



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI NAFTAKİNON VE BENZOKİNON GRUPLU
YENİ ETERLERİN VE TİYOETERLERİN
SENTEZİ**

**ŞENOL YAVUZ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

**Danışman
Prof. Dr. Cemil İBİŞ**

Mayıs, 2012

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI NAFTAKİNON VE BENZOKİNON GRUPLU
YENİ ETERLERİN VE TİYOETERLERİN
SENTEZİ**

**ŞENOL YAVUZ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

**Danışman
Prof. Dr. Cemil İBİŞ**

Mayıs, 2012

İSTANBUL

Bu çalışma 04/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya Programı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.


Tez Jürisi



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



Prof.Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



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



Prof.Dr. Mustafa BULUT
Marmara Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



Prof.Dr. Ahmet AKAR
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 10491 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan, çok değerli bilgi ve deneyimlerini paylaşan sayın danışman hocam Prof. Dr. Cemil İBİŞ'e çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. F. Serpil GÖKSEL'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince bilgi ve birikimleriyle yardımcı olan değerli hocalarım Doç. Dr. Nihal ONUL' a, Doç. Dr. Zeliha GÖKMEN' e ve Yrd. Doç. Dr. Serdar Gökşin AYDINLI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteklerini eksik etmeyen değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLA' ya, Arş. Gör. Dr. N. Gülşah DENİZ' e, Arş. Gör. Dr. Ayşecik ŞAHİN' e, Arş. Gör. Dr. Hatice YILDIRIM' a, Arş. Gör. Dr. Funda ÖZKÖK' e, Arş. Gör. Dr. Zeliha ÖZSOY GÜNEŞ'e, Kimyager Dr. Nilüfer BAYRAK'a ve organik kimyada akademik çalışma yapan bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, tez çalışmalarım sırasında sabır ve desteğini her zaman hissettiren annem Şükran YAVUZ' a, babam Avni YAVUZ' a ve ağabeyim Erol YAVUZ' a sonsuz teşekkürler....

Bu çalışma boyunca, çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi' ne de çok teşekkür ederim.

Mayıs, 2012

Şenol YAVUZ

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|----|
| ÖNSÖZ | İ |
| İÇİNDEKİLER | İİ |
| ŞEKİL LİSTESİ | VI |
| ÖZET | İX |
| SUMMARY | XI |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. GENEL KISIMLAR..... | 3 |
| 2.1. KİNONLAR..... | 3 |
| 2.1.1. Kinonlar Hakkında Genel Bilgiler | 3 |
| 2.1.2. Kinonların Adlandırılması..... | 4 |
| 2.1.3. Kinonların Doğada Bulunuşu | 6 |
| 2.1.4. Kinonların Özellikleri | 6 |
| 2.1.5. Kinonları Tanımlama ve Ayırma Yöntemleri..... | 10 |
| 2.1.6. Kinonların Başlıca Sentez Yöntemleri | 11 |
| 2.1.7. Kinonların Reaksiyonları | 14 |
| 2.1.8. Kinonların Kullanım Alanları | 20 |
| 2.2. KÜKÜRT ATOMU VE TİYOLLER..... | 22 |
| 2.2.1. Kükürt Atomu Hakkında Genel Bilgiler..... | 22 |
| 2.2.1. Tiyoller Hakkında Genel Bilgiler | 22 |
| 2.2.2. Tiyollerin Adlandırılması | 23 |
| 2.2.3. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri | 23 |
| 2.2.4. Tiyollerin Sentez Yöntemleri | 24 |
| 2.2.5. Tiyollerin Reaksiyonları | 27 |
| 2.2.7. Aromatik ve Heterosiklik Tiyoller..... | 29 |
| 2.2.7. Tiyollerin Kullanım Alanları | 31 |
| 2.3. ETERLER | 32 |

| | |
|--|----|
| 2.3.1. Eterler Hakkında Genel Bilgi | 32 |
| 2.3.2. Eterlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri..... | 33 |
| 2.3.3. Eterlerin Sentez Yöntemleri | 34 |
| 2.3.4. Eterlerin Reaksiyonları..... | 35 |
| 2.3.5. Eterlerin Kullanım Alanları | 36 |
| 2.4. TİYOETERLER(SÜLFÜRLER)..... | 36 |
| 2.4.1. Tiyoeterler Hakkında Genel Bilgi | 36 |
| 2.4.2. Tiyoeterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri..... | 37 |
| 2.4.3. Tiyoeterlerin Sentezleri..... | 37 |
| 2.4.4. Tiyoeterlerin Reaksiyonları | 39 |
| 2.4.5. Tiyoeterlerin Kullanım Alanları..... | 44 |
| 2.5. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER..... | 45 |
| 2.5.1. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon Hakkında Genel Bilgi | 45 |
| 2.5.2. <i>p</i> -Kloranil(2,3,5,6-Tetrakloro-1,4-Benzokinon) Hakkında Genel Bilgi.. | 46 |
| 2.5.3. <i>p</i> -Floranil(2,3,5,6-Tetrafloro-1,4-Benzokinon)..... | 47 |
| 2.5.4. Dietilen glikol monometil eter..... | 47 |
| 2.5.5. 2,3,4,5,6-Pentaflorotiyofenol | 48 |
| 2.5.6. 2-(2-Merkaptoetil)pirazin (Pirazin etantiyol) | 48 |
| 2.5.7. 3-Merkapto-1-hekzanol..... | 48 |
| 2.5.8. 2-Etil-1-Hekzanol | 48 |
| 2.5.9. 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiyooktan..... | 49 |
| 2.5.10. 1,6-Hekzandiol..... | 49 |
| 2.5.11. 3-Piridinol..... | 49 |
| 2.5.12. 3-Merkapto-1,2,4-Triazole | 49 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 50 |
| 3.1. YENİ NAFTAKİNON VE BENZOKİNON GRUPLU TİYOETER ETERLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ..... | 50 |
| 3.1.1. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon'un Dietilenglikol Monometileter ile Reaksiyonu:..... | 50 |

| | |
|--|------------|
| 3.1.2. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon'un 2-(2-Merkaptoetil)pirazin ile Reaksiyonu: | 53 |
| 3.1.3. <i>p</i> -Kloranil'in 2,3,4,5,6-Pentaflorotiyofenol ile Reaksiyonu: | 60 |
| 3.1.4. <i>p</i> -Kloranil'in 3-Merkapto-1-Hekzanol ile Reaksiyonu: | 65 |
| 3.1.5. <i>p</i> -Kloranil'in 2-Etil-1-Hekzanol ile Reaksiyonu: | 74 |
| 3.1.6. <i>p</i> -Kloranil'in 2-(2-Merkaptoetil)pirazin ile Reaksiyonu: | 77 |
| 3.1.7. <i>p</i> -Floranil'in 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiyooktan ile Reaksiyonu: | 87 |
| 3.1.8. <i>p</i> -Floranil'in 1,6-Hekzandiol ile Reaksiyonu: | 93 |
| 3.1.9. <i>p</i> -Kloranil'in 2-(2-Merkaptoetil)pirazin ile Reaksiyonu: | 96 |
| 3.1.10. <i>p</i> -Kloranil'in 3-Piridinol ile Reaksiyonu: | 102 |
| 3.1.11. <i>p</i> -Kloranil'in 3-Merkapto-1,2,4-Triazole ile Reaksiyonu: | 105 |
| 4. BULGULAR | 109 |
| 4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER | 109 |
| 4.2. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ | 110 |
| 4.2.1 Sentez Yöntemi 1 | 110 |
| 4.2.2 Sentez Yöntemi 2 | 110 |
| 4.2.3 Sentez Yöntemi 3 | 110 |
| 4.3. DENEMELER | 111 |
| 4.3.1. Deneme 1: 2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)-3-kloro-1,4-naftakinon (4) ... | 111 |
| 4.3.2. Deneme 2: 2-(2-(pirazin-2-il)etiltiliy)-3-kloro-1,4-naftakinon (5)..... | 111 |
| 4.3.3. Deneme 3: 2-bis(2-pirazin-2-il)etiltiliy)-1,4-naftakinon (6)..... | 112 |
| 4.3.4. Deneme 4: 2,3,5,6-tetrakis(pentaflorofeniltiy)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion(7) | 112 |
| 4.3.5. Deneme 5: 2-etoksi-3,5,6-tris(pentaflorofeniltiy)siklohekza-2,5-dien-1,4-dien (8)..... | 113 |
| 4.3.6. Deneme 6: 7-kloro-8-etoksi-3,4-dihidro-4-propil-2H-benzo[b][1,4]oksatiepin-6,9-dion, 8-kloro-7-etoksi-3,4-dihidro-4-propil-2H-benzo[b][1,4]oksatiepin-6,9-dion izomer karışımı (9)..... | 113 |
| 4.3.7. Deneme 7: 4,8-dipropil-3,4,9,10-tetrahidrobenzo[1,2- <i>b</i> :5,4- <i>b'</i>]bis([1,4]-oksatiepin)-6,12(2 <i>H</i> ,8 <i>H</i>)-dion (10)..... | 114 |

| | |
|--|------------|
| 4.3.8. Deneme 8: 2,3,5,6-tetrakis(1-hidroheksan-3-iltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (11) | 114 |
| 4.3.9. Deneme 9: 2-(2-etilheksiloksi)-3,5,6-triklorosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (12)..... | 115 |
| 4.3.10. Deneme 10: 2-(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-3-kloro-5,6-dietoksisikloheksa-2,5-dien-1,4-dion, 2-(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-6-kloro-3,5-dietoksisikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (13) | 115 |
| 4.3.11. Deneme 11: 2,5-bis(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-3,6-dietoksisikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (14) | 116 |
| 4.3.12. Deneme 12: 2,3,5-tris(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-6-etoksisikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (15) | 116 |
| 4.3.13. Deneme 13: 12,13-difloro-2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[<i>b</i>][1,4,7,10]-diokzaditiasiklododesin-11,14-dion (16)..... | 117 |
| 4.3.14. Deneme 14: 2,3,5-trifloro-6-(2-((2-(2-hidroksietil)tiyo)etil)tiyo)etoksi)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (17) | 117 |
| 4.3.15. Deneme 15: 2,6-bis(6-hidroksiheksiloksi)-3,5-diflorosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (18)..... | 118 |
| 4.3.16. Deneme 16: 2,3,5-tris(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-6-klorosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (19)..... | 118 |
| 4.3.17. Deneme 17: 2,3,5,6-tetra(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (20) | 119 |
| 4.3.18. Deneme 18: 2,3,5-trikloro-6-(piridin-3-iloksi)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (21) | 119 |
| 4.3.19. Deneme 19: 2,3,5-trikloro-6-(3-merkaptto-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-1-il)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (22)..... | 120 |
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ | 121 |
| 5.1. BAŞLANGIÇ BİLEŞİKLERİ VE SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU | 124 |
| 6. KAYNAKLAR..... | 127 |
| 7. ÖZGEÇMİŞ..... | 133 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | | |
|------------|--|----|
| Şekil 3.1 | : 4 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu | 51 |
| Şekil 3.2 | : 4 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 51 |
| Şekil 3.3 | : 4 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 52 |
| Şekil 3.4 | : 4 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 53 |
| Şekil 3.5 | : 5 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu | 54 |
| Şekil 3.6 | : 5 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 55 |
| Şekil 3.7 | : 5 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 56 |
| Şekil 3.8 | : 5 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 56 |
| Şekil 3.9 | : 6 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu | 57 |
| Şekil 3.10 | : 6 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 58 |
| Şekil 3.11 | : 6 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 59 |
| Şekil 3.12 | : 6 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 59 |
| Şekil 3.13 | : 7 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu | 61 |
| Şekil 3.14 | : 7 No'lu Bileşiğin MS/ MS (-ESI) Spektrumu..... | 61 |
| Şekil 3.15 | : 7 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 62 |
| Şekil 3.16 | : 7 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 62 |
| Şekil 3.17 | : 7 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 63 |
| Şekil 3.18 | : 8 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 64 |
| Şekil 3.19 | : 8 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 64 |
| Şekil 3.20 | : 8 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 65 |
| Şekil 3.21 | : 9 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu | 66 |
| Şekil 3.22 | : 9 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 67 |
| Şekil 3.23 | : 9 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 68 |
| Şekil 3.24 | : 9 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 68 |
| Şekil 3.25 | : 10 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu | 69 |
| Şekil 3.26 | : 10 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 70 |
| Şekil 3.27 | : 10 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 70 |
| Şekil 3.28 | : 10 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 71 |
| Şekil 3.29 | : 11 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu | 72 |

| | | |
|-------------------|--|------------|
| Şekil 3.30 | : 11No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 72 |
| Şekil 3.31 | : 11 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 73 |
| Şekil 3.32 | : 11 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 74 |
| Şekil 3.33 | : 12 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu | 75 |
| Şekil 3.34 | : 12 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 75 |
| Şekil 3.35 | : 12 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 76 |
| Şekil 3.36 | : 12 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 77 |
| Şekil 3.37 | : 13 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu | 79 |
| Şekil 3.38 | : 13 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 79 |
| Şekil 3.39 | : 13 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 80 |
| Şekil 3.40 | : 13 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 81 |
| Şekil 3.41 | : 14 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu | 82 |
| Şekil 3.42 | : 14 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 82 |
| Şekil 3.43 | : 14 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 83 |
| Şekil 3.44 | : 14 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 84 |
| Şekil 3.45 | : 15 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu | 85 |
| Şekil 3.46 | : 15 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 85 |
| Şekil 3.47 | : 15 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 86 |
| Şekil 3.48 | : 15 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 87 |
| Şekil 3.49 | : 16 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu | 88 |
| Şekil 3.50 | : 16 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 89 |
| Şekil 3.51 | : 16 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 90 |
| Şekil 3.52 | : 16 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 90 |
| Şekil 3.53 | : 17 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu | 91 |
| Şekil 3.54 | : 17 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 92 |
| Şekil 3.55 | : 17 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 92 |
| Şekil 3.56 | : 17 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 93 |
| Şekil 3.57 | : 18 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu | 94 |
| Şekil 3.58 | : 18 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 95 |
| Şekil 3.59 | : 18 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 95 |
| Şekil 3.60 | : 18 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu | 96 |
| Şekil 3.61 | : 19 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu | 97 |
| Şekil 3.62 | : 19 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 98 |
| Şekil 3.63 | : 19 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 99 |
| Şekil 3.64 | : 19 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu..... | 99 |
| Şekil 3.65 | : 20 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu..... | 100 |
| Şekil 3.66 | : 20 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 101 |
| Şekil 3.67 | : 20 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 101 |

| | | |
|-------------------|--|------------|
| Şekil 3.68 | : 20 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu..... | 102 |
| Şekil 3.69 | : 21 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu..... | 103 |
| Şekil 3.70 | : 21 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 104 |
| Şekil 3.71 | : 21 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 104 |
| Şekil 3.72 | : 21 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu..... | 105 |
| Şekil 3.73 | : 22 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu..... | 106 |
| Şekil 3.74 | : 22 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 107 |
| Şekil 3.75 | : 22 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu..... | 107 |
| Şekil 3.76 | : 22 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu..... | 108 |

ÖZET

BAZI NAFTAKİNON VE BENZOKİNON GRUPLU YENİ ETERLERİN VE TİYOETERLERİN SENTEZİ

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak 2,3-diklor-1,4-naftakinon **(1)**, *p*-kloranil **(2)** ve *p*-floranil **(3)** bileşiklerinin alkoller ve tiyoller ile reaksiyonları incelendi. Bu reaksiyonlar sonucunda yeni kinon gruplu eter ve tiyoeter bileşikleri sentezlendi.

2,3-diklor-1,4-naftakinon **(1)**'un dietilen glikol monometileter ile asetonitril varlığındaki reaksiyonundan bilinmeyen 2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)-3-klor-1,4-naftakinon **(4)** sentezlendi. 2,3-diklor-1,4-naftakinon **(1)**'un 2-(2-merkaptoetil)pirazin ile kloroform varlığındaki reaksiyonundan bilinmeyen 2-(2-(pirazin-2-il)etiltiliyo)-3-klor-1,4-naftakinon **(5)** ve bilinmeyen 2-bis(2-(pirazin-2-il)etiltiliyo)-1,4-naftakinon **(6)** sentezlendi.

p-Kloranil **(2)**'in 2,3,4,5,6-pentaflorotiyofenol ile etanol varlığındaki reaksiyonundan bilinmeyen 2,3,5,6-tetrakis(pentaflorofeniltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(7)** ve bilinmeyen 2-etoksi-3,5,6-tris(pentaflorofeniltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(8)** sentezlendi. *p*-kloranil **(2)**'in 3-merkapt-1-hekzanol ile etanol varlığındaki reaksiyonundan bilinmeyen 7-kloro-8-etoksi-3,4-dihidro-4-propil-2*H*-benzo[*b*][1,4]oksatiepin-6,9-dion, 8-kloro-7-etoksi-3,4-dihidro-4-propil-2*H*-benzo[*b*][1,4]oksatiepin-6,9-dion izomer karışımı **(9)**, bilinmeyen 4,8-dipropil-3,4,9,10-tetrahidrobenzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis([1,4]oksatiepin)-6,12(2*H*,8*H*)-dion **(10)** ve bilinmeyen 2,3,5,6-tetrakis(1-hidroksihekzan-3-iltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(11)** sentezlendi. *p*-kloranil **(2)**'in 2-etil-1-hekzanol ile asetonitril varlığındaki reaksiyonundan bilinmeyen 2-(2-etilhekziloksi)-3,5,6-triklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(12)** sentezlendi. *p*-kloranil **(2)**'in 2-(2-merkaptoetil)pirazin ile etanol varlığındaki reaksiyonundan bilinmeyen 2-(2-(pirazin-2-il)etiltiliyo)-3-kloro-5,6-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion, 2-(2-(pirazin-2-il)etiltiliyo)-6-kloro-3,5-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(13)** izomer karışımı, bilinmeyen 2,5-bis(2-(pirazin-2-il)etiltiliyo)-3,6-

dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(14)** ve bilinmeyen 2,3,5-tris(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-6-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(15)** sentezlendi.

p-Floranil **(3)**'in 1,8-dihidroksi-3,6-ditiyooktan ile asetonitril varlığındaki reaksiyonundan bilinmeyen 12,13-difloro-2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[*b*][1,4,7,10]-diokzaditiasiklododesin-11,14-dion **(16)** ve bilinmeyen 2,3,5-trifloro-6-(2-((2-hidroksietil)tiyo)etil)tiyo)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(17)** sentezlendi. *p*-floranil **(3)**'in 1,6-hekzandiol ile asetonitril varlığındaki reaksiyonundan bilinmeyen 2,6-bis(6-hidroksihekziloksi)-3,5-diklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(18)** sentezlendi.

p-Kloranil **(2)**'in 2-(2-merkaptetil)pirazin ile kloroform varlığındaki reaksiyonundan bilinmeyen 2,3,5-tris(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(19)** ve bilinmeyen 2,3,5,6-tetra(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(20)** sentezlendi. *p*-kloranil **(2)**'in 3-piridinol ile asetonitril varlığındaki reaksiyonundan bilinmeyen 2,3,5-trikloro-6-(piridin-3-iloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(21)** sentezlendi. *p*-kloranil **(2)**'in 3-merkapt-1,2,4-triazol ile asetonitril varlığındaki reaksiyonundan bilinmeyen 2-(1*H*-1,2,4-triazol-3-iltiyo)-3,5,6-triklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(22)** sentezlendi.

Elde edilen bütün bileşikler kromatografik yöntemlerle saflaştırıldı. Yapıları ise mikroanaliz ve spektroskopik metotlarla (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) tayin edilerek aydınlatıldı.

SUMMARY

THE SYNTHESIS OF NEW ETHERS AND THIOETHERS AS THE SUBSTITUTED OF SOME NAPHTHOQUINONE AND BENZOQUINONE

In this study, the reactions of as a starting materials 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (**1**), *p*-chloranil (**2**) and *p*-fluoranil (**3**) compounds with acohols and thiols were examined. As a result of the reactions, ether and thioether compounds with new quinone group were synthesized.

The unknown 2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)-3-chloro-1,4-naphthoquinone (**4**) was synthesized by the reaction of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (**1**) with diethylene glycol monomethylether in the presence of acetonitrile..The unknown 2-(pyrazin-2-yl)ethylthio)-3-chloro-1,4-naphthoquinone (**5**) and 2,3-bis(2-(pyrazin-2-yl)ethylthio)-1,4- naphthoquinone (**6**) were synthesized by the reaction of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (**1**) with 2-(2-mercaptoethyl)pyrazine in the presence of chloroform.

The unknown 2,3,5,6-tetrakis(pentafluorophenylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**7**) and 2-ethoxy-3,5,6-tris(pentafluorophenylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**8**) were synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**2**) with 2,3,4,5,6-pentafluorothiophenol in

the presence of ethanol. The unknown a mixture of isomer compounds 7-chloro-8-ethoxy-3,4-dihydro-4-propyl-2*H*-benzo[*b*][1,4]oxathiepine-6,9-dione and 8-chloro-7-ethoxy-3,4-dihydro-4-propyl-2*H*-benzo[*b*][1,4]oxathiepine-6,9-dione (**9**) unknown 4,8-dipropyl-3,4,9,10-tetrahydrobenzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis([1,4]oxathiepine)-6,12(2*H*,8*H*)-dione (**10**) and unknown 2,3,5,6-tetrakis(1-hydroxyhexan-3-ylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**11**) were synthesized. by the reaction of *p*-chloranil (**2**) with 3-mercapto-1-hexanol in the presence of ethanol. The unknown 2-(2-ethylhexyloxy)-3,5,6-trichlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**12**) was synthesized by reaction of *p*-chloranil (**2**) with 2-ethyl-1-hexanol. in the presence of acetonitrile. The unknown a mixture of isomer compounds 2-(2-(pyrazin-2-yl)ethylthio)-3-chloro-5,6-diethoxycyclohexa-2,5-diene-1,4-dione and 2-(2-(pyrazin-2-yl)ethylthio)-6-chloro-3,5-diethoxycyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**13**), unknown 2,5-bis(2-(pyrazin-2-yl)ethylthio)-3,6-diethoxycyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**14**) and 2,3,5-tris(2-(pyrazin-2-yl)ethylthio)-6-ethoxycyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**15**) were synthesized by the reactions of *p*-chloranil (**2**) with 2-(2-merkaptoetil)pirazin in presence of ethanol.

The unknown 12,13-difluoro-2,3,5,6,8,9-hexahydrobenzo[*b*][1,4,7,10]dioxadithiacyclododecine-11,14-dione (**16**) and 2,3,5-trifluoro-6-(2-((2-((2-hydroxyethyl)thio)ethyl)thio)ethoxy)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**17**) were synthesized by the reactions of *p*-fluoranil (**3**) with 1,8-dihydroxy-3,6-dithiaoctane in the presence of acetonitrile. The unknown 2,6-bis(6-hydroxyhexyloxy)-3,5-difluorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**18**) was synthesized by reaction of *p*-fluoranil (**3**) with 1,6-hexandiol in the presence of acetonitrile.

The unknown 2,3,5-tris(2-(pyrazin-2-yl)ethylthio)-6-chlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**19**) and 2,3,5,6-tetrakis(2-(pyrazin-2-yl)ethylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**20**) were synthesized by reactions of *p*-chloranil (**2**) with 2-(2-mercaptoethyl)pyrazine in the presence of chloroform. The unknown 2,3,5-trichloro-6-(pyridin-3-yloxy)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**21**) was synthesized by reaction of *p*-chloranil (**2**) with 3-pyridinol in the presence of acetonitrile. The unknown 2-(1*H*-1,2,4-triazol-3-

ylthio)-3,5,6-trichlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**22**) was synthesized by reaction of *p*-chloranil (**2**) with 3-mercapto-1,2,4-triazole in the presence of acetonitrile.

The known and new products were purified by chromatographic methods. The structure of compounds were determined by micro analysis and spectroscopic methods (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS)

1. GİRİŞ

Naftakinon ve benzokinon halkalı eter veya tiyoeterler; yapılarında hem kinon iskeleti hem de O ve ya S gibi heteroatom içermelerinden dolayı yüksek aktiviteye sahip özel bileşiklerdir. Bu bileşikler biyolojik aktivite göstermesinin yanında birçok alanda geniş kullanım alanına sahiptir ve bundan dolayı da bu bileşiklerin sentez yöntemleri günümüzde büyük bir öneme sahiptir.

Kinon bileşiklerinde; aromatik özellik kaybolduğundan reaksiyonları daha çok alifatik bileşiklere benzer, fakat bazı durumlarda tamamen aromatik bileşikmiş gibi özellik gösterir. Kinonlar aromatik bileşiklerden farklı olarak halkada iki çift bağ bulundurur ve konjuge siklik keton olmasından dolayı diğer bileşiklerle olan reaksiyonları oldukça hızlıdır.

Kinon bileşikleri, belirli şartlar altında alkoller ile reaksiyon verir. Bu reaksiyon sonucunda oluşan bileşiklere O-süstitüe kinon bileşikleri denir.[1,2]

Kinon bileşikleri, tiyollerdeki –SH grubunun güçlü bir nükleofil olması nedeniyle belirli şartlar altında tiyoller ile de reaksiyon verir. Bu reaksiyon sonucu oluşan bileşikler, tiyoeter bileşikleri olarak adlandırılır. Ayrıca literatürde mevcut olan çalışmalardan da; mono-, ditiyo-, tritiyo- türevi ve halka oluşumu ile sonuçlanacak şekilde tiyollerin kinonlara katılabildiği bilinmektedir [3,4,5]

Bu tez çalışmasın da başlangıç maddesi olarak “2,3-diklor-1,4-naftakinon”, “2,3:5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon(*p*-kloranil) ve “2,3,5,6-tetrafloro-1,4-benzokinon(*p*-floranil) bileşikleri kullanılmıştır. Bu bileşiklerin alkol ve tiyol bileşikleri ile bazik ortamda reaksiyonları incelenerek yeni bileşikler sentezlenmiştir.

1,4- Naftakinonların tiyoeter türevleri, redoks potansiyellerinden dolayı çok zengin biyolojik aktiviteye sahiptir. Bu yüzden bu bileşikler antiviral, antifungal, antibakteriyal, antiproliferatif ve antitümör özellik gösterirler. Birçok ilacın kimyasında 1,4-naftakinon halka yapısının olduğu bilinmektedir.[6]

1,4-Naftakinonların ayrıca motor yağı endüstrisinde, sentetik ve doğal yüksek polimerik materyallerde antioksidan etkiye karşı koruyucu olarak kullanıldığı da bilinmektedir.[7]

Kinon yapılı tiyoeter bileşiklerinin türevleri boya endüstrisinde de kullanıma sahiptir. Molekül içi π - π etkileşimi ile üç boyutlu moleküler yapılı tetratiyabenzokinon boyaları, verici olarak etki eden kükürt atomları ve alıcı olarak etki eden kinon grupları ile kuvvetli moleküller arası yük-transfer sistemine sahiptir. Bazı tiyoeter boya moleküllerinin; organik optik malzeme, organik ışık iletici, elektrolüminesans yayma yani ışımaya gibi özelliklere de sahip oldukları görülmüştür.[8]

Çalışmanın ilk bölümünde; kinonlar, tiyoller, tiyoeterler, eterler ile başlangıç maddeleri *p*-kloranil, *p*-floranil ve 2,3-diklor-1,4-naftakinon bileşikleriyle ilgili literatür araştırması yapılmış, elde edilen veriler değerlendirilerek çalışma yöntemi belirlenmiş ve sentezler için gerekli reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında ise 2,3-diklor-1,4-naftakinon, *p*-floranil ve *p*-kloranil bileşikleriyle alkol ve tiyol bileşiklerinin reaksiyonları incelendi ve yeni özel bileşikler sentezlendi. Elde edilen bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak saflaştırılmış yapıları ise mikroanaliz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS) aydınlatılmıştır.

Bu çalışma sonucu elde edilen bileşiklerin çok sayıda kullanım alanı bulacağına inanıyoruz. Bu yüzden bu çalışmamın kimya literatürüne yeni ve yararlı bileşikler katacağı kanaatindeyiz.

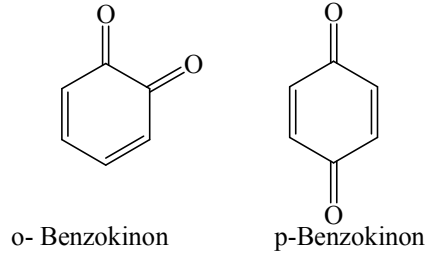
2. GENEL KISIMLAR

Tezin bu kısmında kinonlar, tiyoller, tiyoeterler, eterler ve başlangıç maddeleri hakkında genel bilgi verilmiştir. Ayrıca tez çalışmasında sentezlenen yeni bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine değinilmiştir.

2.1. KİNONLAR

2.1.1. Kinonlar Hakkında Genel Bilgiler

Kinonlar, dihidroaromatik sistemlerin renkli diokso türevleridir. Başka bir deyişle, sikloheksadiendionlardır. Oksijen atomları orto veya para mevkinde olabilir, fakat m-kinonlar mevcut değildir. Karbon atomu dört bağ yapabildiği için böyle bir sistemin varlığı da mümkün değildir.[9]

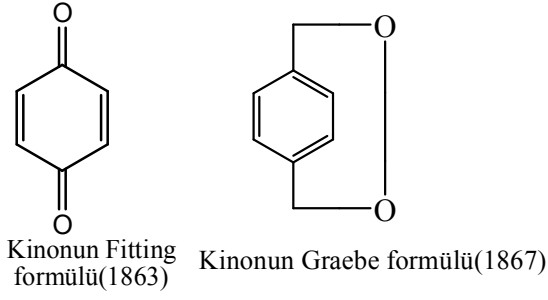


(2.1)

İlk olarak 1838 yılında, Kina asidinin MnO_2 ve H_2SO_4 ile yükseltgenmesiyle elde edilmesi sonucu bu bileşiklere kinol genel adı verilmiştir. Kina asidi, kina ağacının kabuğunun ekstrakte edilmesiyle elde edilir ve 1,3,4,5-tetraoksiheksahidro benzoik asit olarak adlandırılır.[9,10]

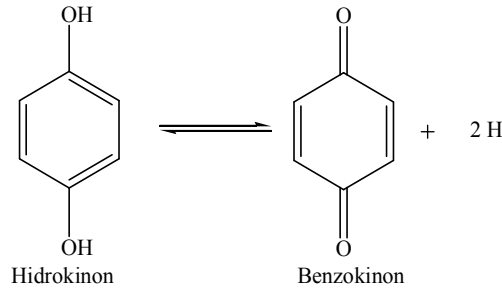
Kinonun yapı formülü: 1863'de Fitting, bugünkü yapı formülünü; 1867'de Graebe, kinonun yükseltgen özelliklerine dayanarak peroksit aşağıdaki yapıyı formülünü önermişlerdir.

Kinon ismi bu grup bileşikler için genel bir terim olmasına rağmen, karakteristik bir isim olarak p-benzokinin içinde kullanılır. Günümüzde kinon adı daha sonradan Berzelius tarafından konulmuştur. [9]



(2.2)

Kinon bileşikleri aromatik dihidroksi türevlerinden iki hidroksi- hidrojen atomunun eliminasyonu (2.3) oluşturulur.



(2.3)

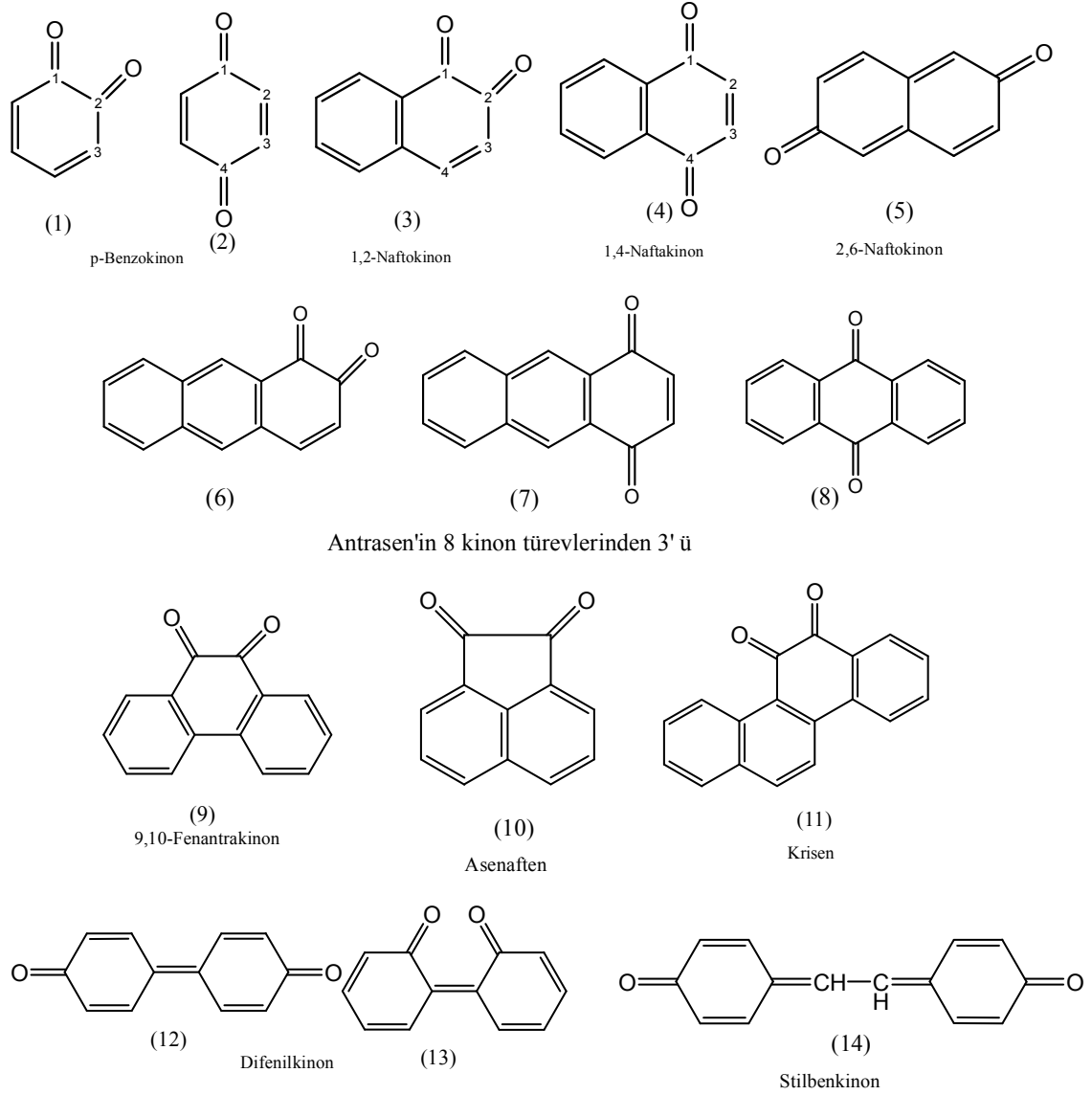
Bu reaksiyonun tersinir olmasından dolayı p-benzokinon kolaylıkla hidrokinona indirgenir. Doğada çok rastlanan bu tip tersinir indirgenme-yükseltgenme ile elektron çiftinin taşınması özellikle enzim-katalizleme reaksiyonlarında gözlenir. Bu reaksiyona ubikinonlarda rastlanır.

2.1.2. Kinonların Adlandırılması

Kinonlar, yapılarını oluşturan aromatik bileşiğe göre yapılırlar: benzenden türeyen kinonlara o- ve p-benzokinon, toluen ve ksilenden türeyenlere tolu- ve ksilo-kinon, naftalin ve antrasenden türeyenlere de nafto- ve ve antrakinin olarak adlandırılır. Kinonların süstitüe ürünlerinin adlandırılması yapılırken önce süstitüentin adı verilir, sonra buna kinon adı eklenir (örneğin; oksi-antrakinin).

Oksijen atomu orto veya para olmak üzere iki pozisyonda bulunur. Benzen, o- ve p-kinon (1 ve 2) için çekirdeği oluşturur. Naftalen, altı kinon oluşturma yeteneğine sahiptir, bunlardan bilinen üçü 1,2- , 1,4- ve 1,6-naftokinonlardır(3, 4 ve 5). Antrasen, sekiz kinon oluşturabilir, bunlardan bilinen üçü 6, 7 ve 8' dir. Fenantren, bir düzineden

fazla kinon oluşturabilir, bunlardan en iyi bilineni 9'dur. Asenaften ve krisen, yalnız bir tek iyi bilinen kinonları (10 ve 11) ile temsil edilirler. Altıdan fazla halkalı kinonlar literatürde açıklanmıştır. Çok çekirdekli kinonlar, difenokinonlar(12 ve 13) ve stilben kinon(14) gibi kinonlarda çalışma alanımıza dahildir.[9,10]



(2.4)

Kinonların karakteristik konjuge çifte bağlı bağ sistemi (kinoid veya kinonoid) oksijen yerine N,S,C,... gibi diğer elementleri içeren pek çok halkalı bileşikte mevcut olabilir.[9]

2.1.3. Kinonların Doğada Bulunuşu

Kinonlar, bitkilerde ve hayvanlarda oldukça yaygındır. 160'ın üzerinde kinon bitkiler aleminde; 30 civarında kinon da çoğunluğu böcekler ve deni kestanesi olmak üzere hayvanlar aleminde izole edilmiştir. (Noller, 1966). Birçok böcek, yırtıcı hayvanlardan korunmak için, yüksek buhar basıncına sahip, tatları ve kokuları kötü olan basit benzokinonları sentezler. Tütün, kaba yonca gibi bazı bitkiler, çeşitli benzokinonları ve onların halkalı ürünlerini içerirler(Örnek: tokoferoller, vs.). Bazı bakteri kültürleri, koenzim Q içeren ve biyolojik önemi olan kinonları üretirler. [9]

Naftakinonlar da çeşitli bitkilerde bulunur. K₁ vitamini bitki yaşamında ve K₂ vitamini bakteri etkisinin bir ürünü olarak çürümüş balık yemlerinde bulunur.[9]

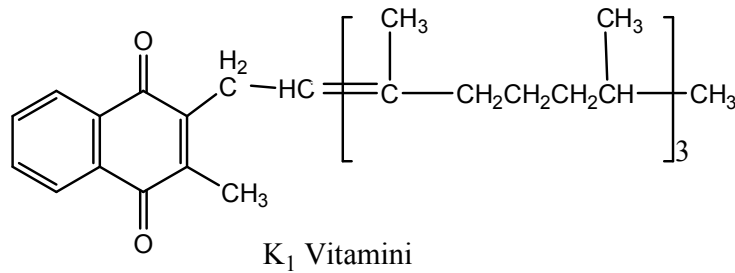
Hidroksinaftokinonlar (juglonlar); kına yapraklarında ve tomurcuklarında, fındık ağaçlarının yeşil yapraklarında bulunur. Bazı polihidroksinaftokinonlar (ekinokronlar), denizlerdeki bazı canlıların kabuklarına ve iğnelere kırmızı renk verir.[9]

Doğada bulunan bazı fenantrakinonlarda, teleforik asit (permanganat rengi) ve ksilen gibi pigmentler vardır. Teleforik asit mantar ve likenlerde; ksilinden ise meşe ve diğer sert ağaçların sarkan dalları üzerinde yeşil bir örtü olarak bulunur.[9]

2.1.4. Kinonların Özellikleri

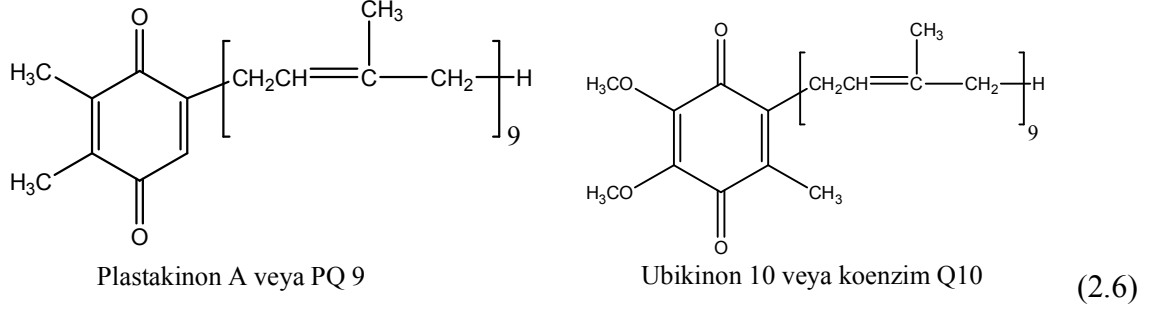
2.1.4.1 Biyolojik özelliği

Kinonlar, biyolojik açıdan mekanizmalara uygun olması, doğada çok çeşitli olmasından dolayı önemli bileşiklerdir. Kinonların birçoğu vitamin aktivitesine (K₁, K₂) sahiptir. 1,4-Naftakinon yapısı bulunduran K₁ vitamini kanın pıhtılaşmasını sağlama özelliğine sahiptir.[9]

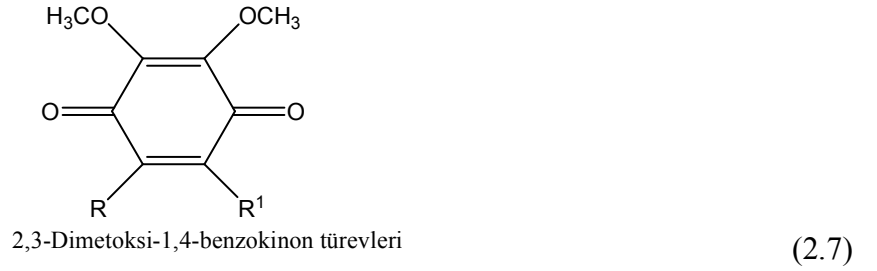


(2.5)

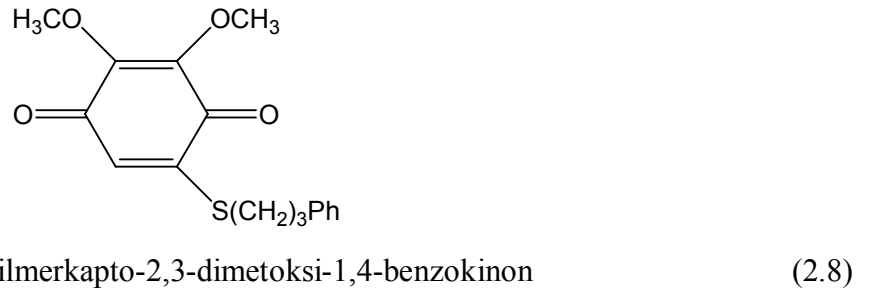
Kinonların bazıları bakteriostatik (ftiokol), bazıları sıtmaya karşı (hidrolapakol), bazıları da uyarıcı (plumbagin) olarak kullanılır. Biyolojik aktif kinonlara örnek olarak plastakinon ve ubikinon verilebilir. Bunlar bazı hayvan, bitki ve mikroorganizmalardaki bazı biyolojik reaksiyonları katalizler.[9]



Kinon çekirdeğinde, 5-kloro- veya 5-hidroksi- süstitüentlerinin olması veya doymamış bir yan zincir ve dallanma olması antitümör aktivitesi kazandığını göstermiştir.[11]

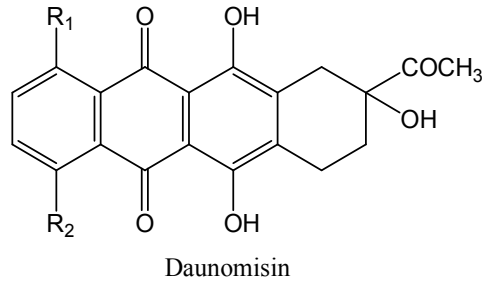


5- ω -fenilpropilmerkpto-2,3-dimetoksi-1,4-benzokinon, nükleik asit sentezinin güçlü bir yavaşlatıcısı olarak bulunmuştur.[12]

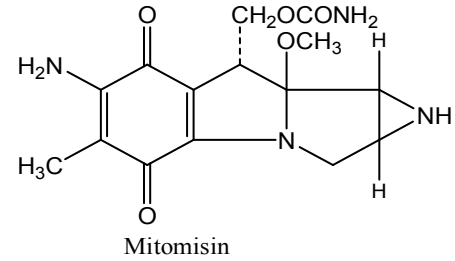
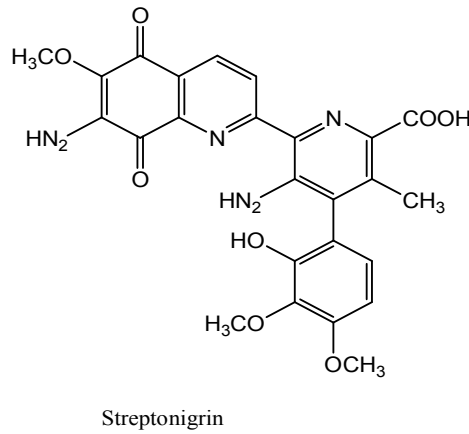


Daunomisin, çeşitli deneysel tümörlerin gelişmesini engelleyen bir antibiyotiktir. Çeşitli hayvansal tümörlere karşı tedavi amacı ile kullanılır. Streptonigrin'in antikanser

özelliğini gösteren en muhtemel bileşik aşağıda gösterilmiştir. Mitosinler de, *Streptomyces caespitosus*' dan elde edilen bir antitümör antibiyotığıdır.



(2.9)



(2.10)

2.1.4.2. Kinonların Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorbsiyon Spektrumu

p-Benzokinon'un UV spektrumunda alifatik karakter daha yoğundur ve konjuge diketonun UV spektrumuna benzer. Polarlığı değişen çözücülerde ana pik 240-250 nm aralığında oluşur. İkinci bir pik, 276-296 nm'de görülür ve çözeltiye sarı renk veren küçük absorpsiyon 400 nm'den daha yüksek nm' de görülür.

Ksiliden yeşildir ve 400-500 nm ve 600 nm' de pik verir. o-Kinonlar, p-kinonlardan daha renklidir. o-Benokinon, 260 ve 375 nm'de pik verirken önemli absorpsiyonu 590 nm'den sonraki görünür alanda oluşur.[9]

1,4-Naftakinon'un UV pikleri 245, 257, 335 nm'de verir. Anrakinonlar ise 243, 263, 405 nm' de görülür.[13]

2.1.4.3. Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

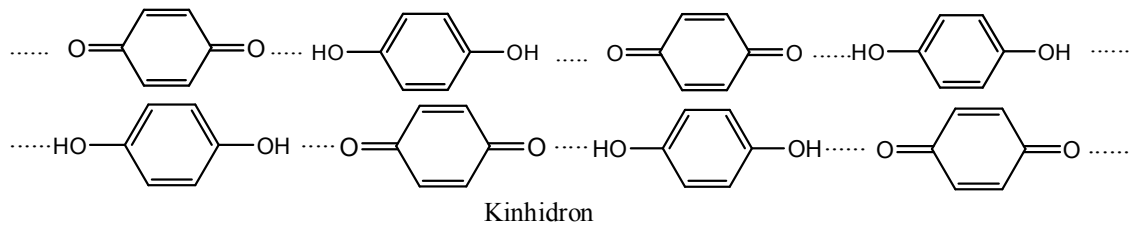
Kinonlar, katı halde özellikle süblimleşince uzun, şeffaf ve parlak iğnemsiz kystal yapıda bulunan pek çoğu doğa tarafından üretilen renkli bitki pigmentleridir.[19].Aromatik bileşiklere göre daha kolay parçalanır ve güzel kristalenebilen karakteristik keskin kokuya sahiptir.

Çok fazla konjuge olmalarından dolayı renklidir. p-benzokinon sarı, o-kinon kırmızıdır. p-benzokinon, 115.7 °C erime noktasına sahip parlak sarı kristallerden oluşur. Kolaylıkla süblime olur, su buharı ile destillenir. Bu esnada her zaman bir miktarı bozunur. Aksırmaya sebep olan garip bir kokusu vardır. Su, eter, alkol ve diğer organik çözücülerde çözünür. Tahriş edicidir ve katı, buhar ve çözünmemiş hallerde gözler için görme kaybına neden olur.[9]

Naftakinonlar, genellikle sarıdır ve yalnızca 1,4- bileşikleri su buharı ile uçar. p-benzokinona benzer özelliklere sahiptir. Antrakininon ise 284-285 °C'de eriyen kokusuz, su buharı ile uçmayan, çözücülerde zor çözünen sarı renkli kristallerdir. Fenantrenkinon ise 209 °C'de eriyen, kokusuz, uçucu olmayan, portakal renkli büyük kristallerdir.

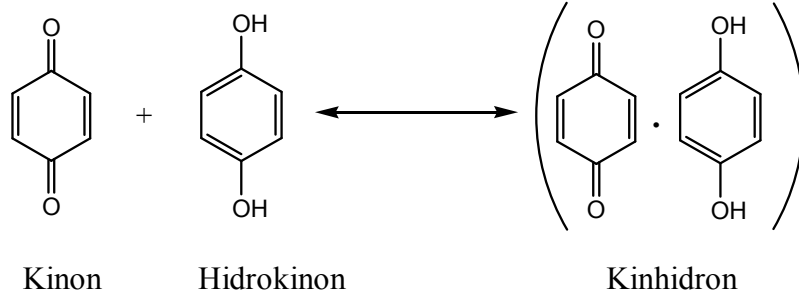
2.1.4.4. Kinonların Yük-Transfer Kompleksleri

p-Benzokinon'un indirgenmesi sırasında, kinhidron, $C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$ oluşmasından dolayı yeşil bir renk görülür. Kinhidron; kinon ve hidrokinonun bir moleküler kompleksidir. Bu kompleks, bir π kompleksi veya bir yük-transfer kompleksidir. Kinon ve hidrokinon molekülleri iki paralel düzlem arasında bulunurlar. İki molekül arasında oluşan hidrojen bağları ve benzen halkasının nükleofilik oluşu nedeniyle hidrokinon halkasından kinon halkasına elektron aktarımının olması moleküllerin assosiasyonuna neden olur.[14]



(2.11)

Kinhidronda benzen ve kinon halkaları birbirini izler fakat bunların durumu tespit edilmiş değildir. Elektronların hidrojenler üzerinden kaymasıyla, moleküldeki benzen halkalarının kinon halkalarına, kinon halkalarının da benzen halkalarına dönüşmesi şeklinde bir mezomeri vardır. Buna merikinoid mezomeri denir. Kinhidronun koyu rengi, merikinoid mezomeriden ileri gelir. Bunun dışında organik birçok boyada merikinoid izomeri mevcuttur.



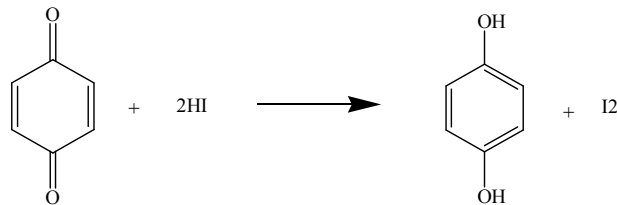
(2.12)

Kinon-hirokinon çifti bir redoks sisteme örnektir. Bu sistem yarım pil olarak kullanılabilir. Canlı organizmada ise kinon bulunmadığından dolayı bu işten sorumlu bileşik ise naftakinondur.[14]

Kinhidronu'nun erime noktası, 171 °C 'dir. Sıcak suda çözünebilir. Kinhidron ile bir çözeltinin pH'ını ölçebiliriz.[14]

2.1.5. Kinonları Tanımlama ve Ayırma Yöntemleri

Kinonların tanımlanması kolaylıkla indirgenmesi ve iyodürü iyodine yükseltmesi özelliğine dayanır. Potasyum iyodürün seyreltik sülfürik asit ile reaksiyonundan HI çıkar ve HI, kinonlar ile reaksiyona girerek I₂ oluşur. İyodin kağıt ile rahatlıkla test edilebilir.



(2.13)

Spektroskopik yöntem ile IR- Konjuge olmayan ketonlarla karşılaştırıldığında olefinik çift bağlarla konjugasyon nedeniyle kinonlardaki C=O stretching frekansta $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ kayma olur. Absorpsiyon $1660-1675 \text{ cm}^{-1}$ arasında gerçekleşir. Bu nedenle C=C strechi 1660 cm^{-1} kayar ve absorpsiyon şiddeti artar. UV- Kinonların UV spektrumu α - β doymamış ketonların spektrumuna benzer. Güçlü K piki 245 nm , zayıf R piki 435 nm gözlenir. NMR- α - β doymamış karbon atomlarına bağlanan protonlar $\sim 7.0 \delta$ de absorbe olur. Örneğin p-Benzokinon protonu 6.8δ absorbe olur.

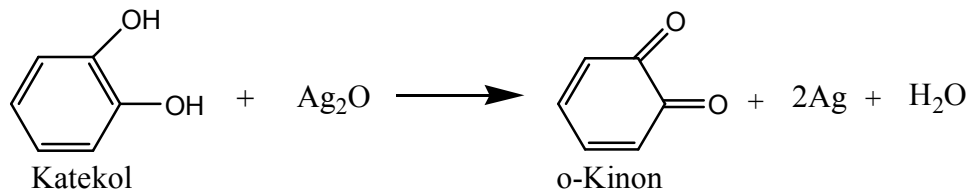
Kinonların ayrılması genel bir prosedür olan TLC metoduyla olur. Kinonlar renkli olduklarından UV lambasında kolaylıkla kontrol edilebilir. Ayrıca farklı yöntemlerde uygulanabilir. Basit benzokinonlar ve naftakinonlar lipitlerde çözünür ve saf benzen, saf kloroform veya bu çözücülerin karışımlarında ayrılabilirler.[15]

2.1.6. Kinonların Başlıca Sentez Yöntemleri

2.1.6.1. Yükseltgeme ile Kinon Sentezi

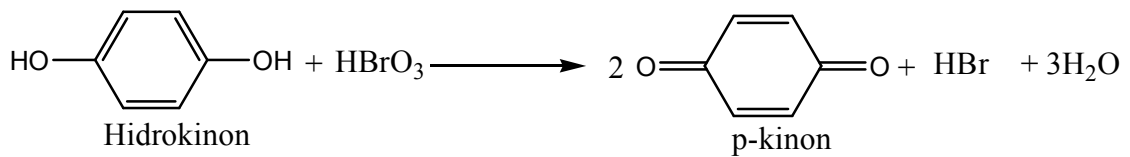
Kinon sentezinde en önemli metodlardan birisi yükseltgeme ile kinon sentezidir. Bu grup bileşikler difenoller, aminofenoller ve diamin gibi hidroksi ve amino grubu içeren bileşiklerdir. Yükseltgeme kolaylığı büyükten küçüğe doğru dihidro >fenol ve anilin > hidrokarbon sırasını izler.[16]

Eter içindeki gümüş oksit ile o-dihidroksibenzen (katekol)' in muamele edilmesiyle sentezlenir.[17]



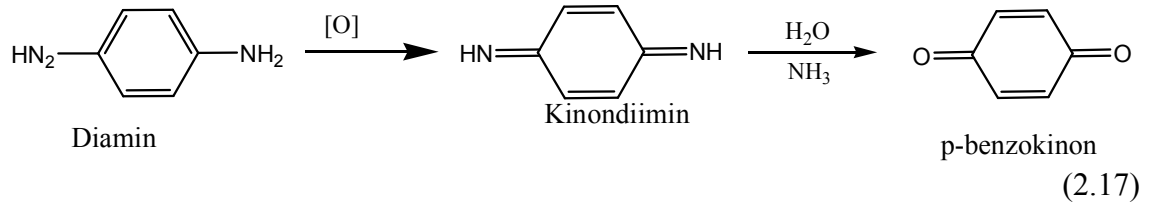
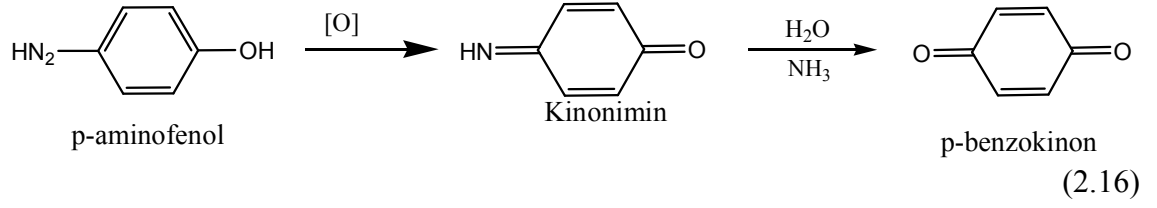
(2.14)

FeCl_3 , HBrO_3vb yükseltgenler ile de hidrokinondan kinon sentezlenebilir.

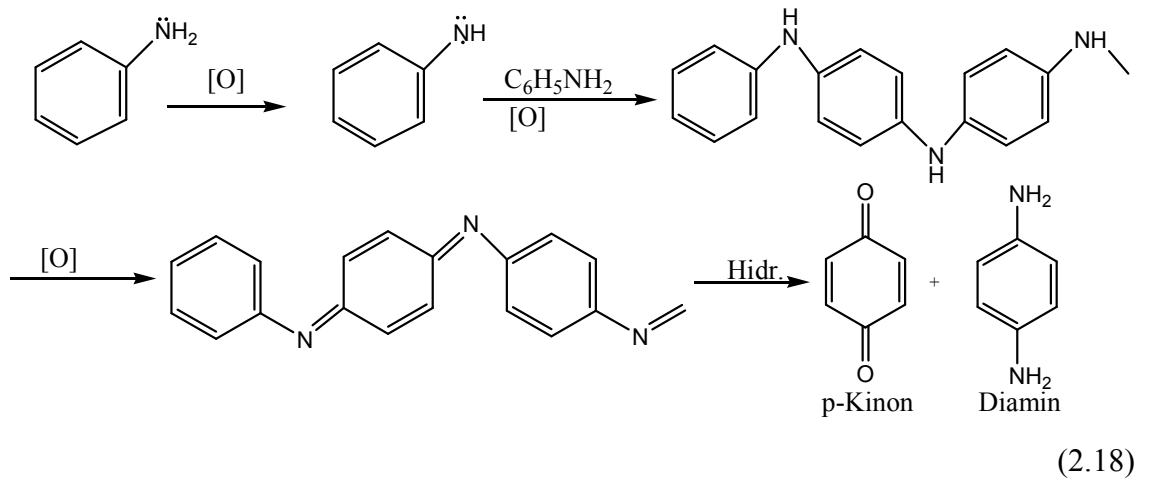


(2.15)

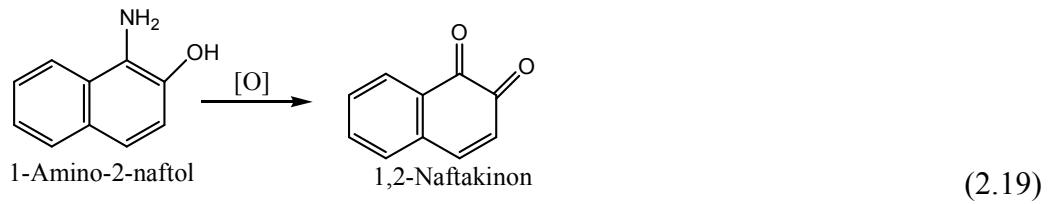
p-Aminofenol ve Diaminin oksidasyonu sırasında başlangıçta kinoniminler ve kinondiiminler oluşurlar ve bunlar sulu çözeltide, kolaylıkla hidroliz olurlar

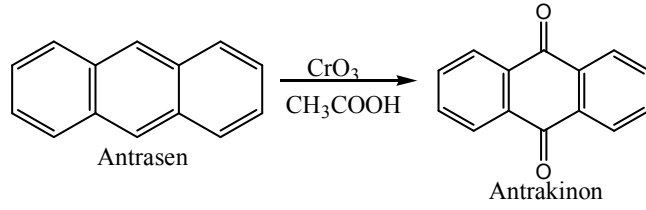


Kinonlar , anilinın yükseltgenmesiyle elde edilebilirler. Anilin, sülfat asidli dikromat çözeltisi içinde, serbest radikalik mekanizmaya göre yürüyen bir reaksiyon verir. Önce anilin siyahı denilen koyu renkli bir ara ürün oluşur. Bunun daha ileri yükseltgenmesi ve hidrolizi ile kinon elde edilir.[14]



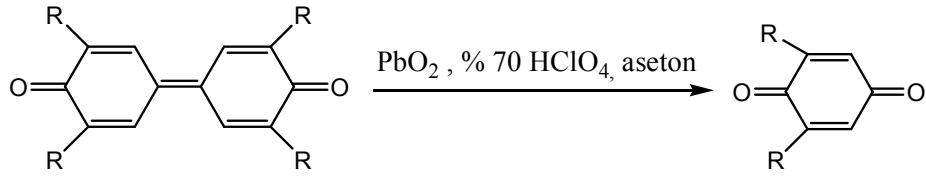
Arenler, CrO₃-asetik asit, H₂O₂-asetik sit gibi yükseltgeyicilerle kinonlara yükseltgenir ancak verim düşüktür.





(2.20)

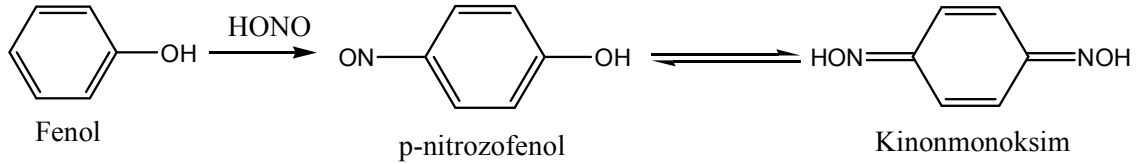
Güçlü asitler varlığında Difenokinonlar yükseltgenerek p-benzokinonları meydana getirir.[19]



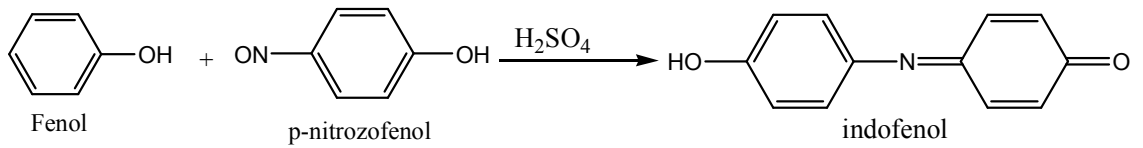
(2.21)

2.1.6.2. Kinonların Elektrofilik Reaksiyonlar ile Hazırlanması

Fenolleri, nitroz asit ile etkileştirilmesiyle p-nitrozofenol oluşur. Bu bileşik ise tautomerisi olan kinonmonoksim ile dengededir. Nitrozofenoller, birer süstitüe kinonmonoksim olan indofenollerin sentezinde kullanılır.



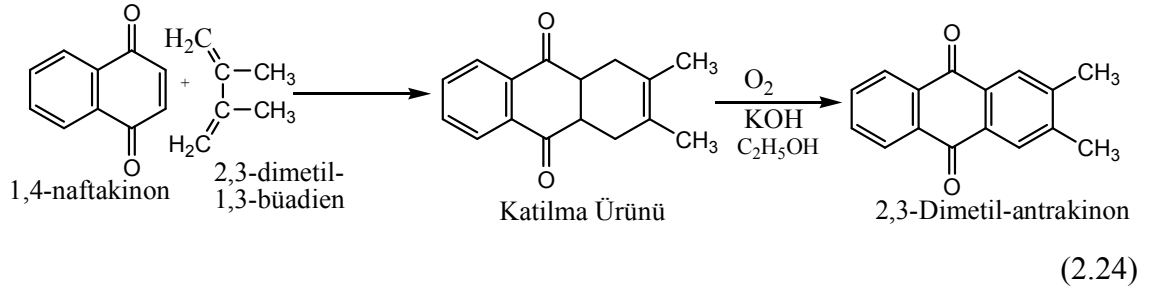
(2.22)



(2.23)

2.1.6.3. Kinonların Halka Katılma Reaksiyonu ile Hazırlanması

Diels-Alder reaksiyonunda kinonlar dienofildir. Bunun sonucunda 1,3-dienlerle yeni kinonları oluştururlar.

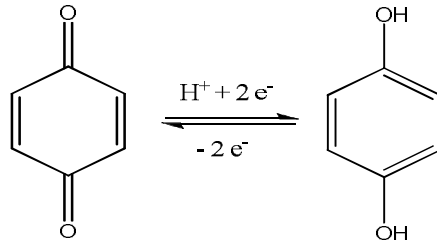


2.1.7. Kinonların Reaksiyonları

Kinonlar, aromatik olmayan bis α , β -doymamış keton bileşikleridir. Bu nedenle aromatik bileşiklerden daha çok α,β -doymamış ketonlara özgü reaksiyonları verir. Kinonlar 4π elektron düzenine sahiptir.[16]

2.1.7.1. İndirgenme Reaksiyonları

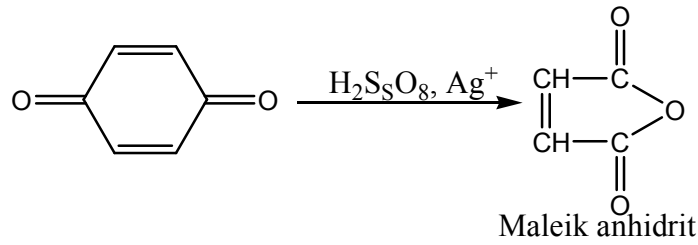
p-benzokinonu hidrokinona dönüştürmek için elektron içeren asidik indirgenme (örneğin metalleri çözerek) yöntemi kullanılabilir. En uygun indirgeme vasıtası SO_2 dir.



Bu gibi indirgenme reaksiyonları biyolojik anlamda önemlidir. Kanın pıhtılaşmasına yardımcı olan K vitamini indirgenme reaksiyonuna örnek olarak gösterilebilir.

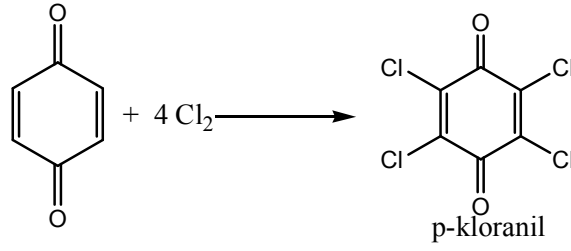
2.1.7.2. Yükseltgeme reaksiyonları

Kinonlar, yükseltgenmeleri sırasında halka parçalanarak maleik anhidrit oluşur.[14,20]

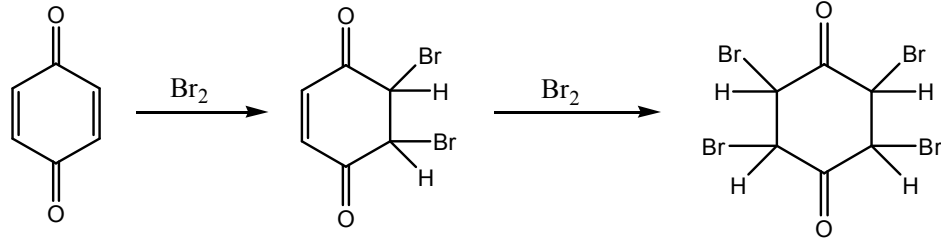


2.1.7.3. Halojenler ile Reaksiyonu

Kinon bromla bir katılma ürünü verdiği halde, klorla bir yerdeğiştirme ürünü meydana gelir.



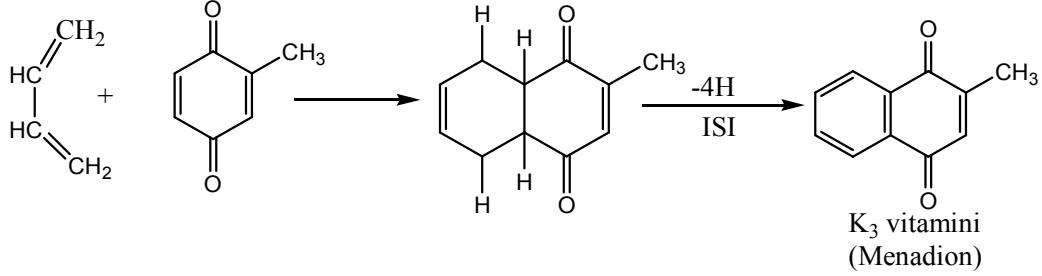
(2.27)



(2.28)

2.1.7.4.. Dienler ile Diels Alder Reaksiyonları

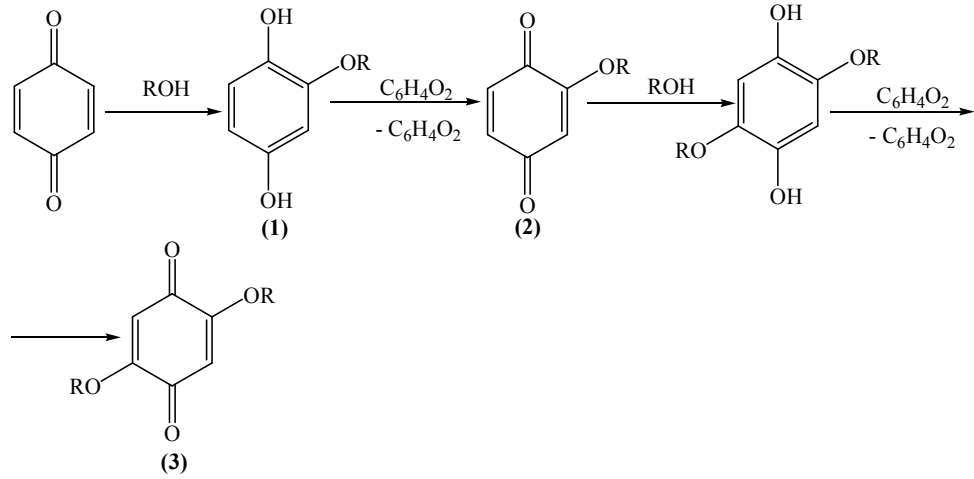
İki karbonil grubu arasında olefinik bağ içeren bütün maddelerde olduğu gibi, kinonlar da konjuge diolefinlerle birleşebilir. Örneğin; tolukinon butadienle birleşerek 2-metil-1,4-naftokinonu yani K₃ vitaminini oluşturur.



(2.29)

2.1.7.5. Alkoller ile Reaksiyonu

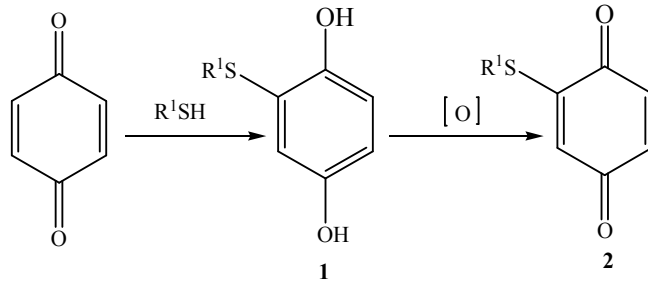
Birincil alkollerin kinonlar ile reaksiyonu kataliz varlığında gerçekleşir: bu katalizörler çinko, kadmiyum, kalsiyum, magnezyum. Reaksiyon alkolün kinona mükleofilik katılmasıyla başlar (1) daha sonra başlangıç kinonuyla alkoksikinona yükseltgenir (2), ikinci alkol molekülü katılır ve 2,5-dialkoksi-1,4-benzokinon (3) son ürün olarak çıkar.



İkincil alkoller ile reaksiyonları vardır, ancak üçüncü dereceden alkoller ile reaksiyon vermezler.

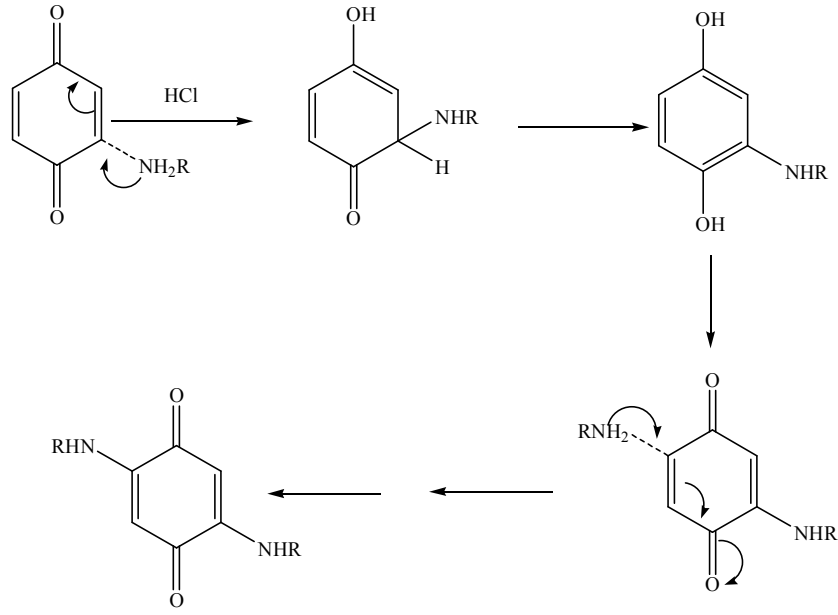
2.1.7.6. Tiyoller ile Reaksiyonu

Tiyoller ve tiyofenoller 1,4-nafakinonlar ile 1,4-ürünler (1) oluşturacak şekilde reaksiyona girerler. Bu ürünler hava veya başlangıç maddesi olan kinon tarafından yükseltgenir ve alkiltiyo- veya ariltiyoquinon (2) meydana gelir.



2.1.7.7. Aminler ile Reaksiyonu

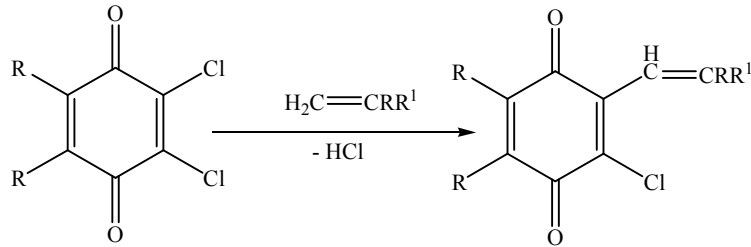
Bu, 4 pozisyonunda da H'nin NHR ile iki kez yer değiştirme reaksiyonuyla olur. Aromatik halka oluştuğunda kinona kolaylıkla yükseltgenir.



(2.32)

2.1.7.8. Olefinlerle ile Reaksiyonu

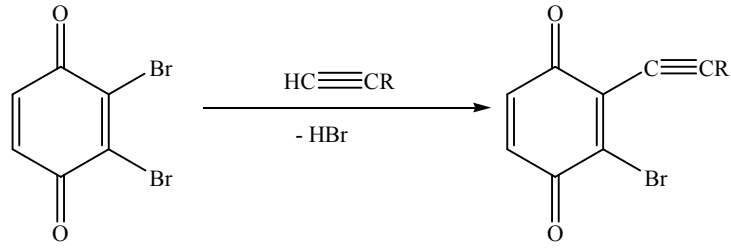
Halojenkinonlar C-nükleofilleriyle yoğunlaştırıldığında yeni karbon-karbon bağı olan kinoidal ürünler verir. Olefinlerin aktif çifte bağları kloranil veya 2,3-diklor-1,4-naftakinon ile reaksiyona girdiğinde alkenil-sübstitüe kinonlar oluşur.



(2.33)

2.1.7.9. Asetilen ile Reaksiyonu

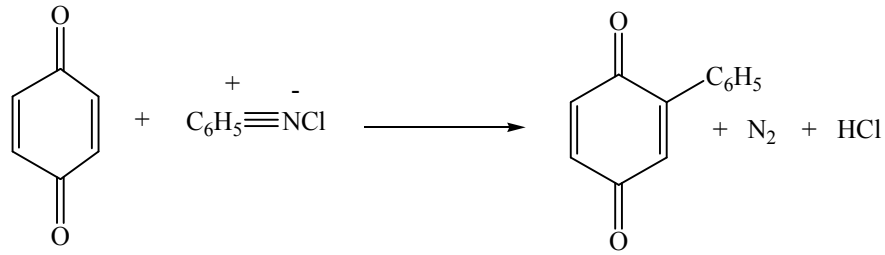
Asetilenlerde olefinlere benzer şekilde halojenkinonlar ile reaksiyona girerler. Sonucunda tek adımda alkinilkinonlar oluşur.



(2.34)

2.1.7.10. Diazonyum Tuzları ile Reaksiyonu

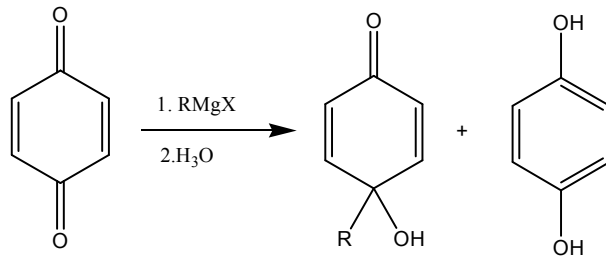
p-Benzokininon diazonyum tuzları aracılığı ile arillenebilir.[9]



(2.35)

2.1.7.11. Grignard Reaktifleri ile Reaksiyonları

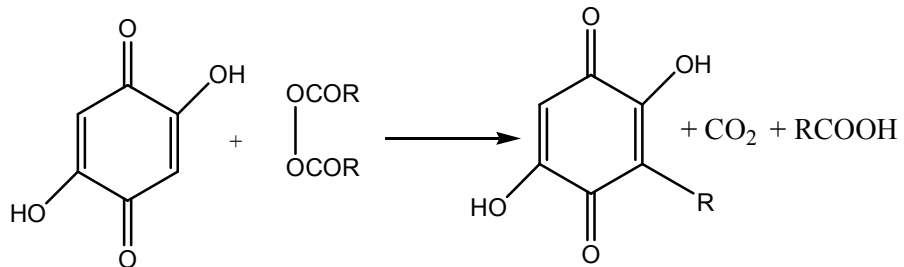
Grignard reaktifleriyle olan reaksiyonunda hidrokinon oluşur.[21]



(2.36)

2.1.7.12. Açılperoksitler ile Reaksiyonu

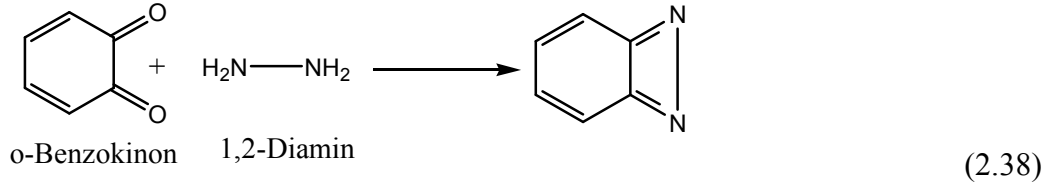
p-Benzokininonların açılperoksitler ile olan reaksiyonu da daha ileri alkilasyon veya arilasyon ile sonuçlanır.[9]



(2.37)

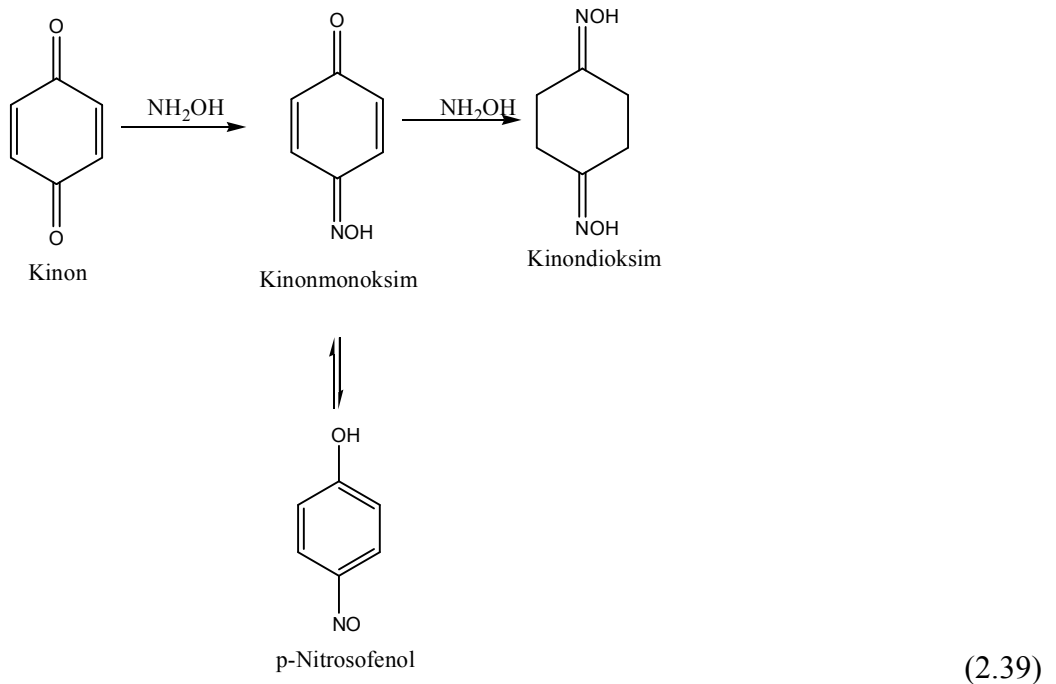
2.1.7.13. o-Benzokinonun Hidrazin ile Reaksiyonu

o-Benzokinon; 1,2-diaminlerin kinoksalinler ve fenazinler oluşumu yoluyla karakterize edilmesinde kullanılır. Bununla birlikte daha büyük o-kinonlar, genellikle daha çok kristal ürünler verdiklerinden daha kullanışlıdır.[9]



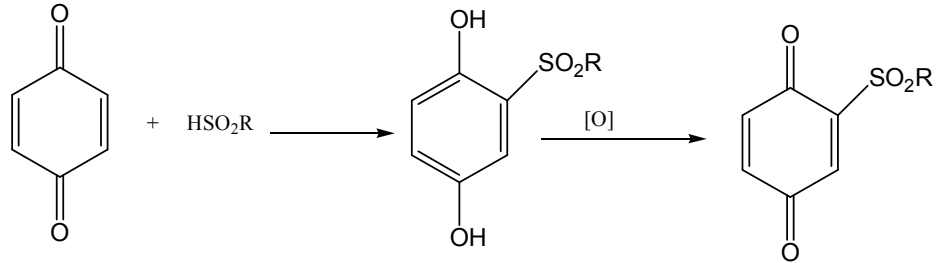
2.1.7.14. Hidroksilamin ile Reaksiyonu (Oksim Oluşumu)

Kinonlar, hidroksilamin ile reaksiyona girerek Kinonmonoksim ve Kinondioksim oluşur. Kinonmonoksim p-nitrosafenolün tautomerisidir. p-Benzokinonun dioksimi, monoksimi gibi kolay hazırlanır fakat fenilhidrazinin aşırısı hidrokinona indirgenmeye neden olur.[9]



2.1.7.15. Kinonların Sülfirik Asitlerle Reaksiyonu

Sülfirik asitlerin 1,4-Benzokinonlara nükleofilik katılması katalizörün yokluğunda olur ise uygun 2,5-dihidroksi-1-alkil(veya aril) sülfonil benzenleri meydana getirir. Bunlarda uygun sülfonil kinonlara dönüşür.



(2.40)

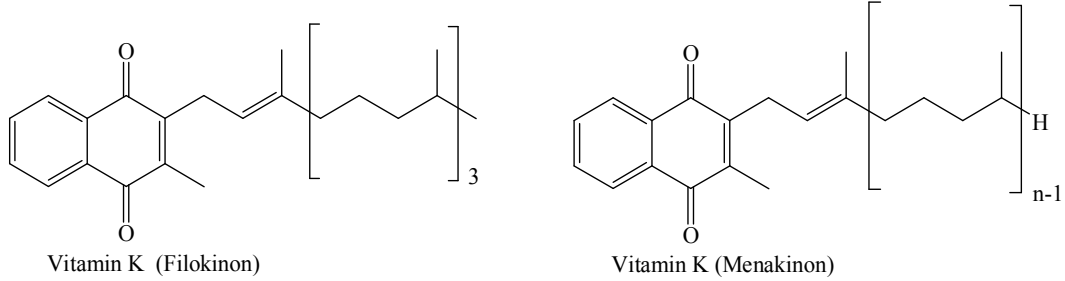
2.1.8. Kinonların Kullanım Alanları

Kinonların kullanım bakımından alanı çok geniştir. Tarihsel olarak incelendiğinde en büyük uygulama alanlarından birisi ise kurutucu sanayiidir. Bugünde kinon tipli bileşikler kurutucu olarak, fotoğrafçılıkta ve elektrofotografçılıkta luminofores olarak, optik kuantum jeneratörlerde, likit kristallerde, fotokromik materyallerde ve sintilatörlerde kullanılıyor.[1]

Kinon türevlerinin bazıları; böbrek, akciğer, beyin ve kalp organların hastalıklara karşı korunmasında ve tedavisinde kullanılır. Eczacılıkta bazı ilaç bileşimlerinde de kullanılan kinon bileşikleri tıbbi alanda faydalı bileşiklerdir.[23]

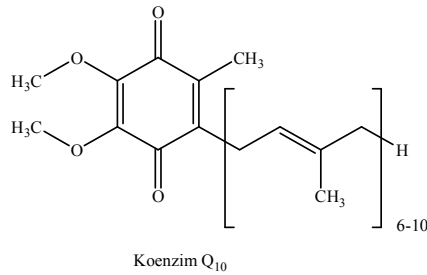
Hidrokinonun, gümüş iyonlarını metalik gümüşe indirgemesi fotoğrafçılığın temelini oluşturur. Işıktan etkilenmiş gümüş halojenür kristalindeki gümüş iyonları, etkilenmemiş kristaldekine göre oldukça kolay indirgenirler. Fotoğraf banyosunda kullanılan hidrokinon, ışıkta etkileştirilmiş bu iyonları diğerine göre daha hızlı indirger. Daha sonra tepkimeye girmeyen gümüş iyonları, sodyum tiyosülfat($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ile suda çözünen gümüş kompleksine dönüştürülür ve film üzerinden yıkanarak uzaklaştırılır. Bildiğimiz negatif film oluşur.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda kinonların biyolojik aktiviteleri üzerinde durulmaktadır. Özellikle naftakinon türevlerinin çok geniş biyolojik etkisi olduğu görülmüştür. Bunlardan en bilineni vitamin K (filokinon, menakinon), kanamayı önleyen vitamin olarak görev yapar.



(2.41)

Koenzim Q (ubikinon), benzokinon türevidir ve hayvanlarda, bitkilerde, mikroorganizmalarda bulunur. En çok mitokondrinin iç çeperlerinde ve bakterilerde bulunur. En önemli özelliği hücreye enerji üretmektir. Aynı zamanda yağda çözünen antioksidan görevi yapmaktadır. Son yıllarda ubikinonun uzun ömüre etkisi, kalp damar hastalıklarında yardımcı tedavi, yaş ile ilgili rahatsızlıkları kısmi önlemesinden dolayı araştırmalar artmıştır.[22]



(2.42)

Kinonlar aynı zamanda analitik reaktifler olarakta kullanılmaktadır. Halojen- ve siyanokinonlar organik sentezlerde vazgeçilmez dehidrojen ajanlar olarak kullanılmaktadır.[1]

Tetrakloro-p-benzokinon, tetrabromo-p-benzokinon ve 2,3-dikloro- ve 2,3-dibrom-1,4-naftokinonun türevleri gibi halojenlenmiş kinonlar, mantar öldürücü etkiyi gösterir.[24]

2.2. KÜKÜRT ATOMU VE TİYOLLER

2.2.1. Kükürt Atomu Hakkında Genel Bilgiler

S atomunun en kararlı hali temel haldir. Temel halde iken 2 çiftleşmemiş elektronunu verir. S molekül halinde de bulunabilir. Molekül halinde ise sekiz atomik siklik molekül (siklo okta-S) S₈ olarak bulunur. Analogu olan oksijen bu şekilde bulunmaz.

Kükürt; atom numarası 16, atom ağırlığı 32,064 olan, -2, +4 ve +6 değerliklerini alabilen, ‘‘ S’’ sembolü ile gösterilen, limon sarısı renginde bulunan yalın katı bir ametaldir.

Saf kükürt tatsız ve kokusuzdur. Karbon disülfürde ve karbon tetraklorürde çözünür, fakat suda çözünmez. Elementin erime noktası 119°C, kaynama noktası ise 444,6°C’dir. Kükürt havada 261°C’de hemen yanabilir. Isı ve elektrik iletkenliği zayıftır. Kükürtün yoğunluğu 2,07 g/cm³’tür. Kükürt tatsız, kokusuz bir katıdır, ısı ve elektriği iyi iletmez. Sıcak suya bir parça kükürt atıldığında hafif çatırtılar çıkar. Isıtıldığında 115-120°C dolayında eriyerek açık sarı bir sıvı verir. Suda çözünmemesine karşın benzende hafifçe çözünür ama en önemli çözücüsü karbon sülfürdür.

Anadolu'nun bazı yörelerinde hayvan uyuzunda ve hayvanların mide bağırsak parazitlerini düşürmek için kükürt kullanılır.

2.2.1. Tiyoller Hakkında Genel Bilgiler

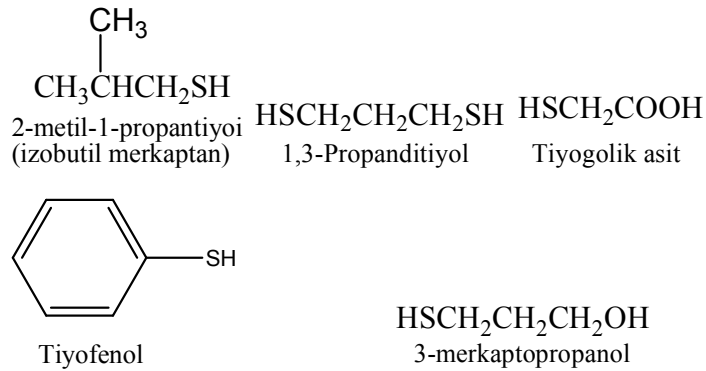
Tiyoller, alkollerin (-2) değerlikli oksijen yerine (-2) değerlikli kükürt atomunun geçmesiyle meydana gelen bileşiklerdir. Genel formülleri R-SH dır. Endüstride ‘‘merkaptan’’ olarak bilinir. Tiyollerin izole edilebilen ilk üyesi etantiyol(CH₃CH₂SH).[9,25]

Genellikle çok az konsantrasyonlarda bile keskin ve hoş olmayan bir kokusu vardır. Formülündeki karbon sayısı ile kokunun şiddeti ters orantılıdır, çok az kokan tiyol çeşitleri 1- dodekan ve daha yüksek molekül ağırlığa sahip tiyollerdir. Sarımsakta 2-propen-1-tiyol(allil merkaptan) ve soğanda propantiyol şeklinde bulunur. Çeşitli besin

ürünlerinde örneğin; peynir,süt, kahve ve istiridyelerde tiyoller (özellikle metantiyol) ppm konsantrasyonlarında görülmüştür. Doğal gazlar, metantiyol ve etantiyol içerir.[26]

2.2.2. Tiyollerin Adlandırılması

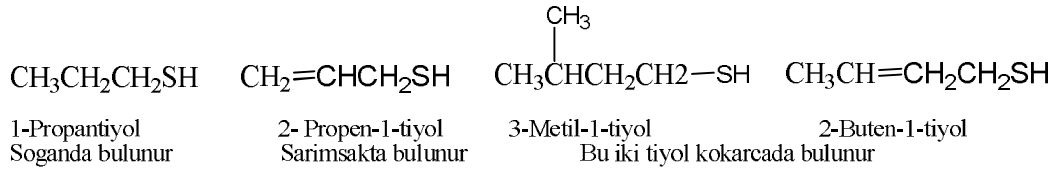
Bu bileşikler ilk kez Zeise tarafından civayı yakalama özelliklerinden dolayı latince anlama gelen merkaptanlar olarak adlandırılmıştır.IUPAC adlandırılmasına göre –SH grubu sona gelen tiyol kelimesiyle belirtilir. Karbon zincirini numaralandırırken –SH grubuna bağlı karbona en düşük numara verilir. SH grubunun bağlı olduğu karbonun numarası isimde belirtilir ve diğer yan zincirler hidrokarbonların adlandırılmasındaki kurallara göre isme eklenir. Aşağıdaki örneklerdeki gibi isimlendirilir. Bunun yanısıra –SH grubu ‘Sülfidril’ grubu olarak da bilinir.[9]



(2.43)

2.2.3. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tiyollerin en belirgin özelliği hoş olmayan kokuları ve zehirli olmalarıdır.. Düşük molekül ağırlığı olan tiyollerin özellikle C₁ ve C₆ alkan tiyoller diğer tiyollerle karşılaştırıldığında az konsantrasyonlarda bile çok keskin kokuları vardır[33]. Soğanda ve sarımsakta bulunan keskin kokuyu tiyoller verir örneğin sarımsakta sadece 1% oranında sulfur bulunmaktadır ve insan burnu etantiyölü milyarda bir oranında (ppm) bile farkeder. Kokarcalarda ise savunma amaçlı salgıladıkları kokularda 3-metil-1-butantiyol ve 2- buten-1- tiyol vardır.[27]



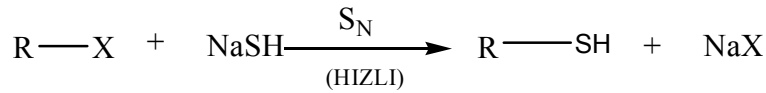
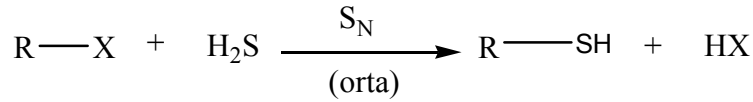
(2.44)

Metantiyol ve etantiyol oda sıcaklığında gaz halinde diğer tüm tiyoller sıvı halde bulunurlar.

Tiyollerdeki kükürde bağlanmış hidrojen atomu, alkollerdeki oksijene bağlanmış hidrojen atomuna göre daha asidiktir. Bunun nedeni tiyol ve alkollerin iyonlaşması iki basamakta yürürken alkolün ikinci basamağındaki O-H bağ enerjisinin(110kcal/mol) S-H bağ enerjisinden(81kcal/mol) büyük olmasıdır.

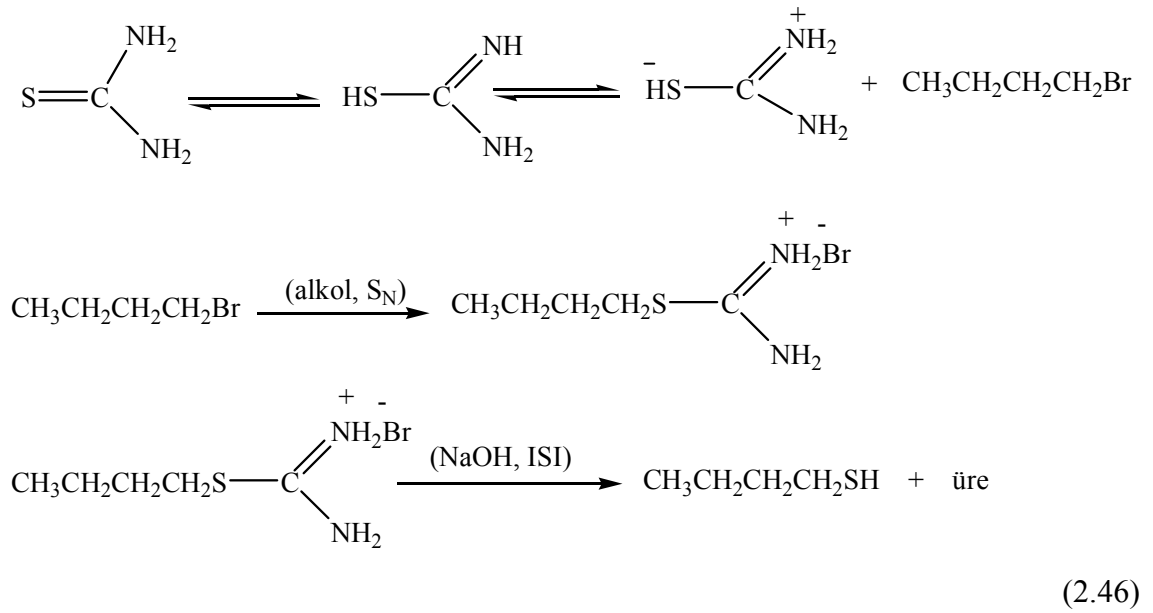
2.2.4. Tiyollerin Sentez Yöntemleri

Tiyoller, H_2S ve $\text{H}_2\text{S}'$ in alkil halojenürlerle reaksiyonları sonucu elde edilebilir. Bu reaksiyonlar S_N reaksiyonlarına göre hazırlanır.[26]

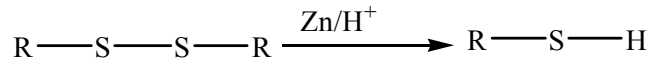


(2.45)

Alkil halojenürlerin tiyoüre ile tiyollenmesiyle alkiltiyoller elde edilir. Tiyoüre, alkil halojenürlere -S- üzerinden alkillenerek S-alkilizotiyoüreler oluşur. Bunların baz katalizli hidrolizi ile tiyol + üre meydana gelir. Tiyoüre, EN 180 °C olan , suda ve alkolde çözünen bir katıdır. Tiyoeter oluşumunu engellemek için bir nükleofil gibi davranan tiyoüre kullanırız.[26]

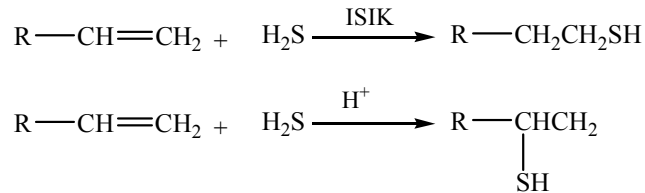


Disülfidin asit varlığında çinko ile indirgenmesi sonucu tiyol elde edilebilir.[26]



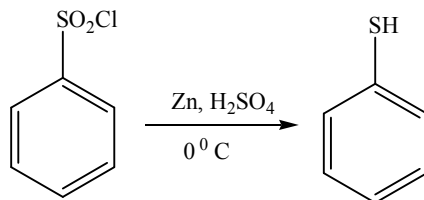
(2.47)

Alkenlerden H₂S varlığında tiyol sentezi endüstride kullanılan yöntemlerden birisidir. Işık ortamında olursa; ışık kataliz reaksiyonla markovnikov katılması geçerli olur ve tiyol grubu primer bağlanır. Işıksız ortamda olursa; asit kataliz reaksiyonla anti markovnikov katılması geçerli olur ve tiyol sekonder bağlanır.[26]



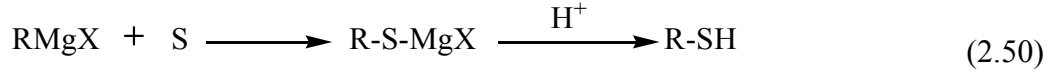
(2.48)

Aril sülfonil klor ile çinko ve sülfirik asit varlığında tiyol elde edilebilir.[28]

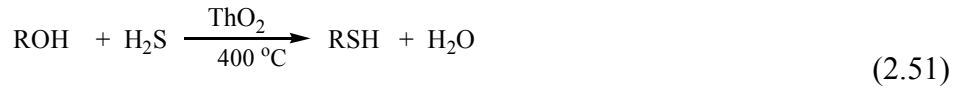


(2.49)

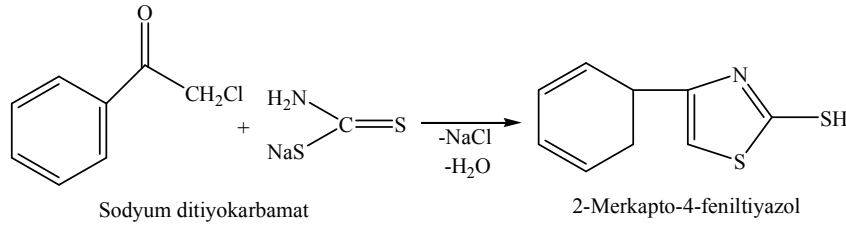
Grignard reaktiflerinin kükürt ile etkileşmesi sonunda tiyoller elde edilebilir. Kükürt, Grignard reaktiflerine katılabilir ve halomagnezil tiyol tuzları oluşur. Bunların asitli ortamda hidrolizi tiyolleri verir.



Alkil halojenürler, genellikle alkollerden elde edildiğine göre tiyolleri doğrudan alkollerden elde etme olanağı mevcuttur. Bundan dolayı R-OH ve H₂S buharları, 400 °C de , toryum oksit katalizörü üzerinden geçirilmektedir.



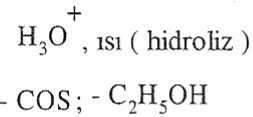
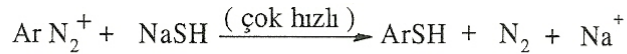
Heterosiklik tiyoller ise α-klorketonların ditiyokarbamik asitlerle muamele edildiğinde 2-merkaptotiyazol türevleri verir.



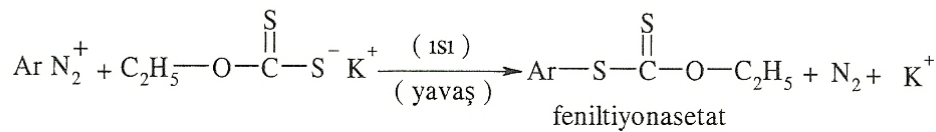
(2.52)

Aromatik tiyoller, diazonyum tuzlarından elde edilebilirler. Hidrojen sülfür iyonu(HS⁻) çok güçlü bir nükleofil olduğundan reaksiyon çok hızlı olur ve kontrolden çıkarak patlamalar olabilir. Bu yüzden HS⁻ yerine daha zayıf nükleofil olan ksantat tuzları kullanılır.[26]

SH⁻ bağlanması ;



Ksantat bağlanması ;



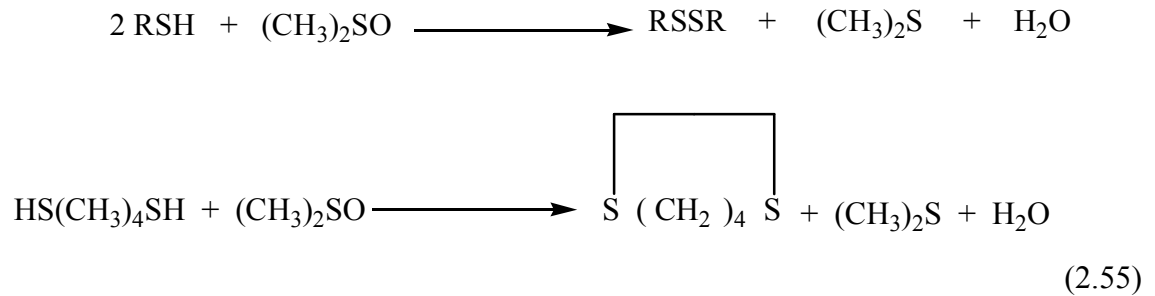
(2.53)

2.2.5. Tiyollerin Reaksiyonları

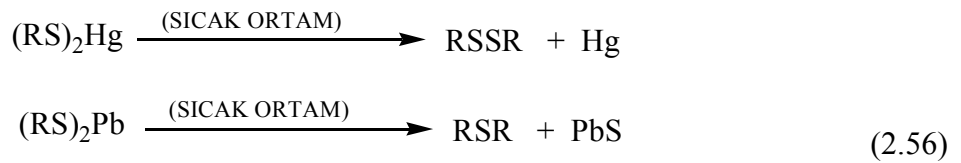
Tiyollerin, en önemli reaksiyonları oksijenle olan reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlarda tiyoller, disülfidleri verirler. Tiyoller hava oksijeni veya hidrojen peroksit, iyot, FeCl₃ gibi ılımlı yükseltgenlerle yavaşça yükseltgenebilirler. Bundan yararlanarak ham petrolün tiyol safsızlıkları disülfidlere yükseltgenerek uzaklaştırılır.[29]



Tiyoller sıcak ortamda, dimetilsülfoksit ile yine disülfürleri verir. Bu metod bazı uç ditiyolleri siklik disülfürlere kolayca dönüştürebilir.



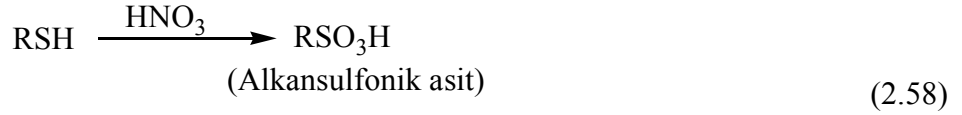
Kurşun merkaptidler (yüksek tiyollerden) benzinde çözünebilmektedirler fakat; atmosferik oksijen tarafından peroksitlere dönüştürülürler ve bunlar benzinde çözünememektedir. Civa ve kurşun merkaptidler pirolize olup disülfite ve sulfite dönüşürler.



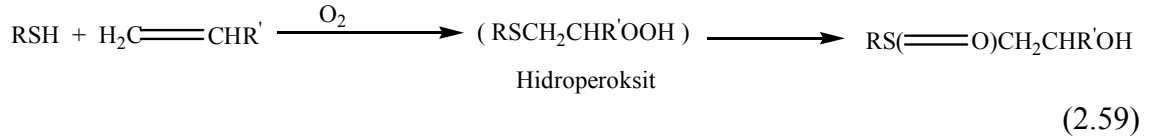
LiAlH₄ ve NaHSO₃ gibi indirgenler disülfürleri tiyollere indirger.



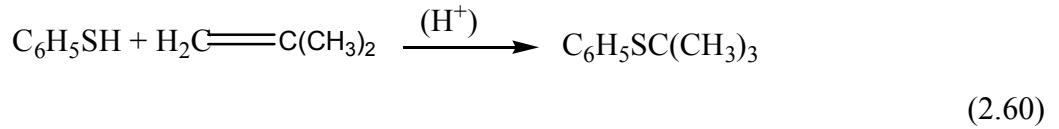
KMnO₄, HNO₃,..... gibi bileşikler güçlü yükseltgenlerdir ve bunlar tiyolleri sülfonik asitlere yükseltgerler.



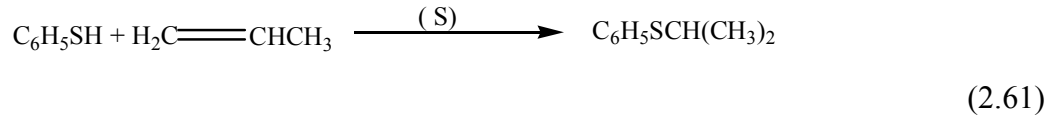
Tiyollerin, olefinlere yükseltgen katılması sonucu β -hidroksisülfoksitler meydana gelir. Bu sırada, ara ürün olarak hidroperoksit oluşur, ama oda sıcaklığında kararlı değildir ve tekrar sülfoksitlere dönerler.[29]



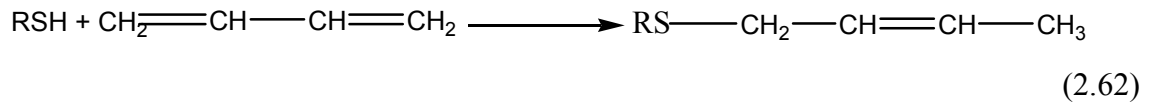
Tiyollerin olefinlere katılması iyonik mekanizma vasıtası ile de olabilir. Bu mekanizmaya göre tiyofenol ile izobutilen sülfürik asit varlığında fenil ter-butil sülfürü oluşturur.



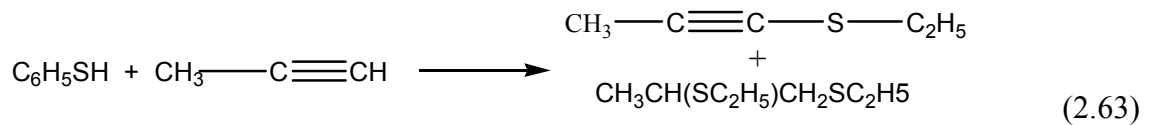
Tiyofenol, propilenle birlikte elementel kükürt varlığında ısıtıldığında, reaksiyon Markovnikov katılma mekanizmasına göre gerçekleşir.



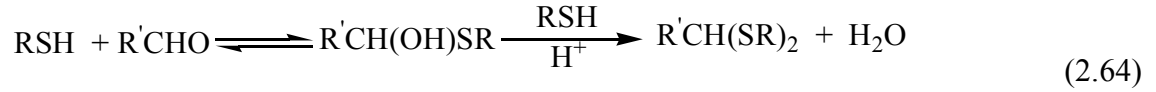
Tiyollerin, butadien veya 2,3-disübitüe butadienlere serbest radikalik katılmasından genelde 1,4-katılma ürünü oluşur.[29]



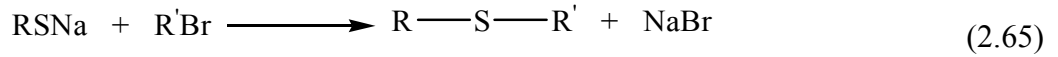
Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılabilirler. Alkilasetilenle birlikte anti-Markovnikov mono ürünü ve 1,2-di katılma ürünü oluştururlar.[29]



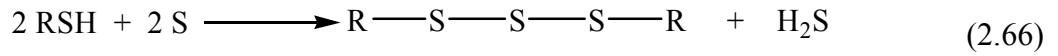
Tiyollerin aldehitlerle birlikte asit-katalizli reaksiyonlarından merkaptaller elde edilir. Bu reaksiyon sırasında oluşan ara ürün hemimerkaptal kararsızdır.



Tiyoller güçlü nükleofilik yapıya sahip bileşiklerdir ve bundan dolayı birçok reaksiyonda tiyolat yapısından yararlanılır. Tiyolatlar alkil ve aril-halojenürlerle tiyoeterleri oluşturur.[30]



Elementel kükürt ile amin veya sodyum hidroksit varlığında trisülfütleri oluştururlar.

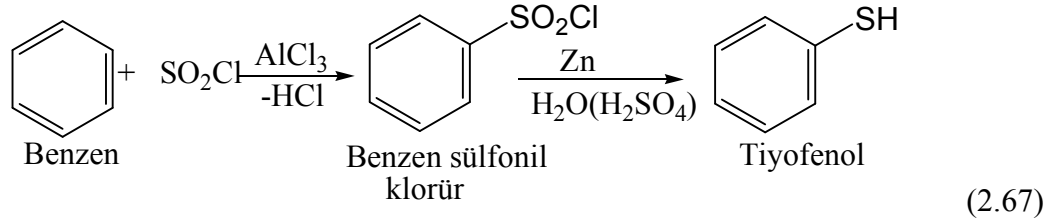


2.2.7. Aromatik ve Heterosiklik Tiyoller

2.2.7.1. Aromatik Tiyoller

Fenollerin kükürt analoglarına ise aromatik tiyol, Ar-SH denir. Aromatik tiyollere merkaptolar denir. Aromatik tiyoller, alkil tiyollerden asitlik, tuz oluşumu, koku ve çözünürlük bakımından az da olsa farklılık gösterirler. Tiyofenollerin bir çoğunun buharı genelde uçucudur. Bunun yanı sıra aromatik tiyoller doğada çok sınırlı oranda bulunur.

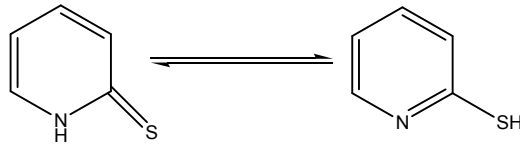
Aromatik halkada halojene göre 2 veya 4 pozisyonunda nitro-, benzoil-, aminosülfonil-, fenil-, alkilsülfonil-, siyano-, ...gibi gruplar vasıtası ile aromatik halkadaki halojenler tiyol ile yer değiştirmesiyle sentezlenir.[25]



Aromatik aminler, diazonyum tuzları üzerinden sodyumdisülfid ile tiyollere dönüştürülebilir. Aromatik tiyollerin çoğu petrol rafinasyonu sonucu kazanılır. Aromatik merkaptan çeşidi olan fenil merkaptan böcek öldürücü, mantar öldürücü, ilaç endüstrisinde ara ürün olarak kullanılır. Aynı zamanda bu merkaptan türü fotoğraf alanında ara ürün olarakta kullanılır.[31]

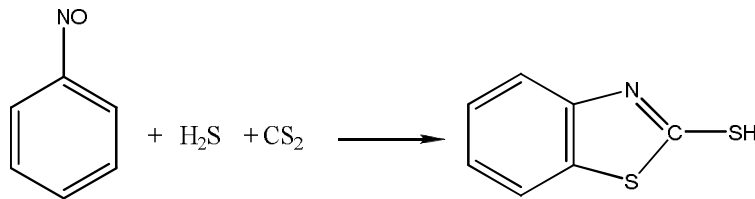
2.2.7.2. Heterosiklik Tiyoller

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



(2.68)

Nitrobenzenin hidrojen Sülfid ve karbondisülfid ile reaksiyonu sonucu 2-merkaptobenzotiyazol eldesi olur.



(2.69)

Heterosiklik tiyoller mantara karşı çok etkilidir. Heterosiklik tiyolün bir türü olana Omadin şampuanlarda ve sabunlarda mantar önleyici olarak kullanılır. Geniş spektrumlu aktivite özelliği olan omadin aynı zamanda yapraklarda bulunan çeşitli hastalıklara karşı etkilidir[32]. Ayrıca heterosiklik tiyoller ilaç kimyasında önemli bir yere sahiptir. Bazı tiyoller örneğin katropril hipertansiyon tedavisinde çokça kullanılır.

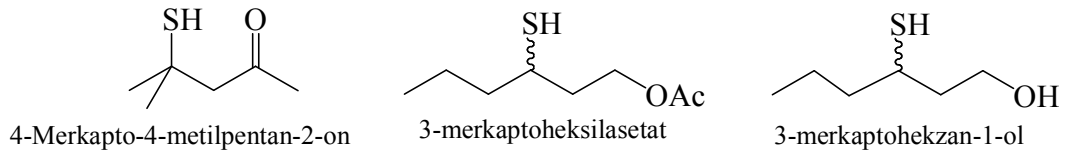
2.2.7. Tiyollerin Kullanım Alanları

Tiyoller zararlı böceklerle mücadele amacıyla da kullanılmaktadır. Örneğin, laurilmerkaptan insektisit (böcek öldürücü), fungusit (mantar öldürücü) özellik gösterir. α -tiyonaftol sivrisinek larvalarına karşı etkilidir.[29] Tiyoller tıbbi kullanım alanına da sahiptir. 2-merkптоetil amin iyonu hayvanları radyasyonun etkisine karşı korur. 2-piridintiyol-1-oksit ise şampuanlar içerisinde kepek önleyici olarak kullanılır.[33] Yara tedavisinde dezenfektan olarak rol oynarlar. Bazı sülfonik asit türevleri ve özellikle N-süstitüe p-aminobenzen sülfonik asit amidler son zamanlarda ilaç kimyasında önem kazanmışlardır. Merkптоaminoasit ve türevleri ağrı kesici özelliğine sahiptirler. Diaminoditiyoller radyoaktif teşhislerde kullanılırlar

Alifatik tiyoller emülsiyon polimerizasyon sisteminde polimer zincirinin uzunluğunu kontrol etmek için kullanılır. 1940'ların başlarında A.B.D.' de sentetik kauçuğun hızla gelişmekte olduğu görülmüştür. Bu gelişmede merkptan değiştiricilerinin büyük pay sahibi olduğu görülmüştür. Örneğin, 1-dodekantiyol sentetik kauçuğun imalatında kullanılan ilk tiyol bileşigi olmuştur. 2- merkptobenzotiyazol ve türevleri kauçuk vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak kullanılır.

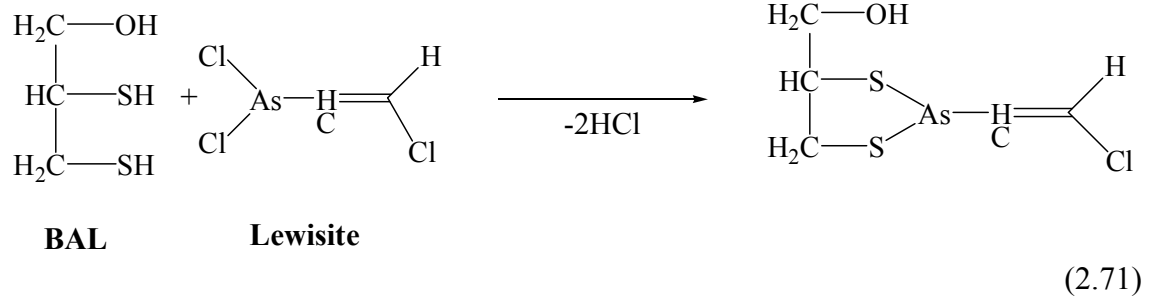
Etil tiyol, sülfonal($\text{Me}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{Et})_2$) üretiminde kullanılır. Bu maddenin şiddetli kokusundan doğal gaz dağıtım sistemindeki sızıntıları açığa çıkarmak için kullanılır. Metil tiyol metiyonin'in endüstriyel sentezinde kullanılır.[26]

Tiyoller, şaraba farklı hoş olmayan koku verir. Ayrıca şaraba farklı aroma da veren bu bileşikler birçok meyvede; kuru üzüm, greyfurt....gibi meyvelerde bulunur. Aşağıda şarapta bulunan tiyoller verilmiştir. [34]

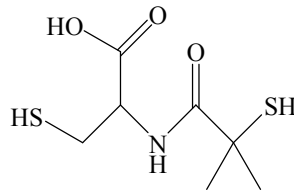


(2.70)

Saçımız yandığında ortaya çıkan koku saçta bulunan sülfürden kaynaklanmaktadır. [35] Merkaptanlardan önemli bir madde; 2,3-dimerkaptopropanol' e "Dimerkaprol" veya "BAL" (British Anti Lewisite) denir. Arsenik zehirlenmelerinde antidot olarak kullanılır. İlk olarak arsenik içeren savaş gazı dikloro(2-klorvinil)arsin (Lewisite)' e karşı II.Dünya Savaşı yıllarında kullanıldığı biliniyor.[14]



Busilamin bir romatizma ilacıdır. Daha çok Japonya ve Korede kullanılır.



2-[(2-metil-2-sulfanylpropanoyl) amino]-3-sulfanylpropanoic asit

2.72)

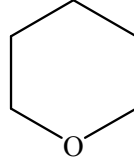
2.3. ETERLER

2.3.1. Eterler Hakkında Genel Bilgi

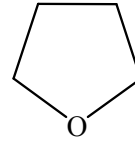
Eterler, genel formülü R-O-R şeklinde olan bileşiklerdir. Eterler, alkilenmiş alkol veya iki kez alkilenmiş su olarak kabul edilebilirler. Eter molekülünde oksijen üzerinde hidrojen bulunmadığından moleküller arasında hidrojen bağları meydana gelmez; bu nedenle eterlerin kaynama noktaları düşüktür.

Her iki alkil grubu aynı olan eterlere "simetrik eterler" denir; alkil grupları farklı olan eterlere "karışık eterler" denir. Simetrik eterler, alkil grubuna göre dimetil eter, dietil eter gibi adlandırılırlar; karışık eterler ise metil-etil eter, benzil-propil eter gibi

adlandırılırlar. Eterler, asit katalizli ve baz katalizli reaksiyonlarla alkollerden elde edilirler. Eter grubu, etkin bir fonksiyonel grup değildir; bu nedenle eterlerin verdikleri reaksiyonlar sınırlıdır. Bazı aromatik ve siklik eterler için sistematik isimlendirme yapılmaz; kendi özel isimleri kullanılır.



Tetrahidropiran



Tetrahydrofuran

Grubun ilk üyesi dietil eter veya yaygın söyleyişle 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.

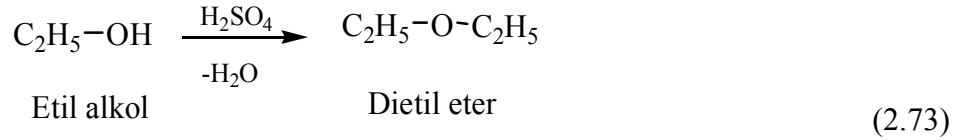
2.3.2. Eterlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Eterler, hidrojen bağı yapmakta kullanılabilecek hidrojen içermediklerinden, alifatik eterlerin kaynama dereceleri aynı sayıda karbon içeren alkanlarınkine ile hemen hemen aynıdır. Eterler alkoller ile karıştıkları gibi, eter ve su molekülleri arasındaki hidrofil assosyasyon nedeniyle eterler suda yaklaşık izomerleri olan alkoller kadar çözünürler. Ancak eter moleküllerinin büyük bir kısmını hidrofob gruplar oluşturduklarından, eterler hidrofob çözücülerde de çözünürler ve çoğu organik bileşikleriyi çözerler.[36,37]

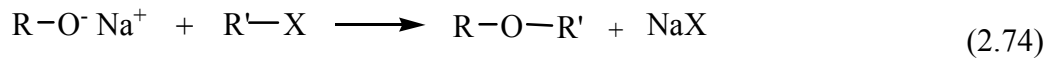
Eterin oksijen atomu yüksek elektron yoğunluğu bölgesindedir. Eterler elektronik yapıları gereği ve oksijen atomlarında ortaklanmamış elektron çifti içermeleri nedeniyle belirgin Lewis bazlarıdır. Eterler çok az reaktif bileşiklerdir ve bu nedenle eylemsiz çözücüler olarak çok kullanılırlar. Verdikleri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

2.3.3. Eterlerin Sentez Yöntemleri

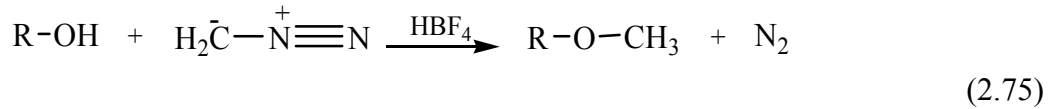
Eterler, alkollerin dehidrasyonundan yada alkoksi iyonun alkilendirilmesinden elde edilebilirler. Genelde primer alkoller kullanılır. Sekonder ve tersiyer alkoller aynı şartlarda alkenleri verir.[38]



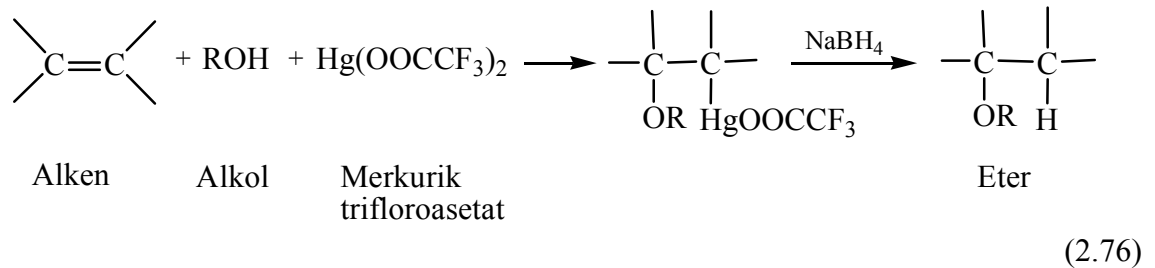
Bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesi olan “Williamson Sentezi” ile simetrik olmayan eterler sentezlenir.



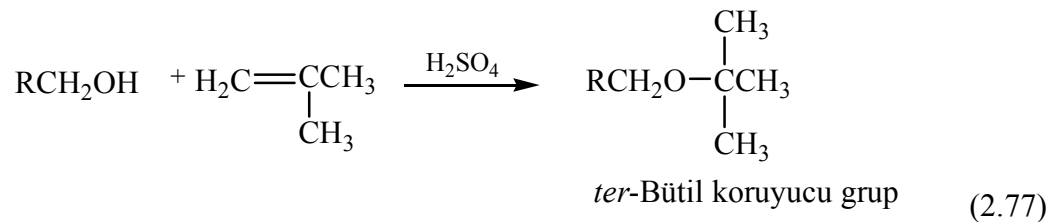
HB F_4 katalizörü varlığında diazometanın alkoller ile reaksiyonundan da eter sentezi mevcuttur. Bu reaksiyon ancak katalizörle gerçekleşmektedir.[2]



Alkenlerin alkoller ile civa asetat varlığındaki reaksiyonundan eterler meydana gelir.

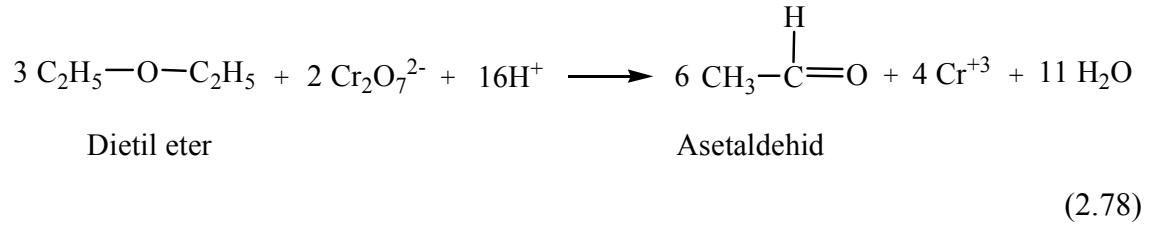


Birincil alkoller, sülfirik asit gibi kuvvetli bir asitte çözünüp, sonra bu çözeltiye izobütülen ilave edildiğinde *ter*-bütül eterlere dönüştürülebilir. Bu işlem, izobütülenin dimerleşmesini ve polimerleşmesini en aza indirir.

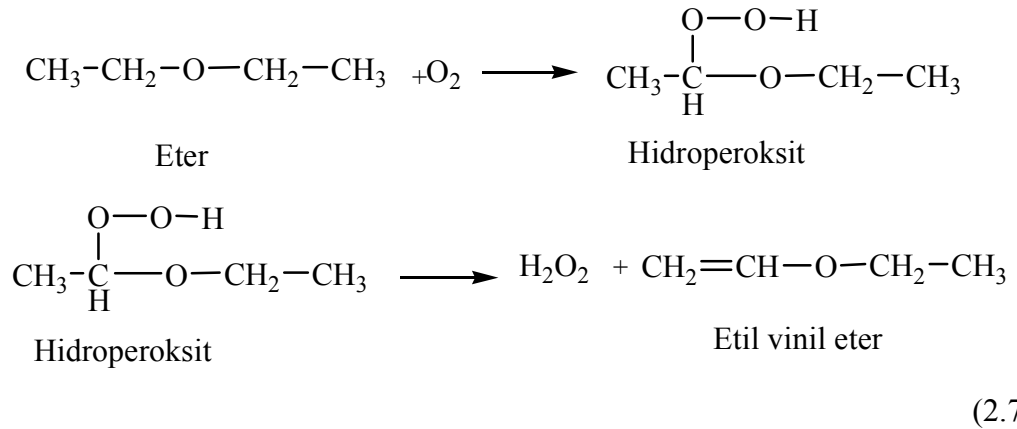


2.3.4. Eterlerin Reaksiyonları

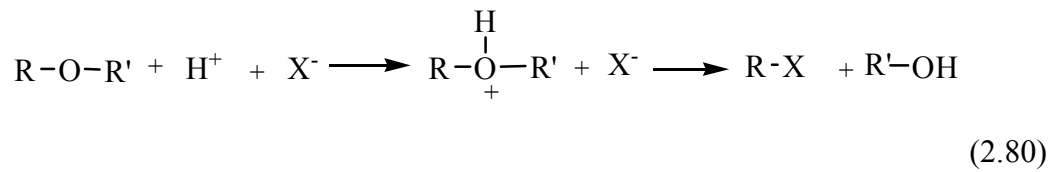
Eterlerin kuvvetli asidik çözültide dikromat(VI) gibi kuvvetli yükseltgenlerle oksidasyonunda, eterin alkollerini içeren alkollerin yükseltgenme ürünleri oluşur. Dietil eterin oksidasyonu asetaldehid verir, yani reaksiyon aslında eterin hidrolizinden oluşan alkolün oksidasyonudur.



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 patlayıcılardır.



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.



2.3.5. Eterlerin Kullanım Alanları

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.

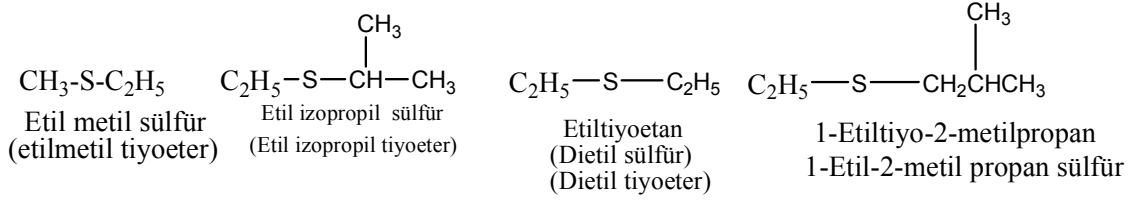
β -Kloro etil eter, sülfürik asitin etilen klorhidrinle reaksiyonundan elde edilir, dezenfektan ve rafine yağlarını çözmede kullanılır. Metil propil eter, etil eterden daha güçlü ve az tahriş edici bir anestetik olarak bilinir. *i*-Propil eter, propilenden propil alkolün üretiminde yardımcı madde olarak kullanılır. Günümüzde ameliyatlar için kullanılan anestetik eter %10 etanol içerir; böylece zamanla içinde çok zehirli olan eter peroksitlerinin oluşması önlenir. Eter anesteziinde bulantı ve kusma yan etki olarak ortaya çıkar; bunu önleyici olarak atropin kullanılır.

Eter, kimya laboratuvarlarında ekstraksiyon işleminde çok kullanılan bir çözücüdür. Eter, halk arasında lokman ruhu olarak bilinir; çok önceleri az miktarda koklanmak veya suya damlatılıp içilmek suretiyle ferahlatıcı ve rahatlatıcı olarak kullanılmıştır. 1 kısım eter+3kısım alkol karışımı, Hoffman damlası olarak bilinir; kolik tarzında ağrıları dindirmek için kullanılmıştır.

2.4. TİYOETERLER(SÜLFÜRLER)

2.4.1. Tiyoeeterler Hakkında Genel Bilgi

Tiyoeeterlere sülfidler de denilmektedir. Eterlerin oksijen atomu yerine kükürt atomu geçmiş benzerleridir. Genellikle eterlere benzer şekilde adlandırılırlar. Genel formülleri R-S-R" şeklindedir. IUPAC sisteminde ise hidrokarbonların süstitüsyon ürünleri gibi düşünülerek metiltiyoeetan adı kullanılır.[39]



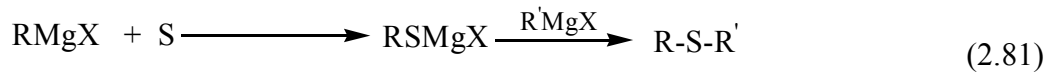
Tiyoeterler, eterlere benzemelerine rağmen eterlerden daha reaktiftir. Paylaşılmamış elektron çiftine sahiptirler. Açık zincirli ve halkalı bileşiklerin her ikisini de içeren ham petrolde, geniş bir sülfür çeşitliliği vardır. Dimetil sülfürler, bazı yağlarda bulunur ve bunlar bitkilerden üretilir. Sülfür zincirinin biyolojik önem taşıdığı bilinmektedir. Örneğin; vitamin olan biotin, aminoasit olarak metiyonin ve lantiyonin başlıca örnekleridir.[29] Sarımsağın kokusu allil sülfürden kaynaklanır.[40]

2.4.2. Tiyoeterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

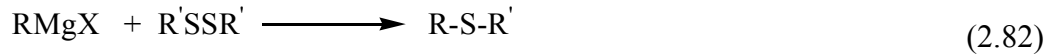
Suda ve bazda çözünmezler, organik çözücülerde çözünürler[29]. Tiyollerin aksine çok saf olduklarından kokusuzdurlar. Eterler gibi çok zayıf bazdırlar ve saf sülfürik asit içerisinde çözelti vermek üzere çözünürler. Sulu çözeltide sülfonyum tuzu $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SH}]^+\text{HSO}_4$ oluşur. Sülfürler oda sıcaklığında sıvı haldedirler.[29]

2.4.3. Tiyoeterlerin Sentezleri

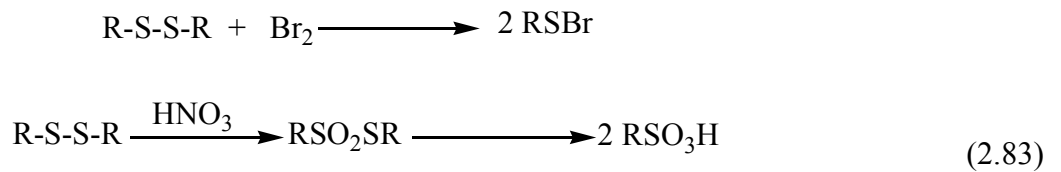
Grignard bileşiklerinin kükürt ile etkileşmesinden tiyoeterler sentezlenebilir.



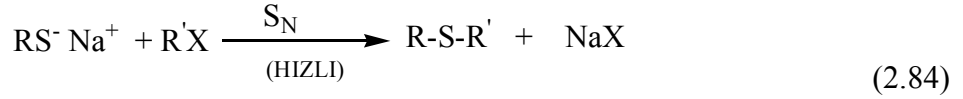
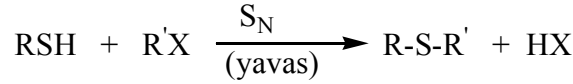
Disülfürler, Grignard bileşiklerinin yardımıyla tiyoeterlere dönüştürülebilirler.[31]



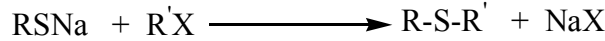
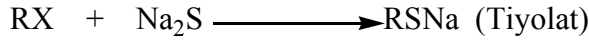
Disülfürlerin halojenürlerle bölünmesi sonucu sülfenil halojenürler sentezlenir.



Tiyoeterler, Williamson yöntemine göre tiyollerin yada tiyolat tuzlarının alkil halojenürlerle etkileşmesiyle elde edilebilirler.

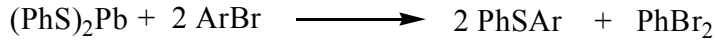


Alkali metal sülfürler, alkil halojenürlerle reaksiyona girerek tiyoeterleri oluştururlar.



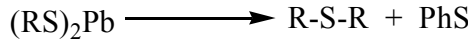
(2.85)

Kurşun merkaptürlerle bir aromatik bromürün yüksek sıcaklıkta reaksiyonundan tiyoeterler oluşur.[26]



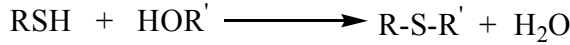
(2.86)

Kurşun merkaptürlerin ısıtılmasıyla tiyoeterler elde edilebilir.



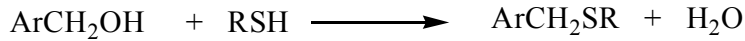
(2.87)

Bir tiyoeter, bir alkolün ve bir tiyolün asit katalizli reaksiyonundan elde edilebilir.[26]



(2.88)

Bir süstitüe benzilalkol bir tiyol ile bir asit varlığında tiyoeter oluşturur.



(2.89)

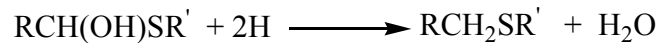
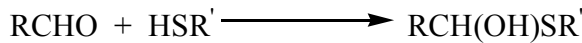
Aromatik diazonyum tuzları merkaptidlerle reaksiyon vererek tiyoeterleri oluştururlar



(2.90)

Bir aldehit ve keton bir tiyol varlığında hidrojenlendiği zaman oluşan ürün tiyoeterdir.

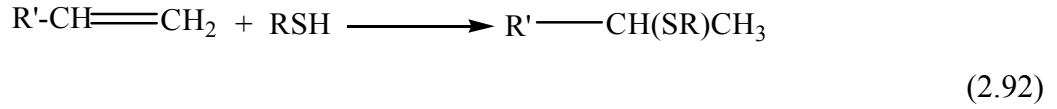
Bu reaksiyonun hemimerkaptalin indirgenmesiyle gerçekleştiği varsayılır.[26]



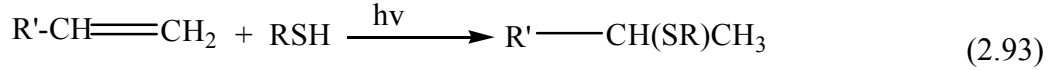
(2.91)

Tiyollerin olefinlere katılması sonucu tiyoeterler elde edilebilir. Katılma reaksiyonları elektrofilik, nükleofilik ya da serbest radikal mekanizmasıyla olur. Basit alkenlere katılma, Markovnikov kurallarına uygun olarak gerçekleşir. Ortamda ışık ya da peroksit

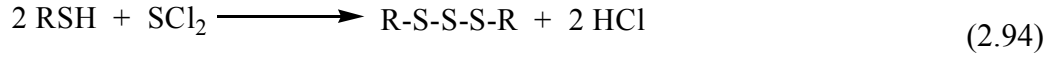
bulunmamalıdır. Reaksiyon genelde yavaş gerçekleşir. Bu çeşit reaksiyonlarda katalizör olarak asit kullanılır.



Peroksit veya UV ışığı varlığında tiyoller, olefinlere anti-Markovnikov ürünü vermek üzere katılırlar.

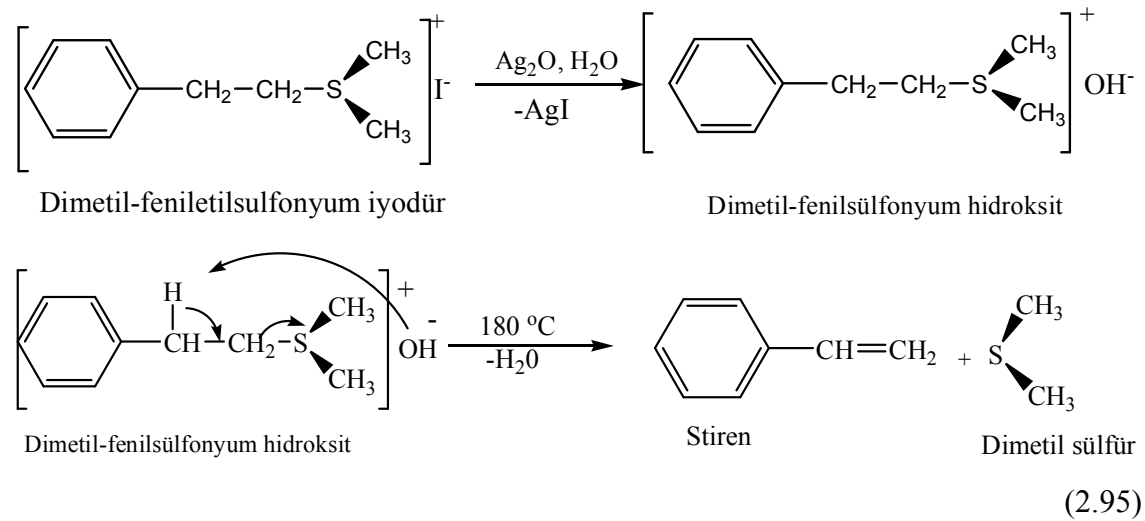


Alkilpolisülfürlerin genel formülleri $R-S_n-R$ şeklinde gösterilir. Bunların genellikle düz zincirli kükürt atomları içerdiği varsayılır. Dialkiltrisülfürler, tiyollerin ve kükürt diklorürün reaksiyonundan elde edilir. Tetra- ve pentasülfürler, alkil halojenürler ve alkalimetal polisülfürlerden hazırlanır.



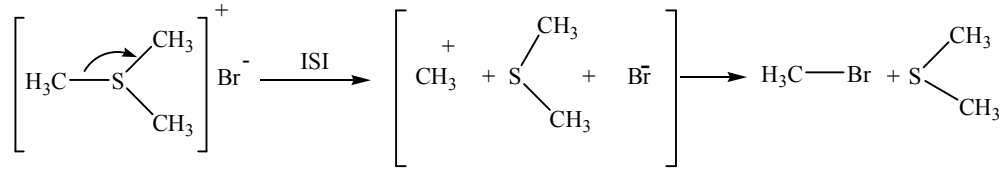
2.4.4. Tiyoterlerin Reaksiyonları

Alkil halojenürlerle tiyoeter kükürdünün elektron çiftine alkil grubu bağlanarak sülfonyum katyonu meydana gelir. Halojen sülfonyum tuzları oldukça kararlıdır. Islak Ag_2O ile etkileştirildiğinde hidroksitleri de elde edilebilir. Sülfonyum hidroksitler, güçlü bazdır ve termolitik koşullarda eliminasyon ile alken+tiyoeter verirler. Aşağıda gösterildiği gibi Stiren ve dimetil sülfür oluşur.



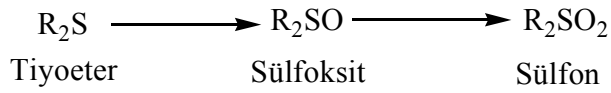
Bu reaksiyon yolu ile alkenler sentezlenebilir.

Trimetil sülfonyum tuzu ısıtıldığında metil karbokasyon+ dimetil sülfüre ayrışır, bu sırada metil karbokasyon ortamda bulunan anyonla birleşebilir. Aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi metil bromür ve dimetil sülfür oluşur. Bu reaksiyon sülfonyum tuzu oluşum reaksiyonunun tersidir.



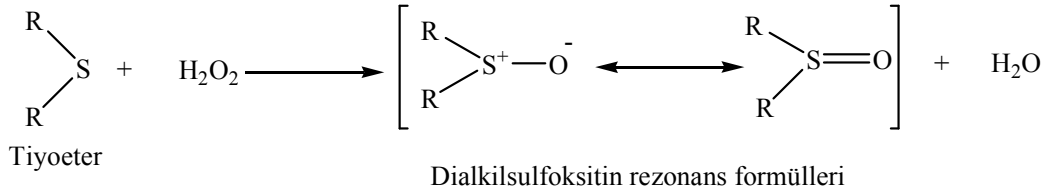
(2.96)

Tiyoller, zayıf yükseltgenlerle sülfoksitlere, güçlü yükseltgenlerle sülfonlara yükseltgenirler.



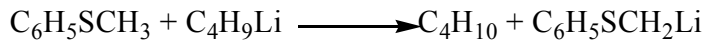
(2.97)

Hidrojen peroksit zayıf bir yükseltgendir, tiyoeterleri sülfoksitlere yükseltgeyebilirler.



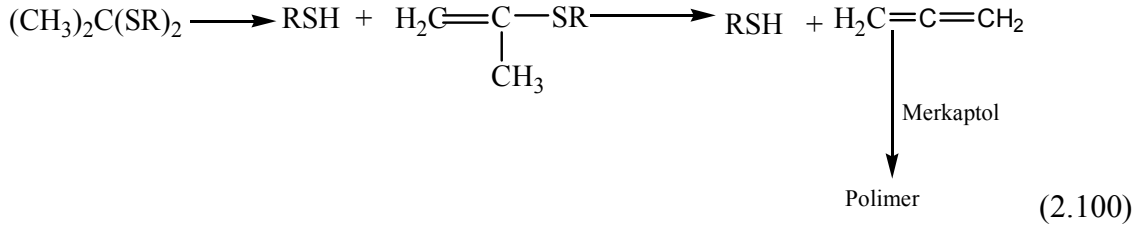
(2.98)

Tiyoeterler, heksafeniletan ile katılma ürünleri oluşturur. Hidrojen, sülfitin onun analogu olan eterlere göre daha asidik olan α-karbonuna saldırır.[41]

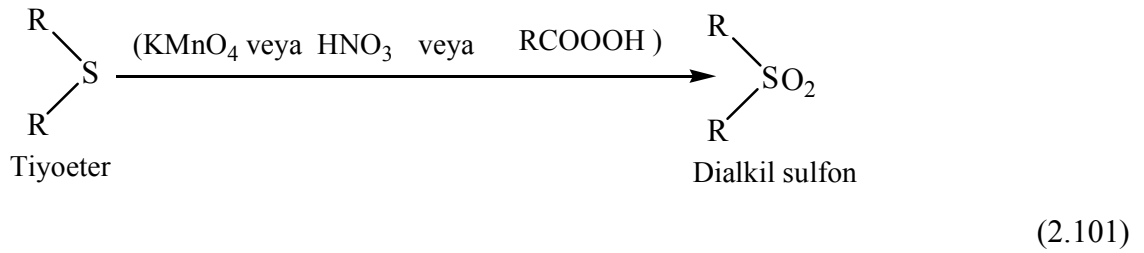


(2.99)

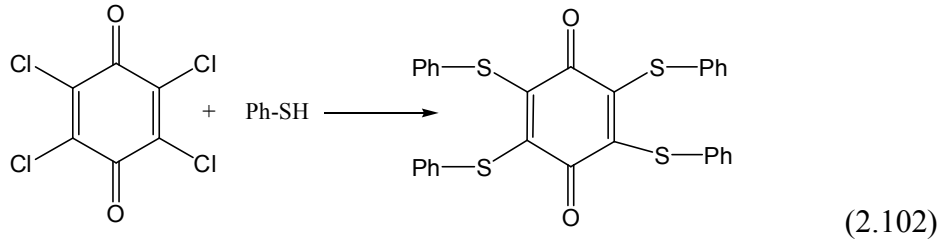
Merkaptollerin pirolizinin vinil sülfidler ve polimerlerini verdiği bilinmektedir. Son aşamanın allenler ile gerçekleştiği bildirilmiştir.[42]



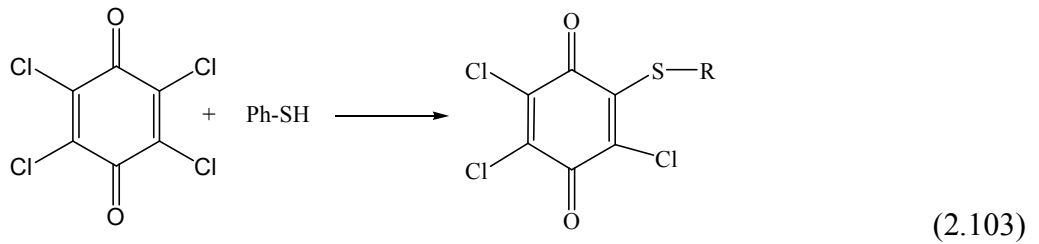
KMnO₄, nitrik asit, perasitler gibi güçlü yükseltgenlerle tiyoeterler sülfonlara kadar yükseltgenebilirler. Sülfonlar, erime noktaları yüksek olan polar katı bileşiklerdir.



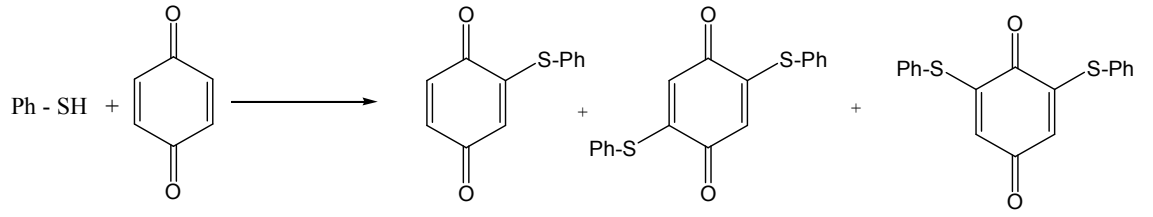
Kloranil ve tiyofenolün reaksiyonundan tetrafeniltiyobenzokinon elde edilmiştir.[44]



Kloranil'in tiyollerle reaksiyonundan 2-alkiltiyo-3,5,6-trikloro-1,4-benzokinon sentezlenmiştir.[45]

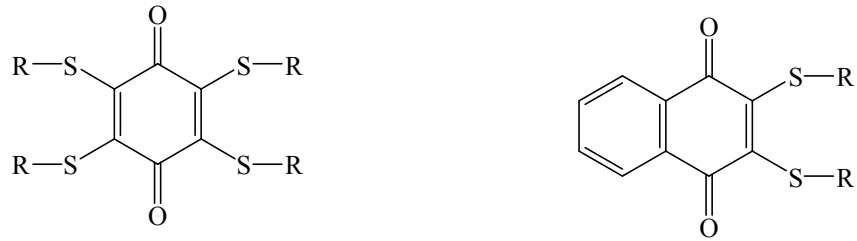


Benzokinonlara tiyofenol katılarak 2-feniltiyobenzokinon, 2,5- ve 2,6-di(feniltiyo)benzokinon ürünlerini içeren bir karışım elde edilebilir.[44]



(2.104)

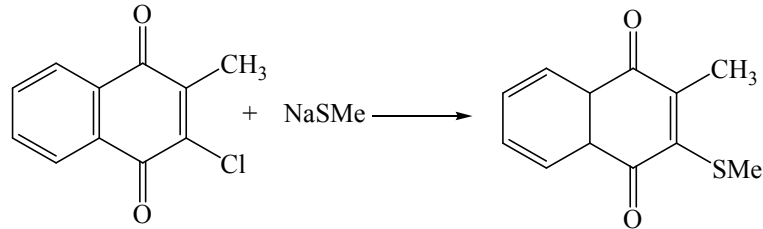
Kloranil ve naftakinon'un etil merkaptan, butil merkaptan, dodesil merkaptan gibi düz zincirli ve benzil merkaptan, p-metil tiyofenol gibi aromatik yapıli tiyollerle reaksiyonundan tetratiyobenzokininler ve 2,3-di(alkiltiyo)naftakinonlar elde edilmiştir.



(R : CH₃-, C₂H₅-, C₃H₇-, p.CH₃.C₆H₄-, C₆H₅.CH₂-,.....vb)

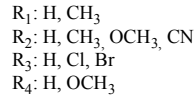
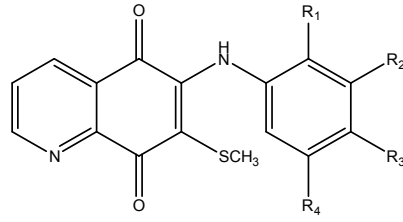
(2.105)

Metil-1,4-naftakinonlar yan zincir alkilasyonlarıyla NaSMe'nin aşırısıyla reaksiyon verir. NaSCH₂Ph ve 4-MeC₆H₄SH kullanılarak daha düşük verimlerde benzer ürünler elde edilir.[46]



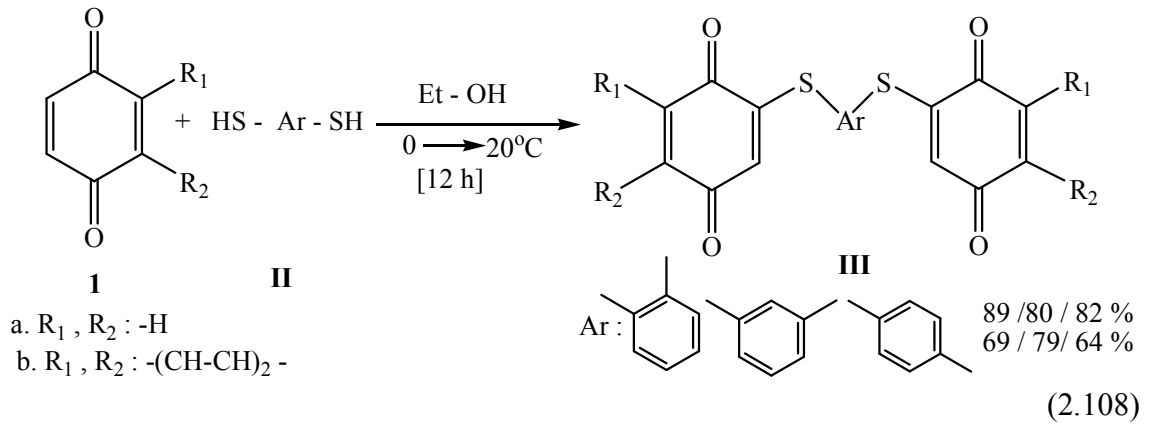
(2.106)

Kinonlarda, tiyo, halo, alkil süstitüenlerinin varlığı bazen antifungal özelliği sağlamaktadır. Buna örnek olarak aşağıdaki maddeyi gösterebiliriz.[47]



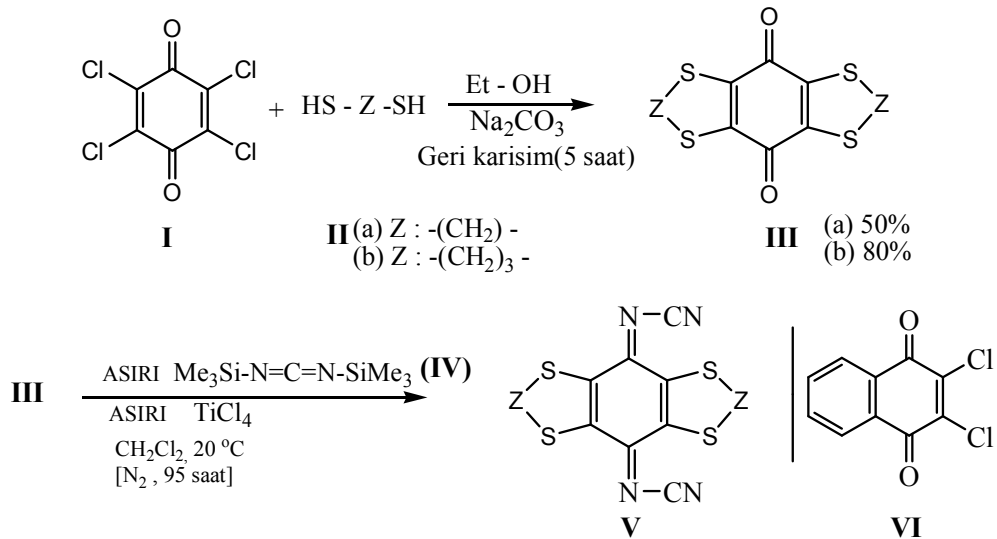
(2.107)

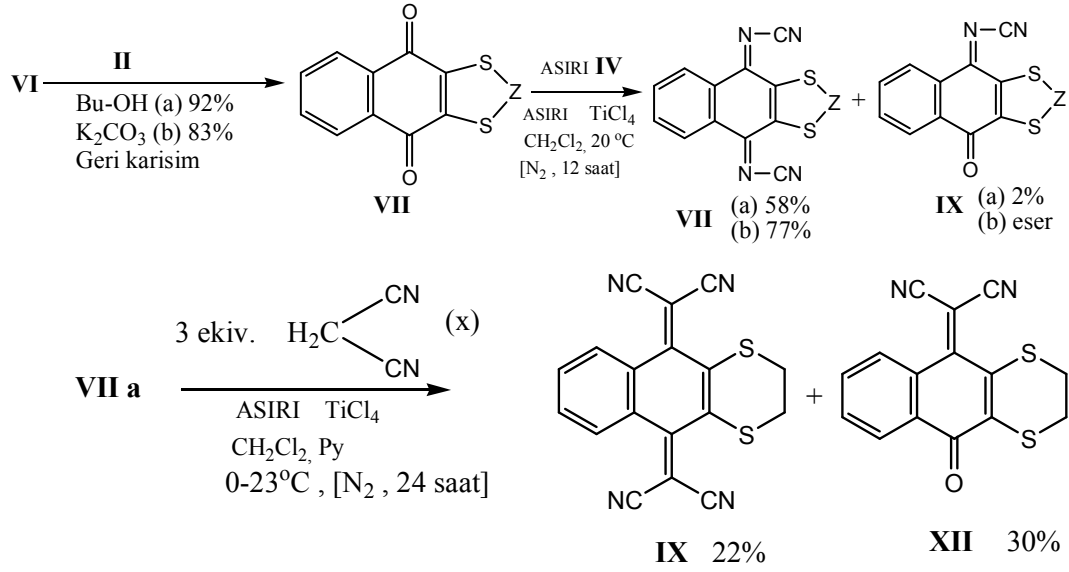
Fenilenditiyo dikinonların eldesiyle ilgili bir çalışmada mevcuttur.[3]



(2.108)

2,3:5,6-Bis (etilenditiyo-) ve bis(trimetilenditiyo)-N,N¹-disiyanokinondiiminler yeni elektron akseptörleri olarak elde edilmiştir.[3]

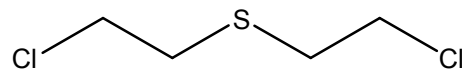




(2.109)

2.4.5. Tiyoeterlerin Kullanım Alanları

İlk kimyasal silahlardan olan hardal gazı (*mustard gas*), ilk olarak I.Dünya Savaşında Almanlar tarafından kullanılmıştır. Hardal gazı (β,β' -Dikloroetilsülfid) deriyi kabartan çok güçlü ve zehirli bir gazdır. Bu maddeye olan hassasiyet kişiden kişiye bir hayli farklılık göstermektedir ancak; yaklaşık olarak 0.5 mg hardal gazı vücudun her santimetrelilik alanında su kabarcıkları üretir.[43]

Hardal gazı (β,β' -Dikloroetilsülfid)

(2.110)

Deride su toplama, körlük ve solunması durumunda akciğerlerde ödem oluşturarak maruz kalan insanı ölmesine neden oluyor. Su ile tepkimesinden oluşan HCl'nin de bulunduğu dokuda tahriş edici etkisi görülmektedir. Yapılan araştırmalarda beyaz kan hücrelerini öldürdüğü tespit edilmiştir.

Birçok tiyoeter bileşiğinin ve bunların bulunduğu karışımların insektisit, fungusit, fumigantlar ve dezenfektanlar olarak kullanıldığı gözlenmiştir. Nitrofenil ve bis(nitrotrienil) sülfürlerin yanısıra birçok aromatik sülfür bileşiğinin antibakteriyel

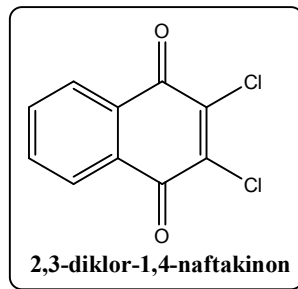
etkinliği test edilmiştir. Boya moleküllerinin katı hal kimyası incelendiğinde, bazılarının organik nonlinear optik malzeme, organik fotokondüktör, elektrolüminesans yayma özelliklerine sahip olduğu gözlenmiştir.[8]

Tetraalkilmerkaptop-benzokinonlar, motor yağı endüstrisinde kül bırakmayan yağlama yağı katkısı olarak kullanımı mevcuttur. Ayrıca tetra-n-dodesilmerkaptop-benzokinon, hidrokinon yağlama yağlarına ilave edilerek oksidasyona ve paslanmaya karşı direnç göstererek aşınmanın iyileşmesine neden olur.[49]

Anestetik amaçla kullanılan, eterdeki %1 civarında bulunan etilsülfürün, gastroenterit(mide ve bağırsak iltihabı) geliştirdiği gözlenmiştir. 2-Merkapto-3,5,6-trimetil-1,4-dioksibenzen'in stabilize edici, sentetik ve doğal yüksek polimerik materyallerde antioksidan etkiye sahip olduğu, katı, sıvı yağlar ve gıdalarda ısı ve ışık varlığında oksijenle meydana gelen bozunmalara karşı koruyucu olarak kullanıldığı da görülmüştür.[50]

2.5. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

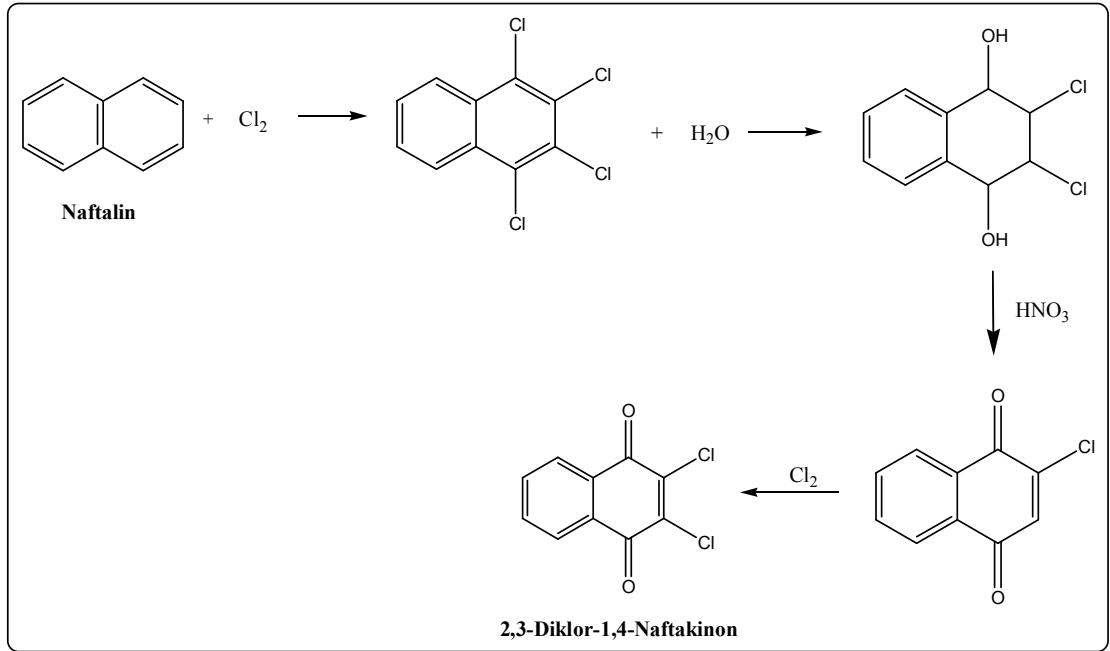
2.5.1. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon Hakkında Genel Bilgi



(2.111)

Kapalı formül: $C_{10}H_4O_2Cl_2$. Altın sarısı renğinde genelde kristal şeklinde bulunan organik bileşiktir. E.n: 192-195°C (Süblimleşme $> 32^{\circ}C$) K.n: 275 $^{\circ}C$. Soğuk suda az çözünür, organik çözücüler içinde ise kolaylıkla çözünebilirler. [51]

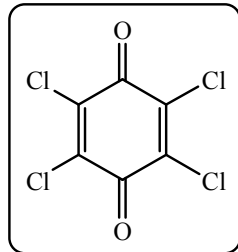
2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon aşamalı olarak aşağıdaki şekilde sentezlenmektedir.



(2.112)

Diklon olarak bilinen bu naftakinon türevi böcek ilaçlarında ve yabancı otları temizlemede kullanılan ilaçlarda etken madde olarak bulunur.[52] Ayrıca tarımda tohumların tedavisinde, birçok bitki hastalığında kullanılabilir.[53]. Çok az konsantrasyonları bile mavi-yeşil yosunların büyümesine yardımcı olur.[54] 2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon tekne boyalarının yapımında kullanılır, bu alanlarda kullanılmasının nedeni sadece çok rahat hazırlanması değil aynı zamanda yüksek kimyasal reaktivitesi olmasından dolayıdır.[55]

2.5.2. *p*-Kloranil(2,3,5,6-Tetrakloro-1,4-Benzokinon) Hakkında Genel Bilgi



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

Molekül Ağırlığı : 245.88 g/mol

Kapalı Formülü : C₆Cl₄O₂

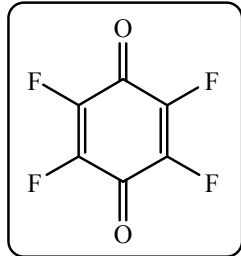
Elementel Analizi : C %29.31; Cl %57.68; O %13.01

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 fazla çözünür.[56]

Kloranil, ayrıca çok sayıda metotla elde edilebilir. Bu metodların en iyisi HCl + %30'luk H₂O₂ kullanılarak, 60°C'de, 1,4-benzokinon'dan elde etme yöntemidir. Ayrıca, fenolden (der HNO₃ + dum.HCl) gün ışığında, açık balonda ısıtılarak %25 verimle elde edilir veya dumanlı HCl içinde alkali çözeltideki fenol üzerine klorun etkisiyle de kloranil hazırlanabilir.

Kloranilin analizi : Yiyecek ürünlerinin atıklarında bulunan kloranil, benzen içine çekilir ve Wurster tuzunu oluşturmak üzere *p*-difenildiamin ile reaksiyona sokulur. Wurster tuzu, asidik çözeltide mavi renklidir ve spektrofotometrik olarak tayin edilebilir.

2.5.3. *p*-Floranil(2,3,5,6-Tetrafloro-1,4-Benzokinon)



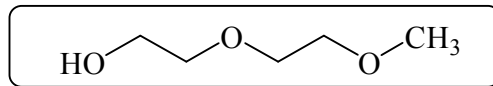
Molekül Ağırlığı : 180.06 g/mol

Kapalı Formülü : C₆F₄O₂

Elementel Analizi : C %40.02; F %42.21; O %17.77

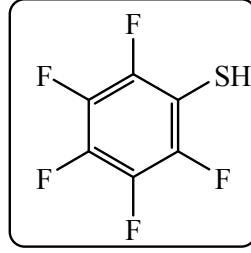
2,3,5,6-Tetrafloro-1,4-benzokinon
(*p*-Floranil)

2.5.4. Dietilen glikol monometil eter



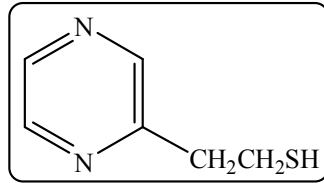
CAS NO: 111-77-3, Kapalı formülü: C₅H₁₂O₃, Molekül ağırlığı: 120.15 g/mol, K.N: 190-196 °C, EN :-65°C, n_D²⁰: 1.4264 d₄²⁰: 1.018 - 1.022 g/cm³'dür. Renksiz ve kokusuzdur.

2.5.5. 2,3,4,5,6-Pentaflorotiyofenol



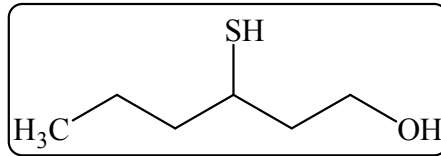
CAS NO: 771-62-0, Kapalı Formülü: C_6HF_5S , Molekül Ağırlığı: 200.13, K.N: 143 °C, E.N: -24°C, Yoğunluğu: 1.572 g/cm³, n_D^{20} : 1.4650, Renksiz, sıvı ve kükürt kokuludur.

2.5.6. 2-(2-Merkaptoetil)pirazin (Pirazin etantiyol)



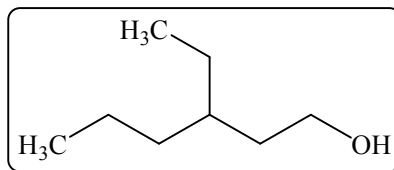
Kapalı formülü : $C_6H_8N_2S$, Molekül ağırlığı: 140.21 g/mol, K.N : 105-110 °C, CAS Number: 35250-53-4, d_4^{20} : 1,142 g/cm³, n_D^{20} : 1.567, Renksiz, sıvı ve kokulu bir bileşiktir.

2.5.7. 3-Merkapto-1-hekzanol



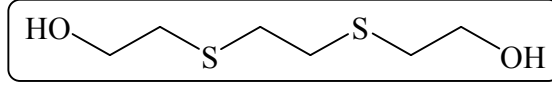
CAS No: 51755-83-0, Kapalı formülü: $C_6H_{14}OS$, Molekül ağırlığı: 134.24 g/mol, K.N: 250 °C, Yoğunluğu: 0.974 g/cm³, n_D^{20} : 1.48, Keskin kükürt kokulu, renksiz bir sıvıdır.

2.5.8. 2-Etil-1-Hekzanol



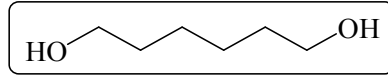
CAS No:104-76-7, Kapalı formülü: $C_8H_{18}O$, Molekül ağırlığı: 130.23 g/mol, Yoğunluğu: 0.832 g/cm^3 , E.N: $-76 \text{ }^\circ\text{C}$, K.N: $184 \text{ }^\circ\text{C}$, Kokusuz, renksiz bir sıvıdır.

2.5.9. 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiyooktan



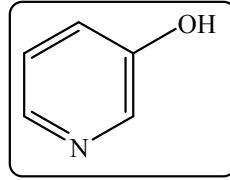
CAS No: 5244-34-8, Kapalı formülü: $C_6H_{14}O_2S_2$, Molekül ağırlığı: 182.29 g/mol, E.n.: $62 - 65 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

2.5.10. 1,6-Hekzandiol



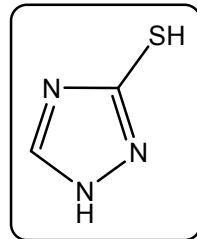
CAS No: 629-11-8, Kapalı formülü: $C_6H_{14}O_2$, molekül ağırlığı: 118.17 g/mol, E.n.: $39 - 42 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

2.5.11. 3-Piridinol



Cas No: 109-00-2, Kapalı Formülü: C_5H_5NO , Molekül ağırlığı: 95.1g/mol, E.N: $123 - 126 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir.

2.5.12. 3-Merkapto-1,2,4-Triazole



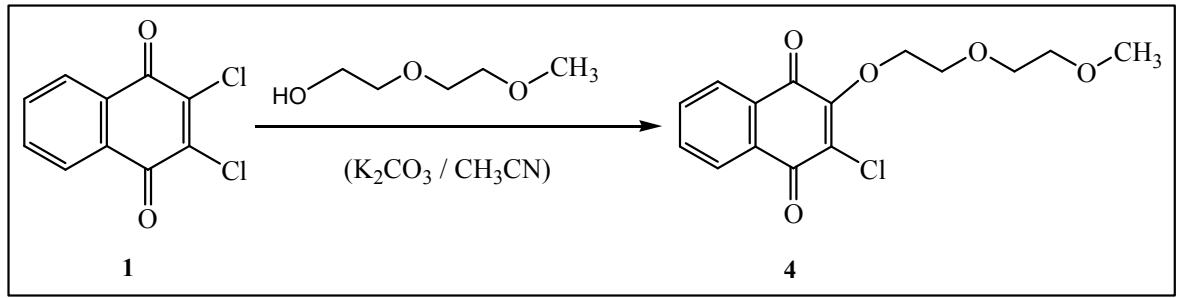
CAS No: 3179-31-5, Kapalı formülü: $C_2H_3N_3S$, Molekül ağırlığı :101,13 g/mol, E.N: $221 - 224 \text{ }^\circ\text{C}$ ' dir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

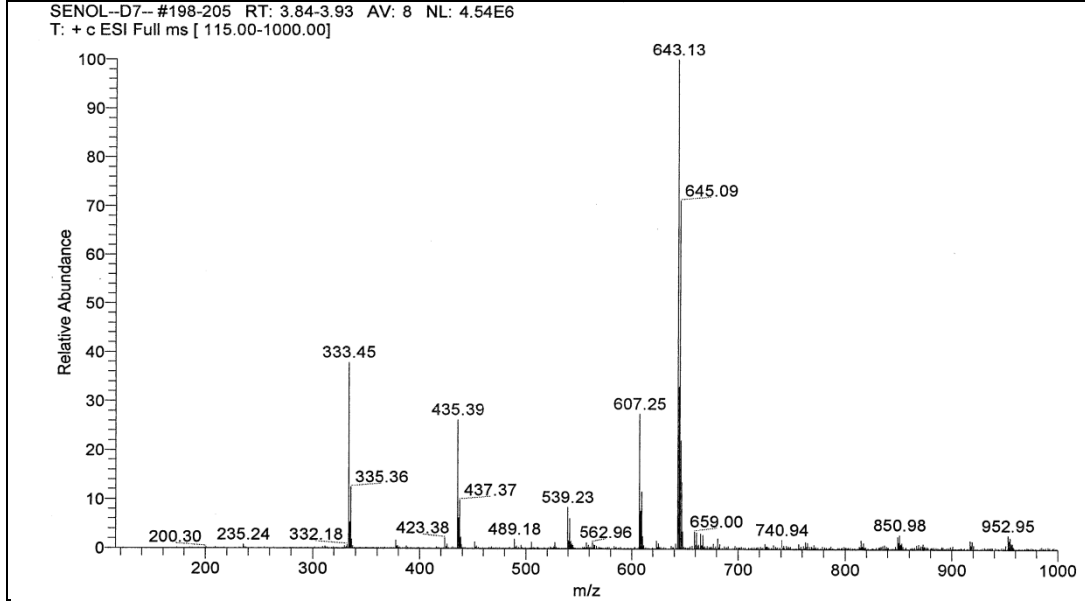
3.1. YENİ NAFTAKİNON VE BENZOKİNON GRUPLU TİYOETER ETERLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

3.1.1. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon'un Dietilenglikol Monometileter ile Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1** ile Dietilenglikol Monometileter'in Asetonitrilli ortamda K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **4** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. [Kolon çözücüsü : Petrol eteri/Etil Asetat(2:1)] Verim: 0.58 g.

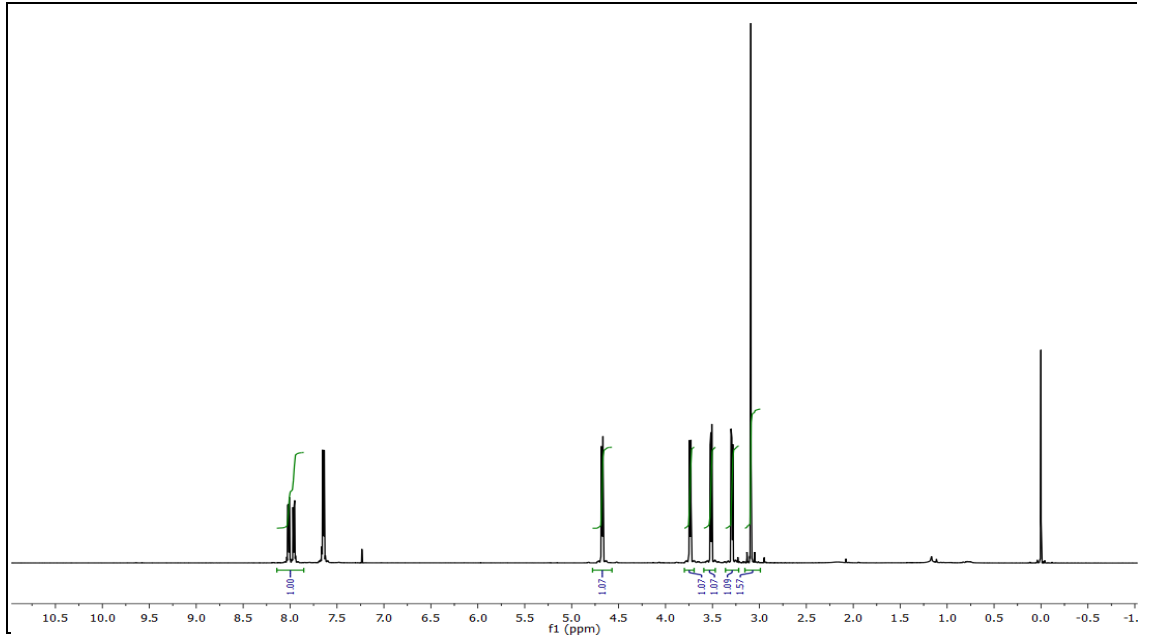


Kapalı formülü C₁₅H₁₅ClO₅ (M_A = 310.73 g/mol) olan **4** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **4** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 333.45$ [M+Na]⁺ olarak belirlendi.



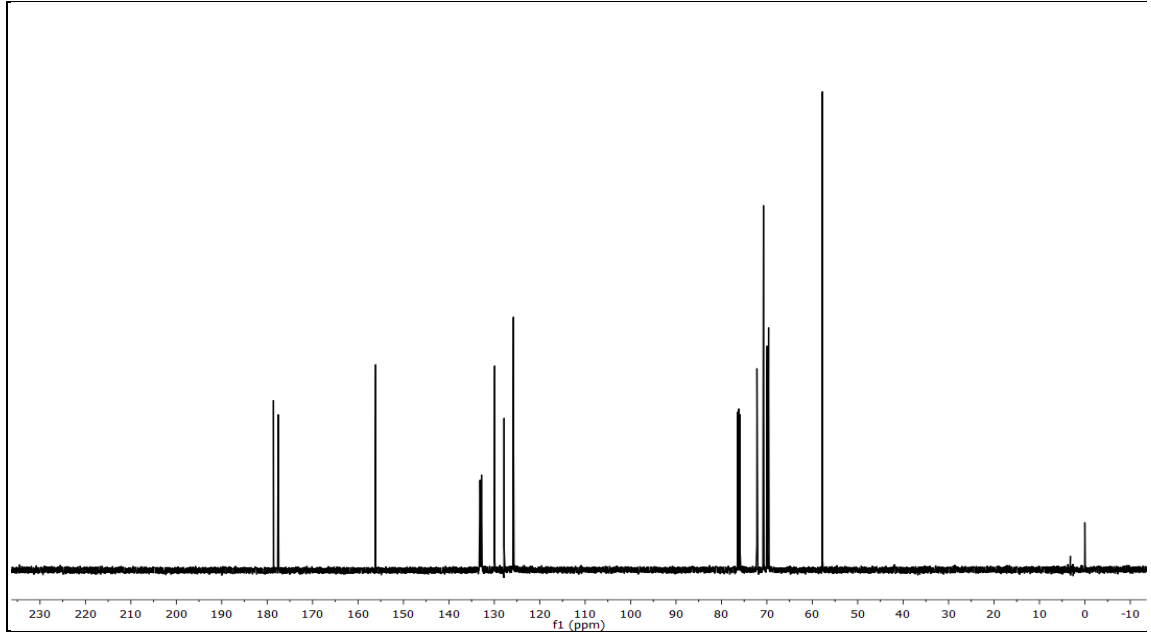
Şekil 3. 1: 4 No'lu Bileşiğin MS[+ESI] Spektrumu

4 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; Aromatik gruba ait protonlar (CH_{arom}) $\delta = 7.98 - 7.62$ ppm'de multiplet olarak, zincir sonundaki metil grubuna ait protonların singleti $\delta = 3.05$ ppm'de ($-\text{O}-\text{CH}_3$), ($-\text{O}-\text{CH}_2$) grubuna ait protonlar $\delta = 3.26, 3.51, 3.72$ ppm'de multiplet olarak, ($=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$) grubunun protonları ise $\delta = 4.67$ ppm'de multiplet olarak gözlemlendi.



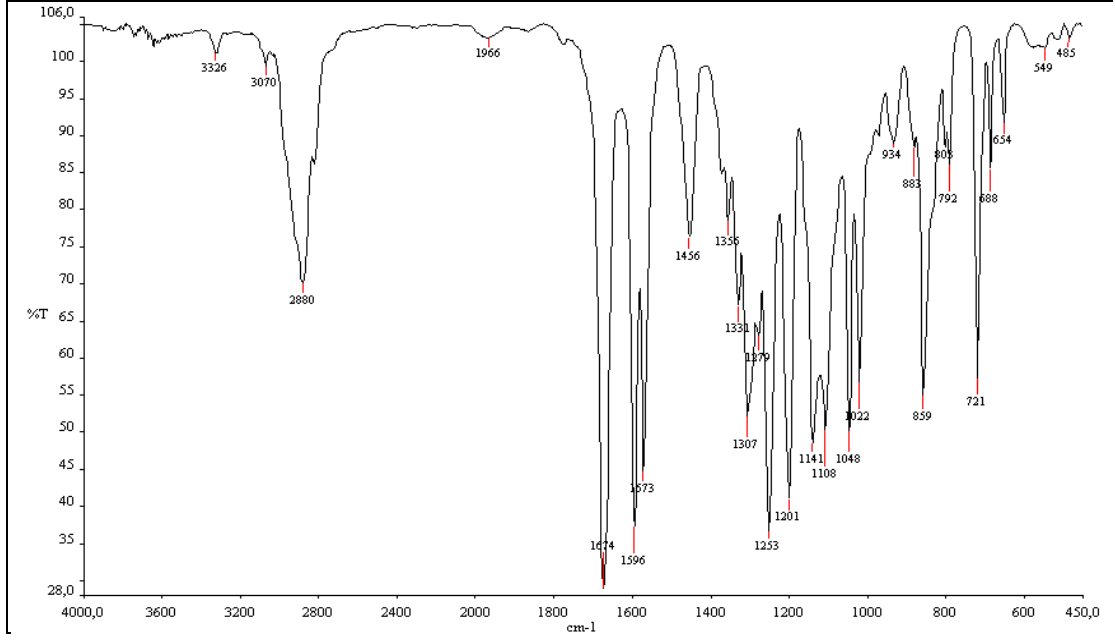
Şekil 3. 2: 4 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

4 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 57.02$ ppm'de ($-\text{CH}_3$), $\delta = 68.99$, 71.93 , 73.32 ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), aromatik grupta bulunan karbon atomları (CH_{arom} , C_{arom}) $\delta = 125.20$, 127.78 , 129.69 ppm'de, $\delta = 132.63$ ppm'de (C-Cl), $\delta = 155.71$ ppm'de ($=\text{C-O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 177.46$, 178.71 ppm'de (C=O) gözlemlendi.



Şekil 3. 3: **4** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

4 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom}) ait gerilme bandı $\nu = 3070$ cm^{-1} , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2880$ cm^{-1} 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1674$ cm^{-1} 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1596$ cm^{-1} 'de görüldü.

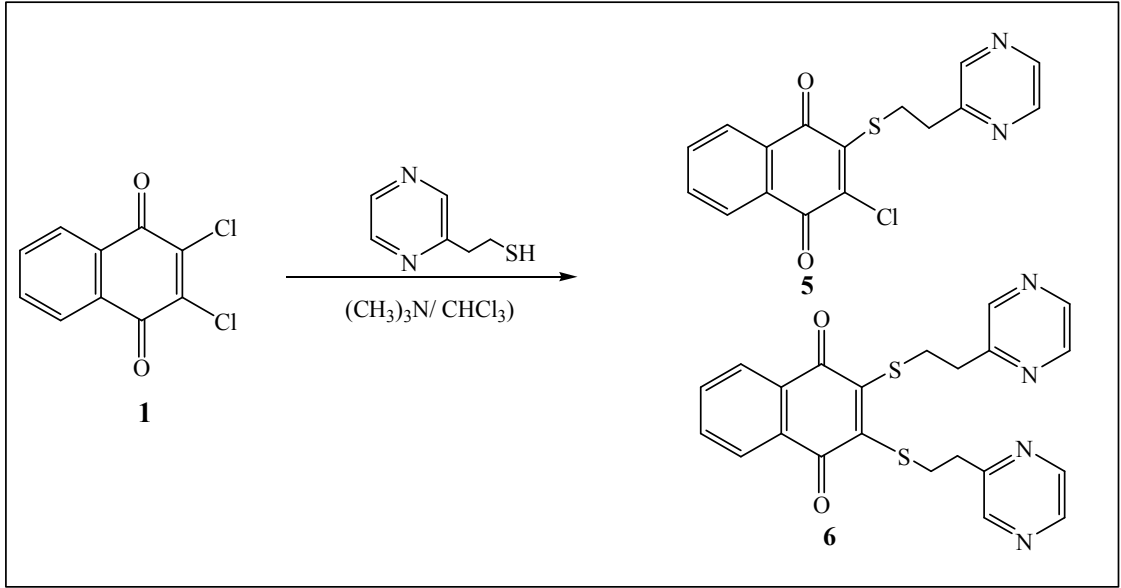


Şekil 3. 4: 4 No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

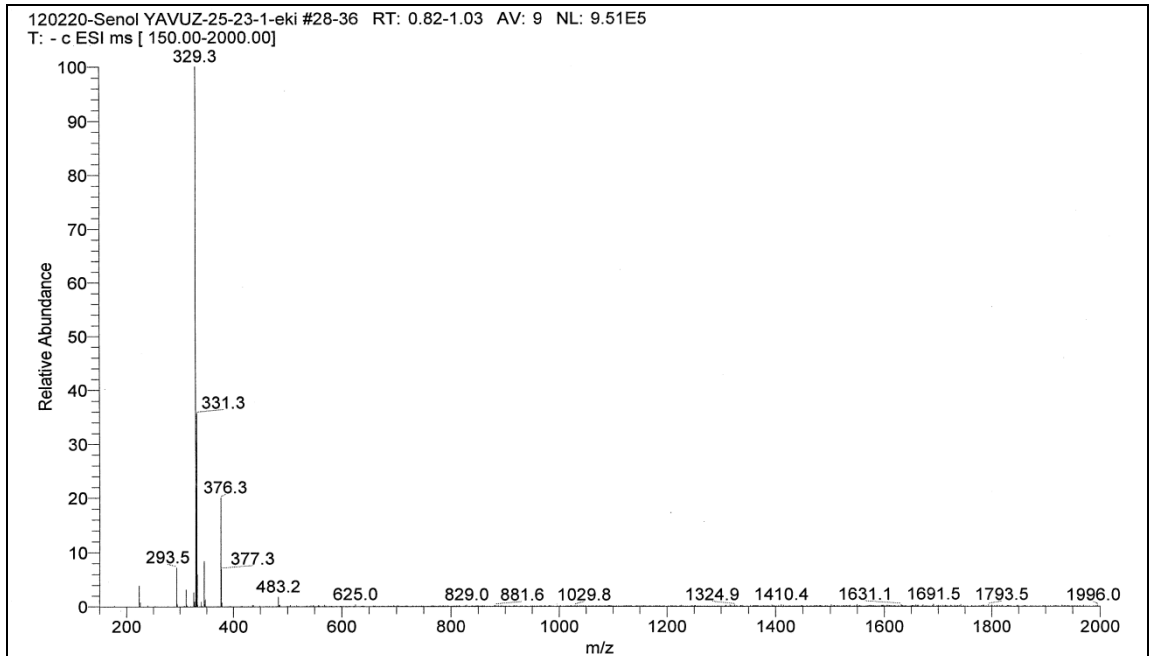
4 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.2. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon'un 2-(2-Merkaptoetil)pirazin ile Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1** ile 2-(2-Mekaptoetil)pirazin Kloroform ortamında Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni S-Süstitüe **5** ve **6** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. [Kolon çözücüsü : Etil Asetat] Verim: 0.29g, 0.32g.

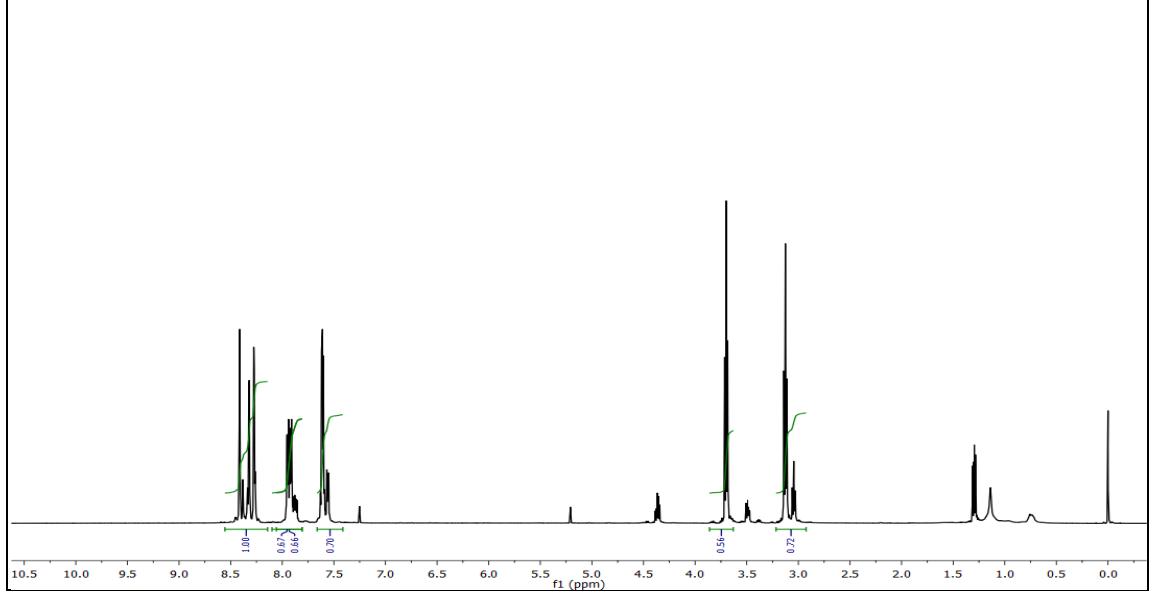


Kapalı formula $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 330.79$ g/mol) olan **5** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **5** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[-ESI]: $m/z = 329.3$ $[\text{M}]^-$ olarak belirlendi.



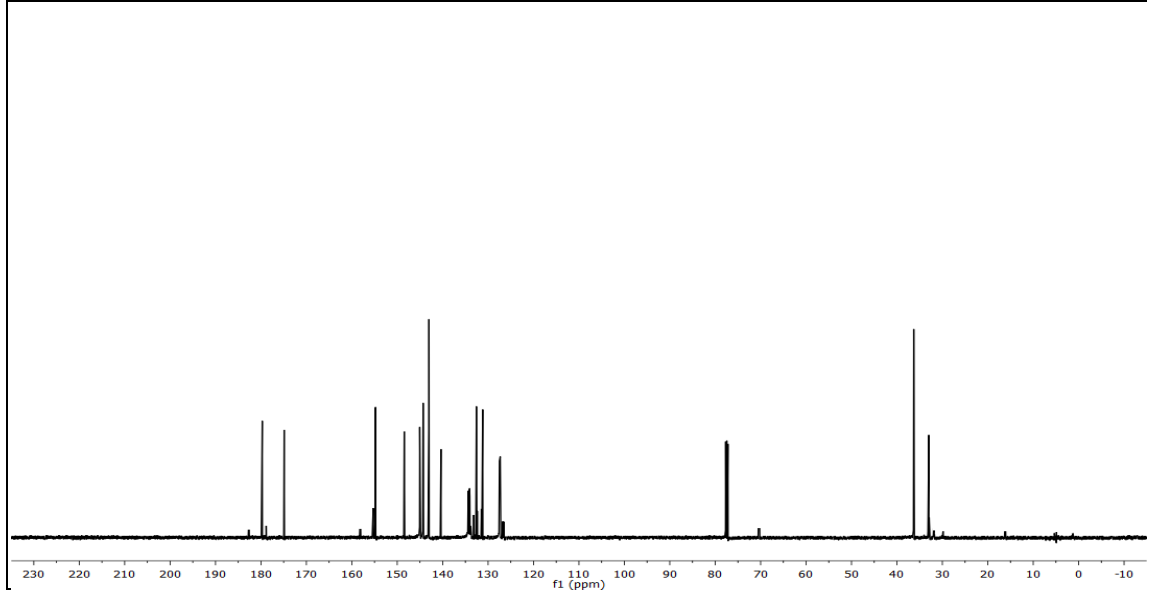
Şekil 3. 5: **5** No'lu Bileşiğin MS[-ESI] Spektrumu

5 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; Pirazin halkasının aromatik grubuna ait protonlar ($-\text{N}-\text{CH}_{\text{arom}}$) $\delta = 8.41, 8.38$ ppm'de multiplet olarak, naftakinon grubuna ait protonlar ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) $\delta = 7.96, 7.89, 7.63, 7.58$ ppm'de multiplet, ($\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) $\delta = 3.71, 3.68$ ppm'de, ($\text{S}-\text{CH}_2-$) grubuna ait protonlar ise $\delta = 3.14$ ppm'de gözlemlendi.



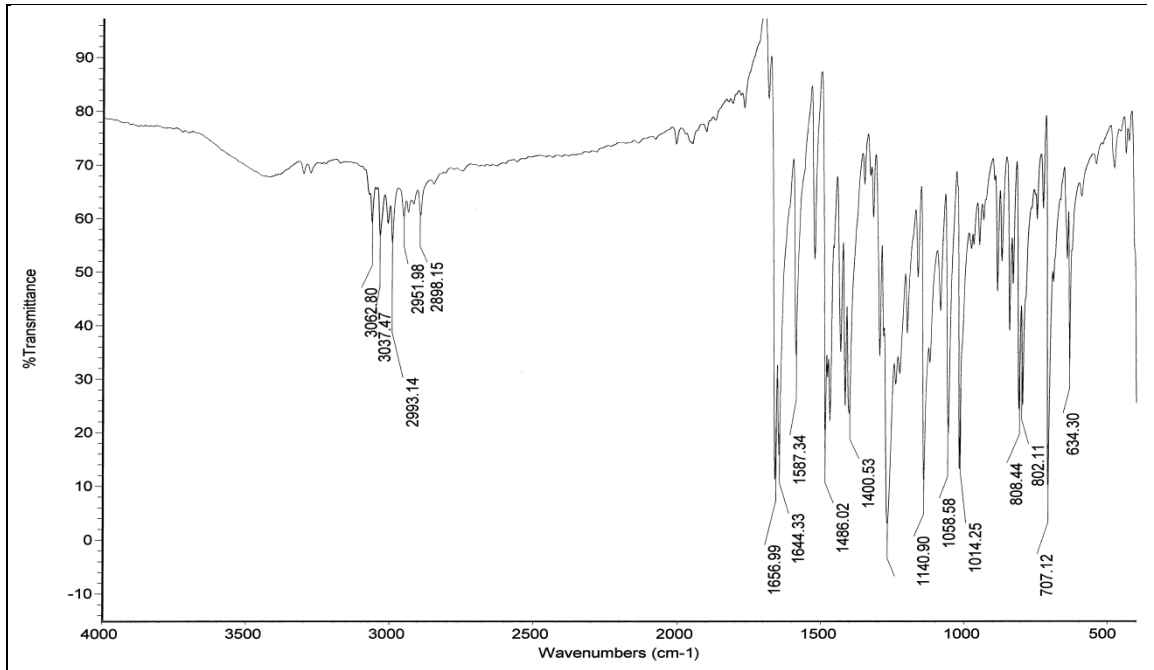
Şekil 3. 6: **5** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

5 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; Pirazin halkasına komşu ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}$) yapısındaki karbon $\delta = 36.30$ ppm'de, ($\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) grubuna ait karbon $\delta = 32.98$ ppm'de, yapıdaki ($-\text{CO}-\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-$) grubuna ait pik $\delta = 126.49$ ppm'de, naftakinonda bulunan karbon atomları piki ($\text{CH}_{\text{arom}}, \text{C}_{\text{arom}}$) $\delta = 132.53, 133.88, 134.11, 134.42$ ppm'de, yapıdaki ($\text{C}-\text{Cl}$) grubuna ait pik $\delta = 140.39$ ppm'de, Pirazin halkasına ait ($\text{N}-\text{CH}-$) piki $\delta = 142.82, 144.32, 145.02, 148.47, 155.31$ ppm'de, karbonil grubuna ait karbonlar ($\text{C}=\text{O}$) ise $\delta = 179.73, 174.91$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 7: 5 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

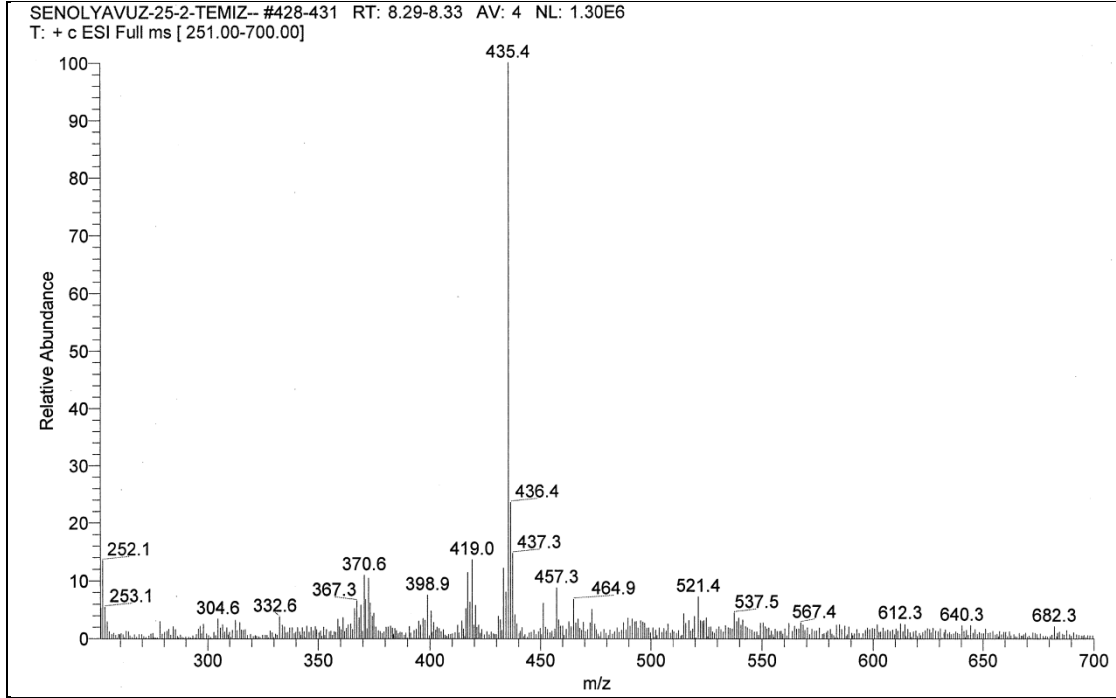
5 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom}) ait gerilme bandı $\nu = 3062, 3037 \text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2993, 2951, 2898 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1656, 1644 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1587 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



Şekil 3. 8: 5 No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

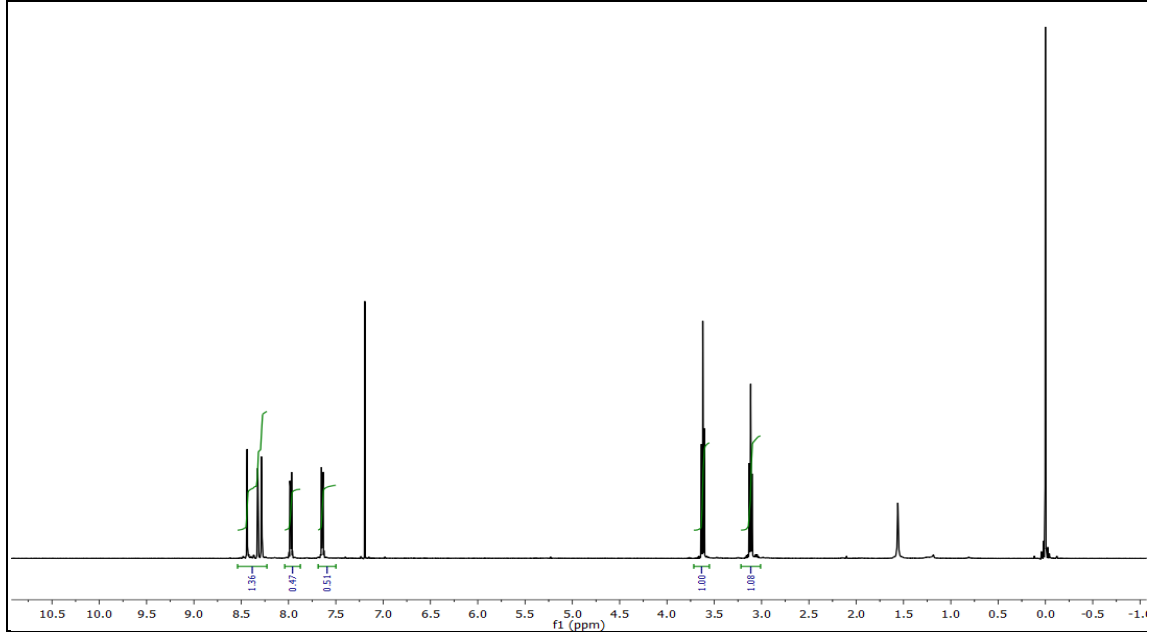
5 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

Kapalı formula $C_{22}H_{18}N_4O_2S_2$ ($M_A = 434.53$ g/mol) olan **6** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **6** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 435.4$ $[M]^+$ olarak belirlendi.



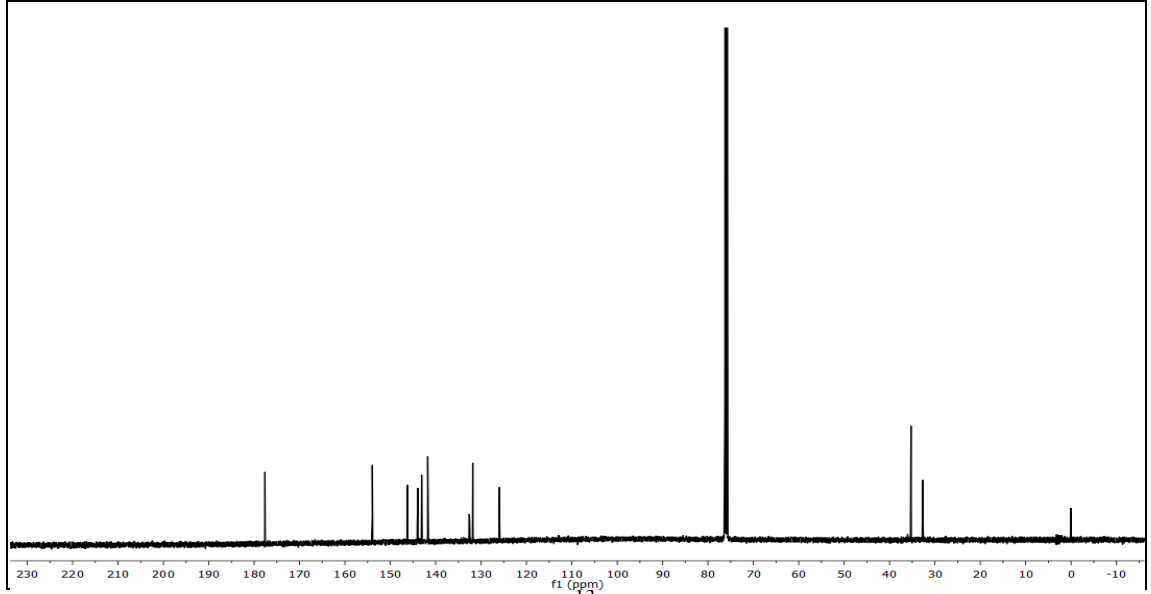
Şekil 3. 9: **6** No'lu Bileşiğin MS[+ESI] Spektrumu

6 bileşiğinin 1H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; Pirazin halkasının aromatik grubuna ait protonlar ($-N-CH_{arom}$) $\delta = 8.44, 8.33, 8.28$ ppm'de multiplet olarak, naftakinon grubuna ait protonlar ($-CH_{arom}$) $\delta = 7.98, 7.65$ ppm'de multiplet, ($-S-CH_2-CH_2-$) $\delta = 3.60$ ppm'de, ($S-CH_2-$) grubuna ait protonlar ise $\delta = 3.13$ ppm'de gözlemlendi.



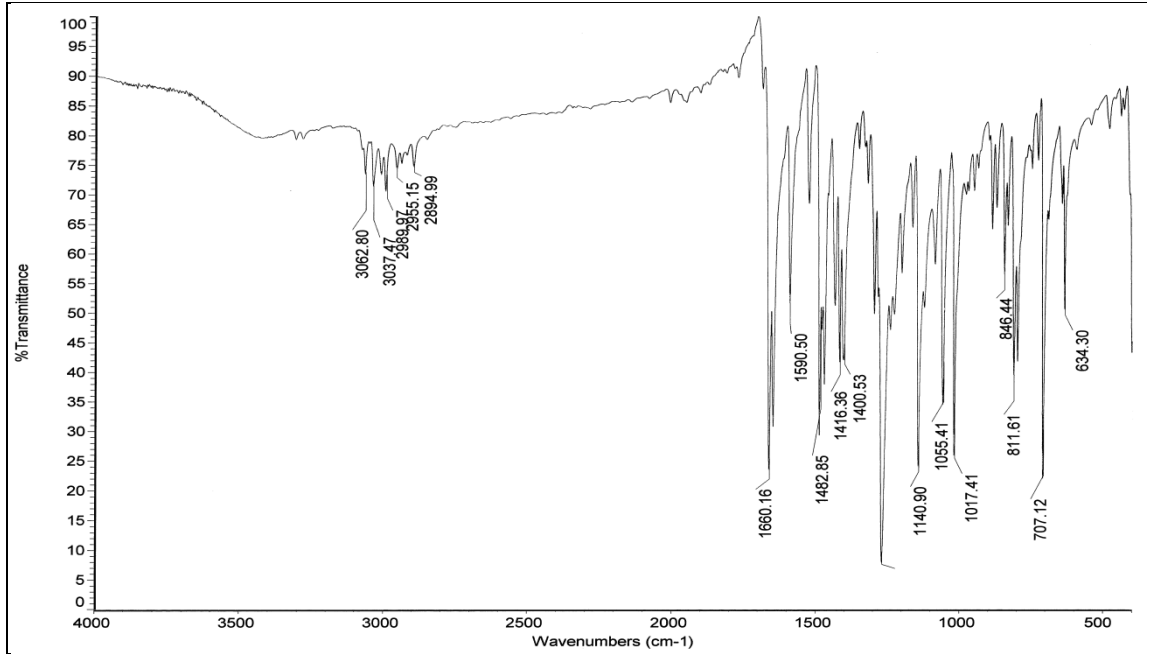
Şekil 3. 10: **6** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)Spektrumu

6 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; Pirazin halkasına komşu ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}$) yapısındaki karbon $\delta = 35.27$ ppm'de, ($\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) grubuna ait karbon $\delta = 32.72$ ppm'de, ($-\text{CO}-\text{C}-\text{S}-\text{CH}_2-$) karbonu $\delta = 125.95$ ppm, naftakinonda bulunan karbon atomları piki (CH_{arom} , C_{arom}) $\delta = 131.84, 132.58, 132.61$ ppm'de, Pirazin halkasına ait ($\text{N}-\text{CH}-$) piki $\delta = 141.77, 143.98, 146.26, 153.97$ ppm'de, karbonil grubuna ait karbonlar ($\text{C}=\text{O}$) ise $\delta = 177.64$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 11: 6 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

6 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom}) ait gerilme bandı $\nu = 3062, 3037 \text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2989, 2955, 2894 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

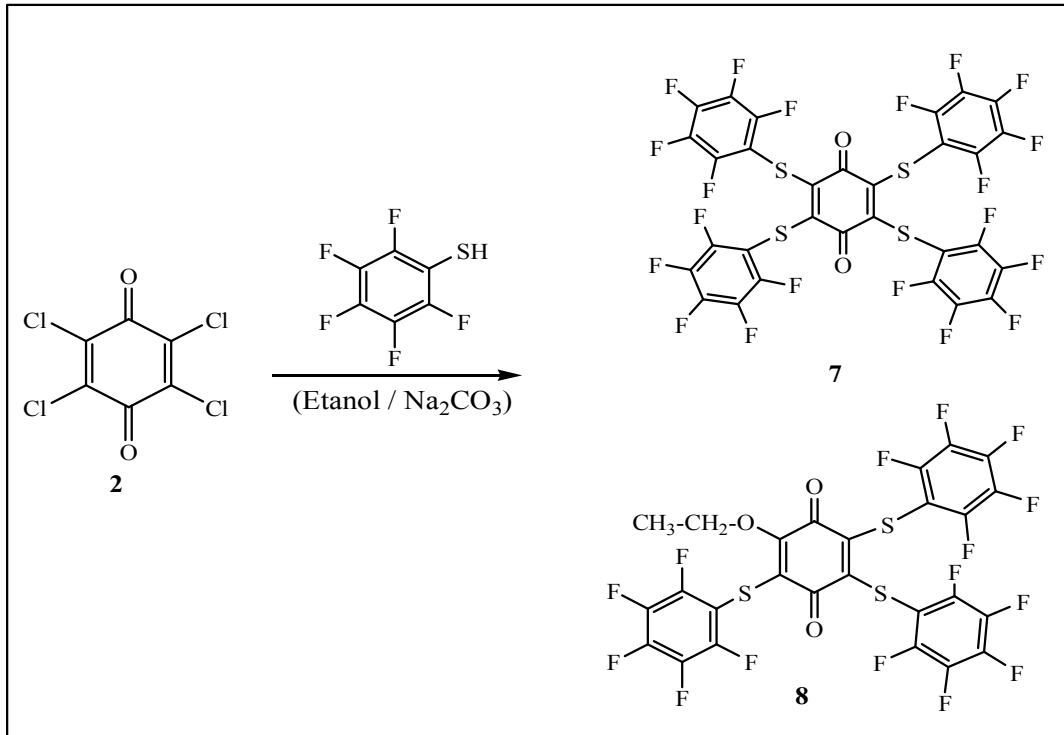


Şekil 3. 12: 6 No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

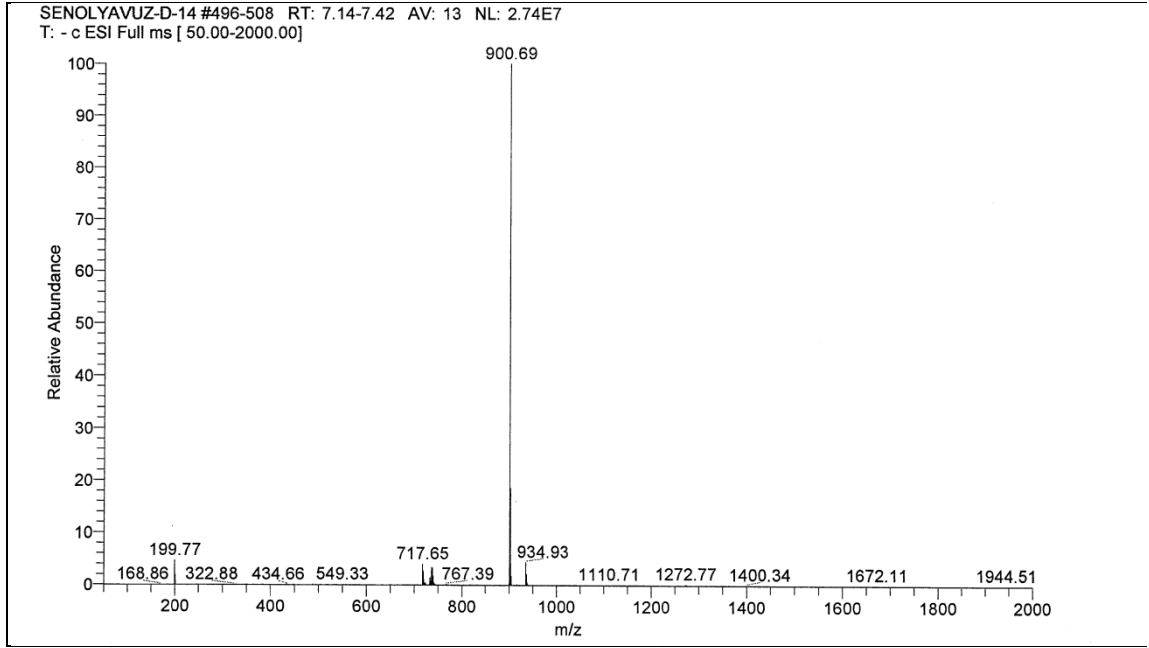
6 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.3. *p*-Kloranil'in 2,3,4,5,6-Pentaflorotiyofenol ile Reaksiyonu:

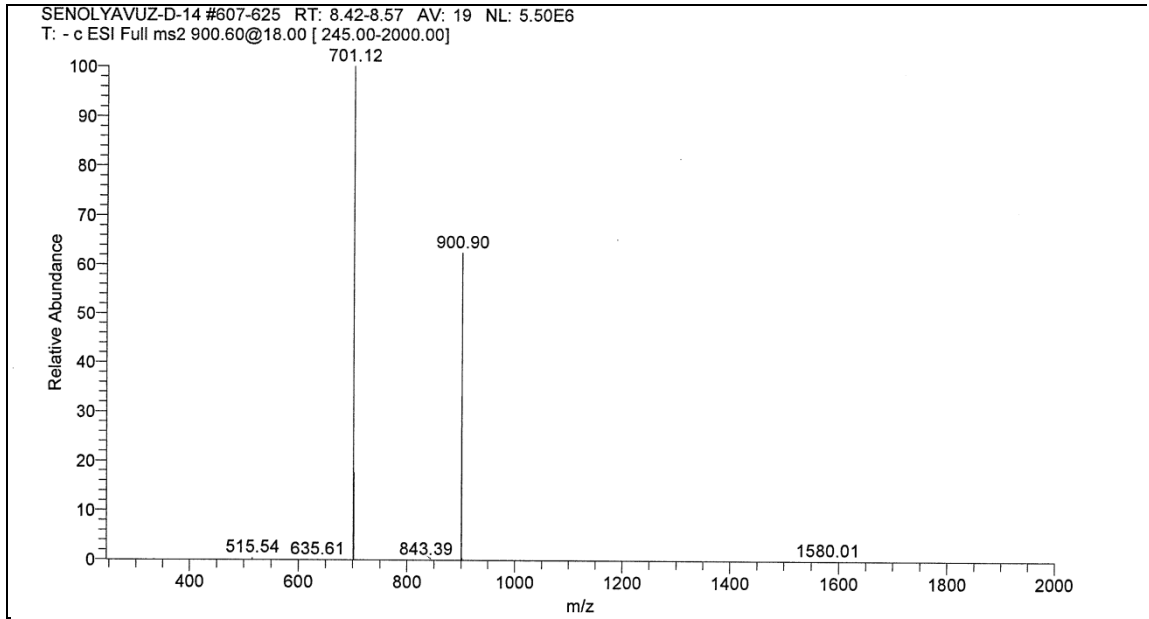
p-Kloranil **2** ile 2,3,4,5,6-Pentaflorotiyofenol'ün Etanollü ortamda Na₂CO₃ varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni S-Süstitüe **7** ve **8** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. [Kolon çözücüsü : Kloroform/Petroleteri(1:4)] Verim: 0.26g, 0.28g.



Kapalı formülü C₃₀F₂₀O₂S₄ (M_A = 901 g/mol) olan **7** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **7** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 900.69$ [M]⁻ olarak belirlendi. **7** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Yapıdan bir [C₆F₅S]⁻ grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 701,12$ [M-(C₆F₅S)₃]⁻ olarak bulundu.

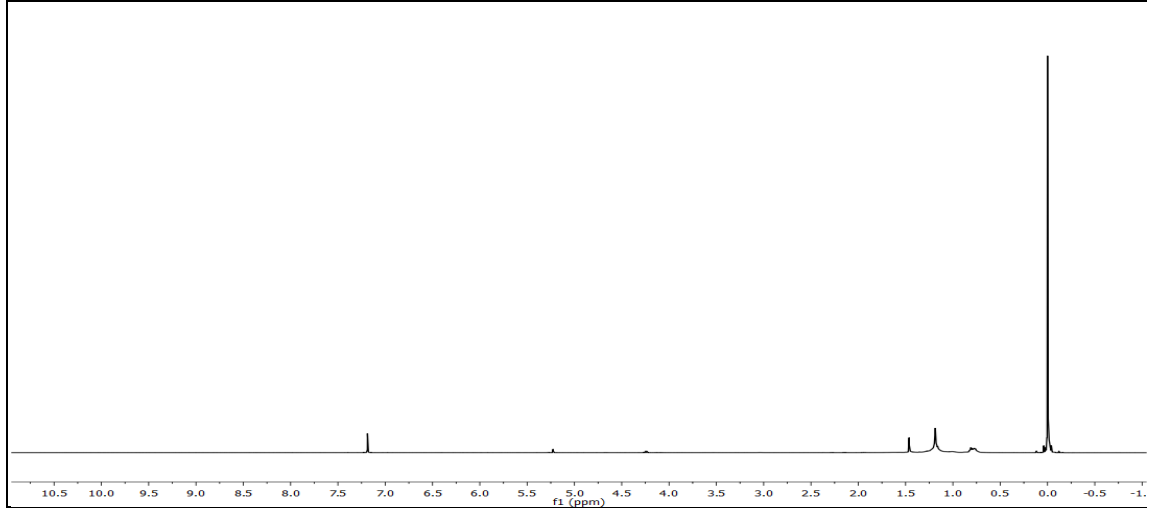


Şekil 3. 13: 7 No'lu Bileşiğin MS[-ESI] Spektrumu



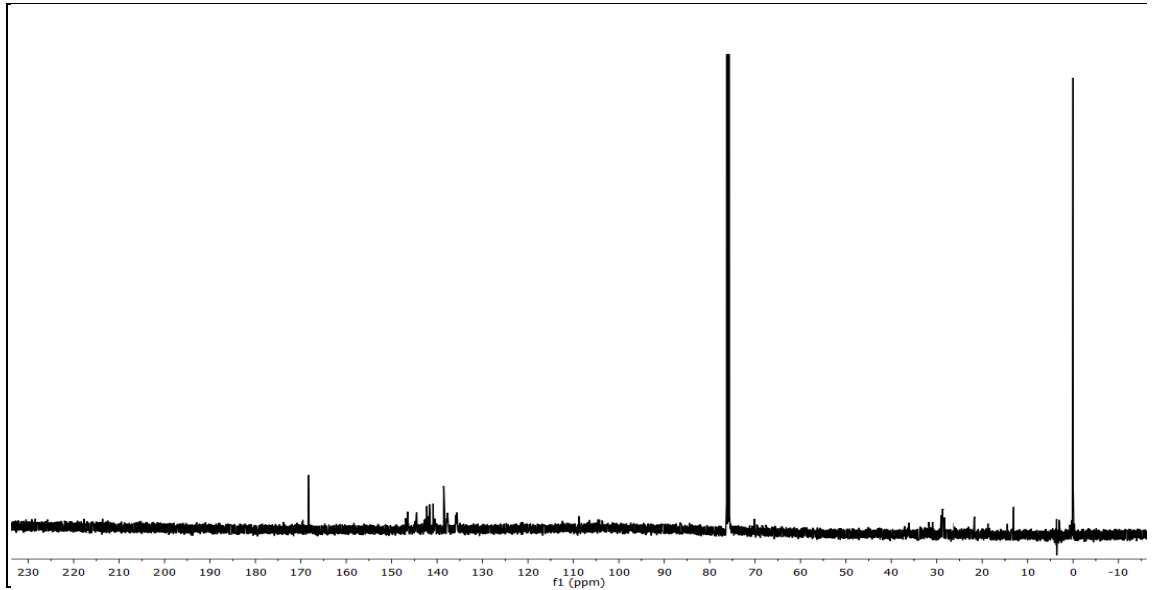
Şekil 3. 14: 7 No'lu Bileşiğin MS/MS[-ESI] Spektrumu

7 bileşiğinin yapısında proton olmadığından spektrumda protona ait pik gözlenmemiştir.



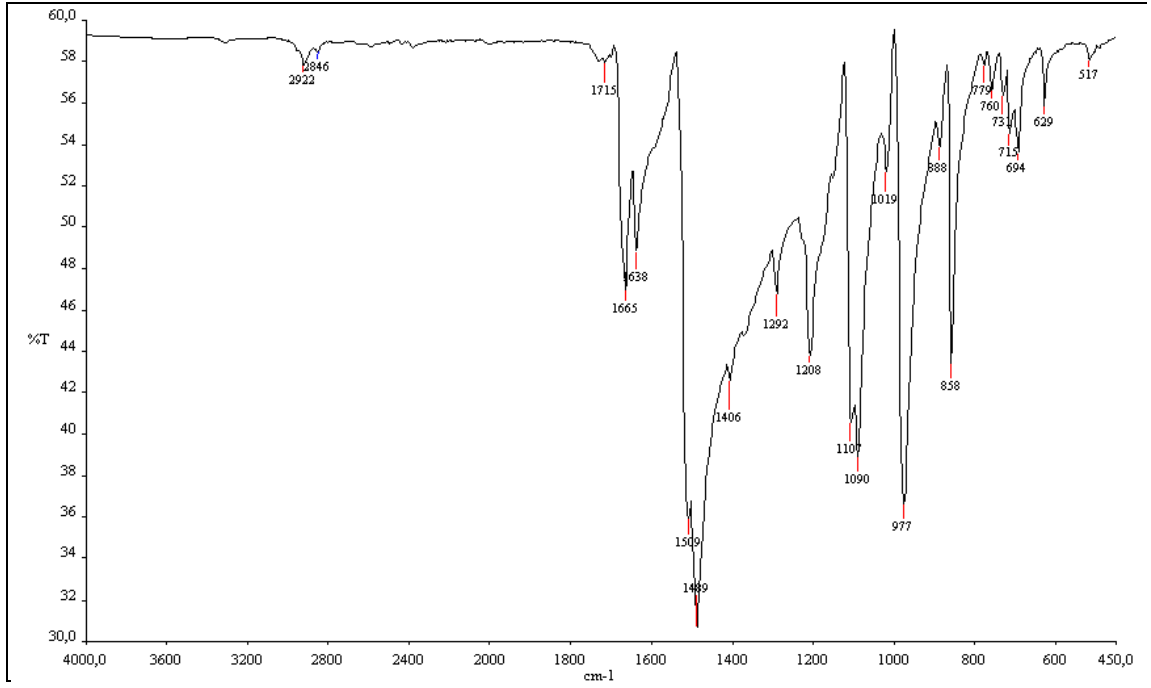
Şekil 3. 15: 7 No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

7 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 108.35$ ppm'de ($-\text{S}-\text{C}_{\text{arom}}-\text{CF}$), $\delta = 146.48$ ppm'de ($\text{CO}-\text{C}-\text{S}$), $\delta = 135.55, 137.53, 140.40, 141.43, 142.09, 144.00$ ppm'de ($-\text{C}_{\text{arom}}-\text{F}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise ($\text{C}=\text{O}$) $\delta = 167.74$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 16: 7 No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

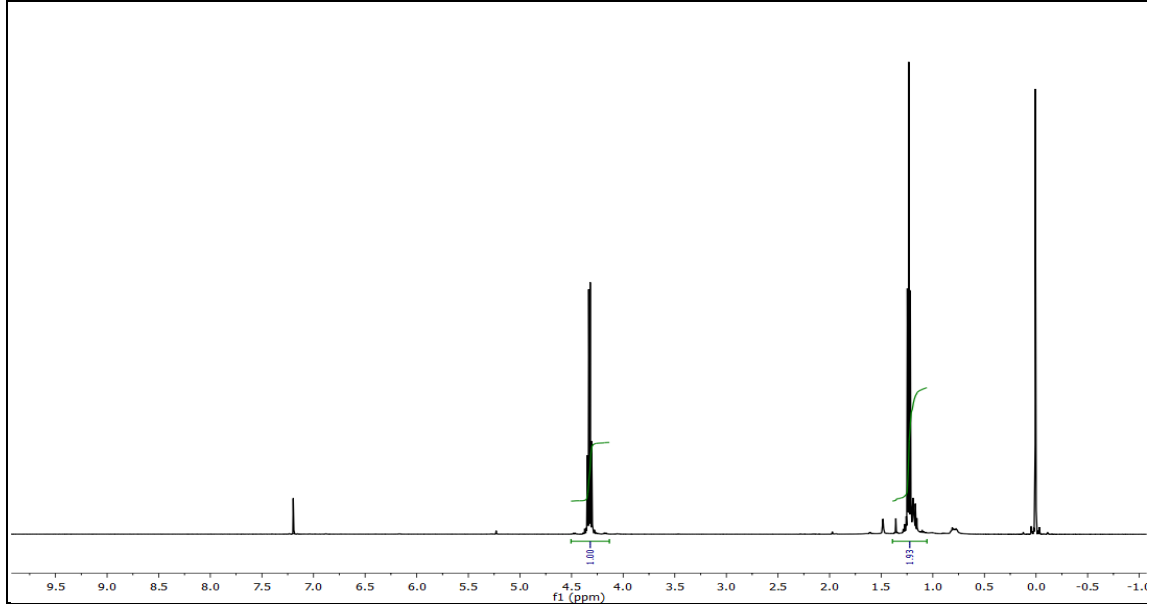
7 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom}) ait gerilme bandı $\nu = 3010 \text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2922, 2846 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna ($\text{C}=\text{O}$) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1665, 1638 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ($\text{C}=\text{C}$) bağlarına ait gerilme bandı piki ise $\nu = 1509, 1489 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



Şekil 3. 17: 7 No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

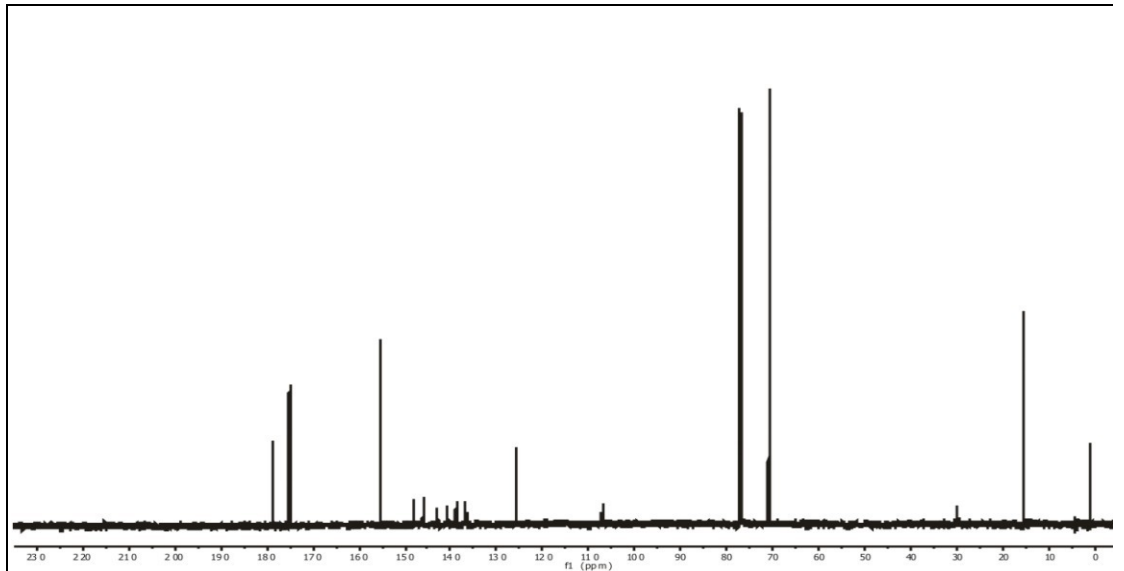
7 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

8 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $(-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ grubuna ait protonlar $\delta = 1.32$ ppm'de, $(=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2)$ grubuna ait protonlar ise $\delta = 4.32$ ppm'de multipler olarak gözlemlendi. Aromatik yapıda proton olmadığı için aromatik proton gözlemlenmedi.



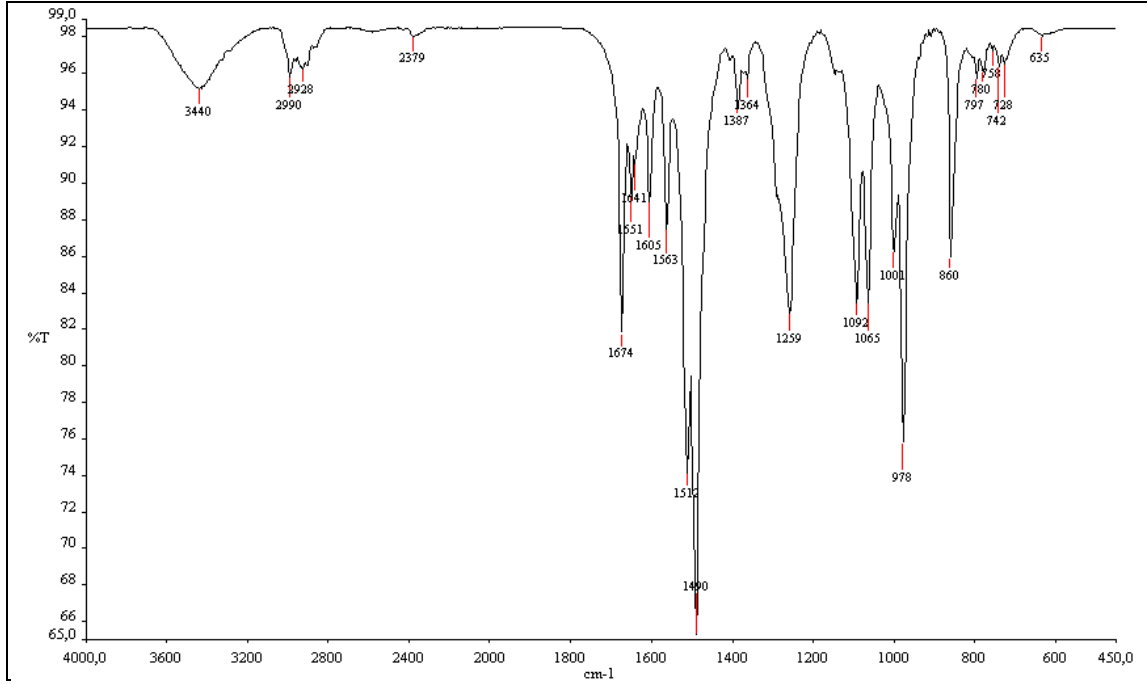
Şekil 3. 18: **8** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

8 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 15.30$ ppm'de ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), $\delta = 70.59$ ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), $\delta = 106.42$ ppm'de ($-\text{S}-\text{C}_{\text{arom}}-\text{CF}$), $\delta = 125.24$ ppm'de ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{S}$), $\delta = 136.74, 138.79, 140.52, 142.26, 145.72, 147.53$ ppm'de ($-\text{C}_{\text{arom}}-\text{F}$), $\delta = 155.17$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 174.94, 178,80$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.



Şekil 3. 19: **8** No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

8 bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2990, 2928 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1674, 1651, \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1512, 1490 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

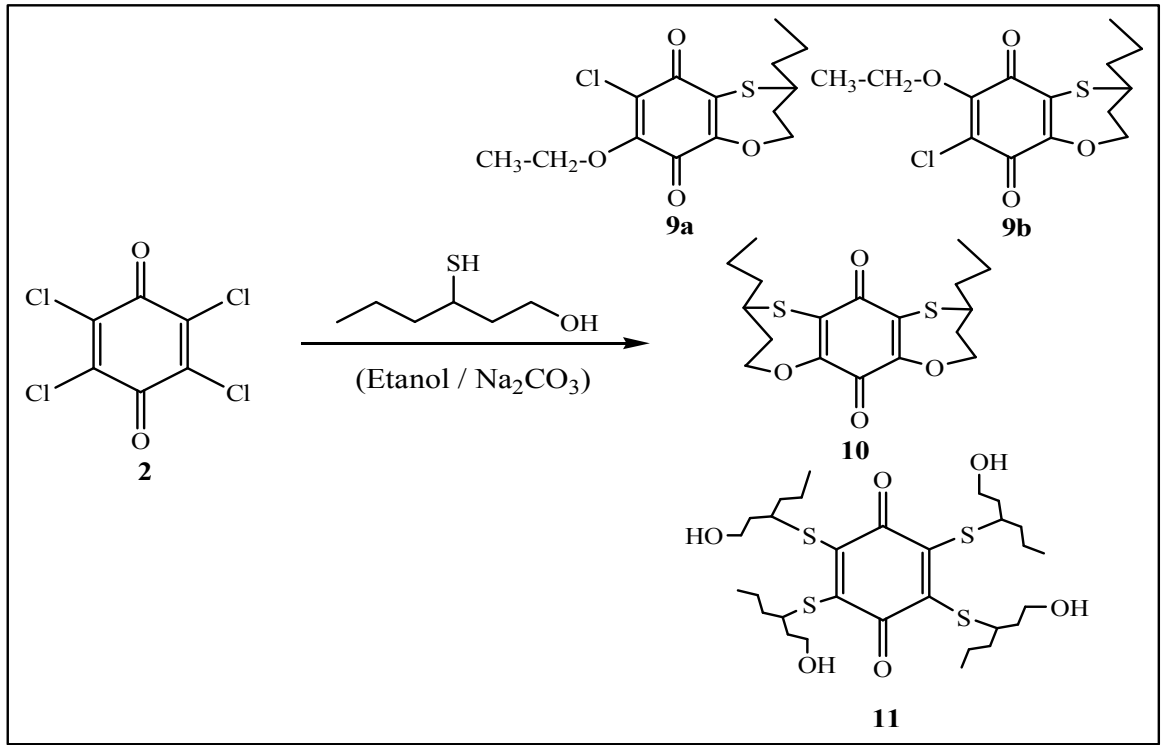


Şekil 3. 20: **8** No'lu bileşimin IR(KBr) Spektrumu

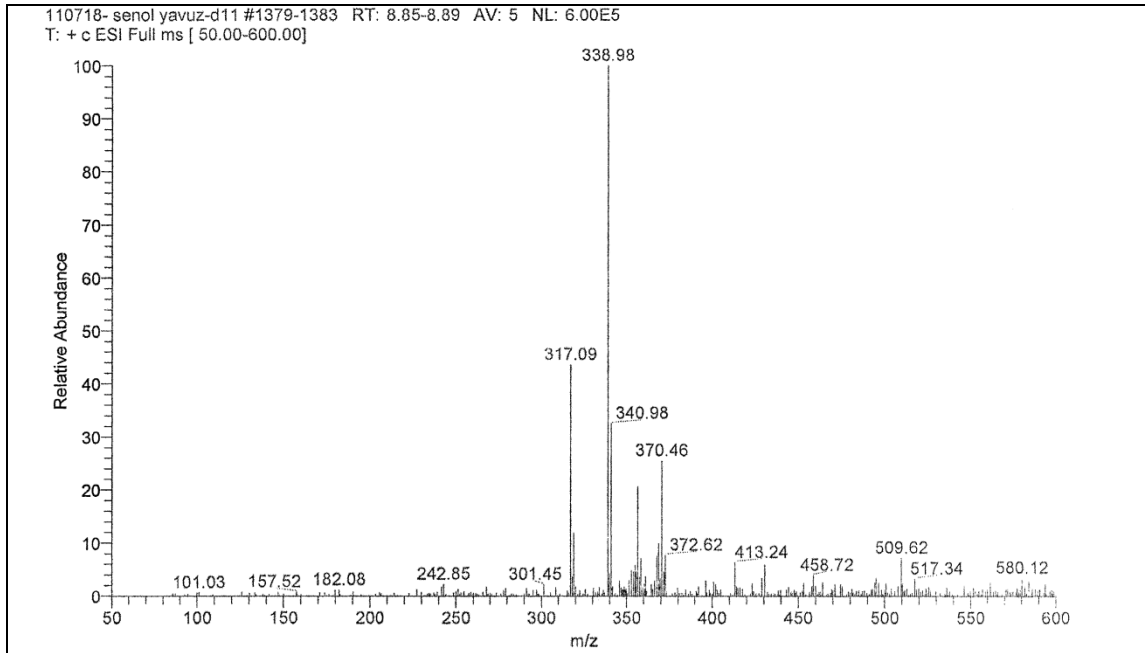
8 nolu bileşimin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.4. *p*-Kloranil'in 3-Merkapto-1-Hekzanol ile Reaksiyonu:

p-Kloranil **2** ile 3-Merkapto-1-hekzanol'ün Etanollü ortamda Na_2CO_3 varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni S,O-Süstitüe **9a-9b**, **10** ve **11** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. [Kolon çözücüsü : Diklorometan/Petroleteri(2:1)]. Verim: 0.35g, 0.08g, 0.17g.

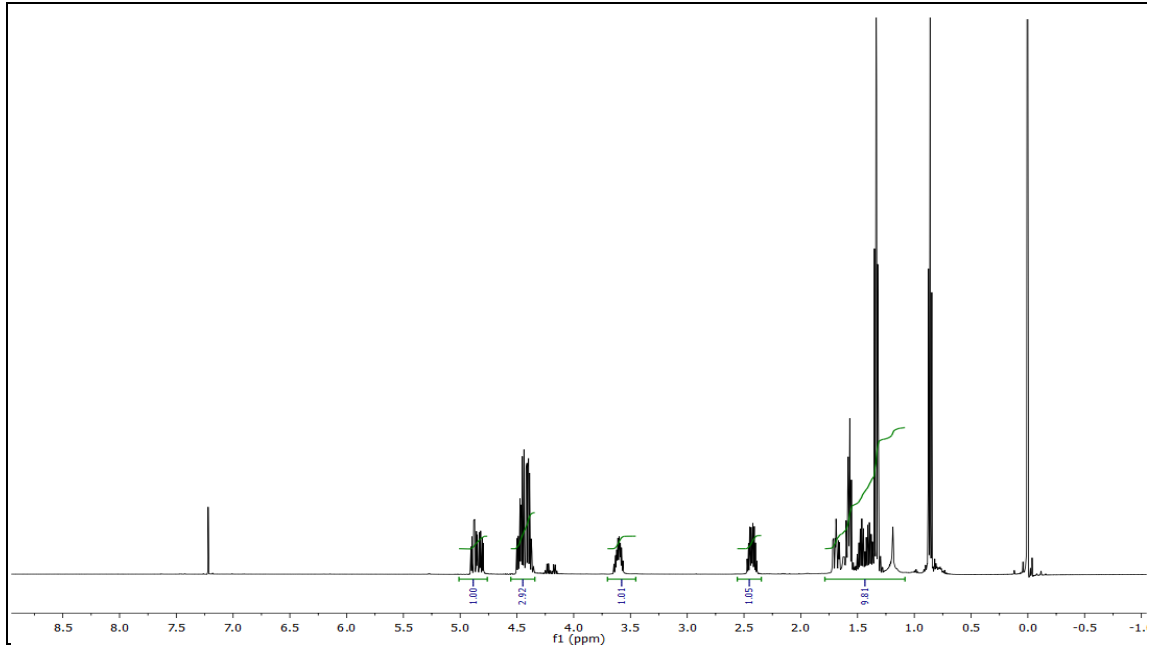


Kapalı formula C₁₄H₁₇ClO₄S (M_A = 316.8 g/mol) olan **9** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **9** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 317.09$ [M]⁺ ve MS[+ESI]: $m/z = 340.98$ [M+Na]⁺ olarak belirlendi.



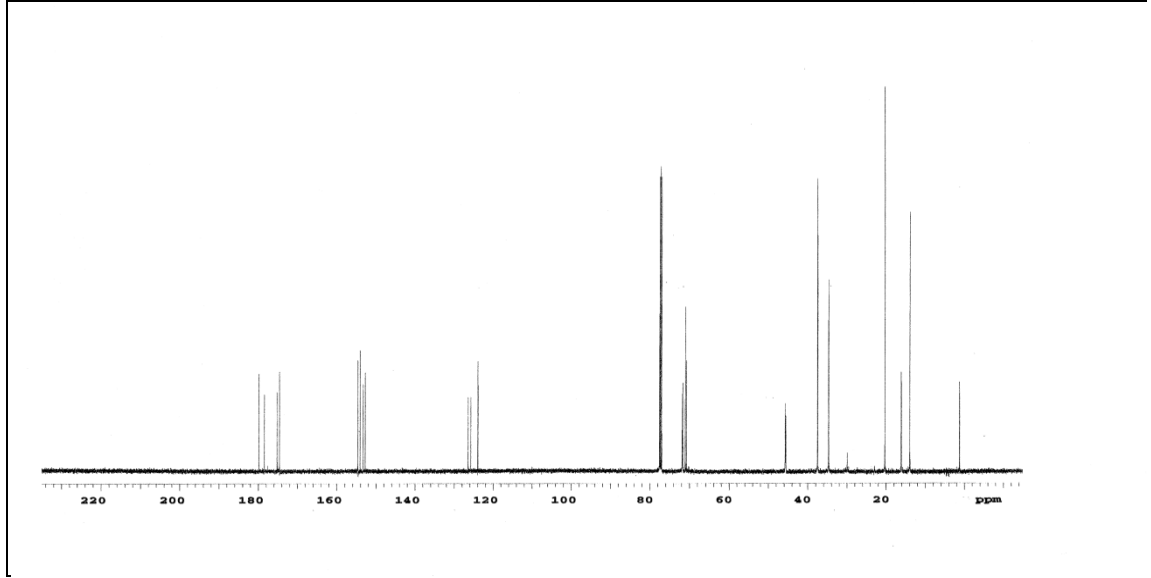
Şekil 3. 21: **9** No'lu Bileşiğin MS[+ESI] Spektrumu

9 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $(-\text{CO}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2)$ grubuna ait protonlar $\delta = 4.89$ ppm'de multipler, $(-\text{OCH}_2-)$ grubuna ait protonlar $\delta = 4.44$ ppm'de multipler, $(\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S})$ grubuna ait protonlar $\delta = 3.62$ ppm'de multipler, $(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S})$ grubuna ait protonlar $\delta = 2.41$ ppm'de multipler, $(\text{SC}-\text{CH}_2-\text{C})$ protonları $\delta = 1.68$ ppm'de multipler, $(\text{OCH}_2-\text{CH}_3)$ protonları $\delta = 1.32$ ppm'de, $(\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ protonları $\delta = 1.54$ ppm'de multipler, $(-\text{CH}_3)$ protonları $\delta = 0.87$ ppm'de multipler olarak gözlemlendi.



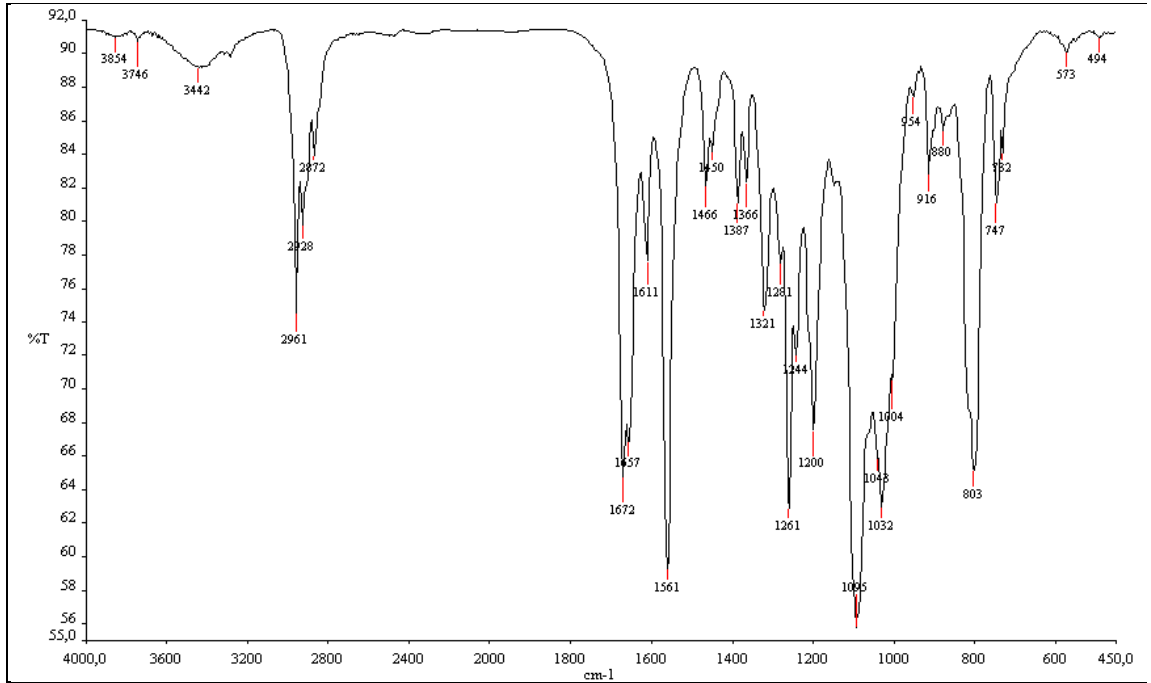
Şekil 3. 22: **9** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

9 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 13.90$ ppm'de $(-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$, $\delta = 16.11$ ppm'de $(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$, $\delta = 20.24$ ppm'de $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$, $\delta = 34.65$ ppm'de $(\text{SCH}-\text{CH}_2)$, $\delta = 37.48$ ppm'de $(\text{S}-\text{CH}-\text{CH}_2)$, $\delta = 45.66$ ppm'de $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH})$, $\delta = 70.81$ ppm'de $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$, $\delta = 71.68$ ppm'de $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)$, $\delta = 123.97$ ppm'de $(\text{C}-\text{S})$, $\delta = 126.40$ ppm'de $(\text{C}-\text{Cl})$, $\delta = 152.75$, 154.57 ppm'de $(=\text{C}-\text{O})$, karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 175.16$, 179.87 ppm'de $(\text{C}=\text{O})$ gözlemlendi. İzomerleşme meydana geldiğinden karbon pikleri çift gözlenmektedir.



Şekil 3. 23: **9** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

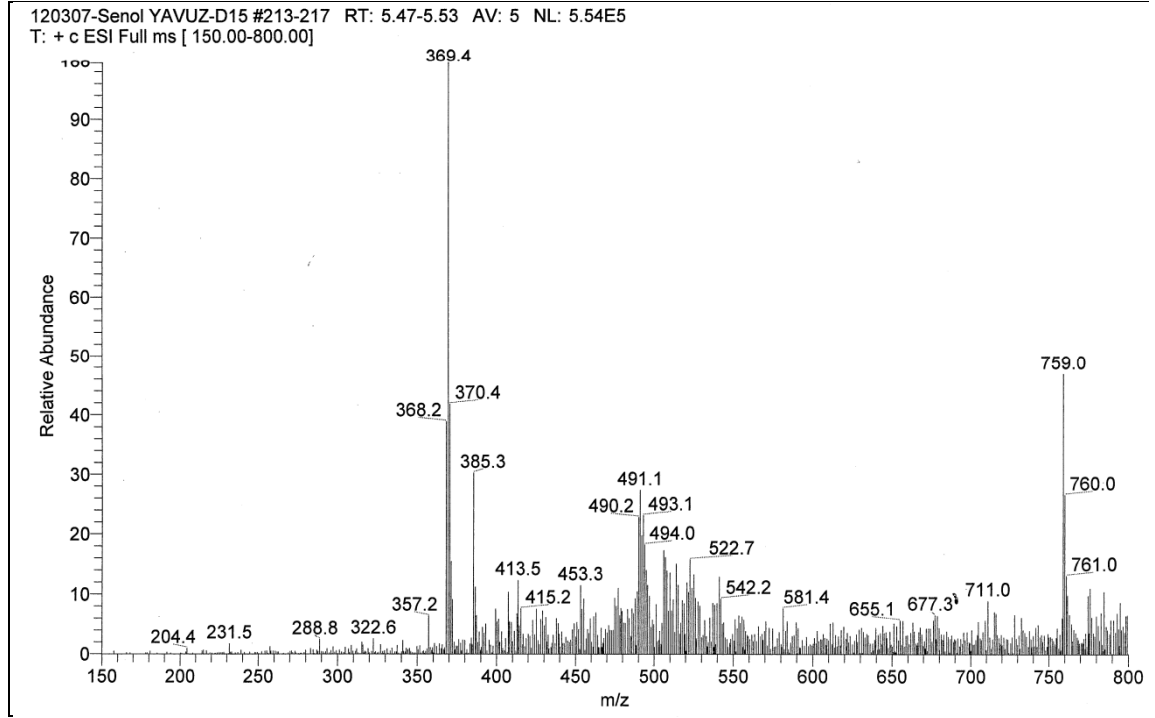
9 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2961, 2928, 2872 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1672, 1657, \text{cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1561 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



Şekil 3. 24: **9** No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

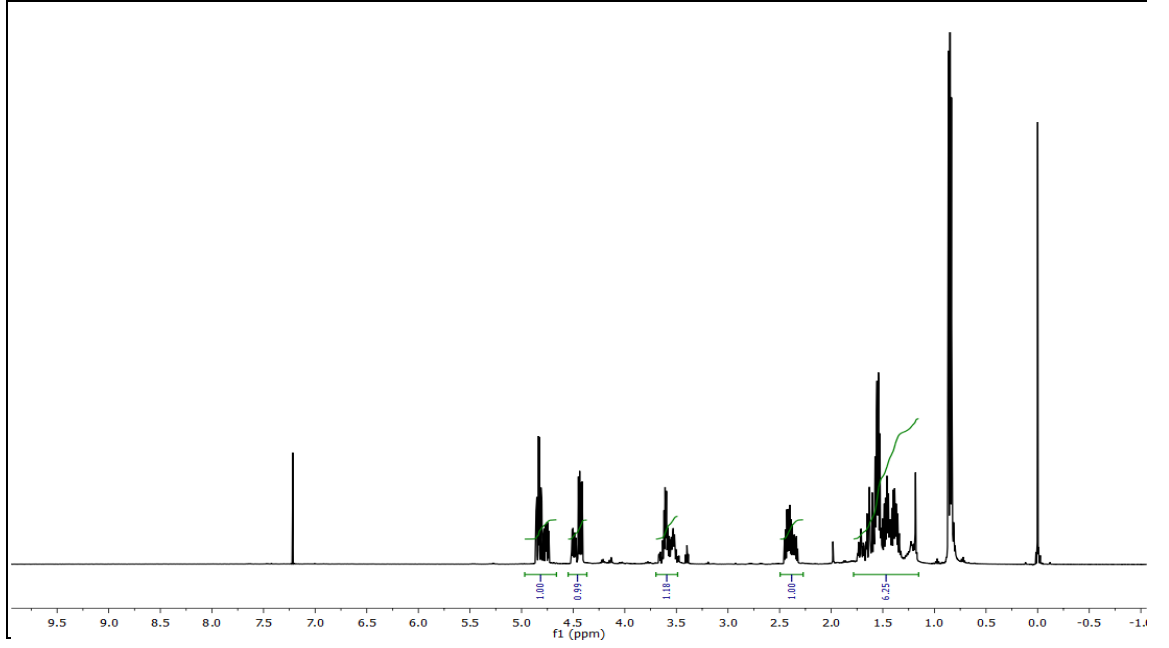
9 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

Kapalı formula $C_{18}H_{24}O_4S_2$ ($M_A = 368.51$ g/mol) olan **10** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **10** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 369.4$ $[M]^+$ olarak belirlendi.



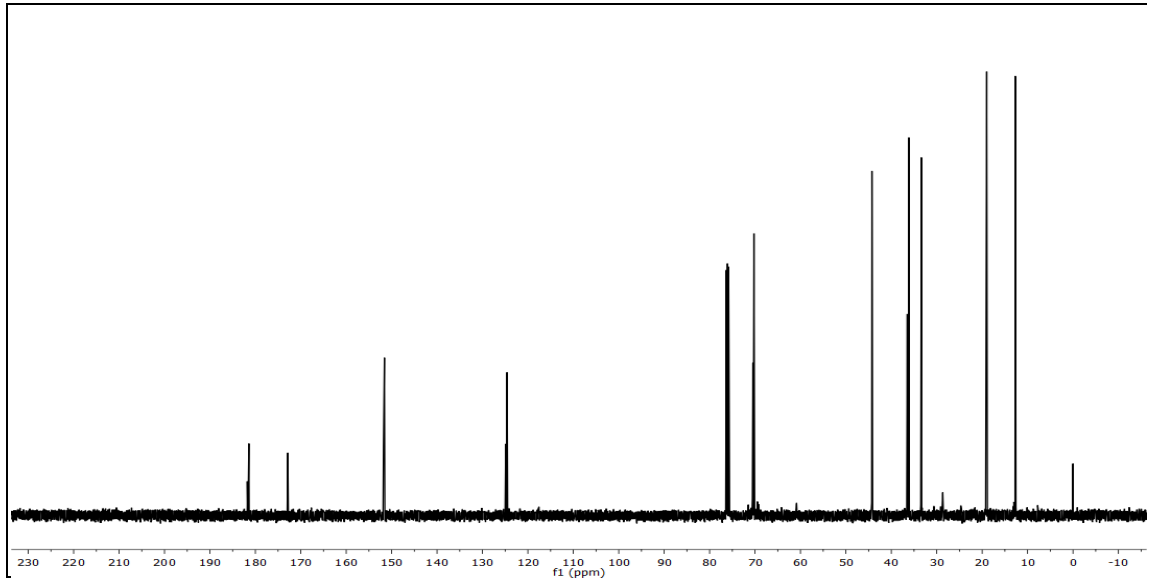
Şekil 3. 25: **10** No'lu Bileşiğin MS[+ESI] Spektrumu

10 bileşiğinin 1H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; $(-CO-C-O-CH_2)$ grubuna ait protonlar $\delta = 4.83, 4.48$ ppm'de multiplet, (OCH_2-CH_2-CH-S) grubuna ait protonlar $\delta = 3.58$ ppm'de multiplet, (CH_2-CH-S) grubuna ait potonlar $\delta = 2.44$ ppm'de multiplet, $(SC-CH_2-CH_2)$ protonları $\delta = 1.70, 1.63, 1.45, 1.22$ ppm'de multiplet, $(-CH_3)$ protonları $\delta = 0.86$ ppm'de multiplet olarak gözlemlendi.



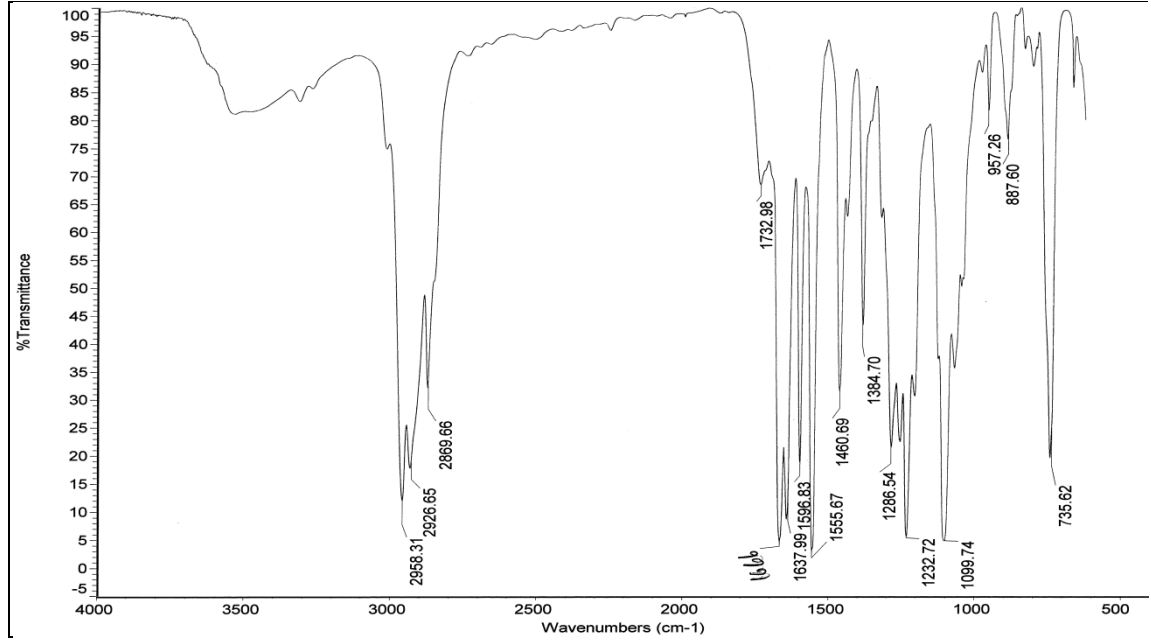
Şekil 3. 26: **10** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

10 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 12.70$ ppm'de ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), $\delta = 19.13$ ppm'de ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), $\delta = 33.38$ ppm'de ($\text{SCH}-\text{CH}_2$), $\delta = 36.13$ ppm'de ($\text{S}-\text{CH}-\text{CH}_2$), $\delta = 44.20$ ppm'de ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}$), $\delta = 70.47$ ppm'de ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), $\delta = 124.88$ ppm'de (C-S), $\delta = 151.80$ ppm'de ($=\text{C-O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 172.92$, 181.44 ppm'de (C=O) gözlemlendi.



Şekil 3. 27: **10** No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

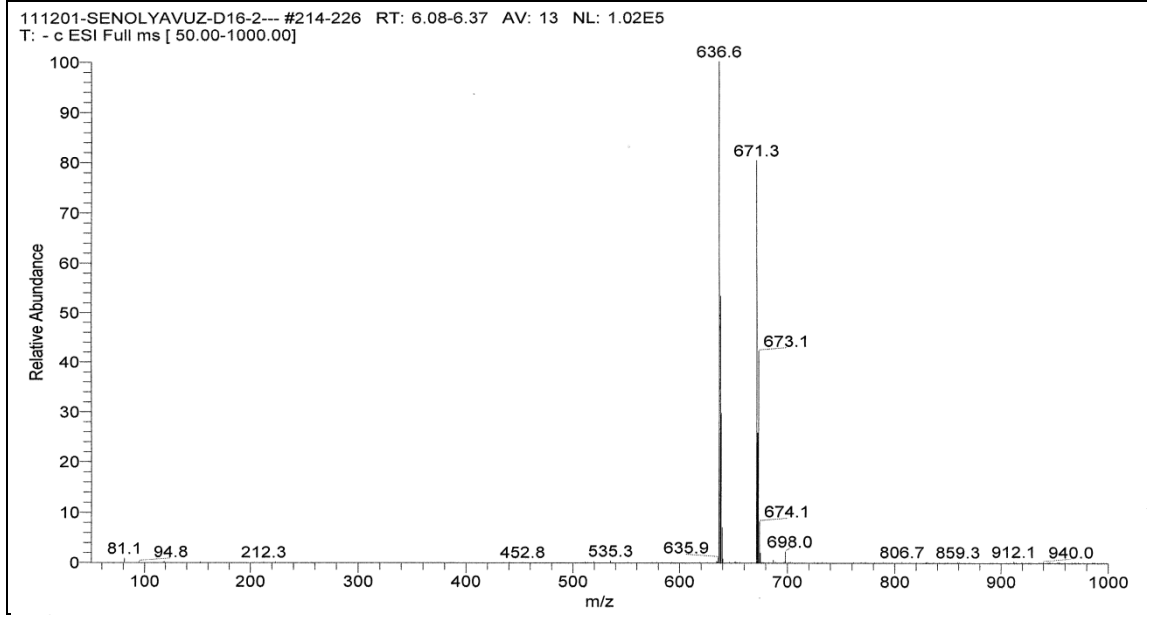
10 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2958, 2926, 2869 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 1666, 1637 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağına ait gerilme ise $\nu = 1596, 1555 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



Şekil 3. 28: **10** No'lu bileşiğın IR(KBr) Spektrumu

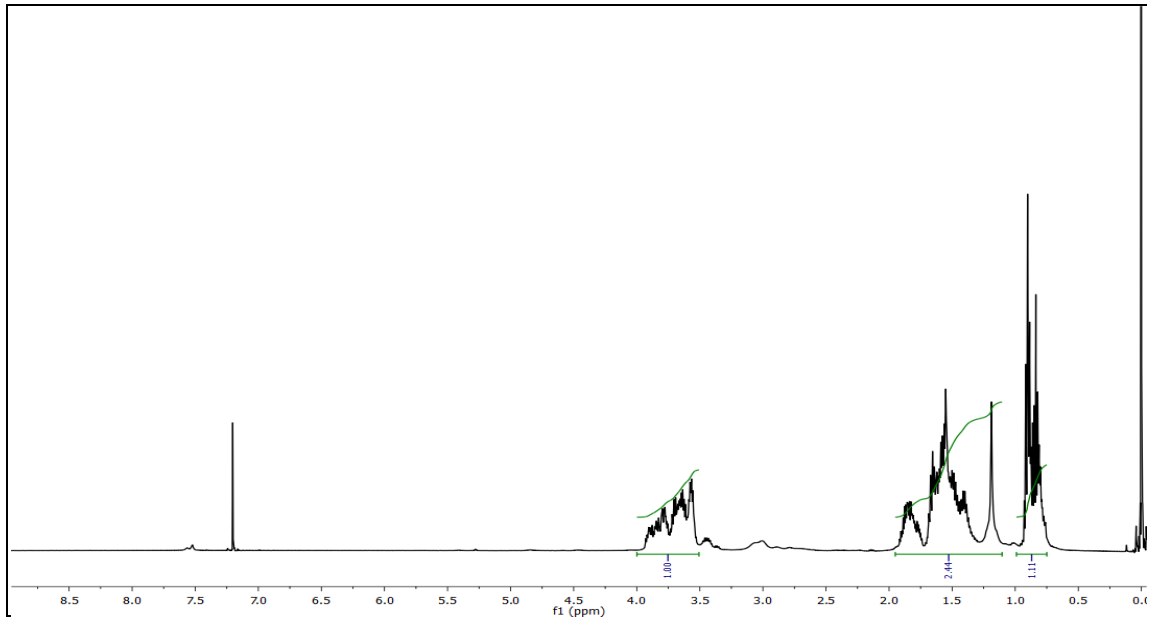
10 nolu bileşiğın spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

Kapalı formula $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_6\text{S}_4$ ($M_A = 637 \text{ g/mol}$) olan **11** bileşiğının -ESI (Electrospray Ionization) tekniğı kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **11** bileşiğının MS spektrumunda moleküler iyon piki; $m/z = 636.6 [M]^+$ ve MS[-ESI]: $m/z = 671.3 [M+Cl]^+$ olarak belirlendi.



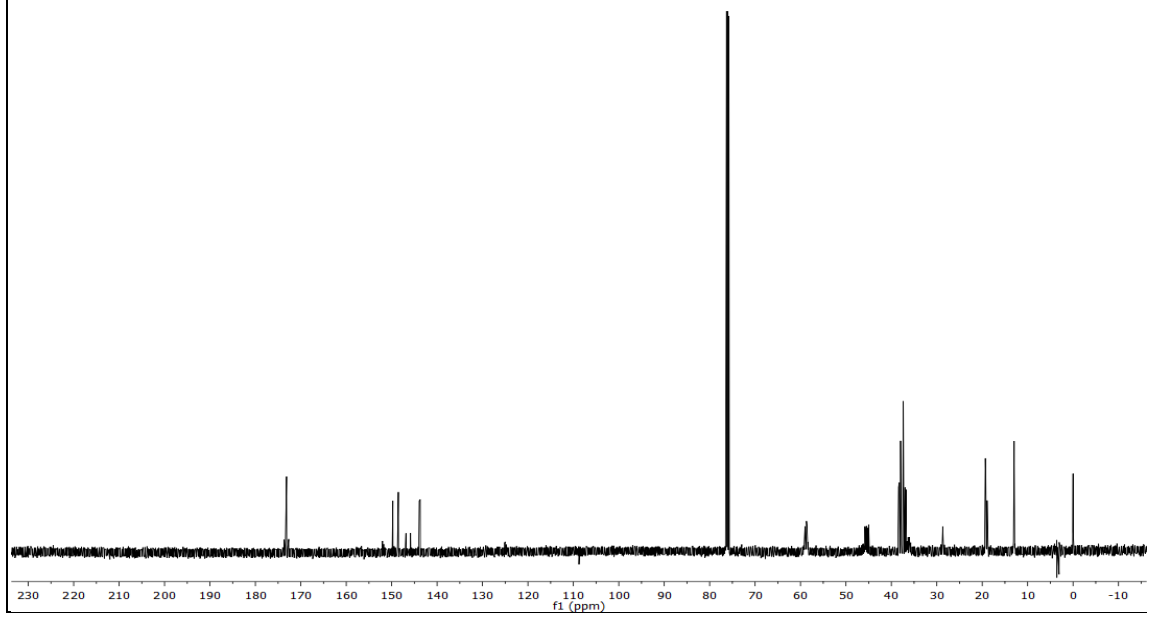
Şekil 3. 29: **11** No'lu Bileşiğin MS[-ESI] Spektrumu

11 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; (-HO- CH_2) grubuna ait protonlar $\delta = 3.90, 3.80, 3.76, 3.64$, ppm'de multipler, (S- CH -) grubuna ait protonlar $\delta = 1.91, 1.85$, ppm'de multipler, (- CH_2) protonları $\delta = 1.79, 1.69, 1.50, 1.33, 1.27$ ppm'de multipler, (- CH_3) protonları $\delta = 0.83$ ppm'de multipler olarak gözlemlendi.



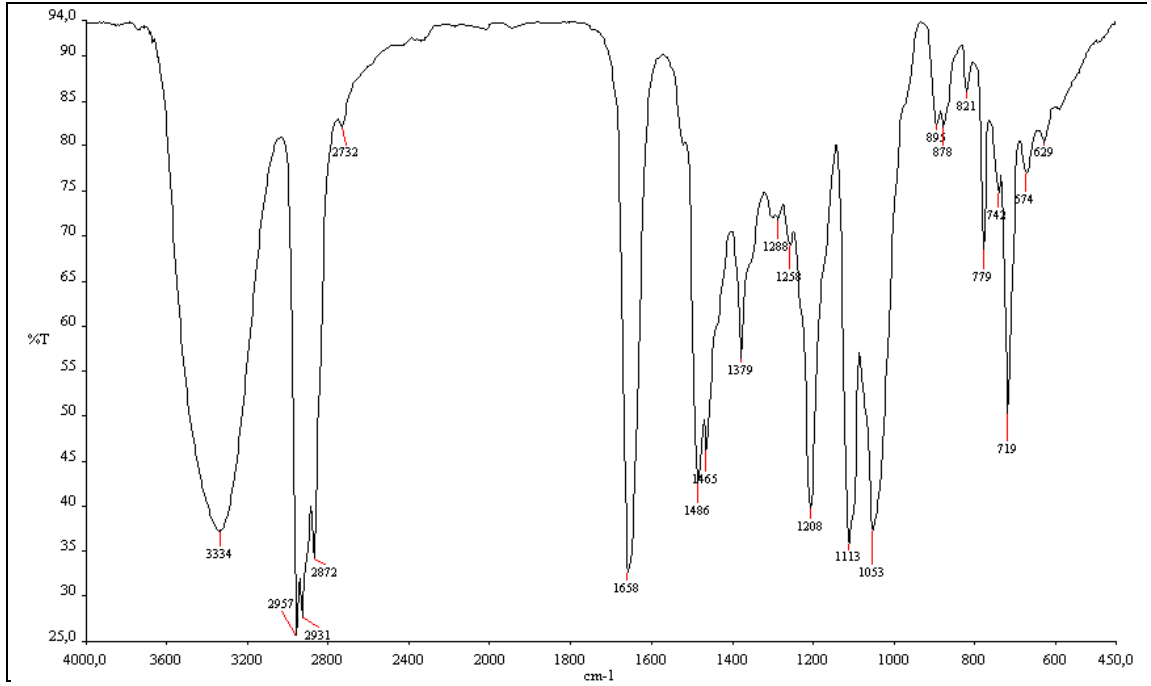
Şekil 3. 30: **11**No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3)Spektrumu

11 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 12.97$ ppm'de ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), $\delta = 18.92$ ppm'de ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), $\delta = 38.40, 36.48$ ppm'de ($-\text{SCH}-\text{CH}_2$), $\delta = 45.80$ ppm'de ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), $\delta = 58.69$ ppm'de ($\text{HO}-\text{CH}_2$), $\delta = 145.86, 148.54, 149.75$ ppm'de ($=\text{C}-\text{S}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 173.15$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.



Şekil 3. 31: **11** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

11 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; OH grubuna ait gerilme bandı $\nu = 3334 \text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2957, 2931, 2872 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna ($\text{C}=\text{O}$) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1658 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ($\text{C}=\text{C}$) bağlarına ait gerilme bandı piki ise $\nu = 1486, 1465 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

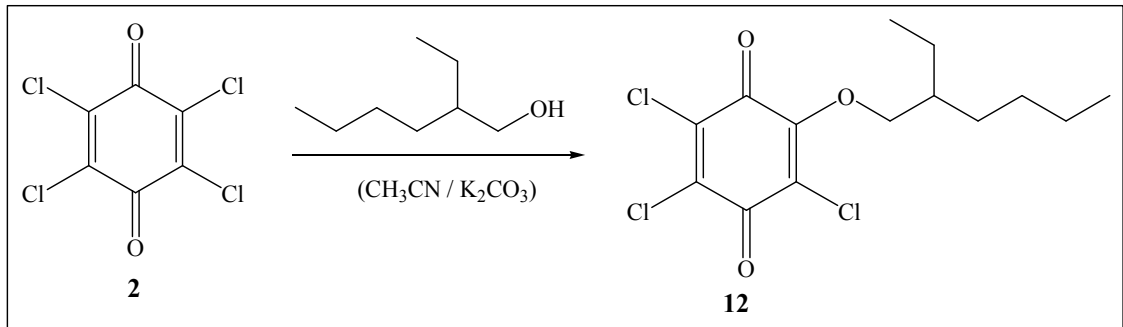


Şekil 3. 32: **11** No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

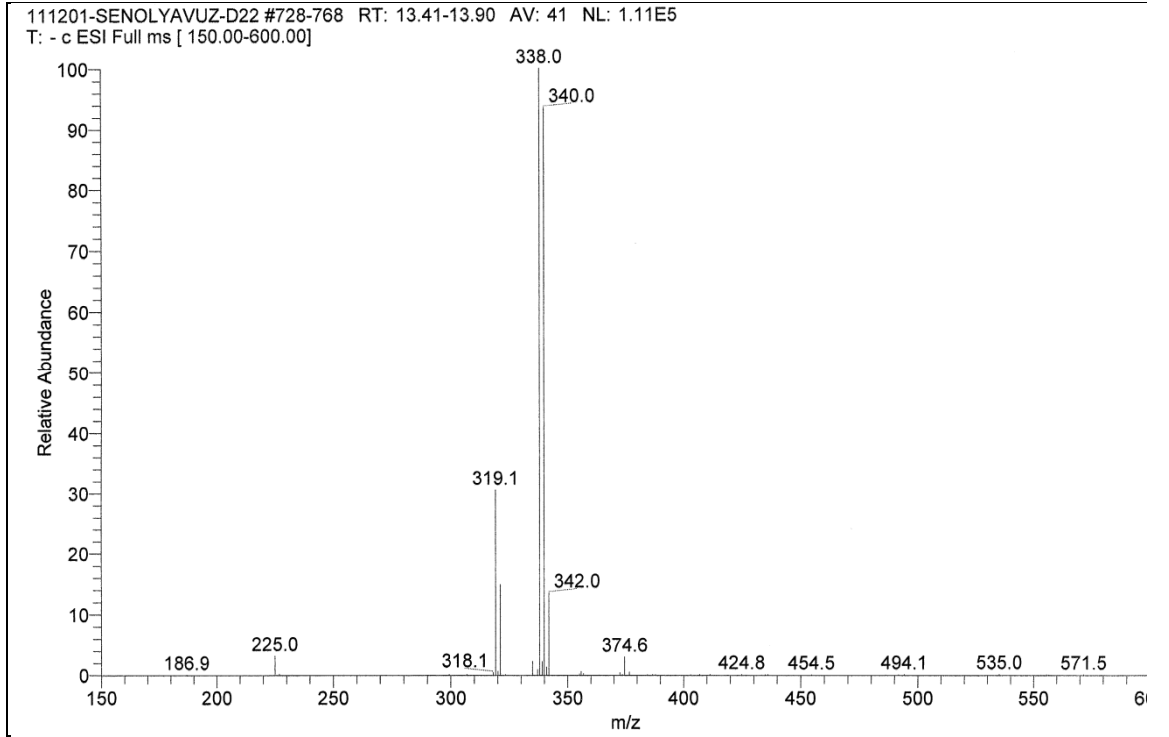
11 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.5. *p*-Kloranil'in 2-Etil-1-Hekzanol ile Reaksiyonu:

p-Kloranil **2** ile 2-Etil-1-Hekzanol'ün Asetonitrilli ortamda K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **12** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. [Kolon çözücüsü : Kloroform/Petroleteri(1:1)]. Verim: 0.88g.

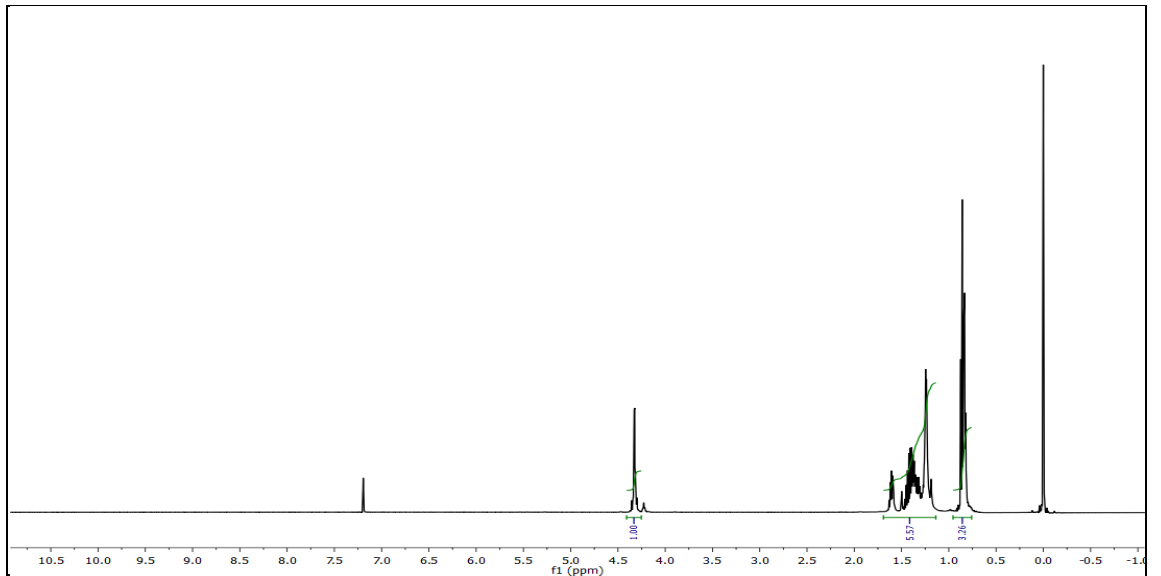


Kapalı formula $C_{14}H_{17}Cl_3O_3$ ($M_A = 339.64$ g/mol) olan **12** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **12** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[-ESI]: $m/z = 338.0$ [M] olarak belirlendi.



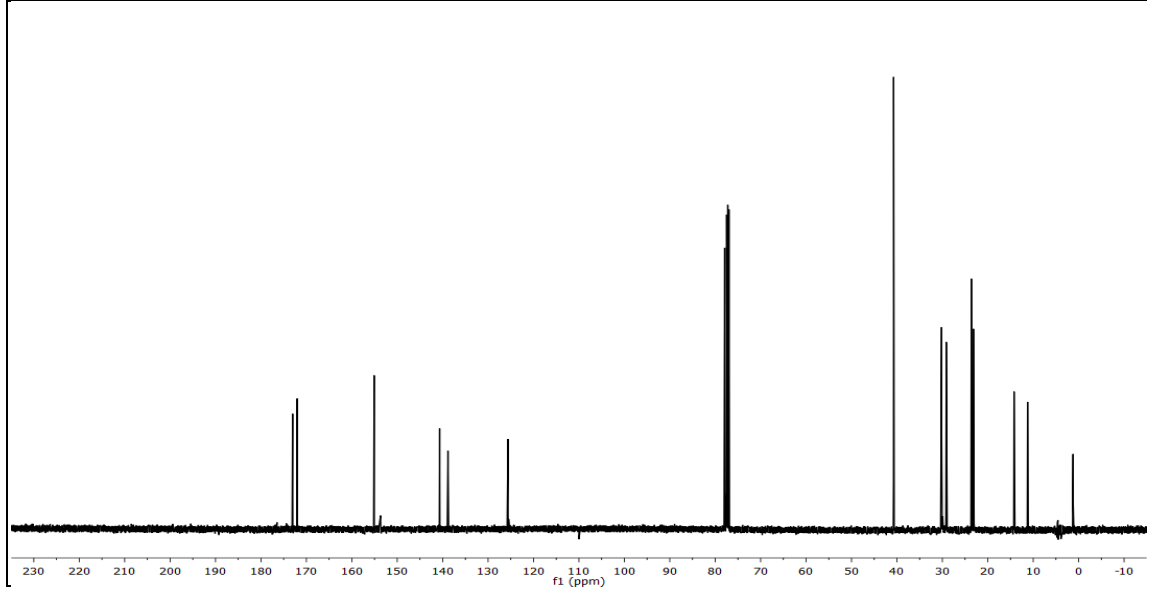
Şekil 3. 33: **12** No'lu Bileşiğin MS[-ESI] Spektrumu

12 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; ($\text{O}-\text{CH}_2$) grubuna ait protonlar $\delta = 4.28$, ppm'de singlet ($-\text{CH}_2$) protonları $\delta = 1.63, 1.48, 1.38, 1.23$ ppm'de multipler ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 0.84$ ppm'de multipler olarak gözlemlendi



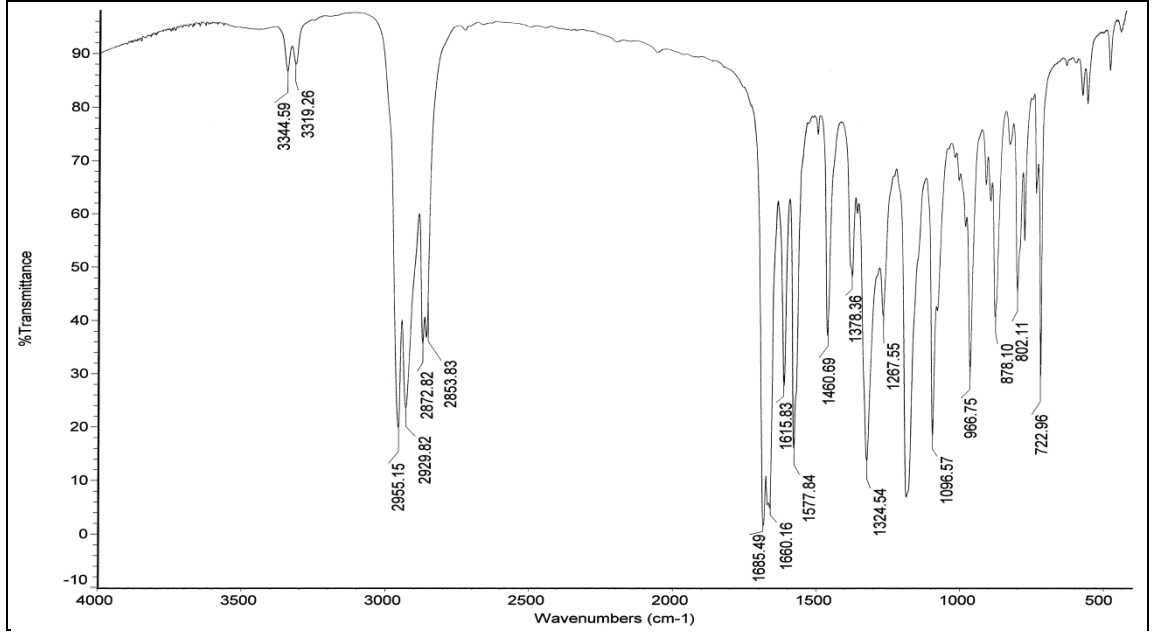
Şekil 3. 34: **12** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

12 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 10.01, 13.00$ ppm'de ($-\text{CH}_3$), $\delta = 21.94, 22.40, 27.92, 28.95$, ppm'de ($-\text{CH}_2-$), $\delta = 39.54$ ppm'de ($\text{O}-\text{CH}_2$), $\delta = 124.40, 137.62, 139.46$ ppm'de ($\text{C}-\text{Cl}$), $\delta = 153.88$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 170.81, 171.82$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.



Şekil 3. 35: **12** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

12 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik ($\text{C}-\text{H}$) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2955, 2929, 2872$ cm^{-1} 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna ($\text{C}=\text{O}$) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1685, 1660$ cm^{-1} 'de, ($\text{C}=\text{C}$) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1615, 1577$ cm^{-1} 'de görüldü.

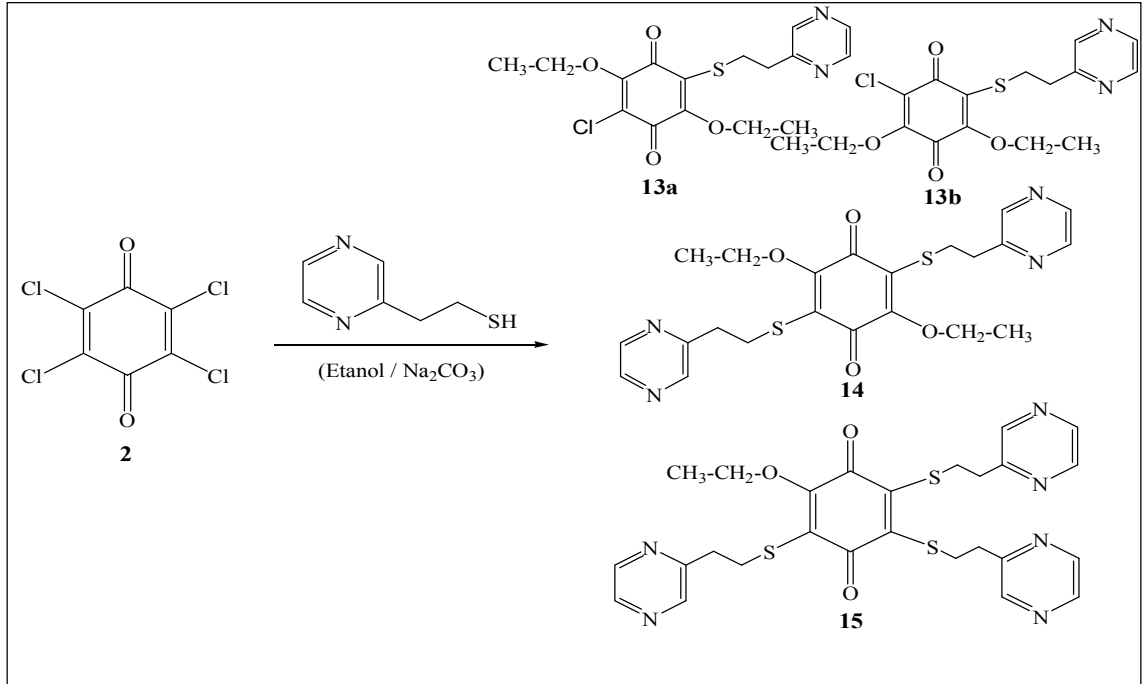


Şekil 3. 36: 12 No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

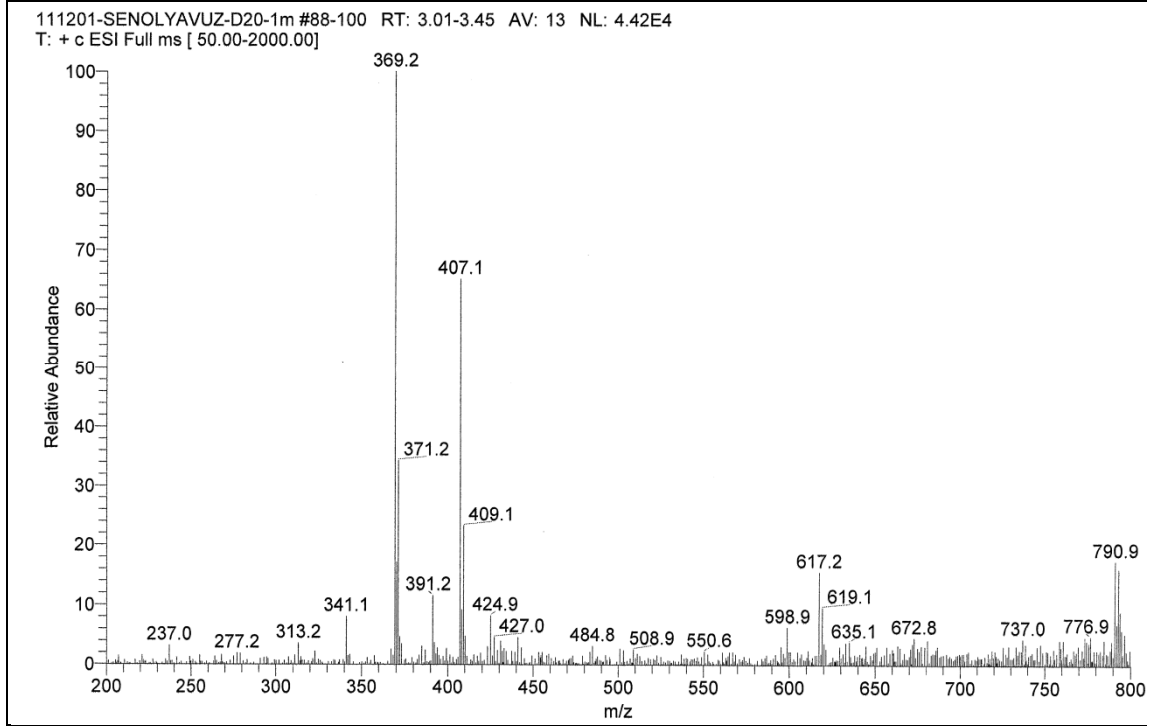
12 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.6. *p*-Kloranil'in 2-(2-Merkaptoetil)pirazin ile Reaksiyonu:

p-Kloranil 2 ile 2-(2-Merkaptoetil)pirazin'in Etanollü ortamda Na₂CO₃ varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni S-Süstitüe 13a-13b, 14 ve 15 bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. [Kolon çözücüsü : Etil asetat]. Verim: 0.24g, 0.07g, 0.2g.

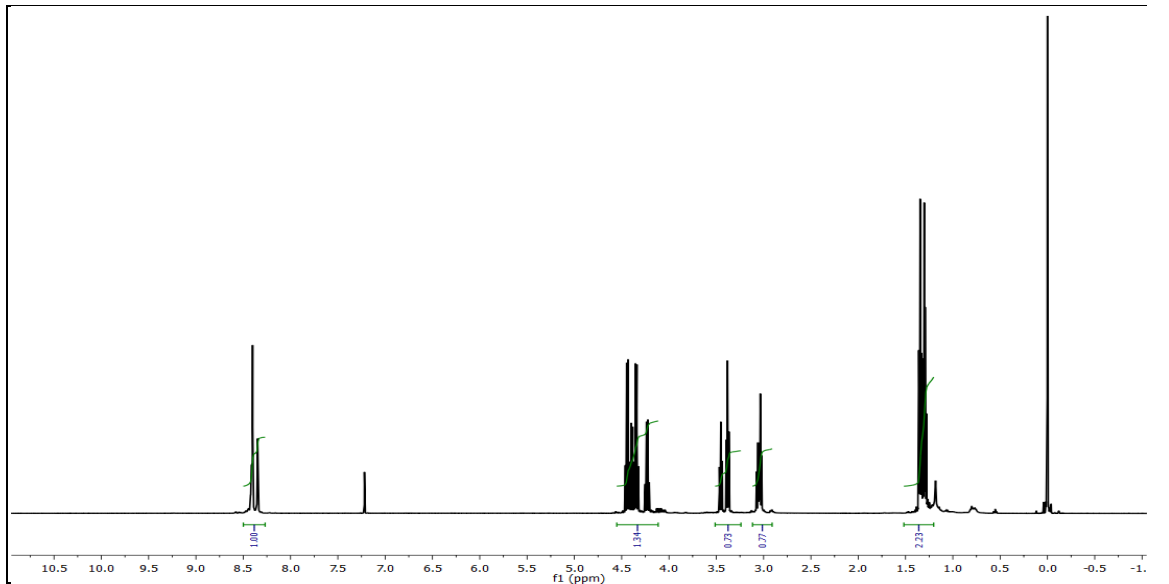


Kapalı formula $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}$ ($M_A = 368.84 \text{ g/mol}$) olan **13** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **13** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 369.2$ $[\text{M}]^+$ olarak belirlendi.



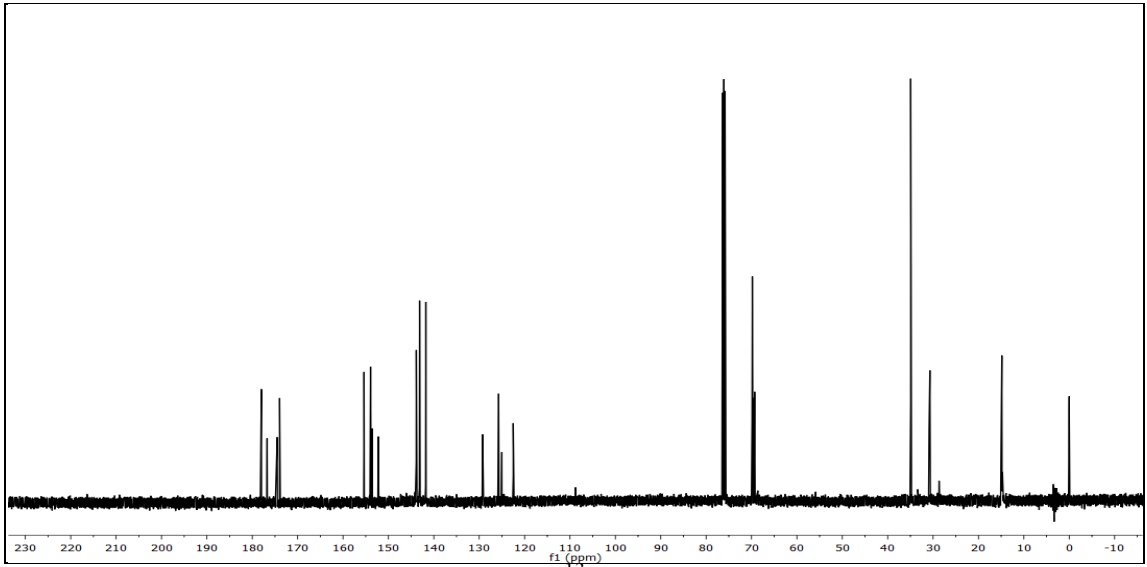
Şekil 3. 37: **13** No'lu Bileşiğin MS[+ESI] Spektrumu

13 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik gruba ait protonlar (CH_{arom}) $\delta = 8.40, 8.35$ ppm'de, ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) $\delta = 4.43, 4.32$, ppm'de multiplet, ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) $\delta = 3.41$, ppm'de, ($\text{S}-\text{CH}_2-$) $\delta = 3.01$ ppm'de, ($-\text{CH}_3-$) protonları ise $\delta = 1.32, 1.27$ ppm'de multiplet olarak gözlemlendi.



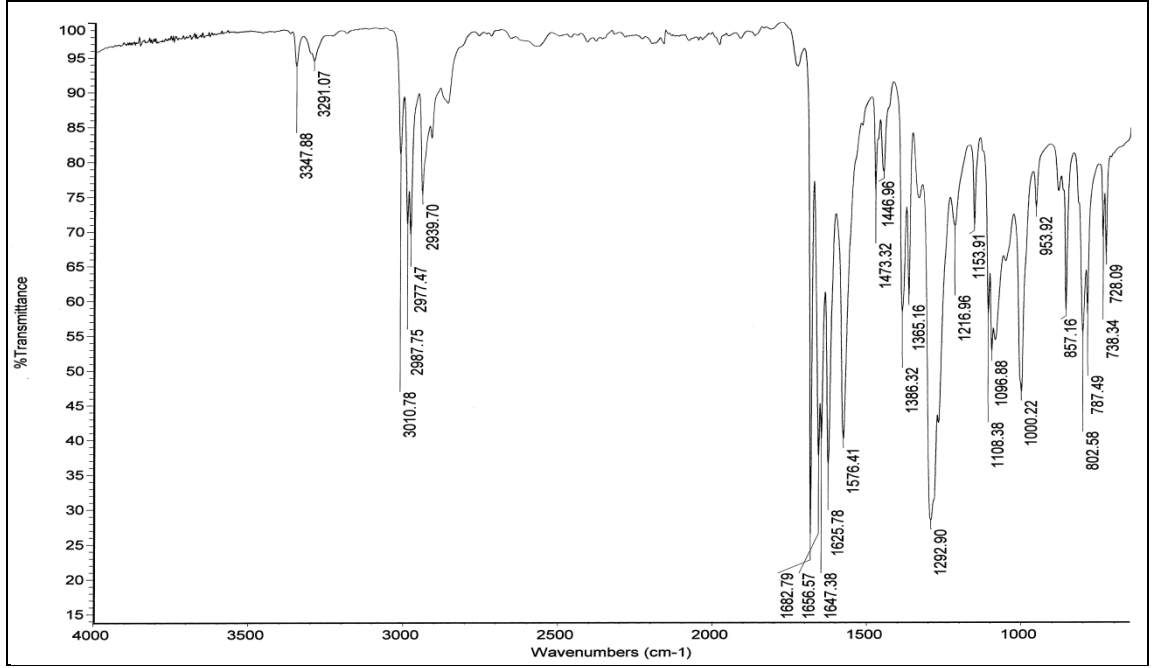
Şekil 3. 38: **13** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

13 bileşğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_3) $\delta = 14.81$ ppm'de, (S-CH_2) grubuna ait karbon $\delta = 30.48$ ppm'de, Pirazin halkasına komşu ($-\text{CH}_2-$) yapısındaki karbon $\delta = 34.65$ ppm'de, (O-CH_2) $\delta = 69.07$ ppm'de, yapıdaki (C-Cl) $\delta = 122.51$, 125.02 ppm'de, (C-S) piki $\delta = 125.73$, 128.93 ppm'de, Pirazin halkasına ait (N-CH-) piki $\delta = 141.77$, 143.15 , 143.86 , 153.84 ppm'de, yapıdaki ($-\text{CO-C-O-}$) grubuna ait pik $\delta = 155.38$ ppm'de, karbonil grubuna ait karbonlar (C=O) ise $\delta = 178.01$, 176.74 , 174.52 , 173.99 ppm'de gözlemlendi. Yapı bir izomer karışımıdır.



Şekil 3. 39: **13** No'lu Bileşğın $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

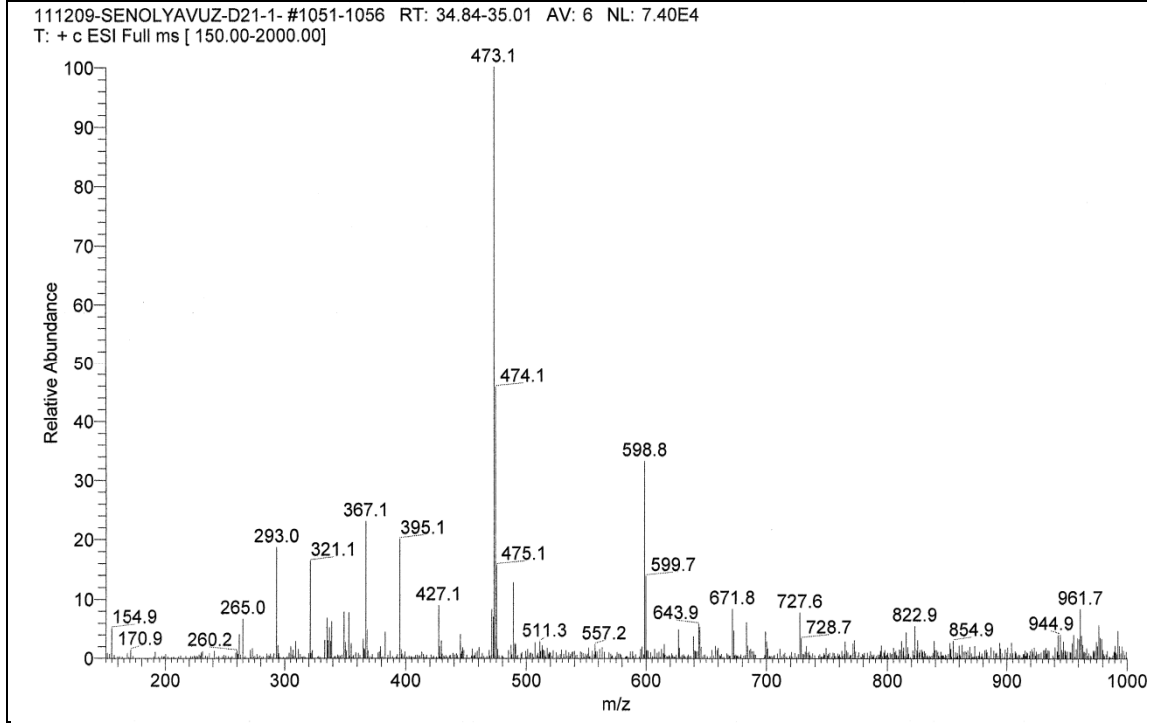
13 bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom}) ait gerilme bandı $\nu = 3010$ cm^{-1} , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2987$, 2977 , 2939 cm^{-1} 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1682$, 1656 cm^{-1} 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1625$, 1576 cm^{-1} 'de görüldü.



Şekil 3. 40: **13** No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

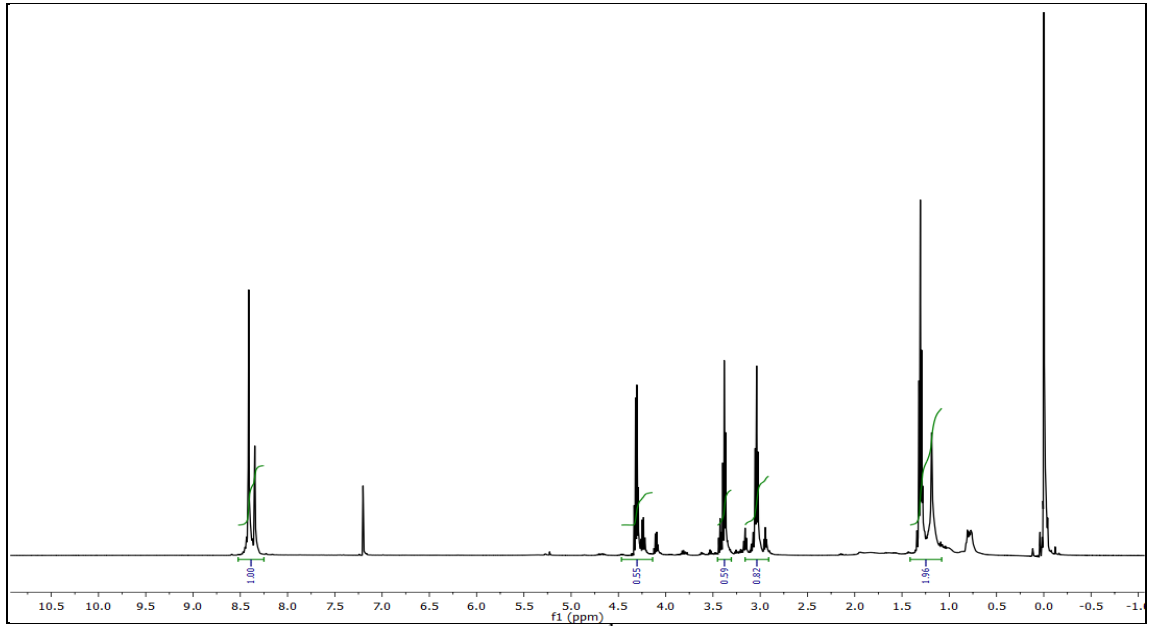
13 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

Kapalı formula $C_{22}H_{24}N_4O_4S_2$ ($M_A = 472.12$ g/mol) olan **14** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **14** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 473.1$ $[M]^+$ olarak belirlendi



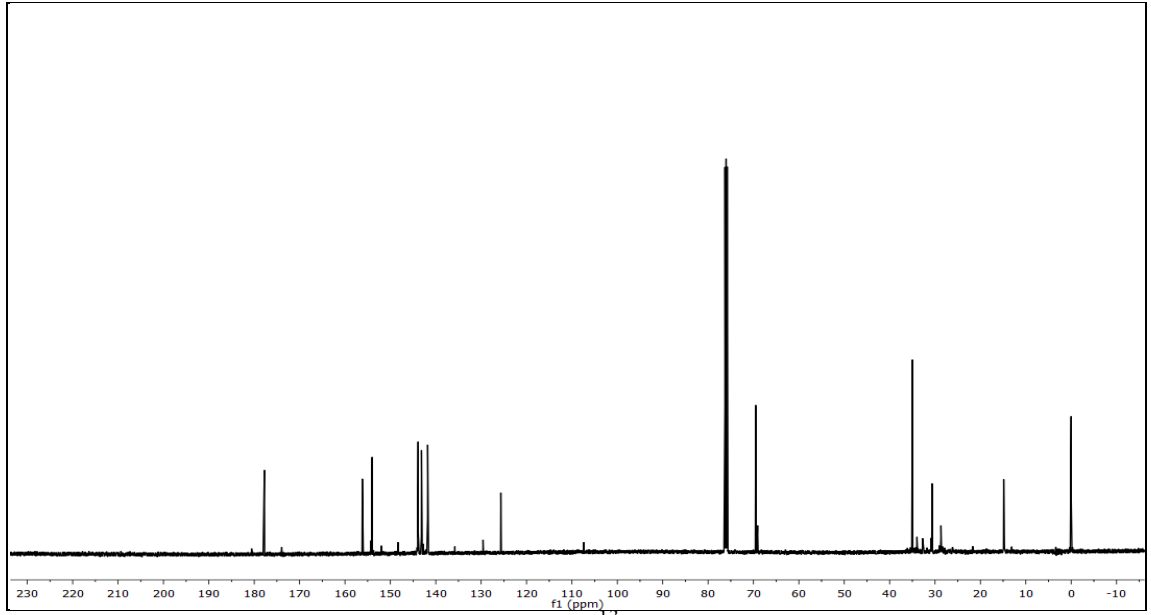
Şekil 3. 41: **14** No'lu Bileşiğin MS[+ESI] Spektrumu

14 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik gruba ait protonlar (CH_{arom}) $\delta = 8.42, 8.35$ ppm'de, ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) $\delta = 4.34, 4.27$ ppm'de multiplet, ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) $\delta = 3.37$ ppm'de, ($\text{S}-\text{CH}_2-$) $\delta = 3.10$ ppm'de, ($-\text{CH}_3-$) protonları ise $\delta = 1.35, 1.28$ ppm'de multiplet olarak gözlemlendi.



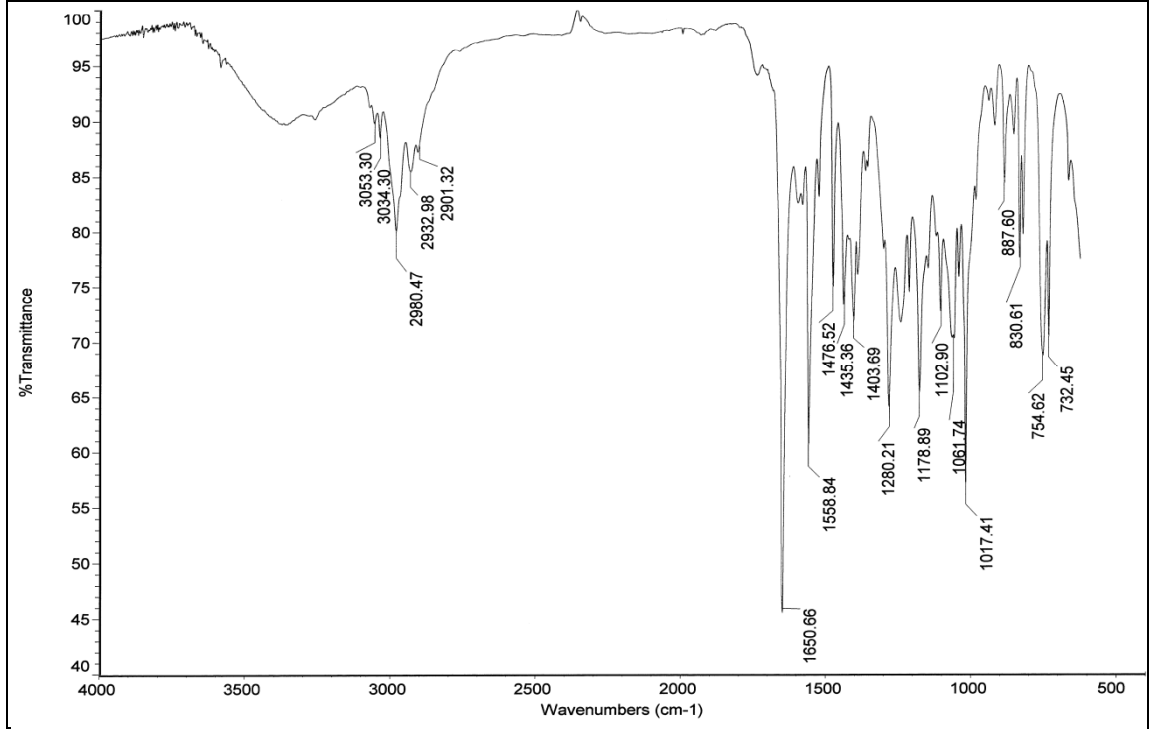
Şekil 3. 42: **14** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

14 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_3) $\delta = 14.53$ ppm'de, (S-CH_2) grubuna ait karbon $\delta = 30.40$ ppm'de, Pirazin halkasına komşu ($-\text{CH}_2-$) yapısındaki karbon $\delta = 34.96$ ppm'de, (O-CH_2) $\delta = 69.35$ ppm'de, (C-S) piki $\delta = 125.20$ ppm'de, Pirazin halkasına ait (N-CH-) piki $\delta = 141.07, 142.69, 144.01, 153.79$ ppm'de, yapıdaki ($-\text{CO-C-O-}$) grubuna ait pik $\delta = 156.06$ ppm'de, karbonil grubuna ait karbonlar (C=O) ise $\delta = 177.45$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 43: **14** No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

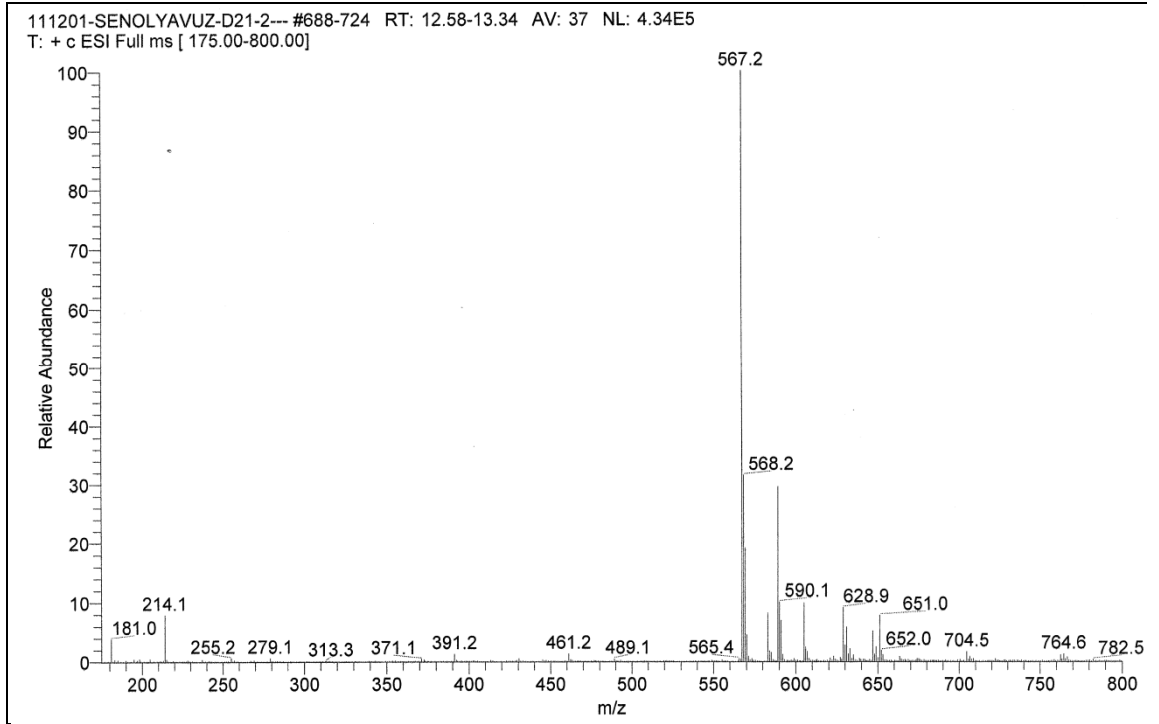
14 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom}) ait gerilme bandı $\nu = 3053, 3034 \text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2980, 2932, 2901 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1558 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



Şekil 3. 44: **14** No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

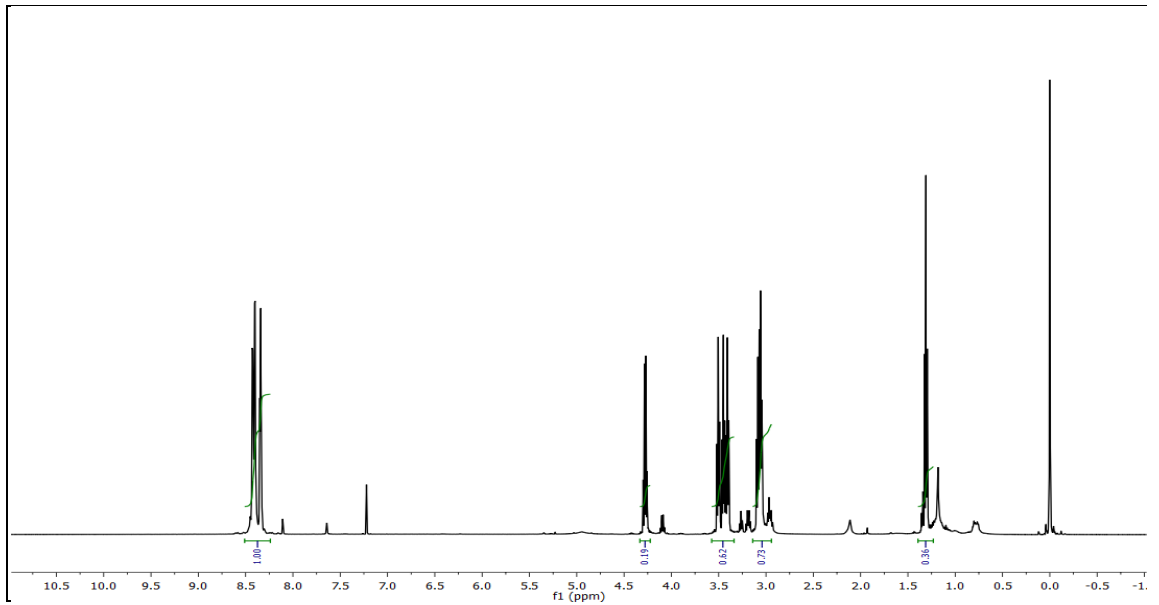
14 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

Kapalı formula $C_{26}H_{26}N_6O_3S_3$ ($M_A = 566.72$ g/mol) olan **15** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **15** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 567.2$ $[M]^+$ olarak belirlendi.



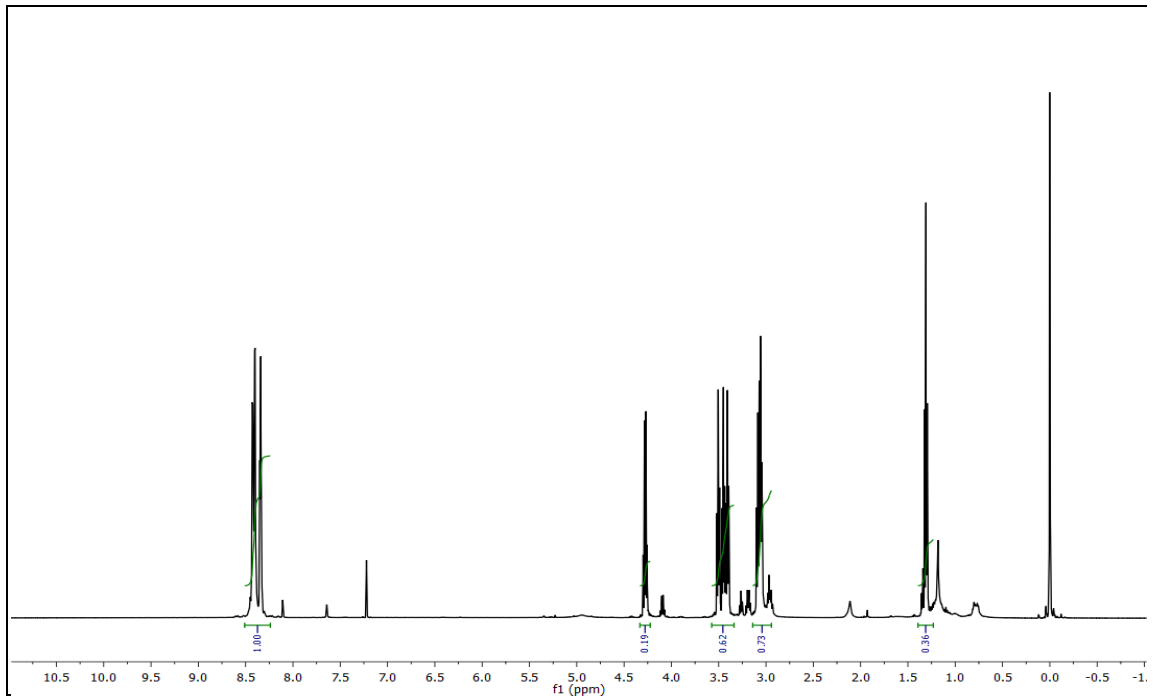
Şekil 3. 45: **15** No'lu Bileşiğin MS[+ESI] Spektrumu

15 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik gruba ait protonlar (CH_{arom}) $\delta = 8.44, 8.31$ ppm'de, ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) $\delta = 4.26$ ppm'de multiplet, ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) $\delta = 3.48, 3.43, 3.39$ ppm'de, ($\text{S}-\text{CH}_2-$) $\delta = 3.08$ ppm'de, ($-\text{CH}_3-$) protonları ise $\delta = 1.32$ ppm'de multiplet olarak gözlemlendi.



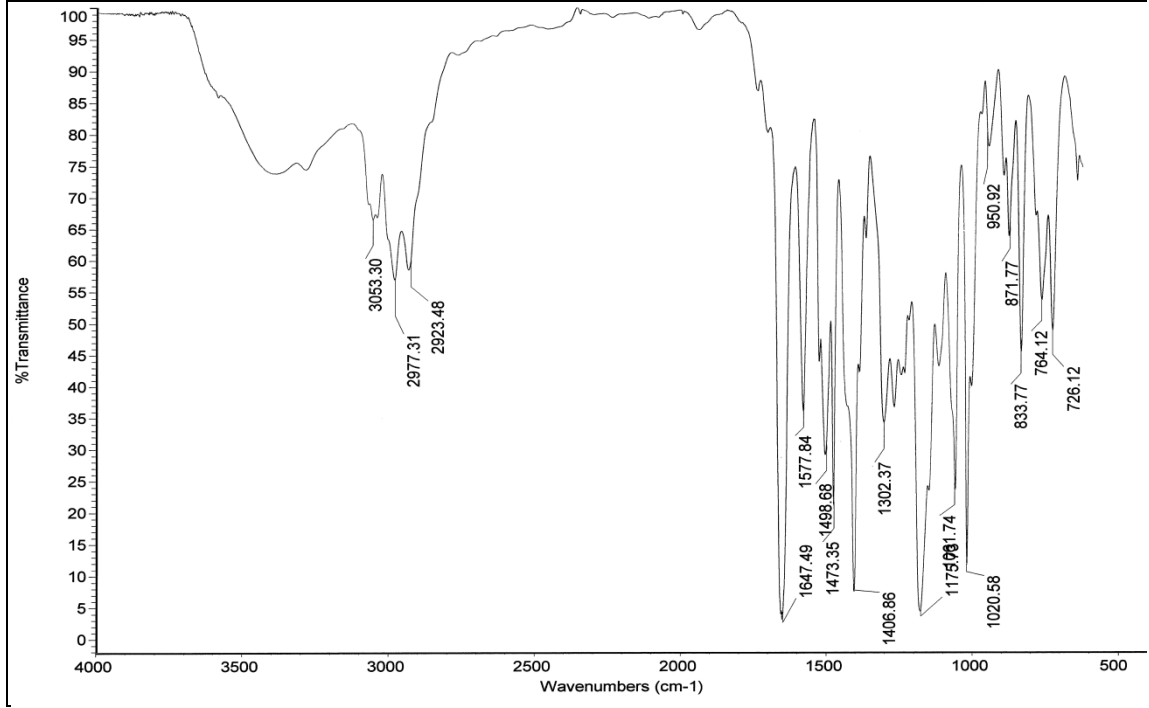
Şekil 3. 46: **15** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

15 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_3) $\delta = 14.55$ ppm'de, (S-CH_2) grubuna ait karbon $\delta = 32.04$ ppm'de, Pirazin halkasına komşu ($-\text{CH}_2-$) yapısındaki karbon $\delta = 34.61$ ppm'de, (O-CH_2) $\delta = 68.41$ ppm'de, (C-S) piki $\delta = 129.11$ ppm'de, Pirazin halkasına ait (N-CH-) piki $\delta =$, 141.46, 142.71, 143.73, 145.35, 153.80 ppm'de, yapıdaki ($-\text{CO-C-O-}$) grubuna ait pik $\delta = 155.71$ ppm'de, karbonil grubuna ait karbonlar (C=O) ise $\delta = 173.28, 177.71$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 47: **15** No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

15 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom}) ait gerilme bandı $\nu = 3053 \text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2977, 2923 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1647 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1577 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

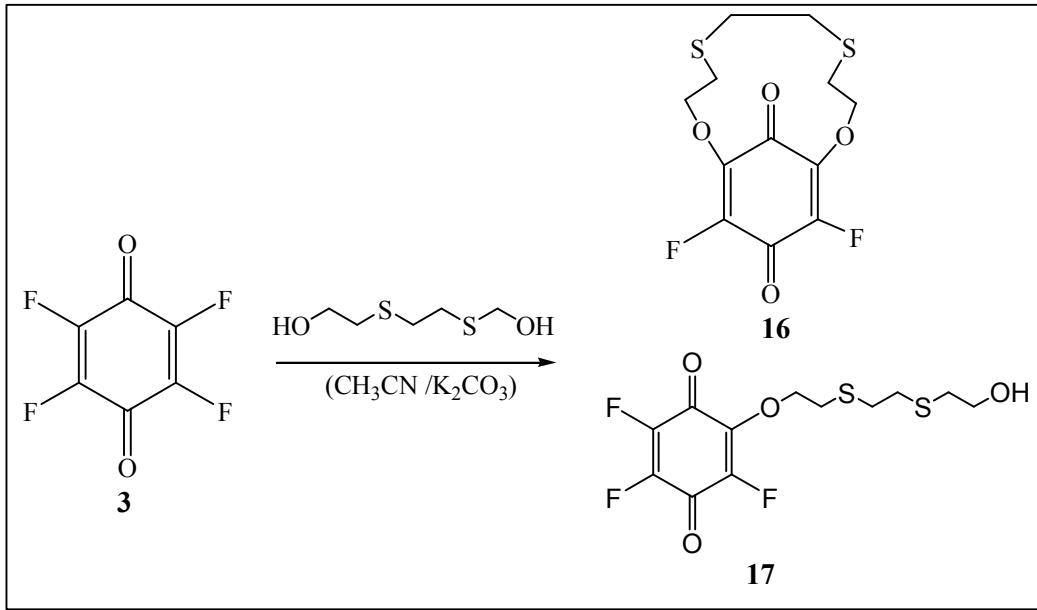


Şekil 3. 48: 15 No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

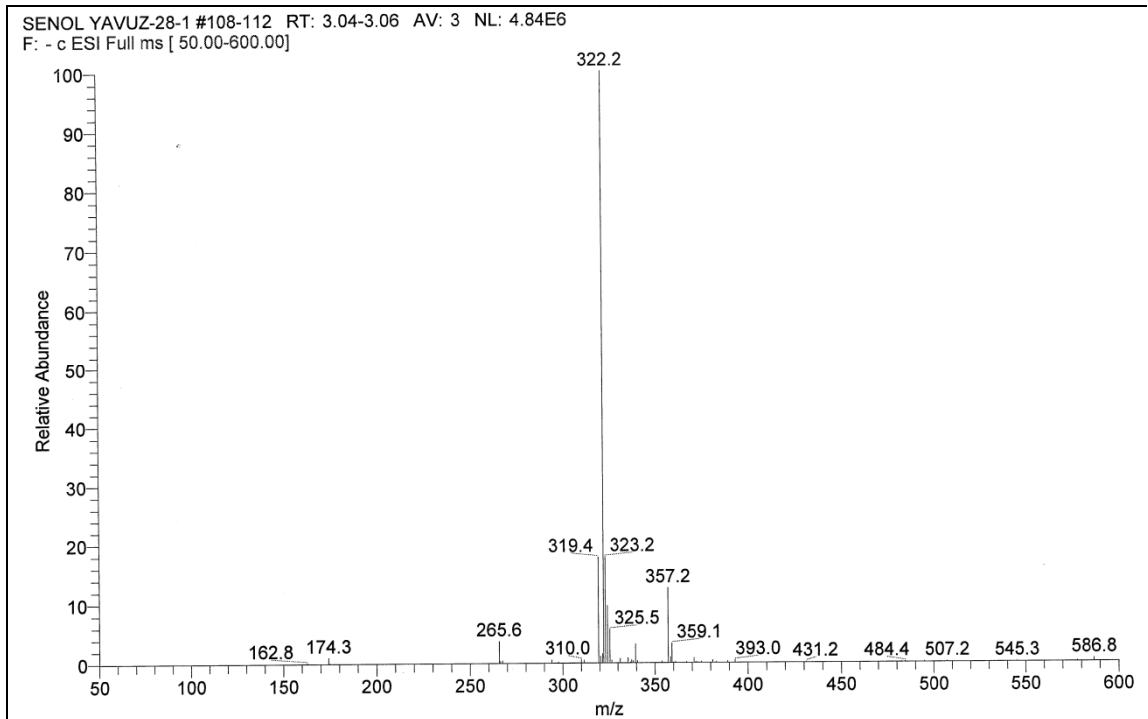
15 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.7. *p*-Floranol'in 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiyooktan ile Reaksiyonu:

p-Floranol 3 ile 1,8-Dihidroksi-3,6-Ditiyooktan'ın Asetonitrilli ortamda K₂CO₃ varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe 16 ve 17 bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. [Kolon çözücüsü : Etil asetat/Petroleteri(1:1)]. Verim: 0.07g, 0.1g.

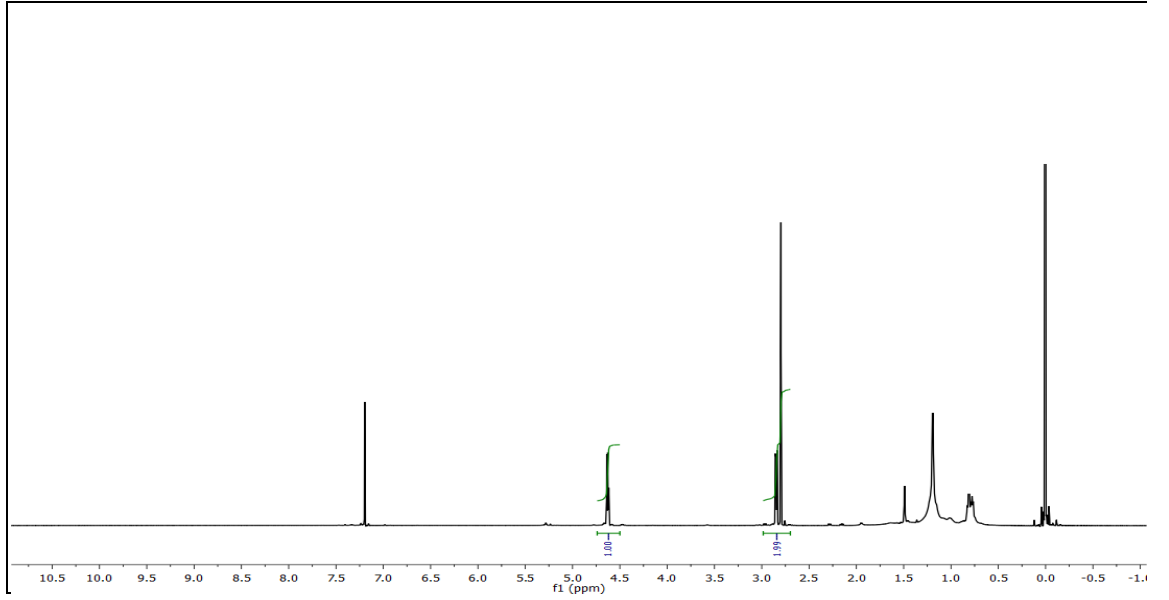


Kapalı formula C₁₂H₁₂F₂O₄S₂ (M_A = 322.35 g/mol) olan **16** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **16** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[-ESI]: $m/z = 322.2$ [M]⁻ olarak belirlendi.



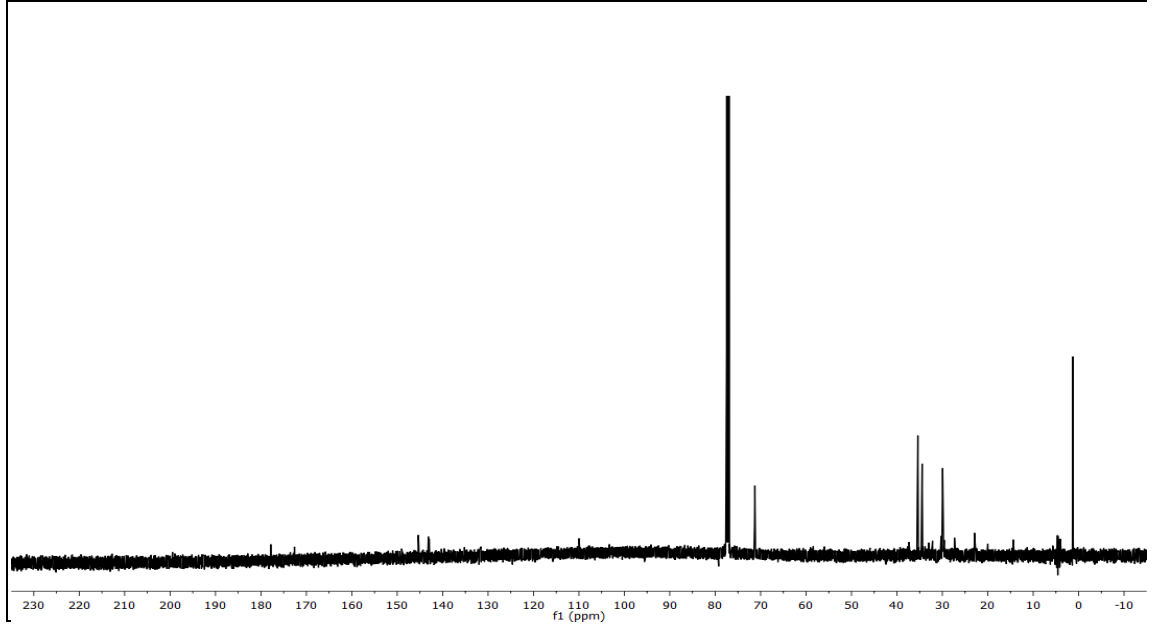
Şekil 3. 49: **16** No'lu Bileşiğin MS[-ESI] Spektrumu

16 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $(-\text{O}-\text{CH}_2-)$ $\delta = 4.62$ ppm'de triplet, $(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ $\delta = 2.85$ ppm'de triplet, $(\text{S}-\text{CH}_2-)$ protonları ise $\delta = 2.75$ ppm'de singlet olarak gözlemlendi.



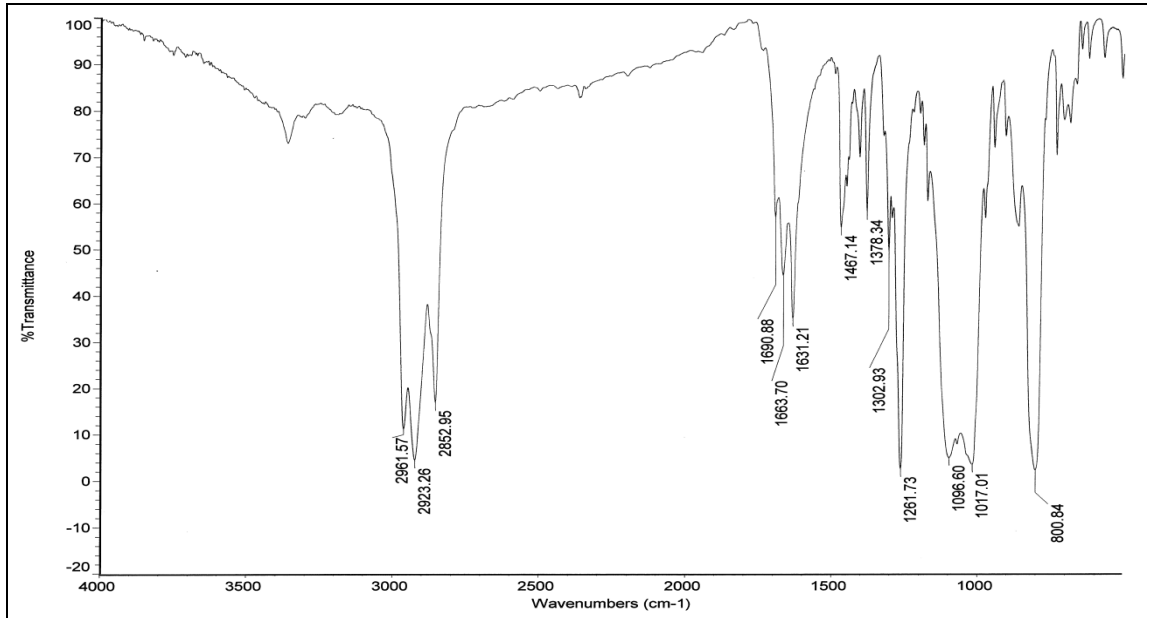
Şekil 3. 50: **16** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

16 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 30.26, 32.99, 35.39, 37.33$ ppm'de $(\text{S}-\text{CH}_2)$, $\delta = 71.35$ ppm'de $(\text{O}-\text{CH}_2-)$, $\delta = 143.17$ ppm'de $(\text{C}-\text{F})$, $\delta = 145.32$ ppm'de $(\text{C}-\text{O})$, karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 178.30, 172.63$ ppm'de $(\text{C}=\text{O})$ gözlemlendi.



Şekil 3. 51: **16** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

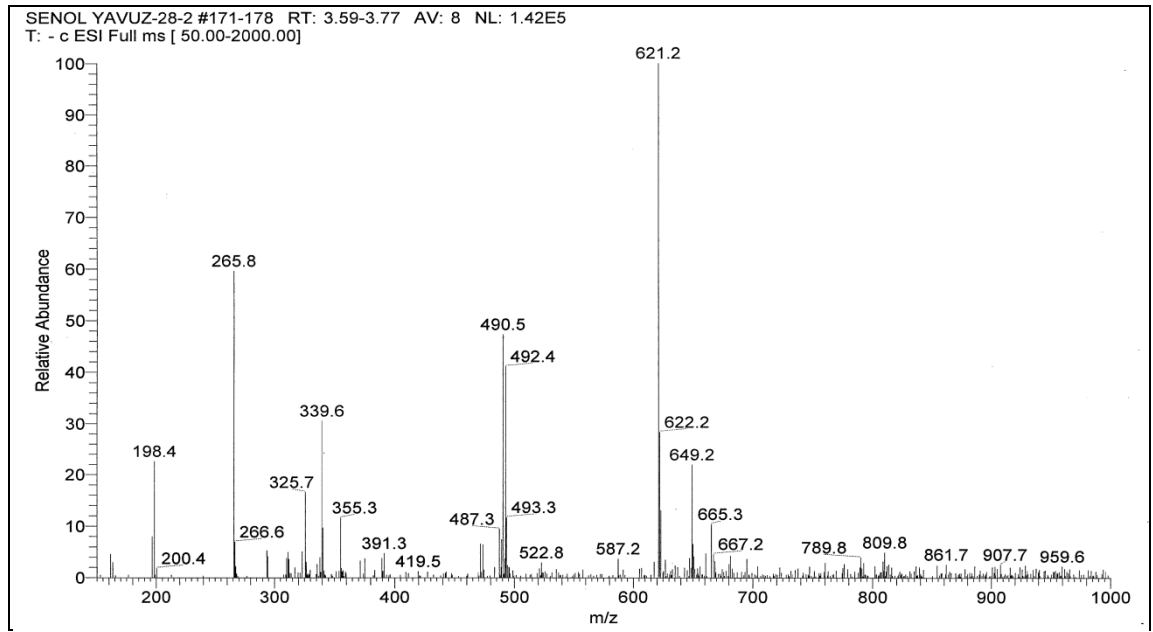
16 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2961, 2923, 2852 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1690, 1663 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağına ait gerilme bandı olarak $\nu = 1631 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



Şekil 3. 52: **16** No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

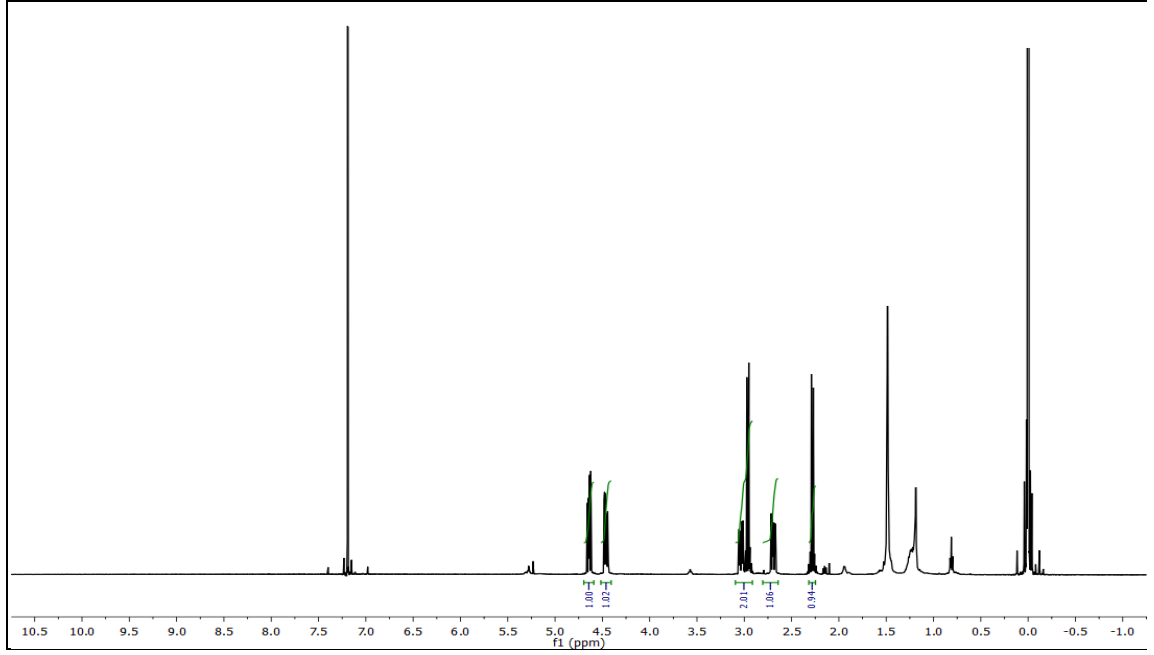
16 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

Kapalı formula $C_{12}H_{13}F_3O_4S_2$ ($M_A = 342.35$ g/mol) olan 17 bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre 17 bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[-ESI]: $m/z = 339.6$ $[M-3]^-$ olarak belirlendi.



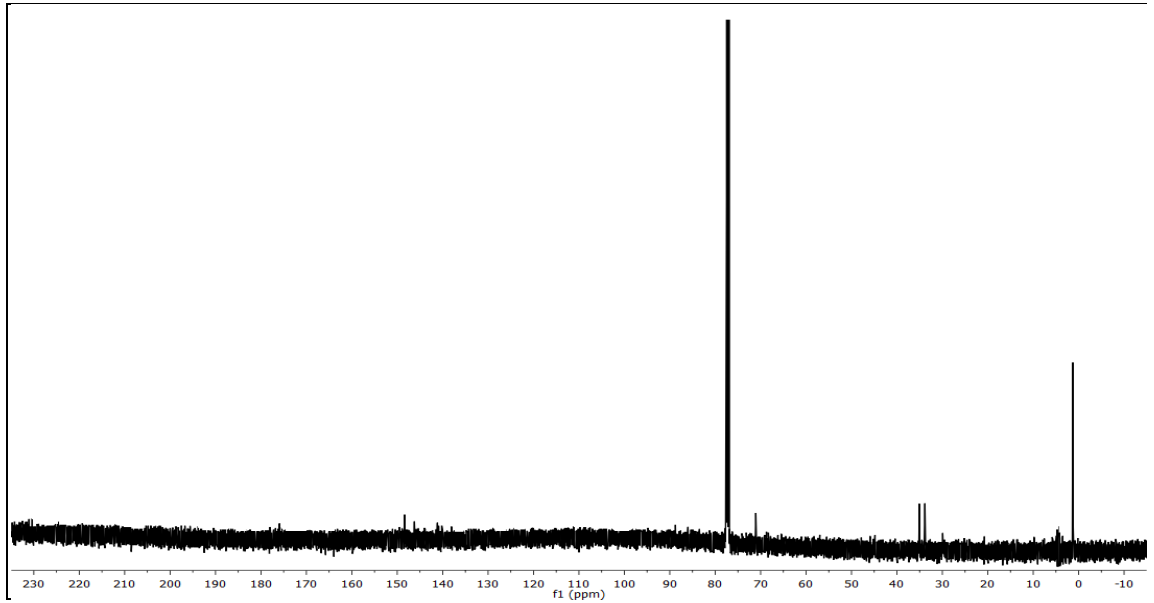
Şekil 3. 53: 17 No'lu Bileşiğin MS[-ESI] Spektrumu

17 bileşiğinin 1H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; $(-O-CH_2-)$ $\delta = 4.66$ ppm'de triplet, $(HO-CH_2-)$ $\delta = 4.48$ ppm'de, $(S-CH_2-CH_2-S)$ protonları $\delta = 3.04$ ppm'de, $(O-CH_2-CH_2-S)$ $\delta = 2.72$ ppm'de, $(S-CH_2)$ protonları ise $\delta = 2.30$ ppm'de dublet olarak gözlemlendi.



Şekil 3. 54: 17 No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

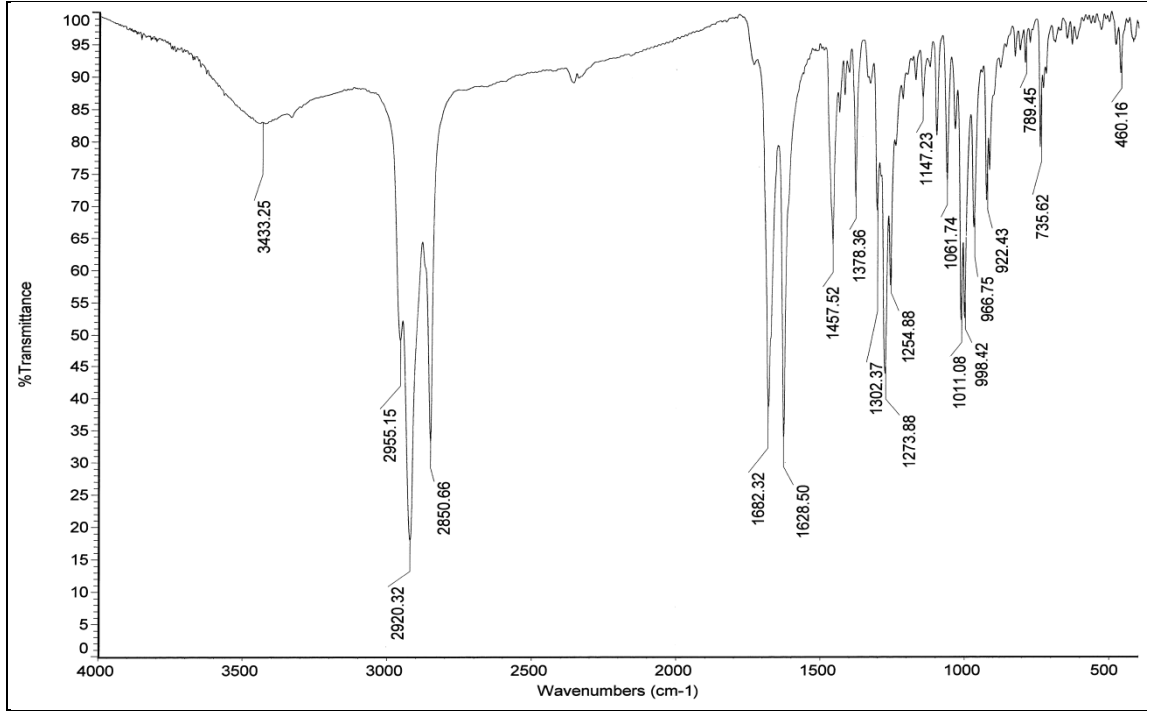
17 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 28.69, 32.60, 33.83$ ppm'de (S-CH_2), $\delta = 69.83$ ppm'de (O-CH_2 -), $\delta = 140.00, 144.99$ ppm'de (C-F), $\delta = 147.17$ ppm'de (C-O), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 175.00$ ppm'de (C=O) gözlemlendi.



Şekil 3. 55: 17 No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

17 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; OH grubuna ait gerilme bandı $\nu = 3433 \text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2955, 2920, 2850 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1682 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1628 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

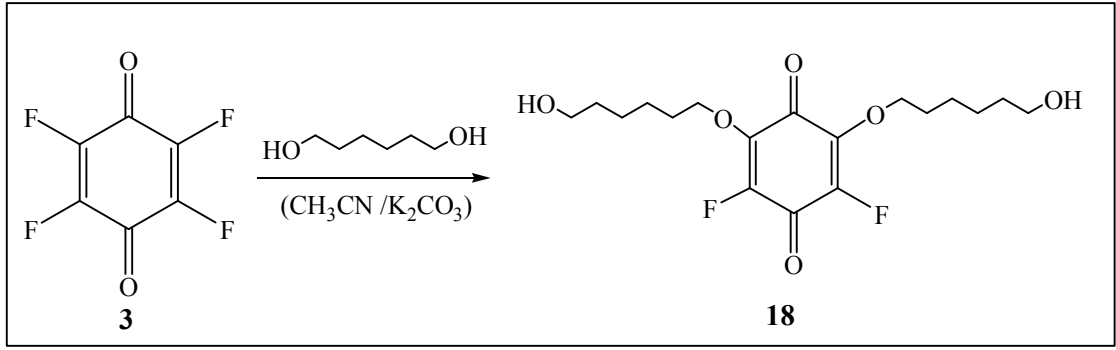


Şekil 3. 56: 17 No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

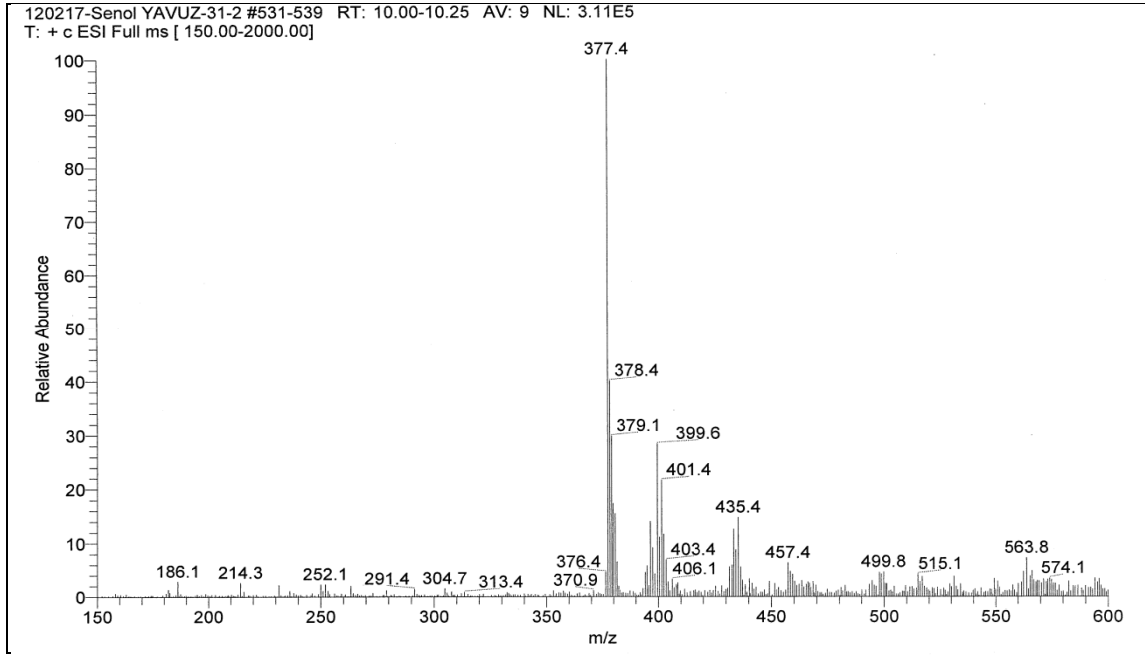
17 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.8. *p*-Floranil'in 1,6-Hekzandiol ile Reaksiyonu:

p-Floranil **3** ile 1,6-Hekzandiol'ün Asetonitrilli ortamda K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **18** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. [Kolon çözücüsü : Etil asetat/Petroleteri(1:1)]. Verim: 0.47g.

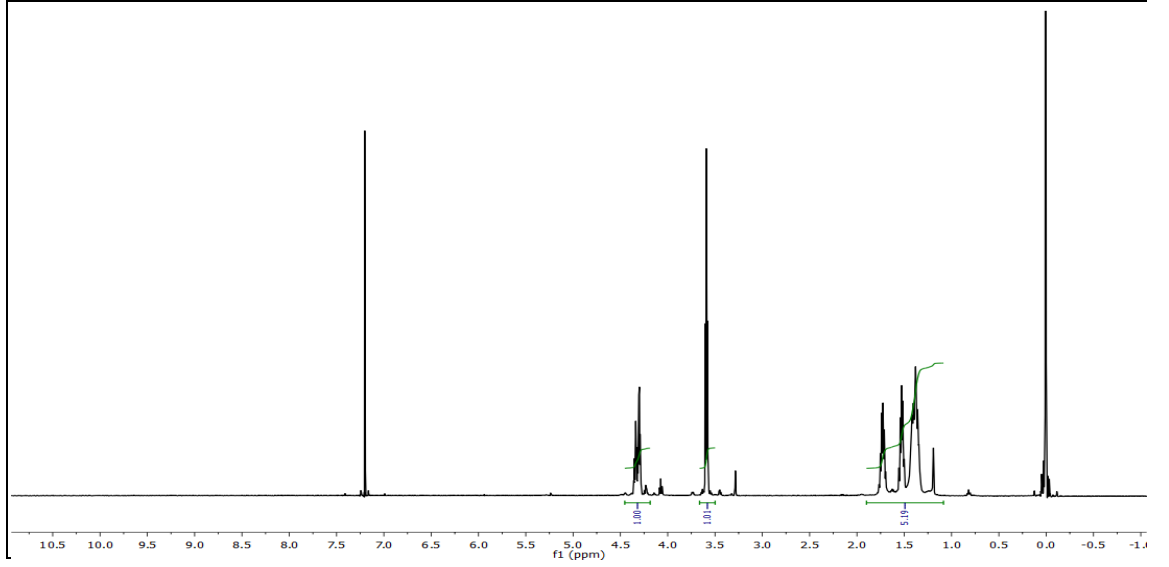


Kapalı formula $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{F}_2\text{O}_6$ ($M_A = 376.39$ g/mol) olan **18** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **18** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 377.4$ $[\text{M}]^+$ olarak belirlendi.



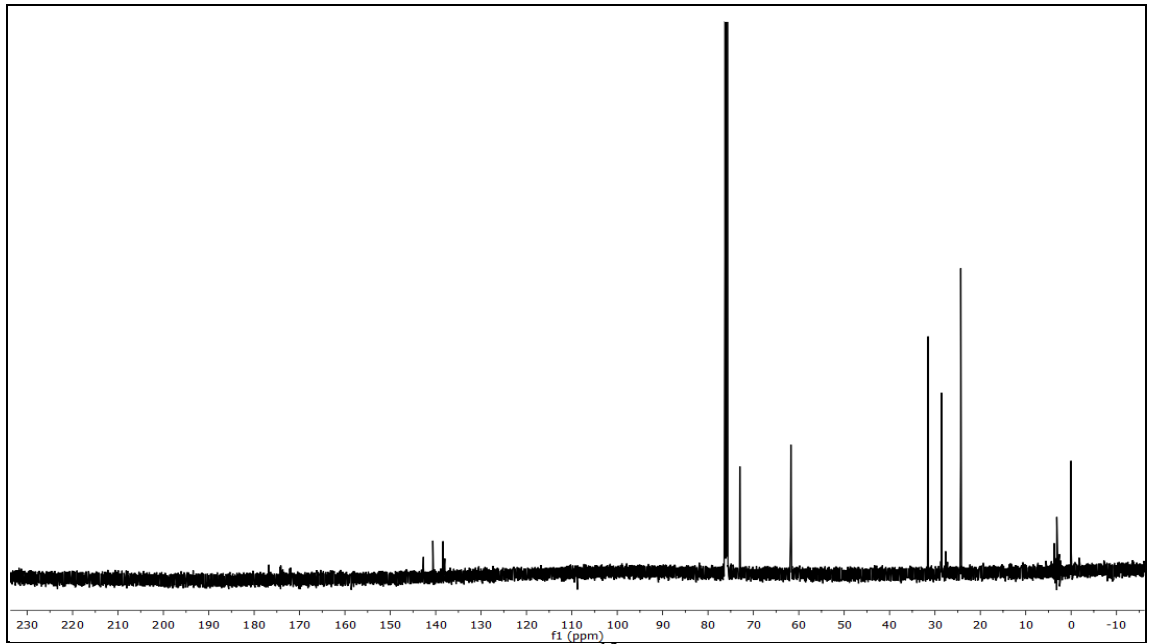
Şekil 3. 57: **18** No'lu Bileşiğin MS[+ESI] Spektrumu

18 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $(-\text{O}-\text{CH}_2-)$ $\delta = 4.34$ ppm'de multipleret, $(\text{HO}-\text{CH}_2-)$ $\delta = 3.60$ ppm'de singlet, $(-\text{CH}_2-)$ protonları ise $\delta = 1.75, 1.55, 1.41$ ppm'de multipleret olarak gözlemlendi.



Şekil 3. 58: **18** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)Spektrumu

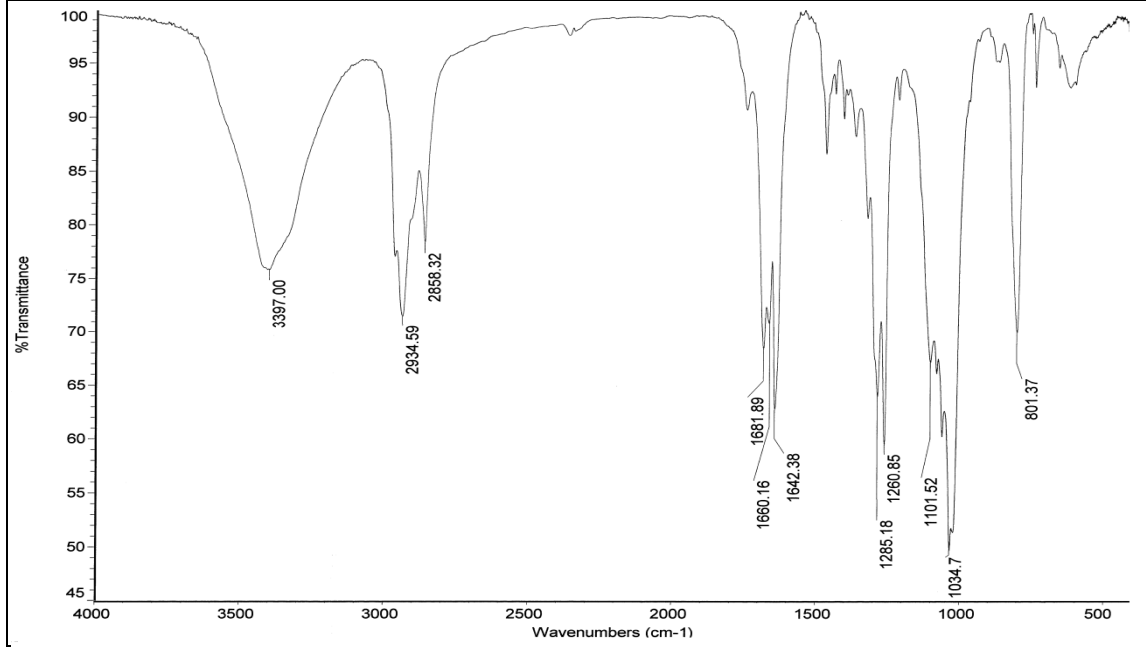
18 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 24.31, 28.57, 33.90$ ppm'de ($-\text{CH}_2$), $\delta = 61.82$ ppm'de (HO-CH_2-), $\delta = 72.93$ ppm'de (O-CH_2-), $\delta = 138.40, 140.64$ ppm'de (C-F), $\delta = 142.76$ ppm'de (C-O), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 174.33, 176.79$ ppm'de (C=O) gözlemlendi.



Şekil 3. 59: **18** No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

18 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; OH grubuna ait gerilme bandı $\nu = 3397$ cm^{-1} , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2934, 2858$ cm^{-1} 'de görüldü. Yapıdaki

karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1681, 1660 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1642 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

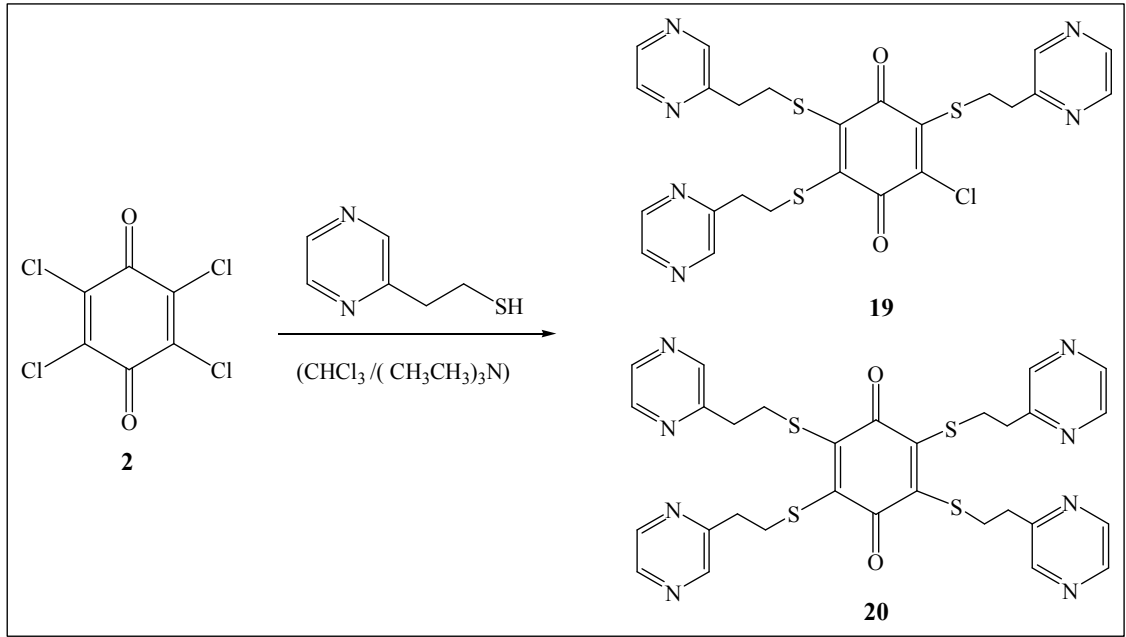


Şekil 3. 60: **18** No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

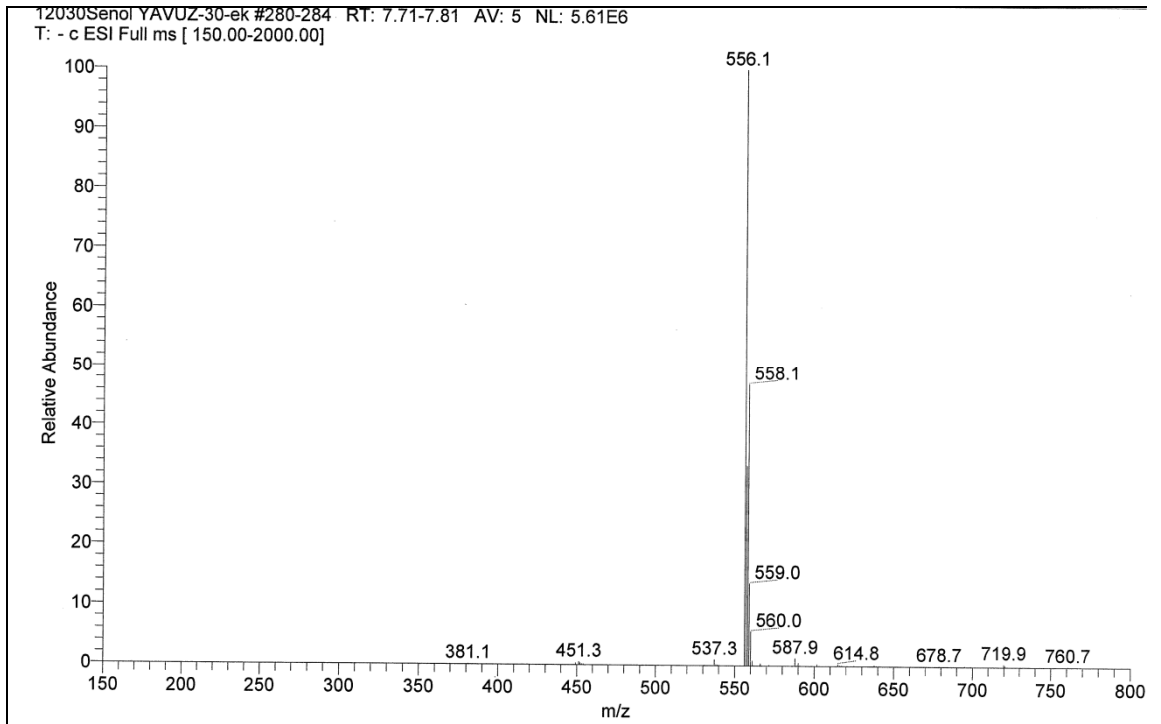
18 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.9. *p*-Kloranil'in 2-(2-Merkaptoetil)pirazin ile Reaksiyonu:

p-Kloranil **2** ile 2-(2-Merkaptoetil)pirazin'in Kloroform ortamında Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni S-Sübitüe **19** ve **20** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. [Kolon çözücüsü : Etil asetat]. Verim: 1.36g, 0.5g.

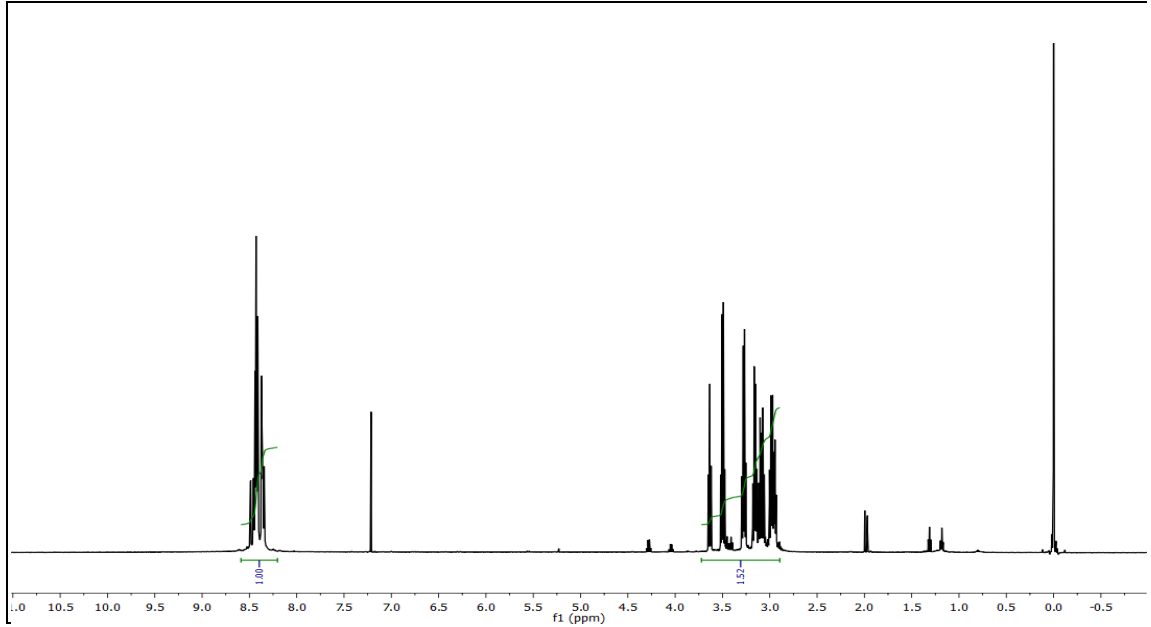


Kapalı formula $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{ClN}_6\text{O}_2\text{S}_3$ ($M_A = 557.11$ g/mol) olan **19** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **19** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[-ESI]: $m/z = 556.1$ $[\text{M}]^-$ olarak belirlendi.



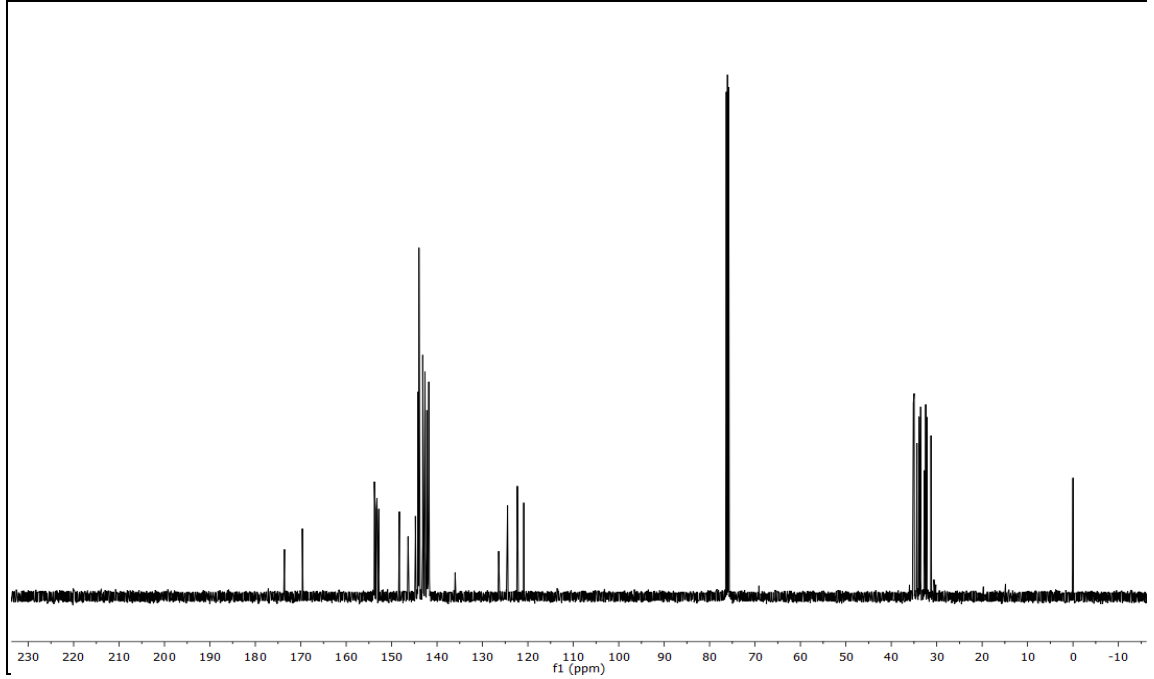
Şekil 3. 61: **19** No'lu Bileşiğin MS[-ESI] Spektrumu

19 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik gruba ait protonlar (CH_{arom}) $\delta = 8.40$ ppm'de, ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) $\delta = 3.61, 3.50$ ppm'de, ($\text{S}-\text{CH}_2-$) $\delta = 3.39, 3.28, 3.10, 3.02$ ppm'de multipler olarak gözlemlendi.



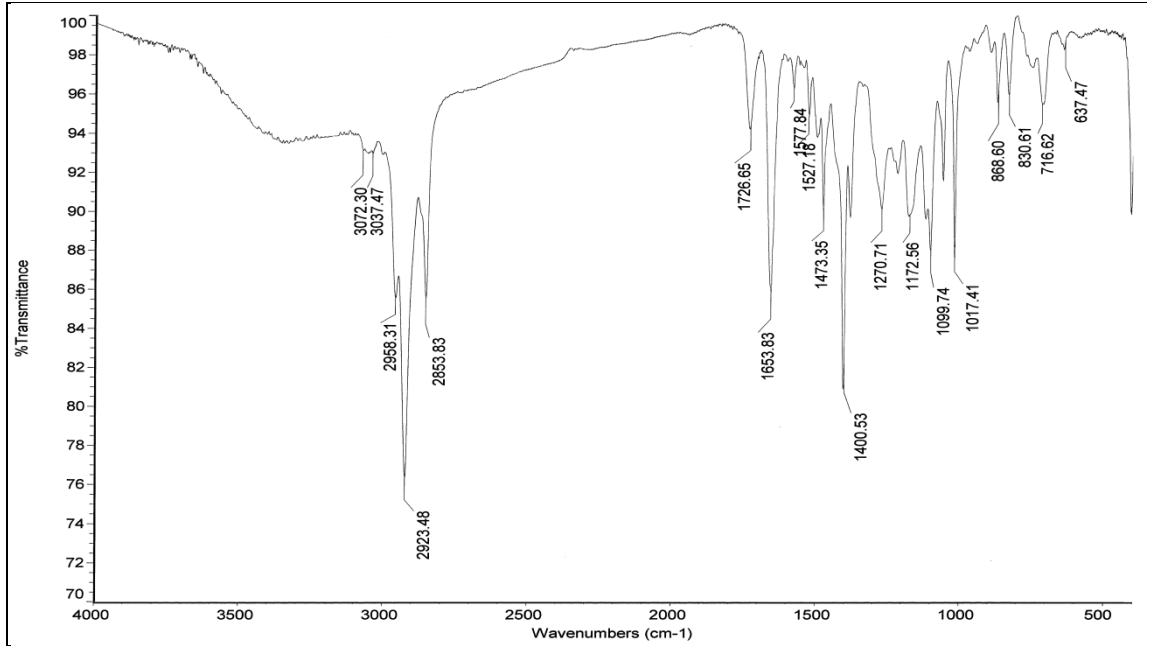
Şekil 3. 62: **19** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

19 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{CH}_2$) karbonları $\delta = 32.16, 33.54, 33.90, 34.97, 35.14$ ppm'de, ($\text{C}-\text{Cl}$) karbonu $\delta = 120.91$ ppm'de ($\text{C}-\text{S}$) karbonu $122.33, 124.48, 124.44$ ppm'de, Pirazin halkasına ait ($\text{N}-\text{CH}-$) piki $\delta = 141.84, 142.65, 143.74, 153.68$ ppm'de, karbonil grubuna ait karbonlar ($\text{C}=\text{O}$) ise $\delta = 173.60, 169.66$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 63: **19** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

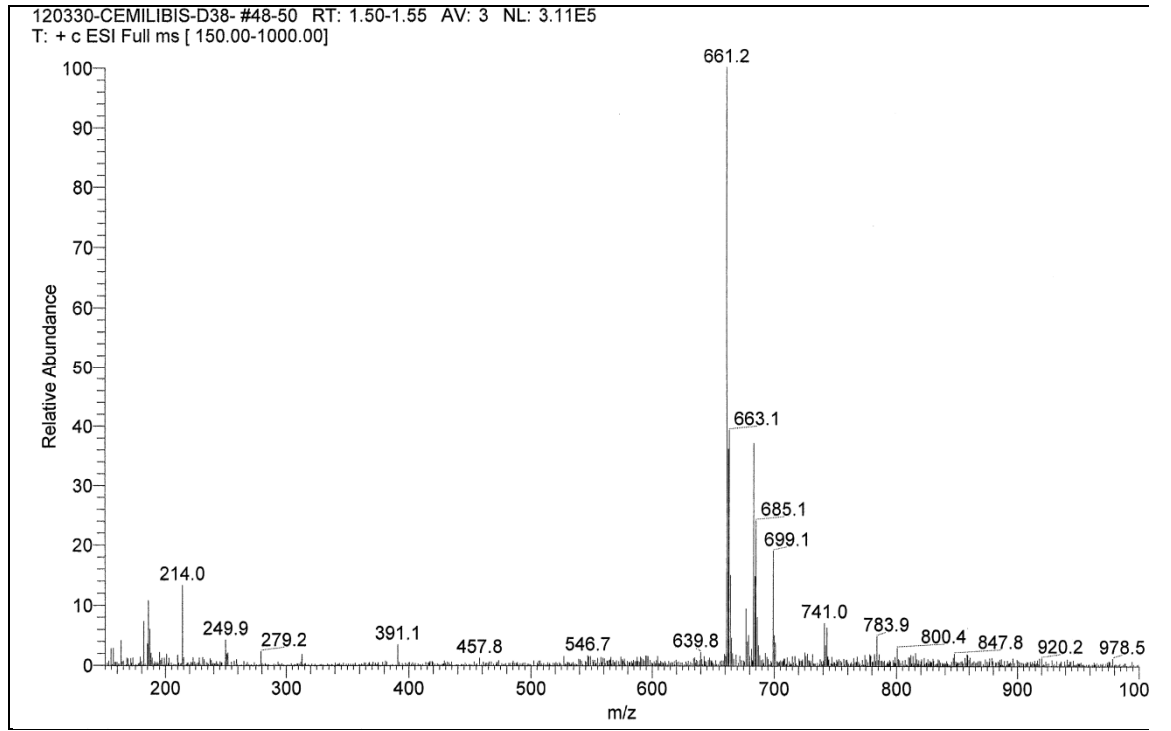
19 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom}) ait gerilme bandı $\nu = 3072, 3037 \text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2958, 2923, 2853 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1653 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1577, 1527 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



Şekil 3. 64: **19** No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

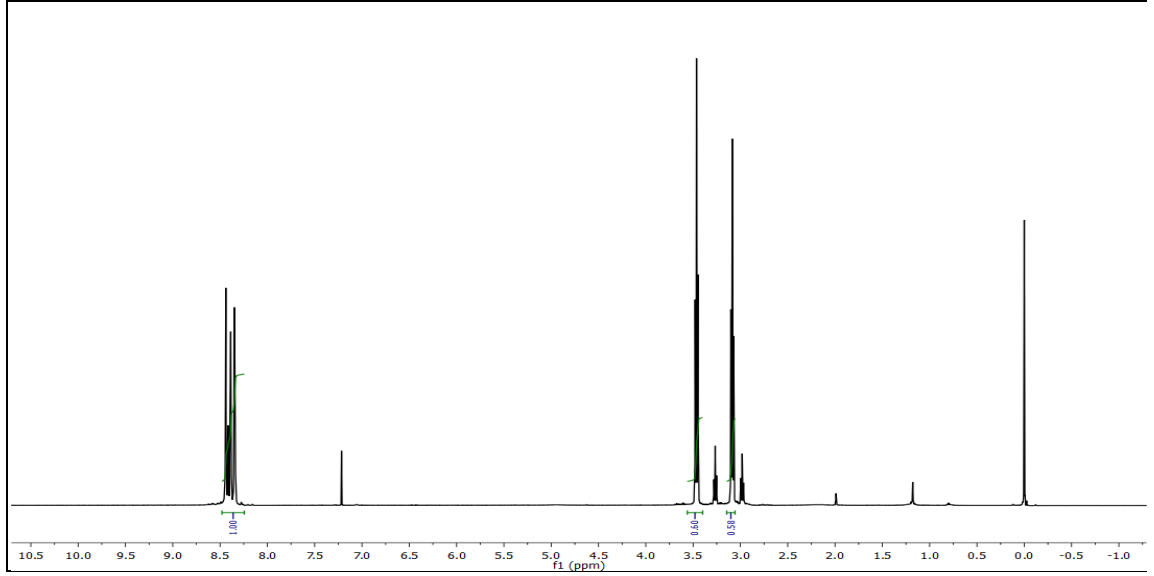
19 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

Kapalı formula $C_{30}H_{28}N_8O_2S_4$ ($M_A = 560.86$ g/mol) olan **20** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **20** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 561.2$ $[M]^+$ olarak belirlendi.



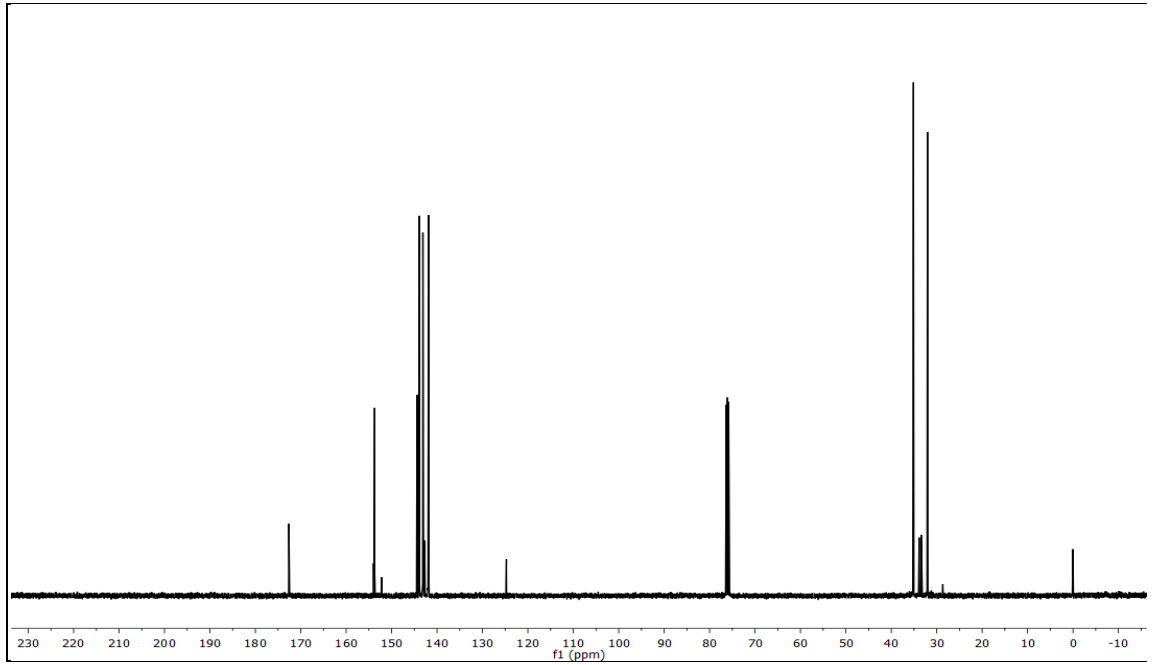
Şekil 3. 65: **20** No'lu Bileşiğin MS[+ESI] Spektrumu

20 bileşiğinin 1H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; aromatik gruba ait protonlar (CH_{arom}) $\delta = 8.41$ ppm'de, ($-S-CH_2-CH_2-$) $\delta = 3.46$ ppm'de, ($S-CH_2-$) $\delta = 3.10$ ppm'de multiplet olarak gözlemlendi.



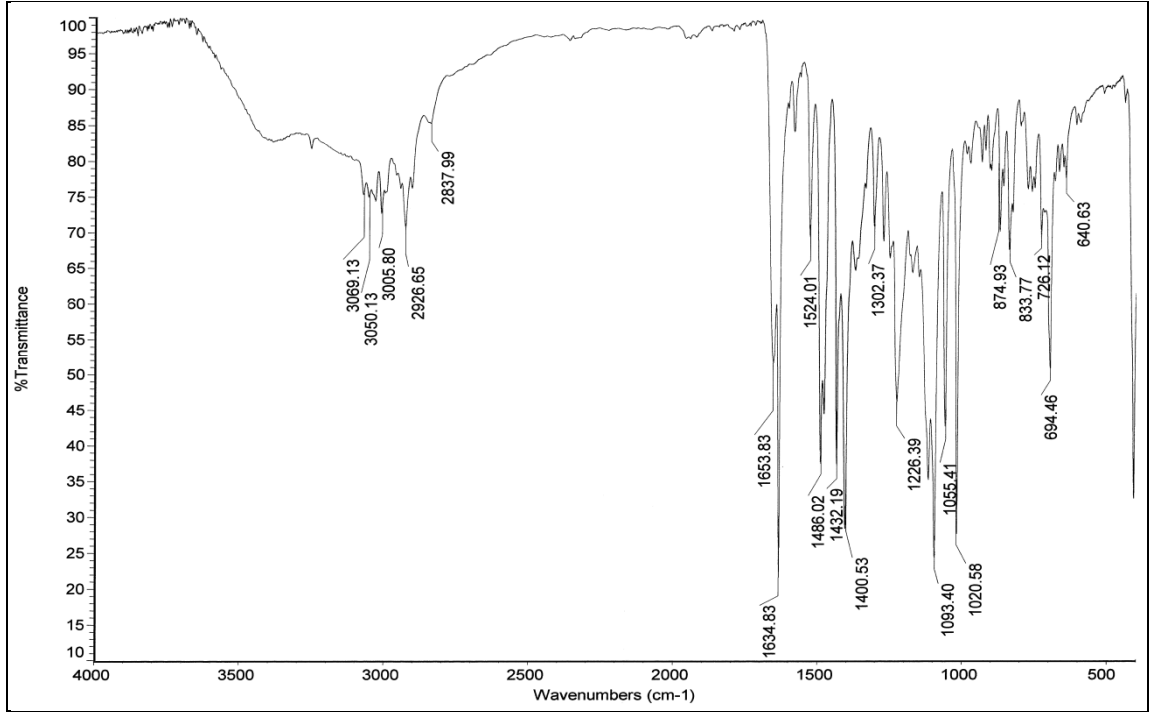
Şekil 3. 66: **20** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

20 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{CH}_2$) karbonları $\delta = 33.41, 33.87, 35.12$ ppm'de, (C-S) karbonu $\delta = 124.74$ ppm'de, Pirazin halkasına ait (N-CH-) piki $\delta = 141.82, 142.75, 143.92, 144.41, 153.75$ ppm'de, karbonil grubuna ait karbon (C=O) ise $\delta = 172.62$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 67: **20** No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

20 bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom}) ait gerilme bandı $\nu = 3069, 3050, 3005 \text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2926, 2837 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1653, 1634 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1524, 1486 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

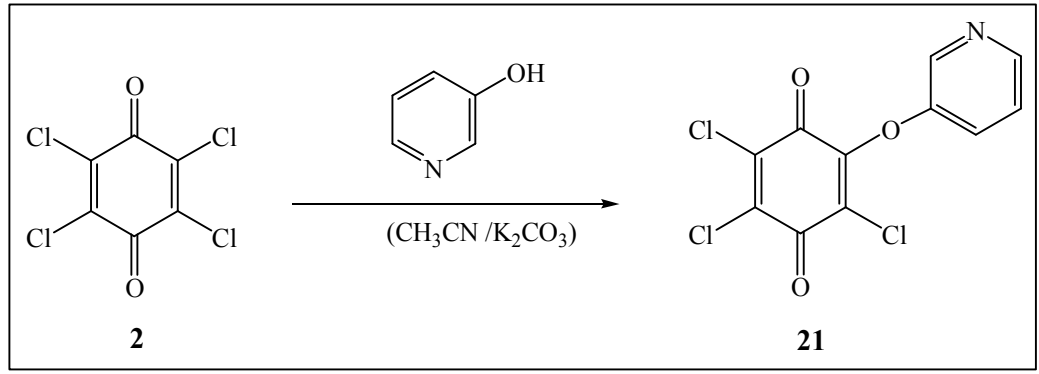


Şekil 3. 68: **20** No'lu bileşğinin IR(KBr) Spektrumu

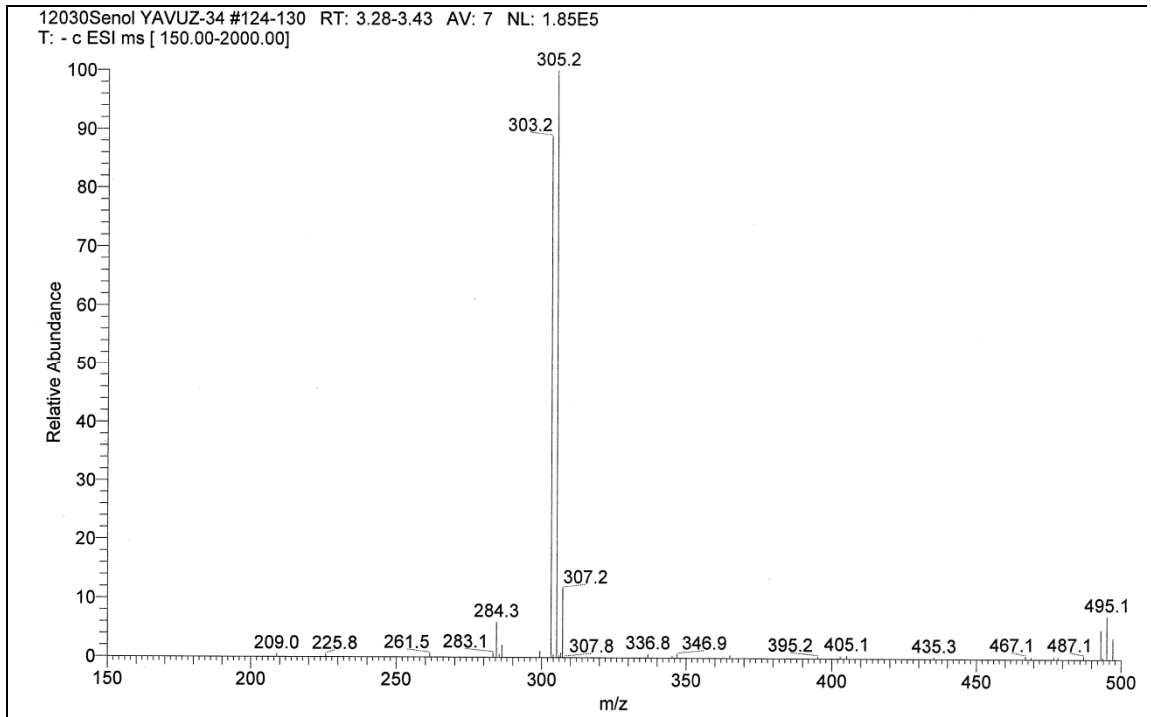
20 nolu bileşğinin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.10. *p*-Kloranil'in 3-Piridinol ile Reaksiyonu:

p-Kloranil **2** ile 3-Piridinol'ün Asetonitrilli ortamda K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **21** bileşğii elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. [Kolon çözücüsü : Etil asetat/Petroleteri(1:1)]. Verim: 0.08g.

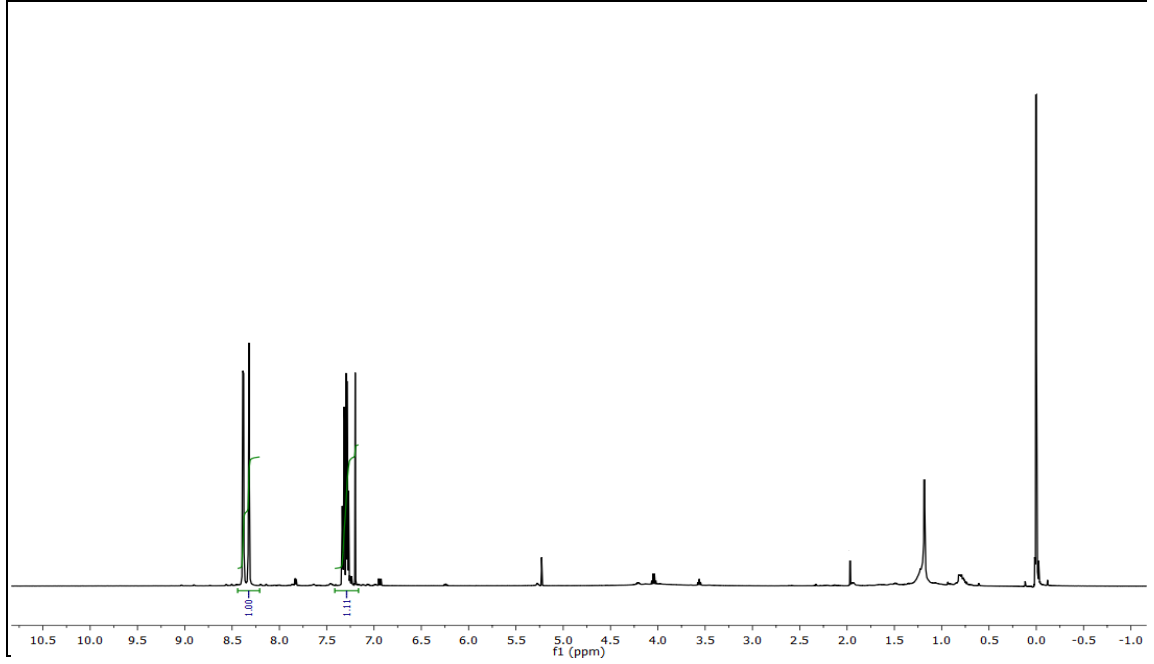


Kapalı formula $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}_3$ ($M_A = 304.51$ g/mol) olan **21** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **20** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[-ESI]: $m/z = 305.2$ $[\text{M}]^-$ olarak belirlendi.



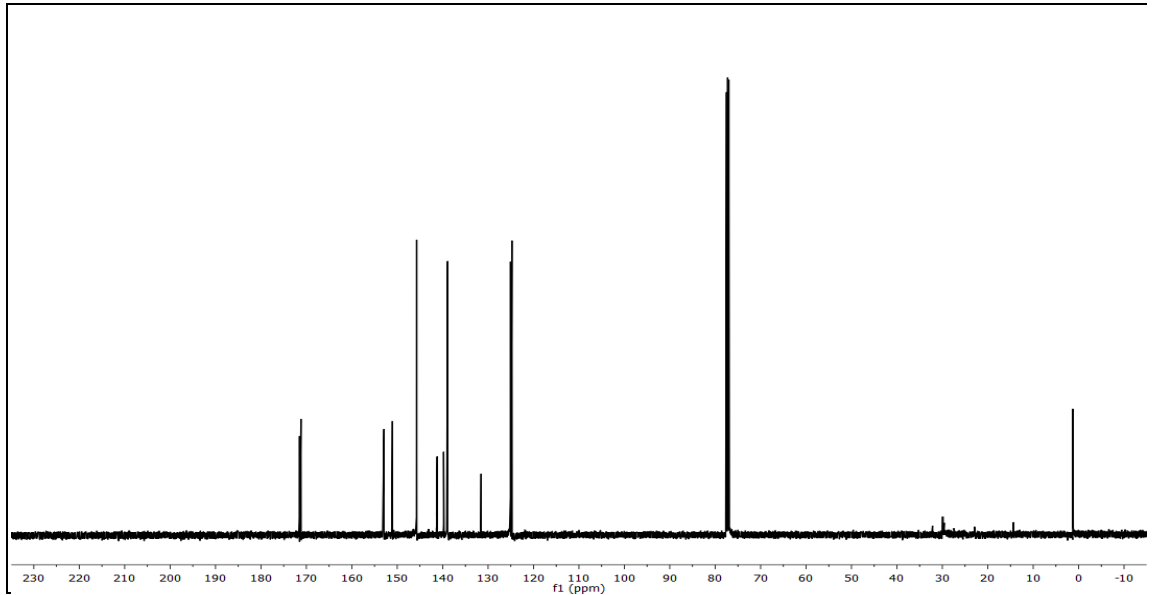
Şekil 3. 69: **21** No'lu Bileşiğin MS[-ESI] Spektrumu

21 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik piridin halkasındaki (OC-CH) ve (N-CH) protonları $\delta = 8.37$ ppm'de dublet, diğer protonlar (CH) $\delta = 7.32$ ppm'de multipl olarak gözlemlendi.



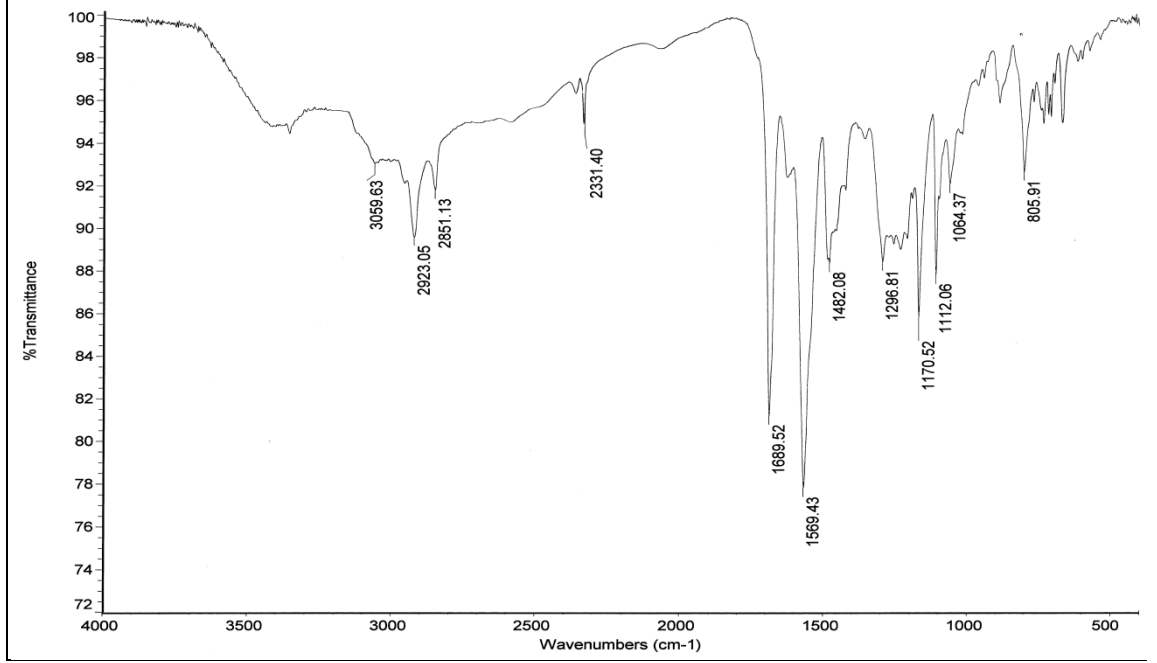
Şekil 3. 70: **21** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

21 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 123.64, 123.82, 130.28$ ppm (C-Cl), piridin halkasındaki (CH) karbonları $\delta = 137.67, 138.54, 139.96, 144.48, 149.82$ ppm, $-(\text{CO-C-O})$ karbonu $\delta = 151.68$ ppm'de karbonil grubuna ait karbonlar (C=O) ise $\delta = 169.96, 170.27$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 71: **21** No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

21 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom}) ait gerilme bandı $\nu = 3059 \text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2923, 2851 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı keskin bir pik şeklinde $\nu = 1689 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 1569 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

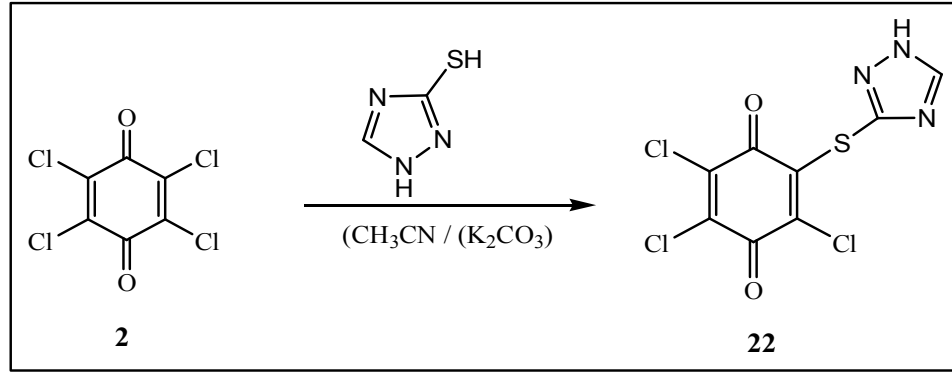


Şekil 3. 72: **21** No'lu bileşiğin IR(KBr) Spektrumu

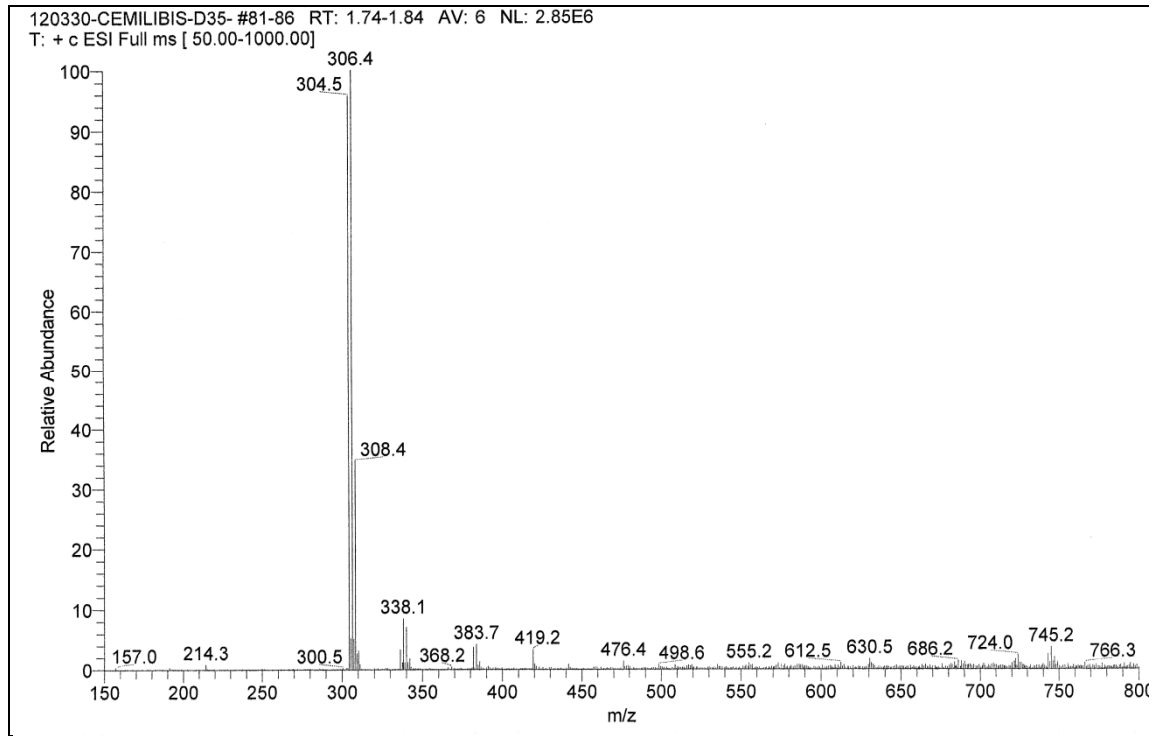
21 nolu bileşiğin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.11. *p*-Kloranil'in 3-Merkapto-1,2,4-Triazole ile Reaksiyonu:

p-Kloranil **2** ile 3-Merkapto-1,2,3-Triazol'ün Asetonitrilli ortamda K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni S-Süstitüe **22** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırıldı. [Kolon çözücüsü : Etil asetat/Petroleteri(1:1)]. Verim: 0.06g.

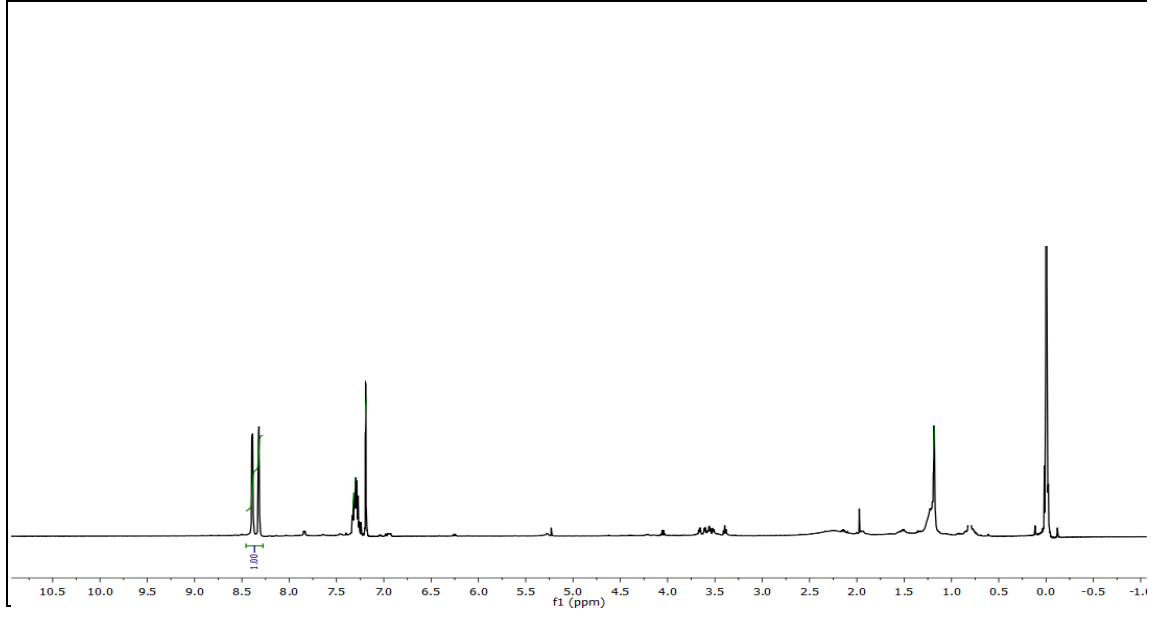


Kapalı formula $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ ($M_A = 310.54 \text{ g/mol}$) olan **22** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **22** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 306.4$ $[\text{M}]^+$ olarak belirlendi.



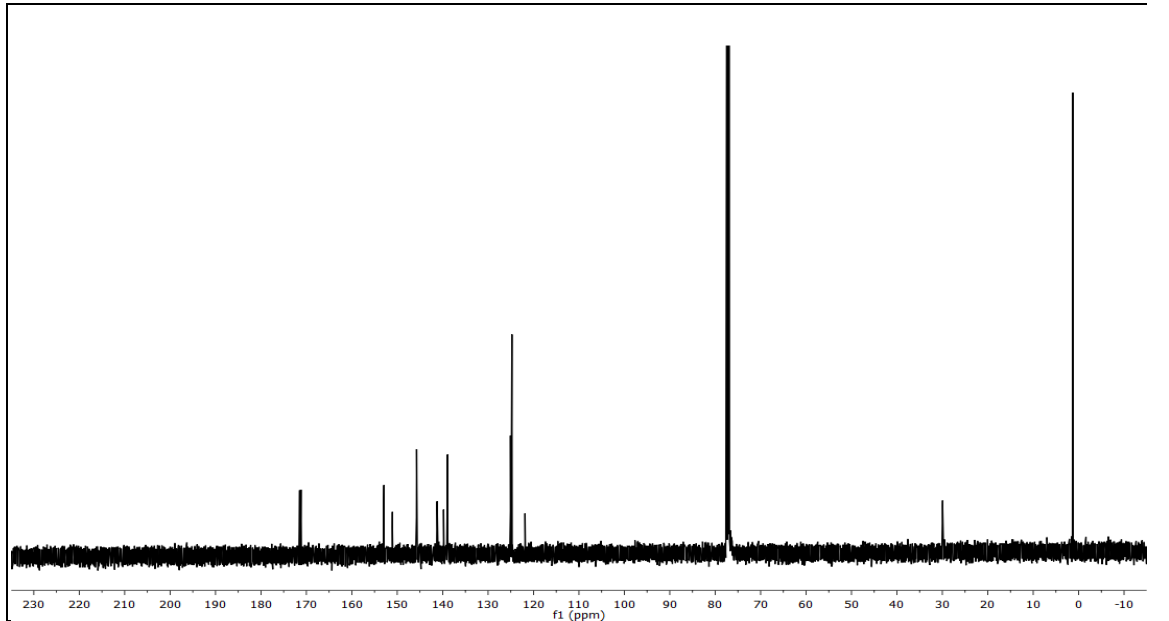
Şekil 3. 73: **22** No'lu Bileşiğin MS[+ESI] Spektrumu

22 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik triazol halkasındaki (**NH**) protonu $\delta = 8.32 \text{ ppm}$ 'de dublet, (**CH**) protonu ise $\delta = 7.30 \text{ ppm}$ 'de gözlemlendi.



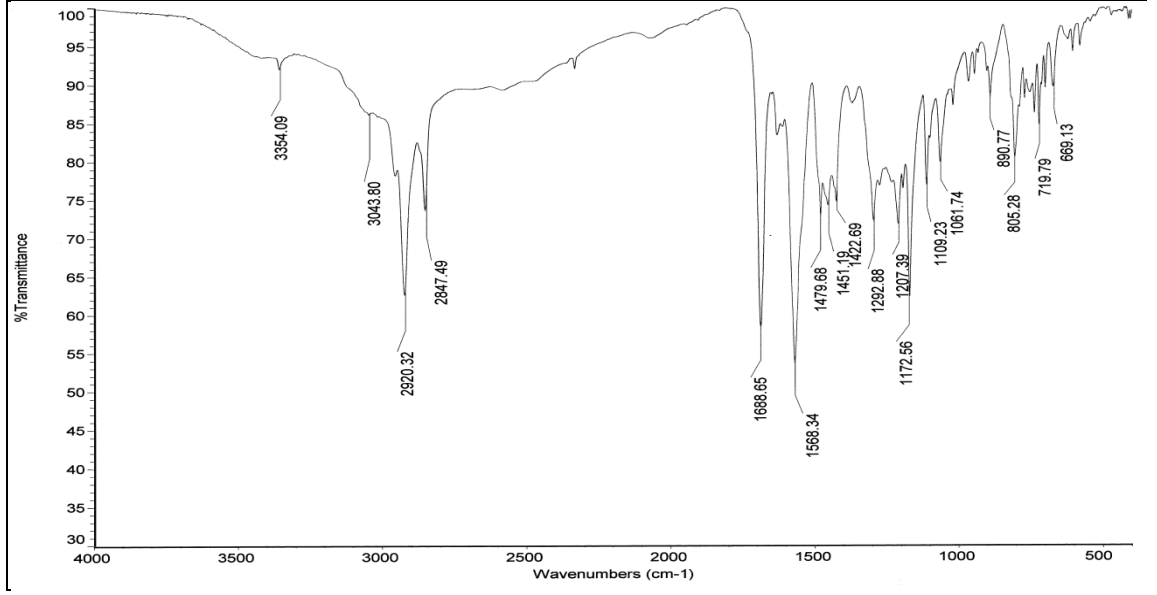
Şekil 3. 74: **22** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)Spektrumu

22 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (**C-Cl**) karbonları $\delta = 125.19, 139.04$ ppm'de, (**-N-C-N**) karbonu piki $\delta = 145.80$ ppm'de, (**-S-CN**) karbonu $\delta = 151.20$ ppm'de, (**CO-C-S**) karbonu $\delta = 152.92$ ppm'de, karbonil grubuna ait karbonlar (**C=O**) ise $\delta = 171.99, 170.93$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 75: **22** No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

22 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom}) ait gerilme bandı $\nu = 3043 \text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2920, 2847 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1688 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1568 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



Şekil 3. 76: **22** No'lu bileşiğinin IR(KBr) Spektrumu

22 nolu bileşiğinin spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

4. BULGULAR

Tezin bu bölümünde deneysel çalışmalarda kullanılan aletler, kimyasal maddeler, yeni maddelerin sentez yöntemleri ve sentezlenen bileşikler hakkında bilgi ve spektroskopik veriler belirtilmiştir.

4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER

Reaksiyonlardan elde edilen ürünler Silika Jel (Merck silica gel 60, partikül boyutu 63-yardımla kolon kromatografisi 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, petrol eteri, metil alkol teknik olduklarından kurutucu olarak fosfor pentaoksit kullanılarak kurutuldu ve destilasyon yöntemiyle saflaştırıldı. Na₂SO₄ (Merck), Trietil amin (Merck), Asetonitril (Merck), *p*-kloranil (Merck), 2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon (Merck), dietilenglikolmonometileter (Merck), Sikloheksanol (Merck), 2,3,4,5,6-Pentaflorotiyofenol (Alfa-Aesar), 2-(2-

Merkaptoetil)pirazin (Aldrich), 3-Merkapto-1-hekzanol (Alfa-Aesar), 2-Etil-1-Hekzanol (Merck), Morfolin (Merck), Na₂CO₃ (Merck), K₂CO₃ (Merck).

4.2. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

4.2.1 Sentez Yöntemi 1

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

4.2.2 Sentez Yöntemi 2

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda kinon bileşiği 50 mL asetonitrilde çözüldü, daha sonra nükleofil bileşikler (O-, S-) farklı mol oranlarında ilave edildi. Reaksiyon karışımının üzerine oda sıcaklığında, K₂CO₃ ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyona girdiği gözlemlendikten sonra, metilen klorür ve 200 mL (50 mL x 4) su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

4.2.3 Sentez Yöntemi 3

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda kinon bileşiği 50 mL etanolde çözüldü, daha sonra nükleofil bileşikler (O-, S-) farklı mol oranlarında ilave edildi. Reaksiyon karışımının üzerine oda sıcaklığında, Na₂CO₃ ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyona girdiği gözlemlendikten sonra, metilen klorür ve 200 mL (50 mL x 4) su ile

ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

4.3. DENEMELER

4.3.1. Deneme 1: 2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)-3-kloro-1,4-naftakinon (4)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1** (1 g, 4.4 mmol) bileşiği ile dietilenglikol Monometileter (0.52 mL, 4.4 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen yeni 2-(2-(2-metoksietoksi)etoksi)-3-kloro-1,4-naftakinon **4** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 4: Sarı yağ. Verim: 0.58 g (% 43). Rf : 0.5 [Petroleteri/EtAc(3:1)]. IR(KBr): $\nu = 3070$ (Ar-H), 2880 (C-H), 1674 (C=O), 1596, 1573 cm^{-1} (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.05$ (s, 3H, -CH₃), 3.26-3.51-3.72 (m, 6H, -O-CH₂), 4.67 (m, 2H, -O-CH₂), 7.62, 7.98 ppm (m, 4H, CH_{arom}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 57.02$ (-CH₃), 68.99, 71.93, 73.32, (-O-CH₂), 125.20, 127.78, 129.69, 130.1, (CH_{arom}, C_{arom}), 132.63, (=C-Cl), 155.71 (=C-O), 177.46, 178.71 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z 333.45 [M+Na]⁺. Mikro analiz: C₁₅H₁₅ClO₅ (M, 310.73) = Hesaplanan C, 57.98; H, 4.87%. Bulunan C, 57.61; H, 5.48%.

4.3.2. Deneme 2: 2-(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-3-kloro-1,4-naftakinon (5)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1** (1 g, 4.4 mmol) bileşiği ile 2-(2-Mekaptoetil)pirazin (0.55 mL, 4.4 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen yeni 2-(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-3-kloro-1,4-naftakinon **5** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 5: Kırmızı katı. Verim: 0.29g (% 20). Rf : 0.78 [EtAc]. E.n.: 103.2°C. IR(KBr): $\nu = 3062, 3037$ (Ar-H), 2993, 2951, 2898 (C-H), 1656, 1644 (C=O), 1587 cm^{-1} (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.14$ (t, 2H, S-CH₂), 3.71, 3.68 (t, 2H, S-CH₂-CH₂-), 7.96, 7.89, 7.63, 7.58 (m, 4H, CH_{arom}), 8.41, 8.38 ppm (m, 3H, N-CH_{arom}). $^{13}\text{C-NMR}$

(125.66 MHz, CDCl₃): δ = 32.98 (S-CH₂), 36.30 (-CH₂), 126.49 (C-S), 132.53, 133.80, 134.11, 134.42 (CH_{arom}, C_{arom}), 140.39 (=C-Cl), 142.82, 144.32, 145.02, 148.47, 155.31 (N-CH_{arom}), 174.91, 179.73 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 329.3 [M]⁻. Mikro analiz: C₁₆H₁₁ClN₂O₂S (M, 330.79) = Hesaplanan C, 58.09; H, 3.35; N, 8.47; S, 9.69 %. Bulunan C, 58.02; H, 4.03; N, 9.89; S, 10.72 %.

4.3.3. Deneme 3: 2-bis(2-pirazin-2-il)etiltiliy)-1,4-naftakinon (6)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1** (1 g, 4.4 mmol) bileşiği ile 2-(2-Mekaptoetil)pirazin (1,1 mL, 8.8 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen yeni 2,3-bis(2-(pirazin-2-il)etiltiliy)-1,4-naftakinon **6** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 6: Kırmızı katı. Verim: 0.32 g (% 8). Rf : 0.3 [EtAc]. E.n.: 105.4°C. IR(KBr): ν = 3062, 3037 (Ar-H), 2989, 2955, 2894 (C-H), 1660 (C=O), 1590 cm⁻¹.(C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 3.13 (t, 2H, S-CH₂), 3.60 (t, 2H, S-CH₂-CH₂-), 7.65, 7.98 (m, 4H, CH_{arom}), 8.28, 8.33, 8.44 ppm (m, 3H, N-CH_{arom}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 32.72 (S-CH₂), 35.27 (-CH₂), 125.95 (C-S), 131.84, 132.58, 132.61 (CH_{arom}, C_{arom}), 141.77, 143.98, 146.26, 153.97 (N-CH_{arom}), 177.64 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z 435.4 [M]⁺. Mikro analiz: C₂₂H₁₈N₄O₂S₂ (M, 434.53) = Hesaplanan C, 60.81; H, 4.18; N, 12.89; S, 14.76 %. Bulunan C, 60.68; H, 3.18; N, 12.77; S, 14.76 %.

4.3.4. Deneme 4: 2,3,5,6-tetrakis(pentaflorofeniltiy)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion(7)

p-Kloranil **2** (0.5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 2,3,4,5,6-pentaflorotiyofenol (1.04 mL, 8.1 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5,6-tetrakis(pentaflorofeniltiy)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **7** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 7: Turuncu katı. Verim: 0.26 g (% 14). Rf : 0.52 [CHCl₃/Petrol eteri (1:3)]. E.n.: 162.1°C. IR(KBr): ν = 3010 (Ar-H), 2922, 2846 (C-H), 1665, 1638 (C=O), 1509, 1489 cm⁻¹ (C=C). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 108.35 (S-CF-), 146.48 (CO-C-S), 135.55, 137.53, 140.40, 141.43, 142.09, 144.00 (C_{arom},) 167.74 ppm (C=O). MS (-ESI):

m/z 900.69 [M]⁻ MS/MS (-ESI) m/z 701,12 [M-(C₆F₅S)₃]⁻. Mikro analiz: C₃₀F₂₀O₂S₄ (M, 901) = Hesaplanan C, 40.01; S, 14.24 %. Bulunan C, 39.75, S, 12.31 %.

4.3.5. Deneme 5: 2-etoksi-3,5,6-tris(pentaflorofeniltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dien (8)

p-Kloranil **2** (0.5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 2,3,4,5,6-pentaflorotiyofenol (0.77 mL, 6.1 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, bilinmeyen yeni 2-etoksi-3,5,6-tris(pentaflorofeniltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dien **8** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 8: Kahverengi katı. Verim: 0.28 g (% 18). Rf : 0.8 [CHCl₃/Petrol eteri (1:4)]. E.n.: 102.3°C. IR(KBr): ν = 2990, 2928 (C-H), 1674, 1651 (C=O), 1512, 1490 cm⁻¹ (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 4.32 (m, 2H, O-CH₂), 1.22 ppm (t, 3H, CH₃-). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 15.30 (-CH₃-), 70.59 (O-CH₂), 106.42 (FC_{arom}-S) 125.24 (CO-C-S) , 136.74, 138.79, 140.52, 142.26, 145.72, 147.53 (C_{arom}-F), 155.17 (CO-C-O), 174.94, 178.80 ppm (C=O). Mikro analiz: C₂₆H₅F₁₅O₃S₃ (M, 746.49) = Hesaplanan C, 41.83; H, 0.68; S, 12.89 %. Bulunan C, 41.83; H, 0.48; S, 12.20 %.

4.3.6. Deneme 6: 7-kloro-8-etoksi-3,4-dihidro-4-propil-2H-benzo[b][1,4]oksatiepin-6,9-dion, 8-kloro-7-etoksi-3,4-dihidro-4-propil-2H-benzo[b][1,4]oksatiepin-6,9-dion izomer karışımı (9)

p-Kloranil **2** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile 3-merkaptol-1-hekzanol (0.55 mL, 4.02 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, bilinmeyen yeni 7-kloro-8-etoksi-3,4-dihidro-4-propil-2H-benzo[b][1,4]oksatiepin-6,9-dion, 8-kloro-7-etoksi-3,4-dihidro-4-propil-2H-benzo[b][1,4]oksatiepin-6,9-dion **9** izomer bileşiği sentezlendi

Bileşik 9: Kırmızı yağ.. Verim: 0.35 g (% 27). Rf : 0.67 [CHCl₃]. IR(KBr): ν = 2961, 2928, 2872 (C-H), 1672, 1657 (C=O), 1561 cm⁻¹ (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 4.89 (m, 2H, C-O-CH₂), 4.44 (m, 2H, O-CH₂), 3.62 (m, 2H, OCH₂-CH₂-CH), 2.41 (m, 1H, CH₂-CH-S), 1.68 (m, 2H, SC-CH₂), 1.54 (m, 2H, C-CH₂-CH₃), 1.32 (m, 2H, O-CH₂-CH₃), 0.83 ppm (t, 2H, CH₃-). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ =

13.90 (-CH₃-), 16.11 (-O-CH₂-CH₃), 20.24 (-CH₂-CH₂-CH₃), 34.65 (SCH-CH₂), 37.48 (S-CH-CH₂), 45.66 (O-CH₂-CH₂-CH), 70.81 (O-CH₂-CH₃), 71.68 (O-CH₂-CH₂), 123.97 (C-S), 126.40 (C-Cl), 152.75, 154.57 (=C-O), 175.16, 179.87 (C=O). MS (+ESI): m/z 317.09 [M]⁺, m/z =340.98 [M+Na]⁺. Mikro analiz: C₁₄H₁₇ClO₂S (M, 316.8) = Hesaplanan C, 53.08; H, 5.41; S, 10.12 %. Bulunan C, 53.60; H, 6.02; S, 9.39 %.

4.3.7. Deneme 7: 4,8-dipropil-3,4,9,10-tetrahidrobenzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis([1,4]-oksatiepin)-6,12(2*H*,8*H*)-dion (10)

p-Kloranil **2** (0.5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 3-merkaptol-1-hekzanol (0.84 mL, 6.01 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, bilinmeyen yeni 4,8-dipropil-3,4,9,10-tetrahidrobenzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis([1,4]-oksatiepin)-6,12(2*H*,8*H*)-dion **10** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 10: Siyah yağ.. Verim: 0.08g (% 9). Rf : 0.67 [Etilasetat/Petroleteri (1:3)]. IR(KBr): ν = 2958, 2926, 2869 (C-H), 1666, 1637 (C=O), 1596, 1555 cm⁻¹ (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 4.83, 4.48 (m, 4H, C-O-CH₂), 3.58 (m, 4H, OCH₂-CH₂-CH), 2.44 (m, 2H, CH₂-CH-S), 1.22, 1.45, 1.63, 1.77 (m, 8H, -CH₂), 0.86 ppm (m, 6H, CH₃-). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 12.70 (-CH₃), 19.13 (-CH₂), 33.38 (SCH-CH₂), 36.13 (S-CH), 44.20 (O-CH₂-CH₂-CH), 70.47 (O-CH₂), 124.88 (C-S), 151.80 (=C-O), 172.92, 181.44 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z 369.4 [M]⁺. Mikro analiz: C₁₈H₂₄O₄S₂ (M, 368.51) = Hesaplanan C, 58.67; H, 6.56; S, 17.40 %. Bulunan C, 59.01; H, 7.47 ; S, 17.24 %..

4.3.8. Deneme 8: 2,3,5,6-tetrakis(1-hidroheksan-3-iltiyosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (11)

p-Kloranil **2** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile 3-merkaptol-1-hekzanol (2.24 mL, 16.2 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5,6-tetrakis(1-hidroheksan-3-iltiyosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion **11** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 11: Kahverengi yağ. Verim: 0.17 g (% 6). Rf : 0.47 [Etilasetat]. IR(KBr): ν = 3334 (OH), 2957, 2931, 2872 (C-H), 1658 (C=O), 1486, 1465 cm⁻¹ (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 3.90, 3.80, 3.76, 3.64 (m, 8H, HO-CH₂), 1.91, 1.85 (m, 4H,

S-CH), 1.79, 1.69, 1.50, 1.33, 1.27 (m, 24H, CH₂), 0.83 ppm (m, 12H, CH₃-). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 12.97 (-CH₃), 18.92 (-CH₂-CH₃), 38.40, 36.48 (SCH-CH₂), 45.80 (O-CH₂-CH₂), 58.69 (O-CH₂), 145.86, 148.54, 149.75 (C-S), 173.15 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 636.6 [M]⁻, m/z =671 [M+Cl]⁻. Mikro analiz: C₃₀H₅₂O₆S₄ (M, 636) = Hesaplanan C, 56.57; H, 8.23; S, 20.14 %. Bulunan C, 57.07; H, 8.04 ; S, 18.02 %..

4.3.9. Deneme 9: 2-(2-etilhekziloksi)-3,5,6-triklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (12)

p-Kloranil **2** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile 2-etil-1-hekzanol (1.27 mL, 8.1 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen yeni 2-(2-etilhekziloksi)-3,5,6-triklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **12** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 12: Turuncu katı.. Verim: 0.88 g (% 63). Rf : 0.5 [CHCl₃/Petroleteri(1:2)]. E.n.: 82-83 °C IR(KBr): ν = 2955, 2929, 2872 (C-H), 1685, 1660 (C=O), 1615, 1577 cm⁻¹ (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 4.28 (s, 2H, O-CH₂), 1.63, 1.48, 1.38, 1.23 (m, 9H, -CH₂), 0.84 ppm (m, 6H,-CH₃) ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 10.01, 13.00 (-CH₃), 21.94, 22.40, 27.92, 28.95(-CH₂-), 39.54 (O-CH₂), 124.40, 137.62, 139.46, (C-Cl), 153.88 (=C-O), 170.81, 171.82 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 338.0 [M]⁻. Mikro analiz: C₁₄H₁₇Cl₃O₅ (M, 339.64) = Hesaplanan C, 49.51; H, 5.05 %. Bulunan C, 50.06; H, 6.02 %.

4.3.10. Deneme 10: 2-(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-3-kloro-5,6-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion, 2-(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-6-kloro-3,5-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (13)

p-Kloranil **2** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile 2-(2-Mekaptoetil)pirazin (1 mL, 8.1 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, bilinmeyen yeni 2-(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-3-kloro-5,6-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion, 2-(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-6-kloro-3,5-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **13** izomer bileşiği sentezlendi.

Bileşik 13: Kırmızı yağ. Verim: 0.24 g (% 16). Rf : 0.3 [CHCl₃]. IR(KBr): ν = 3010 (Ar-H), 2987, 2977, 2939 (C-H), 1682, 1656 (C=O), 1625, 1576 cm⁻¹ (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 8.40, 8.35 (d, 3H, CH_{arom}), 4.43, 4.32 (m, 4H,-O-CH₂-), 3.41

(m, 2H, -CH₂-), 3.01 (m, 2H, S-CH₂-), 1.32, 1.27 ppm (m, 6H, -CH₃-). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 14.81 (CH₃), 30.48 (S-CH₂), 34.65 (SCH₂-CH₂), 69.07 (O-CH₂), 122.51, 125.02 (C-Cl), 125.73, 128.93 (CO-C-S), 141.77, 143.15, 143.86, 153.84 (N-CH_{arom} C_{arom}), 155.38 (CO-C-O), 178.01, 176.74, 174.52, 173.99 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z 369.2 [M]⁺. Mikro analiz: C₁₆H₁₇ClN₂O₄S (M, 368.84) = Hesaplanan C, 52.13; H, 4.65; N, 7.60; S, 8.69 %. Bulunan C, 52.13; H, 5.32; N, 7.95; S, 8.87 %.

4.3.11. Deneme 11: 2,5-bis(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-3,6-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (14)

p-Kloranil **2** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile 2-(2-Mekaptoetil)pirazin (1 mL, 8.1 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, bilinmeyen yeni 2,5-bis(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-3,6-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **14** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 14: Kahverengi yağ. Verim: 0.07 g (% 3). Rf : 0.7 [Etilasetat]. IR(KBr): ν = 3053, 3034 (Ar-H), 2980, 2932, 2901 (C-H), 1650 (C=O), 1558 cm⁻¹ (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 8.42, 8.35 (d, 6H, CH_{arom}), 4.34, 4.27 (m, 4H, -O-CH₂-), 3.37, 3.10 (m, 8H, S-CH₂-), 1.35, 1.28 ppm (m, 6H-CH₃-). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 14.53 (CH₃), 30.40 (S-CH₂), 34.96 (SCH₂-CH₂), 69.35 (O-CH₂), 125.20 (C-S), 141.07, 142.69, 144.01, 153.79 (N-CH_{arom} C_{arom}), 156.06 (CO-C-O), 177.45 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z 473.1 [M]⁺. Mikro analiz: C₂₂H₂₄N₄O₄S₂ (M, 472.58) = Hesaplanan C, 55.91; H, 5.12; N, 11.86; S, 13.57 %. Bulunan C, 55.90; H, 5.32; N, 11.68; S, 13.42 %.

4.3.12. Deneme 12: 2,3,5-tris(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-6-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (15)

p-Kloranil **2** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile 2-(2-Mekaptoetil)pirazin (1 mL, 8.1 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 3'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5-tris(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-6-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **15** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 15: Kahverengi yağ. Verim: 0.2 g (% 8). Rf : 0.33 [Etilasetat]. IR(KBr): ν = 3053 (Ar-H), 2977, 2923 (C-H), 1647 (C=O), 1577 cm⁻¹ (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 8.44, 8.31 (d, 9H, CH_{arom}), 4.26 (m, 2H, -O-CH₂-), 3.48, 3.43, 3.39, 3.08

(m, 12H, -CH₂-), 1.32 ppm (m, 3H, -CH₃-). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 14.55 (CH₃), 32.04, (S-CH₂), 34.61 (SCH₂-CH₂), 68.41 (O-CH₂), 129.11 (C-S), 141.46, 142.71, 143.73, 145.35, 153.80 (N-CH_{arom} C_{arom}), 155.71 (CO-C-O), 173.28, 177.71 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z 567.2 [M]⁺. Mikro analiz: C₂₆H₂₆N₆O₃S₃ (M, 566.72) = Hesaplanan C, 55.10; H, 4.62; N, 14.83; S, 16.97 %. Bulunan C, 54.84; H, 5.24; N, 14.47; S, 16.10 %.

4.3.13. Deneme 13: 12,13-difloro-2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4,7,10]-diokzaditiasiklododesin-11,14-dion (16)

p-Floranol 3 (0.5 g, 2.776 mmol) bileşiği ile 1,8-dihidroksi-3,6-ditiyooktan3 (0.61 mL, 8 2.79 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen yeni 12,13-difloro-2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4,7,10]-diokzaditiasiklododesin-11,14-dion 16 bileşiği sentezlendi

Bileşik 16: Sarı yağ. Verim: 0.07 g (% 9) R_f: 0.58 [CH₂Cl₂]. IR (KBr): ν = 2961, 2923, 2852 (C-H), 1690, 1663 (C=O), 1631 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 2.75 (s, 4H, -S-CH₂), 2.85 (t, 4H, -CH₂-S), 4.62 ppm (t, 4H, -O-CH₂). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 30.26, 32.99, 35.39, 37.33 (S-CH₂), 71.35 (-O-CH₂), 143.17 (=C-F), 145.32 (=C-O), 178.30, 172.63 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 322.2 [M]⁻. Mikro analiz: C₁₂H₁₂F₂O₄S₂ (M, 322.35) = Hesaplanan C, 44.71; H, 3.75; S, 19.89 %. Bulunan C, 44.59; H, 6.07; S, 18.08 %.

4.3.14. Deneme 14: 2,3,5-trifloro-6-(2-((2-((2-hidroksietil)tiyo)etil)tiyo)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (17)

p-Floranol 3 (0.5 g, 2.776 mmol) bileşiği ile 1,8-dihidroksi-3,6-ditiyooktan (0.61 mL, 8 2.79 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5-trifloro-6-(2-((2-((2-hidroksietil)tiyo)etil)tiyo)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion 17 bileşiği sentezlendi

Bileşik 17: Sarı yağ. Verim: 0.1 g (% 10) R_f: 0.45 [CH₂Cl₂]. IR (KBr): ν = 3433 (OH), 2955, 2920, 2850 (C-H), 1682 (C=O), 1628 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 2.30 (d, 2H, -S-CH₂), 2.72 (m, 2H, -CH₂-CH₂-OH), 3.04 (m, 4H, -S-CH₂-CH₂-), 4.48

(m, 2H, HO-CH₂), 4.66 ppm (m, 2H, -O-CH₂-). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): 28.69, 32.60, 33.83 (S-CH₂), 69.83 (O-CH₂-), 140.00, 144.99 (C-F), 147.17 (C-O), 175.00 ppm (C=O). MS (-ESI): *m/z* 339.6 [M]⁻. Mikro analiz: C₁₂H₁₃F₃O₄S₂ (M, 342.35) = Hesaplanan C, 42.10; H, 3.83; S, 18.73 %. Bulunan C, 42.55; H, 4.00; S, 16.74 %.

4.3.15. Deneme 15: 2,6-bis(6-hidroksihekziloksi)-3,5-diflorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (18)

p-Floranol 3 (1 g, 5.55 mmol) bileşiği ile 1,6-hekzandiol (0.66 g, 5.55 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen yeni 2,6-bis(6-hidroksihekziloksi)3,5-diflorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion 18 bileşiği sentezlendi

Bileşik 18: Sarı yağ. Verim: 0.4 g (% 22) R_f: 0.3 [Etilasetat/Petroleteri(1:1)]. IR (KBr): $\nu = 3397$ (OH), 2934, 2858 (C-H), 1681, 1660 (C=O), 1642 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.75, 1.55, 1.41$ (m, 16H, -CH₂), 3.60 (s, 4H, -CH₂-OH), 4.34 ppm (m, 4H, -O-CH₂). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): 24.31, 28.57, 33.90 (-CH₂), 61.82 (HO-CH₂), 72.93 (O-CH₂) 138.40, 140.64 (C-F), 142.76 (C-O), 174.33, 176.79 ppm (C=O). MS (+ESI): *m/z* 377.4 [M]⁺. Mikro analiz: C₁₈H₂₆F₂O₆ (M, 376.39) = Hesaplanan C, 57.44; H, 6.96 %. Bulunan C, 56.69; H, 8.21 %.

4.3.16. Deneme 16: 2,3,5-tris(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (19)

p-Kloranol 2 (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile 2-(2-Mekaptoetil)pirazin (1,5 mL, 12.2 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5-tris(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion 19 bileşiği sentezlendi.

Bileşik 19: Kahverengi yağ. Verim: 1.36 g (% 60). R_f: 0.6 [Etilasetat]. IR(KBr): $\nu = 3072, 3037$ (Ar-H), 2958, 2923, 2853 (C-H), 1653 (C=O), 1577, 1527 cm⁻¹ (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.40$ (m, 9H, CH_{arom}), 3.61, 3.50 (m, 6H, -CH₂-), 3.39, 3.28, 3.10, 3.02 ppm (m, 6H, S-CH₂). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): $\delta = 32.16, 33.54, 33.90, 34.97, 35.14$ (CH₂), 120.91 (C-Cl), 122.33, 124.48, 126.44 (-C-S), 141.77, 143.15, 143.86, 153.84 (N-CH_{arom}), 173.60, 169.66 ppm (C=O). MS (-ESI):

m/z 556.1 [M]⁻. Mikro analiz: C₂₄H₂₁ClN₆O₂S₃ (M, 557.11) = Hesaplanan C, 51.74; H, 3.80; N, 15.09; S, 17.27 %. Bulunan C, 51.75; H, 3.35; N, 14.55; S, 16.26 %.

4.3.17. Deneme 17: 2,3,5,6-tetra(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (20)

p-Kloranil **2** (0.5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 2-(2-Mekaptoetil)pirazin (1 mL, 8.1 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5-tris(2-(pirazin-2-il)etiltiyo)-6-klorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **20** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 20: Kahverengi yağ. Verim: 0.5 g (% 37). R_f : 0.21 [Etilalkol]. IR(KBr): ν = 3069, 3050, 3005 (Ar-H), 2926, 2837 (C-H), 1653 (C=O), 1634 cm⁻¹ (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 8.41 (m, 12H, CH_{arom}), 3.46 (m, 8H, -CH₂-), 3.10 ppm (m, 8H, S-CH₂). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 33.41, 33.87, 35.12 (CH₂), 124.74 (-C-S), 141.82, 142.75, 143.92, 144.41, 153.75 (N-CH_{arom}), 172.62 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z 661.2 [M]⁻. Mikro analiz: C₃₀H₂₈N₈O₂S₄ (M, 660.86) = Hesaplanan C, 54.52; H, 4.27; N, 16.96; S, 19.41 %. Bulunan C, 54.53; H, 4.15; N, 16.35; S, 20.15 %.

4.3.18. Deneme 18: 2,3,5-trikloro-6-(piridin-3-iloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (21)

p-Kloranil **2** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile 3-piridinol (0.77 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5-trikloro-6-(piridin-3-iloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **21** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 21: Kahverengi katı. Verim: 0.08 g (% 6) R_f : 0.6 [Etilasetat/Petroleteri(1:1)]. E.n.: 310.6 °C IR (KBr): ν = 3059 (Ar-H) 2923, 2851 (C-H), 1689 (C=O), 1569 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 7.32 (m, 2H, -CH), 8.37 ppm (d, 2H, (CH-N), (OC-CH). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): 123.64, 123.82, 130.28 (C-Cl), 137.67, 138.54, 139.96, 144.48, 149.82 (C_{arom}), 151.68 (OC-O), 169.96, 170.27 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 305.2 [M]⁻. Mikro analiz: C₁₁H₄Cl₃NO₃ (M, 304.51) = Hesaplanan C, 43.39; H, 1.32; N, 4.60 %. Bulunan C,44.54; H, 2.02; N, 3.87 %.

4.3.19. Deneme 19: 2,3,5-trikloro-6-(3-merkaptto-1*H*-1,2,4-triazol-1-il)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (22)

p-Kloranil **2** (1 g, 4.066 mmol) bileşigi ile 3-merkaptto-1,2,4-triazol (0.82 g, 4.066 mmol) bileşiginin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen 2-(1*H*-1,2,4-triazol-3-iltiyo)-3,5,6-triklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **22** bileşigi sentezlendi.

Bileşik 22: Kahverengi katı. Verim: 0.06 g (% 4) R_f : 0.72 [Etilasetat/Petroleteri(1:1)]. E.n.: 208.9°C. IR (KBr): ν = 3043 (Ar-H) 2920, 2847 (C-H), 1688 (C=O), 1568 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): 8.32 (d, 1H, *NH*), 7.30 ppm (m, 1H, CH_{arom}), $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): 125.19, 139.04(C-Cl), 145.80 (N-C-N), 151.20 (SC-N), 152.92 (CO-CS), 170.93, 171.99 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z 306.4 $[\text{M}]^+$. Mikro analiz: $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (M, 310.54) = Hesaplanan C, 30.94 H, 0.65; N, 13.53; S, 10.33 %. Bulunan C,31.02; H, 0.46; N, 13.79; S,10.37 %.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada amaçlandığı gibi bazı naftakinon ve benzokinon gruplu yeni eter ve tiyoeter bileşikleri sentezlenmiştir. 2,3-diklor-1,4-naftakinon (**1**), *p*-kloranil (**2**) ve *p*-floranil (**3**) bileşikleri, klor atomlarından ve 2 karbonil grubundan dolayı oldukça reaktiftir. S-, O- gibi nükleofilik gruplar içeren tiyol ve alkol bileşikleriyle kolayca reaksiyon verebilir. Bu reaksiyonlar sonucunda eter ve tiyoeter bileşiklerinin oluşacağı bilinmektedir.

Yapılan çalışmalarda, tiyollerin kinonlara monotiy-, ditiyo-, tritiyo-, tetratiyo-, türevi bileşikler oluşturacak şekilde katılabildiği bilinmektedir.[8,44]. Aynı şekilde alkollerin de kinonlara mono-, di-, tri- ve tetra olacak şekilde katılabildiği yapılan çalışmalarda kanıtlanmıştır.[63,64].

Bu çalışmada ilk olarak 2,3-diklor-1,4-naftakinon (**1**) dietilen glikol monometileter ile reaksiyona sokularak bilinmeyen eter bileşiği (**4**), 2-(2-Merkaptoetil)pirazin ile reaksiyona sokularak bilinmeyen tiyoeter bileşikleri (**5, 6**) sentezlenmiştir.

İkinci aşamada *p*-kloranil (**2**) 2,3,4,5,6-Pentaflorotiyofenol ile reaksiyona sokularak bilinmeyen tiyoeter bileşiği (**7, 8**), 3-Merkapto-1-hekzanol ile reaksiyona sokularak bilinmeyen tiyoeter bileşikleri (**9, 10, 11**), 2-Etil-1-hekzanol ile reaksiyona sokularak bilinmeyen eter bileşiği (**12**), 2-(2-Merkaptoetil)pirazin ile reaksiyona sokularak bilinmeyen tiyoeter bileşikleri (**13,14,15**) sentezlenmiştir.

Üçüncü aşamada *p*-floranil (**3**) 1,8-dihidroksi-3,6-ditiyooktan ile reaksiyona sokularak bilinmeyen eter bileşikleri (**16, 17**), 1,6-hekzandiol ile reaksiyona sokularak bilinmeyen eter bileşiği (**18**) sentezlenmiştir.

Son aşamada *p*-kloranil (**2**) 2-(2-Merkaptoetil)pirazin ile reaksiyona sokularak bilinmeyen tiyoeter bileşikleri (**19**, **20**), 3-piridinol ile reaksiyona sokularak bilinmeyen eter bileşiği (**21**), 3-Merkapto-1,2,4-Triazol ile reaksiyona sokularak bilinmeyen tiyoeter bileşiği (**22**) sentezlenmiştir.

Bu denemeler üç farklı ortamda çalışılarak yapılmıştır. Bunlar; kloroform ve trietilaminli ortamda oda sıcaklığında 6 saat karıştırılarak, ikinci ortam etanol ve Na₂CO₃'lü ortamda oda sıcaklığında 6 saat karıştırılarak, üçüncü ortam ise asetonitril ve K₂CO₃'lü ortamda oda sıcaklığında 6 saat karıştırılarak sentezler yapılmıştır. Tüm reaksiyon ürünleri kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır.

Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları elemental analiz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) aydınlatılmıştır

Sentezlenen bileşiklerin toplu halde formülleri Şekil 5.1'da mevcuttur.

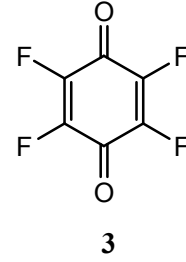
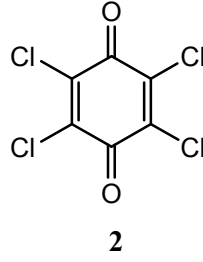
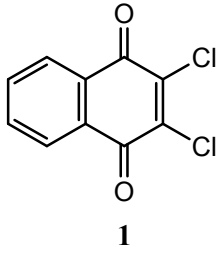
Antiviral, antibakteriyal, antifungal ve antitümör aktiviteye sahip pek çok doğal üründe 1,4-naftakinon yapısı bulunmaktadır. Özellikle bu ürünlerde kükürt atomu içeren 1,4-naftakinon bileşiklerinin antifungal etkisi olduğu bulunmuştur. Birçok ilacın kimyasında 1,4-naftakinon bileşikleri olduğu bilinmektedir[6]

Tiyoeter bileşiklerinin türevleri boya endüstrisinde kullanıma sahiptir. Molekül içi $\pi - \pi$ etkileşimi ile üç boyutlu moleküler yapıları tetrathiabenzokinon boyaları, donör olarak etki eden sülfür atomları ve akseptör olarak etki eden kinon grupları ile kuvvetli moleküller arası yük transfer sistemine sahiptir. Ayrıca tiyoeter boya moleküllerinin katı hal kimyası incelendiğinde, bazılarının Organik Nonlineer Optik (NLO) malzeme, Organik Fotokondüktör (OPC), Elektrolüminesans Yayma (EL) gibi özelliklere de sahip oldukları görülmüştür [8].

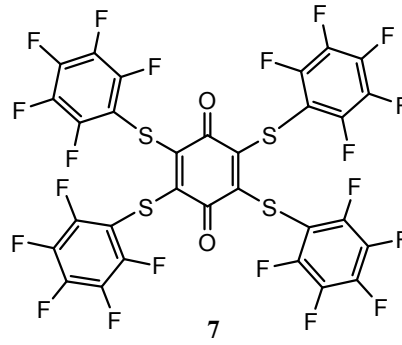
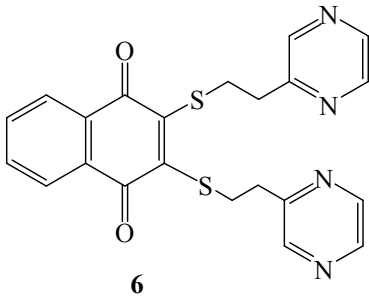
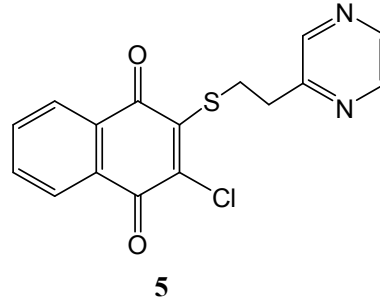
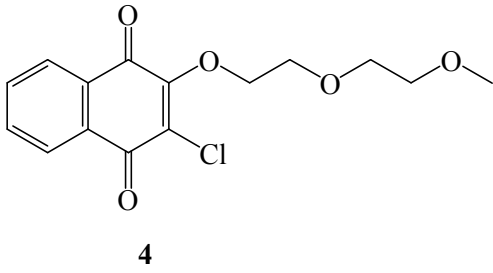
Yapılan bu çalışmada sentezlenen yeni bileşiklerin, organik kimya literatürü için değerli bir kazanım olacağını ve bu yeni bileşiklerin kimya endüstrisinde çok sayıda uygulama alanı bulacağı kanısındayım.

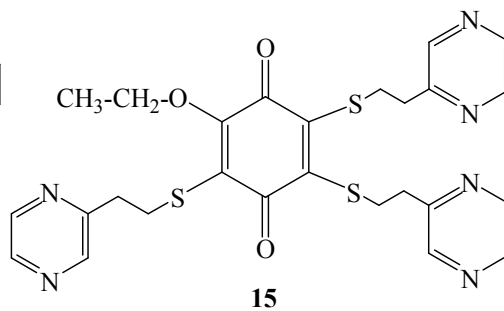
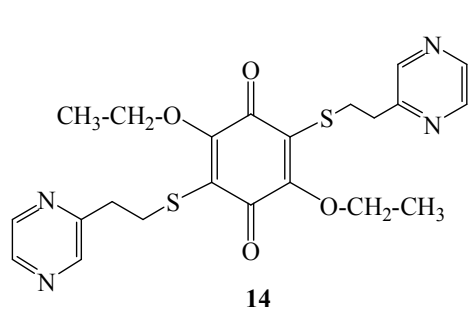
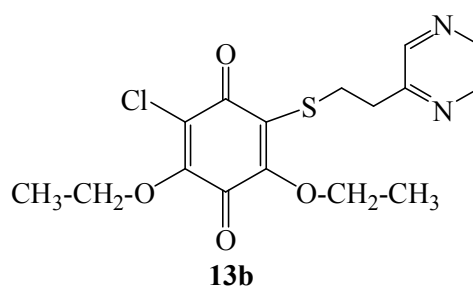
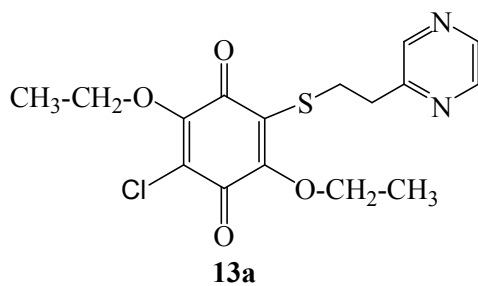
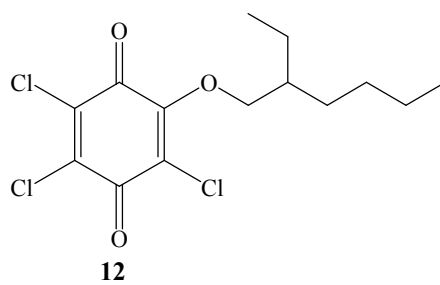
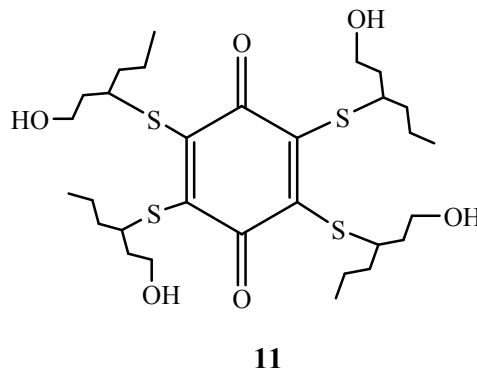
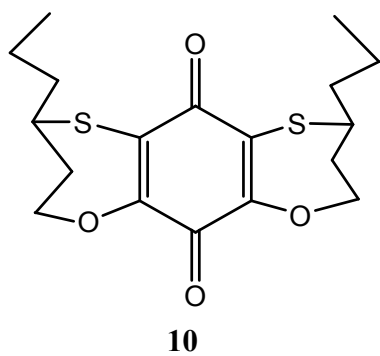
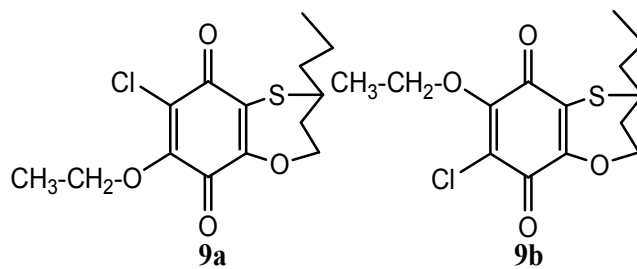
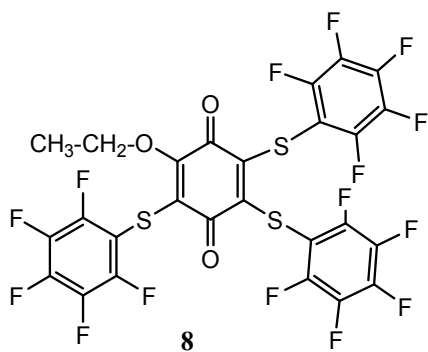
5.1. BAŞLANGIÇ BİLEŞİKLERİ VE SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU ŞEKİLDE SUNUMU

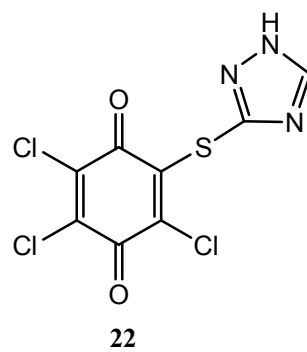
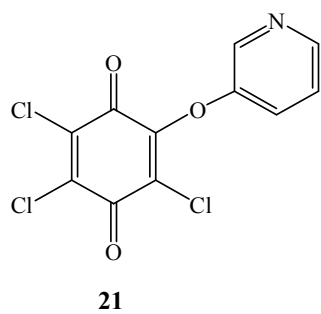
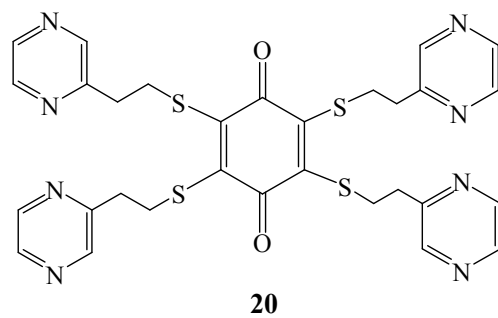
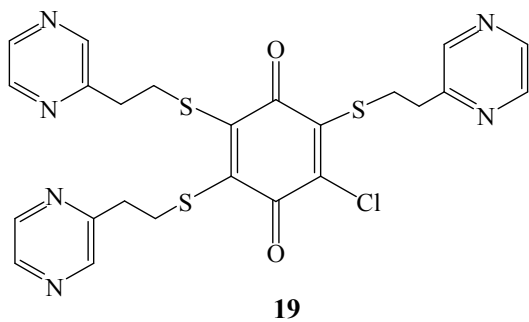
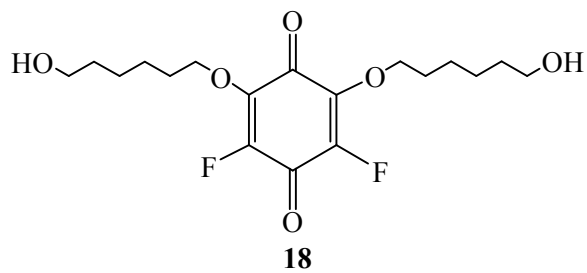
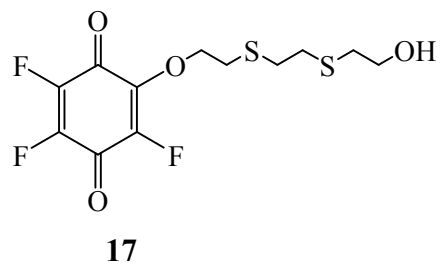
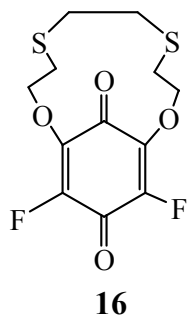
Başlangıç Bileşikleri



Sentezlenen Bileşikler







6. KAYNAKLAR

1. KUTYREV, A.A., MOSKVA, V.V., 1991, Nucleophilic Reactions of Quinones, *Russian Chemical Reviews*, 60 (1), 138-168.
2. FIESER, L.F., FIESER, M., 1967, *Reagents for Organic Synthesis*, J. Wiley & Sons, Inc., Newyork.
3. OTSUBO, T., NABUHARA, Y., KANEFUJI, K., ASU, Y., OGURA, F., 1988, 2,3:5,6-Bis(ethylenedithio)- and bis(trimethylenedithio)-N,N'-dicyanoquinonediimines as new electron acceptors, *J. Phys. Org. Chem.*, 1, 275-280.
4. 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.
5. İBİŞ, C., GÜNES, Z.Ö., 2008, The synthesis and spectral properties of novel hioquinones dyes, *Dyes and pigments*, 77, 39-42.
6. TANDON, V.K., MAURYA, H.K., MISHRA, N.N., SHUKLA, P.K., 2009, Design, synthesis and biological evaluation of novel nitrogen and sulfur containing hetero-1,4-naphthoquinones as potent antifungal and antibacterial agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 3130-3137.
7. TJEPKEMA, J.J., 1954, U.SPat: 2,691,661, DUTCH.Pat: 76,835.
8. TAKAGI, K., MIZUNO, A., IWAMOTO, A., FURUSYO, M., MATSUOKA, M., 1998, Spectral Properties of Tetrathiabenzoquinones and Their self-assembly in the Solid State, *Dyes and Pigments*, 36 (1), 35-43.
9. KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1968, *Encyclopedia of chemical technology*, 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., USA.
10. SNELL, F.D., ETTRE, L.S., 1971, *Encyclopedia of industrial chemical analysis*, John Wiley and Sons, Inc., USA, 9780471810032.
11. PORTER, T.H., KISHI, T., KISHI, H., FOLKERS, K., 1978, Syntesis, enzyme inhibition, and antitumor activity of new 1,4-benzoquinone analogs of coenzyme Q₁₀, *Bioorg.chem.*, 7(3), 333-50.

12. FOLKERS, K., PORTER, T.H, ACTON, E., TAYLOR, D.L., HENRY, D., 1978, Inhibition of nucleic acid synthesis in Leukemia 1210 cells by antimetabolites of coenzyme Q₁₀, *Biochem. biophys. res. commun.*, 83(2), 353-6.
13. SOCACIU, C., 2008, *Food Colorants: chemical and functional properties*, First Edition, CRC Press, U.S.A., 978-0-8493-9357-0.
14. ENGLISH, J., CASSIDY, H.G, 1956, *Principles of organic chemistry*, Second edition, McGraw-Hill Book Company, USA.
15. HARBORNE, J.B., 1998, *Phytochemical methods: a guide to modern techniques of plant analysis*, Third Edition, Chapman & Hall, G.B., 0-412-57260-5.
16. NOLLER, C.R., 1966, *Chemistry of organic compounds*, 3rd edition, W.B.Saunders Company, USA.
17. FIESER, L.F., FIESER M., 1961, *Advanced organic chemistry*, Reinhold Publishing Corporation Chapman & Hall, Ltd., USA.
18. FOGIEL, M., 1996, *The Essentials of Organic Chemistry*, Second Edition, Research and Education Dissociation, U.S.A., 0-87891-617-2.
19. OMURA, K., 2000, Oxidation of 4,4-diphenoquinones giving p-benzoquinones, *Tetrahedron lett.* 41, 5, 685-689.
20. KHUSHUAKHTOVA, S.J., NUMANOV, I.U., 1980, Interaction reactions of cyclic sulfides with quinoid type compounds, *Dokl.akad.nauk.tadzh.ssr.*, 23(12), 717-21.
21. McKINLEY, J., APONICK, A., RABER, J.C., FRITZ, C., MONTGOMERY, D., WIGAL, C.T., 1997, Reactions of Alkylolithium and Grignard Reagents with Benzoquinone: Evidence for an Electron Transfer Mechanism, *J. Org. Chem.*, 62, 4874-4876.
22. SHINKAREV, V.P., 2006, Ubiquinone (coenzyme) Q₁₀ binding sites: Low dielectric constant of the gate prevents the escape of the semiquinone, *Federation of European Biochemical Societies Letters*, 580, 2534-2539.
23. SHINJI, T., KOHEI, N., 1992, U.S.Pat: 5,106,858.
24. ELBERT, C.L., MERLIN, P.H., 1947, U.S.Pat: 2,430,722.

25. ULLMAN, F., FOERST, W., 1995, *Encyclopedia of industrial chemistry*, VCH Verlag chemie gmbh, Germany, 3-527-20126-2.
26. REID, E.E., 1960, *Organic chemistry of bivalent sulfur*, Chemical Publishing Co., USA.
27. HATHAWAY, B.A., 2005, *Organic Chemistry the Easy Way*, First Edition, Barron's Educational Series, U.S.A., 0-7641-2794-2.
28. MEISLICH, H., NECHAMKIN, H., SHAREFKIN, J., HADEMENOS, G., 1999, *Schaum's Outline of the Theory and Problems of Organic Chemistry*, Third Edition, The McGraw Hill Co., U.S.A., 0-07-134165-X.
29. RODD, E.H., 1964, *Rodd's chemistry of carbon compounds*, Second edition, Elsevier Publishing Company, Netherlands.
30. KOHLER, E.P., POTTER, H., 1935, The properties of unsaturated sulfurcompounds. I. Alpha beta unsaturated sulfones, *J.am.chem.soc.*, 57, 1316.
31. BLACKBURN, D. W., 1988, *Catalysis of Organic Reactions*, First Edition, Marcel Dekker Inc.
32. ADELOWA, F.E., OJO, I.A.O., OLU- AROTIOWA, O.A., 2008, Synthesis and fungicidal activity of some alkyl-2,4-dinitrobenzenesulfenate esters, *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, 12 (4), 5-9.
33. FUTTERER, E., 1981, Evaluation of efficacy of antidandruff agents, *Journal of the Society of the Cosmetic Chemists*, 32, 327-338
34. GRANT-PREECE, P.A., PARDON, K.H., CAPONE, D.L., CORDENTE, A.G., SEFTON, M.A., JEFFERY, D.W., ELSEY, G.M., 2010, Synthesis of wine thiol conjugates and labeled analogues: Fermentation of the Glutathione conjugate of 3-mercaptophexan-1-ol yields the corresponding cysteine conjugate and free thiol, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 1383-1389.
35. BLAKE, S., 2007, *Vitamins and minerals demystified*, First Edition, McGraw Hill Pro., U.S.A., 0-07-148901-0.
36. MCMURRY, J., 2008, *Organic Chemistry*, Thomson Brooks/cole, Australia, 2006938700.
37. OGUNNIYI, D., S., 2006, Castor oil: a vital industrial raw materil, *Bioresource Technology*, 97, 1086-1091

38. MORRISON, R.T., BOYD, R.N., 1992, *Organic Chemistry*, 6th ed., Prentice-Hall, Inc., USA. 0-13-643669-2.
39. CONNOR, R., 1943, Organic sulfur compounds in *Organic Chem.*, 2nd ed., John Wiley and Sons, Inc., New York.
40. AKABORI, S., 1936, On the flavor components of shoyu. II. Isolation and synthesis of a sulfur containing flavor compound from shoyu, *J. Chem. Soc. Japan*, 57, 832 [*C. A.*, 1937, 31, 1355].
41. PHILLIPS, 1901, *J. Am. Chem. Soc.*, 23, 250.
42. V. BRAUN and ENGEBERTZ, 1923, *Ber.*, 56, 1573.
43. MARSHALL and LYNCH, 1918, *J. Pharmacol.*, 12, 291; MARSHALL, 1919, *J. Am. Med. Assoc.*, 73, 684.
44. BLACKHALL, A., THOMSON, R.H., 1953, Quinones. Part II. The addition of mercapto-acids to benzoquinones and 1,4-naphthaquinone, *J. Chem. Soc.*, 1138-1143.
45. KALLMAYER, H.J., FRITZEN, W., 1994, Photoreactivity of some 2-alkylthio/phenylthio-3,5,6-trichloro/bromo-1,4-benzoquinones, *Pharmazie*, 49, 412-15.
46. THOMSON, R.H., WORTHINGTON, R., D., 1980, Sidechain alkylthiolation of methyl-1,4-naphthoquinones, *J. chem. soc., Perkin trans*, 1, 282-8
47. RYU, C.K., CHOI, J.A., KIM, S.H., 1998, Synthesis and antifungal evaluation of 6-(N-Arylamino)-7-methylthio-5,8-quinolinediones, *Archives of Phamacal Research*, 21 (4), 440-444
48. MULCHIN, B.J., NEWTON, C.G., BATY, J.W., GRASSO, C.H., MARTIN, W.J., WALTON, M.C., DANGERFIELD, E.M., PLUNKETT, C.H., BERRIDGE, M.V., HARPER, J.L., TIMMER, M.S.M., STOCKER, B.L., 2010, The anti-cancer, anti-inflammatory and tuberculostic activities of a series of 6,7-substituted-5,8-quinolinequinones, *Bioorganic Medicinal Chemistry*, 18, 3238-3251.
49. SCHLICHT, R.C., 1973, Brit.Pat: 1,404,567, U.S.Pat: 3,764,535.

50. HU, Y., NIKLES, D.E., 2000, Preparation of sulfur-quinone polyurethanes and their use to inhibit the corrosion of iron particles, *Journal of polimer science: Part A: Polimer chemistry*, 38, 3278-3283
51. MONTGOMERY, J.H., 1997, *Agrochemicals Desk Reference*, Second Edition, CRC Press Co, 1-56670-167-9.
52. ANDERSON, R.J., PRAHLAD, K.V., 1976, The deleterious effects of fungicides and herbicides on *Xenopus Laevis* Embryos, *Archieves of Environmental Contamination and Toxiology*, 4, 312-323.
53. MEHROTRA, R.S., AGGARWAL, A., 2003, *Plant Pathology*, Second Edition, Mc Graw Hill Co, 0-70473-99-4.
54. KASHYAP, A. K., GUPTA, S. L., 1981, Effects of dichlone on Growth, Macromolecular Synthesis and Photosynthetic Pigments in Blue-Green Algae, *Acta Botanica Indica*, 9 (2), 265-271.
55. NIIR BOARD OF CONSULTANT &ENGINEERS, 2005, The complete book on Natural Dyes and Pigments, First Edition, National Institute of Industrial Re, Hindistan, 81-7833-032-6.
56. STAUB, H., 1926b, Metabolic studies on rabbits suffering liver injury from technical chloranil chloranil by products, *Biochem-Z.*, 179, 125-143.
57. IBIS, C., OZSOY-GUNES, Z., 2010, The Synthesis of New Cyclic Thioquinone Derivatives, *Heteroatom Chemistry*, doi: 10.1002/hc.20634.
58. 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, *Bull.Korean Chem.Soc.*, 30, 2381-2386.
59. DOĞAN, B., 2010, *Bazı S-, N,S-Süstitüe Naftakinon Bileşiklerinin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
60. ÇAKAN, K., 2011, p-Kloranilin ve S-, O- ve O,S-Nükleofillerden Yeni Süstitüe Benzokinon Bileşiklerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
61. BAYRAK, N.,2009, *Kinonlar ve Bazı Nükleofillerden Yeni Süstitüe Kinonların Sentezi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

62. BAYRAK-AKGÜN, N, 2003, *Bazı Yeni Tiyokinon Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi,
63. L. BUCSIS, K.FREDRICH, 1976, Nucleophilic reactions of quinones, Chem. Ber.,1092462.
64. WANG, YUEN; ZEE, CHENG; C.C. CHENG., 1969, Preparation and the result of antitumor screening of some substituted amino-, azido-, halogeno- and hydroxyl-*p*-benzoquinones, *Journal of Medicinal Chemistry*, Vol.13, 264-268
65. ÖZSOY-GÜNEŞ, Z, 2010, *Halokinonların –S-,O- ve N-Nükleofilleri ile Reaksiyonlarından Bazı Yeni Kinon Boyalarının Sentezi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

7. ÖZGEÇMİŞ

Şenol YAVUZ, 1984 yılında Tokat-Niksar 'da doğdu. İlköğrenimini Tahsin Banguoğlu İlköğretim Okulu'nda Ortaöğrenimini Göktürk İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini Halkalı Orhan Cemal Fersoy Süper Lisesi'nde tamamladı. 2003 yılında Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 2007 yılında mezun oldu. 2008 Ağustos döneminde kısa dönem asker olarak askere gitti. Acemi birliğini İskenderun Deniz Kuvvetleri Komutanlığında, usta birliğini Bartın-Amasra Sahil Güvenlik Komutanlığında kısa dönem Santral Onbaşı olarak 2009 Ocak ayında tamamlayarak teskeresini aldı. 2009 yılı Temmuz ayında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya Programında Yüksek Lisans eğitimi almaya hak kazandı. Geçen süre içerisinde Milli Eğitimde Fen Bilgisi ve Matematik öğretmenliği yaptı.