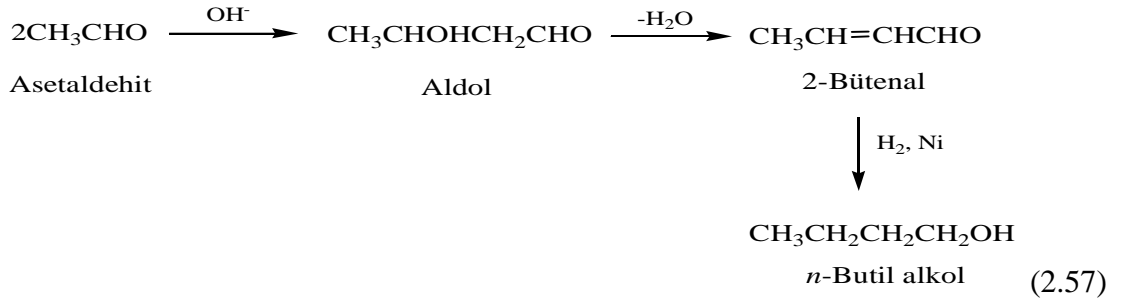
Bouveault-Blanc metodu esterlerin sodyum metali ve bir alkol ile indirgenmesine dayanır ve elde edilen ürün bir primer alkoldür [2].



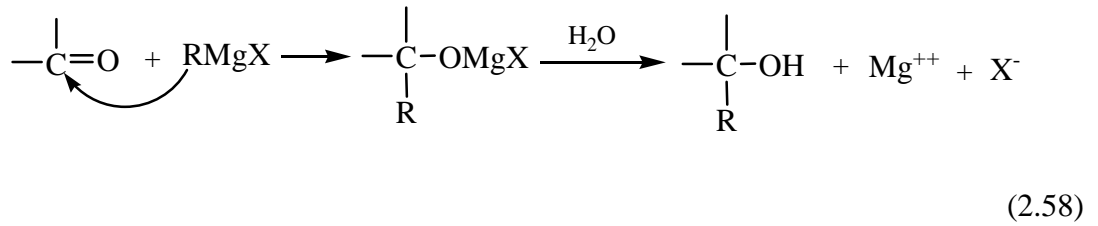
Bir diğerkompleks hidrür de, lityumborhidrürdür. LiBH_4 , eterde çözüdür ve su ile bileşenlerine ayrılır. Eterde (0.5 M) ya da tetrahidrofüranda (3.5 M) çözüdür hazırlanabilir. Bu belirteç seçimli indirgeme reaksiyonlarında lityum alüminyumhidrürden daha ılımlıdır. Aldehitler ve ketonlar 0° de hızla indirgenir, esterler çözüdür halinde geri soğutucu altında olduklarında birkaç saatte indirgenebilirler. Bununla birlikte asitler indirgenmeye daha dayanıklıdır [2].



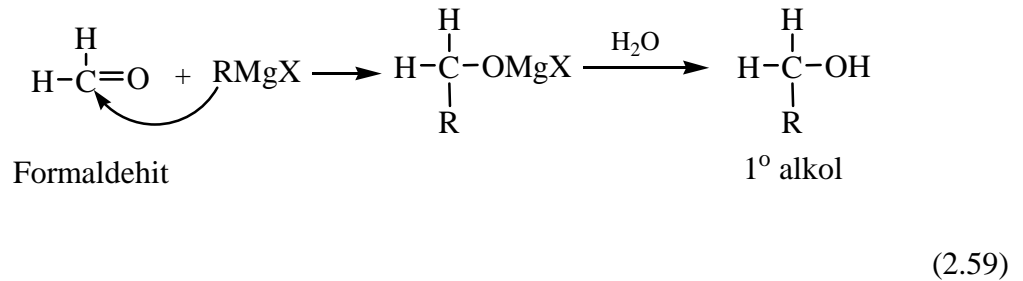
α,β - doymamış aldehit ve ketonların katalitik hidrojenasyonu doymuş alkollerini verir, hidrojen katılması karbon-karbon bağında ve karbon-oksijen bağında meydana gelir. Bu reaksiyonun amacı aldol kondensasyonundan doymuş alkollerini elde edilmesidir [5].



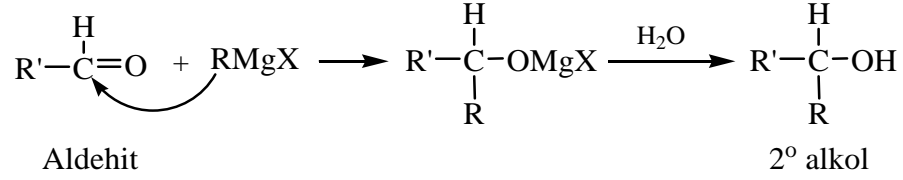
Organomagnezyum halojenürler 1900 yılında Fransız kimyacı Victor Grignard tarafından bulundu. Grignard bileşikleri organik sentezlerde çok kullanılmaktadır. Karbonil bileşiklerine Grignard katılmaları oldukça yararlı tepkimelerdir. Çünkü bu tepkimelerle birincil, ikincil ve üçüncül alkoller elde edilebilir.



Grignard reaktifleri formaldehitte tepkimeye girdiğinde primer alkollerini verirler.

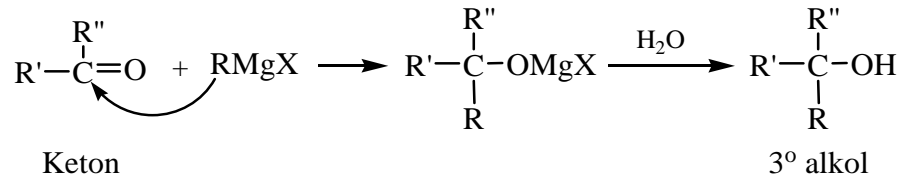


Grignard reaktifleri diğer tüm aldehitlerle tepkimeye girdiğinde sekonder alkolleri verirler.



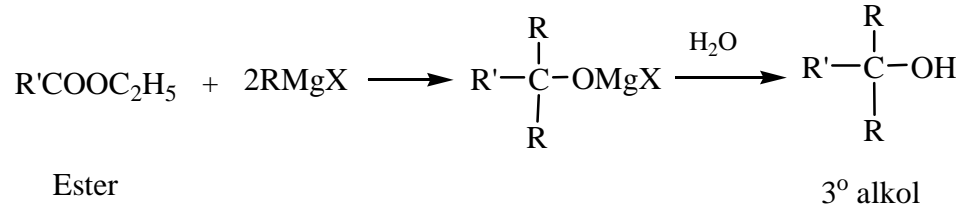
(2.60)

Grignard reaktifleri ketonlarla reaksiyona girdiğinde tersiyer alkolleri oluştururlar.



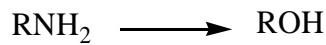
(2.61)

Esterlerin iki eşdeğer mol Grignard reaktifleri ile tepkimesinden tersiyer alkoller meydana gelir.



(2.62)

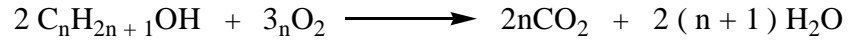
Aminlerden alkol eldesi nadir bir dönüşümdür. Bir primer amin KOH ile dietilen glikolde 210 °C 'de tepkime verir [72].



(2.63)

2.4.4. Alkollerin Reaksiyonları

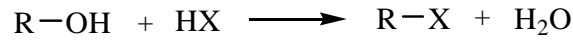
Alkollerin tam oksidasyonu yanma reaksiyonlarıdır. Alkollerin yanma tepkimeleri genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir [6].



(2.64)

Alkoller, karbon yüzdeleri düşük olduğundan, zor görülebilen bir alevle yanarlar. Yanma ısıları, türedikleri hidrokarbonların yanma ısılarından daha düşüktür.

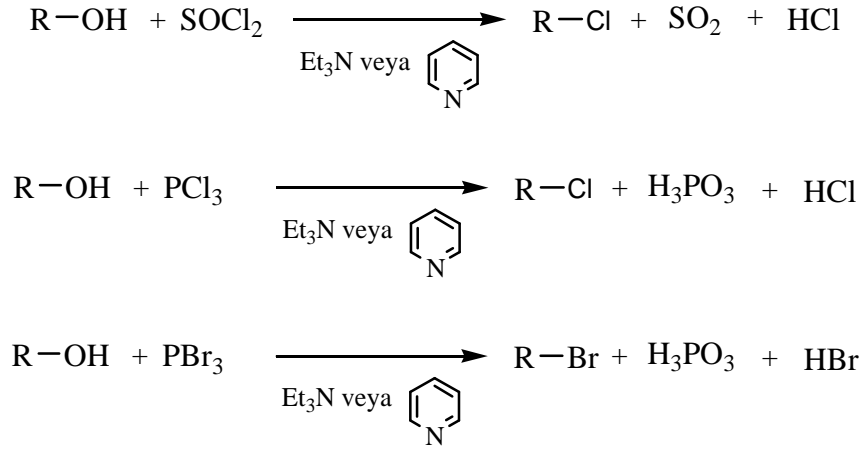
Alkoller bir hidrojen halojenürle tepkimeye girdiklerinde, bir yer değiştirme reaksiyonu meydana gelerek alkil halojenür ve su oluşur.



(2.65)

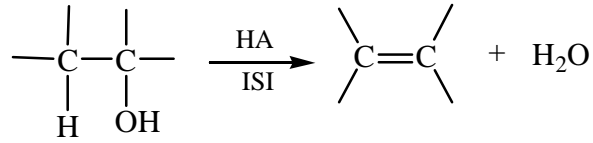
Hidrojen halojenürlerin etkinlik sırası $HI > HBr > HCl$; ve alkollerin etkinlik sırası $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{metil}$ şeklindedir. Primer, sekonder ve tersiyer alkollerin birbirlerinden ayırımı için, hidrojen klorürle reaksiyon hızlarına dayanan kalitatif bir test geliştirilmiştir (Lucas testi) [70,68].

Alkoller, değişik reaktiflerle tepkimeye girerek, alki halojenürleri meydana getirirler. En çok kullanılan reaktifler, hidrojen halojenürler, fosfor tribromür ve tiyonil klorürdür. Genellikle primer ve sekonder alkoller için kullanılır [70].



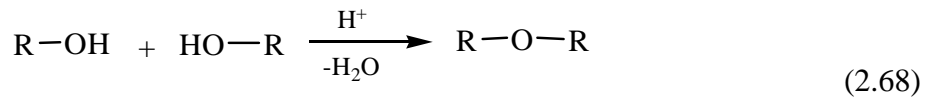
(2.66)

Bir çok alkolün bir asitle ısıtılması (H_2SO_4 , H_3PO_4) molekülün bir mol su kaybetmesine neden olur ve bir alken oluşur. Bu tepkime bir ayrılma tepkimesidir ve yüksek sıcaklıkta meydana gelir [70].

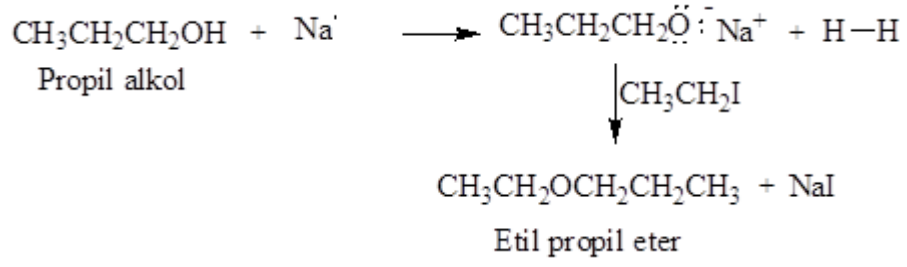


(2.67)

Primer alkoller, dehidrasyonla asit katalizörlüğünde simetrik eterleri de oluşturabilirler.



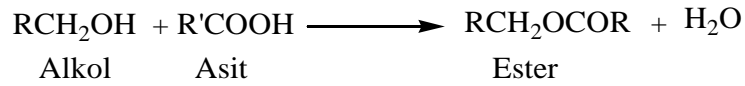
Simetrik olmayan eterlerin sentezi için önemli bir yol Williamson Eter Sentezi olarak bilinen bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesidir. Bu sentez, bir sodyum alkoksitin, bir alkil halojenür, bir alkil sülfonat veya bir alkil sülfatla verdiği bir $\text{S}_{\text{N}}2$ tepkimesini içerir.



(2.69)

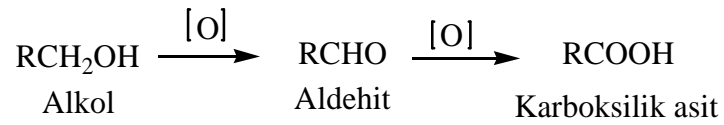
Alkoller, organik asitlerle esterleri oluştururlar. Genellikle sülfürik asit, hidroklorik asit, fosforik asit ve p-toluensulfonik asit gibi katalizörler karşısında, sıcakta meydana gelir.

Bu tepkimede alkolün hidrojeniyle asidin hidroksili birleşerek su oluşturur. Bu reaksiyon aynı zamanda Fischer esterifikasyonu olarak bilinir [69,68,73].



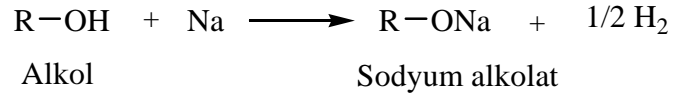
(2.70)

Alkoller asidik ortamda $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve KMnO_4 ile, bazik ortamda ise KMnO_4 ile yükseltgenirler. Alkolün kaç basamak yükseltgeneceği, birincil, ikincil ya da üçüncül alkol olmasına bağlıdır. Primer alkollerden aldehitler -ve daha ileri oksidasyon (yükseltgenme) aşamasında karboksilli asitler-, sekonder alkollerden ise ketonlar oluşur.



(2.71)

Alkoller hidroksil hidrojeninin asidik oluşu nedeniyle Na ve K gibi alkali metallerle ile su gibi tepkimeye girerek hidrojen çıkışı ile sonuçlanan ekzotermik bir reaksiyona girer ve reaksiyon sonucu alkoksitler (alkolatlar) oluşur. Alkoksitler organik kimyada önemlibazlardır. Sodyum ve potasyum alkoksitler, çoğu zaman organik sentezlerde baz olarak kullanılırlar [28,68].



(2.72)

2.4.5. Alkollerin Kullanım Alanları

Sanayide ve evlerde kullanılan ispirto, etil alkol ile metil alkol (metanol) karışımıdır. Metil alkol zehirli olduğu için bu karışım içki olarak kullanılmaz. Bu nedenle metil alkolü ispirto, uyarı amacıyla mor boyayla renklendirilerek satışa sunulur. Alkolü sanayide kullanmak için % 10 oranında metanol katılarak özelliği değiştirilir; bu değişim alkole son derece kötü bir tat verir. Metanol, endüstride çözücü olarak bazı boyaların elde edilmesinde kullanılır. 20 gramdan fazlası öldürür, azı gözü kör eder.

Katıksız etil alkol çok zehirlidir ve soluk mavi, dumansız bir alevle yanarak büyük bir ısı açığa çıkarır. Bu nedenle çoğu zaman sanayi yakıtı olarak, benzenle karıştırıldığında da motor yakıtı olarak kullanılır. Etil alkolün sanayide çok geniş bir kullanım alanı vardır. Lak, vernik, boyarmaddeler, ilaçlar, parfümler, anestezikler, boyalar, sabunlar, patlayıcılar ve sentetik kauçuk gibi birçok madenin yapımında başlangıç maddesi ve ya çözücü olan etil alkol, biyoloji laboratuvarlarındaki örneklerin saklanmasında da kullanılır. Termometrelerin haznesindeki sıvı da kırmızı ya da maviye boyanmış etil alkoldür. Alkolün donma noktası -117°C olduğu için bu termometreler özellikle kutup araştırmalarında çok yararlıdır.

Boya, tekstil, deri, ilaç sanayiinde kullanılan bir diğer alkol de izo propil alkoldür. Cam sillerde fresh temizlik maddelerinde sıkça kullanılır. Ancak zehirli olduğundan dolayı gıda sanayiinde kullanılmaz. Aseton elde edilmesinde ve çözücü olarak kullanılır. İzopropil alkol zayıf antibakteriyel özelliklere sahiptir ve tıbbi malzemelerin sterilize edilmesinde ve küçük cerrahi müdahalelerden önce cildi temizlemek için kullanılır.

Stearil Alkol ise kozmetik endüstrisinin yağ/su tipi emülsiyonlarında viskozite arttırıcı olarak, bunun dışında el kremi, losyon, saç bakımında kullanılmaktadır. Kozmetik ürünlerinde çok geniş kullanım alanı olan alkollerden biri olan fenil etanol gül yağında bulunur. Ester haline getirilerek parfümeride kullanılır.

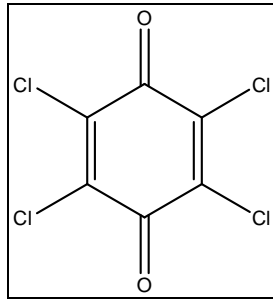
Tıpta alkol, dış uygulama yoluyla mikroptan arındırıcı olarak kullanılır. 90 derecelik (GL) alkol, güçlü bir mikroptan arındırıcıdır. İçilirse çok çabuk soğurulur; mideden kana geçer ve hızla ciğerlere ulaşarak dışarı atılır (İçilmesinden birkaç dakika sonra solunan havada alkol izlerine rastlanır). Ama tümü solunumla atılmaz; bir bölümü dokulara, sinir sistemine, özellikle de karaciğere ulaşarak yayılır. Bu nedenle düşük dozlara geçici olarak uyarıcı olsa da, yüksek dozlarda kısa sürede zararlı duruma gelir ve ciddi zehirlenme olaylarına yol açabilir.

Fizyoloji açısından alkol, insan organizmasında bütünüyle yakılan bir besindir. Sinir sistemi üstündeki uyarıcı etkisi geçicidir. Kalp atışını hızlandırır, damarların genişlemesine yol açar ve deride ısınma duyusu uyandırır.

Öte yandan, çalışma sırasında alınan alkolün, kas çalışması sonucunda yakıldığını sanmak yanlıştır; tersine fiziksel ve zihinsel işlevleri azaltır. İçilen alkol miktarı günde bir litre şarabı aştığında, 60 kg'lık bir insan için zararlı etki yapar ve bu etki, alkollü içkide bulunan diğer zararlı maddelerin etkisiyle birleşerek yükselir.

2.5. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.5.1. *p*-Kloranil (2,3,5,6-Tetrakloro-1,4-benzokinon)



Şekil 2.10: *p*-Kloranil (2,3,5,6-Tetrakloro-1,4-benzokinon) 'un Yapısı.

Kapalı formülü: $C_6Cl_4O_2$, molekül ağırlığı: 245.88 g/mol, elementel analizi: C%29.31; Cl %57.68; O%13.01.

Kloranil, ilk olarak Uniroyal Firmasının bir kolu olan Naugatuck Chemical Co. tarafından 1939 yılında ortaya çıkarıldı. Aslında tohum koruyucusu olarak kullanılmış, fakat bunun yanında fungusit olarak da kullanılmıştır. "Spergon" isimli ticari fungusitin ana bileşeni olmuştur.

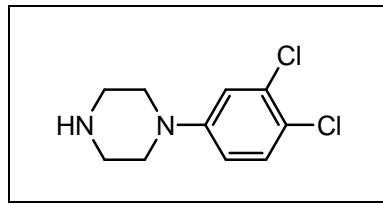
Erime noktası 290°C olan *p*-kloranil; AcOH, aseton, benzen ve toluenden kristalizasyon yoluyla, altın sarısı kristaller şeklinde elde edilebilir. Suda ve soğuk alkolde çözünmez, sıcak alkolde, CHCl₃, CCl₄, CS₂'de oldukça az, eterde biraz daha fazla çözünür [93,94].

Kloranil, ayrıca çok sayıda metotla elde edilebilir. Bu metotların en iyisi derişik HCl + %30'luk H₂O₂ kullanılarak, 60°C'de, 1,4-benzokinon'dan elde yöntemidir.

Kloranil bileşiğinden; yükseltgen ve tıpta fungusit olarak yararlıdır.

Oksitleyici olarak kullanılır, klor ile dikloro malein asidine parçalanırlar. Kloranil, dikkatlice ısıtıldığında erimeksizin süblimleşir; azaltılmış basınçta süblimleştirilerek saflaştırılabilir. Kloranil, asetik asit veya asetondan kristallendirildiğinde altın sarısı tabaka; benzen veya toluenden kristallendirildiğinde ise monoklinik prizma şeklini alır. Stiren'in ve tabii kauçuğun polimerizasyonu ve yapı depolimerizasyonu üzerinde kloranilin etkisi vardır. Hidroaromatik bileşiklerin dehidrojenasyonu için kloranil faydalı bir bileşiktir. Kloranil vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak da kullanılır [30].

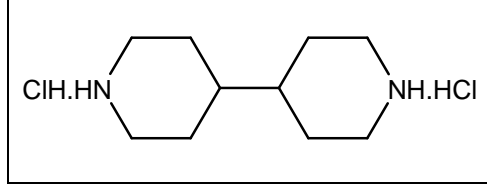
2.5.2. 1-(3,4-diklorofenil)piperazin



Şekil 2.11: 1-(3,4-diklorofenil)piperazin'in Yapısı.

Kapalı formülü: C₁₀H₁₂Cl₂N₂ , molekül ağırlığı: 231.12 g/mol, E.n.: 62-66 °C, K.n.: 179 °C 'dir.

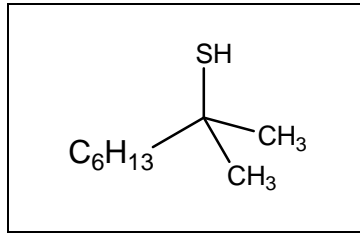
2.5.3. 4,4'-bipiperidil dihidroklorür



Şekil 2.12: 4,4'-bipiperidil dihidroklorür'ün Yapısı.

Kapalı formülü: $C_{10}H_{22}Cl_2N_2$, molekül ağırlığı: 241.2 g/mol, E.n.: $>300\text{ }^{\circ}C$ dir.

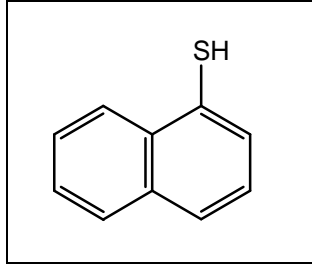
2.5.4. 2-metil,2-oktantiyol



Şekil 2.13: 2-metil,2-oktantiyol 'un Yapısı.

Kapalı formülü: $C_9H_{20}S$, molekül ağırlığı: 160.32 g/mol 'dür.

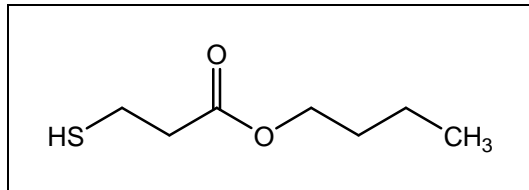
2.5.5. 1-Naftalentiylol



Şekil 2.14: 1-Naftalentiylol'ün Yapısı.

Kapalı formülü: $C_{10}H_8S$, molekül ağırlığı: 160.24 g/mol, d_4^{20} : 1.158 g/cm³'dür.

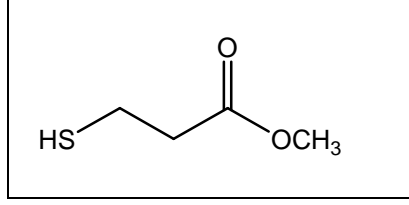
2.5.6. Butil 3-merkaptopropiyonat



Şekil 2.15: Butil-3-merkaptopropiyonat 'ın Yapısı.

Kapalı formülü: $C_7H_{14}O_2S$, molekül ağırlığı: 162.25 g/mol, K.n.: 101 °C'dir.

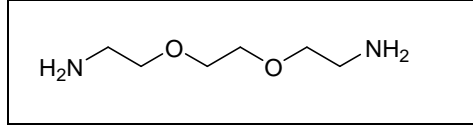
2.5.7. Metil-3- merkaptopropiyonat



Şekil 2.16: Metil-3-merkaptopropiyonat'ın Yapısı.

Kapalı formülü: $C_4H_8O_2S$, molekül ağırlığı: 120.17 g/mol, K.n.: 54-55 °C'dir.

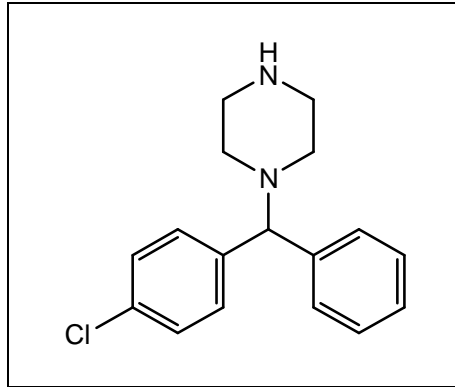
2.5.8. 2,2'-(Etilendioksi)bis(etilamin)



Şekil 2.17: 2,2'-(Etilendioksi)bis(etilamin)'in Yapısı.

Kapalı formülü: $C_6H_{16}N_2O_2$, molekül ağırlığı: 128.17 g/mol, K.n.: 105-109 °C'dir.

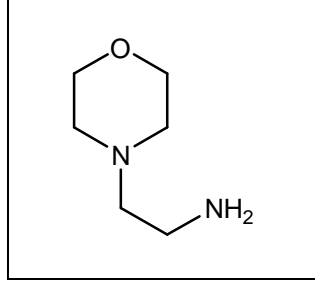
2.5.9. 1-(4-Klorobenzihidril)piperazin



Şekil 2.18: 1-(4-Klorobenzihidril)piperazin'in Yapısı.

Kapalı formülü: $C_{17}H_{19}ClN_2$, molekül ağırlığı: 286.8 g/mol, E.n: 65-70 °C, K.n.: 178-180 °C'dir.

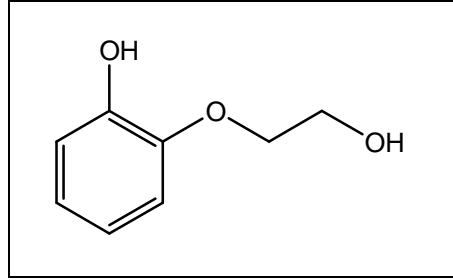
2.5.10. 4-(2-aminoetil)morfolin



Şekil 2.19: 4-(2-aminoetil)morfolin'in Yapısı.

Kapalı formülü: $C_6H_{14}N_2O$, molekül ağırlığı: 130.19 g/mol, K.n.: 205 °C', d_4^{20} : 0.992 g/cm³ 'dür.

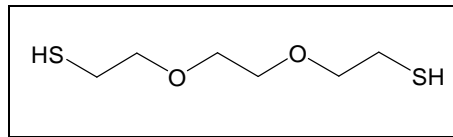
2.5.11. 2-(2-Hidroksietoksi)fenol



Şekil 2.20: 2-(2-Hidroksietoksi)fenol' un Yapısı.

Kapalı formülü: $C_8H_{10}O_3$, molekül ağırlığı: 154.16 g/mol, E.n.: 99-100 °C ,K.n.: 128 °C 'dir.

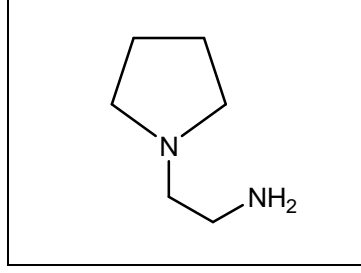
2.5.12. 2,2'-(Etilendioksi)dietantiyol



Şekil 2.21: 2,2'-(Etilendioksi)dietantiyol'ün Yapısı.

Kapalı formülü: $C_6H_{14}O_2S_2$, molekül ağırlığı: 182.4 g/mol, K.n.: 225 °C, d_4^{20} : 1.2 g/cm³, 'dür.

2.5.13. 1-(2-aminoetil)pirolidin



Şekil 2.22: 1-(2-aminoetil)pirolidin'in Yapısı.

Kapalı formülü: $C_6H_{14}N_2$, molekül ağırlığı: 114.19 g/mol, K.n.: 66-70 °C, d_4^{20} : 0.901 g/cm³ dür.

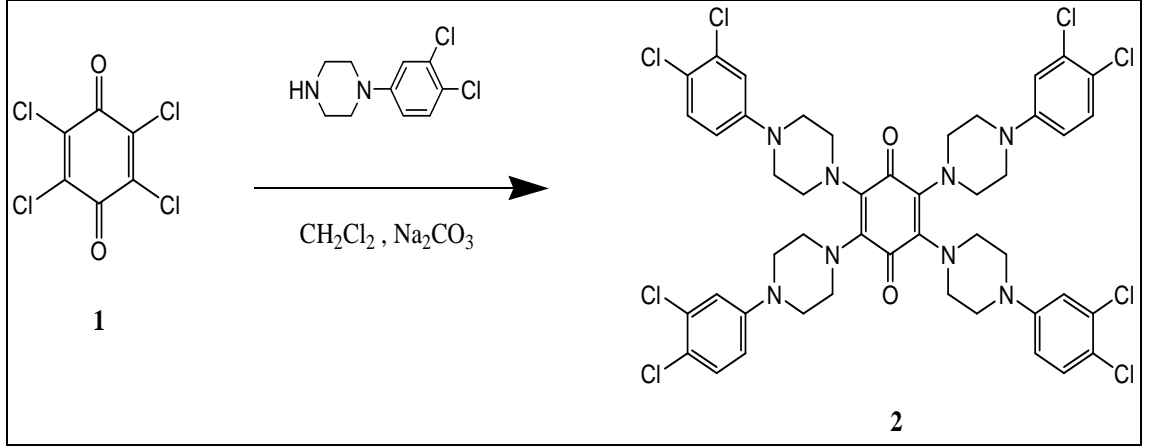
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. *p*-KLORANİL BİLEŞİĞİNİN TİYOLLER, ALKOL VE AMİNLER İLE REAKSİYONLARI

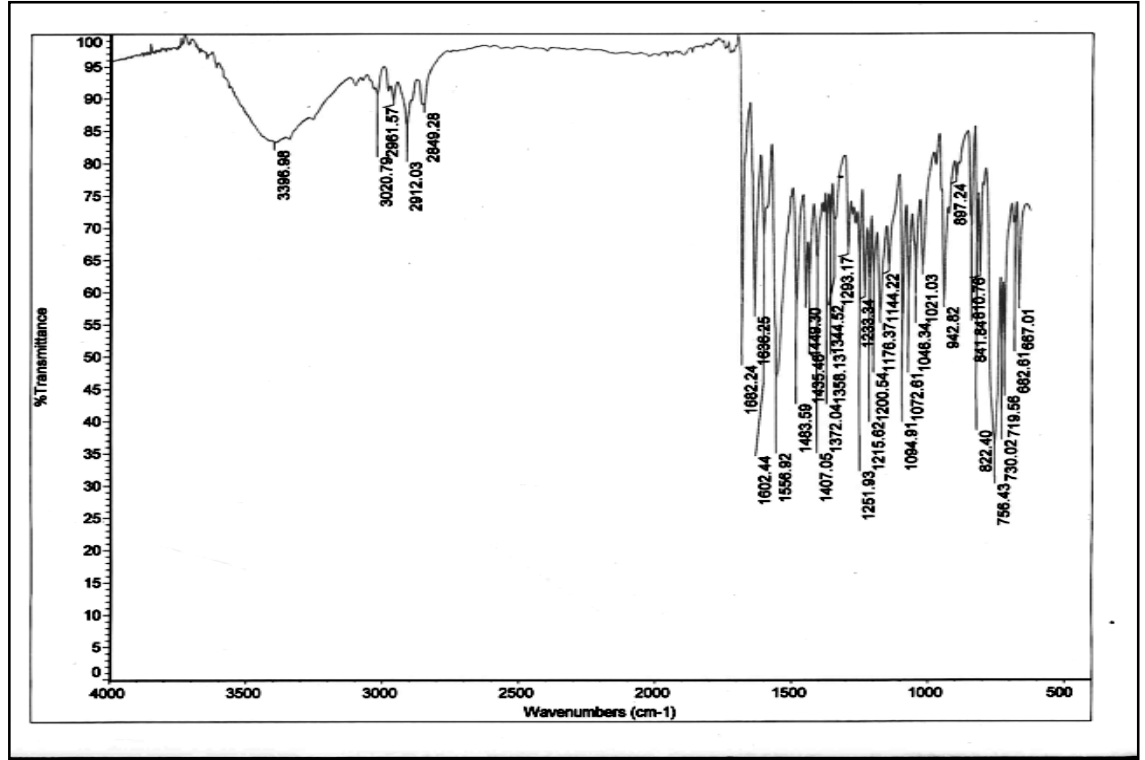
Bu bölümde deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin spektroskopik verileri ve bu yapıları destekleyen analiz sonuçları (Mikroanaliz, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) verilmektedir.

3.1.1. *p*-Kloranil'in 1-(3,4-diklorofenil)piperazin ile Reaksiyonu

p-Kloranil'in 1-(3,4-diklorofenil)piperazin ile diklorometan ortamında sodyumkarbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni **2** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: CHCl₃ : EtAC (1:1)].

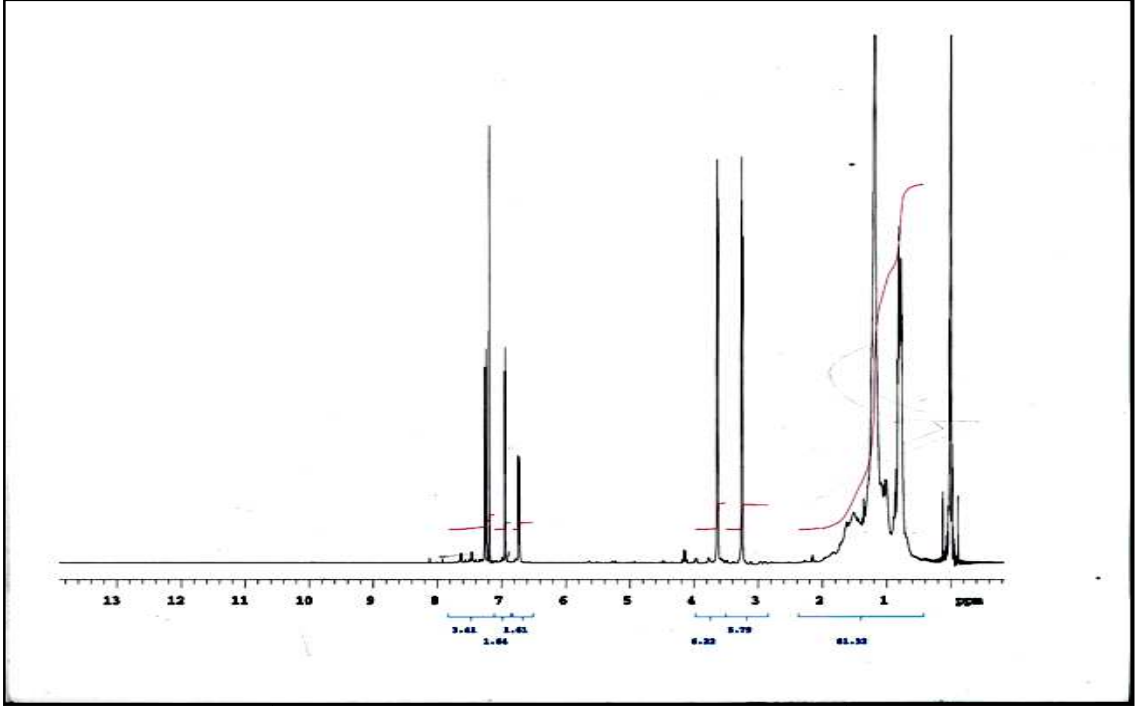


2 bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2961, 2912, 2849 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1682 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1556 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



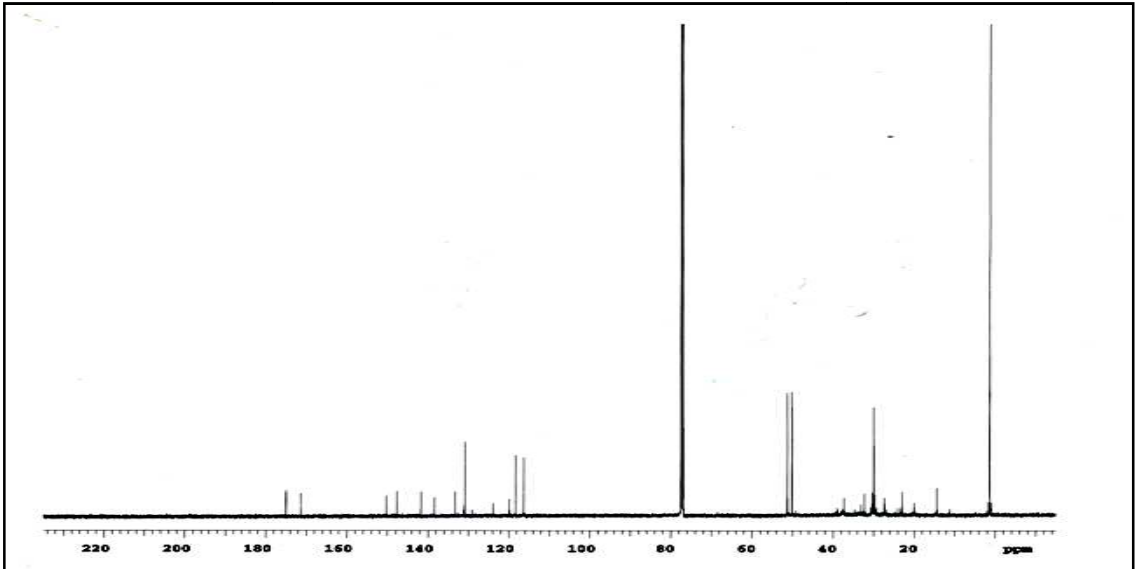
Şekil 3.1: 2 No'lu Bileşimin IR (KBr) Spektrumu.

2 bileşiminin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumunda; yapıda ki piperazin halkasında ki (-NCH₂) protonlar $\delta = 3.25$ ile 3.63 ppm arasında triplet olarak, aromatik halka protonları ise $\delta = 6.73$ ile 7.26 arasında multipl olarak görüldü.



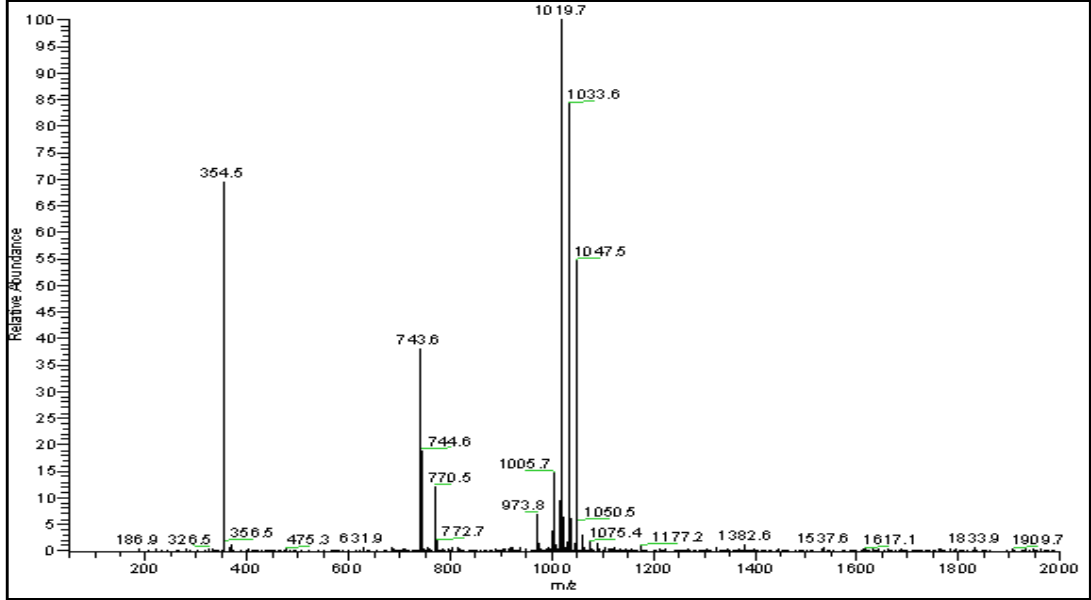
Şekil 3.2: 2 No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu.

2 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki piperazin halkasına ($-\text{NCH}_2-$) ait karbonlar $\delta = 50.21$ ve 51.21 ppm'de, aromatik halkadaki karbonlar (C_{arom} , CH_{arom}) $\delta = 150.23$, 147.69 , 141.74 , 133.20 , 130.93 , 123.86 , 119.86 , 118.32 , 116.27 ppm'de, karbonil grubuna ait karbonlar ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) ise yapı simetrik olduğundan $\delta = 175.01$ ppm'de tek pik olarak gözlemlendi.



Şekil 3.3: 2 No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu.

Kapalı formülü $C_{46}H_{44}Cl_8N_8O_2$ ($M_A = 1024.52$ g/mol) olan **2** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **2** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 1048[M+Na]^+$ olarak belirlendi.

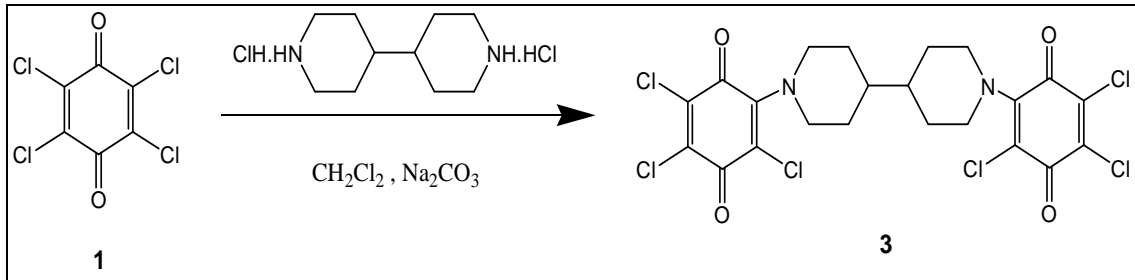


Şekil 3.4: **2** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

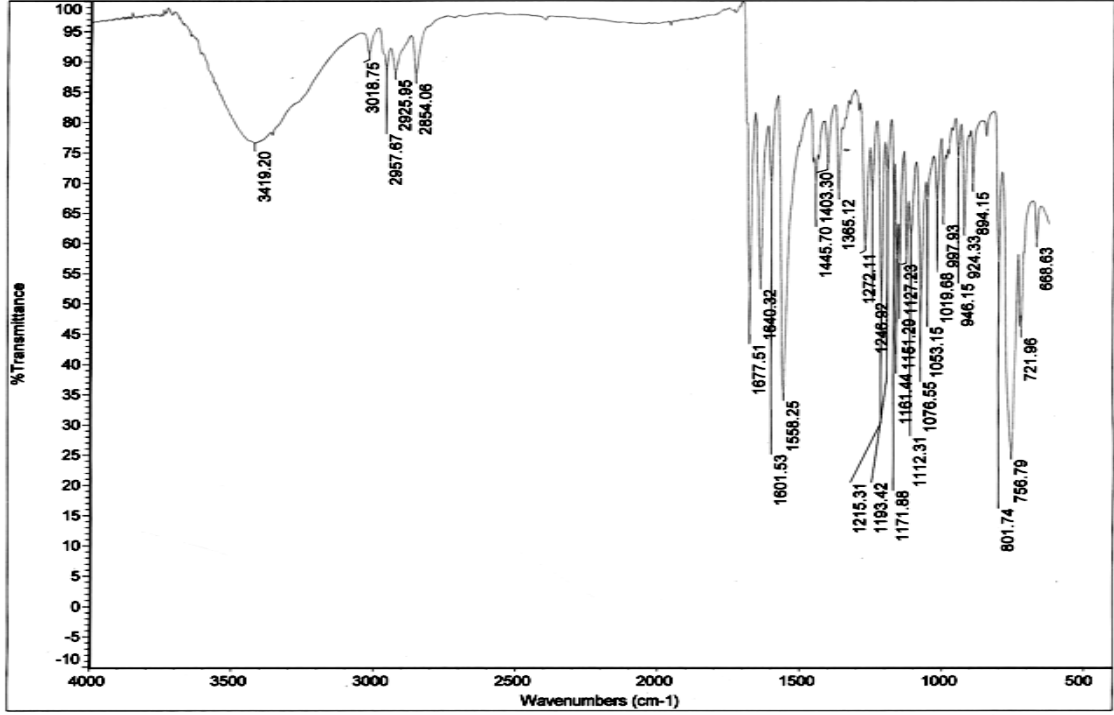
2 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.2. *p*-Kloranil 'in 4,4'-bipiperidin dihidroklorür ile Reaksiyonu

p-Kloranil'in 4,4'-bipiperidin dihidroklorür ile diklorometan ortamda sodyumkarbonat varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni **3** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: $CHCl_3$].

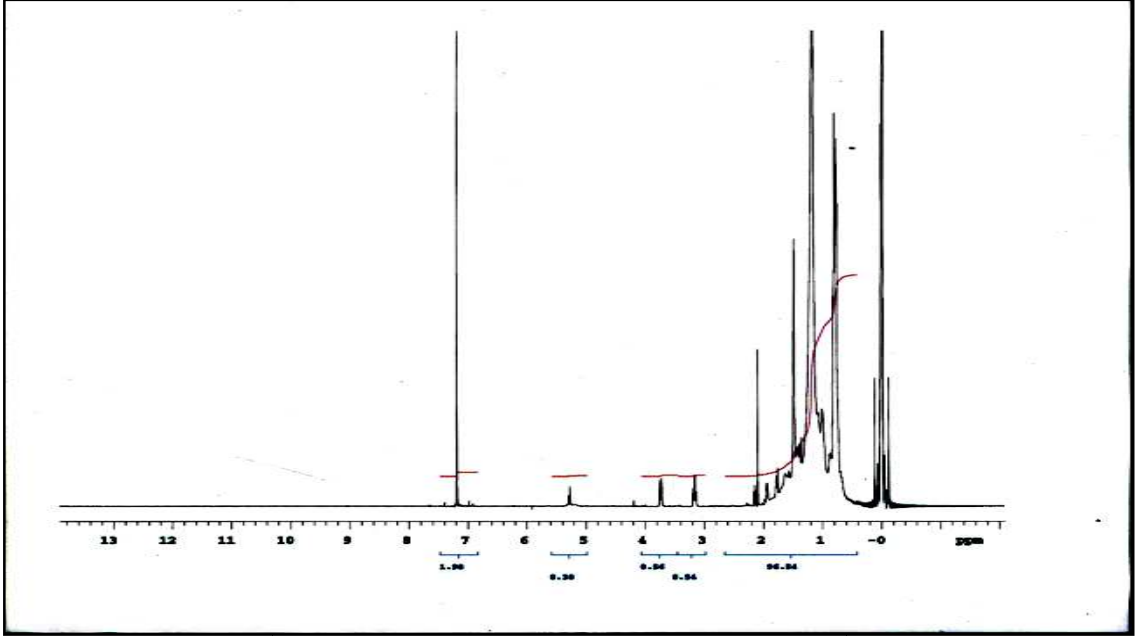


3 bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2957, 2925$ ve 2854 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Yapıda bulunan karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1677 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1558 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



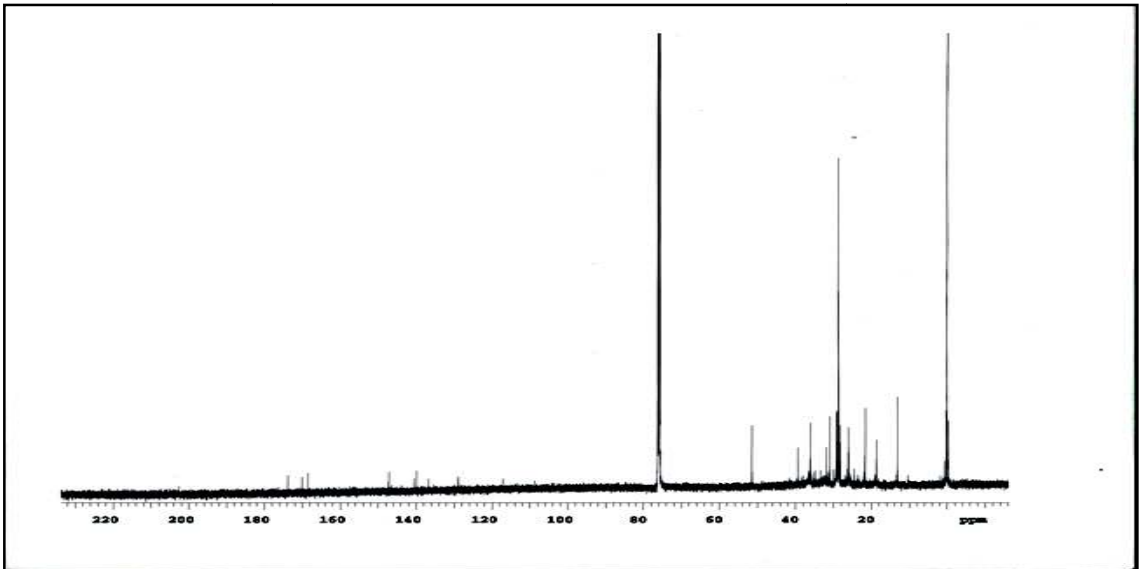
Şekil 3.5: 3 No'lu Bileşimin IR (KBr) Spektrumu.

3 bileşiminin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; bipiperidin halkasına ait alifatik hidrojenler ($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$) $\delta = 0.90$ - 2.10 ppm arasında multipl olarak, azot atomuna bağlı hidrojenler ($-\text{N}-\text{CH}_2$) ise 3.16 ve 3.75 ppm de triplet olarak gözlemlendi.



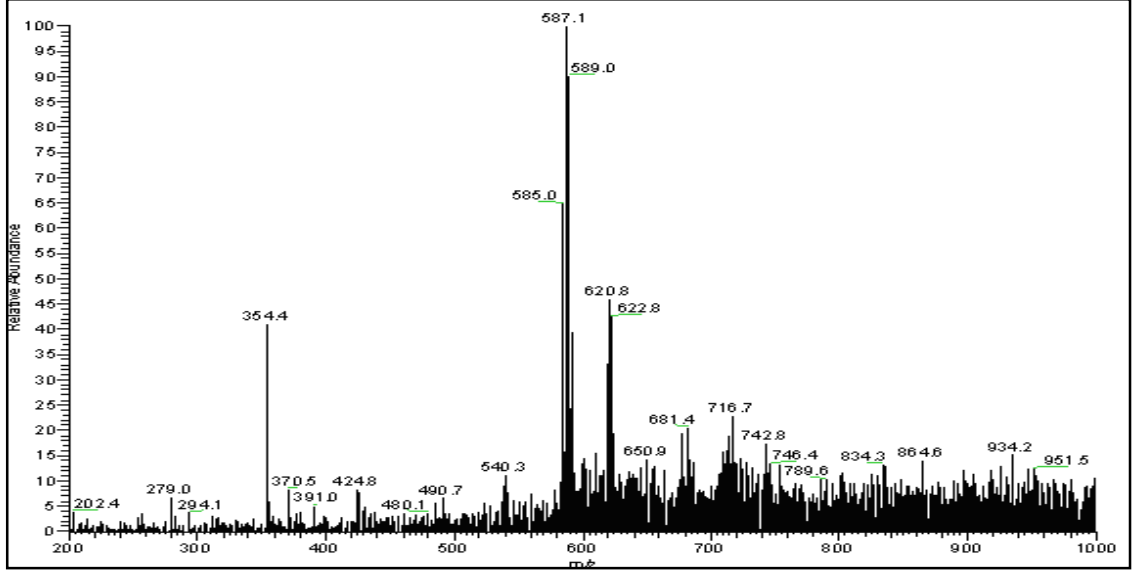
Şekil 3.6: 3 No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu.

3 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; bipiperidin halkasında ki azot atomuna komşu olan karbonlar ($-\text{N-CH}_2$) $\delta = 51.43$; bipiperidin halkasında bulunan karbonlar ($-\text{CH}$, CH_2) $\delta = 13.10, 18.71, 21.65, 26.07, 28.65, 28.68$; halkada ki karbonlar (C) $117.16, 128.86, 128.90, 136.73, 139.80, 140.53, 147.19, 168.56$; karbonil grubuna ait karbonlar ise ($\text{C=O}_{\text{kinon}}$) $170.11, 173.87$ ppm'de görüldü.



Şekil 3.7 : 3 No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu.

Kapalı formülü $C_{22}H_{18}Cl_6N_2O_4$ ($M_A = 587.11$ g/mol) olan **3** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **3** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 587 [M]^+$ olarak belirlendi.

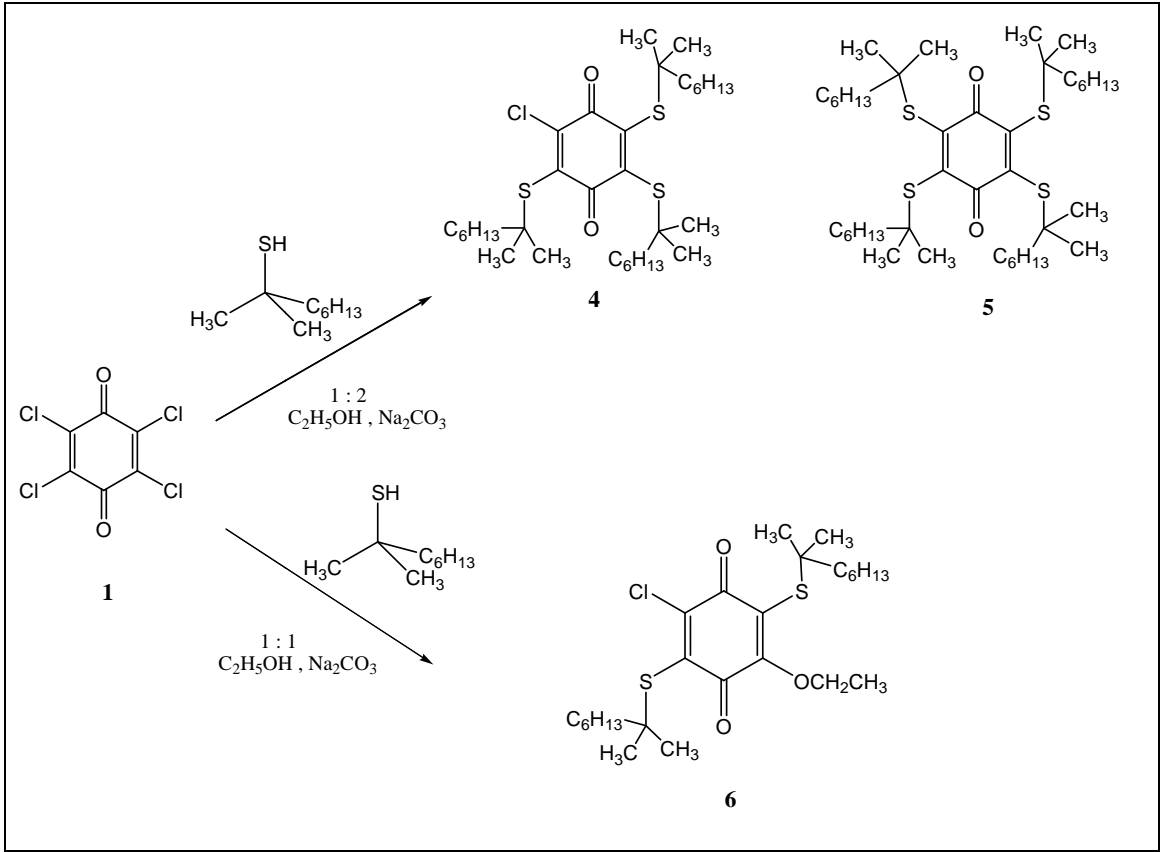


Şekil 3.8 : **3** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

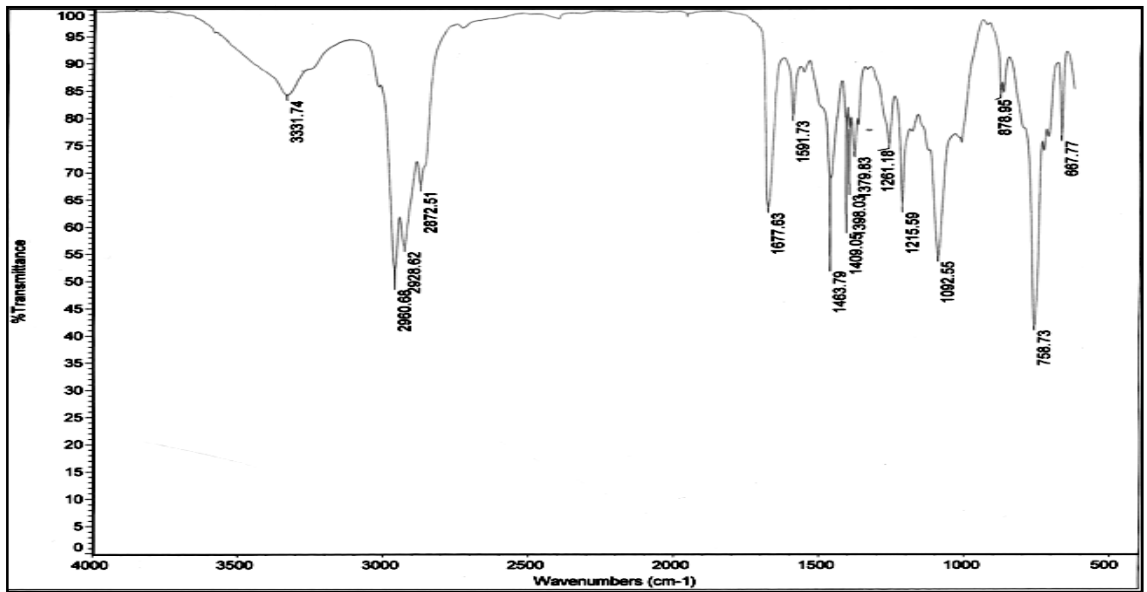
3 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.3 *p*-Kloranil'in 2-metil, 2-oktantiyol ile Reaksiyonu

p-Kloranil'in 2-metil,2-oktantiyol ile etanol (C_2H_5OH) ortamda Na_2CO_3 varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni **4** , **5** ve **6** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: $CHCl_3$ (1:2 , 1:1)].

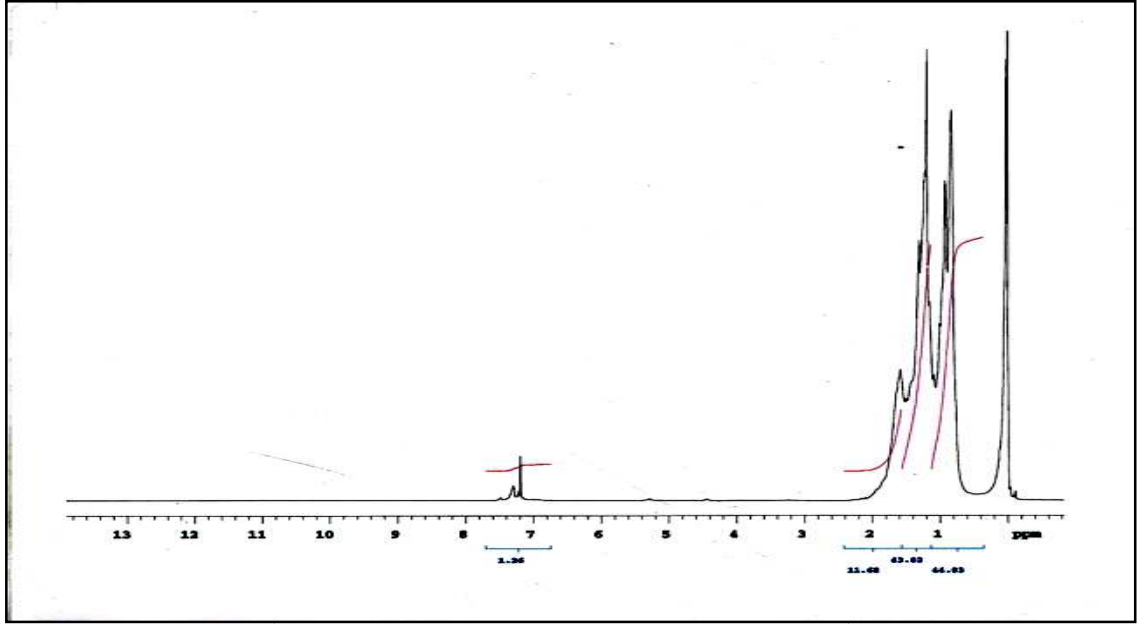


4 bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2960, 2928, 2872 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1678 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1591 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



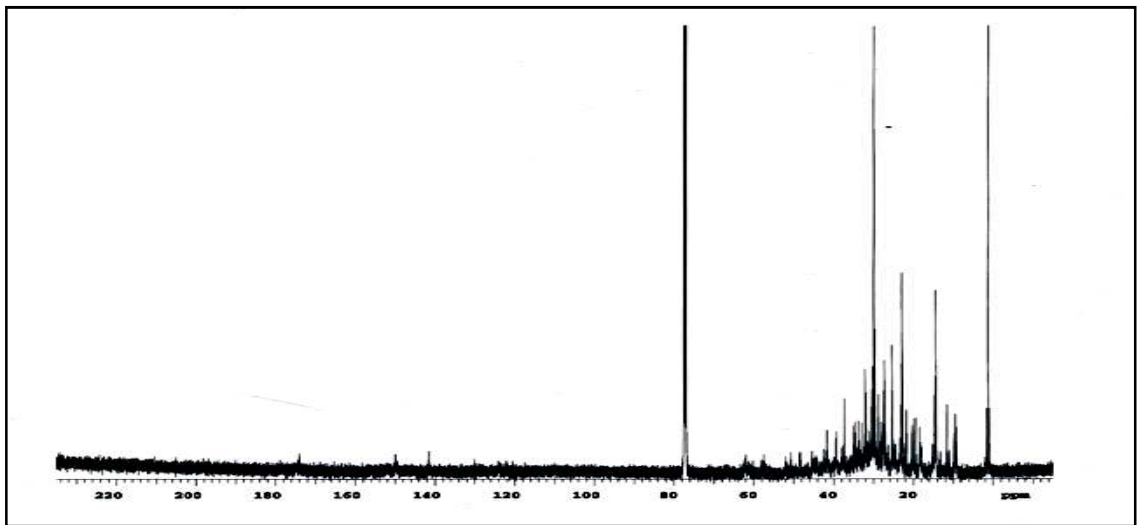
Şekil 3.9 : 4 No'lu Bileşğinin IR (KBr) Spektrumu.

4 bileşinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıda ki alifatik hidrojenler ($-\text{CH}_2-$ CH_3) $\delta = 0.82 - 1.93$ ppm arasında multipler olarak görüldü.



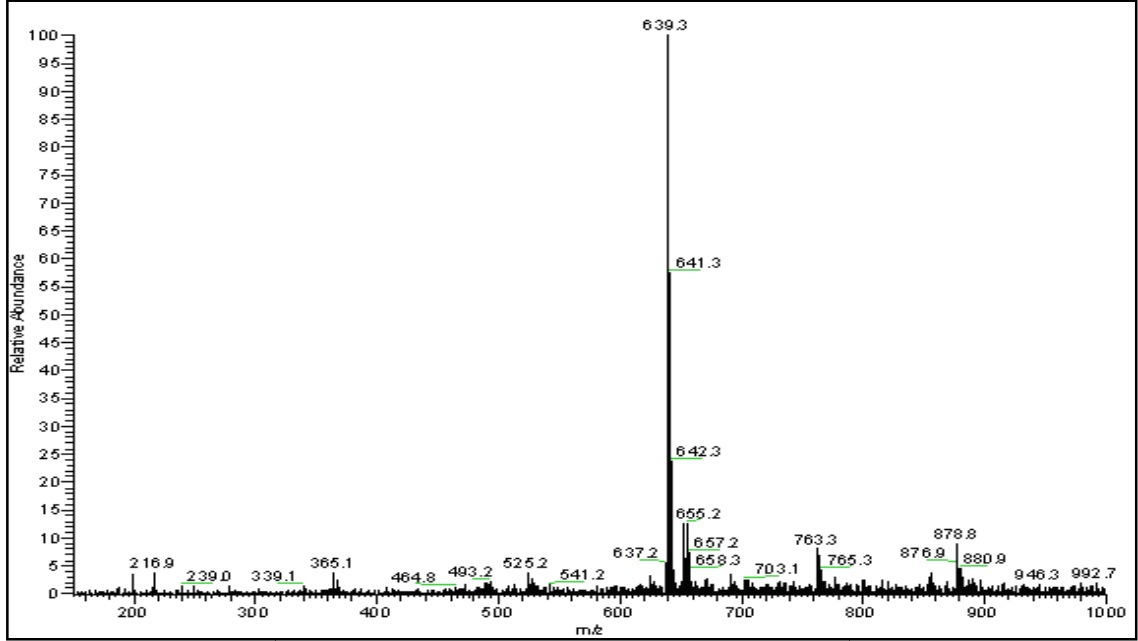
Şekil 3.10 : 4 No'lu Bileşinin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

4 bileşinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıda ki alifatik karbonlar ($-\text{CH}$, CH_2), $\delta = 11.65$, 14.36 , 14.67 , 18.51 , 19.48 , 19.97 , 21.82 , 22.88 , 22.93 , 23.18 , 25.36 , 26.99 , 27.33 , 27.45 , 28.77 , 29.60 , 29.90 , 29.94 , 30.28 , 30.41 , 30.93 , 31.86 , 32.17 , 32.99 , 33.86 , 34.65 , 35.05 ; halkada ki karbonlar (C) 133.04 , 141.49 , 144.12 , 149.96 ; aromatik halkada ki karbonil grubuna ait karbonlar ise 174.08 , 177.18 ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) ppm'de görüldü.



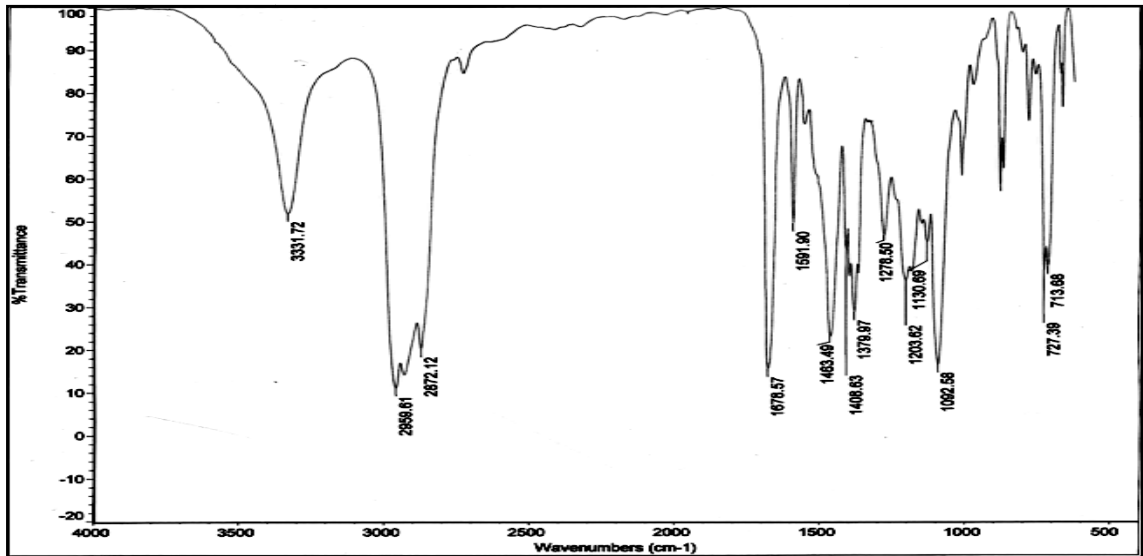
Şekil 3.11: 4 No'lu Bileşinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

Kapalı formülü $C_{33}H_{57}ClO_2S_3$ ($M_A = 617.45$ g/mol) olan **4** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **4** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 639.3[M+Na]^+$ olarak belirlendi.



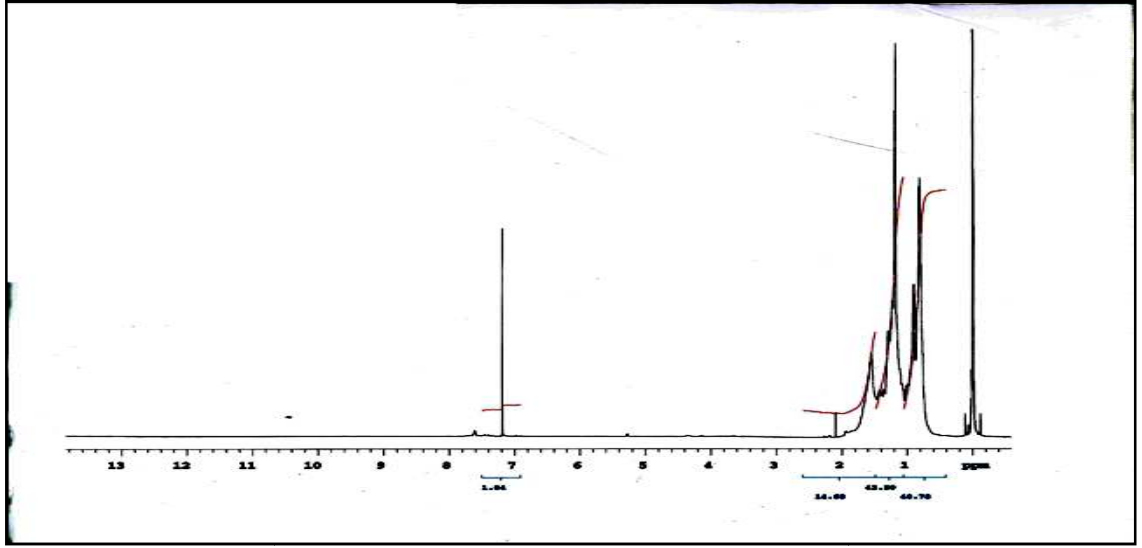
Şekil 3.12 : 4 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

5 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2959, 2872$ cm^{-1} 'de ; yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1678$ cm^{-1} 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1592$ cm^{-1} 'de görüldü.



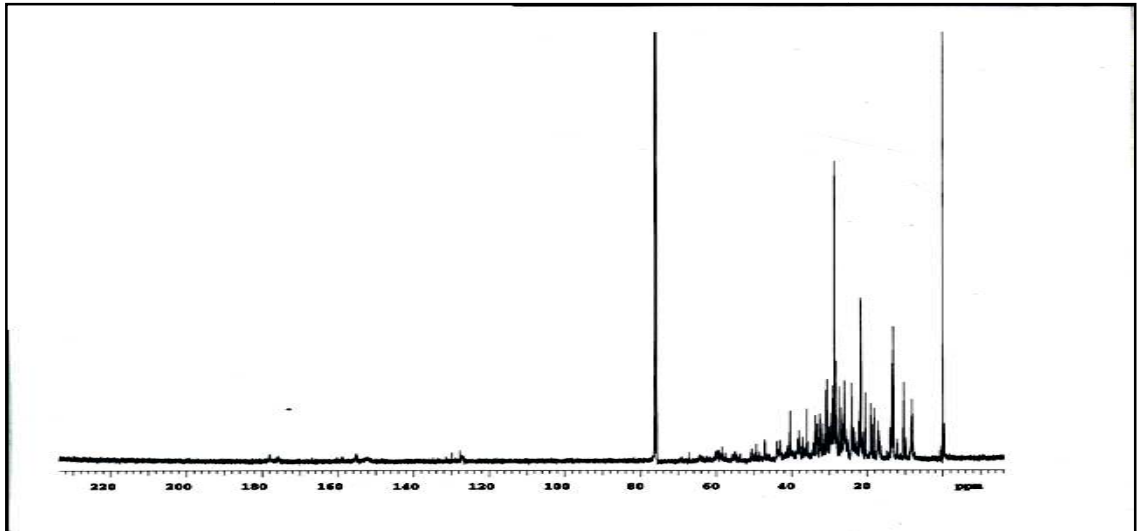
Şekil 3.13: 5 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

5 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıda ki alifatik hidrojenler ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) $\delta = 0.81$ - 1.94 ppm 'de multipler olarak görüldü.



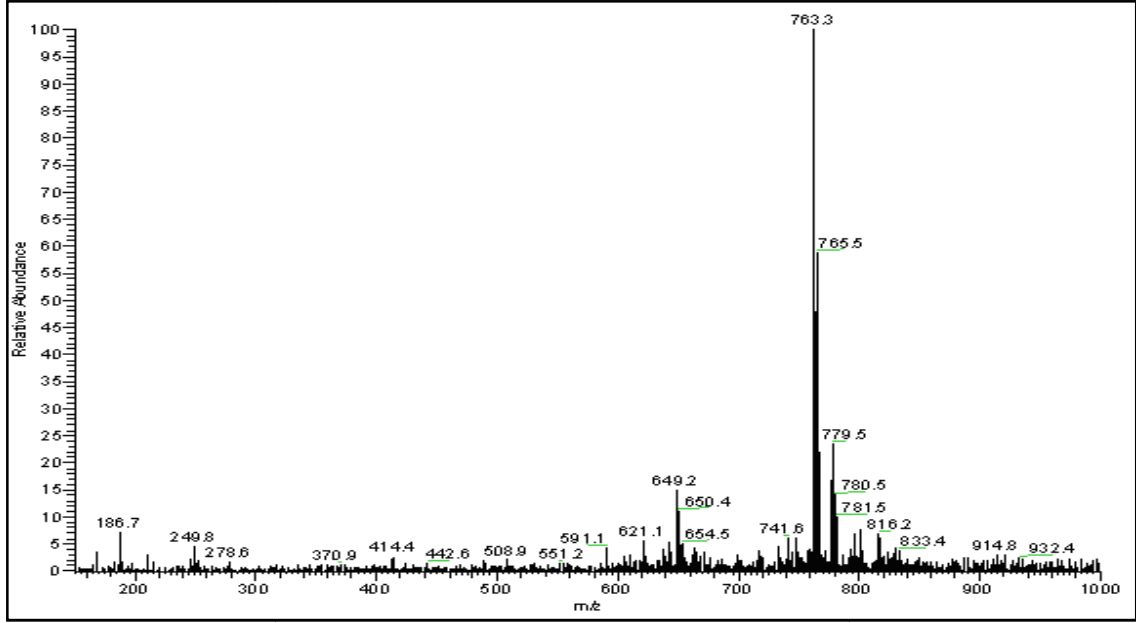
Şekil 3.14: 5 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

5 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıda ki alifatik karbonlar ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), $\delta = 12.92$, 14.05 , 14.99 , 17.54 , 18.42 , 19.07 , 20.82 , 22.88 , 23.78 , 24.10 , 26.07 , 27.54 , 28.39 , 28.68 , 29.14 , 30.63 , 30.92 , 32.58 ppm 'de ; halkada ki karbonlar (C) $\delta = 129,85$, $127,78$ ppm'de ; karbonil grubuna ait karbonlar ise ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) $\delta = 177,93$ ppm' de görüldü.



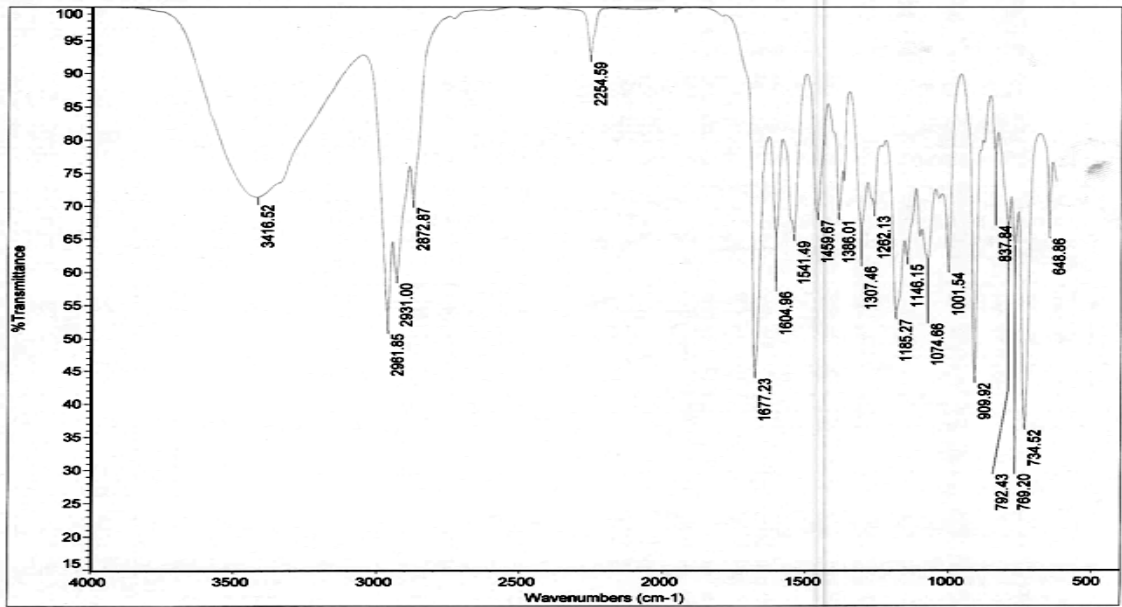
Şekil 3.15: 5 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

Kapalı formülü $C_{42}H_{76}O_2S_4$ ($M_A = 741.31$ g/mol) olan **5** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **5** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 763.3$ $[M+Na]^+$ olarak belirlendi.



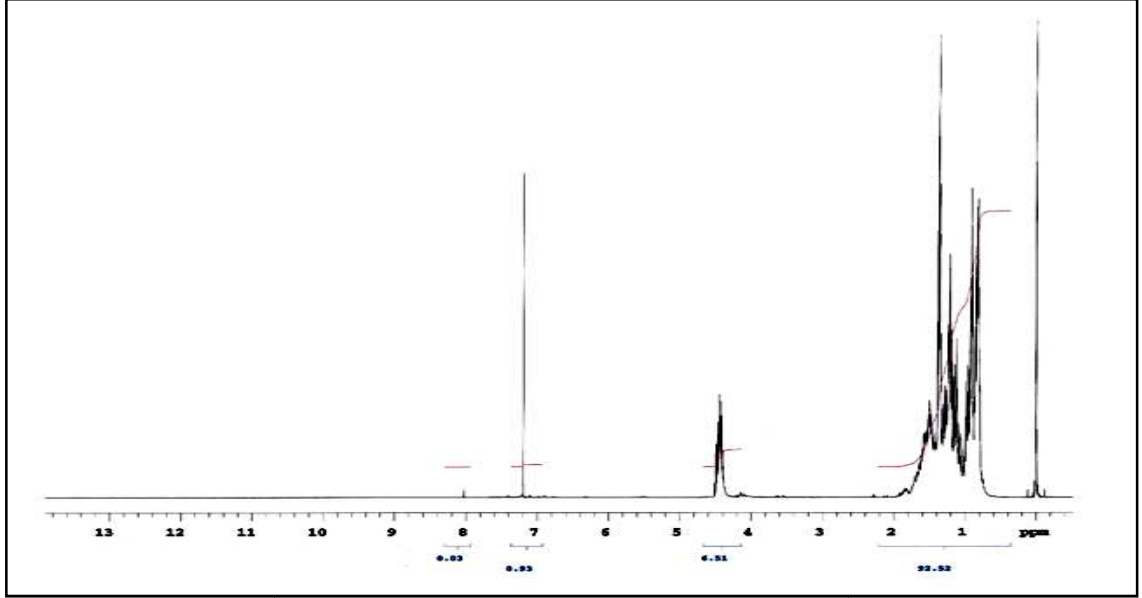
Şekil 3.16: **5** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

6 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2961, 2931, 2872$ cm^{-1} 'de, yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1677$ cm^{-1} 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1541$ cm^{-1} 'de görüldü.



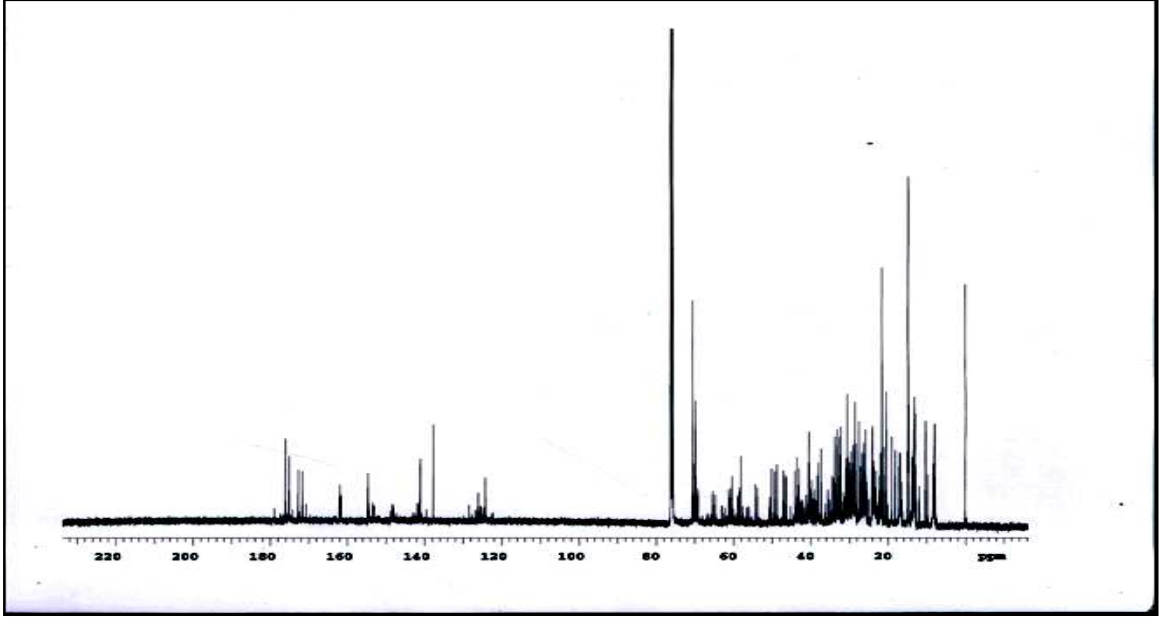
Şekil 3.17: **6** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

6 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıda ki alifatik protonlar ($-\text{CH}_2$, CH_3) $\delta = 0.79$ - 1.53 ppm' de multipler olarak ; etoksi grubu metilen protonları ($-\text{OCH}_2$) ise $\delta = 4.45$ ppm' de multipler olarak gözlemlendi.



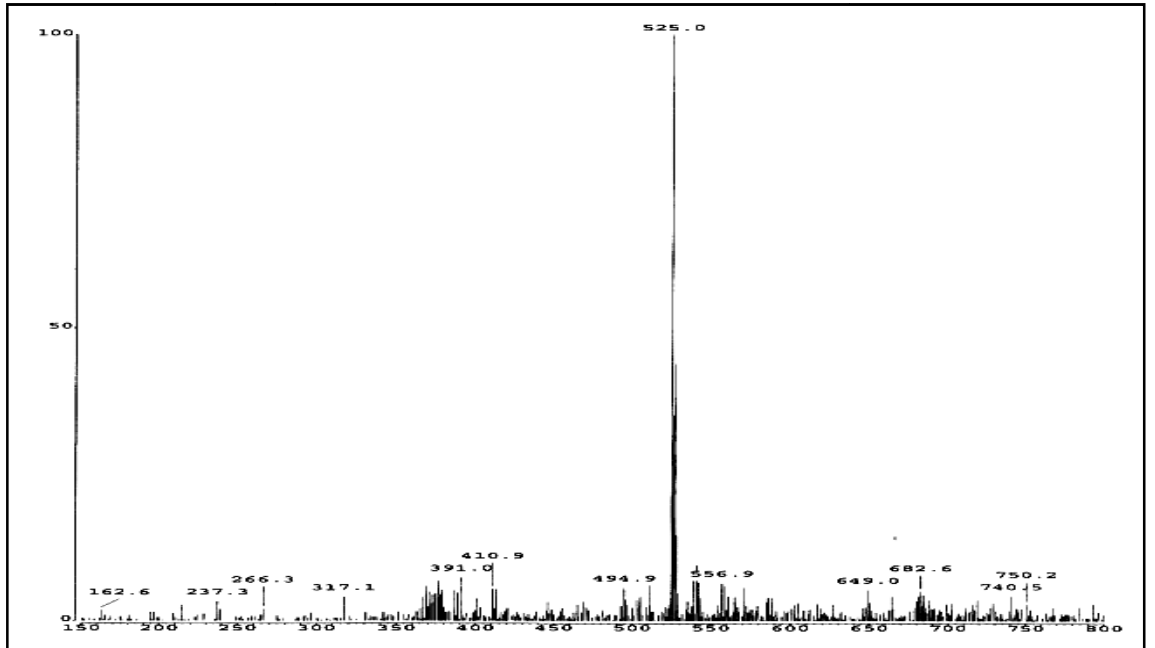
Şekil 3.18: **6** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

6 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alifatik karbonlar ($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) $\delta = 13.06$, 13.28 , 13.38 , 14.83 , 19.14 , 20.52 , 21.63 , 23.88 , 24.08 , 25.90 , 26.25 , 27.54 , 28.61 , 28.66 , 29.06 , 30.62 , 32.30 , 33.22 , 33.83 ppm' de ; yapıdaki etoksi grubunun karbonları ($\text{O}-\text{CH}_2$) $\delta = 69.88$ ppm' de ; halkada ki karbonlar (C) $\delta = 124.27$, 137.75 , 141.08 , 154.60 ppm' de ; karbonil grubunun karbonları ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) $\delta = 175.08$, 176.08 ppm' de gözlemlendi.



Şekil 3.19: 6 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

Kapalı formülü $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{ClO}_3\text{S}_2$ ($M_A = 503.2 \text{ g/mol}$) olan **6** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **6** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 525.0$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi.

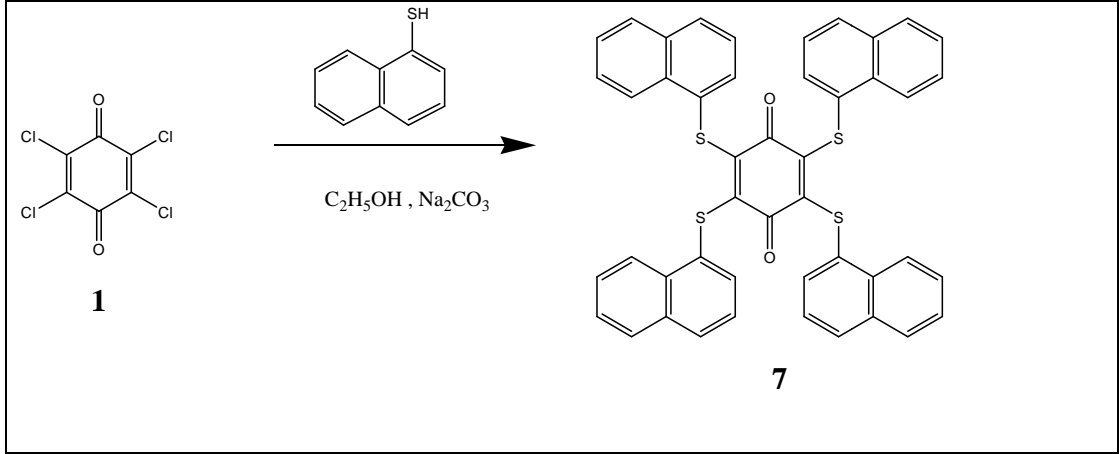


Şekil 3.20: 6 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

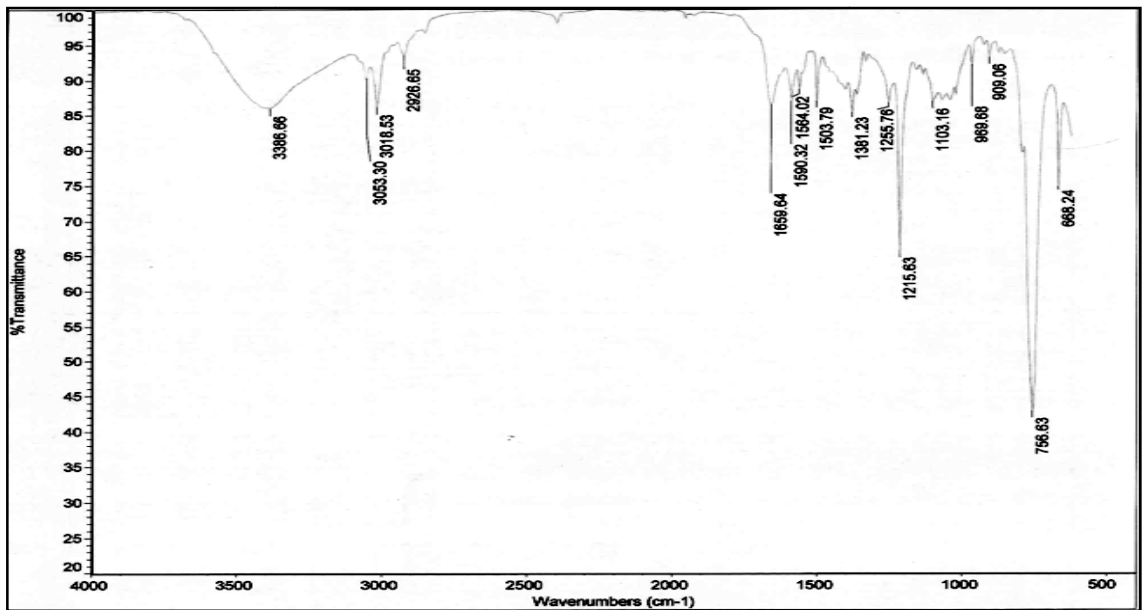
4, **5** ve **6** bileşiklerinin mikro analiz sonuçları ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.4. *p*-Kloranil'in 1-Naftalentiylol ile Reaksiyonu

p-Kloranil'in 1-Naftalentiylol ile etanol (C₂H₅OH) ortamında sodyumkarbonat (Na₂CO₃) varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni **7** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: CHCl₃:EtAc].

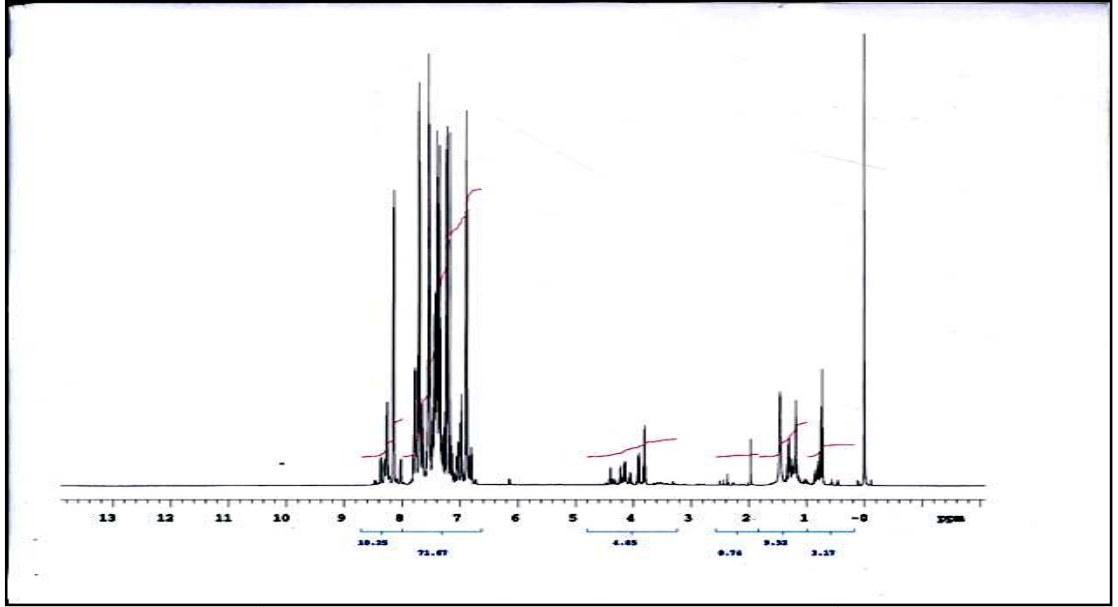


7 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom}) ait gerilme bandı $\nu = 3063 \text{ cm}^{-1}$; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2926 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1659 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1564 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



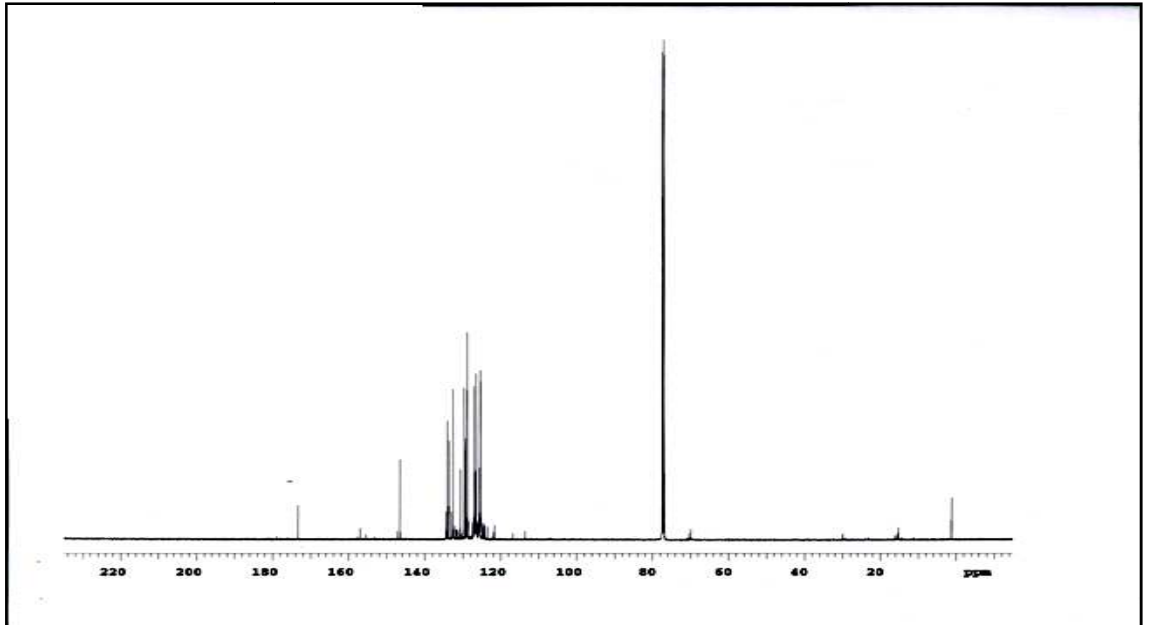
Şekil 3.21: **7** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

7 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda): aromatik halka protonları (H_{arom}) $\delta = 6.88\text{-}8.37$ ppm arasında multiplet olarak gözlemlendi.



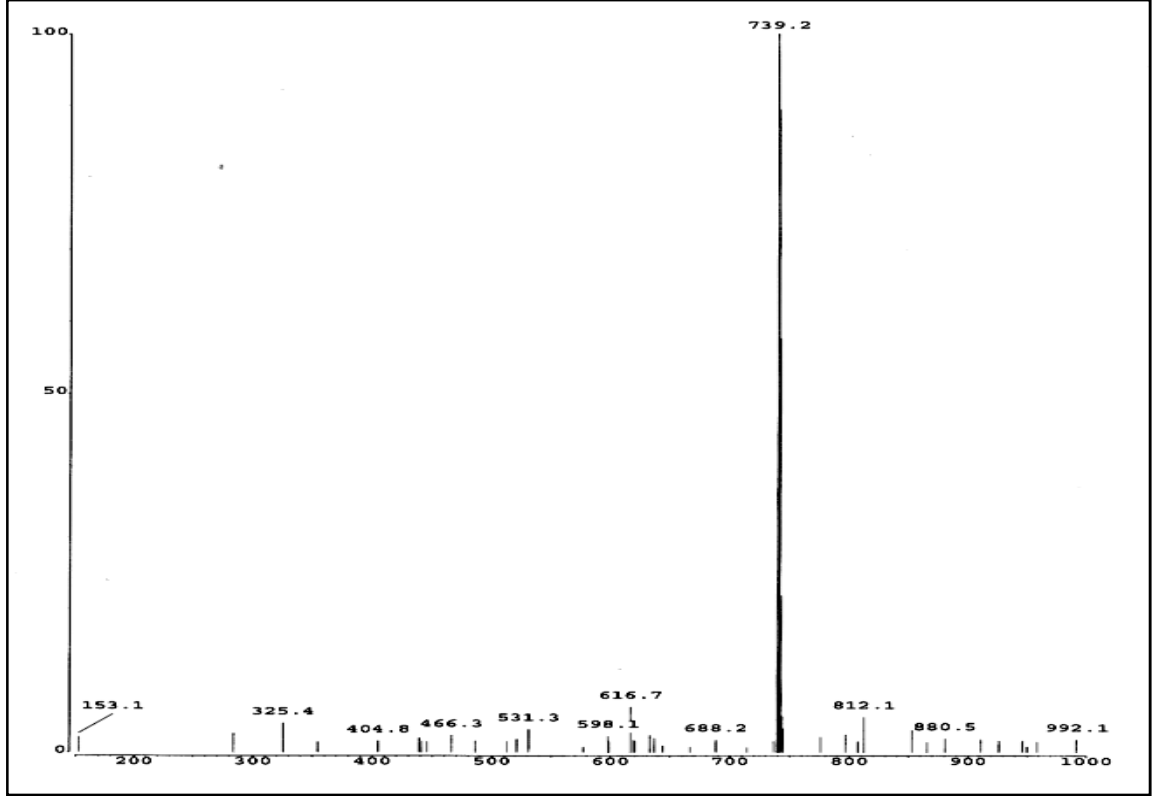
Şekil 3.22: 7 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

7 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkalarda ki karbonlar (C_{arom} , CH_{arom}) $\delta = 125.41, 126.46, 127.11, 128.82, 129.37, 129.62, 130.63, 132.60, 133.68, 134.05, 146.58$ ppm'de , karbonil grubunda ki karbonlar ise ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) yapı simetrik olduğundan tek pik olarak $\delta = 173.29$ ppm ' de gözlemlendi.



Şekil 3.23: 7 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

Kapalı formülü $C_{46}H_{28}O_2S_4$ ($M_A = 740.97$ g/mol) olan **7** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **7** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 739$ $[M-H]^-$ olarak belirlendi.

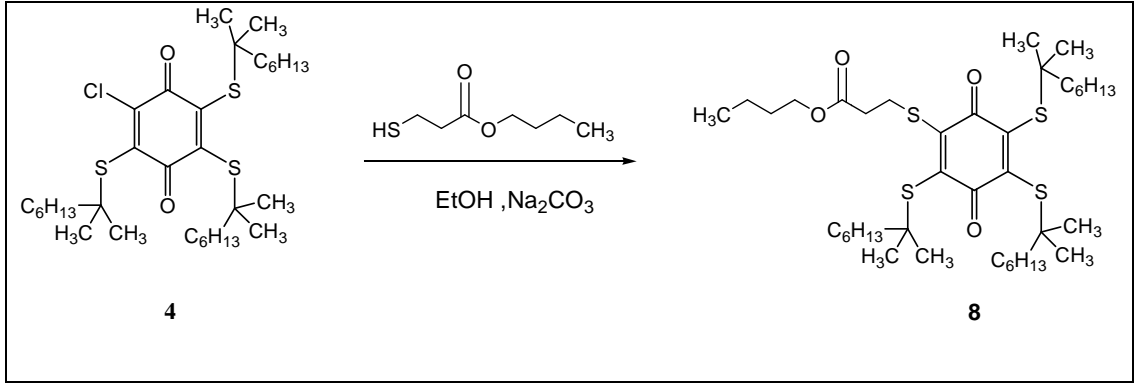


Şekil 3.24: 7 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.

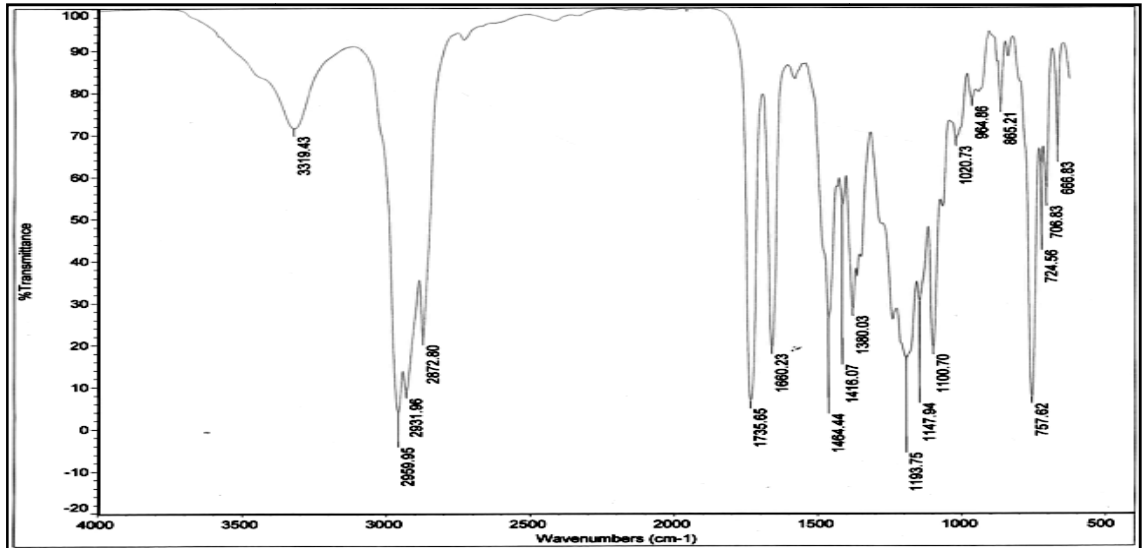
7 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.5. 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyu)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**4**)' un butil-3-merkaptopropiyonat ile Reaksiyonu

2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyu)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**4**)' un butil-3-merkaptopropiyonat ile Etanol (C_2H_5OH) ortamında sodyumkarbonat (Na_2CO_3) varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **8** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: $CHCl_3$].

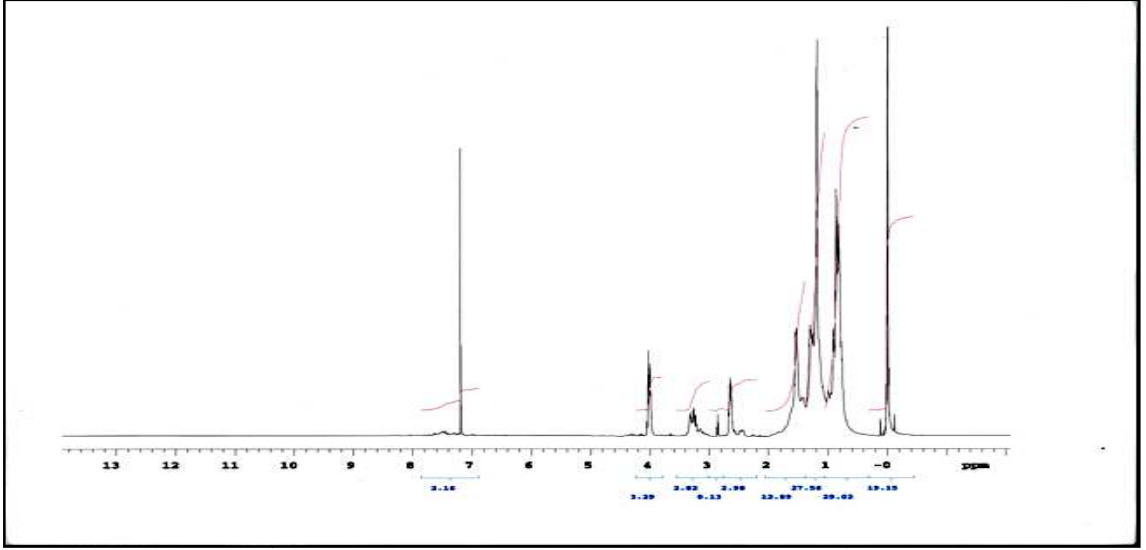


8 bileşinin IR(KBr) spektrumunda; yapıda ki alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2960, 2932, 2873$; karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir.



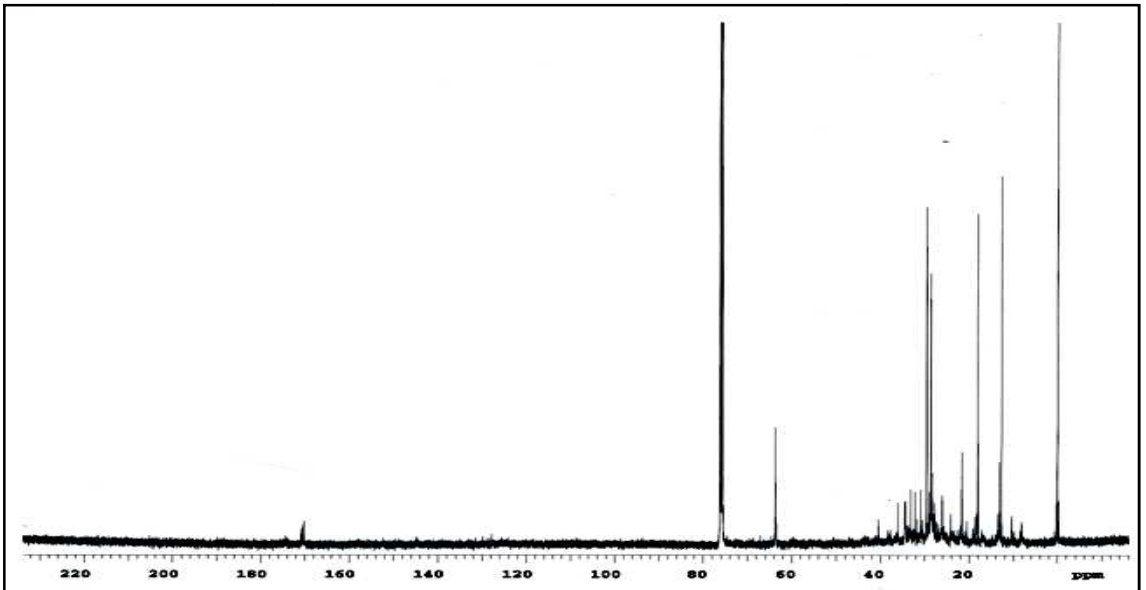
Şekil 3.25: 8 No'lu Bileşinin IR (KBr) Spektrumu.

8 bileşinin $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda ; yapıda ki alifatik protonlar ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) $\delta = 0.81\text{-}2.41$ ppm'de multiyet olarak ; ester grubunda ki $-\text{SCH}_2$ protonları $\delta = 2.63\text{-}2.67$ ppm'de multiyet olarak ; ester grubunda ki karbonile bağlı olan protonlar ($-\text{CH}_2\text{-COO}$) $\delta = 3.22\text{-}3.32$ ppm' de multiyet olarak ; ester grubunun metilen protonları ($-\text{O-CH}_2$) $\delta = 3.97\text{-}4.01$ ppm' de multiyet olarak gözlendi.



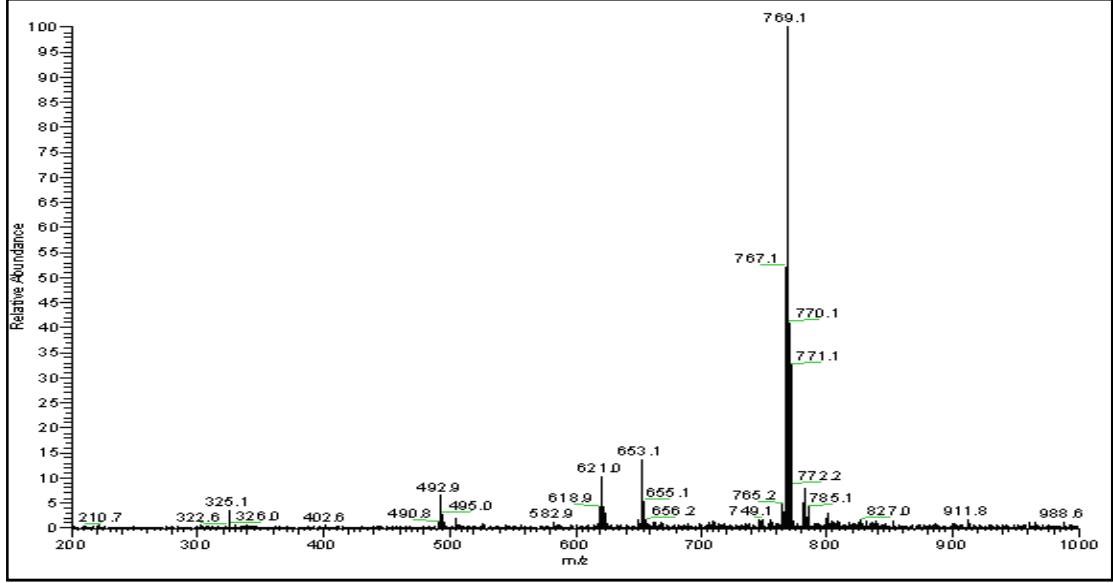
Şekil 3.26 : 8 No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu.

8 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alifatik karbonlar ($-\text{C}, -\text{CH}_2, -\text{CH}_3$) $\delta = 12.68, 13.10, 13.44, 18.10, 18.22, 18.71, 19.14, 20.53, 21.62, 21.67, 22.17, 23.45, 24.11, 25.69, 26.07, 26.95, 27.82, 28.30, 28.68, 29.02, 29.60, 30.91, 31.73, 32.24, 33.14, 34.36, 34.55, 36.08$ ppm'de ; ester grubunda ki (S-CH_2) karbonu $\delta = 40.47$ ppm'de ; ester grubunda ki ($-\text{O-CH}_2$) karbonu $\delta = 63.73$ ppm'de ; halkada ki karbonlar (C) $\delta = 128.57, 131.90, 136.71$ ppm'de ; kinon halkasında ki karbonil karbonu ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) iki pik olarak $\delta = 171.49, 177.17$ ppm'de ; ester grubunda ki karbonil karbonu ($\text{C}=\text{O}_{\text{ester}}$) tek pik olarak $\delta = 180.68$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.27: 8 No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu.

Kapalı formülü $C_{40}H_{70}O_4S_4$ ($M_A = 743.24$ g/mol) olan **8** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **8** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 767 [M+Na]^+$ olarak belirlendi.

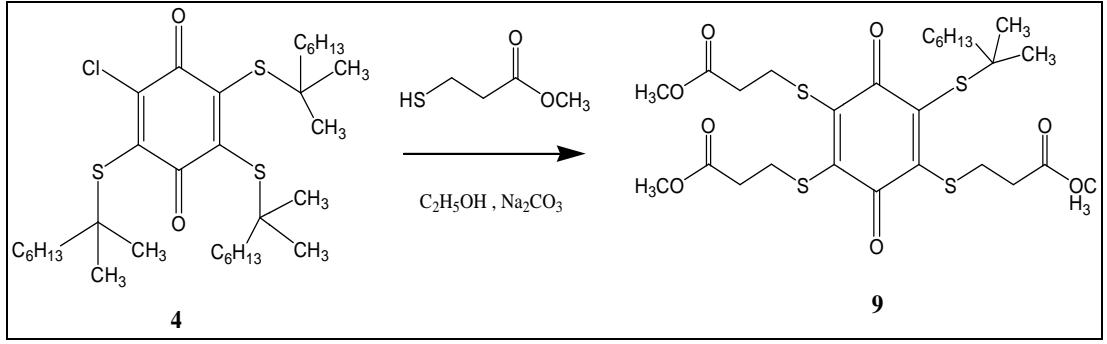


Şekil 3.28: **8** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

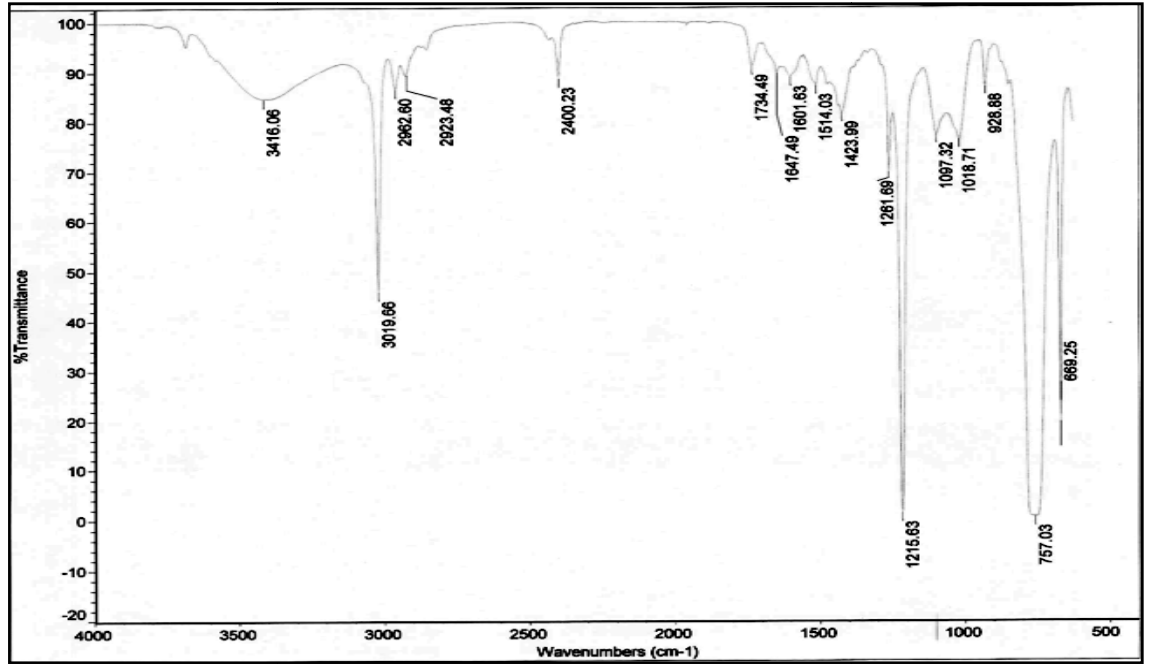
8 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.6. 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**4**)' un metil-3-merkaptopropiyonat ile Reaksiyonu

2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**4**)' un metil-3-merkaptopropiyonat ile etanol (C_2H_5OH) ortamında sodyum karbonat (Na_2CO_3) varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni Süstitüe **9** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: $CHCl_3$].

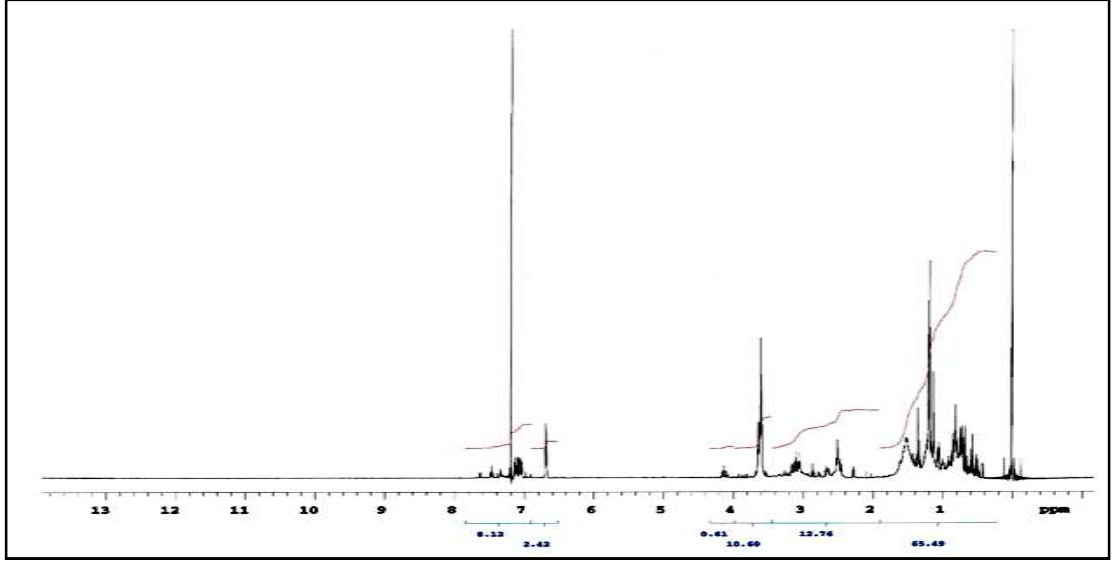


9 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3019, 2962, 2923 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki ester grubuna ait gerilme bandı $\nu = 1734 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1647 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1514 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



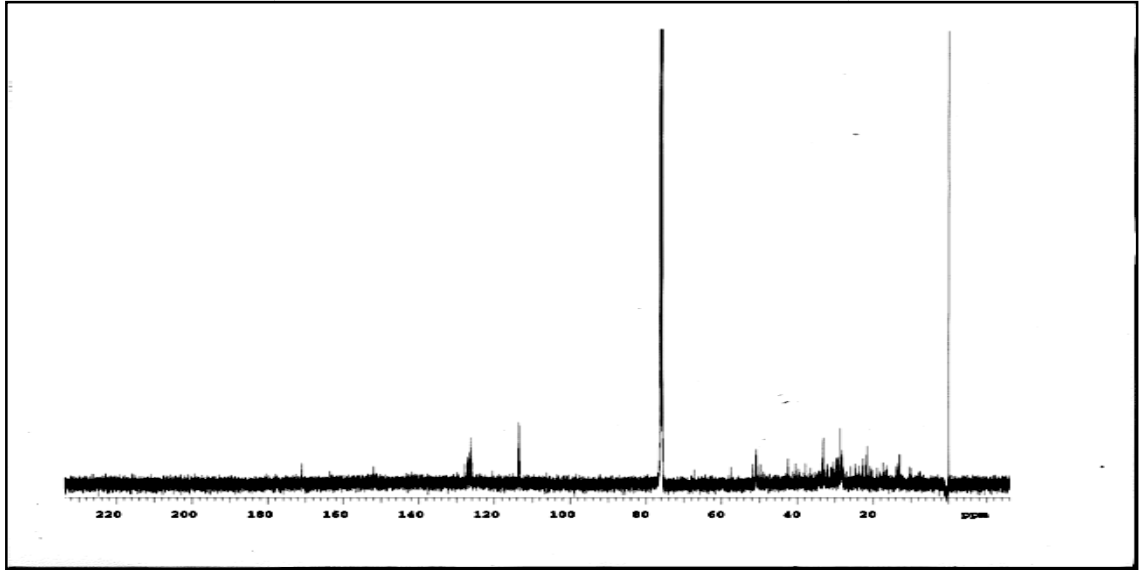
Şekil 3.29: 9 No'lu Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu.

9 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda ; yapıda ki alifatik protonlar ($-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$) $\delta = 0.80-1.60 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak ; ester grubunda ki $-\text{SCH}_2$ protonları $\delta = 2.46-2.51 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak ; ester grubunda ki karbonile bağlı olan protonlar ($-\text{CH}_2-\text{COO}-$) $\delta = 3.10-3.20 \text{ ppm}$ ' de multipler olarak ; ester grubunun metilen protonları ($-\text{O}-\text{CH}_3$) $\delta = 3.59 - 3.64 \text{ ppm}$ ' de multipler olarak gözlemlendi.



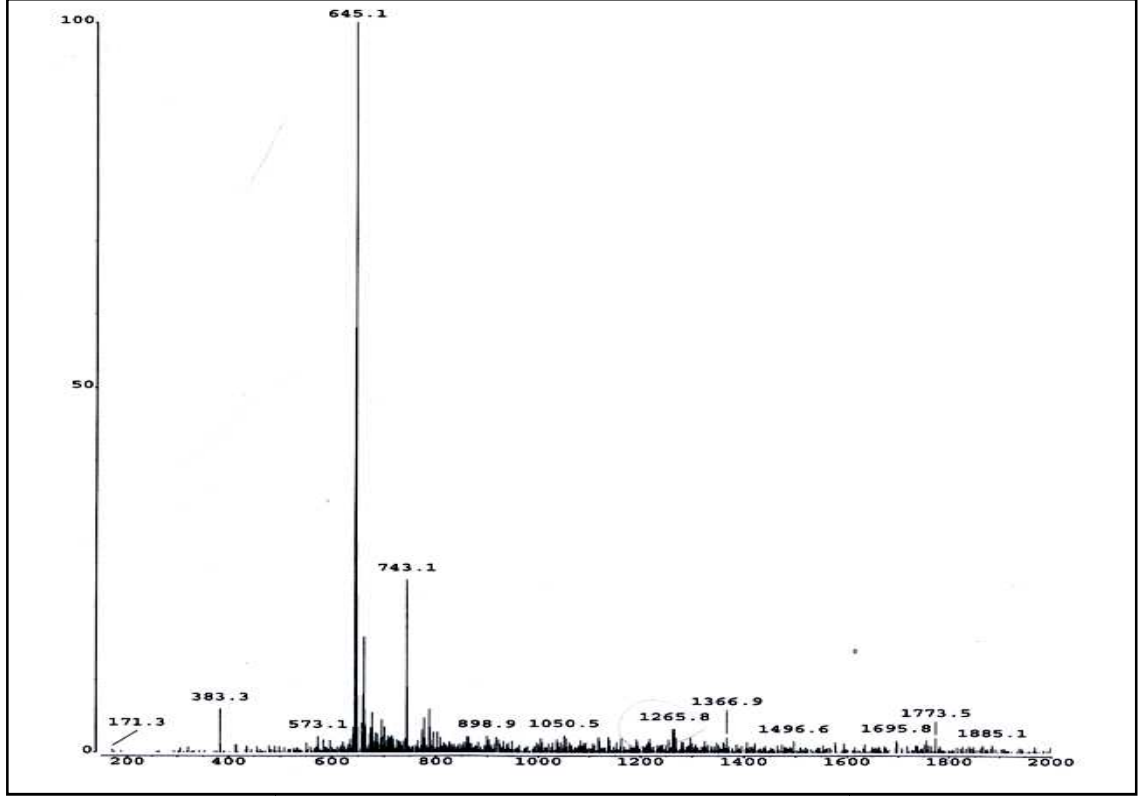
Şekil 3.30 : 9 No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu.

9 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alifatik karbonlar ($-\text{C}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) $\delta = 13.05, 17.41, 21.61, 22.59, 24.68, 28.68, 29.48, 30.45, 33.15$ ppm'de ; ester grubunda ki (S-CH_2) karbonu $\delta = 40.43$ ppm'de ; ester grubunda ki ($-\text{O-CH}_3$) karbonu $\delta = 57.47$ ppm'de ; halkada ki karbonlar (C) $\delta = 126.15, 126.25, 126.62, 127.12$ ppm'de ; kinon halkasında ki karbonil karbonu ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) iki pik olarak $\delta = 170.98, 171.49$ ppm'de ; ester grubunda ki karbonil karbonu ($\text{C}=\text{O}_{\text{ester}}$) tek pik olarak $\delta = 180.88$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.31: 9 No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu.

Kapalı formülü $C_{27}H_{40}O_8S_4$ ($M_A = 621$ g/mol) olan **9** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **9** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 645$ $[M+Na]^+$ olarak belirlendi.

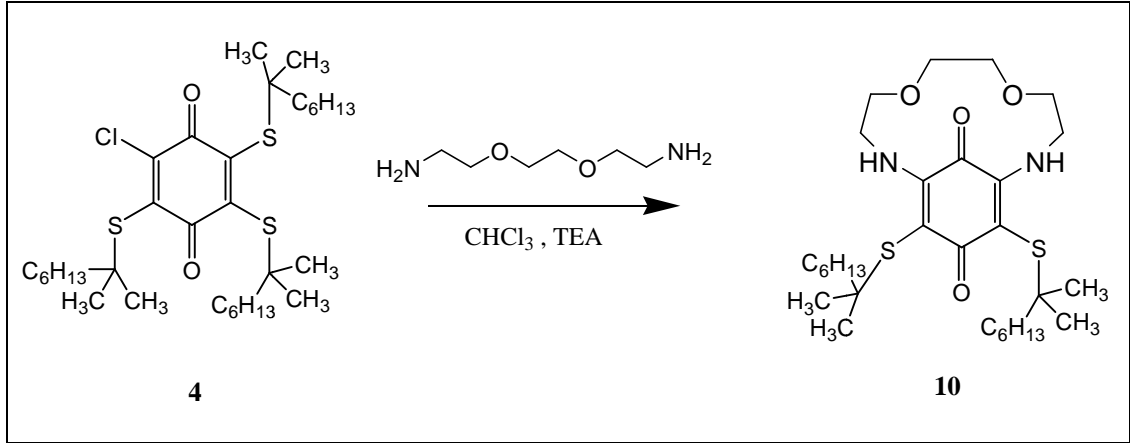


Şekil 3.32 : **9** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

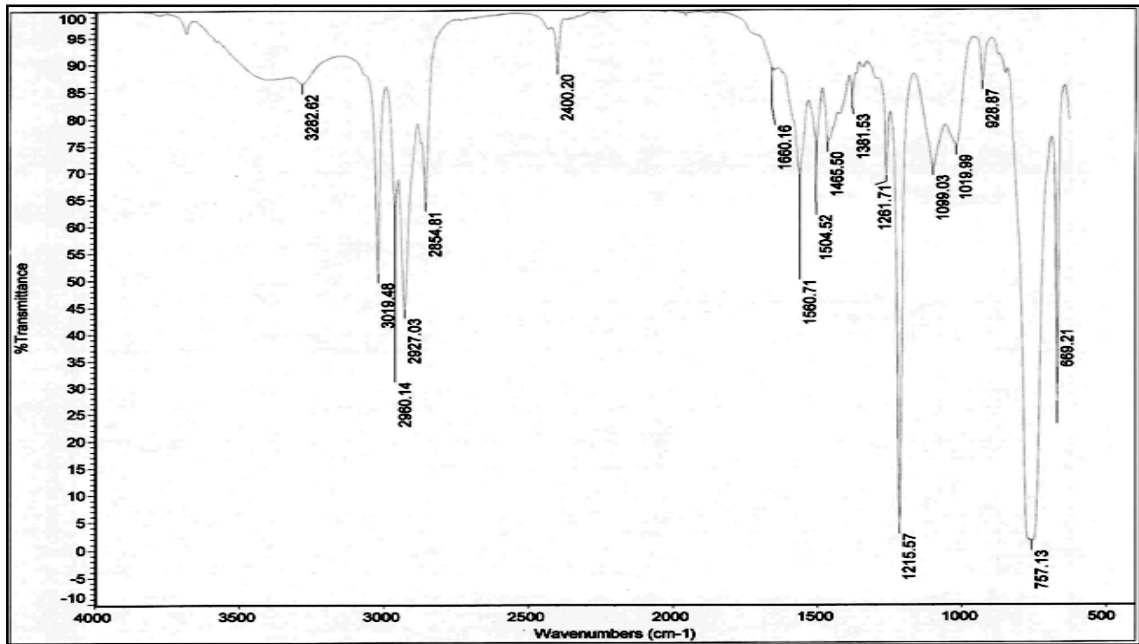
9 bileşiğinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.7. 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiy)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**4**)' un 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) ile Reaksiyonu

2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiy)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**4**)' un 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) ile kloroform ($CHCl_3$) ortamda trietilamin (TEA) varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni Sübstitüe **10** bileşiği elde edildi. Sentezlenen bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: $CHCl_3$ /EtAc (1:1)].

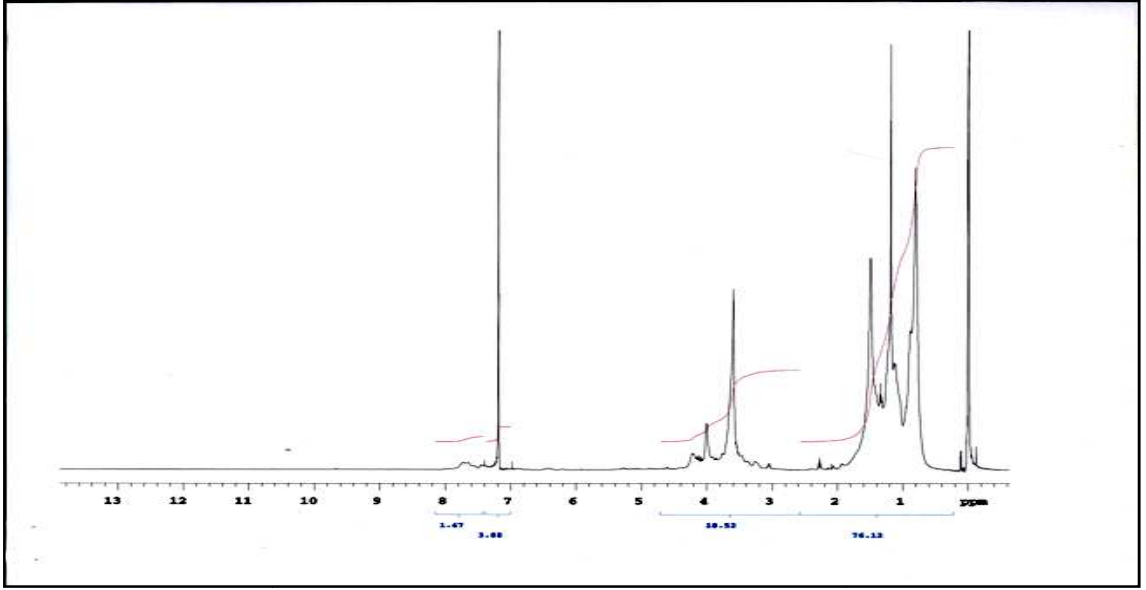


10 bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; yapıda ki NH- bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3282 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2960, 2927, 2854 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



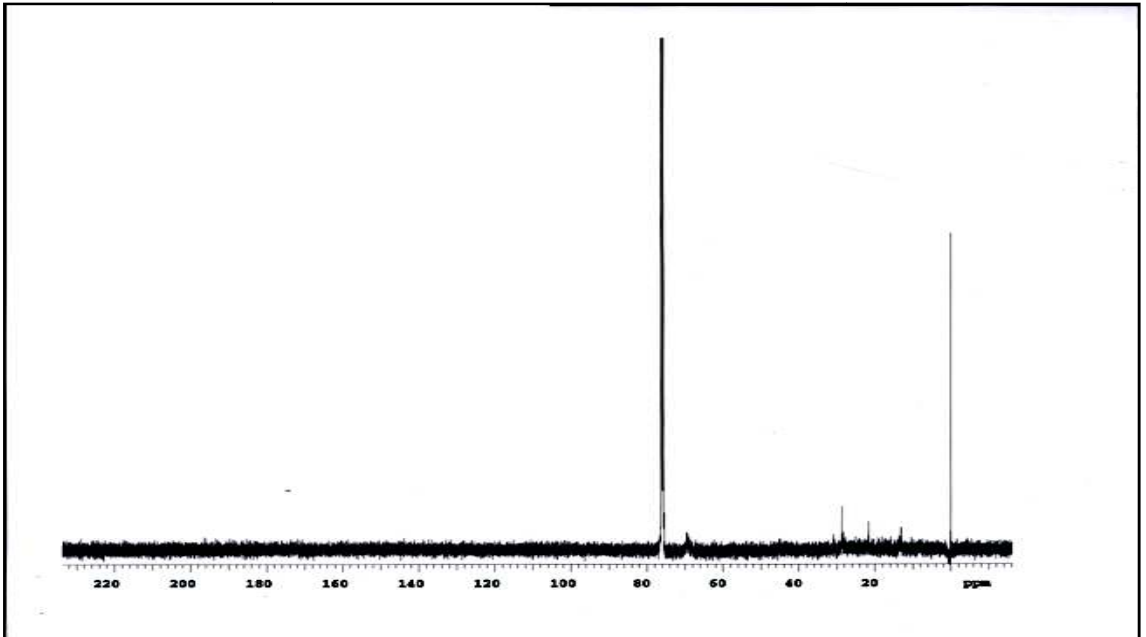
Şekil 3.33: 10 No'lu Bileşimin IR(KBr) Spektrumu.

10 bileşiminin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda ; yapıda ki alifatik protonlar ($-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$) $\delta = 0.79-2.06 \text{ ppm}$ ' de multiplet olarak ; azot atomuna komşu olan karbondaki protonlar ($-\text{NCH}_2$) $\delta = 3.59 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak ; $-\text{OCH}_2$ metilen protonları $\delta = 4.00 \text{ ppm}$ ' de multiplet olarak ; azot atomuna bağlı protonlar ise ($-\text{NH}$) $\delta = 7.64 \text{ ppm}$ 'de single broad olarak gözlemlendi.



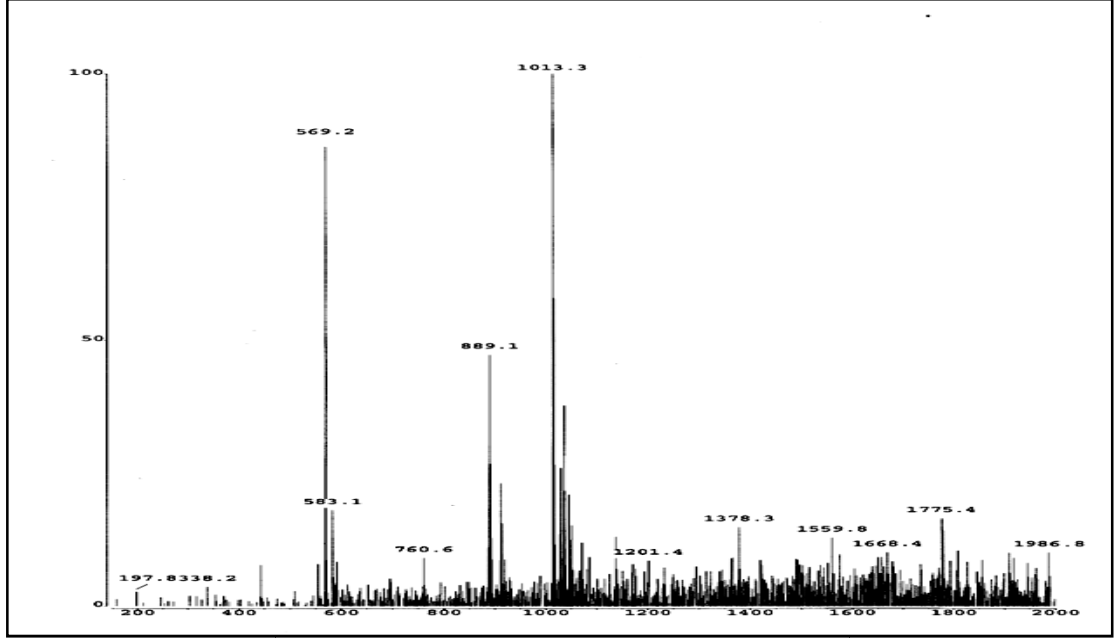
Şekil 3.34: 10 No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu.

10 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda ; yapıda ki alifatik karbonlar ($-\text{CH}_2$,
 CH_3) $\delta = 12.55, 13.05, 14.45, 14.47, 14.52, 18.71, 19.14, 20.53, 21.62, 21.67, 22.17,$
 $23.45, 24.11, 25.69, 26.07, 26.95, 27.82, 28.30, 28.68, 29.02, 29.60, 30.91, 31.73,$
 $32.24, 33.14, 34.36, 34.55$ ppm'de ; azot atomuna komşu olan karbonlar ($-\text{NCH}_2$) $\delta =$
 $44.97, 45.58$ ppm'de ; $-\text{OCH}_2$ metilen karbonları $\delta = 69.43, 69.55, 69.72$ ppm' de ;
kinon karbonili ise ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) $\delta = 172.43, 178.20$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.35: 10 No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu.

Kapalı formülü $C_{30}H_{52}N_2O_4S_2$ ($M_A = 569$ g/mol) olan **10** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **10** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 569.2$ $[M]^+$ olarak belirlendi.

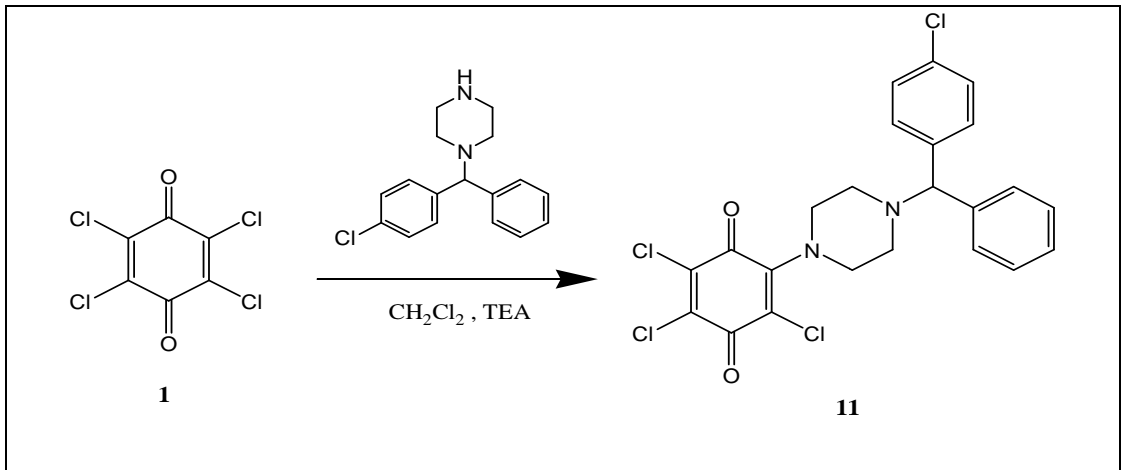


Şekil 3.36: **10** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

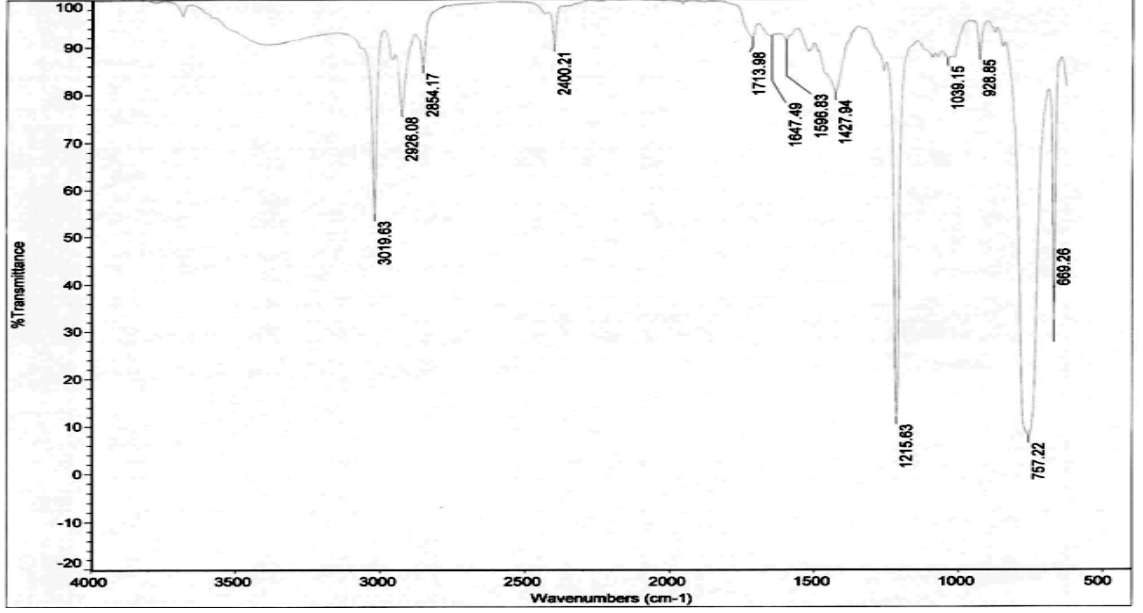
10 bileşiğinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.8. *p*-Kloranil'in 1-(4-klorobenzohidril)piperazin ile Reaksiyonu

p-Kloranil 'in 1-(4-klorobenzohidril)piperazin ile diklorometan (CH_2Cl_2) ortamında trietilamin (TEA) varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni Sübstitüe **11** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşiği, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: $CHCl_3$].

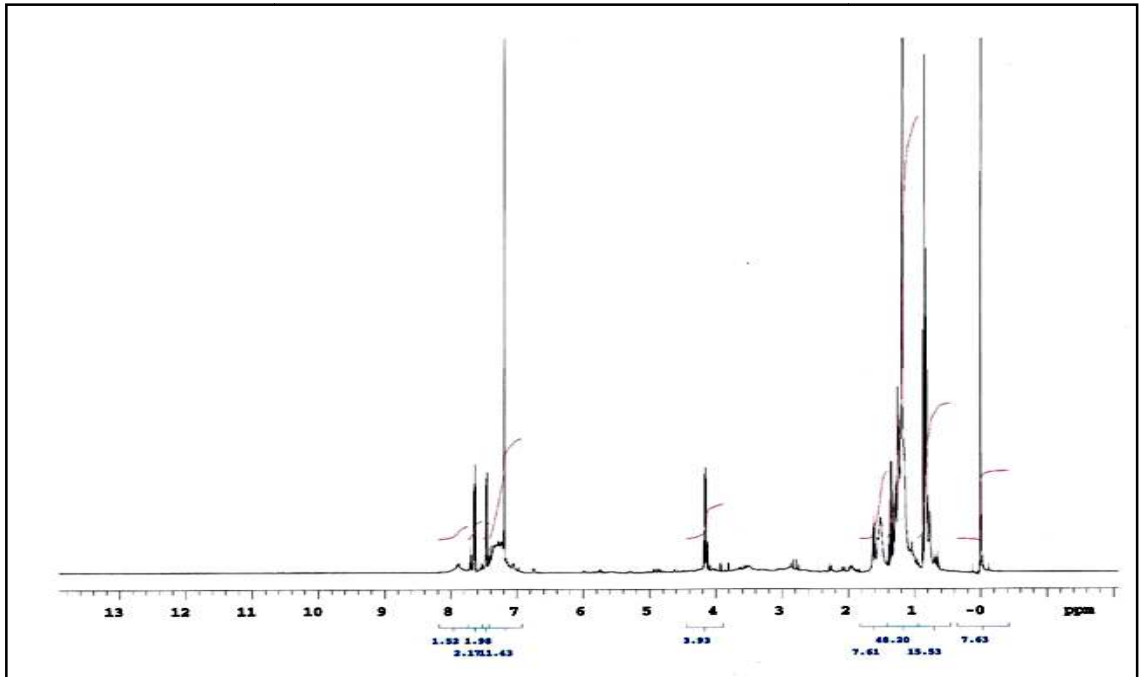


11 bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2926, 2854 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1647 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1596 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



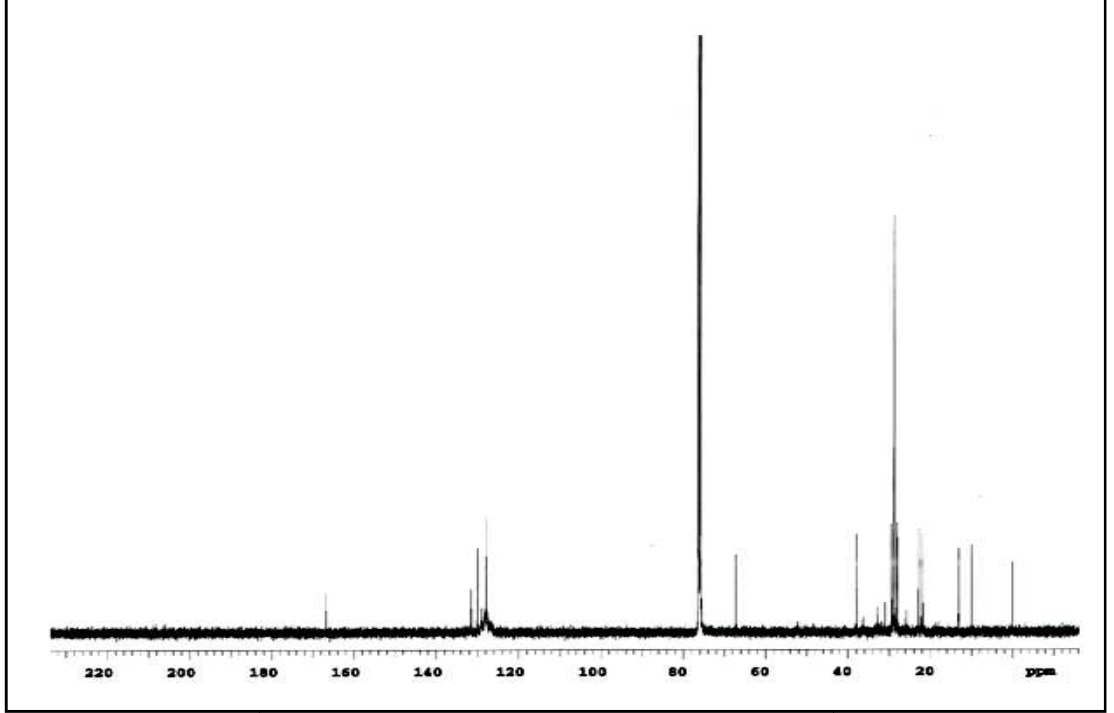
Şekil 3.37: 11 No'lu Bileşğın IR (KBr) Spektrumu.

11 bileşğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki aromatik halka protonları $\delta = 7.18\text{-}7.64 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlemlendi.



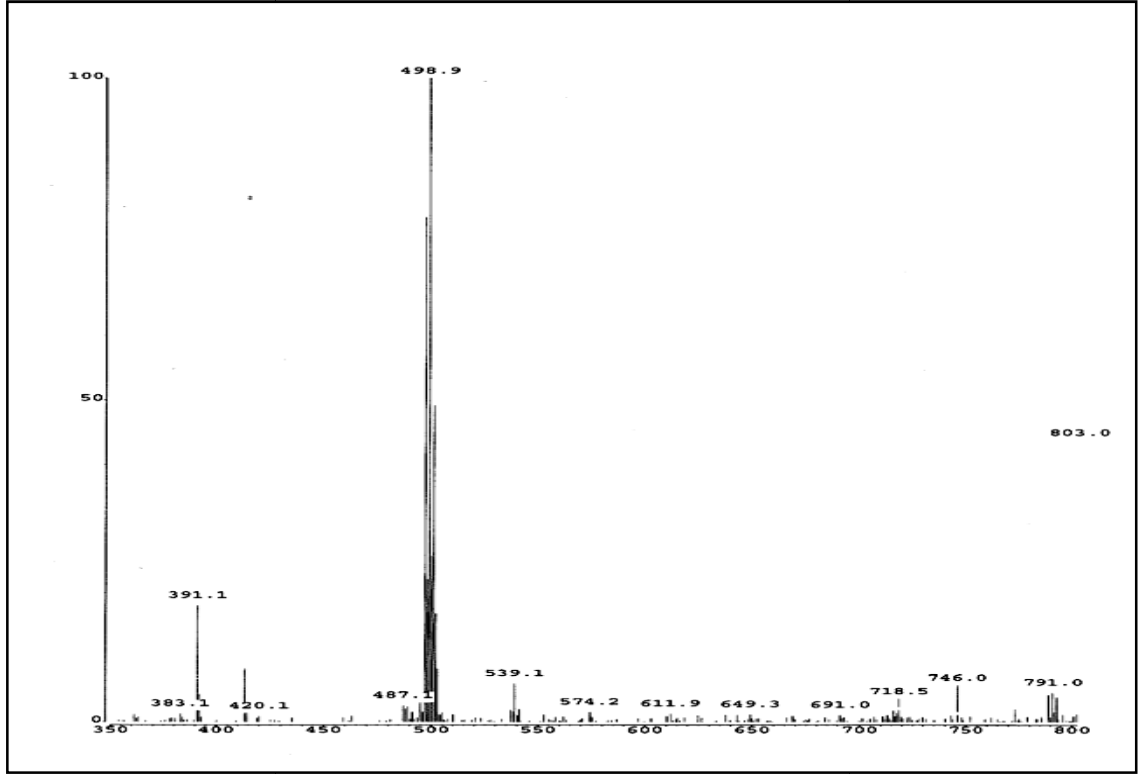
Şekil 3.38: 11 No'lu Bileşğın ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

11 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki piperazin halkasında ki karbonlar ($-\text{N}-\text{CH}_2$) $\delta = 50.51, 51.05$ ppm'de ; halkadaki karbonlar (C, CH), $\delta = 127.39, 127.63, 127.80, 128.91, 129.85, 131.49$ ppm'de ; karbonil grubuna ait karbonlar ise ($\text{C}=\text{O}_{\text{arom}}$) $\delta = 171.50, 177.20$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.39: **11** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

Kapalı formülü $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2$ ($M_A = 496.21$ g/mol) olan **11** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **11** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 498$ $[\text{M}]^-$ olarak belirlendi.

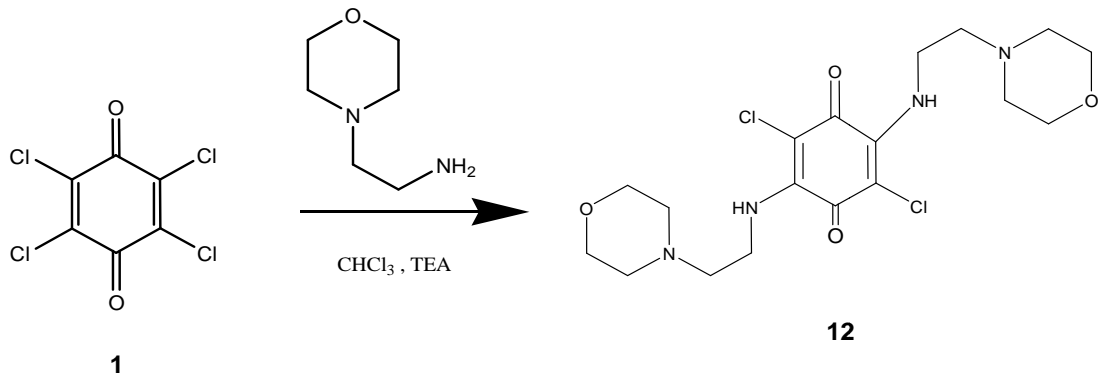


Şekil 3.40: 11 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.

11 bileşiğinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

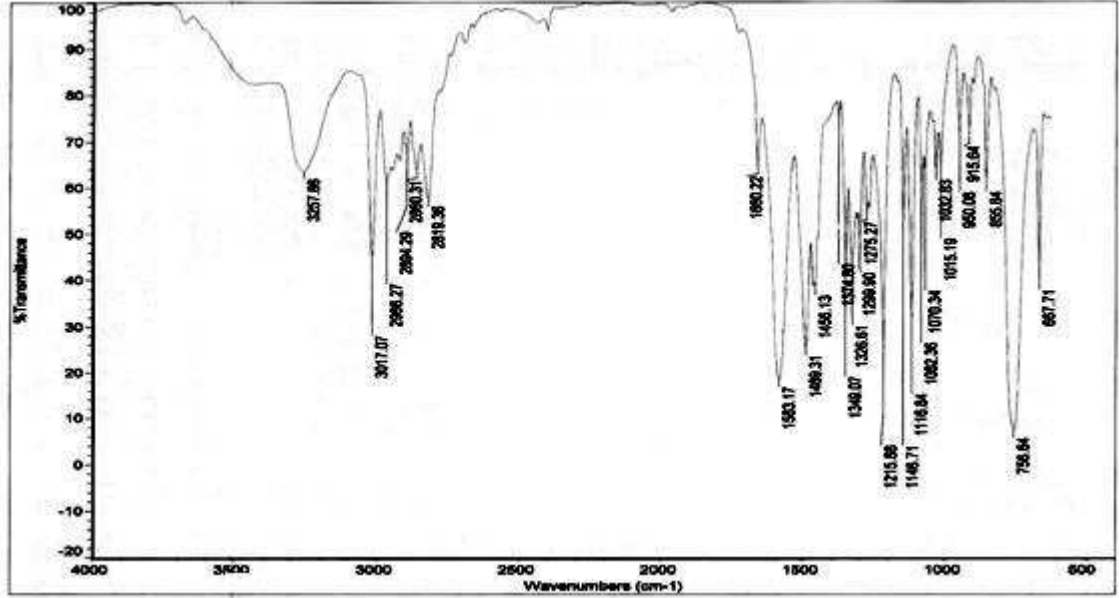
3.1.9. *p*-Kloranil'in 4-(2-aminoetil)morpholine ile Reaksiyonu

p-Kloranil 'in 4-(2-aminoetil)morpholine ile kloroform (CHCl₃) ortamında trietilamin (TEA) varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinen 12^[74] bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşiği, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü:CHCl₃].



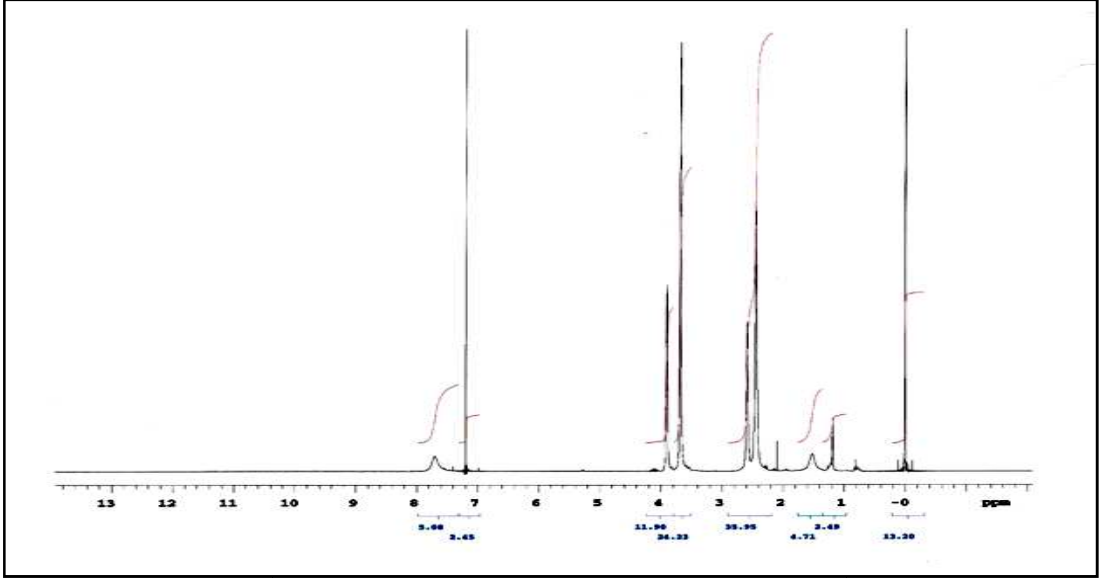
^[74] A. Ya. BERLIN, A. N. MAKAROVA, 1960, Reaction of ethoxychloroquinones with amines, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 30, 1380-5.

12 bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; yapıda ki NH- bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3259 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2966, 2894, 2860, 2819 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1583 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



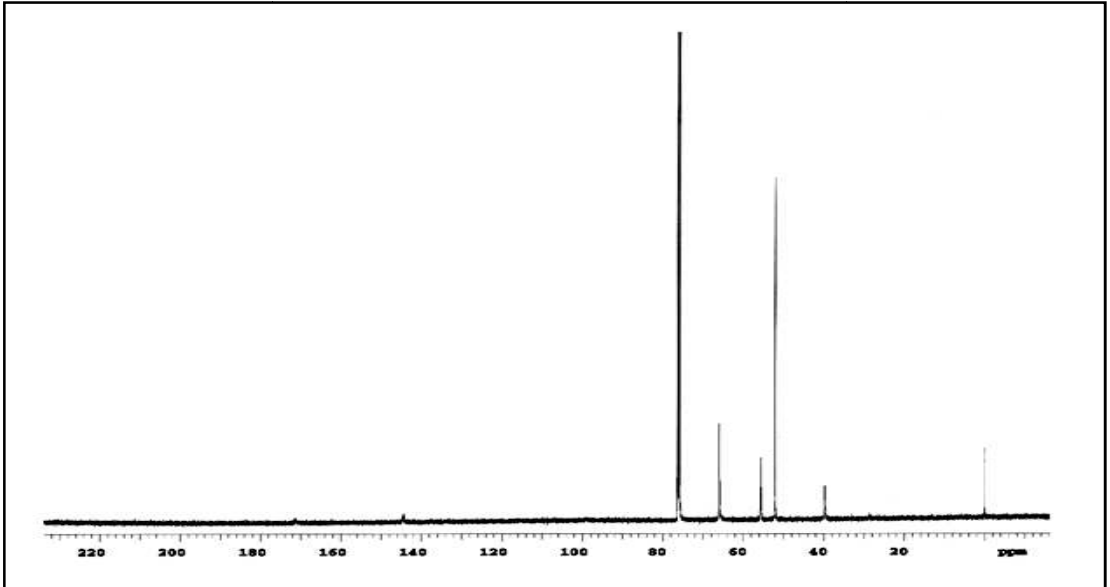
Şekil 3.41: 12 No'lu Bileşimin IR (KBr) Spektrumu.

12 bileşiminin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki morfolin halkasındaki(-N- CH_2) ve (-O- CH_2) gruplarındaki protonlar sırasıyla $\delta = 2.45$ ve 3.69 ppm 'de singlet olarak ; morfolin halkasına bağlı metilen grubunun protonları (-N- CH_2) $\delta = 2.59 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak ; -NH grubuna bağlı protonlar $\delta = 3.89 - 3.92 \text{ ppm}$ 'de quartet olarak ; -N atomu üzerindeki protonlar ise $\delta = 7.69 \text{ ppm}$ 'de single board olarak gözlemlendi.



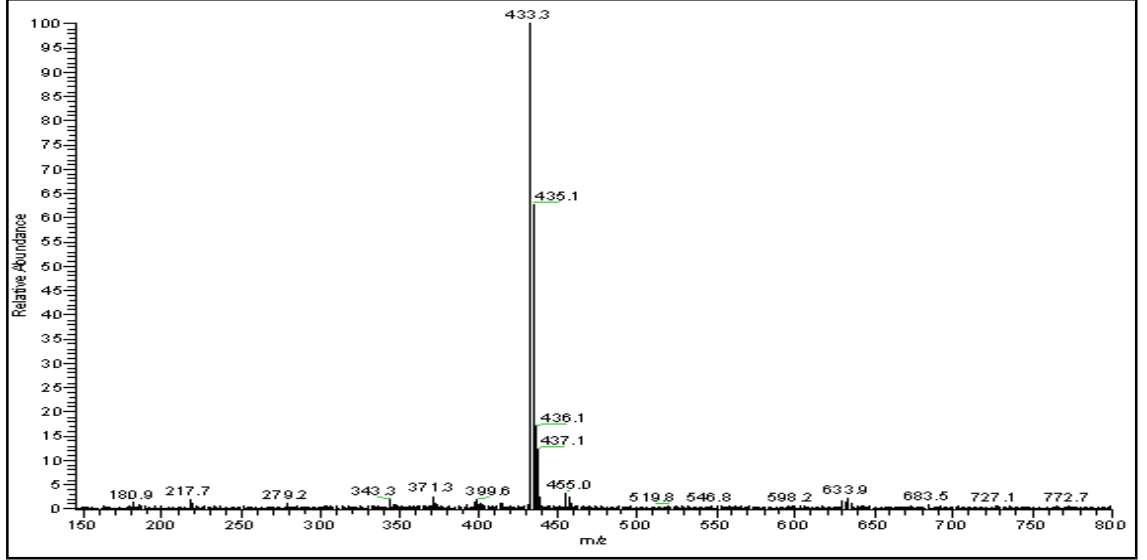
Şekil 3.42: 12 No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu.

12 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki morfolin halkasına bağlı metilen grubunun karbonları ($-\text{N-CH}_2$) $\delta = 39.74$ ppm'de ; morfolin halkasında ki azot atomuna komşu olan karbonlar ($-\text{N-CH}_2$) $\delta = 52.04$, 55.52 ppm'de ; morfolin halkasındaki oksijen atomuna komşu olan karbonlar ($-\text{O-CH}_2$) $\delta = 65.86$ ppm'de; halka karbonları (C) $\delta = 145.56$, 146.05 ;karbonil grubunun karbonları ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) $\delta = 172.15$ ppm'de olarak gözlemlendi.



Şekil 3.43: 12 No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu.

Kapalı formülü $C_{18}H_{26}Cl_2N_4O_4$ ($M_A = 433.33$ g/mol) olan **12** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **12** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 433.3$ $[M]^+$ olarak belirlendi.

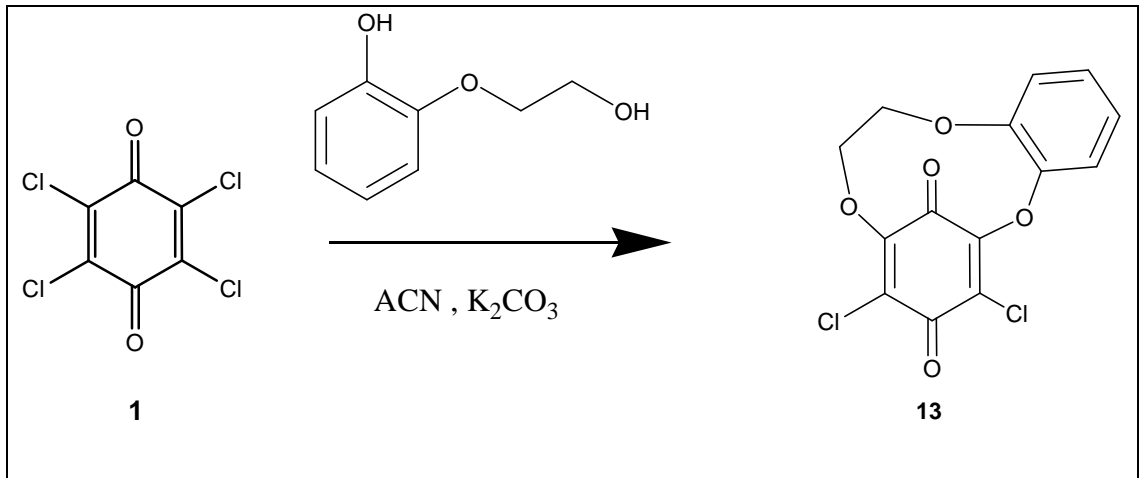


Şekil 3.44: **12** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

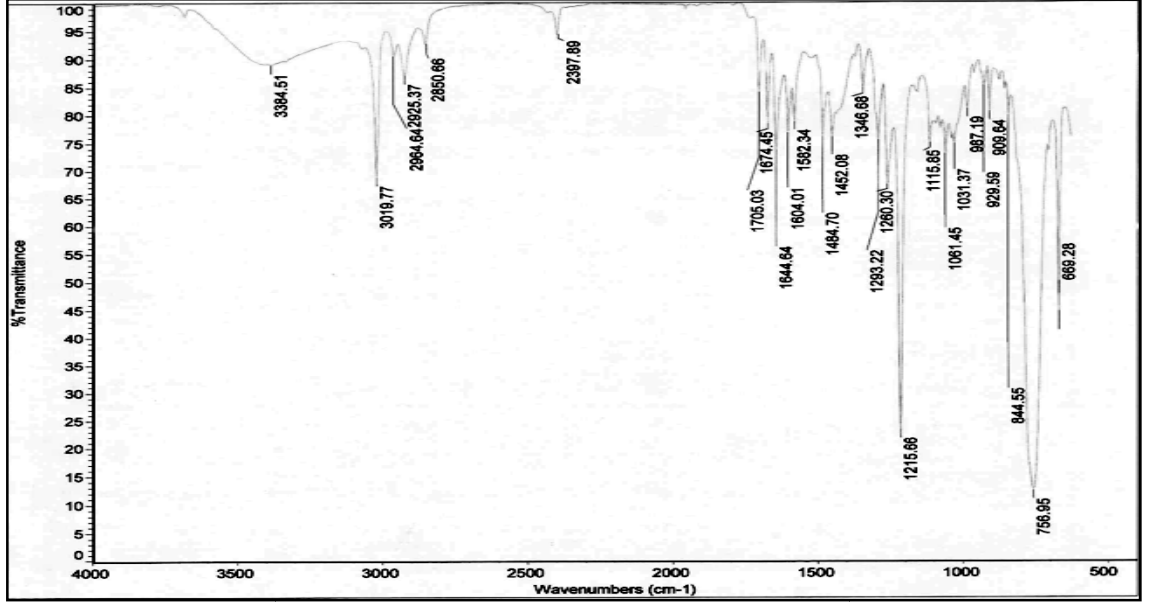
12 bileşiğinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.10. *p*-Kloranil'in 2-(2-hidroksietoksi)fenol ile Reaksiyonu

p-Kloranil 'in 2-(2-hidroksietoksi)fenol ile asetonitril (ACN) ortamında potasyumkarbonat (K_2CO_3) varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni Sübstitüe **13** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşiği, kolon kromatografisi yöntemi ile ayırdı ve saflaştırdı [kolon çözücüsü: $CHCl_3$].

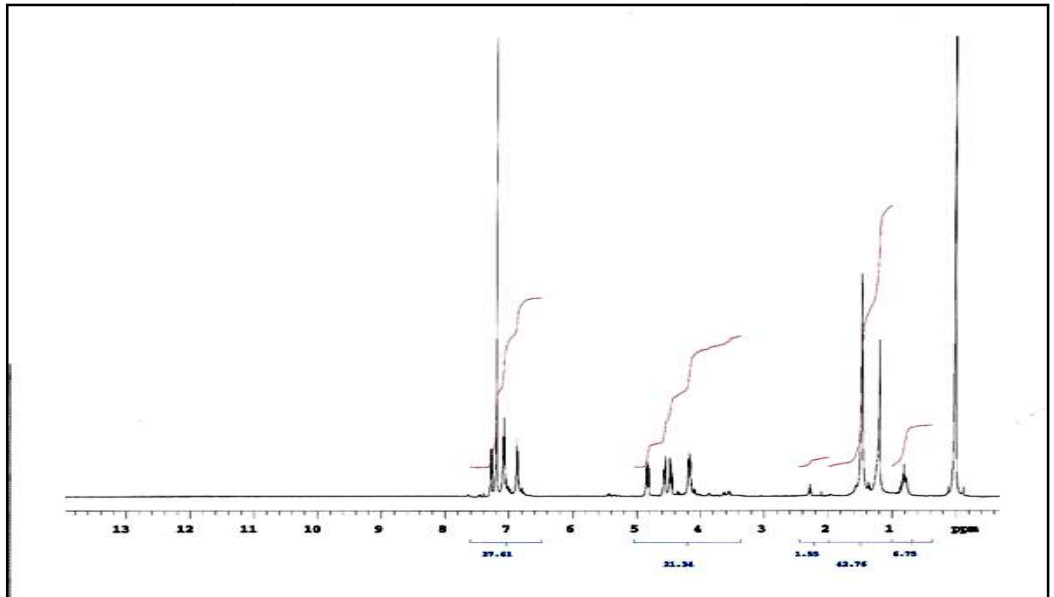


13 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2964, 2925, 2850 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1674, 1644 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1582 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



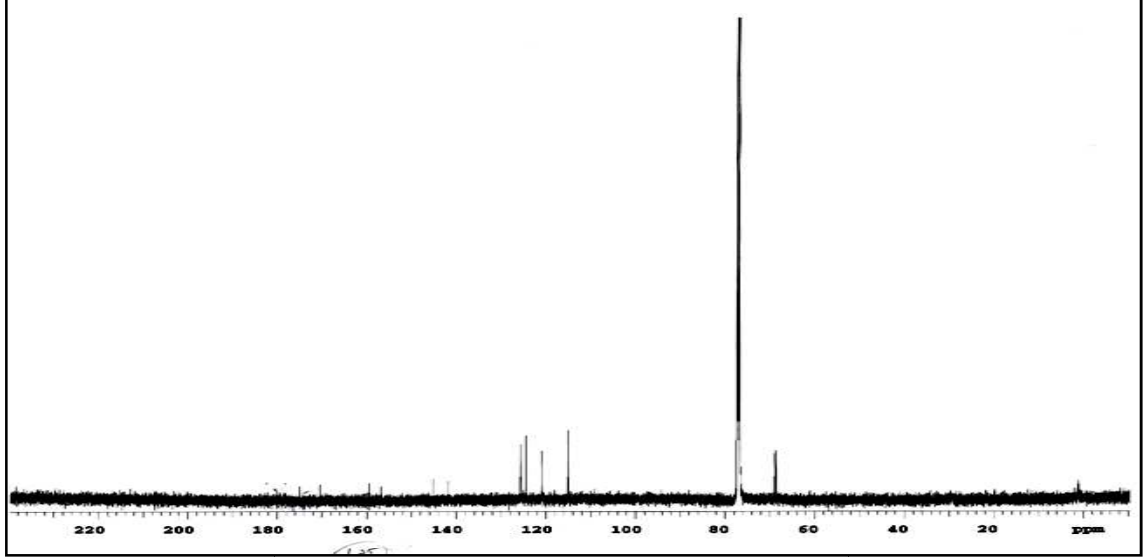
Şekil 3.45: **13** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

13 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki $-\text{O}-\text{CH}_2$ protonları $\delta = 4.14 - 4.85 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak ,aromatik halka protonları (CH_{arom}) $\delta = 6.85 - 7.28 \text{ ppm}$ 'de multipler olarak gözlemlendi.



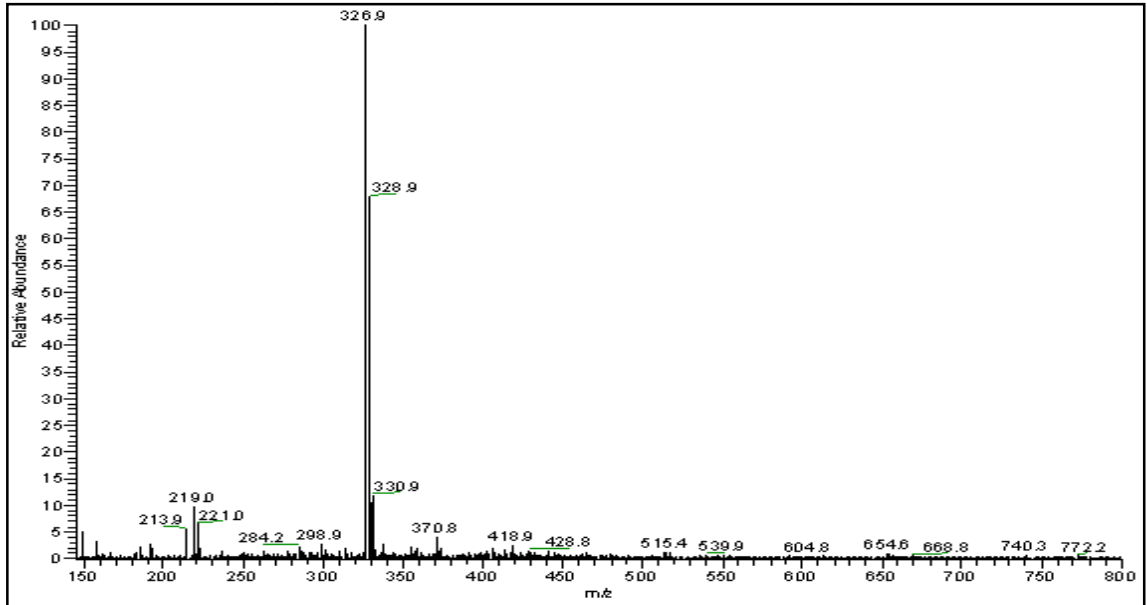
Şekil 3.46: **13** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

13 bileşiminin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki (-O- CH_2) karbonları $\delta = 68.58, 68.99$ ppm'de ;halka karbonları (C, CH) $\delta = 124.44, 125.64, 141.78, 145.13, 156.79, 159.41$ ppm'de ;karbonil grubunun karbonları ise ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) $\delta = 175.01, 179.11$ ppm'de görüldü.



Şekil 3.47: **13** No'lu Bileşimin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

Kapalı formülü $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{ClO}_5$ ($M_A = 327.12$ g/mol) olan **13** bileşiminin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **13** bileşiminin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 327$ $[\text{M}]^-$ olarak belirlendi.

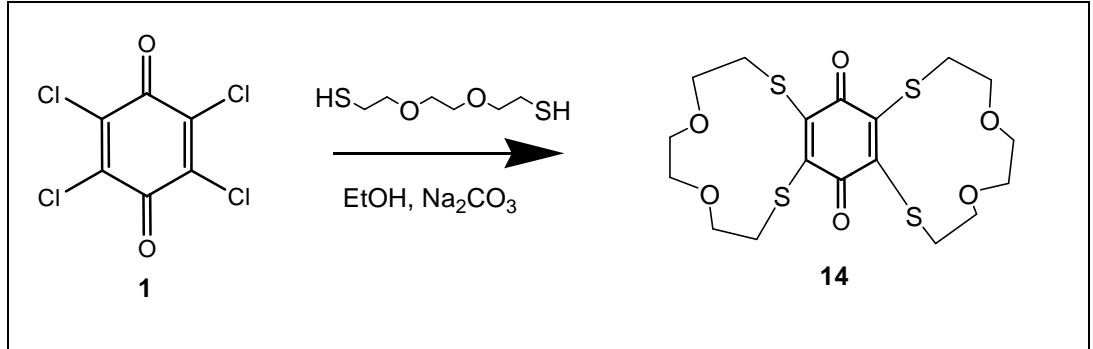


Şekil 3.48: **13** No'lu Bileşimin MS (+ESI) Spektrumu.

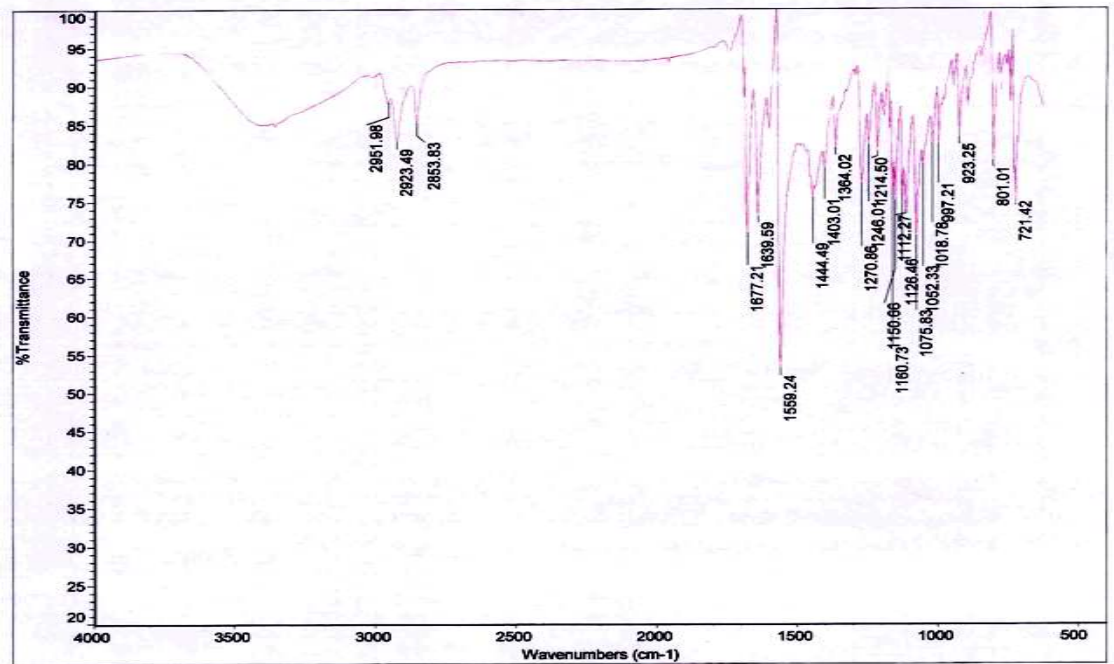
13 bileşğinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.11. *p*-Kloranil'in 2,2'-(Etilendioksi)dietantiyol ile Reaksiyonu

p-Kloranil 'in 2,2'-(Etilendioksi)dietantiyol ile etanol (EtOH) ortamında sodyumkarbonat (Na₂CO₃) varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni Sübstitüe 14 bileşğii elde edildi. Sentezlenen yeni bileşğii, kolon kromatografisi yöntemi ile ayırdı ve saflaştırdı [kolon çözücüsü: CHCl₃].

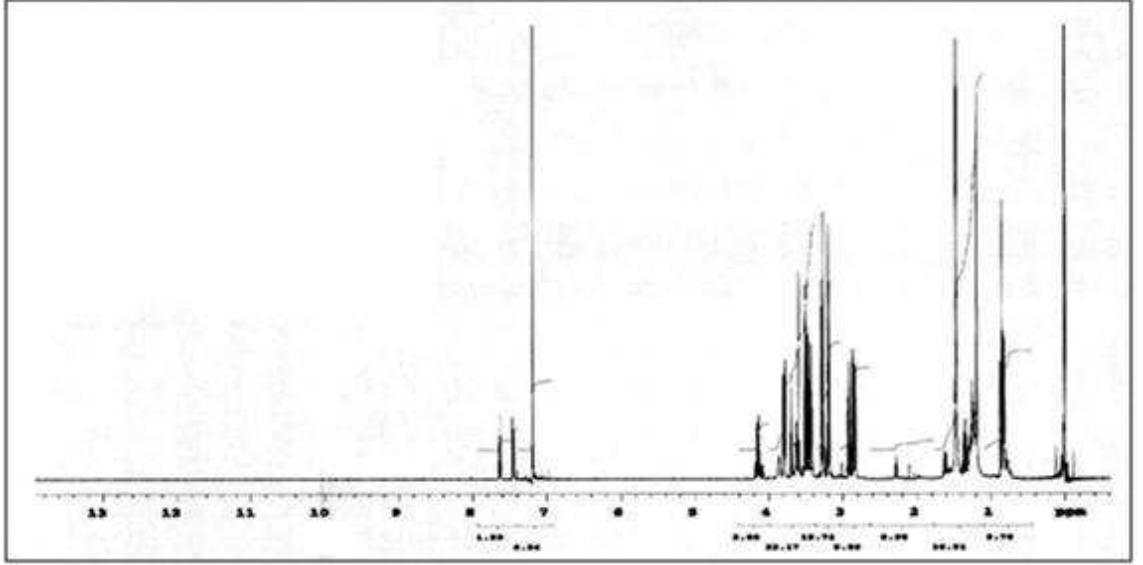


14 bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2951, 2923, 2853 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1677 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1559 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



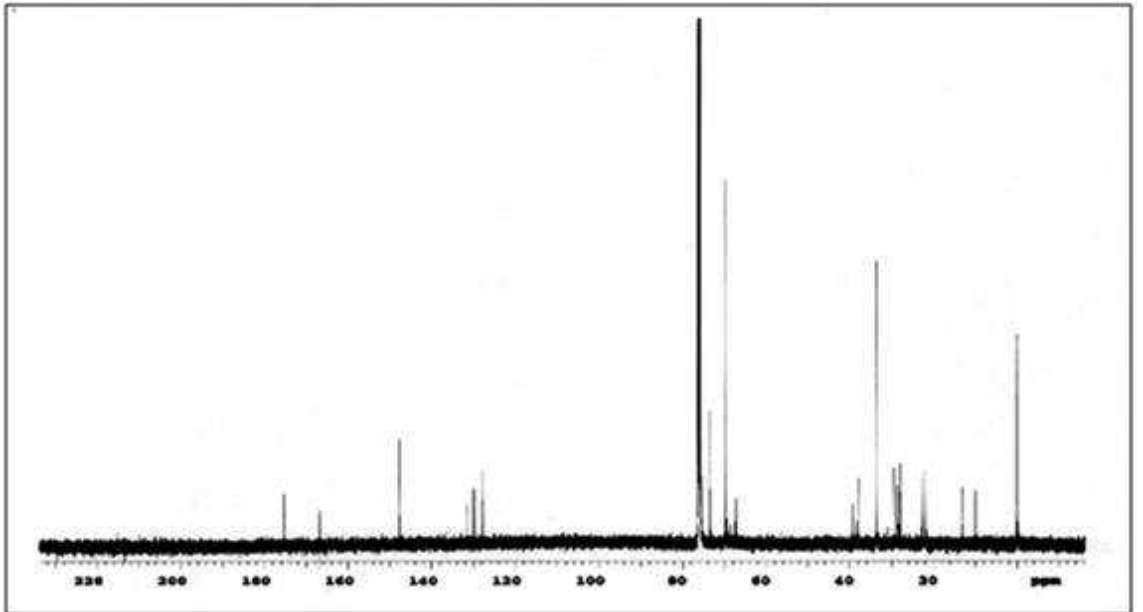
Şekil 3.49: 14 No'lu Bileşğinin IR (KBr) Spektrumu.

14 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki $-\text{S}-\text{CH}_2$ gruplarının protonları $\delta = 3.17 - 3.80$ ppm'de multiplet olarak ; $-\text{O}-\text{CH}_2$ gruplarının protonları $\delta = 4.13-4.16$ ppm'de multiplet olarak görüldü.



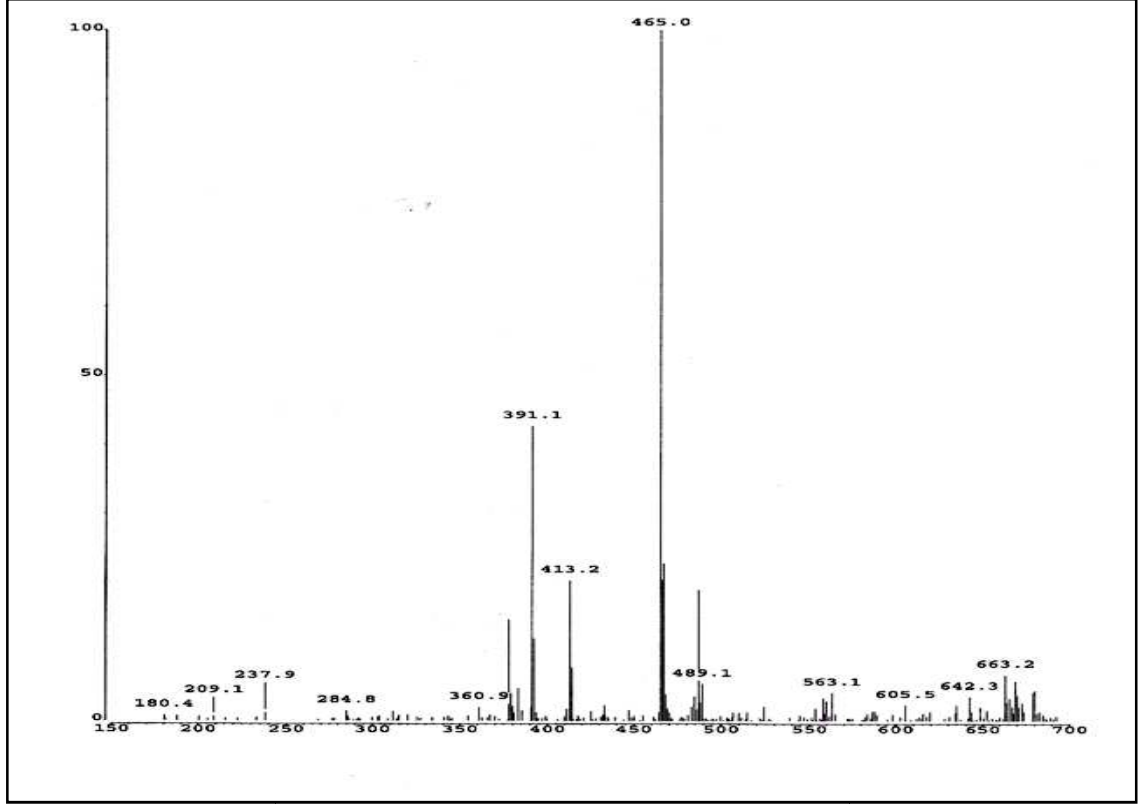
Şekil 3.50: **14** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

14 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki $(-\text{S}-\text{CH}_2)$ gruplarının karbonları $\delta = 27.94$, 29.39 , 33.55 , 37.77 , 39.30 ppm'de ; $(-\text{O}-\text{CH}_2)$ $\delta = 68.59$, 69.46 , 69.73 ppm'de ; halkadaki karbonlar (C) $\delta = 129.86$, 131.49 , 147.66 ppm'de ; karbonil grubu karbonları ise ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) $\delta = 166.74$, 175.31 ppm'de görüldü.



Şekil 3.51: **14** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

Kapalı formülü $C_{18}H_{24}O_6S_4$ ($M_A = 465$ g/mol) olan **14** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **14** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 465$ $[M]^-$ olarak belirlendi.

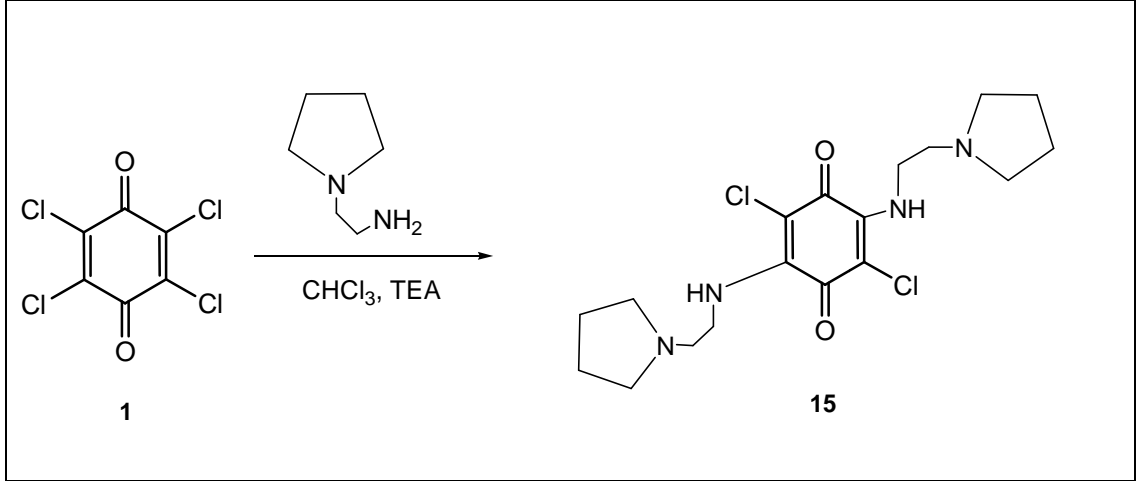


Şekil 3.52: **14** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

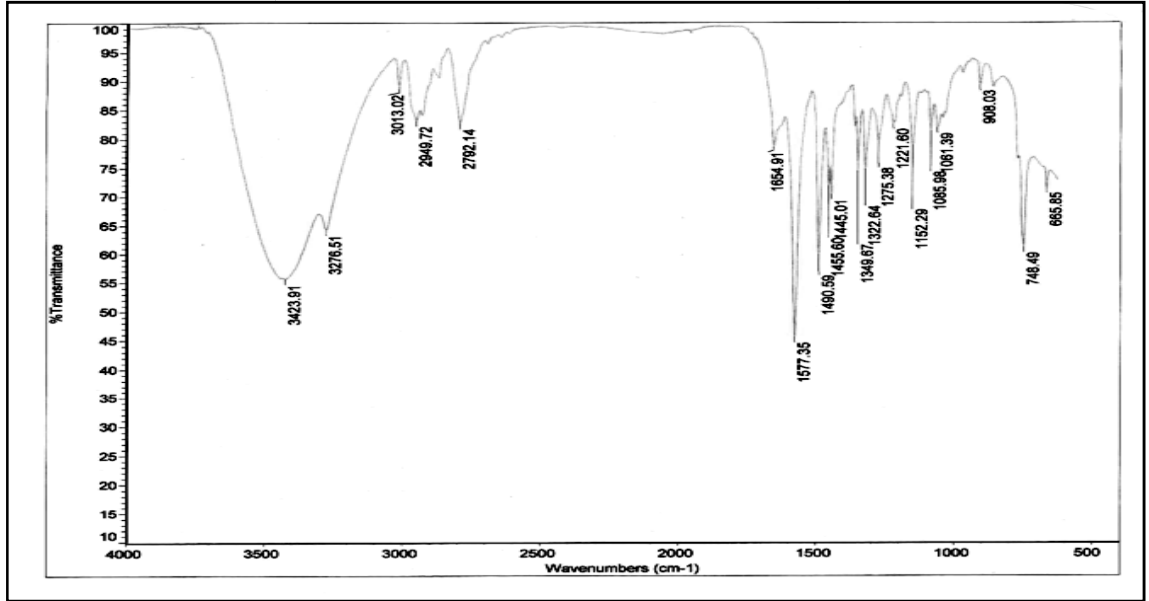
14 bileşiğinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.12. *p*-Kloranil'in 1-(2-aminoetil)pirolidin ile Reaksiyonu

p-Kloranil 'in 1-(2-aminoetil)pirolidin ile kloroform ($CHCl_3$) ortamında trietilamin (TEA) varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni Sübstitüe **15** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşiği, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: $CHCl_3$].



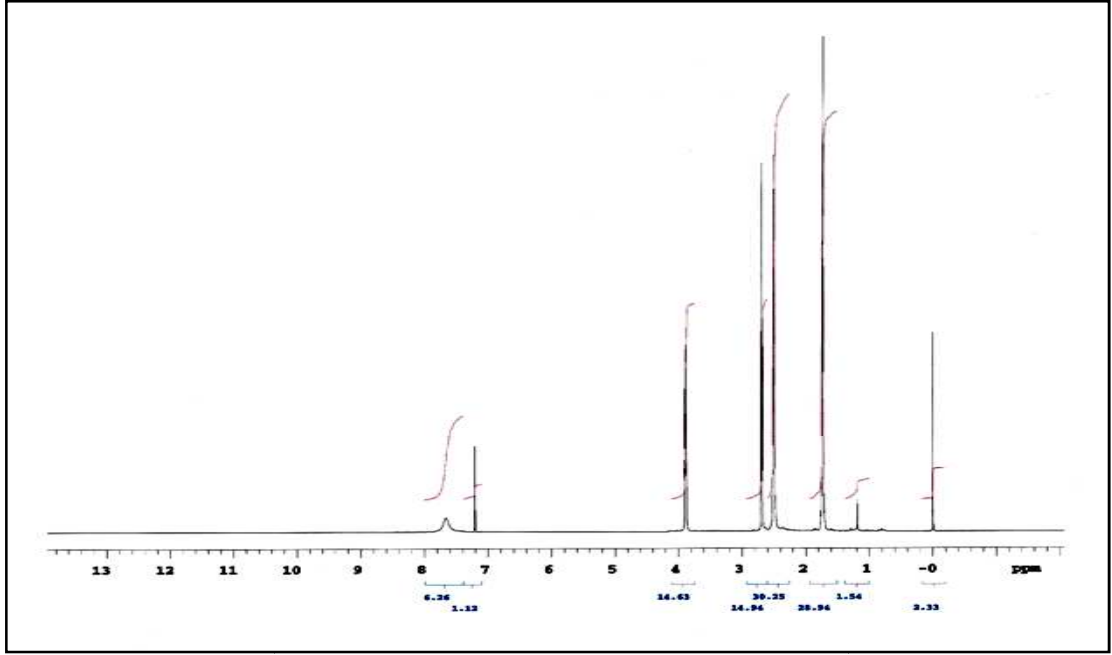
15 bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; yapıda ki NH- bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3276 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2949, 2792 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1654 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1578 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



Şekil 3.53: 15 No'lu Bileşğinin IR (KBr) Spektrumu.

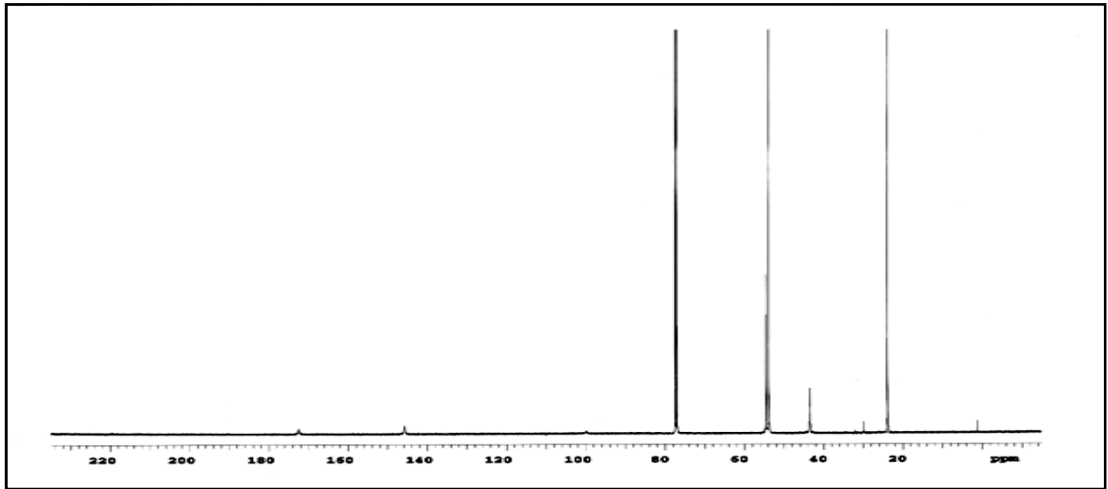
15 bileşğinin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumunda; yapıdaki pirolidin halkasındaki (-CH₂) protonları $\delta = 1.69 - 1.76 \text{ ppm}$ 'de multiyet olarak; pirolidin halkasındaki (-NCH₂) protonları $\delta = 2.49 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak ; pirolidin halkasına bağlı metilen protonları (-NCH₂) $\delta = 2.68 \text{ ppm}$ 'de triyet olarak ; -NH grubuna bağlı metilen protonları (-NCH₂)

$\delta = 3.87 - 3.89$ ppm'de quartet olarak ; aromatik halkaya bağlı olan azot atomlarının üzerindeki protonlar (-NH) $\delta = 7.66$ ppm'de single board olarak görüldü.



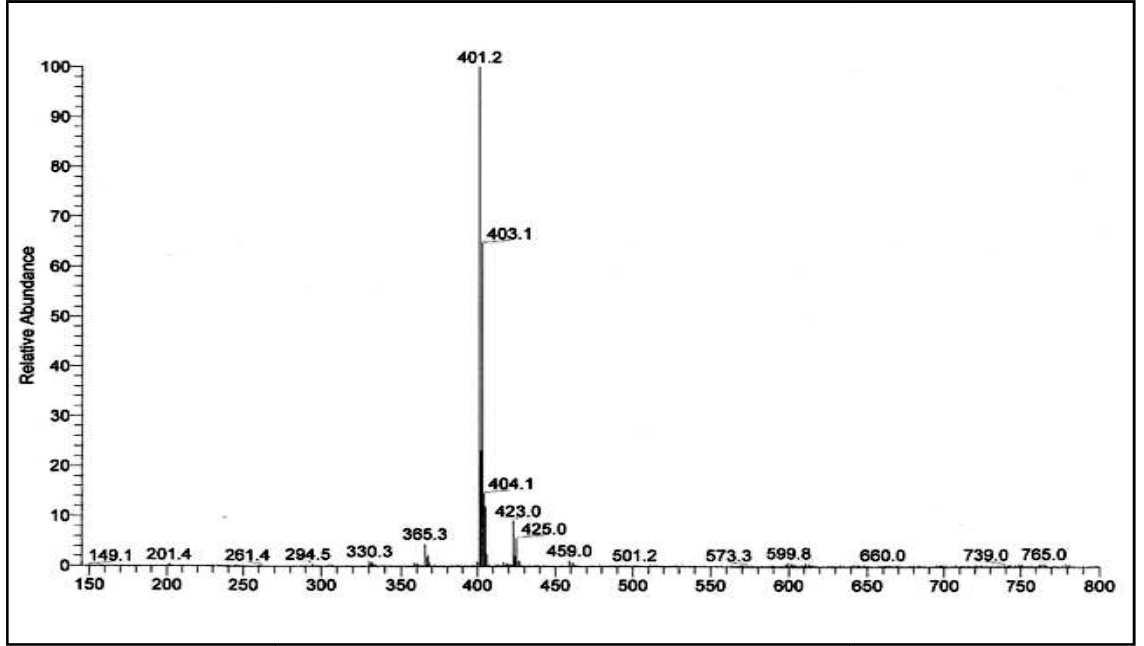
Şekil 3.54: 15 No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu.

15 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki pirolidin halkasındaki (- CH_2) karbonları $\delta = 23.85$ ppm'de; -NH grubuna bağlı metilen karbonları (- NCH_2) $\delta = 43.44$ ppm'de ; pirolidin halkasına bağlı metilen karbonları (- NCH_2) $\delta = 53.86$ ppm'de; pirolidin halkasındaki (- NCH_2) karbonları $\delta = 54.52$ ppm'de; halkadaki karbonlar (C) $\delta = 145.79$ ppm'de ; karbonil grubu karbonları ise (C=O_{kinon}) $\delta = 171.15$ ppm'de görüldü.



Şekil 3.55: 15 No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu.

Kapalı formülü $C_{18}H_{26}Cl_2N_4O_2$ ($M_A = 401.33$ g/mol) olan **15** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **15** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 401.2$ $[M]^+$ olarak belirlendi.



Şekil 3.56: 15 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

15 bileşiğinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

4. BULGULAR

Tezin bu bölümünde deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar, kimyasal maddeler, yeni maddelerin sentez yöntemleri ve sentezlenen bileşiklerin spektroskopik verileri belirtilmiştir.

4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER

Reaksiyonlardan elde edilen ürünler Silika Jel (Merck silica gel 60, partikül boyutu 63-yardımla kolon koromatografisi ile saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi; DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄, (20x20 cm, Merck) kullanıldı. UV lambası; CAMAG Muttenz-Schweiz 29200, Rotavapor; Büchi Heating Bath B-490, Kurutma Cihazı: Chem-Dry-Laboratory Devices INC, USA modelleri kullanılırken, Erime noktası cihazı: Büchi SMP 20 ile sentezlenen bileşiklerin erime noktaları aydınlatıldı. Elementel analiz verileri Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series cihazıyla bulundu. Infrared spektrumları (IR) Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR Spektrometre cihazıyla belirlendi. ¹H NMR, ¹³C NMR 500 MHz'de CDCl₃ kullanılarak Varian UNITY INOVA cihazında alındı. Kütle spektrumlarının belirlenmesinde ise farklı iyonlaştırma teknikleriyle ESI (Electrospray Ionization)) Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS cihazı kullanıldı.

Diklorometan, kloroform, etilasetat etil alkol, metil alkol teknik olduklarından kurutucu olarak fosfor pentaoksit kullanılarak kurutuldu ve destilasyon yöntemiyle saflaştırıldı. Petrol eteri (Merck), NaSO₄ (Merck), Trietil amin (Merck), Asetonitril (Merck), *p*-kloranil (Merck), 2-feniletanol (Merck), dekanol (Merck), oktanol (Merck), sikloheksanol (Merck), etilenglikol monofenileter (Merck), dietilenglikolmono-*n*-hekzileter (Merck), dietilenglikolmonoetileter (Merck), dietilenglikolmonometileter (Merck), 1,6-hekzandiol (Merck), dietilenglikol (Merck), butil-3-merkaptopropionat (Sigma Aldrich), 1,8-dihidroksi-3,6-ditiaoktan (Merck).

4.2. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

4.2.1 Sentez Yöntemi 1

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda kinon bileşiği (1) 50 ml diklorometanda çözüldü, daha sonra nükleofil bileşikler(N-, S-, O-) farklı mol oranlarında ilave edildi. Reaksiyon karışımının üzerine oda sıcaklığında Na₂CO₃ (1.56 g) de ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyona girdiği gözlemlendikten sonra, metilenklorür ve 200 mL (50 mL x 4) su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyumsülfat ile kurutuldu ve süzüldü.

Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

4.2.2. SentezYöntemi 2

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda kinon bileşiği (1) 50 mL etanolde çözüldü, daha sonra nükleofil bileşikler (N-, S-, O-) farklı mol oranlarında ilave edildi. Reaksiyon karışımının üzerine oda sıcaklığında, Na_2CO_3 ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabak kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyon girdiği gözlemlendikten sonra, metilenklorür ve 200 mL (50 mL x 4) su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyumsülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

4.2.3. SentezYöntemi 3

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda kinon bileşiği (1) 50 mL kloroformda çözüldü, daha sonra nükleofil bileşikler (N-, S-, O-) farklı mol oranlarında ilave edildi. Reaksiyon karışımının üzerine oda sıcaklığında, trietilamin ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabak kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyon girdiği gözlemlendikten sonra, metilenklorür ve 200 mL (50 mL x 4) su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyumsülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

4.2.4. SentezYöntemi 4

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda kinon bileşiği (1) 50 mL asetonitril (ACN)'de çözüldü, daha sonra nükleofil bileşikler (N-, S-, O-) farklı mol oranlarında ilave edildi. Reaksiyon karışımının üzerine oda sıcaklığında, K_2CO_3 ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabak kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyon girdiği gözlemlendikten sonra, metilenklorür ve 200 mL (50 mL x 4) su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyumsülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

4.3. SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER

4.3.1. Deneme 1: 2,3,5,6-tetrakis(4-(3,4-diklorfenil)piperazin-1-il)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (2)

p-Kloranil (1) (0.5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 1-(3,4-diklorfenil)piperazin (0.94 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5,6-tetrakis(4-(3,4-diklorfenil)piperazin-1-il)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (2) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 2 : Siyah katı. Verim: 1.2662 g (% 30). E.n.: 170-171 °C. *R_f*: 0.30 [CHCl₃ / EtOAc (1:1)]. IR (KBr): ν = 3020, 2961 (Ar-H), 2912, 2849 (C-H), 1682 (C=O), 1558(C=C); ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 3.25 (t, *J* = 4.88 Hz, 16H, -N-CH₂), 3.63 (t, *J* = 4.88 Hz, 16H, -N-CH₂), 6.73-7.62 (m, 12H, CH_{arom}); ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 50.21, 51.21 (-N-CH₂), 150.23, 147.69, 141.74, 133.20, 130.93, 123.86, 119.86, 118.32, 116.27 (C_{arom}, CH_{arom}), 175.01 (C=O_{kinon}); MS (+ESI): *m/z* 1048 (M+Na)⁺; Mikroanaliz: C₄₆H₄₄Cl₈ N₈O₂ (M, 1024.52) = HesaplananC, 53.93; H, 4.33; N, 10.94%. BulunanC, C, 53.85; H, 4.17; N, 10.25%.

4.3.2. Deneme 2: [N,N'-(4,4'-bipiperidinil)]bis-(3,5,6-triklor)-1,4-dion (3)

p-Kloranil (1) (0.5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 4,4'-bipiperidil-dihidroklörür (0.5 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni [N,N'-(4,4'-bipiperidinil)]bis-(3,5,6-triklor)-1,4-dion (3) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 3 : Siyah katı. Verim: 0.257 g (% 11). E.n.: 207-208 °C. *R_f*: 0.35 [CHCl₃]. IR (KBr): ν = 2957, 2925, 2854 (C-H), 1677 (C=O), 1558 (C=C); ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.90-2.10 (m, 10H, CH, CH₂); 3.16 (t, *J* = 4.88 Hz, 4H, -N-CH₂), 3.75 (t, *J* = 4.88 Hz, 4H, -N-CH₂); ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 51.43 (-N-CH₂), 13.10, 18.71, 21.65, 26.07, 28.65, 28.68 (-CH, CH₂), 117.16, 128.86, 128.90, 136.73, 139.80, 140.53, 147.19, 168.56 (C_{arom}), 170.11, 173.87(C=O_{kinon}); MS (+ESI): *m/z* 587 (M+H)⁺; Mikroanaliz: C₂₂H₁₈Cl₆ N₂O₄ (M, 587.11) = HesaplananC, 45.01; H, 3.09; N, 4.77%. BulunanC, 45.15; H, 3.20; N, 4.90%.

4.3.3. Deneme 3: 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4)

p-Kloranil (1) (0.5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 2-metil,2-Oktantiyol (0.65 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 4: Kahverengi yağ. Verim: 1.4552 g (% 57.99). R_f : 0.35 [CHCl₃]; IR (KBr): ν = 2959, 2872 (C-H), 1678 (C=O), 1591 (C=C); ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.82-1.93 (m, 57H, -CH₂, CH₃); ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 11.65, 14.36, 14.67, 18.51, 19.48, 19.97, 21.82, 22.88, 22.93, 23.18, 25.36, 26.99, 27.33, 27.45, 28.77, 29.60, 29.90, 29.94, 30.28, 30.41, 30.93, 31.86, 32.17, 32.99, 33.86, 34.65, 35.05 (-CH, CH₂), 133.04, 141.49, 144.12, 149.96, (*C_{arom}*), 174.08, 177.18 (C=O_{kinon}); MS (+ESI): m/z 639 (M+Na)⁺; Mikroanaliz: C₃₃H₅₇ClO₂S₃ (M, 617.45) = HesaplananC, 64.19; H, 9.30; S, 15.58%. BulunanC, 64.21; H, 9.40; S, 15.90%.

4.3.4. Deneme 3: 2,3,5,6-tetrakis(2-metiloktan-2-iltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (5)

p-Kloranil (1) (0.5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 2-metil,2-Oktantiyol (0.65 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5,6-tetrakis(2-metiloktan-2-iltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (5) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 5: Kahverengi yağ. Verim: 1.137 g (% 38.41). R_f : 0.30 [CHCl₃]; IR (KBr): ν = 2961, 2872 (C-H), 1663 (C=O), 1582 (C=C); ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.81-1.94 (m, 76H, -CH₂, CH₃); ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 12.92, 14.05, 14.99, 17.54, 18.42, 19.07, 20.82, 22.88, 23.78, 24.10, 26.07, 27.54, 28.39, 28.68, 29.14, 30.63, 30.92, 32.58 (-CH, -CH₂, -CH₃), 129.85, 127.78 (*C_{arom}*), 179.93 (C=O_{kinon}); MS (+ESI): m/z 763.3 (M+Na)⁺; Mikroanaliz: C₄₂H₇₆O₂S₄ (M, 741.31) = HesaplananC, 68.05; H, 10.33; S, 17.30%. BulunanC, 68.36; H, 9.92; S, 16.49%.

4.3.5. Deneme 3: 2,5-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)-3-kloro-6-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (6)

p-Kloranil 1 (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile 2-metil,2-Oktantiyol (0.65 g, 4.080 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,5-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)-3-kloro-6-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (6) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 6: Kahverengi yağ. Verim: 1.194 g (% 59.34). Rf : 0.35 [CHCl₃]; IR (KBr): ν = 2958, 2872 (C-H), 1663 (C=O), 1582 (C=C); ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.79-1.53 (m, 41H, -CH₂, CH₃); 4.45 (m, 2H, -OCH₂)¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 69.88 (O-CH₂) ; 13.06, 13.28, 13.38, 14.83, 19.14, 20.52, 21.63, 23.88, 24.08, 25.90, 26.25, 27.54, 28.61, 28.66, 29.06, 30.62, 32.30, 33.22, 33.83 (-CH, -CH₂, -CH₃), 154.60, 141.08, 137.75, 124.27 (C_{arom}), 176.08, 175.08 (C=O_{kinon}); MS (+ESI): m/z 525.0 (M+Na)⁺; Mikroanaliz: C₂₆H₄₃ClO₃S₂ (M, 503.2) = Hesaplanan C, 62.06 ; H, 8.61; S, 12.74%. Bulunan C, 62.49 ; H, 8.33; S, 13.04%.

4.3.6. Deneme 4 : 2,3,5,6-tetrakis(naftalen-1-iltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (7)

p-Kloranil (1) (0.4 g, 1.601 mmol) bileşiği ile 1-Naftalentiylol (0.52 g, 3.20 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5,6-tetrakis(naftalen-1-iltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (7) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 7: Koyu kıvamlı siyah katı. Verim: 1.428 g (% 59.37). Rf : 0.25 [EtOAc/CHCl₃(1:1)]; IR (KBr): ν = 2977, 2931 (C-H), 1711 (C=O), 1449 (C=C); ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 6.88-8.37 (m, 28H, H_{arom});¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): 125.41, 126.46, 127.11, 128.82, 129.37, 129.62, 130.63, 132.60, 133.68, 134.05, 146.58 (C_{arom}, CH_{arom}), 173.29 (C=O_{kinon}); MS (-ESI): m/z 739(M-H)⁻; Mikroanaliz: C₄₆H₂₈O₂S₄ (M, 740.97) = Hesaplanan C, 74.56 ; H, 3.81; S, 17.31%. Bulunan C, 74.23 ; H, 3.97; S, 16.45%.

4.3.7. Deneme 5: butil 3-(2,4,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-3,6-dioksosiklohekza-1,4-dieniltiyo)propanat (8)

2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4) (1.37 g, 0.0022 mmol) bileşiği ile butil-3-merkaptopropiyonat (0.36 g, 0.0022 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen yeni butil 3-(2,4,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-3,6-dioksosiklohekza-1,4-dieniltiyo)propanat (8) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 8: Kahverengi yağ. Verim: 1.324 g (% 80). Rf : 0.83 [CHCl₃]; IR (KBr): ν = 2960, 2932, 2873 (C-H), 1659 (C=O); ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.81-2.41 (m, 64H, -CH₂, -CH₃), 2.63-2.67 (m, 2H, -SCH₂), 3.22-3.32 (m, 2H, -CH₂-COO), 3.97-4.01 (m, 2H, -O-CH₂); ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 12.68, 13.10, 13.44, 18.10, 18.22, 18.71, 19.14, 20.53, 21.62, 21.67, 22.17, 23.45, 24.11, 25.69, 26.07, 26.95, 27.82, 28.30, 28.68, 29.02, 29.60, 30.91, 31.73, 32.24, 33.14, 34.36, 34.55, 36.08 (-C, -CH₂, -CH₃), 40.47 (S-CH₂), 63.73 (-O-CH₂), 128.57, 131.90, 136.71 (C_{arom}), 171.49, 177.17 ppm (C=O_{kinon}), 180.68 (C=O_{ester}); MS (+ESI): m/z 767.1 [M+Na]⁺. Mikroanaliz: C₄₀H₇₀O₄S₄ (M, 743.24) = Hesaplanan C, 64.64; H, 9.49 ; S, 17.26 %. Bulunan C, 64.21; H, 9.65 ; S, 17.97 %.

4.3.8. Deneme 6: 2-(2-metiloktan-2-iltiyo)-3,5,6-tris(metil-3-propiyonatiltiyo)-1,4-dion (9)

2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4) (2.34 g, 0.038 mmol) bileşiği ile metil-3-merkaptopropiyonat (0.45 g, 0.038 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen yeni 2-(2-metiloktan-2-iltiyo)-3,5,6-tris(metil-3-propiyonatiltiyo)-1,4-dion (9) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 9: Kahverengi yağimsı. Verim: 1.9321 g (% 26). Rf : 0.35 [CHCl₃]; IR (KBr): ν = 2960, 2932, 2873 (C-H), 1659 (C=O), 1464 (C=C); ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.80-1.60 (m, 19H, -CH₂, -CH₃), 2.46-2.51 (m, 6H, -SCH₂), 3.10-3.20 (m, 6H, -CH₂-COO), 3.59- 3.64 (m, 9H, -O-CH₃). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 13.05, 17.41, 21.61, 22.59, 24.68, 28.68, 29.48, 30.45, 33.15 (-CH₂, -CH₃), 40.43 (S-CH₂), 57.47 (-O-

CH_3), 126.15, 126.25, 126.62, 127.12 (C_{arom}); 170.98, 171.49 ($C=O_{kinon}$); 180.88 ($C=O_{ester}$). MS (+ESI): m/z 645.1 $[M+Na]^+$. Mikroanaliz: $C_{27}H_{40}O_8S_4$ (M, 621) = Hesaplanan C, 52.23; H, 6.49 ; S, 20.66 %. Bulunan C, 52.36; H, 6.19 ; S, 21.26 %.

4.3.9. Deneme 7: 3,5-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)-2,6-bis(2',2'-etilendioksi-bis-etilamino)-1,4-dion (10)

2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**4**) (4.1 g, 0.0066 mmol) bileşiği ile 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) (0.98 g, 0.0066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, bilinmeyen yeni 3,5-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)-2,6-bis(2',2'-etilendioksi-bis-etilamino)-1,4-dion (**10**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 10: Koyu kahverengi yağmsı. Verim: 1.1157 g (% 29.51). Rf : 0.25 [EtOAc/ $CHCl_3$ (1:1)]; IR (KBr): ν = 2960, 2932, 2873 (C-H), 1659 (C=O), 1464 (C=C); 1H -NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.79-2.06 (m, 38H, -CH, - CH_2 , - CH_3), 3.60 (s, 4H, -N- CH_2), 4.01 (s, 8H, -O- CH_2); ^{13}C -NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.55, 13.05, 14.45, 14.47, 14.52, 18.71, 19.14, 20.53, 21.62, 22.17, 23.45, 24.11, 25.69, 26.07, 26.95, 27.82, 28.30, 28.68, 29.02, 29.60, 30.91, 31.73, 32.24, 33.14, 34.36, 34.55, (- CH_2 , - CH_3), 46.45, 49.43 (-N- CH_2), 69.43, 69.55, 69.72 (-O- CH_2), 172.43, 178.20 ($C=O_{kinon}$); MS (+ESI): m/z 569.2 $[M+H]^+$. Mikroanaliz: $C_{30}H_{52}N_2O_4S_2$ (M, 569) = Hesaplanan C, 63.34; H, 9.21 ; N, 4.92 ; S, 11.27 %. Bulunan C, 63.26; H, 9.45 ; N, 4.51 ; S, 10.63 %.

4.3.10. Deneme 8: 2,3,5-trikloro-6-(4-((4-klorofenil)(fenil)metil)piperazin-1-il)-siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (11)

p-Kloranil (1) (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile 1-(4-klorobenzhidril)piperazin (1.16 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5-trikloro-6-(4-((4-klorofenil)(fenil)metil)piperazin-1-il)-siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**11**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 11: Koyu kahverengi yağ. Verim: 1.2122 g (% 60.06). Rf : 0.35 [CHCl₃]; IR (KBr): ν = 2961, 2869 (C-H), 1589 (C=O), 1489 (C=C); ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 7.04-7.90 (m, 9H, H_{arom}); ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 50.51, 51.05 (-N-CH₂), 127.39, 127.63, 127.80, 128.91, 129.85, 131.49 (CH_{arom}, C_{arom}); 171.50, 177.20 (C=O_{kinon}); MS (+ESI): m/z 498 [M+2H]⁺. Mikroanaliz: C₂₃H₁₈Cl₄N₂O₂ (M, 496,21) = Hesaplanan C, 55.67; H, 3.66 ; N, 5.65 %. BulunanC, 55.92; H, 3.21 ; N, 5.09 %.

4.3.11. Deneme 9: 2,5-bis(2-morfolinoetilamino)-3,6-diklorosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (12)^[74]

p-Kloranil (1) (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile 4-(2-aminoetil)morfoline (1.06 gr, 8.153 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, bilinen 2,5-bis(2-morfolinoetilamino)-3,6-diklorosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (12)^[74] bileşiği sentezlendi.

Bileşik 12 : Kahverengi katı. Verim: 2.1926 g (% 62). E.n.: 198-199 °C. Rf : 0.35 [CHCl₃]; IR (KBr): ν = 2966, 2894, 2860, 2819 (C-H), 1660 (C=O), 1583 (C=C); ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 2.45 (s, 8H, -NCH₂) , 2.59 (s, 4H, -NCH₂) , 3.69 (s, 8H, -O-CH₂) , 3.89 – 3.92 (q, 4H, -NCH₂) , 7.69 (sb, 2H, -NH) .¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 65.86 (-O-CH₂), 55.52, 52.04, 39.74 (-N-CH₂), 145.56, 146.05 (C_{arom}); 172.15 (C=O_{kinon}); MS (+ESI): m/z 433.3 [M]⁺. Mikroanaliz: C₁₈H₂₆Cl₂N₄O₄ (M, 433.3) = Hesaplanan C, 49.89; H, 6.05 ; N, 12.93 %. BulunanC, 49.55; H, 6.53 ; N, 12.09 %.

4.3.12. Deneme 10: 2,6-(2-(2-hidroksietoksi)fenil)-1,4-dion (13)

p-Kloranil (1) (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile 2-(2-hidroksietoksi)fenol (1.25 gr, 8.116 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 4'e göre, bilinmeyen yeni 2,6-(2-(2-hidroksietoksi)fenil)-1,4-dion (13) bileşiği sentezlendi.

^[74] A. Ya. BERLIN, A. N. MAKAROVA, 1959, Reaction of ethyleneamino-1,4-benzoquinones with amines, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 29, 666-72.

Bileşik 13: Turuncu koyu kıvamlı katı. Verim: 1.2373 g (% 46.61). Rf : 0.35 [CHCl₃]; IR (KBr): ν = 2966, 2894, 2860, 2819 (C-H), 1660 (C=O), 1583 (C=C); ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 4.14 - 4.85 (m, 4H, -OCH₂), 6.85 - 7.28 (m, 4H, CH_{arom}) ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 68.58, 68.99 (-O-CH₂), 124.44, 125.64, 141.78, 145.13, 156.79, 159.41 (C_{arom}, CH_{arom}); 175.01, 179.11 (C=O_{kinon}) MS (+ESI): m/z 433.3 [M]⁺. Mikroanaliz: C₁₄H₈ClO₅ (M, 327.12) = Hesaplanan C, 51.40; H, 2.47 %. Bulunan C, 51.73; H, 2.09 %.

4.3.13. Deneme 11: 2,2',3,3'-bis-(2,2'-(etilendioksi)dietantiyo)-1,4-dion (14)

p-Kloranil (1) (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile 2,2'-(etilendioksi)dietantiyol (1.48 gr, 8.007 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen yeni 2,2',3,3'-bis-(2,2'-(etilendioksi)dietantiyo)-1,4-dion (14) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 14: Kırmızı koyu kıvamlı katı. Verim: 1.9589 g (% 52). Rf : 0.35 [CHCl₃]; IR (KBr): ν = 2966, 2894, 2860, 2819 (C-H), 1660 (C=O), 1583 (C=C); ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 3.17-3.80 (m, 8H, -SCH₂), 4.13- 4.16 (m, 16H, -O-CH₂); ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 29.39, 33.55, 37.77, 39.90 (-S-CH₂), 167.17, 68.59, 69.46, 69.73 (-O-CH₂), 27.81, 129.82, 131.49, 147.66 (C_{arom}); 175.31 (C=O_{kinon}); SMS (+ESI): m/z 465 [M]⁺. Mikroanaliz: C₁₈H₂₄O₆S₄ (M, 464.6) = Hesaplanan C, 46.53; H, 5.21 ; S, 27.60 %. Bulunan C, 46.91; H, 5.69 ; S, 28.22 %.

4.3.14. Deneme 12: 2,5-bis(2-(pirolidin-1-il)etilamino)-3,6-diklorosikloheksa-2,5-diene-1,4-dion (15)

p-Kloranil (1) (0.5 g, 2.033mmol) bileşiği ile 1-(2-aminoetil)pirolidin (0.4644 gr, 4.022 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, bilinmeyen 2,5-bis(2-(pirolidin-1-il)etilamino)-3,6-diklorosikloheksa-2,5-diene-1,4-dion (15) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 15: Açık kahverengi katı. Verim: 1.1573 g (% 71). E.n.: 166-167 °C. Rf : 0.35 [CHCl₃]; IR (KBr): $\nu = 2928, 2870, 2794$ (C-H), 1653 (C=O), 1578 (C=C); ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.69 - 1.76$ (m, 8H, -CH₂) , 2.49 (s, 8H, -NCH₂) ; 2.68 (t, J=5.85 Hz, 4H, -NCH₂) ; 3.87 - 3.89 (q, 4H, -NCH₂) ; 7.66 (sb, 2H, -NH); ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): $\delta = 23.85$ (-CH₂) ; 43.44, 53.86, 54.52 (-N-CH₂), 145.79 (C_{arom}); 171.15 (C=O_{kinon}); MS (+ESI): m/z 401.2 [M]⁺. Mikroanaliz: C₁₈H₂₆Cl₂N₄O₂ (M, 401.3) = Hesaplanan C, 53.87; H, 6.53 ; N, 13.96 %. Bulunan C, 53,21; H, 6.77 ; N, 13.25 %.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Kinonlar belli şartlar altında tiyoller, alkoller ve aminler ile reaksiyon verirler. *p*-Kloranil (**1**) bileşikleri içerdiği klor atomlarından ve 2 karbonil grubundan dolayı oldukça reaktiftir. Bu bileşikler O-, S- ve -N gibi nükleofilik gruplar içeren alkol, tiyol ve amin bileşikleriyle kolayca reaksiyon verebilir. Sözü edilen reaksiyonlar sonucu kinon bileşikleri meydana gelmektedir.

Bu çalışmada amaçlandığı gibi, başlangıç maddesi *p*-kloranil'in O-, S-, N- nükleofilleri ile reaksiyonlarından bazı yeni süstitüe kinon bileşikleri sentezlenmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalarda, tiyollerin kinonlara monotiyo-, ditiyo-, tritiyo-, tetratiyo- türevi veya halka oluşturacak şekilde katılabildiği bilinmektedir [7-14]. Bunun yanında alkollerin de kinonlara mono, di, tri, tetra veya halka oluşturacak şekilde katıldığı yapılan çalışmalarda gösterilmiştir [15-20].

Bu çalışmanın deneysel aşamasında başlangıç maddesi olarak kullanılan *p*-kloranil'in 1-(3,4-Diklorfenil)piperazin , 4,4'-bipiperidil dihidroklorit , 2-oktanetiyoil,2-metil , 1-naftalentiyoil , butil-3-merkaptopropiyonat , metil-3-merkaptopropiyonat , 2,2'-(etilendioxy)bis(etilamin) , 1-(4-Klorobenzihidril)piperazin , 4-(2-aminoetil)morfolin , 2-(2-Hidroksietoksi)fenol , 2,2'-(Etilendioksi)dietantiyoil , 1-(2-Aminoetil)pirolidin bileşikleri ile farklı ortam ve mol oranlarında ki reaksiyonlarından bilinmeyen yeni süstitüe kinon bileşikleri (**2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, **10**, **11**, **13**, **14**, **15**) ve bilinen (**12**)^[74] bileşiği sentezlendi. Elde edilen bileşikler kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı ve yapıları; mikroanaliz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) aydınlatıldı.

2,3,5,6-tetrakis(4-(3,4-diklorofenil)piperazin-1-il)sikloheksa-2,5-diene-1,4-dion(**2**) bileşiğinin ¹H NMR(CDC₁₃) spektrumu incelendiğinde, beklenildiği gibi yapıdaki piperazin halkasında ki (-NCH₂) protonlar $\delta = 3.25$ ile 3.63 ppm arasında aromatik

^[74] A. Ya. BERLIN, A. N. MAKAROVA, 1959, Reaction of ethyleneamino-1,4-benzoquinones with amines, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 29, 666-72.

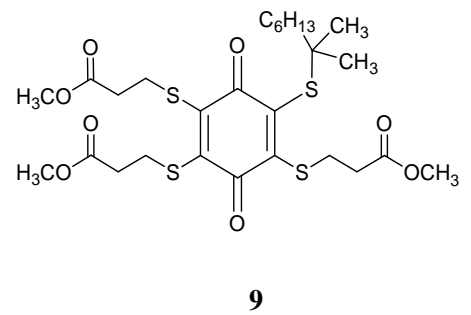
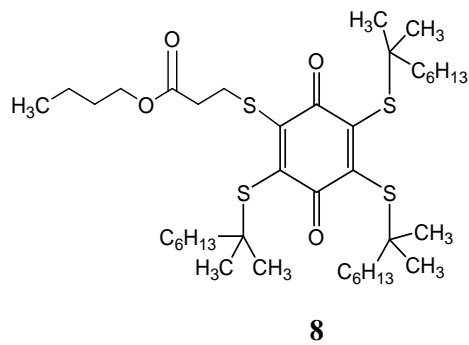
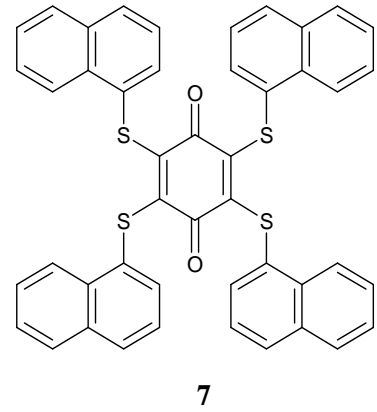
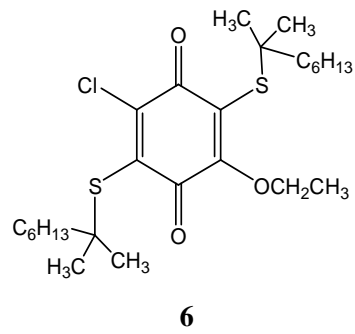
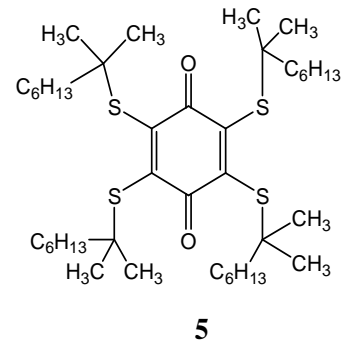
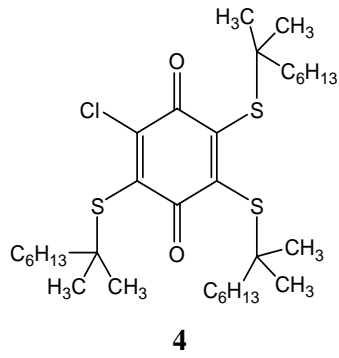
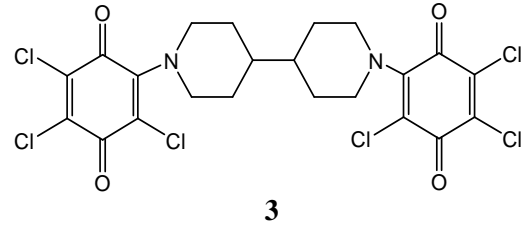
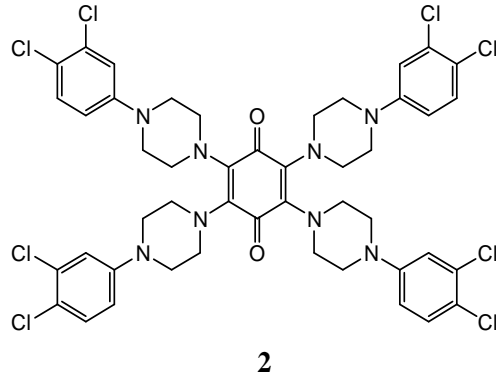
halka protonları ise $\delta = 6.73$ ile 7.26 ve yine bu bileşiğin IR (KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2961, 2912, 2849 \text{ cm}^{-1}$ 'de, yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1682 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1556 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. [N,N'-(4,4'-bipiperidinil)]bis-(3,5,6-triklor)-1,4-dion (**3**) bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2957, 2925$ ve 2854 cm^{-1} 'de, yapıda bulunan karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1677 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1558 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. 2,3,5-tris(2-metiloktan-2-iltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**4**) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; yapıda ki alifatik karbonlar (-CH, CH_2), $\delta = 11.65, 14.36, 14.67, 18.51, 19.48, 19.97, 21.82, 22.88, 22.93, 23.18, 25.36, 26.99, 27.33, 27.45, 28.77, 29.60, 29.90, 29.94, 30.28, 30.41, 30.93, 31.86, 32.17, 32.99, 33.86, 34.65, 35.05$; aromatik halkada ki karbonlar (C_{arom}), $133.04, 141.49, 144.12, 149.96$; aromatik halkada ki karbonil grubuna ait karbonlar ise $174.08, 177.18$ ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) ppm'de görüldü. 2,3,5,6-tetrakis(2-metiloktan-2-iltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**5**) bileşiğinin MS spektrumu incelendiğinde; moleküler iyon piki $m/z = 763.3$ [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ olarak belirlendi. 2,5-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)-3-kloro-6-etoksisisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**6**) bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2961, 2931, 2872 \text{ cm}^{-1}$ 'de, yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1677 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1541 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. 2,3,5,6-tetrakis(naftalen-1-iltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**7**) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkalarda ki karbonlar ($C_{\text{arom}}, \text{CH}_{\text{arom}}$) $\delta = 125.41, 126.46, 127.11, 128.82, 129.37, 129.62, 130.63, 132.60, 133.68, 134.05, 146.58$ ppm'de, karbonil grubunda ki karbonlar ise ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) yapı simetrik olduğundan tek pik olarak $\delta = 173.29$ ppm 'de gözlemlendi. Butil 3-(2,4,5-tri(2-metiloktan-2-iltiyo)-3,6-dioksosiklohekza-1,4-dieniltiyo)propanat (**8**) bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde; alifatik karbonlar (-C, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) $\delta = 12.68, 13.10, 13.44, 18.10, 18.22, 18.71, 19.14, 20.53, 21.62, 21.67, 22.17, 23.45, 24.11, 25.69, 26.07, 26.95, 27.82, 28.30, 28.68, 29.02, 29.60, 30.91, 31.73, 32.24, 33.14, 34.36, 34.55, 36.08$ ppm'de; ester grubunda ki (S- CH_2) karbonu $\delta = 40.47$ ppm'de; ester grubunda ki (-O- CH_2) karbonu $\delta = 63.73$ ppm'de; aromatik halkada ki karbonlar (C_{arom}) $\delta = 128.57, 131.90, 136.71$ ppm'de; kinon halkasında ki karbonil karbonu ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) iki pik olarak $\delta = 171.49, 177.17$ ppm'de; ester grubunda ki karbonil karbonu ($\text{C}=\text{O}_{\text{ester}}$) tek pik olarak $\delta = 180.68$ ppm'de gözlemlendi. 2-(2-metiloktan-2-iltiyo)-3,5,6-tris(metil-3-

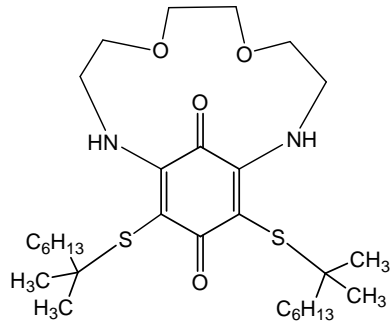
propiyonatiltiyo)-1,4-dion (**9**) bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde ; yapıda ki alifatik protonlar ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) $\delta = 0.80-1.60$ ppm'de multipler olarak ; ester grubunda ki $-\text{SCH}_2$ protonları $\delta = 2.46-2.51$ ppm'de multipler olarak ; ester grubunda ki karbonile bağlı olan protonlar ($-\text{CH}_2\text{-COO-}$) $\delta = 3.10-3.20$ ppm' de multipler olarak ; ester grubunun metilen protonları ($-\text{O-CH}_3$) $\delta = 3.59 - 3.64$ ppm' de multipler olarak gözlemlendi. 3,5-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)-2,6-bis(2',2'-etilendioksi-bis-etilamino)-1,4-dion (**10**) bileşiğinin MS spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki $m/z = 569.2$ $[\text{M}]^+$ olarak belirlendi. 2,3,5-trikloro-6-(4-((4-klorofenil)(fenil)metil)piperazin-1-il)-sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**11**) bileşiğinin IR(KBr) spektrumu incelendiğinde ; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2926, 2854 \text{ cm}^{-1}$ 'de, yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1647 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1596 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. 2,5-bis(2-morfolinoetilamino)-3,6-diklorosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**12**)^[74] bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde; yapıdaki morfolin halkasındaki($-\text{N-CH}_2$) ve ($-\text{O-CH}_2$) gruplarındaki protonlar sırasıyla $\delta = 2.45$ ve 3.69 ppm'de singlet olarak ; morfolin halkasına bağlı metilen grubunun protonları ($-\text{N-CH}_2$) $\delta = 2.59$ ppm'de singlet olarak ; $-\text{NH}$ grubuna bağlı protonlar $\delta = 3.89 - 3.92$ ppm' de quartet olarak ; $-\text{N}$ atomu üzerindeki protonlar ise $\delta = 7.69$ ppm'de single board olarak gözlemlendi. 2,6-(2-(2-hidroksietoksi)fenil)-1,4-dion (**13**) bileşiğinin MS spektrumu incelendiğinde ; moleküler iyon piki $m/z = 327$ $[\text{M}]^-$ olarak belirlendi. 2,2',3,3'-bis-(2,2'-(etilendioksi)dietantiyo)-1,4-dion (**14**) bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde ; yapıdaki ($-\text{S-CH}_2$) gruplarının karbonları $\delta = 27.94$, 29.39 , 33.55 , 37.77 , 39.30 ppm'de ; ($-\text{O-CH}_2$) $\delta = 68.59$, 69.46 , 69.73 ppm'de ; aromatik halkadaki karbonlar (C_{arom}) $\delta = 129.86$, 131.49 , 147.66 ppm'de ; karbonil grubu karbonları ise ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) $\delta = 166.74$, 175.31 ppm'de görüldü. 2,5-bis(2-(pirolidin-1-il)etilamino)-3,6-diklorosikloheksa-2,5-diene-1,4-dion (**15**) bileşiğinin IR(KBr) spektrumu incelendiğinde; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2928, 2870, 2794 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi, yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1653 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1578 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

^[74] A. Ya. BERLIN, A. N. MAKAROVA, 1959, Reaction of ethyleneamino-1,4-benzoquinones with amines, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 29, 666-72.

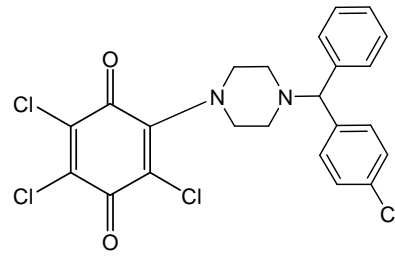
Yapılan bu çalışmada sentezlenen yeni bileşiklerin, organik kimya literatürü için önemli bir kazanım olacağını ve bu bileşiklerin kimya endüstrisinde çok sayıda uygulama alanı bularak yararlı olabileceğini ümit etmekteyiz.

5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ

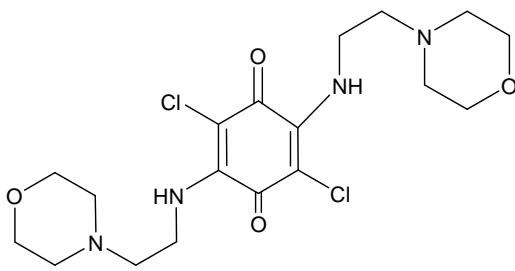




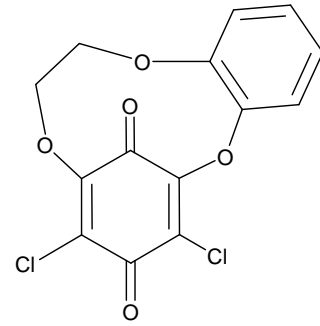
10



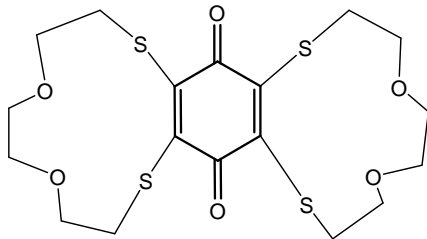
11



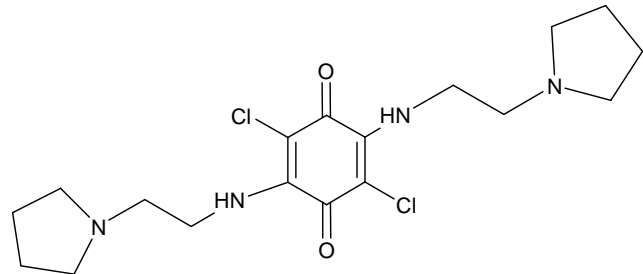
12



13



14



15

KAYNAKLAR

- [1]. A. A. KUTYREV, V. V. MOSKVA., 1991, Nucleophilic reactions of quinones *Russian Chemical Reviews*, 60(1), 72-88.
- [2]. FIESER, L.F., FIESER, M., 1967, *Reagents for organic synthesis*, J. Wiley & Sons, Inc., Newyork, 92-113.
- [3]. COTTON, F.A., WILKINSON, G., 1988, *Advanced inorganic chemistry*, 5th edition, Wiley, New York, 978-0-471-84997-9.
- [4]. KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1969, *Encyclopedia of chemical technology*, John & Wiley Sons, Inc., Newyork, 430-445.
- [5]. MORRISON, R.T., BOYD, R.N., 1992, *Organic Chemistry*, 6th edition, Prentice-Hall, Inc., USA. 0-13-643669-2.
- [6]. SOLOMONS, T.W.G., 1996, *Organic Chemistry*, Sixth Edition, John WILEY & Sons., Inc. U.S.A., 978-979.
- [7]. BLACKHALL, A., THOMSON, R.H., 1953, Quinones. Part II. The addition of mercapto-acids to benzoquinones and 1,4-napthaquinone, *Journal of Chemical Society*, 1138-1143.
- [8]. GÖKSEL, F.S., İBİŞ, C., BAYRAK, N.A., 2005, New bis(thio)-, tris(thio)- and tetrakis(thio)- substituted quinones from the reactions of p-chloranil with some thiols and dithiols, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 180, 1961-1965.
- [9]. IBIS, C., GUNES, Z.O., 2008, The synthesis and spectral properties of novel thioquinone dyes, *Dyes and Pigments*, 77, 39-42.
- [10]. IBIS, C., OZSOY-GUNES, Z., 2010, The Synthesis of New Cyclic Thioquinone Derivatives, *Heteroatom Chemistry*, 446-452.
- [11]. IBIS, C., YILDIZ, M., SAYIL, C., 2009, The synthesis of novel mono(alkoxy)-, tris(thio)- and tetrakis(thio)-substituted quinones from the reactions of p-chloranil with various s-nucleophiles, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 30, 2381-2386.
- [12]. OTSUBO, T., NABUHARA, Y., KANEFUJI, K., ASU, Y., OGURA, F., 1988, 2,3:5,6-Bis(etilenditiyo)- and Bis(trimetilenditiyo)-N-N-disiyano quinonediiimines as new electron acceptors, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 1(5), 275-280.
- [13]. TJEPKEMA, J.J., 1952, The preparation of alkylthio substituted naphthoquinones-1,4 and benzoquinones-1,4, *Recueil*, 71, 853-856.

- [14]. TAKAGI, K., MIZUNO, A., IWAMOTO, A., FURUSYO, M. AND MATSUOKA, M., 1998, Spectral properties of tetrathiabenzquinones and their self-assembly in the solid state, *Dyes and Pigments*, 36(1), 35-43.
- [15]. L. BUCSIS, K. FRIEDRICH, 1976, Nucleophilic reactions of quinones, *Chemical Berichte*, 109, 2462.
- [16]. L. N. MARKOVSKII, V. I. KAL'CHENKO, A. P. KARTOFLITSKAYA, 1985, Crown ethers based on 1,4-naphthquinone, *Journal Organic Chemistry*, 21 (7), 1501-1506.
- [17]. V. G. GLEZER, YA. P. STRADYN, A. P. KARTOFLITSKAYA, 1991, Nucleophilic reactions of quinones, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 58, 2377.
- [18]. H. B. HENBEST, P. SLADE, 1960, Reactions between quinones and unsaturated amines, *Journal of the Chemical Society*, 313, 1555-1557.
- [19]. R. H. THOMSON, 1948, Some halogen derivatives and their reaction with aniline, *The Journal of Organic Chemistry*, 13, 377-383.
- [20]. WANG, YUEN; ZEE, CHENG; C.C. CHENG., 1969, Preparation and the result of antitumor screening of some substituted amino-, azido-, halogeno- and hydroxy-*p*-benzoquinones, *Journal of Medicinal Chemistry*, 13, 264-268.
- [21]. R. BUCHAN, O. C. MUSGRAVE, 1975, Reactions of quinones with aromatic ethers, *Journal of the Chemical Society*, 171, 568-572.
- [22]. MULLER, E., BAYER, O., 1979, *Methoden der organischen chemie*, (Houben Weyl), Thime, Stuttgart, 978-3132064041.
- [23]. KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1968, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 16, 899-913.
- [24]. SNELL, F.D., ETTRE, L.S., (redaktor, editor), 1971, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, 13, 202-210.
- [25]. G. BRITTON., 1983, *The Biochemistry of natural pigments*, Cambridge University Press ,74-77.
- [26]. COWAN, M. M., 1999, Plant Products As Antimicrobial Agents, *Clinical Microbiology Reviews*, 12 (4): 564-582.
- [27]. TUZUN, C., 1997, *Organik Kimya* Palme Yayın Dağıtım, Ankara, 97, 314-315.
- [28]. SOLOMONS, G., FRYHLE, C., (Çeviri Editörleri: OKAY, G., YILDIRIR, Y.), 2002, *Organik kimya*, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 975-8431-87-0.

- [29]. HART, H., HART, J.D., CRAINE, E.L., (Çeviri Editörü: UYAR, T.), 1998, *Organik kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 975-7477-37-0.
- [30]. R. H. THOMSON., 1971, *Naturally Occuring Quinones*, Department Chemistry University of Arberdeen, 2th Edition Academia Press, London and Newyork, 221-256.
- [31]. NOLLER, C. R., 1966, *Chemistry of organic compounds*, 3th ed., W.B.Saunders Company, USA, 579-591.
- [32]. SNELL, J.M., WEISSBERGER, A., 1939, The reaction of thiol compounds with quinones, *Journal Chemical Society*, 61, 450-453.
- [33]. KHUSHUAKHTOVA, S.J., NUMANOV, I.U., 1980, Interaction reactions of cyclic sulfides with quinoid type compounds, *Doklady-Akademii-Nauk-Tadzhikskoi-SSRAkademija-Nauk-Tadzikskoj-SSR*, 23(12), 717-721.
- [34]. ENGLISH, J., CASSIDY, H.G., 1956, *Princeples of organic chemistry*, 2nd ed., McGrow-Hill Book Company, USA, 116-142.
- [35]. WALLENFELLS, K., DRABER, W., 1957, Fluoroquinones I synthesis of fluoranil by halogen Exchange, *Chemistry Berichte*, 90, 2819-2832.
- [36]. M. V. GORELIK., 1983, *Khimiya Antrakhinonov iikh Proizvodnykh* (The Chemistry of Anthraquinones and their Derivatives), Izd. Khimiya, Moscow, p. 295-312.
- [37]. H. IIDA, A NOGUTI, K. KAGAKU, 1980, Synthetic studies of naphthoquinone derivatives, *Chemical Education*, 28, 298-305.
- [38]. K. Y. CHU, J. GRIFFITHS, 1979, Napthoquinone coloring matters, *Journal of Chemical Research*, (5), 180-181.
- [39]. M. MATSUOKA, S. H. KIM, T. KITAO, 1985, Novel syntheses of quinone-type IR dyes for optical recording media, *Journal of the Chemical Society*, (17), 1195-1196.
- [40]. S. H. KIM, M. MATSUOKA, T. KITAO, 1985, Novel syntheses of phenoselenazinequinone infrared dyes, *Chemical Letters*, (9), 1351-1352.
- [41]. 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.
- [42]. O. KAIEDA, K. HIROTA, H. ITOH, M. AWASHIMA, T. NAKAMURA, 1986, Fluorinated quinones, *Journal of Pharmatic Society Japan*, 100, 799-801.

- [43]. A. N. GRINEV, G. Y. URETSKAYA, L. S. SARKISOVA, 1980, 6-Toluoyl-1,2-naphthoquinones-synthesis, reactions, and antiviral activity, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 14(10), 692-695.
- [44]. U. SANKAWA, H. OTSUKA, Y. KATAOKA, 1981, Antitumor activity of shikonin, alkannin and their derivatives, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 29(1), 116-122.
- [45]. A. M. SIMONOV, V. N. KOMISSAROV, 1976, Studies on benzimidazole derivatives, *Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii*, 114, 783-785.
- [46]. M. BALLASTER, J. CASTANER, J. RIERA, J. PARES, 1980, Synthesis, reactions and spectra of some fused polycyclic aromatic chlorocarbons and related compounds, *Quimica Organica Bioquimica*, 76(2), 157-170.
- [47]. N. L. AGARWAL, W. SCHAEFER, 1980, Quinone chemistry, *Journal of Organic Chemistry*, 45(25), 5139-5143.
- [48]. H. J. KALLMAYER, K. SEYFANG, 1986, Quinone-amine reactions, *Archiv der Pharmazie*, 319(1), 52-60.
- [49]. A. T. HUDSON, M. J. PETHER, 1983, Synthesis of naphthofuran-3-spirocyclohexanetriones, *Journal of the Chemical Society*, 121, 35-37.
- [50]. A. OSUKA, S. MORIKAWA, K. MARUYAMA, S. HIRAYAMA, T. MINAMI, 1987, An efficient photochemical synthesis of conformationally restricted quinone-substituted porphyrins, *Journal of the Chemical Society*, (5), 359-361.
- [51]. W. FAN, J. JIN, Z. JINLONG, 1992, Some novel quinone-type compounds containing arylseleno groups derived from tetrachloro-1,4-benzoquinone and 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone, *Synthetic Communications*, 22(21), 3061-3066.
- [52]. D. DOPP, M. GOMAA, G. HENKEL, A. MOKHTAR, 1995, Reaction of N¹,N²-diarylamidines with chloroanil and 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 32(2), 603-610.
- [53]. W. M. HORSPOOL, 1984, 2-Methyl-3-Phenyl-1H-cyclopenta-phenanthren-1-one, *Journal of Photochemistry*, 18(3), 122-123.
- [54]. A. I. M. KORAIEM, M.A. EL-MAGHRABY, R. M. ABU-EL-HAMD, M. M. GOMAA, 2002, Some new nitrogen bridgehead heterocyclic quinone cyanine dyes, *Aswan Science & Technology Bulletin*, 21, 8-21.
- [55]. A. L. KURTS, G. P. BRUSOVA, V. M. DEMYANOVICH, 1999, One- and diatomic alcohols, ethers and their sulfurous analogs, *Methodical development for students of the Department of Organic Chemistry*, Moscow, 469-475.
- [56]. E. H. RODD, 1964, *Rodd's chemistry of carbon compounds*, 2nd edition, Elsevier Publishing Company, Netherland, 645-659.

- [57]. S. K. SADAIN, J. A. KOROPCHAK, 1999, Condensation nucleation light scattering detection for biogenic amines separated by ion-exchange chromatography, *Journal of Chromatography*, 111-118.
- [58]. D. H. R. BARTON, G. PAGE, D. A. WIDDOWSON, 1970, The synthesis of ethers by the desulphurisation of sulphenate esters, *Journal Chemistry Society*, 1466-1472.
- [59]. TURK, S.D., 1963, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 8, Interscience Publishers, a division of John Wiley&Sons Inc., New York, 858-867.
- [60]. YOUNG, L., MAW, G.A., 1958, *The Metabolism of Sulfur Compounds*, John WILEY & SONS, Inc., NewYork, 108-110.
- [61]. CHALLENGER, F., GREWOOD, D., 1949, Sulfur compounds of the genus Allium. Detection of n-propylthiol in the onion. The fission and methylation of diallyl disulphide in cultures of *Scopulariopsis brevicaulis*, *Biochemistry Journal*, 44, 87-91.
- [62]. YEN, J. H., SIRINIVAS, V. R., SMITH, G.S; 2005, Thiochemicals: Mercaptans, Sulfides and Polysulfides, *Encyclopedia of Chemical Processing*, 472-489.
- [63]. REID, E.E., 1960, *Organic chemistry of bivalent sulfur*, Chemical Publishing Co., USA, 187-201.
- [64]. WARDELL, J.L., İN PATAI S., 1974, *The Chemistry of the Thiol Groups*, a division of John Wiley&Sons Inc., New York, (1), 211-215.
- [65]. KOVAL, I.V., 2007, Reactions of thiols, *Russ. Journal of Organic Chemistry*, 43(3), 319-346.
- [66]. ULLMAN, F., FOERST, W., 1983, *Encyclopedia of industrial chemistry*, VCH Verlag chemie gmbh, Germany, 3-527-20023-1.
- [67]. BECKER, J.Y., BERNSTEIN, J., BITTER, S., HARLEV, F., SARMA, J.A.R.D., SHAIK, S.S., 1988, 2-5-bis-(phenylthio)-benzoquinone and 2,6 bis-(phenylthio)-benzoquinone, *New Journal of Chemistry*, 12, 875-880.
- [68]. MCMURRY, J., 2008, *Organic Chemistry* , Thomson Brooks/cole, Australia, 2006938700.
- [69]. VOLLHARDT, P., SCHORE, N., 2011, *Organic Chemistry Structure and Function*, sixth edition, West Campus, 97-108.
- [70]. ROBERT, C., ASTKİN, FRANCIS, A., CAREY, (Çeviri Editörü: OKAY, G., YILDIRIR, Y.), 1999, *Organik kimya*, Bilim Yayıncılık, 975-556-039-7.

- [71]. OGUNNIYI, D., S., 2006, Castor oil: a vital industrial raw materil, *Bioresource Technology*, 97, 1086-1091.
- [72]. RAHMAN, S.M.A.; OHNO, H.; TANAKA, T., 2001, Improved Method of an Unusual Conversion of Aliphatic Amines into Alcohols, *Tetrahedron Letters*, 42, 8007.
- [73]. L., G., WADE, *Organic Chemistry*, 2002, 5th Edition, Prentice Hall, 9780130338327, 258-265.
- [74]. A. Ya. BERLIN, A. N. MAKAROVA, 1959, Reaction of ethyleneamino-1,4-benzoquinones with amines, *Zhurnal Obshchei Khimii*, 29, 666-672.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

| | |
|--------------------|-----------------------------|
| Adı Soyadı | Esra Topaloğlu |
| Uyruğu | T.C |
| Doğum tarihi, Yeri | 17.07.1986 , İSTANBUL |
| E-mail | esratopaloglu86@hotmail.com |

Eğitim

| Derece | Kurum/Anabilim Dalı/Programı | Yılı |
|---------------|---|------|
| Yüksek Lisans | İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya / Organik Kimya | 2015 |
| Lisans | Kocaeli Üniversitesi /Fen-Edebiyat Fakültesi / Kimya Bölümü | 2008 |
| Lise | Şehremini Lisesi | 2003 |