



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

***p*-KLORANİLİN VE S-, O-, VE O,S- NÜKLEOFİLLERDEN
YENİ SÜBSTİTÜE BENZOKİNON BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ**

**Kadriye ÇAKAN
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Cemil İBİŞ**

Temmuz, 2011

İSTANBUL

Bu çalışma 11 / 07 / 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



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



Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



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



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



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

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 9682 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Cemil İbiş'e teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. F. Serpil Göksel'e teşekkür ederim.

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

Tez çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. Sibel Şahinler Ayla'ya, Arş. Gör. Dr. Zeliha Özsoy Güneş'e, Arş. Gör. Dr. Hatice Yıldırım'a, Arş. Gör. Dr. Funda Özkök'e, Arş. Gör. Dr. Ayşecik Şahin'e, ve Arş. Gör. Dr. N. Gülşah Deniz'e; ayrıca yardımlarını esirgemeyen Selda Taşdemir'e ve arkadaşım Zerrin Çetin'e teşekkürlerimi sunarım.

Ve beni dünyaya getirip bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi tüm olanakları ile her zaman arkamda duran, tez çalışmalarım boyunca sabır ve desteğini esirgemeyen çok kıymetli annem Firdevs Çakan'a, babam Yavuz Çakan'a ve kardeşlerim Rabia Çakan, Yunus Emre Çakan, Ebru Çakmak ve eniştem Levent Çakmak'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasını maddi bakımdan destekleyen İ.Ü Bilimsel Araştırmalar Birimi'ne teşekkür ederim.

Temmuz, 2011

Kadriye ÇAKAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	İ
İÇİNDEKİLER	İİ
ŞEKİL LİSTESİ.....	VI
ÖZET	İX
SUMMARY	XI
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. TİYOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2.1.1. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.1.2. Tiyollerin Genel Sentez Yöntemleri	4
2.1.3. Tiyollerin Reaksiyonları.....	5
2.1.4. Tiyollerin Kullanım Alanları	7
2.2. ALKOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	8
2.2.1. Alkollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
2.2.2. Alkollerin Genel Sentez Yöntemleri	13
2.2.3. Alkollerin Reaksiyonları.....	21
2.2.4. Alkollerin Kullanım Alanları.....	24
2.3. POLİHİDROKSİ ALKOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	25
2.3.1. Polihidroksi Alkollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	27
2.3.2. Polihidroksi Alkollerin Genel Sentez Yöntemleri	27
2.3.3. Polihidroksi Alkollerin Reaksiyonları.....	31

2.3.4. Polihidroksi Alkollerin Kullanım Alanları	33
2.4. KİNONLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER	34
2.4.1. Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	37
2.4.2. Kinonların Genel Sentez Yöntemleri	38
2.4.3. Kinonların Reaksiyonları	40
2.4.4. Kinonların Kullanım Alanları	43
2.5. ETERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	45
2.5.1. Eterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	47
2.5.2. Eterlerin Genel Sentez Yöntemleri.....	47
2.5.3. Eterlerin Reaksiyonları	49
2.5.4. Eterlerin Kullanım Alanları.....	50
2.6. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	51
2.6.1. <i>p</i> -Kloranil (2,3,5,6-Tetrakloro-1,4-benzokinon).....	51
2.6.2. 2-Feniletanol	52
2.6.3. 1-Dekanol	52
2.6.4. 1-Oktanol	52
2.6.5. Sikloheksanol.....	52
2.6.6. Dietilenglikolmono- <i>n</i> -hekzileter	53
2.6.7. Dietilenglikolmonoetileter	53
2.6.8. Dietilenglikolmonometileter	53
2.6.9. 1,6-Hekzandiol.....	53
2.6.10. Dietilen glikol.....	53
2.6.11. 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiaoktan.....	54
2.6.12. Butil-3-merkaptopropionat	54
3. MALZEME VE YÖNTEM	55
3.1. <i>p</i>-KLORANİL BİLEŞİĞİNİN ALKOL, GLİKOL VE TİYOLLER İLE REAKSİYONLARI.....	55
3.1.1. <i>p</i> -Kloranil'in 2-Fenil etanol ile Reaksiyonu:	55
3.1.2. <i>p</i> -Kloranil'in 1-Dekanol ile Reaksiyonu:	59
3.1.3. <i>p</i> -Kloranil'in 1-Oktanol ile Reaksiyonu:	62
3.1.4. <i>p</i> -Kloranil'in Sikloheksanol ile Reaksiyonu:.....	65

3.1.5. p-Kloranil'in Etilen glikol monofenileter ile Reaksiyonu:	69
3.1.6. p-Kloranil'in Dietilen glikol mono-n-hekzileter ile Reaksiyonu:	72
3.1.7. p-Kloranil'in Dietilen glikol monoetileter ile Reaksiyonu:	82
3.1.8. p-Kloranil'in Dietilen glikol monometileter ile Reaksiyonu:	91
3.1.9. p-Kloranil'in 1,6-Hekzandiol ile Reaksiyonu:	99
3.1.10. p-Kloranil'in Dietilen glikol ile Reaksiyonu:	104
3.1.11. p-Kloranil'in 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiaoktan ile Reaksiyonu:	109
3.1.12. p-Kloranil'in Butil-3-merkaptopropionat ile Reaksiyonu:	112
4. BULGULAR	116
4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER	116
4.2. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ	117
4.2.1. Sentez Yöntemi 1	117
4.2.2. Sentez Yöntemi 2	117
4.3. SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER.....	117
4.3.1. Deneme 1: 2,5-dikloro-3,6-difenetoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (2)	117
4.3.2. Deneme 2: 2,5-dikloro-3,6-bis(dekiloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (3)	118
4.3.3. Deneme 3: 2,5-dikloro-3,6-bis(oktiloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4)	118
4.3.4. Deneme 4: 2,5-dikloro-3,6-bis(siklohekziloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (5)	119
4.3.5. Deneme 5: 2,6-dikloro-3,5-bis(2-fenoksietoksi)-siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (6)	119
4.3.6. Deneme 6: 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(hekziloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (7)	120
4.3.7. Deneme 6: 2,5-dikloro-3,6-bis(2-(2-(hekziloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (8)	120
4.3.8. Deneme 6: 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-(hekziloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (9)	121

4.3.9. Deneme 7: 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (10)	121
4.3.10. Deneme 7: 2,5-dikloro-3,6-bis(2-(2-(etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (11)	122
4.3.11. Deneme 7: 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-(etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (12)	122
4.3.12. Deneme 8: 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (13)	123
4.3.13. Deneme 8: 2,5-trikloro-3,6-bis(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (14)	123
4.3.14. Deneme 8: 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (15)	124
4.3.15. Deneme 9: 10,11-dikloro-2,3,4,5,6,7-hekzahidrobenzo-[b][1,4]-dioksesin-9,12-dion(16)	124
4.3.16. Deneme 9: 2,3,14,15-tetrakloro-6,7,8,9,10,11,18,19,20,21,22,23-dodekahidrodibenzo[b,l][1,4,11,14]tetraokzasikloisodin-1,4,13,16-tetraon (17)	125
4.3.17. Deneme 10: 9,10-dikloro-2,3,5,6-tetrahidrobenzo[b][1,4,7]-triokzonin-8,11-dion (18)	125
4.3.18. Deneme 10: 2,3,13,14-tetrakloro-6,7,9,10,17,18,20,21-oktahidrodibenzo[b,k][1,4,7,10,13,16]hekzaokzasiklooktadesin-1,4,12,15-tetraon (19)	126
4.3.19. Deneme 11: 12,13-dikloro-2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[b][1,4,7,10]-diokzaditiasiklododesin-11,14-dion (20)	126
4.3.20. Deneme 12: 2-((4-((3-butoksi-3-okzopropil)tiyo)-2,5-dikloro-3,6-diokzosiklohekza-1,4-dien-il)tiyoetilpentaonat (21)	127
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	128
5.1 SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ	132
KAYNAKLAR	135
ÖZGEÇMİŞ	141

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1	: 2 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	56
Şekil 3.2	: 2 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	56
Şekil 3.3	: 2 2 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	57
Şekil 3.4	: 2 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	58
Şekil 3.5	: 2 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu.....	58
Şekil 3.6	: 3 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	59
Şekil 3.7	: 3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	60
Şekil 3.8	: 3 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	61
Şekil 3.9	: 3 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	61
Şekil 3.10	: 4 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	62
Şekil 3.11	: 4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	63
Şekil 3.12	: 4 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	64
Şekil 3.13	: 4 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	64
Şekil 3.14	: 4 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu.....	65
Şekil 3.15	: 5 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	66
Şekil 3.16	: 5 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	67
Şekil 3.17	: 5 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	67
Şekil 3.18	: 5 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	68
Şekil 3.19	: 5 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu.....	69
Şekil 3.20	: 6 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	70
Şekil 3.21	: 6 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	70
Şekil 3.22	: 6 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	71
Şekil 3.23	: 6 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.....	72
Şekil 3.24	: 7 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	73
Şekil 3.25	: 7 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	74
Şekil 3.26	: 7 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	75
Şekil 3.27	: 7 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	75
Şekil 3.28	: 8 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	76
Şekil 3.29	: 8 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	77

Şekil 3.30	: 8 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	77
Şekil 3.31	: 8 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	78
Şekil 3.32	: 9 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	79
Şekil 3.33	: 9 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	79
Şekil 3.34	: 9 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	80
Şekil 3.35	: 9 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	81
Şekil 3.36	: 9 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu.....	81
Şekil 3.37	: 10 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	83
Şekil 3.38	: 10 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	83
Şekil 3.39	: 10 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	84
Şekil 3.40	: 10 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	85
Şekil 3.41	: 11 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	85
Şekil 3.42	: 11 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	86
Şekil 3.43	: 11 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	86
Şekil 3.44	: 11 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	87
Şekil 3.45	: 12 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	88
Şekil 3.46	: 12 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	88
Şekil 3.47	: 12 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	89
Şekil 3.48	: 12 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	90
Şekil 3.49	: 12 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu.....	90
Şekil 3.50	: 13 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	92
Şekil 3.51	: 13 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	92
Şekil 3.52	: 13 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	93
Şekil 3.53	: 13 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	94
Şekil 3.54	: 13 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu.....	94
Şekil 3.55	: 14 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	95
Şekil 3.56	: 14 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	95
Şekil 3.57	: 14 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	96
Şekil 3.58	: 14 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	96
Şekil 3.59	: 15 bileşiğinin IR spektrumu (KBr)	97
Şekil 3.60	: 15 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃)	97
Şekil 3.61	: 15 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	98

Şekil 3.62	: 15 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu	99
Şekil 3.63	: 16 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	100
Şekil 3.64	: 16 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	100
Şekil 3.65	: 16 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	101
Şekil 3.66	: 16 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	102
Şekil 3.67	: 17 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	102
Şekil 3.68	: 17 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	103
Şekil 3.69	: 17 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	103
Şekil 3.70	: 17 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.....	104
Şekil 3.71	: 18 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	105
Şekil 3.72	: 18 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	106
Şekil 3.73	: 18 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	106
Şekil 3.74	: 18 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	107
Şekil 3.75	: 18 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu.....	107
Şekil 3.76	: 19 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	108
Şekil 3.77	: 19 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	108
Şekil 3.78	: 19 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	109
Şekil 3.79	: 20 bileşiğinin IR spektrumu (CHCl ₃)	110
Şekil 3.80	: 20 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	111
Şekil 3.81	: 20 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	111
Şekil 3.82	: 20 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	112
Şekil 3.83	: 21 bileşiğinin IR spektrumu (KBr).....	113
Şekil 3.84	: 21 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	113
Şekil 3.85	: 21 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	114
Şekil 3.86	: 21 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.....	115

ÖZET

***p*-KLORANİLİN VE S-, O-, VE O,S- NÜKLEOFİLLERDEN YENİ SÜBSTİTÜE BENZOKİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

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

Bu çalışmada, S-, O-, ve O,S- nükleofilleri ile halokinon bileşiklerinin çeşitli reaksiyonları sonucu yeni süstitüe kinon bileşikleri sentezlendi. Yeni kinon bileşiklerinin sentezlenmesinde; başlangıç maddesi olarak 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (*p*-kloranil) bileşiği kullanıldı.

p-Kloranil (1) bileşiğinin 2-fenil etanol ile sentez yöntemi 1'e göre reaksiyonundan yeni 2,5-dikloro-3,6-difenetoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-benzokinon (2) bileşiği sentezlendi. *p*-Kloranil (1) bileşiğinin dekanol ile sentez yöntemi 1'e göre reaksiyonundan yeni 2,5-dikloro-3,6-bis(dekiloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (3) bileşiği sentezlendi. *p*-Kloranil (1) bileşiğinin oktanol ile sentez yöntemi 1'e göre reaksiyonundan yeni 2,5-dikloro-3,6-bis(oktiloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4) bileşiği sentezlendi. *p*-Kloranil (1) bileşiğinin siklohekzanol ile sentez yöntemi 2'ye göre reaksiyonundan yeni 2,5-dikloro-3,6-bis(sikloheksiloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (5) bileşiği sentezlendi. *p*-Kloranil (1) bileşiğinin etilenglikol monofenil eter ile sentez yöntemi 2'ye göre reaksiyonundan yeni 2,6-dikloro-3,5-bis(2-fenoksietoksi)-siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (6) bileşiği sentezlendi. *p*-Kloranil (1) bileşiğinin dietilen glikol mono-*n*-hekzil eter ile sentez yöntemi 2'ye göre reaksiyonundan yeni 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(hekziloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (7), 2,5-dikloro-3,6-bis(2-(2-(hekziloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (8) ve 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-(hekziloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (9) bileşikleri sentezlendi. *p*-Kloranil (1) bileşiğinin dietilen glikol monoetil eter ile sentez yöntemi 2'ye göre reaksiyonundan yeni 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (10), 2,5-dikloro-3,6-bis(2-(2-(etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (11) ve 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-(etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (12) bileşikleri sentezlendi. *p*-Kloranil (1) bileşiğinin dietilen glikol monometileter ile sentez yöntemi 2'ye göre reaksiyonundan yeni 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (13), bilinen 2,5-trikloro-3,6-bis(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (14) ve 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (15) bileşikleri sentezlendi. *p*-Kloranil (1) bileşiğinin 1,6-hekzandiol ile sentez yöntemi 2'ye göre reaksiyonundan yeni 10,11-dikloro-2,3,4,5,6,7-hekzahidrobenzo-[*b*][1,4]-dioksesin-9,12-dion (16) ve 2,3,14,15-tetrakloro-6,7,8,9,10,11,18,19,20,21,22,23-dodekahidrodibenzo[*b,l*][1,4,11,14]tetraokzasikloisosin-1,4,13,16-tetraon (17) bileşikleri sentezlendi.

p-Kloranil (**1**) bileşiminin dietilen glikol ile sentez yöntemi 2'ye göre reaksiyonundan yeni 9,10-dikloro-2,3,5,6-tetrahidrobenzo[*b*][1,4,7]triokzonin-8,11-dion (**18**) ve 2,3,13,14-tetrakloro-6,7,9,10,17,18,20,21-oktahidrodibenzo[*b,k*][1,4,7,10,13,16]hekzaokzasiklooktadesin-1,4,12,15-tetraon (**19**) bileşikleri sentezlendi. *p*-Kloranil (**1**) bileşiminin 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiyooktan ile sentez yöntemi 2'ye göre reaksiyonundan yeni 12,13-dikloro-2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[*b*][1,4,7,10]diokzaditiasiklododesin-11,14-dion (**20**) bileşiği sentezlendi. *p*-Kloranil (**1**) bileşiminin bütil-3-merkaptopropiyonat ile sentez yöntemi 2'e göre reaksiyonundan yeni 2-((4-((3-butoksi-3-okzopropil)tiyo)-2,5-dikloro-3,6-diokzosiklohekza-1,4-dien-il)tiyo)etilpentaonat (**21**) bileşiği sentezlendi.

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

SUMMARY

THE SYNTHESIS OF NEW SUBSTITUTED BENZOQUINONE COMPOUNDS FROM *p*-CHLORANIL AND S-, O- AND O,S- NUCLEOPHILES.

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

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

The new 2,5dichloro-3,6-phenethoxycyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**2**) compound was synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with 2-phenylethanol according to synthesis method 1. The new 2,5dichloro-3,6-bis(decyloxy)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**3**) compound was synthesized by reaction of *p*-chloranil (**1**) with 1-decanol according to the synthesis method 1. The new 2,5dichloro-3,6-bis(octyloxy)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**4**) compound was synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with 1-octanol according to the synthesis method 1. The new 2,5dichloro-3,6-bis(cyclohexyloxy)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**5**) compound was synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with cyclohexanol according to the synthesis method 1. The new 2,6-dichloro-3,5-bis(2-phenoxyethoxy)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**6**) compound was synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with ethylene glycol monophenyl ether according to the synthesis method 2. The new 2,3,5-trichloro-6-(2-(2-(hexyloxy)ethoxy)ethoxy) cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**7**), 2,5-dichloro-3,6-bis(2-(2-(hexyloxy)ethoxy)ethoxy) cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**8**) and 2,6-dichloro-3,5-bis(2-(2-(hexyloxy)ethoxy)ethoxy) cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**9**) compounds were synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with diethyleneglycol mono-*n*-hexyl ether according to the synthesis method 2. The new 2,3,5-trichloro-6-(2-(2-ethoxyethoxy)ethoxy) cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**10**), 2,5-dichloro-3,6-bis(2-(2-(ethoxyethoxy)ethoxy) cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**11**) and 2,6-dichloro-3,5-bis(2-(2-(hexyloxy)ethoxy)ethoxy) cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**12**) compounds were synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with diethyleneglycol monoethyl ether according to synthesis method 2. The new 2,3,5-trichloro-6-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy) cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**13**), known 2,5dichloro-3,6-bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy) cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**14**) and unknown new 2,6-dichloro-3,5-bis(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy) cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**15**) compounds were synthesized by reaction of *p*-chloranil (**1**) with diethyleneglycol monomethyl ether according to synthesis method 2. The new 2-chloro-3,5,6-tris(cyclopentylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**16**) and 2,3,14,15-tetrachloro-6,7,8,9,10,11,18,19,20,21,22,23-dodecahydrodibenzo[*b,l*][1,4,11,14]tetraoxacycloicosine-1,4,13,16-teraone (**17**)

compounds were synthesized by reaction of *p*-chloranil (**1**) with 1,6-hexanediol according to synthesis method 2. Unknown new 9,10-dichloro-2,3,5,6-tetrahydrobenzo[*b*][1,4,7]trioxonine-8,11-dione (**18**) and 2,3,13,14-tetrachloro-6,7,9,10,17,18,20,21-octahydrodibenzo[*b,k*][1,4,7,10,13,16]hexaoxacyclooctadecine-1,4,12,15-tetradione (**19**) compounds were synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with diethylene glycol according to synthesis method 2. The new 12,13-dichloro-2,3,5,6,8,9-hexahydrobenzo[*b*][1,4,7,10]dioxadithiacyclododecine-11,14-dione (**20**) compound was synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with 1,8-dihydroxy-3,6-dithiaoctane according to the synthesis method 2. The new 2-((4-((3-butoxy-3-oxopropyl)thio)-2,5-dichloro-3,6-dioxocyclohexa-1,4-dien-1-yl)thio)ethylpentanoate (**21**) compound was synthesized by the reaction of *p*-chloranil (**1**) with butyl-3-mercaptopropionate according to the synthesis method 1.

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

1. GİRİŞ

Alkoller, moleküllerinde doymuş bir karbon atomuna bağlı hidroksil (-OH) grubu bulduran bileşiklerdir. Alkollerin kimyasal özelliklerini, fonksiyonel grup -OH belirler. Kimyasal değişimler bu grup üzerinde olur. Reaksiyonlar C-O-H grubu bağlarındaki değişimlere göre belirlenir. Alkoller yapısındaki -OH grubu sayısına göre mono alkoller ve poli alkoller olmak üzere ikiye ayrılır. [1,2].

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

Kinonlar, renkli dioksan türevleridir. Dihidro aromatik sistemlerin oksijen atomlarını ihtiva eden pozisyonlarında orto ve para konumlarında birbirlerine bağlıdır. Kinon bileşikleri belirli şartlar altında alkoller ve tiyoller ile reaksiyon verir. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan bileşiklere tiyosüstitüe kinon ve O-süstitüe kinon bileşikleri denir[5,6].

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

Çalışmamızın ilk bölümünde; alkoller, polihidroksi alkoller, tiyoller, kinonlar ve eterler hakkında ve başlangıç maddemiz olan 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (*p*-kloranil) ile

ilgili literatür araştırması yapılmış, konular hakkında genel bilgiler derlenmiştir. Toplanan verilerin değerlendirilmesi ile çalışma yöntemi belirlenmiş ve sentezler için gerekli reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca reaksiyonlarda kullanılan organik bileşiklerin fiziksel ve kimyasal bazı özelliklerine de kısaca yer verilmiştir.

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

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

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

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

2. GENEL KISIM

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

2.1 TİYOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Periyodik sistemde oksijenin altında bulunan kükürt, oksijenli bileşiklere eşlenik bileşikler oluştururlar [22]. Bu sınıfın izole edilebilen ilk üyesi etantiyol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$), 1834'te Danimarkalı kimyacı Zeise tarafından baryumhidrojensülfid ve kalsiyummetilsülfat'tan elde etmiştir [4]. Tiyollerin (önceden) kullanılan diğer bir adı da merkaptanlardır. Bu bileşikler, oksijenli bileşiklerin oksijen atomları yerine -2 değerlikli kükürt atomunun geçmesiyle oluşurlar ve "tiyo" bileşikleri olarak adlandırılırlar. Tiyollerin genel formülü R-SH'dir [23].

IUPAC'a göre tiyollerin adlandırılması alkan isminin sonuna "tiyol" eki getirilerek yapılır. Birden fazla tiyol varsa bu durumda ditiyol, tritiyol vb. şekilde isimlendirilir. Eğer yapıda öncelikli bir süstitüent bulunuyorsa tiyol adı yerine "merkaptol" ön eki getirilir. Bileşikteki R grubu aromatik ise bu bileşikler tiyo türevi olarak adlandırılır [4, 24].

Tiyoller, doğal materyallerde büyük oranlarda bulunurlar. -SH grubu ve disülfid bağları içeren bileşikler, hayvansal veya bitkisel kaynaklı olabildiği gibi biyolojik süreçlerde de önemli rol oynarlar [25].

2.1.1. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

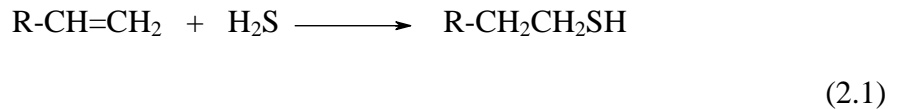
Kükürt ve oksijen atomları periyodik tabloda aynı grupta (VI. Grup) bulunmalarına rağmen oksijen insan hayatı için gerekli olan renksiz bir gaz, kükürt ise sarı renkli katı bir elementtir. Aynı şekilde su molekülü hayati önem taşıyan bir likitken, hidrojen sülfür ölümcül ve zehirli bir gazdır [26].

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

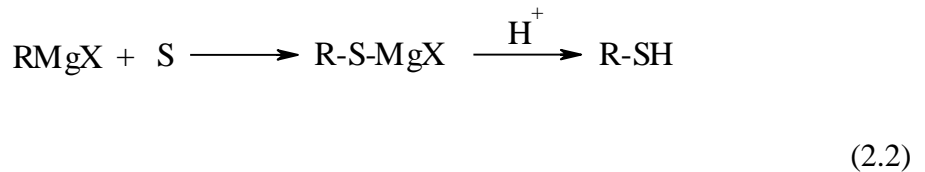
Tiyollerin en karakteristik özelliği rahatsız edici kokularıdır. Düşük molekül ağırlıklı alkantiyoller özellikle ağır bir kokuya sahiptir. Koku, molekül ağırlığı arttıkça azalır nitekim 1-dodekantiyolün istenmeyen bir kokusu yoktur. [4, 27].

2.1.2. Tiyollerin Genel Sentez Yöntemleri

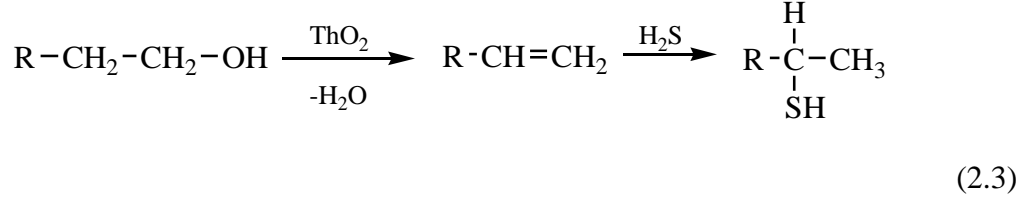
Alkenlerin hidrojen sülfür (H_2S) ile reaksiyonundan primer merkaptanlar elde edilebilirler. Burada bir anti-Markownikoff katılması söz konusudur. Bazen yan ürün olarak dialkil sülfidler oluşabilir [4, 25, 24].



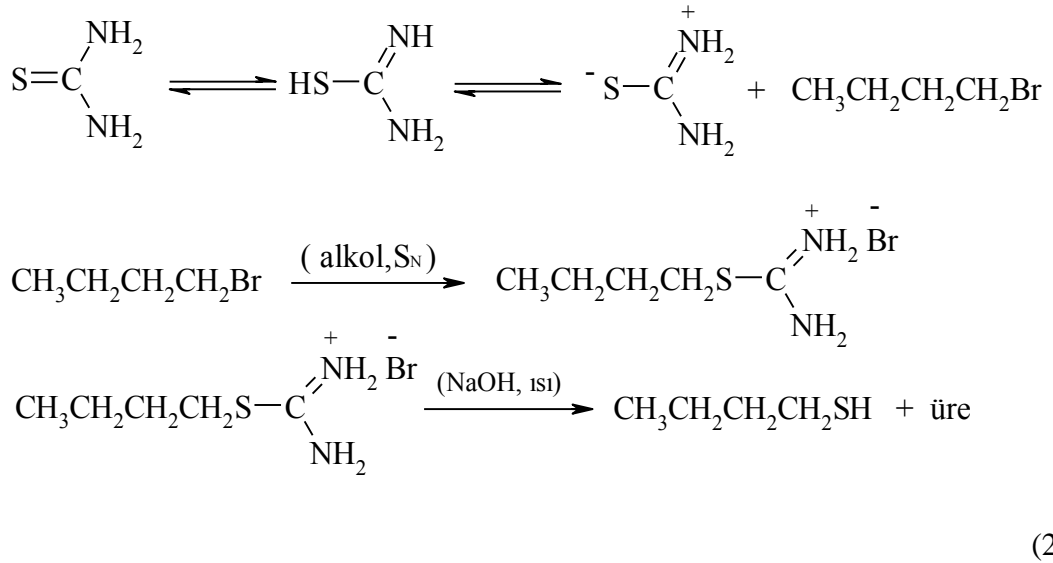
Grignard reaktiflerinin kükürt ile etkileşmesi sonucunda tiyoller elde edilebilir. Kükürt, Grignard reaktiflerine katılabilir ve halomagnezil tiyol tuzları oluşur. Bunların asitli ortamda hidrolizi tiyolleri verir [27,28].



Alkol buharı ve H₂S karışımının sıcak toryum oksid üzerinden geçirilmesiyle de tiyoller oluşurlar ki reaksiyon temelde alkolün dehidrasyonundan oluşan alkene H₂S katılmasıdır [28].

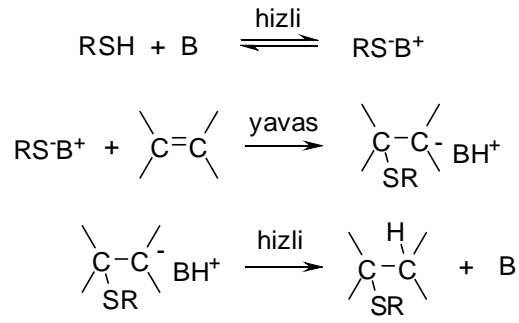


Alkil halojenürlerin tiyoüre ile tiyollenmesiyle alkiltiyoller elde edilebilir. Tiyoüre, alkil halojenürlerle S- üzerinden alkillenerek S-alkilizotiyöureler oluşur. Bunların baz katalizli hidrolizi ile tiyol + üre meydana gelir. Tiyoüre erime noktası 180°C olan, suda ve alkolde çözünebilen bir katıdır [28].



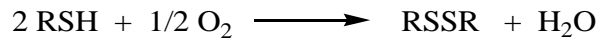
2.1.3. Tiyollerin Reaksiyonları

Tiyoller, doymamış bileşiklerin C=C çifte bağlarına katılarak çeşitli sülfid bileşiklerini oluşturabilirler. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak, katılma işlemi nükleofilik, elektrofilik veya radikal mekanizmaya göre ilerler. Doymamış bileşiklere tiyollerin nükleofilik katılması daha sık görülen bir reaksiyondur; kural olarak, tiyolat anyonu oluşmasını sağlayan bir baz reaksiyonu başlatır. Hız belirleyici basamak sp² hibritleşmiş karbon atomuna tiyolat anyonunun katılmasıdır [29].



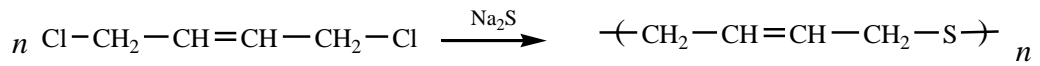
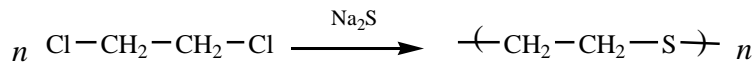
(2.5)

Tiyollerin karakteristik bir reaksiyonu, yükseltgenerek disüflütlere dönüşmeleridir. Bu dönüşüm, sulu alkali varlığında, düşük sıcaklıkta ve moleküler oksijen yardımıyla gerçekleşir. Metaller, metal şelatları ve aminler tarafından katalizlenirler [4]. Tiyollerin çözünürlüğünün de reaksiyon hızına etkisi vardır. Alkil zinciri ne kadar uzun olursa yükseltgenme de o kadar zor olacaktır [27].



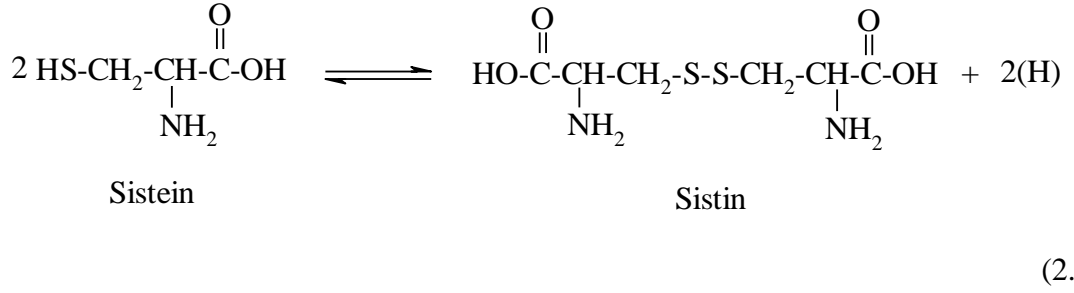
(2.6)

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

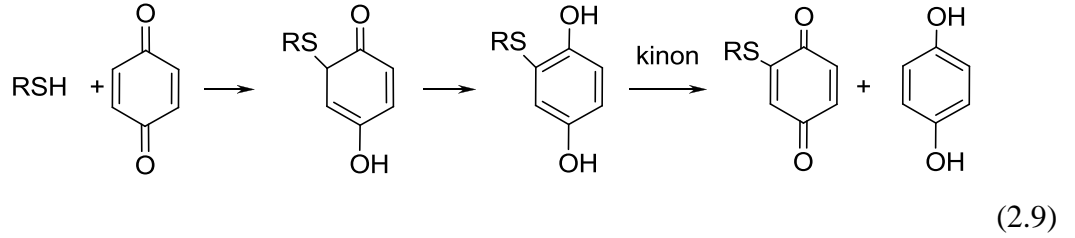


(2.7)

Biyolojik olaylarda tiyollerin disüflütlere dönüşümü çok önemlidir. Tiyol grubu içeren aminoasit sistein, disülfür şekli ise sistindir [30].



Bir alkiltiyol (veya benzentiyol) ve kinon reaksiyona sokulduklarında, 2-alkil (veya fenil)tiyo-1,4-benzokinon ürünü oluşur. Zaman zaman çoklu katılım reaksiyonu sonucu 2,5- ve 2,6- disüstitüsyon ürünleri de elde edilebilir [31].



2.1.4. Tiyollerin Kullanım Alanları

Düşük molekül ağırlıklı alkan tiyoller ve *p*-klorobenzen tiyoller insektisit, herbisit ve tarım kimyasallarının üretiminde ara madde olarak kullanılır. Merkaptosit esterleri ve alkan tiyoller reçine stabilizasyonu için kullanılan bazı sülfidlerin hazırlanmasında ara maddelerdir [32].

Tiyoller tıbbi kullanım alanına da sahiptir. 2-merkaptetil amin iyonu radyasyonun etkisine karşı hayvanlarda biraz koruma sağlar. 2-piridintiyol-1-oksit ise şampuanlar içerisinde kepek önleyici olarak kullanılır. Tiyoller zararlı böceklerle mücadele amacıyla da kullanılmaktadır. Örneğin, laurilmerkaptan insektisit (böcek öldürücü) fungusit (mantar öldürücü) özellik gösterir. α -Tiyonaftol sivrisinek larvalarına karşı etkilidir [33].

2.2. ALKOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Alkoller, moleküllerinde doymuş bir karbon atomuna bağlı hidroksil (-OH) grubu bulunduran bileşiklerdir. Genel formülleri ROH olup, R yerine herhangi bir alkil ya da süstitüe alkil grubu bulunabilir. Bu grup primer, sekonder veya tersiyer olabileceği gibi açık zincirli ya halkalı yapı, bunların dışında bir çifte bağ, bir halojen atomu ya da bir aromatik halka da olabilir [1, 34].

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

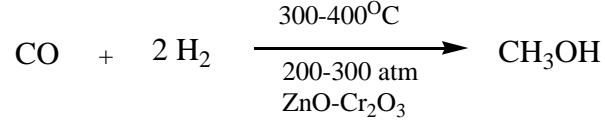
Alkoller, ya içerdikleri alkilin adından sonra "alkol" sözcüğünün gelmesi ya da alkolün içerdği en uzun karbon zincirine sahip olan alkanın hidoksi türevi olarak adlandırılır. Bu şekildeki adlandırmada OH grubuna "ol" son eki getirilir ve karbon zincirindeki yeri olabildiğince küçük bir numara ile belirtilir [34].

Moleküllerinde birden fazla -OH grubu bulunduran alkollere poli alkoller denir. Örneğin molekülünde iki hidroksil grubu bulunduran alkollere dioller (glikoller), üç hidroksil grubu bulunduran alkollere trioller denir [35].

Monohidroksi alkoller, H₂O molekülündeki bir hidrojen atomu yerine bir alkil geçmesiyle oluşan bileşikler olarak da tanımlanabilir. Alkoller, alkilendirilmiş su olduklarından elektronik yapıları da suya çok benzer. sp³ hibridizasyonu yapan bir oksijen atomu, suda iki hidrojen atomunu, alkollerde ise bir hidrojen ile bir alkil grubunu bağlar. Oksijen atomu üzerinde bulunan iki çift bağ yapmamış elektron ve iki sp³ orbitali nedeniyle alkoller Lewis bazlarıdır. Alkoller polar bileşiklerdir ve negatif merkez oksijen atomudur [2].

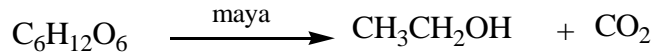
1840 yılında Fransız Kimyacılar Dumas ve Peligot metanolü odunun kuru kuru damıtılması ile elde ettiler. Bu üretim yönteminden dolayı metanole "odun alkolü"

denilmekteydi. 1892’de The International Conference on Chemical Nomenclature tarafından metanol olarak kısaltılmıştır. Metanol oldukça zehirlidir ve az miktarda metanolün yutulması körlüğe, fazla miktarda ise ölüme yol açar. Günümüzde metanolün büyük bir kısmı, karbon monoksitin hidrojenlenmesiyle elde edilmektedir. Bu tepkime yüksek basınç altında ve 300-400°C sıcaklıkta meydana gelir [34,36,37]



(2.10)

Bir diğer önemli alkol de etanoldür. Etanol, şekerin fermantasyonuyla elde edilir ve tüm alkollü içkilerin alkolüdür. Fermantasyon genellikle suyla şekerin karışımına maya ilavesiyle yapılır. Mayanın içerdiği enzimler, uzun bir tepkime dizisi sonunda basit şekeri (C₆H₁₂O₆) etanol ve karbondioksite dönüştürür [36].



(2.11)

Saf alkol, su ve alkol içeren karışımların birçok kez damıtılması sonucu elde edilen 95% lik alkoldür ve 5 % oranda su içerir. Bu ürün alkol ve suyun oluşturduğu bir azeotropik karışımdır. Bir çok kimyasal reaksiyonda ise susuz yani mutlak alkol gereklidir. Bu da alkolden suyun çeşitli yöntemlerle uzaklaştırılmasıyla gerçekleşir [2].

Küçük ve kuvvetli elektronegatif atomlara (O, N ya da F) bağlı hidrojen atomlarıyla bu tür diğer elektronegatif atomların bağ yapmayan elektron çiftleri arasında oldukça kuvvetli dipol-dipol çekimleri oluşur. Moleküler arası kuvvetlerin bu türüne hidrojen bağı denir. Alkol molekülleri birbirlerine tutunarak hidrojen bağı oluşturabilirler [34].

2.2.1. Alkollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Alkollerin fiziksel özellikleri yapısındaki karbon atom sayısına bağlıdır. Düşük karbon sayılı olanları renksiz sıvılardır. İlk üç üyesi su ile her oranda karışır. Karakteristik

kokuları ve yakıcı tatları vardır. Yüksek karbon sayısı içeren alkoller sıvı yağ kıvamı gösterirler, kokuları nahoş ve su ile karışmazlar. Daha yüksek üyeleri ise oda sıcaklığında katı ve parafine benzerler, koku ve tatları yoktur. Alkollerin karbon sayısı artıkça yoğunlukları artar [35].

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

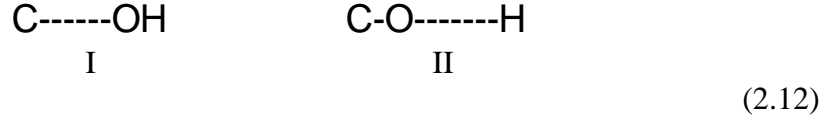
Alkoller polar maddelerdir. Yapılarında -OH bağı olduğundan molekülleri arasında hidrojen bağı içerirler. Bu nedenle aynı sayıda C atomu içeren hidrokarbonlara ve eterlere kıyasla, alkollerin kaynama noktaları çok daha yüksektir. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'ün kaynama noktası ise $78,5^\circ\text{C}$, aynı molekül kütlesine sahip dimetil eterin kaynama noktası $-23,6^\circ\text{C}$ dir [1,35].

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

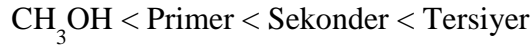
Alkoller su ile hidrojen bağı oluşturduğundan suda iyi çözünürler. Ancak molekül kütlesi artıkça, alkollerin sudaki çözünürlüğü azalır. Bunun nedeni alkol molekülünde farklı iki grubun bulunmasıdır. Bunlardan birisi alkil grubu (suyu sevmeyen) hidrofob, diğeri hidroksil grubu (suyu seven) hidrofil'dir.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

Aynı karbon sayısına sahip birincil alkole göre ikincil, ikincil alkole göre üçüncül alkolün kaynama noktası daha düşüktür. Bunun nedeni molekül dallandıkça moleküllerin değme yüzeylerinin azalması, van der Waals kuvvetlerinin küçülmesidir.

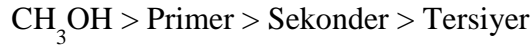
Alkollerin kimyasal özelliklerini, bir fonksiyonel grup olan -OH grubu belirler. Kimyasal değişimler bu grup üzerinde olur. Reaksiyonlar C-O-H grubu bağlarındaki değişmelere göre belirlenir. Reaksiyonlardan birinde -OH grubu C atomundan ayrılır, diğeri bir reaksiyonda ise -OH grubundan H^+ iyonu ayrılır [2].



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



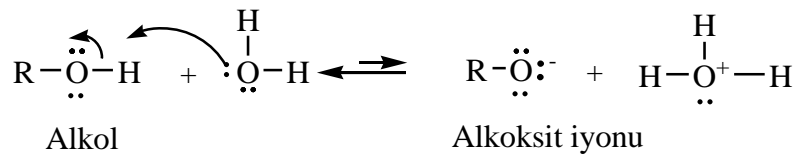
Bu sıra içinde gittikçe daha fazla negatifleşen oksijen atomu tarafından H^+ iyonu daha sıkı tutulur ve alkolün asitlik kuvveti azalır.



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

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

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

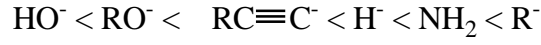


(2.13)

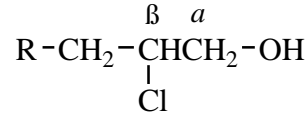
Tüm alkoller, uç alkinlerden çok daha kuvvetli asittir. Alkoller; hidrojen, amonyak ve alkanlardan da çok çok daha kuvvetli asittir.



Sodyum ve potasyum alkoksitler, alkollerin metalik sodyum veya potasyumla ya da metal hidrürlerle etkinleştirilmesiyle elde edilebilir. Alkollerin çoğu sudan daha zayıf asit olduklarından, alkoksit iyonlarının pek çoğu hidroksit iyonundan daha kuvvetli bazdır [34].



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



(2.14)

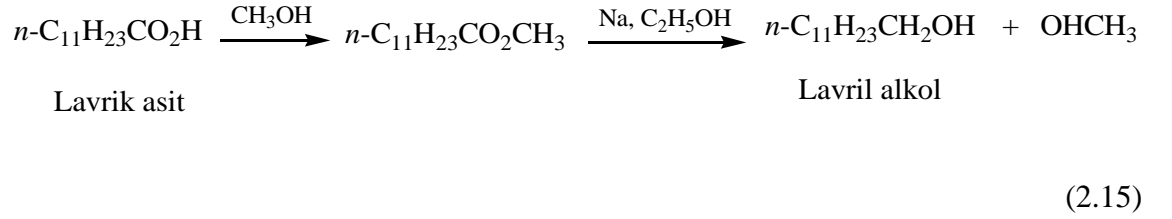
Kapalı formülleri aynı açık formülleri farklı olan alkollere izomer alkoller denir. Karbon sayısı bir olan metanolün ve karbon sayısı 2 olan etanolün izomerisi yoktur. Karbon sayısı üç ve daha fazla olan mono alkollerin izomerleri vardır. Örneğin $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ kapalı formülüyle gösterilen 1-propanol ile 2-propanol birbirinin izomeridir. Açık formülleri farklı olan bu bileşiklerin kimyasal özellikleri de farklıdır [35].

Alkollerin yapılarının belirlenmesinde OH bağları önemli rol oynar. İnfrared spektroskopisinde CCl_4 gibi bir apolar çözücüde moleküller arası birleşme en azdır, örneğin etanol OH gerilme bandı 3640 cm^{-1} görülmektedir.

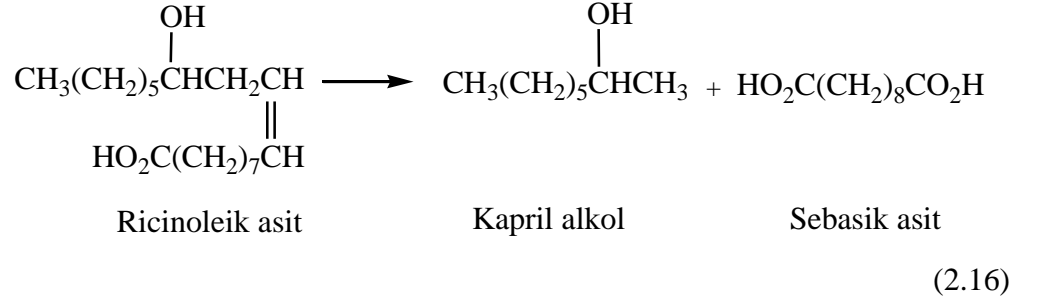
2.2.2. Alkollerin Genel Sentez Yöntemleri

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

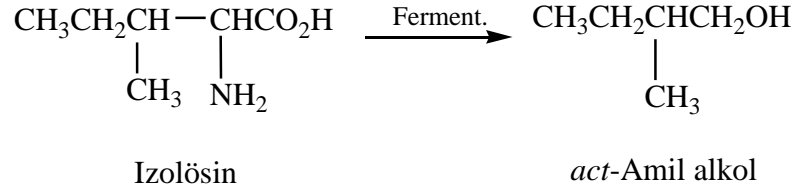
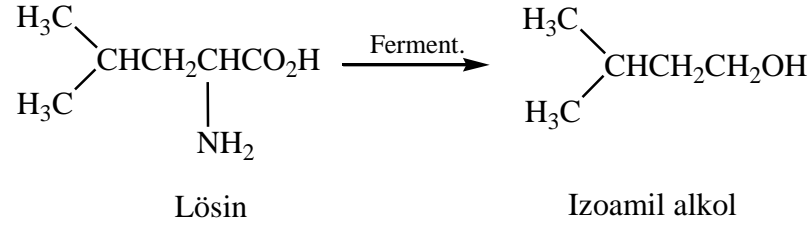
C₁₂-, C₁₄-, C₁₆- ve C₁₈- alkollerini yağların asit bileşenlerinden elde edilir. Bu önemli bileşenlerden olan lavrik asidin esterleşme ve indirgenmesiyle lavril alkol oluşur [6].



Hint yağı bitkisinin tohumundan elde edilen hint yağı % 88 oranında önemli (major) bileşen olarak ricinoleic asidin gliseridini içerir. 2- oktanol (kapril alkol), 8 karbonlu basit bir alkol olup hint yağının (castor yağı) alkali eşliğinde yüksek sıcaklıklara (250°C civarında) ısıtılmasıyla sebatik asit ile birlikte elde edilir [6,39].

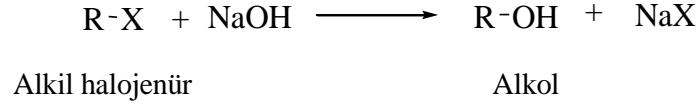


Patateste bulunan ‘‘lösin’’ ve ‘‘izolösin’’ gibi aminoasitlerden pentil (amil) alkollerin bir karışımı oluşur ve bu ürün ‘‘füzel yağı’’ olarak bilinir ve bunun damıtma ile alkolden uzaklaştırılması gerekir. Fuzel yağı, fermentasyonla etil alkol üretim endüstrisinin damıtma basamağı yan ürünüdür ve amil alkollerin doğal kaynağıdır [6].



(2.17)

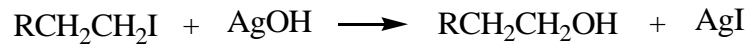
Alkoller, alkil halojenürlerin alkalilerle yapılan hidrolizinden elde edilir. Bu metod daha çok primer alkollerin elde edilmeleri için uygulanır. Sekonder ve tersiyer alkil halojenürler aynı koşullar altında, dehidrohalojenasyon ile alken verirler [1,34].



(2.18)

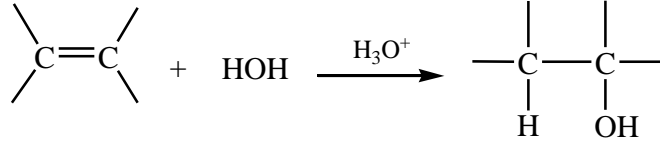
Hidrojen halojenürlerin etkinlik sırası; iyot > brom > klor > flor halojenin bağlı bulunduğu karbonun yapısına göre ise reaksiyonun hızı; tersiyer > sekonder > primer sırasını izler.

Alkil halojenürlerin gümüş hidroksit ile reaksiyonu alkolleri verir. Bu metodun kullanımını sınırlıdır, çünkü genellikle alkollere ulaşmak, ilgili alkil halojenürlere ulaşmaktan daha kolaydır [6].



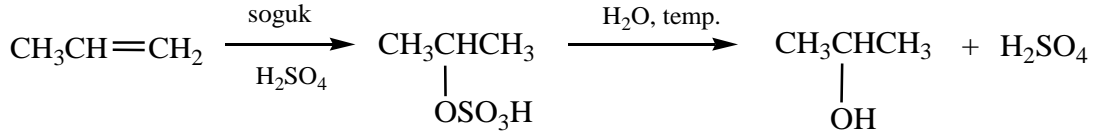
(2.19)

Bir alkenin ikili bağına asit-katalizli su katılması (bir alkenin hidrasyonu), büyük ölçekli endüstriyel süreçlerde çok yararlı olan küçük molekül kütleli alkollerin hazırlanması için bir yöntemdir. Alkollerin hidrasyonunu katalizlemek için kullanılan en yaygın asitler, sülfirik asit ve fosforik asidin seyreltik çözeltileridir. Bu tepkimeler çoğunlukla yer seçimlidir ve bir ikili bağa su katılması Markovnikov kuralını izler [34].



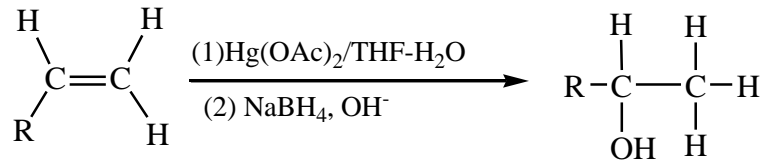
(2.20)

Alkil hidrojen sülfatlar, suyla ısıtılarak kolaylıkla alkollere hidroliz edilebilirler. Bir alkene sülfirik asit katılmasının ve ardından da hidrolizinin toplam sonucu H ve OH'nın Markovnikov katılmasıdır [36].



(2.21)

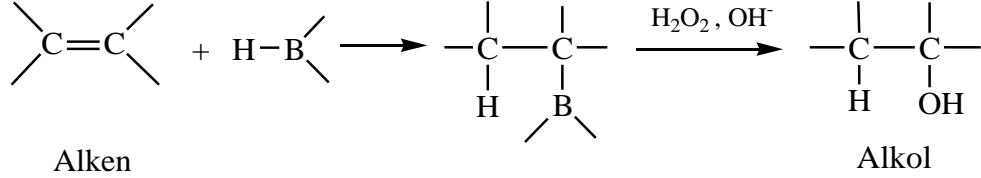
Alkenlerden alkoller elde etmek için kullanılan yararlı bir laboratuvar yöntemi oksiciva katılması-civa ayrılması olarak bilinen iki basamaklı bir yöntemdir. Alkenler, THF ve su karışımı içerisinde civa (II) asetatla tepkimeye sokulduğunda (hidroksilalkil) civa bileşiklerini verirler. Bu (hidroksilalkil) civa bileşikleri sodyum borhidürle alkollere indirgenebilir. Bu tepkime, büyük ölçüde yer seçimlidir. Suyun -H ve -OH'sinin katılma yöntemleri Markovnikov kuralıyla uyumludur [34].



(2.22)

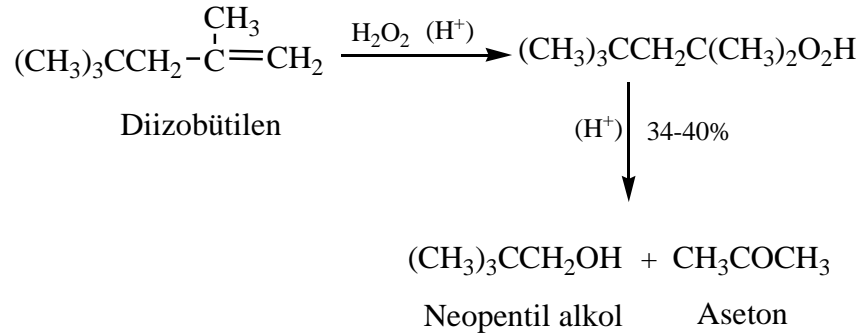
Alkenlerin hidrasyonu için son zamanlarda uygulanan bir metod da, alkenin C=C bağına bir B-H katılmasıdır ki bu reaksiyona "hidroborasyon" denir. Alkenin diboran

B₂H₆ ile muamelesinde oluşan ürünün H₂O₂ ile reaksiyonu bir alkol verir. Reaksiyon sonuç bakımından alkenin hidrasyonu, ancak Markovnikov'a karşıt şekilde meydana gelir [2].



(2.23)

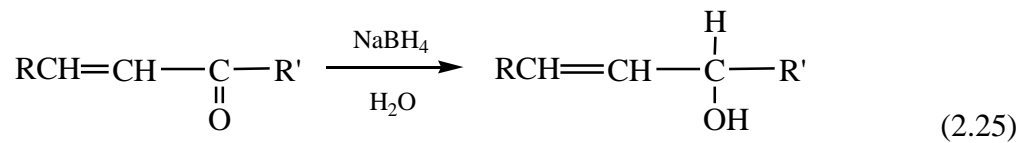
Alkollerin elde edilmesinde diğer bir yöntem de neopentil alkolün sentezidir. Ticari diizobütilen 25°C de 12.5 % H₂O₂ ve 40 % H₂SO₄ içeren bir çözeltide hidroperoksiti verir ve reaksiyon 70 % H₂SO₄ ile neopentil alkol ve asetona yeniden düzenlenir [6].



(2.24)

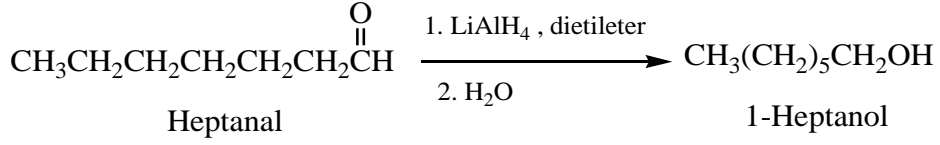
Birincil ve ikincil alkoller, karbonil grubu içeren (aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler ve esterler) çeşitli bileşiklerin indirgenmesiyle elde edilebilir. Aldehitlerin redüksiyonu (indirgenmesi) ile primer alkoller, ketonların redüksiyonu ile sekonder alkoller elde edilir [38].

Aldehit ve ketonlar hidrojen ve bir metal katalizör yardımıyla veya alkol içerisinde sodyum ya da lityum alüminyum hidrürle alkollere indirgenebilirler. Ancak en fazla kullanılan indirgen sodyum borhidrürdür, NaBH₄. [1,34]



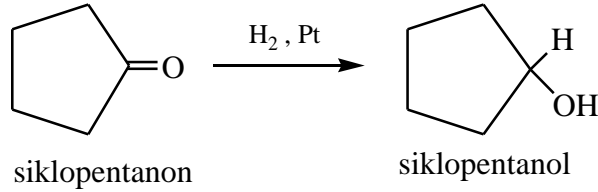
(2.25)

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



(2.26)

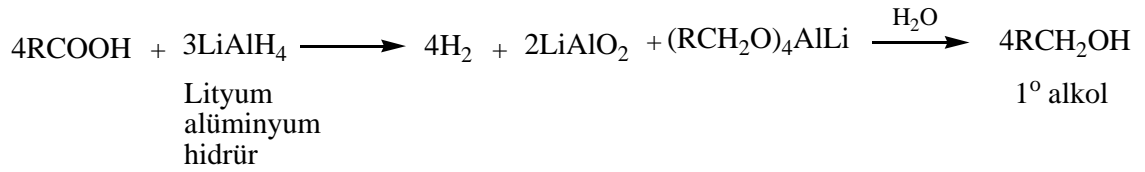
Ketonların indirgenme reaksiyonu katalitik hidrojenasyonla platinyum oksit, nikel, bakır-krom oksit gibi katalizörler karşısında hidrojenle yapılabilir [38].



(2.27)

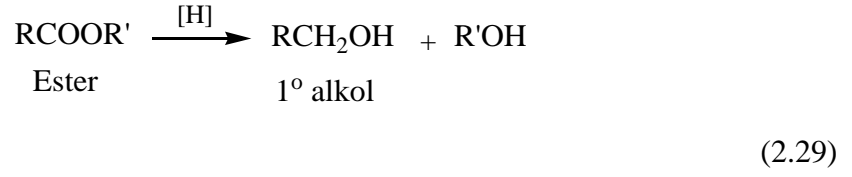
Alifatik veya arilalkil karboksilli asitler, esterler, asit klorürleri, asit anhidritleri ve amitler de redüklendikleri zaman primer alkollere dönüşürler.

Karbonil grubu içeren bileşiklerden en zor karboksilik asitler indirgenir, fakat güçlü bir indirgen olan lityum alüminyum hidrür (LiAlH_4) ile karboksilik asitler redüklenebilir. LiAlH_4 , karboksilik asitleri çok yüksek verimlerle birincil alkollere indirger [1,34].

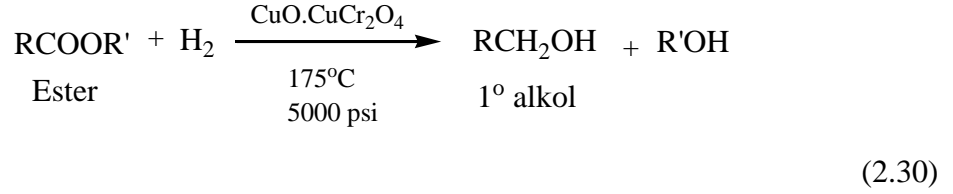


(2.28)

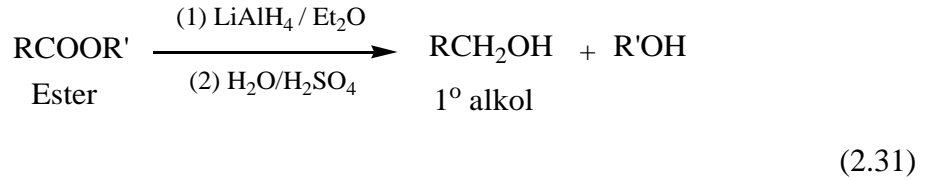
Bir çok organik bileşik gibi esterler de iki şekilde indirgenebilirler. (a) katalitik hidrojenasyon kullanarak moleküler hidrojen ile (b) kimyasal indirgenme ile.



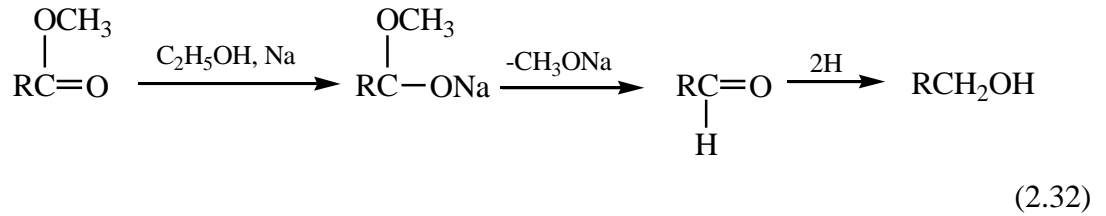
Birinci yöntemde esterler, yüksek basınçlı hidrojenlemeyle ki bu da endüstriyel işlemlerde tercih edilen ve işlemler sırasında karbon-oksijen bağı bölündüğünden ‘‘hidrojenoliz’’ olarak ifade edilen bir tepkimeyle primer alkollere indirgenirler. Bu reaksiyonda daha çok oksitlerin bir karışımı olarak bilinen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



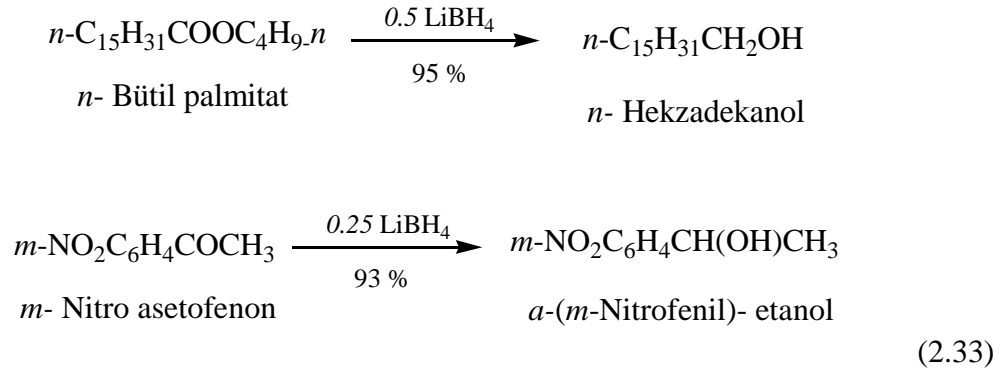
İkinci yöntem, küçük ölçekteki laboratuvar sentezlerinde en fazla kullanılan yöntemdir. Genellikle lityum alüminyum hidrür (LiAlH_4) kullanılır.



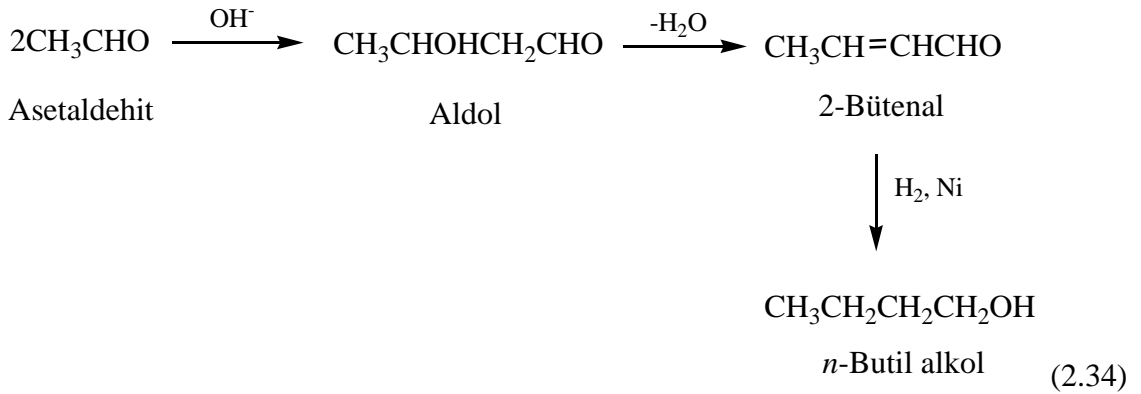
Bouveault-Blanc metodu esterlerin sodyum metali ve bir alkol ile indirgenmesine dayanır ve elde edilen ürün bir primer alkoldür [6].



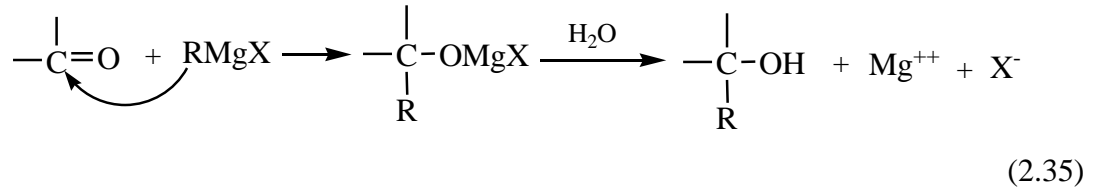
Bir diğerkompleks hidrür de, lityumborhidrürdür. LiBH_4 , eterde çözüner ve su ile bileşenlerine ayrılır. Eterde (0.5 M) ya da tetrahidrofüranda (3.5 M) çözeltisi hazırlanabilir. Bu belirteç seçimli indirgeme reaksiyonlarında lityum alüminyumhidrürden daha ılımlıdır. Aldehitler ve ketonlar 0° de hızla indirgenir, esterler çözelti halinde geri soğutucu altında olduklarında birkaç saatte indirgenebilirler. Bununla birlikte asitler indirgenmeye daha dayanıklıdır [6].



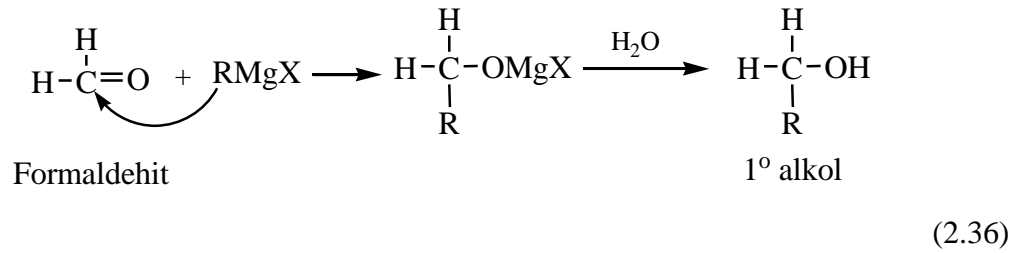
α,β - doymamış aldehit ve ketonların katalitik hidrojenasyonu doymuş alkollerini verir, hidrojen katılması karbon-karbon bağında ve karbon-oksijen bağında meydana gelir. Bu reaksiyonun amacı aldol kondensasyonundan doymuş alkollerin elde edilmesidir [1].



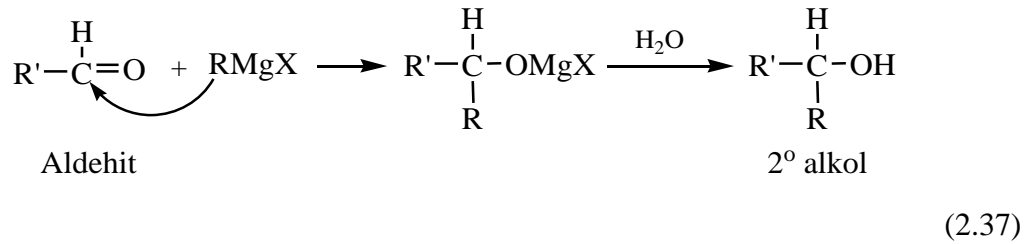
Organomagnezyum halojenürler 1900 yılında Fransız kimyacı Victor Grignard tarafından bulundu. Grignard bileşikleri organik sentezlerde çok kullanılmaktadır. Karbonil bileşiklerine Grignard katılmaları oldukça yararlı tepkimelerdir. Çünkü bu tepkimelerle birincil, ikincil ve üçüncül alkoller elde edilebilir



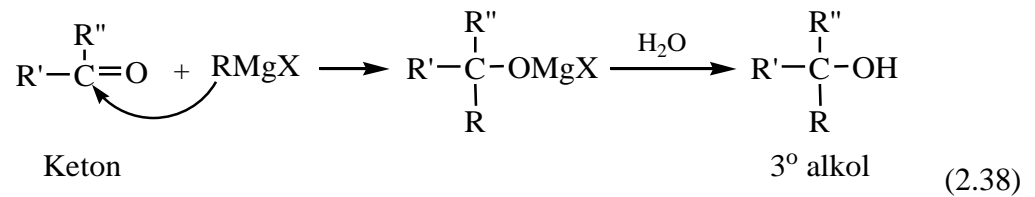
Grignard reaktifleri formaldehitte tepkimeye girdiğinde primer alkollerini verirler.



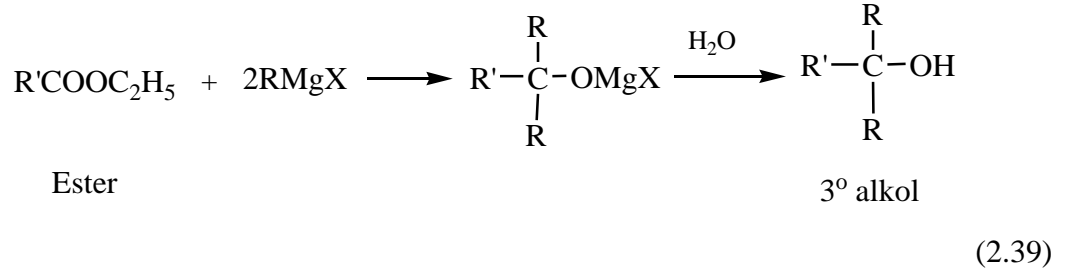
Grignard reaktifleri diğer tüm aldehitlerle tepkimeye girdiğinde sekonder alkollerini verirler.



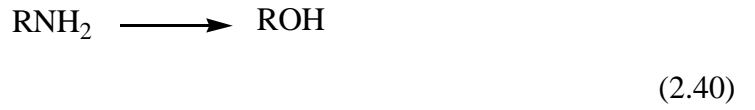
Grignard reaktifleri ketonlarla reaksiyona girdiğinde tersiyer alkollerini oluştururlar.



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

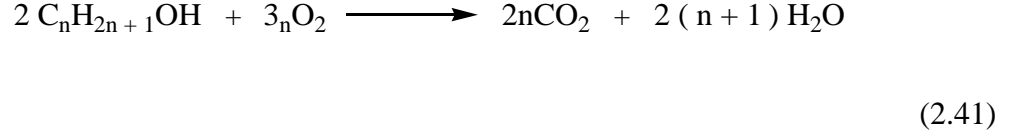


Aminlerden alkol eldesi nadir bir dönüşümdür. Bir primer amin KOH ile dietilen glikolde 210 °C 'de tepkime verir [40].



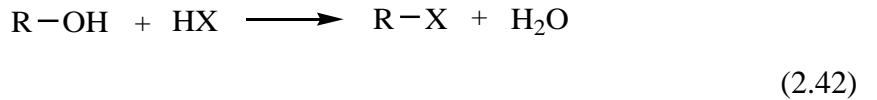
2.2.3. Alkollerin Reaksiyonları

Alkollerin tam oksidasyonu yanma reaksiyonlarıdır. Alkollerin yanma tepkimeleri genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir [2].



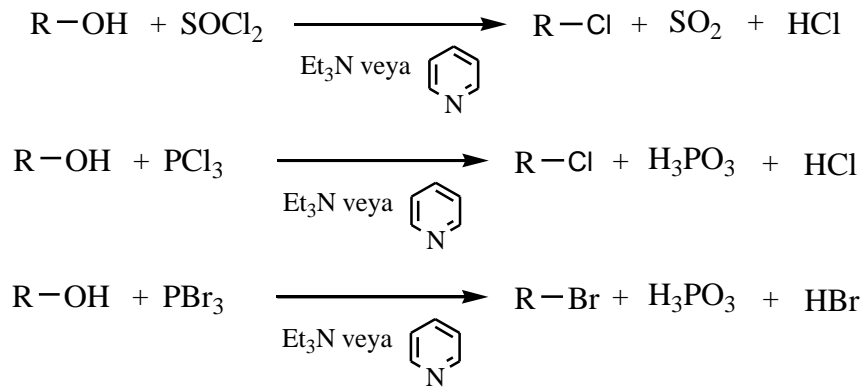
Alkoller, karbon yüzdeleri düşük olduğundan, zor görülebilen bir alevle yanarlar. Yanma ısıları, türedikleri hidrokarbonların yanma ısılarından daha düşüktür.

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



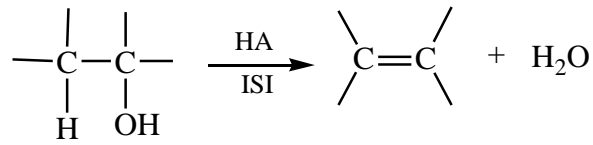
Hidrojen halojenürlerin etkinlik sırası $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$; ve alkollerin etkinlik sırası $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{metil}$ şeklindedir. Primer, sekonder ve tersiyer alkollerin birbirlerinden ayırımı için, hidrojen klorürle reaksiyon hızlarına dayanan kalitatif bir test geliştirilmiştir (Lucas testi) [37, 38].

Alkoller, değişik reaktiflerle tepkimeye girerek, alki halojenürleri meydana getirirler. En çok kullanılan reaktifler, hidrojen halojenürler, fosfor tribromür ve tiyonil klorürdür. Genellikle primer ve sekonder alkoller için kullanılır [37].



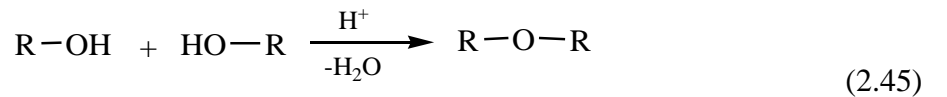
(2.43)

Bir çok alkolün bir asitle ısıtılması (H_2SO_4 , H_3PO_4) molekülün bir mol su kaybetmesine neden olur ve bir alken oluşur. Bu tepkime bir ayrılma tepkimesidir ve yüksek sıcaklıkta meydana gelir [37].



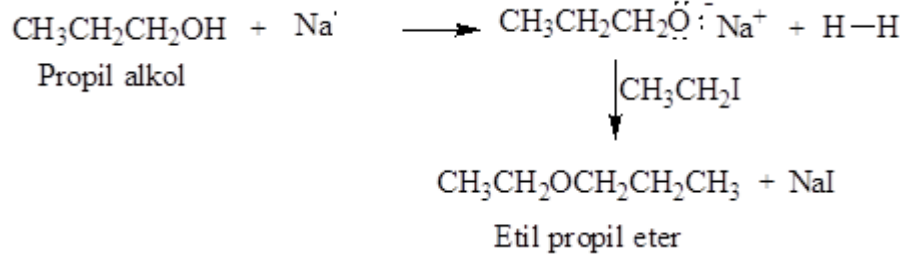
(2.44)

Primer alkoller, dehidrasyonla asit katalizörlüğünde simetrik eterleri de oluşturabilirler.



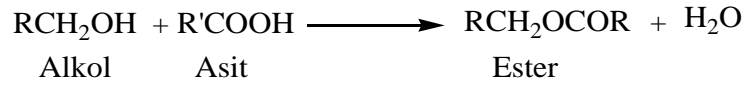
(2.45)

Simetrik olmayan eterlerin sentezi için önemli bir yol Williamson Eter Sentezi olarak bilinen bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesidir. Bu sentez, bir sodyum alkoksitin, bir alkil halojenür, bir alkil sülfonat veya bir alkil sülfatla verdiği bir S_N2 tepkimesini içerir.



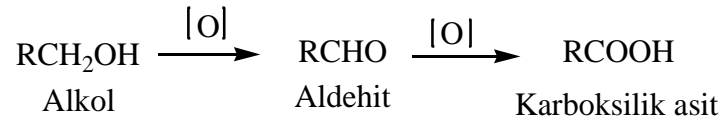
(2.46)

Alkoller, organik asitlerle esterleri oluştururlar. Genellikle sülfürik asit, hidroklorik asit, fosforik asit ve p-toluensulfonik asit gibi katalizörler karşısında, sıcakta meydana gelir. Bu tepkimede alkolün hidrojeniyle asidin hidroksili birleşerek su oluşturur. Bu reaksiyon aynı zamanda Fischer esterifikasyonu olarak bilinir [35,38,41].



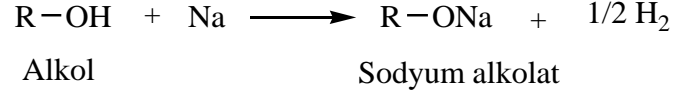
(2.47)

Alkoller asidik ortamda K₂Cr₂O₇ ve KMnO₄ ile, bazik ortamda ise KMnO₄ ile yükseltgenirler. Alkolün kaç basamak yükseltgeneceği, birincil, ikincil ya da üçüncül alkol olmasına bağlıdır. Primer alkollerden aldehitler -ve daha ileri oksidasyon (yükseltgenme) aşamasında karboksilli asitler-, sekonder alkollerden ise ketonlar oluşur.



(2.48)

Alkoller hidroksil hidrojeninin asidik oluşu nedeniyle Na ve K gibi alkali metallerle ile su gibi tepkimeye girerek hidrojen çıkışı ile sonuçlanan ekzotermik bir reaksiyona girer ve reaksiyon sonucu alkoksitler (alkolatlar) oluşur. Alkoksitler organik kimyada önemli bazlardır. Sodyum ve potasyum alkoksitler, çoğu zaman organik sentezlerde baz olarak kullanılırlar [34,38].



(2.49)

2.2.4. Alkollerin Kullanım Alanları

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

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

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

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

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

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

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

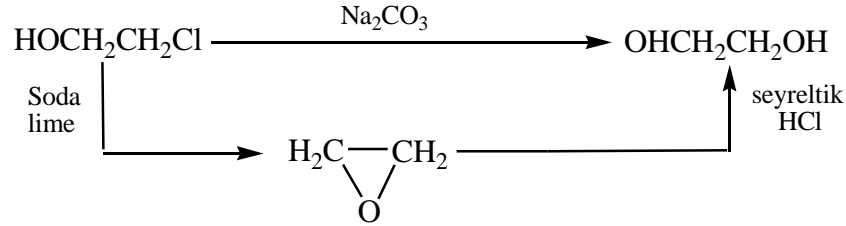
2.3. POLİHİDROKSİ ALKOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Moleküllerinde birden fazla OH grubu içeren alkollere polihidroksi alkoller, polihidrik alkoller veya polialkoller denir. Aynı karbon atomu üzerindeki iki tane OH grubu içeren bileşikler aldehitlerin ve ketonların hidratları olup sulu çözeltide bir dengeye kadar oluştuklarından ve kararlı olmadıkları için soyutlanamadıklarından, polihidroksi alkollerdeki OH grupları ayrı ayrı karbon atomları üzerinde bulunurlar.

Moleküllerinde iki OH grubu içeren alkollere ‘‘ glikol ‘‘ denir. Glikoller içerdikleri OH gruplarının bağıl durumuna göre 1,2- , 1,3- , 1,4- ... glikoller olarak sınıflandırılabilirler.

Yapıları açık zincir ya da halka şeklinde olabilir. Bu bileşikler, OH gruplarının buldukları yere göre numaralandırılır ve diol son eki getirilerek adlandırılırlar. OH gruplarını uç karbon atomlarında içeren glikollere ‘‘ α,ω -glikoller’’, hidroksil gruplarını aynı karbon atomunda bulunduran gikollere ‘‘geminal diol’’ ve OH gruplarını bitişik karbon atomlarında içeren glikollere ise ‘‘vicinal glikol’’ denir [2].

Glikollerin en basiti, formülü $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ olan etilen glikol ya da başka bir deyişle 1,2-etandioldür. Etilen glikol ilk olarak 1859 yılında Wurtz tarafından 1,2-dibromo etanın gümüş asetat ile reaksiyonundan elde edilen etilenglikol diasetatın hidrolizinden meydana gelmiştir. Etilen glikol berrak, renksiz, sıvı, kokusuz hoş tadı olan bir dioldür; nem çekici olan 1,2-etandiol aynı zamanda su, alkol aseton gibi birçok polar çözücüyle tamamen karışır.



(2.50)

Polihidroksi alkollerin en önemlilerinden olan gliserol (gliserin), 1,2,3-propantriol yapısında, viskoz ve hoş tadı olan bir likittir. İlk defa 1779 yılında Scheele tarafından zeytin yağının sabunlaşma ürünü olarak elde edilmiş, gliserin adı Chevreul tarafından verilmiş ve bugün bilinen yapısı 1855 yılında Wurtz tarafından aydınlatılmıştır [2].

Gliserol, su ve etil alkolle her oranda karışabilir, ancak eter, kloroform ve benzolde çözünmez. Gliserol, birçok madde için çok iyi bir çözücüdür. Su çekici ve nemlendirici özelliğe sahip olduğundan kozmetik ve ilaç yapımında kullanılır.

Karbohidratlar, polihidroksi alkollerin aldehit veya keton türevleri veya bunların polimerleridirler. Karbohidratlar, insan diyetinin en önemli kısmını oluştururlar. Vücudumuzda temel enerji sağlayıcıdır, diğer bazı biyomoleküllerin oluşmasında ön maddelerdir. İskelet eklemlerini kayganlaştırırlar ve hücreler arası yapışmayı sağlarlar, yapısal ve koruyucu elemanlar olarak fonksiyon görürler.

2.3.1. Polihidroksi Alkollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

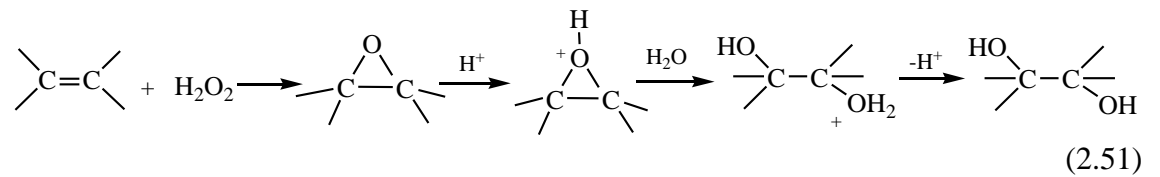
Glikoller genellikle renksiz sıvılardır ve yoğunlukları suya göre daha fazladır. İki hidroksil grubu bulunması su ile hidrojen bağı yapmasına izin verir, bu sebepten dolayı su ile karışabilirler. Küçük moleküllü olanlar su ile her oranda karışırken yedi karbon içerenler bile suda bir ölçüde çözünürler. İçerdikleri OH grupları nedeniyle yüksek derecelerde kaynarlar ve en basitleri olan etilen glikolün kaynama noktası 197 °C dir. Etilen glikol çok zor kristallenir, soğutulduğunda çok yüksek viskos özellik gösterir .

Glikoller, dihidroksi alkoller olarak, monohidroksi alkollerin verdikleri bütün reaksiyonları oldukça kolay şekilde verirler. 1,2-dioller yapıları gereği, alkollerin alkollerin veremedikleri bazı reaksiyonları verirler. Aldehitler ve ketonlarla halkalı asetaller oluştururlar.

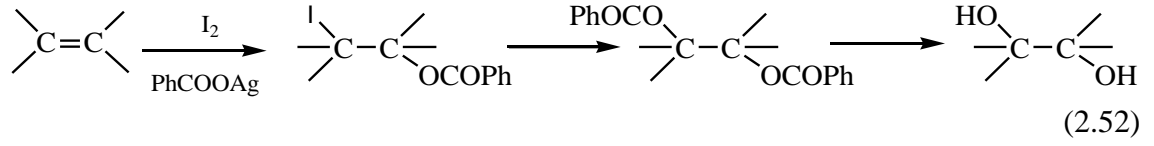
Bir bileşiğin alkan ya da alken olduğunu anlamak için ‘‘Baeyer Reaksiyonu’’ na sık sık başvurulur. Alkanlara etkisi olmayan sulu seyreltik permanganat çözeltisi, alkenler ile oda sıcaklığında MnO_2 ayrılmasıyla reaksiyon verir ve bu reaksiyonda alkenden bir 1,2-glikol oluşur. Reaksiyonun sıcakta yapılması ve ortamda kuvvetli asit ve alkalilerin bulunması halinde, en sonda CO_2 e kadar gidebilen bir oksidasyon gerçekleşir ve bu reaksiyon glikol oluşumunda durur [2].

2.3.2. Polihidroksi Alkollerin Genel Sentez Yöntemleri

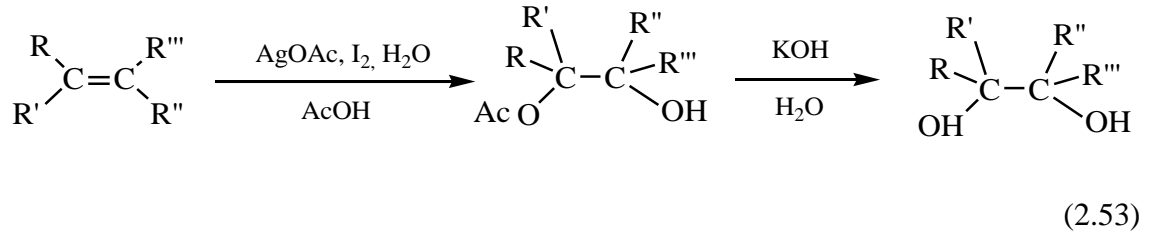
Alkenlerin anti hidrasyonu H_2O_2 ve formik asit varlığında meydana gelir. Bu reaksiyonda ilk olarak epoksidasyon ve ardından bir S_N2 reaksiyonu gerçekleşir. Aynı ürün *m* – kloroperoksibenzoik asit ve su ile bir basamakta da elde edilebilir [42,43].



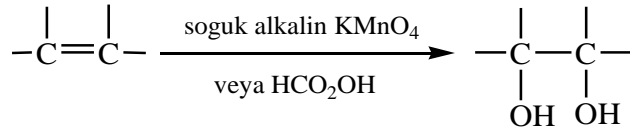
Anti katılmalrın tümünü kapsayan metod Prevost Reaksiyonu olarak bilinir. Bu metodda alken 1: 2 oranında iyot ve gümüş benzoat ile muamele edilir [42].



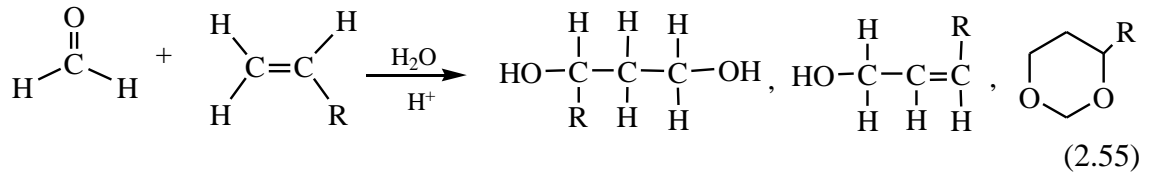
Woodward modifikasyonu olarak bilinen reaksiyonda ise *sin* hidroksilasyon sonucu *sin* dioller meydana gelir. Alkenler asetik asit ve su varlığında, 1:1 oranında iyot ve gümüş asetat ile reaksiyona girerler [44].



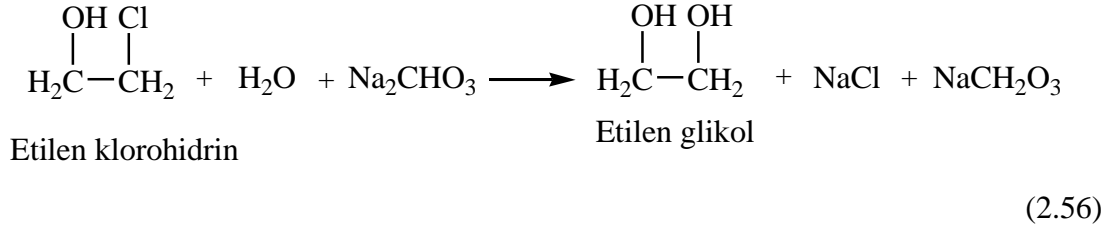
Belirli yükseltgenler alkenleri glikollere dönüştürürler. Çifte bağa iki hidroksil grubunun katılmasıyla oluşur. Hidroksilasyona neden olan birçok yükseltgen vardır, ancak iki tanesi daha yaygın olarak kullanılır. (a) KMnO_4 ve (b) peroksiformik asit HCO_2OH [1].



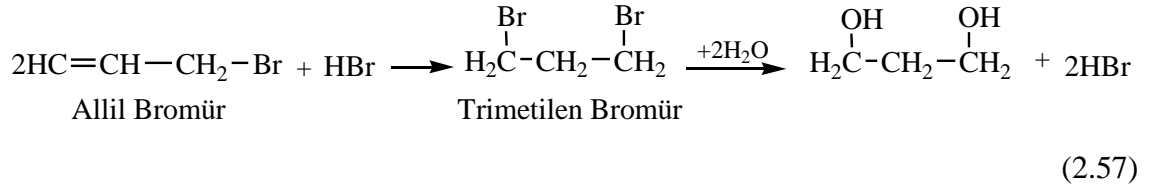
Alkenin formaldehite bir asit katalizör varlığında katılması Prins Reaksiyonu olarak adlandırılır. Tepkime sonucunda 1,3 dioksan, 1,3 glikoller, doymamış alkoller ve dienler elde edilir, reaksiyon $\text{C}=\text{C}$ çifte bağına olduğu gibi $\text{C}=\text{O}$ çifte bağına da katılmayı içerir [45,46].



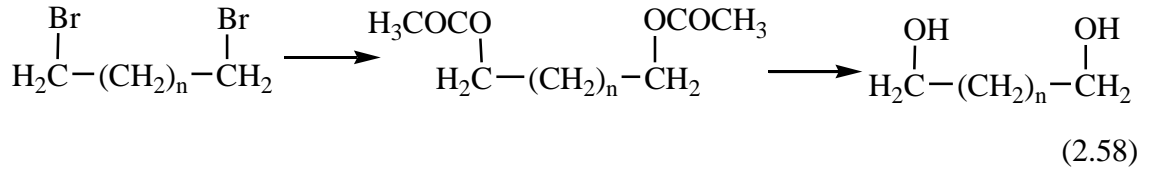
Halojenohidrinler alkalilerle mumele de kolaylıkla glikollere hidrolize olurlar.



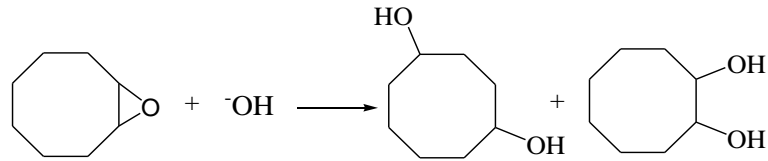
En çok rastlanan 1,3-glikollerden trimetilen glikol, allil bromüre HBr katılmasından elde edilen trimetilen bromürün hidrolizinden elde edilir [2].



α,ω -glikollerin yüksek moleküllü olanları, karşılıklı olan dihalojeno bileşiklerinin veya bunlardan elde edilen diasetil türevlerinin hidrolizinden ya da karboksilik asitlerin esterlerinin indirgenmelerinden elde edilir.



Bu reaksiyonda normal epoksit hidrolizi ile bir 1,2-diol oluşur.

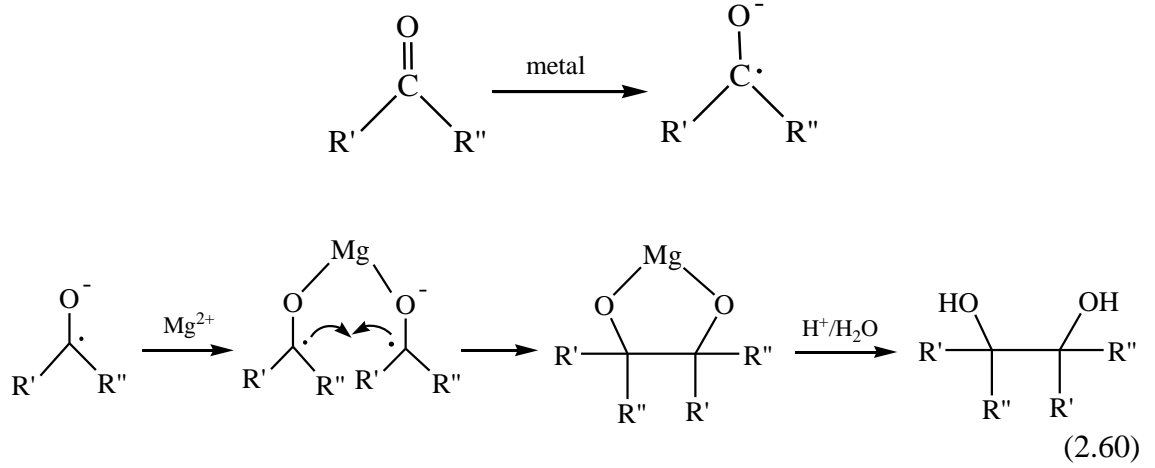


(2.59)

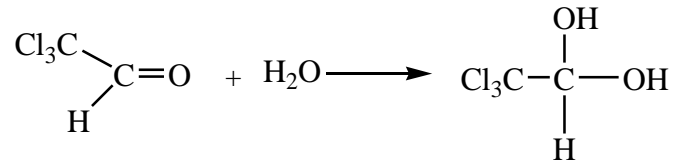
Radikal-radikal bağlama reaksiyonunun çok bilinen bir örneği pikanol bağlama reaksiyonudur. Karbonil grubunun bir metal ile hazırlanan çözeltisi bir radikal anyon verir, ki bu da genel olarak ketil radikali olarak bilinir.

Bir divalent metal, bir aprotik çözücüde kullanılır. Katılmada, kendi valent ihtiyacını karşılamak amacıyla, divalent metal radikallerin her ikisini de düzenler ve bir diradikal

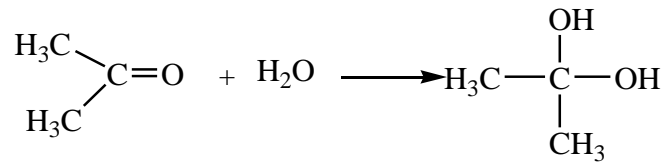
oluşturur. İlk basamakta iki ketil metalle birleşir, ikinci basamakta protonlanma sırasında bir 1,2-diol meydana gelir [47].



Trikloro asetaldehite su moleküllerinin katılmasıyla kloral hidrat olarak bilinen bir diol meydana gelir.

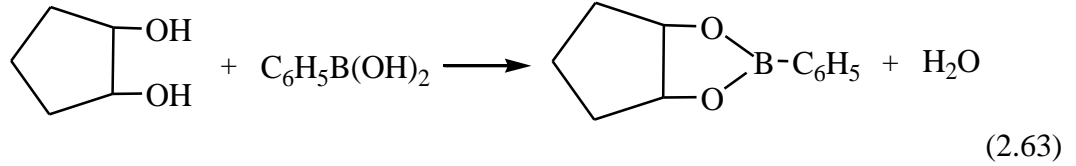


Ketonların su ile katılma reaksiyonları bir *gem*-diolleri verir.

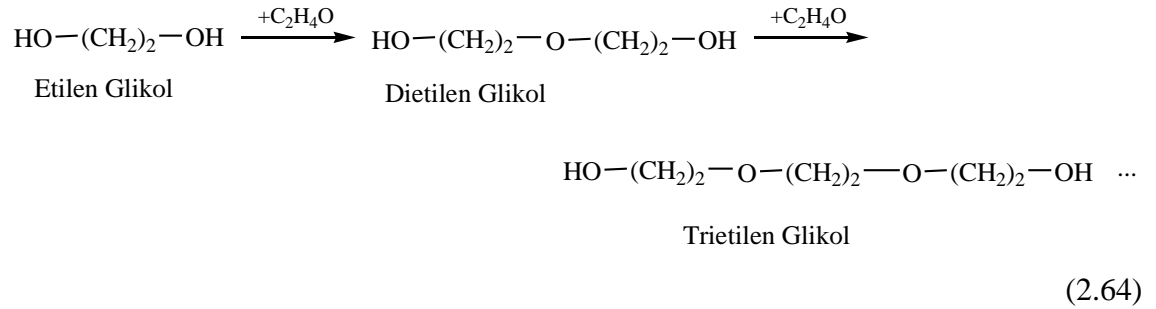


2.3.3. Polihidroksi Alkollerin Reaksiyonları

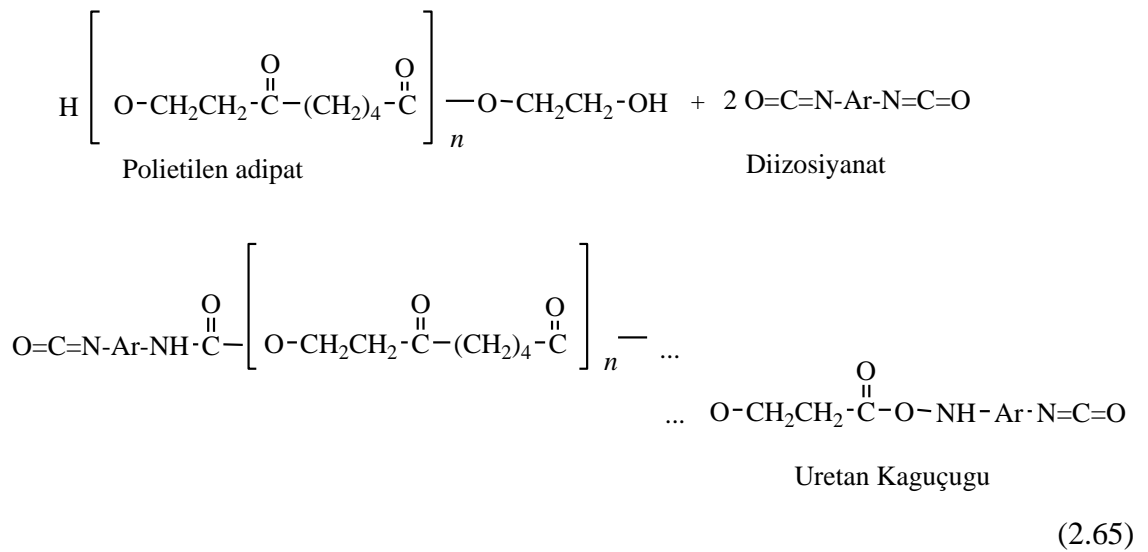
Siklik 1,2-glikollerin konfigürasyonlarını saptamak için bu reaksiyondan yararlanılır, bu amaçla fenilboronik asit kullanılabilir [49,50].



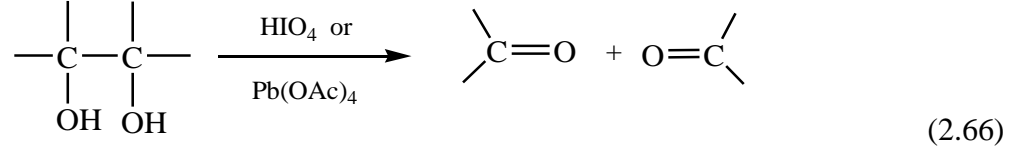
Etilen glikolün etilen oksit ile ardarda reaksiyonundan polietilen glikoller elde edilir.



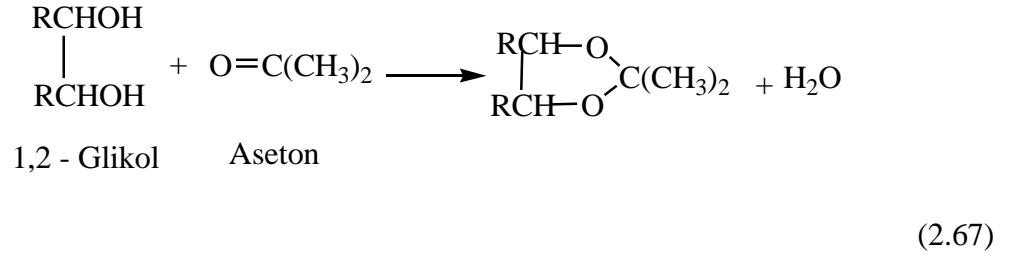
Adipik asit $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ in etilen glikol ile reaksiyonundan polietilen adipat elde edilir ki, bunların da diizosiyanatlar $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{Ar}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ile reaksiyonu uretan kağıucu verir.



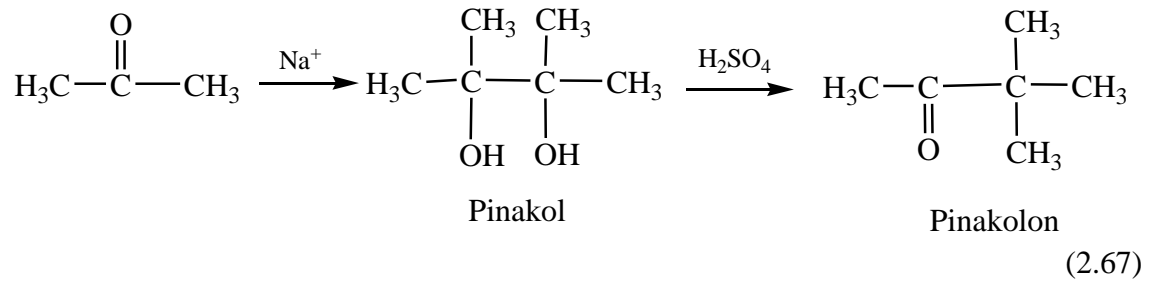
1,2-glikoller uygun şartlar altında kolayca bölünürler, periyodik asit ve tetra asetat ile yüksek verimli reaksiyonlar meydana getirirler. Bu tepkimenin ürünleri, iki eşdeğer aldehit veya iki eşdeğer keton ya da bir eş değer her ikisinden de oluşur. [51,52].



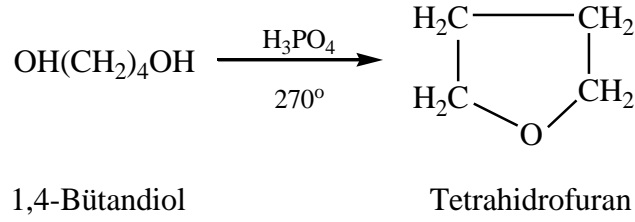
1,2-Glikoller, yapıları gereği alkollerin veremedikleri bazı reaksiyonları da verirler. Aldehitler ve ketonlarla halkalı asetaller oluştururlar.



Asetonun indirgenmesi sonucu oluşan pinakolon asidik ortamda pinakolona dönüşür. Pinakol, ilk kez 1859 yılında Fitting tarafından asetonun sodyum ile indirgenmesi sonucu elde edilmiştir ve daha sonraki yıllarda pinakolona dönüştürülmüştür [53].



Glikollerdeki OH grupları arasından su ayrılmasıyla siklik eterler oluşurlar. 1,4-Butandiol'un eteri olan tetrahidrofuran, bileşiğin dehidrasyonundan elde edilir.

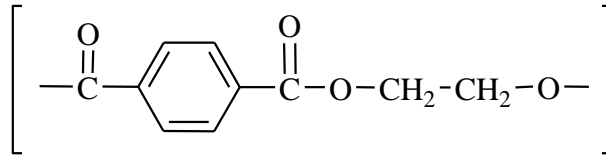


(2.67)

2.3.4. Polihidroksi Alkollerin Kullanım Alanları

Glikollerin en basiti olan etilen glikolun, donma noktası -13°C , kaynama noktası ise 197°C 'dir. Donma noktasının düşük, kaynama noktasının ise bu kadar yüksek olması sebebiyle bir çok alanda kullanılmaktadır. Suyla karıştırıldığında donma noktası daha da düşer ve radyatörlerde antifriz olarak, uçaklarda da yüzeyde buzun tutunmasını ve buzlanmayı engellemek amacıyla kullanılır. Bu kullanım alanlarının dışında etilen glikolden deterjan, parlaticı, sentetik mum, vs. üretiminde yararlanılır. Polietilen tereftalat, poliester reçineleri ve uretan kauçuğu üretimi için de kullanılmaktadır.

Yapay tekstil ipliklerinin üretiminde, kullanılan "trilen" veya "dakron", tereftalik asidin etilen glikol ile verdiği yüksek polimer bir esterdir [2].



Terilen (dakron)

(2.67)

Diğer bir polidroksi alkol olan dietilen glikol ise, doymamış polyester reçinelerinin üretiminde, poliüretanlar ve plastikleştiricilerde, boya mürekkebi ve tekstil boyamada çözücü olarak, tütün endüstrisinde bir nem tutucu, uçak ve demiryollarında kar spreyi olarak, tutkal sanayinde inceltici olarak kullanılır.

Polihidroksi alkollerin en önemlilerinden olan gliserin yaygın bir ticari uygulama alanı bulmuştur. Ecza endüstrisinde merhem, diş macunu imalatında ve kozmetikte kullanılır. Kumaş dokumada bir amil olarak ve tütün endüstrisinde son mamülün nemini muhafaza edici olarak kullanılır. Gaz saati ve araba radyatörlerinde sulu çözelti içinde bir antifriz

olarak kullanılıp bir fren sıvısı olarak bilinmektedir. Daktilo şeritlerinde higroskop olarak kullanılır. Gliserinin en önemli kullanıma alanlarından biri de patlayıcı madde endüstrisidir, dinamit yapımında kullanılır. Trinigliserin ve nitrik asitle birleştirilerek dinamit yapılabilir. Sadece nitrik asit ile birleştirildiğinde ise çok güçlü olan nitro gliserin yapımında kullanılır. Mevcut diğer glikoller de polimer üretiminde kullanılmaktadırlar [54-57].

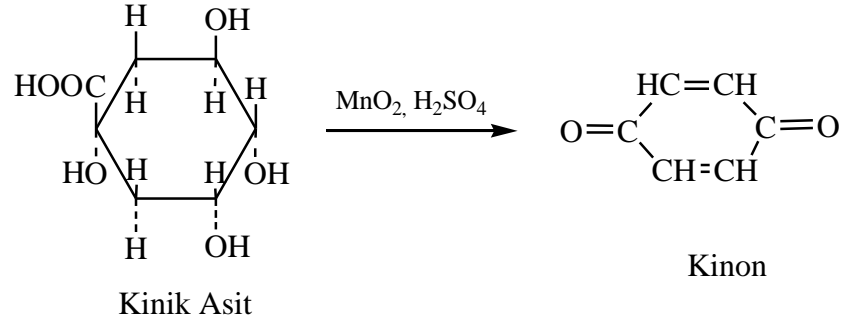
Türkiye’de, bazı sıcak sulu kalorifer tesisatları, motorlu taşıtların motor-soğutma sistemleri ve güneşli sıcak su üretim tesisatları da içinde olmak üzere hemen her donmayı önleme uygulamasında etilen glikol kullanılmaktadır. Bu çerçevede piyasada satılan, hemen her yerde bulunan tek antifiriz olduğu ve piyasada başka alternatifi olmadığı için güneş enerjisi tesisatlarında da antifiriz olarak yine etilen glikol kullanılmaktadır. Bu sıvının güneş enerjisi tesisatlarında kullanımı, sağlık açısından çok tehlikelidir. Antifiriz olarak etilen glikol kullanılan kapalı devre güneş enerjisi sistemlerinde insanların sağlığı; kansere yakalanmaktan, gözlerin kör olmasına kadar varabilecek çok büyük risk altındadır. Antifiriz olarak kullanılan etilen glikolden kaynaklanan bu olumsuzluğun önlenmesi için, güneş enerjisi sistemlerinde ve diğer uygulamalarda etilen glikol yerine, alternatif antifiriz sıvıların, özellikle propilen glikolun kullanılmasıdır.

2.4. KİNONLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

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

Kinonların ilk sentezi Liebig'in laboratuvarında 1838 yılında Kinik asidin (1,3,4,5 tetraoksiheksahidro benzoik asid) MnO_2 ve H_2SO_4 ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Kinik asidin kinona dönüşümü sırasında dehidrasyon, dekarboksilasyon ve

oksidasyon meydana gelir. Reaksiyon ürünü kinon ya da p-benzokinon olarak bilinir. İzomerik o-benzokinon bilinmesine rağmen m-benzokinon mevcut değildir [6].

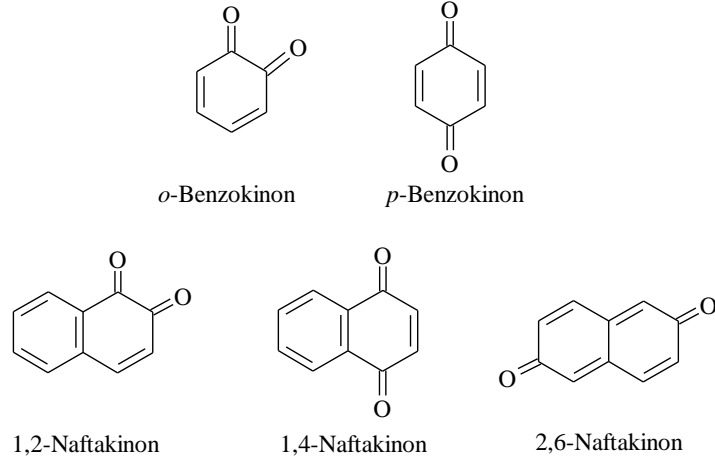


(2.68)

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

Konjuge çift bağ sistemlerini (kinonoid) karakteristik olarak içeren kinonların, karbonil grubundaki oksijen atomlarının her ikisi ya da birinin yerine =NH veya =NR grupları geçmektedir. Kinoniminler kinonimidler olarak da adlandırılırlar. Kinoniminlerin N-Aril türevleri aniller olarak ifade edilir. Kinon monoanil $O=C_6H_4=N-C_6H_5$, kinon dianiller $C_6H_5-N=C_6H_4=N-C_6H_5$ şeklindedir [58].

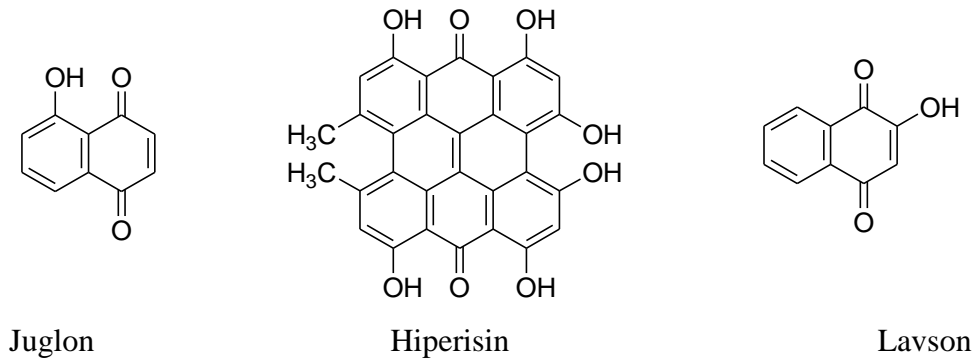
Kinonlar, yapılarını meydana getiren halka sistemine göre adlandırılırlar. Örneğin, benzenden türeyen kinonlara o- ve p- benzokinon, naftalin ve antrasenden türeyen kinonlara naftakinon ve antrakınon denir. Naftalen için altı yapı olmalıdır, bunlardan bilinen üçü 1,2, 1,4 ve 2,6 naftakinon yapılarıdır. Antrasen ve fenantren için birçok değişik yapı söz konusudur [59,60].



(2.69)

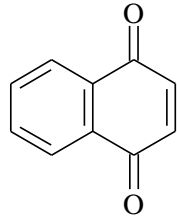
Kinonlar doğada pigment olarak sarıdan siyaha (turuncu, kırmızı, mor, kahverengi) mantarların, linklerin, bazı omurgasız hayvan gruplarının yapısında bulunur. Nadiren, yüksek bitkilerin kabuklarının rengine katkıda bulunurlar. Bitkilerde kinon yapısında pek çok boyar madde bulunmaktadır (kına, kökboyası gibi). Bazı izoprenoid kinonlar ubikinonlar, menakinonlar ve plastokinonlar oldukça önemli biyolojik moleküllerdir. Ubikinonlara koenzim Q da denir [61].

Kinonlar meyve ve sebzelerin kesildiği zaman meydana gelen kararmadan sorumludurlar. Hidroksinaftakinonlardan Lavson Arap yarımadasında yetişen bir çalının yapraklarının öğütülmesinden elde edilen kınada, Juglon ise ceviz meyvesinin dışını çevreleyen yeşil kabukta bulunur. Bir antrakinon olan Hipersin bakteriostatik olarak etki göstermekte ancak antidepresant olarak dikkat çekmektedir [62,63].

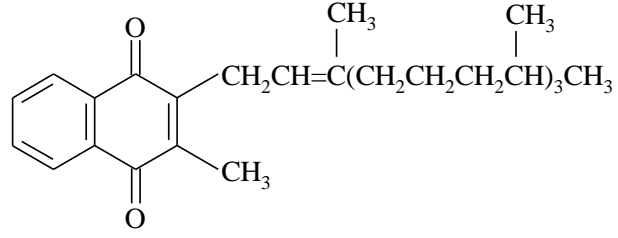


(2.70)

Kanın pıhtılaşma özelliklerini düzenleyen ve gıdalarda dışarıdan alınması gereken K₁ vitamini 1,4-naftakinon yapısı içerir [34].



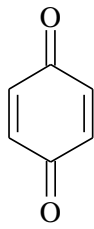
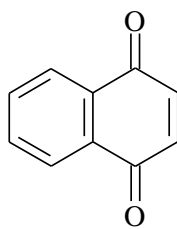
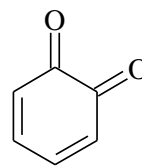
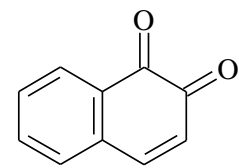
1,4-Naftakinon

K₁ Vitamini

(2.71)

2.4.1 Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

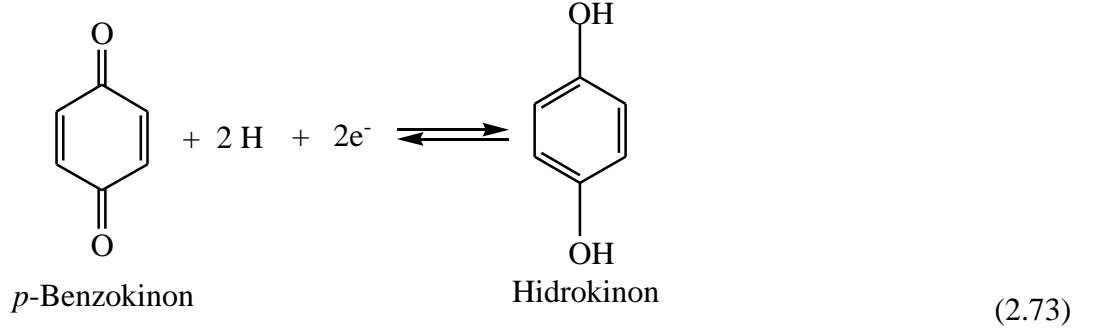
p-benzokinonun erime noktası 115 °C dir. Çoğu *p*-benzokinonlar sarı, portakal renkli kristal katılardır. Yüksek süblimasyon basınçlarına sahiptirler. Oldukça keskin ve batıcı bir kokuları vardır. Su buharı ile uçabilirler. Ancak *o*-benzokinonlar buhar ile uçmazlar. *o*-benzokinonlar turuncudan kırmızıya değişen renklerdedir. Su, alkol, eter ve diğer organik çözücülerde çözünür. Naftakinonlar erime noktası 125-128°C olan genellikle sarı renkli organik bileşiklerdir. Polar organik çözücüler içinde oldukça rahat çözünür. Kinonların tamamı renklidir. Neredeyse tüm doğal kinonlar renkli kristal katılardır. Pek çoğu, doğanın ürettiği bitki pigmentleridir ve yine birçoğu biyolojik etkinliğe sahiptir [64].

1,4-Benzokinon
Sarı, e.n.:116°C1,4-Naftakinon
Sarı, e.n.:128°C1,2-Benzokinon
Kırmızı, e.n.:70°C1,2-Naftakinon
Sarımsı kırmızı, e.n.:146°C

(2.72)

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

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



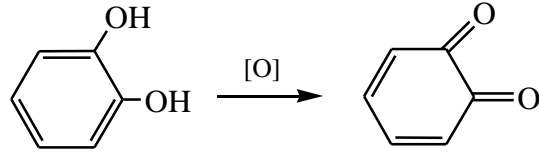
Bu indirgenmede önce bir elektron, sonra ikinci bir elektron alan kinon, sırası ile, bir radikal anyon ve bir dianyon oluşturur. Kinonlar bu özelliklerinden dolayı tersinir biyokimyasal indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinde (elektron transferi) çok önemli bir rol oynarlar. Kinonların indirgenmesi çift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

p-Benzokinon'un UV absorpsiyon spektrumu, aromatik karakterden çok alifatik karakter göstermektedir ve bir konjuge diketonun UV absorpsiyon spektrumuna benzer. Polarlıkları geniş aralıklarda değişen çözücülerde ana absorpsiyon 240-250 nm aralığında meydana gelir. İkinci bir pik, 276-296 nm'de görülür ve çözeltiliye sarı renk veren küçük absorpsiyon 400 nm'den daha yüksek nm'de gözlenir [65].

2.4.2. Kinonların Genel Sentez Yöntemleri

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

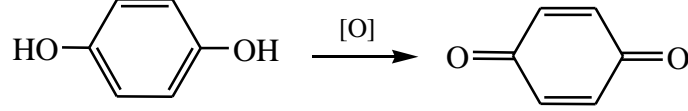
Pirokateşölün oksidasyonunda *o*-benzokinon ve hidrokinonun oksidasyonunda *p*-benzokinon meydana gelir.



Pirokatepol

o- Benzokinon

(2.74)

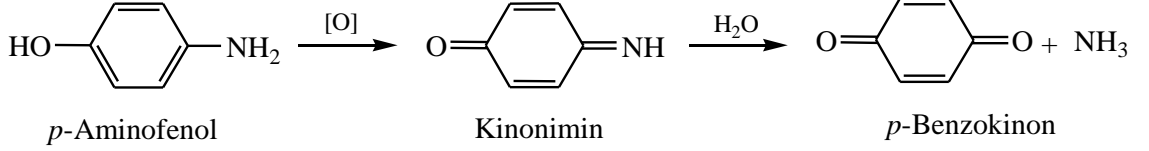


Hidrokinon

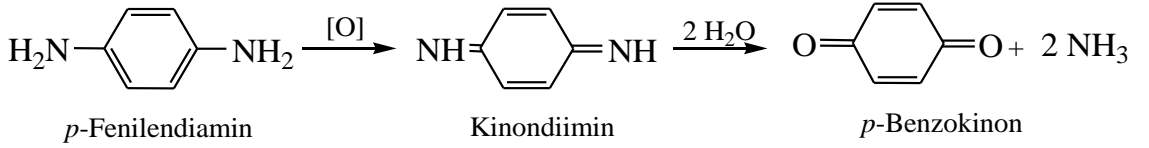
p- Benzokinon

(2.75)

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

*p*-Aminofenol

Kinonimin

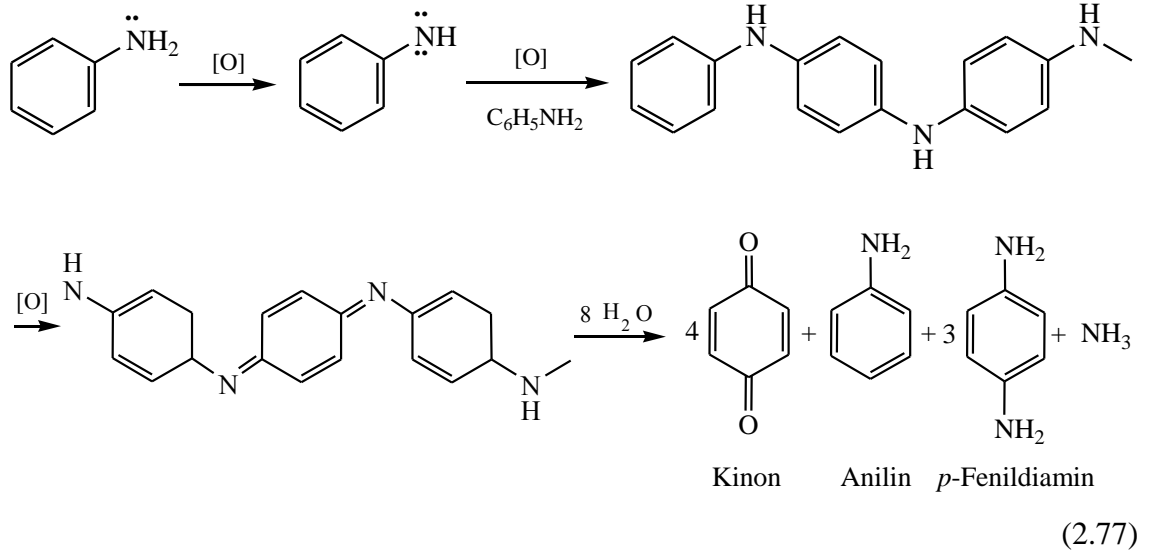
p-Benzokinon*p*-Fenilendiamin

Kinondiimin

p-Benzokinon

(2.76)

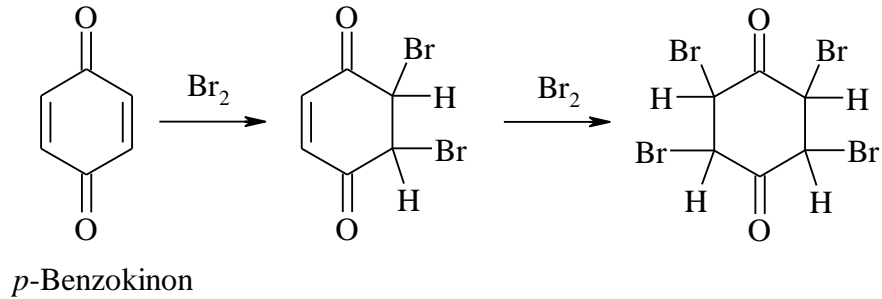
Kinonlar anilinin yükseltgenmesiyle elde edilebilirler. Anilin, sülfat asitli dikromat çözeltisi içinde, serbest radikalik mekanizmasına göre yürüyen bir reaksiyon verir. Önce anilin siyahı denilen koyu renkli bir ara ürün meydana gelir. Bunun daha ileri yükseltgenmesi ve hidrolizi ile kinon elde edilir.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



2.4.3. Kinonların Reaksiyonları

Kinonlar, halkada dört π elektronu içermesi nedeniyle aromatik bileşikler değildir. Özellikleri aromatik bileşiklerinkinden çok α,β -doymamış ketonların özelliklerine benzer. Bu nedenle de karbonil grubuna ait reaksiyonları verir ve α,β -doymamış ketonlara özgü katılmaları yaparlar. Aromatik hale geçmeye de yatkınlık gösterirler [36].

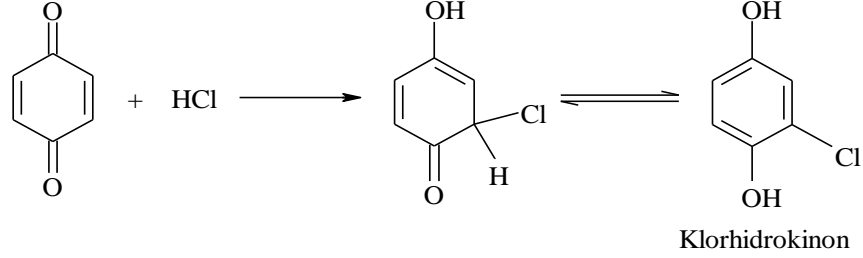
p-Benzokinonun çifte bağlarına halojen atomlarının katılmasıyla 2,3,5,6-tetrabromo-1,4-benzokinon meydana gelir.



(2.78)

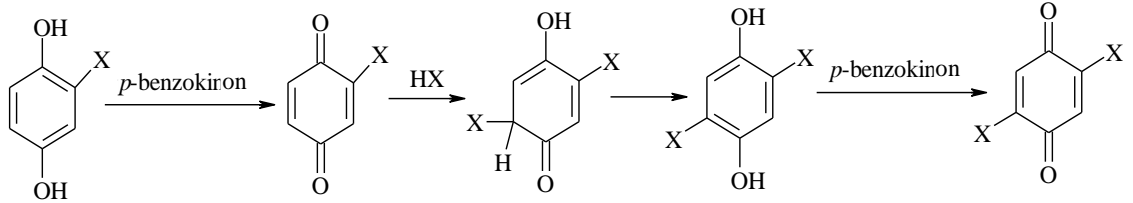
Kinonlar hem etilen hem de karbonil bağlarını içeren bazı reaksiyonlar verirler. Kinonlar birçok bakımdan doymamış ketonlar gibi davranırlar. Örneğin; asitler, aminler

vb. reaktiflerle 1,4-katılması ürünlerini verirler. İlk meydana gelen katılma ürünü, tautomeri olan hidrokinon tipli bileşiklere dönüşür.



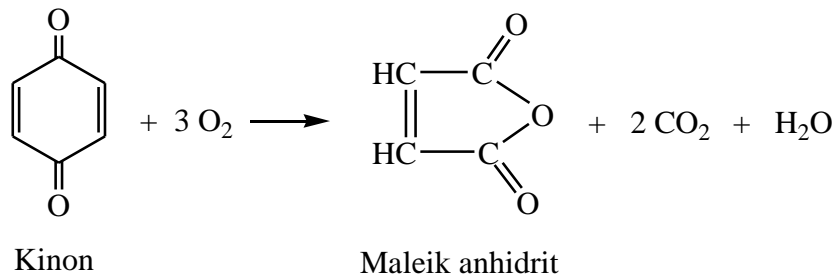
(2.79)

Eğer oluşan süstitüe hidrokinon, *p*-benzokinsondan daha yüksek yükseltgenme potansiyeline sahipse reaksiyon daha ileri gitmez. Diğer taraftan eğer yükseltgenme potansiyeli *p*-benzokinsondan düşük ise, ürünün yükseltgenmesi daha fazla HX katılmasıyla 2,5-disüstitüsyonunu vererek olur [66].



(2.80)

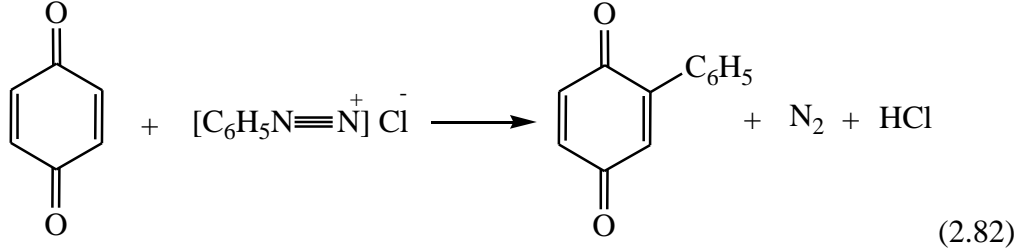
Kinonların oksidasyonlarında halka yapısı bozulur ve maleik anhidrit oluşur ki bu reaksiyon benzenin aynı bileşiği veren oksidasyonuna benzer [67,68].



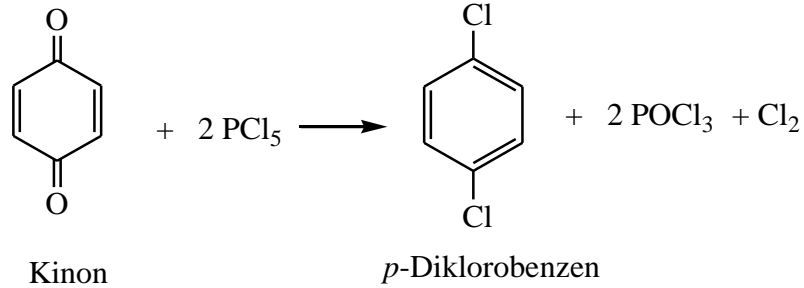
(2.81)

p-Benzokininon diazonyum tuzları aracılığı ile arillendirilebilir. Belirli polisüstitüe (alkillendirilmiş, hidroksillendirilmiş, halojenlendirilmiş) *p*-benzokininonların

açılperoksitlerle olan reaksiyonu da daha ileri alkilasyon veya arilasyon ile sonuçlanır. 1,4-Naftakinonlar, *p*-benzokinondan daha zor diazolanmış anilin ile reaksiyona girer. Bununla birlikte daha reaktif diazonyum tuzları, karakteristik 2-aril-1,4-naftakinonları verir .

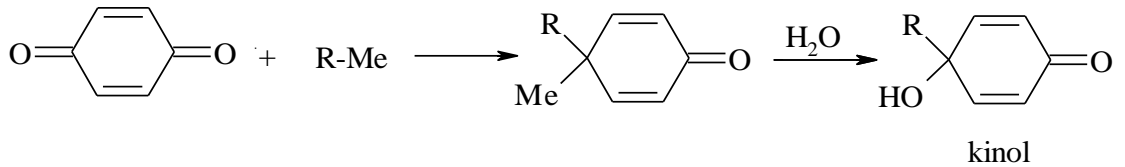


Aldehitlerin ve ketonların fosfor pentaklorür ile reaksiyonunda bir oksijen atomu yerine iki klor atomu geçtiği halde, kinonun aynı reaktif ile muamelesinde bir oksijen atomu yerine bir klor atomu geçer. Ancak bu sırada kinon halkası benzen halkasına dönüşerek *p*-diklorobenzen meydana gelir.



(2.83)

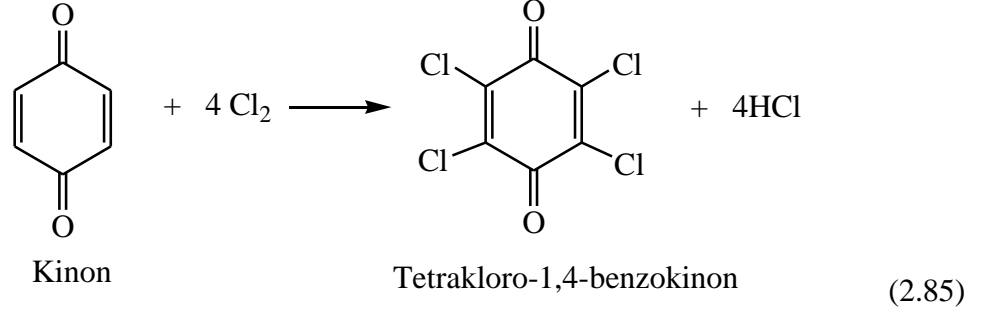
Kinonlara metal-organik bileşiklerin katılması ile kinoller meydana gelir [64].



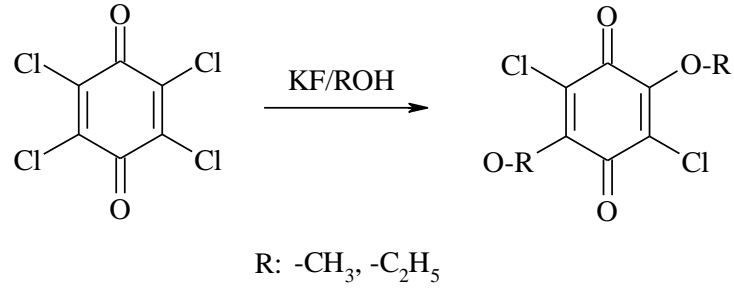
(2.84)

Genel olarak, elektron verebilen gruplar kinonun yükseltgeme gücünü azaltır ve hidrokinonun indirgeme gücünü arttırlar. Elektron çeken gruplar ise, kinonun yükseltgeme gücünü arttırlar ve hidrokinonun indirgeme gücünü azaltırlar. Bu

nedenledir ki, kinonun veya hidrokinonun hidroklorik asit içinde klor ile reaksiyonunda tetrakloro-1,4-benzokinon kantitatif verimle oluşur. Aynı bileşik anilinın klor ile reaksiyonundan doğrudan elde edildiğinden ‘‘kloranil’’ adı ile bilinir [2].



p-Kloranil’in potasyum florür (KF) ile oda sıcaklığında metanol veya etanol içerisindeki reaksiyonundan 2,5-dimetoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon bileşiği elde edilebilir [69].



2.4.4. Kinonların Kullanım Alanları

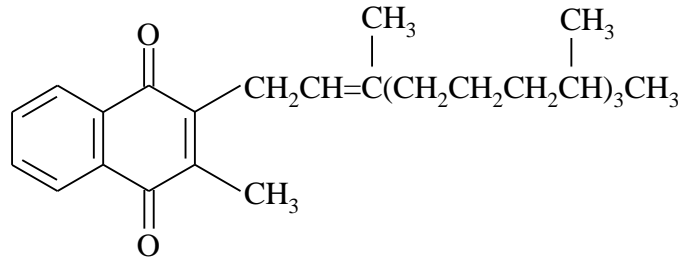
Kinonların kullanılan birçok türevleri söz konusudur. Bu türevler hidroksi grupları, aldehit grupları gibi farklı yapıda fonsiyonel grupları da içermektedir. Bir çok yeni organik bileşiğin sentezinde bulunan bu farklı gruplar yeni maddelerin oluşumuna imkan sağlar.

Kinonlar ve türevleri doğada yaygın olarak bulunmalarının yanı sıra endüstride de geniş ölçüde üretilirler. Tarihte ilk ve önemli olarak kinonlar boya endüstrisinde kullanılmışlardır. Şimdilerde ise kinon türevleri, fotoğrafçılıkta, lazerlerde, fotokromik material ve sintilator olarak kullanılır [70-74].

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

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

Kinonların birçoğu vitamin aktivitesine (K_1 , K_2) sahiptir; K_1 vitamini önemli bir beslenme faktörüdür. Kanın pıhtılaşıcı özelliklerinin sürdürülmesinde yararlıdır ve 2-metil-1,4-naftakinon yapısı içerir. Yan zincirde değişik sayıda karbon atomu bulunan ve vitamin K aktivitesi gösteren başka naftakinon bileşikleri de vardır. Fakat K vitamin etkisinin meydana gelebilmesi için mutlaka yan zincire gerek yoktur. Genel kaniye göre etkinliklerinin temel sebebi kimyasal yapılarındaki naftakinon halkasıdır. K_1 vitamini, bitkilerde yaygın miktarda bulunur. K_3 vitamini bitki dokularından izole edilebilir. Isıya oldukça dayanıklı olan K vitaminleri, suda çözünmezler [75].



K_1 Vitamini

(2.87)

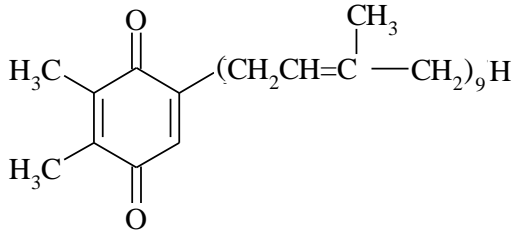
Ancak kinonlar sadece K grubu vitaminlerinin keşfinde değil, aynı zamanda herbisit, fungusit ve bitki geliştirme ajanlarının hazırlanmasında da kullanılır [76-86].

Kinonlar aynı zamanda, polimerizasyonda, fotorezistör ve katalizör olarak kullanılır [87-91].

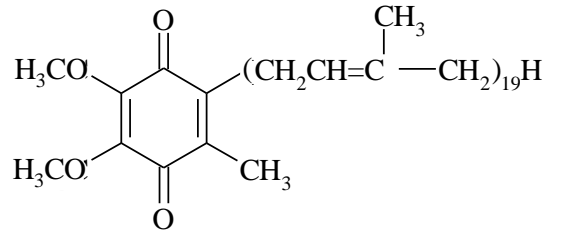
Doymamış yan zincirli benzokinon ve antrakininon, polimer zinciri boyunca kinon yapıları içeren polimerler verebilirler. Bu polimerler, hidrojenperoksidin üretilmesinde, sudan oksijenin uzaklaştırılmasında, suyun saflaştırılmasında, sudaki atıkların uzaklaştırılmasında, yardımcı biyokimyasal reaksiyonlarda (redoks ajanlarından dolayı

kirliliğin istenmediği yerlerde), gastrointestinal ülserlerin tedavisinde ve renkli fotoğraf sistemleri için yayılmayan indirgeyici araçlarda kullanılır.

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



Plastokinon A veya PQ 9



Ubikinon 10 veya Koenzim Q10

(2.88)

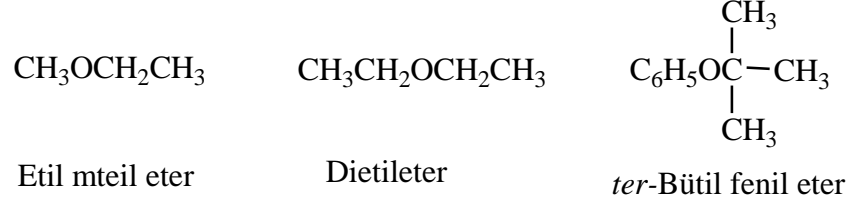
2.5. ETERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Eterler, C-O-C bağ sistemini içeren bileşiklerdir, iki radikalın bir oksijen köprüsü ile bağlanarak meydana getirdiği R-O-R yapısındaki bileşiklerdir. Açık zincirli ya da halkalı yapıda olabildikleri gibi, birden fazla C-O-C bağı da içerebilirler. Hidrokarbon grupları alkil, alkenil, vinil, alkinil veya aril olabilir [2,38].

En basit eterler $C_nH_{2n+2}O$ genel molekül formülüne sahiptirler ve bu nedenle alkollerle sizomerdirler. Doymuş alkili eterler aynı sayıda karbon içeren alkollerle izomer oldukları gibi, alkollerin farklı oluşu nedeniyle kendi aralarında da izomeri meydana çıkar [36].

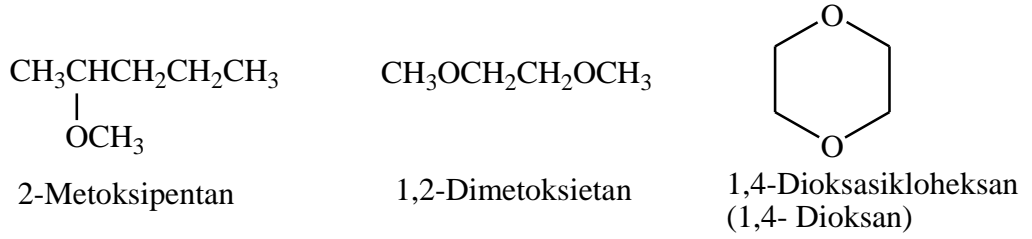
Simetrik eterlerde radikal ismi tekrarlanmaz, isminin başına di öneki konabilir; fakat bu ekin kullanılması zorunlu değildir. Bu radikaller birbirinin aynı (simetrik eter) veya farklı (asimetrik eter) olabilir. Basit eterler çoğu kez yaygın adlarıyla verilirler. Basit

eterler, oksijen atomuna bağlı her iki grubun adının (alfabetik sırada) sonuna *eter* kelimesinin eklenmesiyle isimlendirilirler.



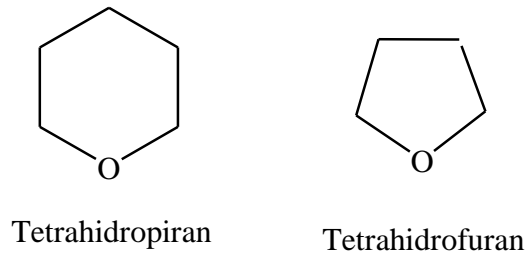
(2.89)

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



(2.90)

Bazı aromatik ve siklik eterler için sistematik isimlendirme yapılmaz; kendi özel isimleri kullanılır.



(2.91)

Grubun ilk üyesi dietil eter veya yaygın söylenişle eter ve diğer bazı alifatik ve siklik eterler, çok kullanılan organik çözücülerdir. Dietil eter kaynama noktası düşük olan çok yanıcı bir sıvıdır. Bazı reaksiyonlar eter içinde yapılırlar ve eterin kesinlikle kuru olmasını gerektirir. Yabancı maddeler içermeyen tamamen kuru etere *mutlak eter* denir. Eter kolay uçucu olduğundan (34.5 °C) ve buharının yoğunluğu da havanınkinin yaklaşık 2.5 katı olduğundan çalışma masasının üzerine yayılır ve uzaktaki bir alev tarafından bile kolayca tutuşturulur. Bu nedenle eterle çalışırken yakında bir alev ya da elektrik kaçağının bulunmamasına dikkat edilmelidir [2].

2.5.1. Eterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Eterlerdeki C-O-C grubunun elektronik yapısı tamamen su molekülünün aynıdır. C-O-C açısı tetrahedral açısına çok yakındır ve dietil eterde 110° dir. C-O bağının polar oluşu nedeniyle, aynı bileşiğin dipol momenti 1.18 D dir [1].

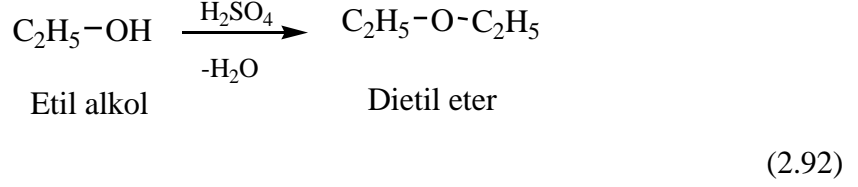
Eter molekülleri polar olmakla beraber, OH grubu içermemeleri nedeniyle moleküler assosyasyon yapamadıklarından izomerleri olan alkollerden çok daha düşük kaynarlar. Kaynama dereceleri molekülün büyüklüğü ile orantılı olarak artar. Hidrojen bağı yapmakta kullanılabilecek hidrojen içermediklerinden, alifatik eterlerin kaynama dereceleri aynı sayıda karbon içeren 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 bileşikler çözürler [36,38].

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.

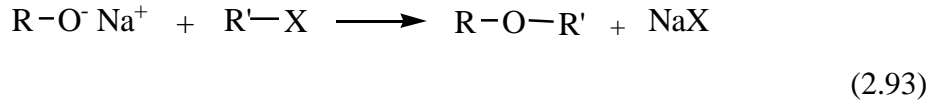
2.5.2. Eterlerin Genel Sentez Yöntemleri

Eterler alkollerin dehidrasyonundan ya da alkoksi iyonunun alkilendirilmesinden elde edilebilirler. Dietil eter, etil alkolün H₂SO₄ ile yapılan dehidrasyonundan elde edilir.

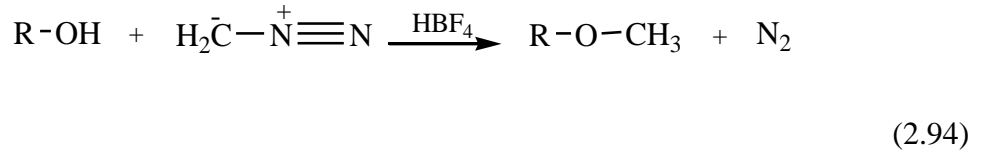
Genellikle primer alkoller kullanılır. Çünkü sekonder ve tersiyer alkoller aynı reaksiyon şartları altında alkenleri verir [1].



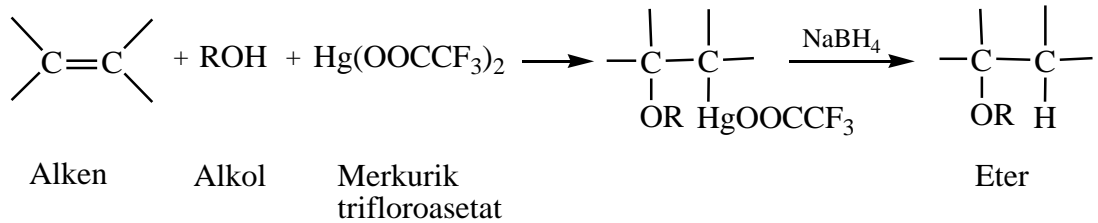
Simetrik olmayan eterlerin sentezi için önemli bir yol, ‘Williamson Sentezi’ olarak bilinen bir nükleofilik yer değiştirme tepkimesidir. Bu sentez, bir sodyum alkoksitin, bir alkil halojenür, bir alkil sülfonat veya bir alkil sülfatla verdiği bir S_N2 tepkimesinin içerir [34].



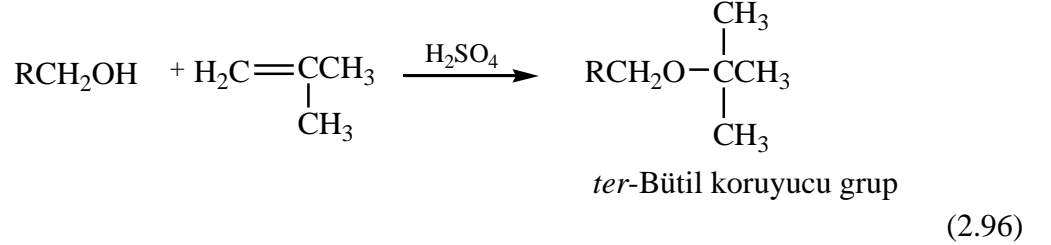
Diazometan, CH₂N₂ aktif bir hidrojen atomu yerine CH₃ atomu koymak için önemli bir reaktiftir ve bir alkili metil olan eterlerin elde edilmesi için bundan yararlanır. Ancak diazometanın alkoller ile reaksiyonu çok yavaş olduğundan, katalizör olarak HBF₄ kullanılır [6].



Alkenlerin alkoller ile civa asetat varlığındaki reaksiyonundan eterler meydana gelir.

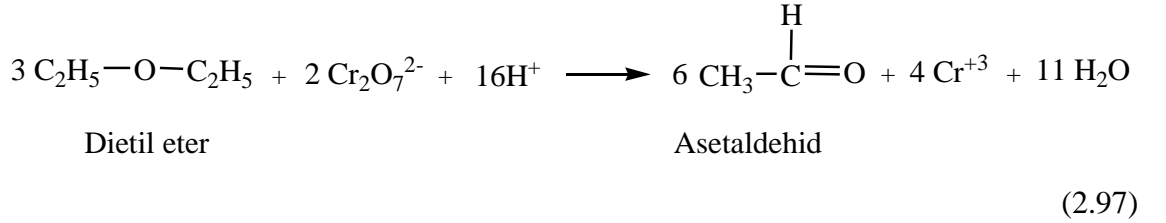


Brincil alkoller, sülfirik asit gibi kuvvetli bir asitte çözünüp, sonra bu çözeltiye izobütülen ilave edildiğinde *ter*-bütül eterlere dönüştürülebilir. Bu işlem, izobütülenin dimerleşmesini ve polimerleşmesini en aza indirir.

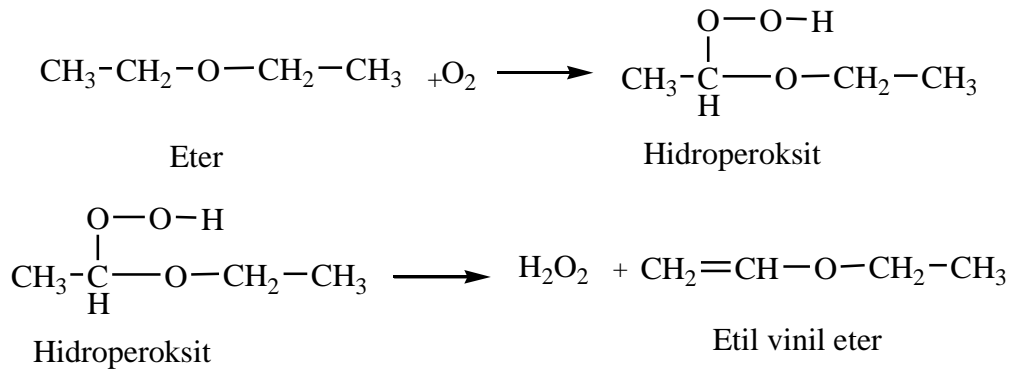


2.5.3. Eterlerin Reaksiyonları

Eterler; oksidasyon, otoksidasyon, epoksit oluşumu ve bölünme reaksiyonları verirler. Eterlerin kuvvetli asidik çözeltide dikromat(VI) gibi kuvvetli yükseltgenlerle oksidasyonunda, eterin alkollerini içeren alkollerin yükseltgenme ürünleri oluşur. Dietil eterin oksidasyonu asetaldehid verir, yani reaksiyon aslında eterin hidrolizinden oluşan alkolün oksidasyonudur [2].

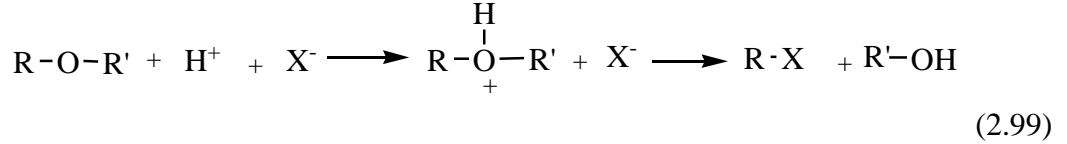


Havanın uzun süre etkisi ile eterlerin çoğu oksijenle radikalik olarak otoksidasyon denilen yavaş bir tepkimeye girerek peroksitleri R-O-O-R ve hidroperoksitleri R-O-O-H oluştururlar bu oluşan peroksitler ve hidroperoksitler tehlikeli patlayıcılarıdır.



(2.98)

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.



2.5.4. Eterlerin Kullanım Alanları

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

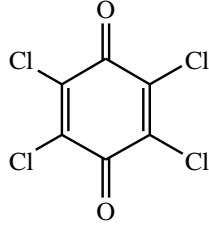
Dimetil eter düşük sıcaklıklarda yapılan özütleme işlemlerinde çözücü olarak kullanılır. Metil propil eter, adi eter gibi fakat daha az yan etkileri olan anestetiktir. Propenden izopropil alkol elde edilirken yan ürün olarak elde edilen diizopropil eter daha yüksek kaynayan bir çözücü olarak kullanılır.

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

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

2.6. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

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



Molekül Ağırlığı : 245.88 g/mol

Kapalı Formülü : C₆Cl₄O₂

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

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

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

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

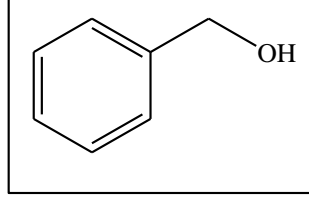
Kloranil, ayrıca çok sayıda metotla elde edilebilir. Bu metotların en iyisi derişik HCl + %30'luk H₂O₂ kullanılarak, 60°C'de, 1,4-benzokinon'dan elde yöntemidir.

Kloranil bileşiğinden; yükseltgen ve tıpta fungusit olarak yararlıdır.

Oksitleyici olarak kullanılır, klor ile dikloro malein asidine parçalanırlar. Kloranil, dikkatlice ısıtıldığında erimeksizin süblimleşir; azaltılmış basınçta süblimleştirilerek saflaştırılabilir. Kloranil, asetik asit veya asetondan kristallendirildiğinde altın sarısı tabaka; benzen veya toluenden kristallendirildiğinde ise monoklinik prizma şeklini alır. Stiren'in ve tabii kauçuğun polimerizasyonu ve yapı depolimerizasyonu üzerinde

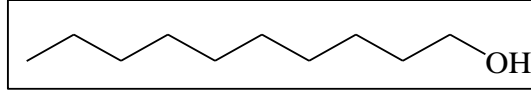
kloranilin etkisi vardır. Hidroaromatik bileşiklerin dehidrojenasyonu için kloranil faydalı bir bileşiktir. Kloranil vulkanizasyonu hızlandırıcısı olarak da kullanılır [30].

2.6.2. 2-Fenil etanol



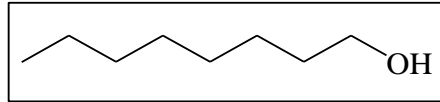
Kapalı formülü: $C_8H_{10}O$, molekül ağırlığı: 122.16 g/mol, K.n.: 219 °C, n_D^{20} : 1.532, d_4^{20} : 1.02 g/cm³'dür.

2.6.3. 1-Dekanol



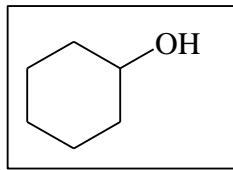
Kapalı formülü: $C_{10}H_{22}O$, molekül ağırlığı: 158.28 g/mol, K.n.: 220 - 235 °C, n_D^{20} : 1.437, d_4^{20} : 0.8 g/cm³'dür.

2.6.4. 1-Oktanol



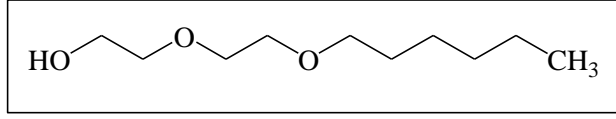
Kapalı formülü: $C_8H_{18}O$, molekül ağırlığı: 130.23 g/mol, K.n.: 195 °C, d_4^{20} : 0.83 g/cm³'dür.

2.6.5. Sikloheksanol



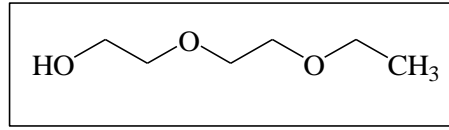
Kapalı formülü: $C_6H_{12}O$, molekül ağırlığı: 100.16 g/mol, K.n.: 161 °C, n_D^{20} : 1.465 d_4^{20} : 0.93 g/cm³'dür.

2.6.6. Dietilen glikol mono-n-hekzil eter



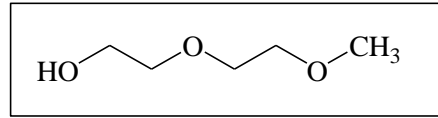
Kapalı formülü: $C_{10}H_{22}O_3$, molekül ağırlığı: 190.28 g/mol, K.n.: 260 °C, n_D^{20} : 1.437
 d_4^{20} : 0.93 g/cm³, dür.

2.6.7. Dietilen glikol monoetil eter



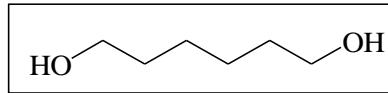
Kapalı formülü: $C_6H_{14}O_3$, molekül ağırlığı: 134.17 g/mol, K.n.: 202 °C, n_D^{20} : 1.429
 d_4^{20} : 0.99 g/cm³, dür.

2.6.8. Dietilen glikol monometil eter



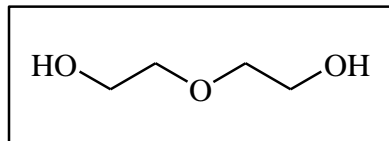
Kapalı formülü: $C_5H_{12}O_3$, molekül ağırlığı: 120.15 g/mol, K.n.: 190-196 °C, n_D^{20} :
 1.4264 d_4^{20} : 1.018 - 1.022 g/cm³, dür.

2.6.9. 1,6-Hekzandiol



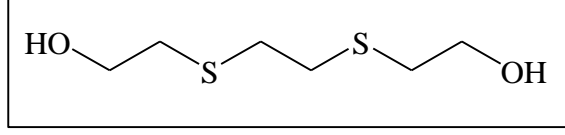
Kapalı formülü: $C_6H_{14}O_2$, molekül ağırlığı: 118.17 g/mol, E.n.: 39 - 42 °C'dir.

2.6.10. Dietilen glikol



Kapalı formülü: $C_4H_{10}O_3$, molekül ağırlığı: 106.12 g/mol, K.n.: 242 - 247 °C, d_4^{20} : 1.118 g/cm³ dür.

2.6.11. 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiyooktan



Kapalı formülü: $C_6H_{14}O_2S_2$, molekül ağırlığı: 182.29 g/mol, E.n.: 62 - 65 °C' dir.

2.6.12. Butil-3-merkaptopropionat



Kapalı formülü: $C_7H_{14}O_2S$, molekül ağırlığı: 162.25 g/mol, K.n.: 101 °C, n_D^{20} : 1.457, d_4^{20} : 0.999 g/cm³ dür.

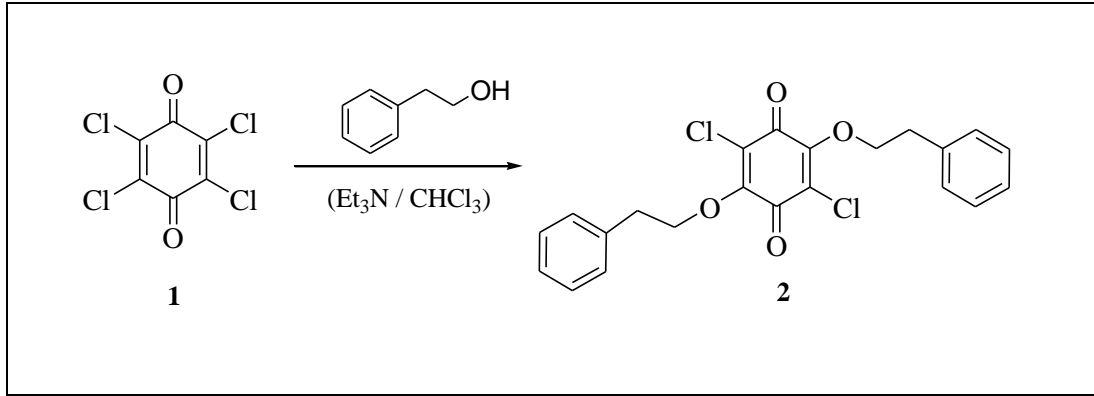
3. MALZEME VE YÖNTEM

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

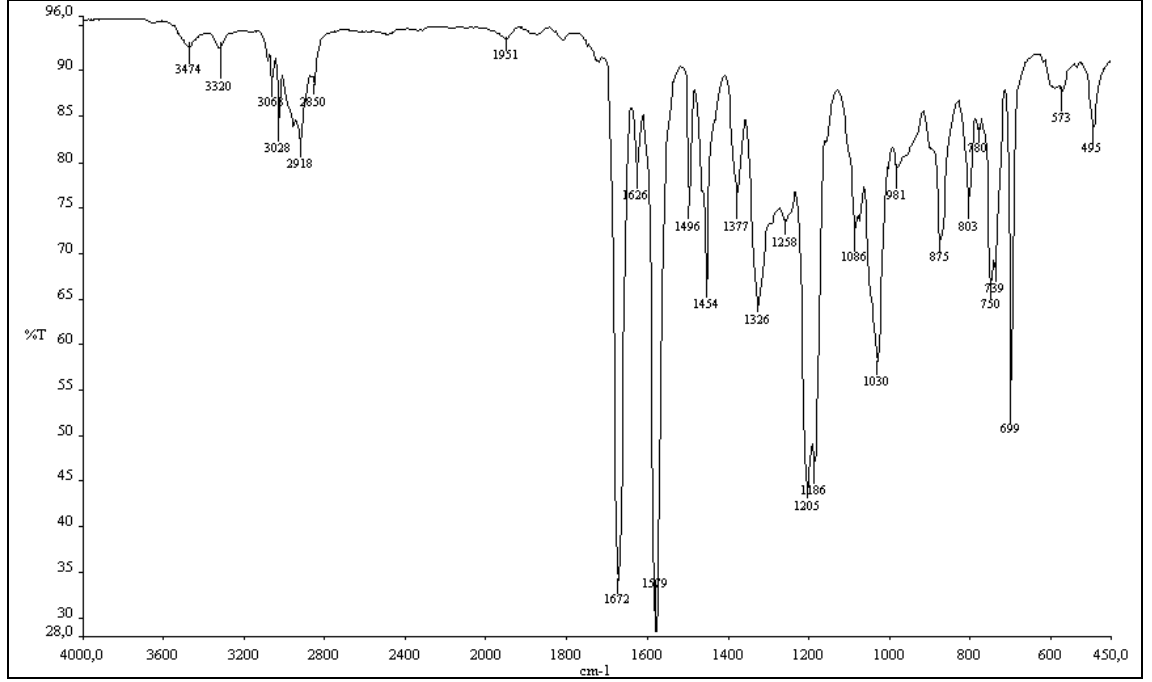
Bu bölümde deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin spektroskopik verileri ve bu yapıları destekleyen analiz sonuçları (Mikroanaliz, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS)verilmektedir.

3.1.1. *p*-Kloranil'in 2-Fenil Etanol ile Reaksiyonu :

p-Kloranil'in 2-fenil etanol ile kloroform ortamında Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **2** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: Petrol eteri/CHCl₃(1:1)].

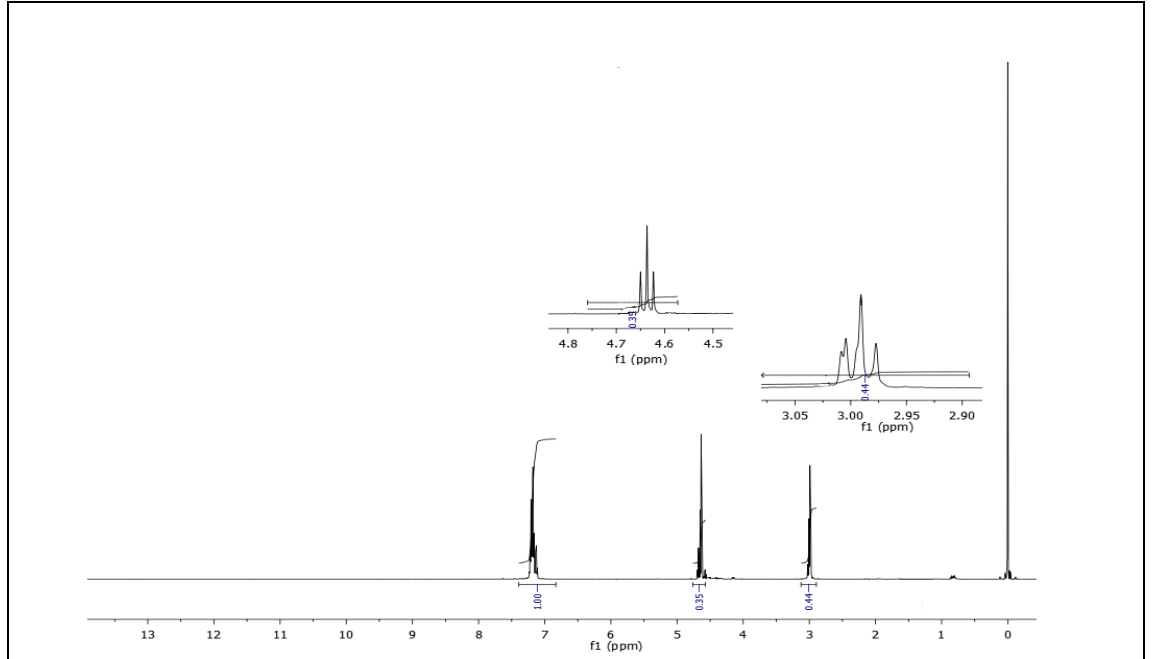


2 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom}) ait gerilme bandı $\nu = 3062 \text{ cm}^{-1}$, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3028, 2919 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise $\nu = 1672 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1579 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



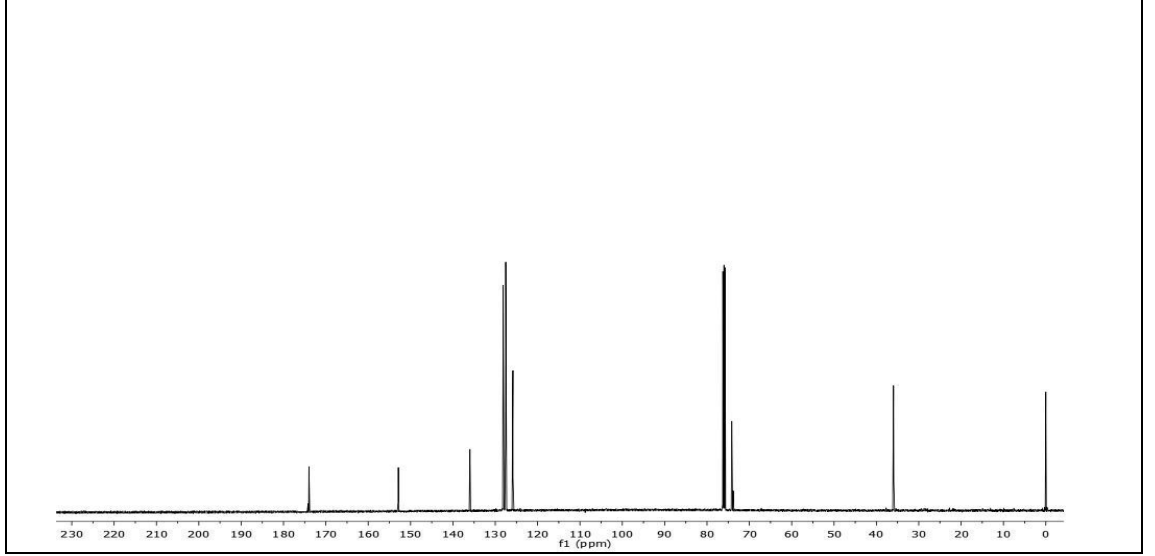
Şekil 3.1: 2 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

2 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; benzen halkasına komşu olan ($-\text{CH}_2$) grubuna ait protonlar triplet olarak $\delta = 2,99$ ppm'de, ($-\text{OCH}_2$) grubunda bulunan protonlar triplet olarak $\delta = 4.64$ ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler (H_{arom}) ise $\delta = 7.12 - 7.22$ ppm'de multipler olarak görüldü.



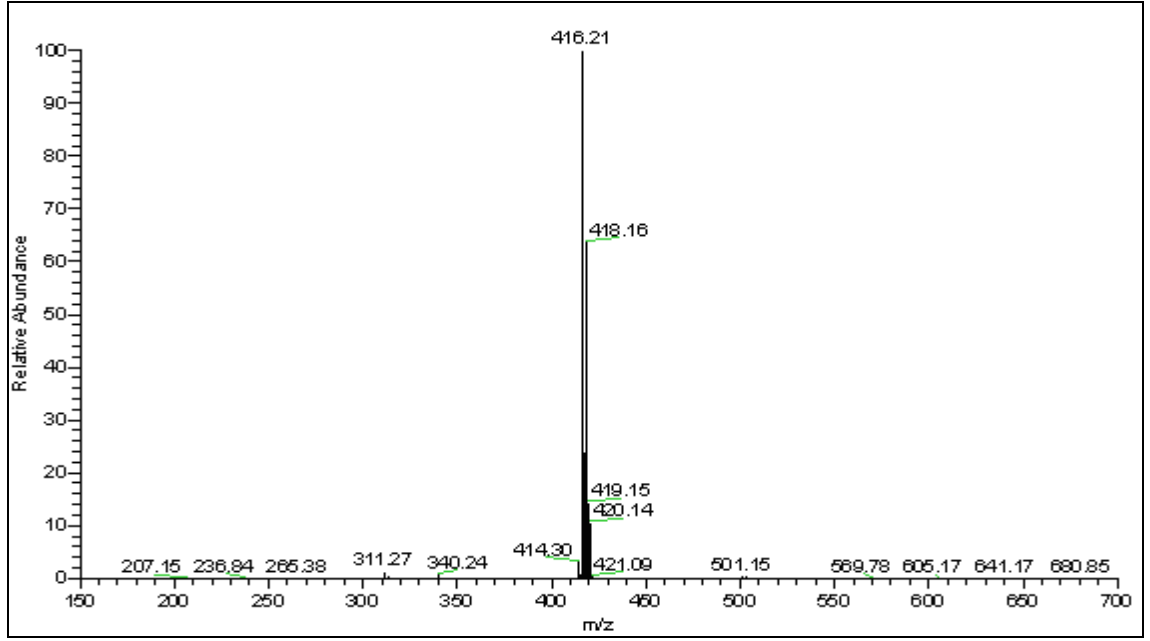
Şekil 3.2: 2 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

2 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 35.96$ ppm'de ($-\text{CH}_2$), $\delta = 74.16$ ppm'de ($-\text{O}-\text{CH}_2$) görülürken, aromatik gruba (C_{arom} , CH_{arom}) ait karbonlar 125.83, 127.54, 128.15 ppm'de görüldü. $\delta = 135.99$ ppm'de ($\text{C}-\text{Cl}$), $\delta = 152.89$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}$), karbonil grbuna ait karbonlar ise $\delta = 174.01$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.

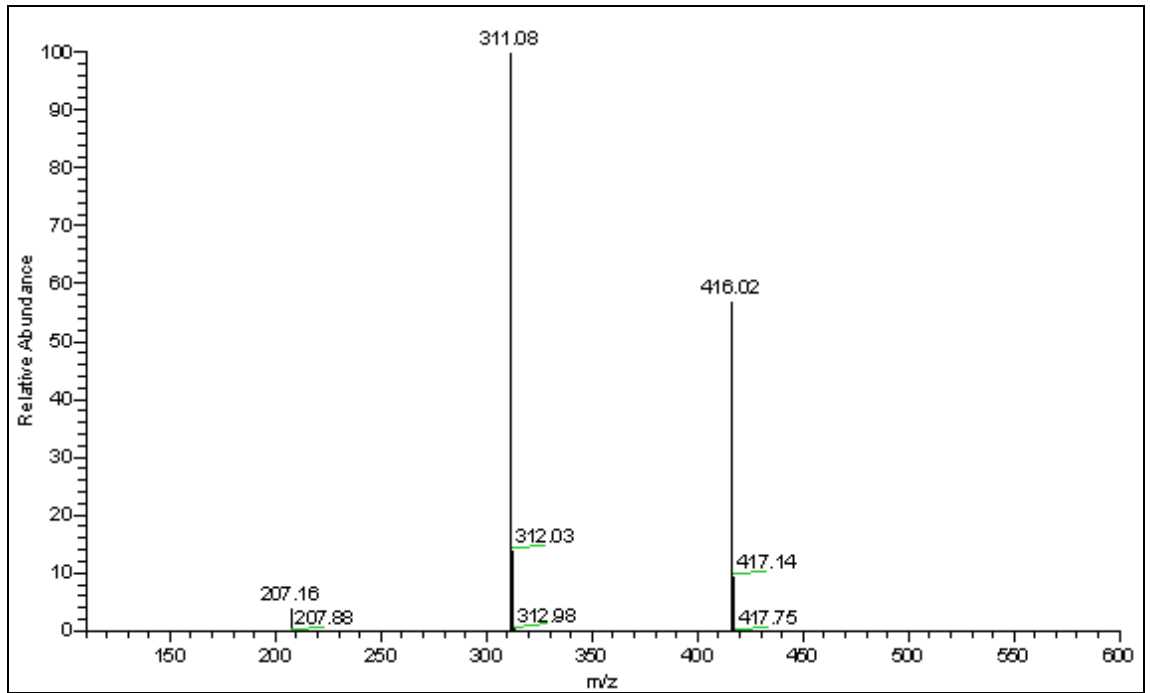


Şekil 3.3: **2** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_4$ ($M_A = 417.28$ g/mol) olan **2** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **2** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 416$ $[\text{M}]^-$ olarak belirlendi. Yapıdan bir $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$ grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 311$ $[\text{M}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)]^-$ olarak bulundu.



Şekil 3.4: 2 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

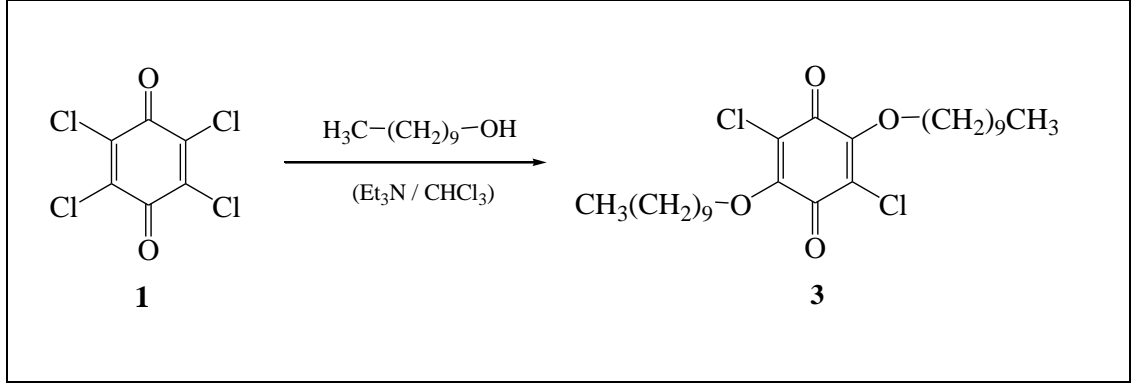


Şekil 3.5: 2 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu

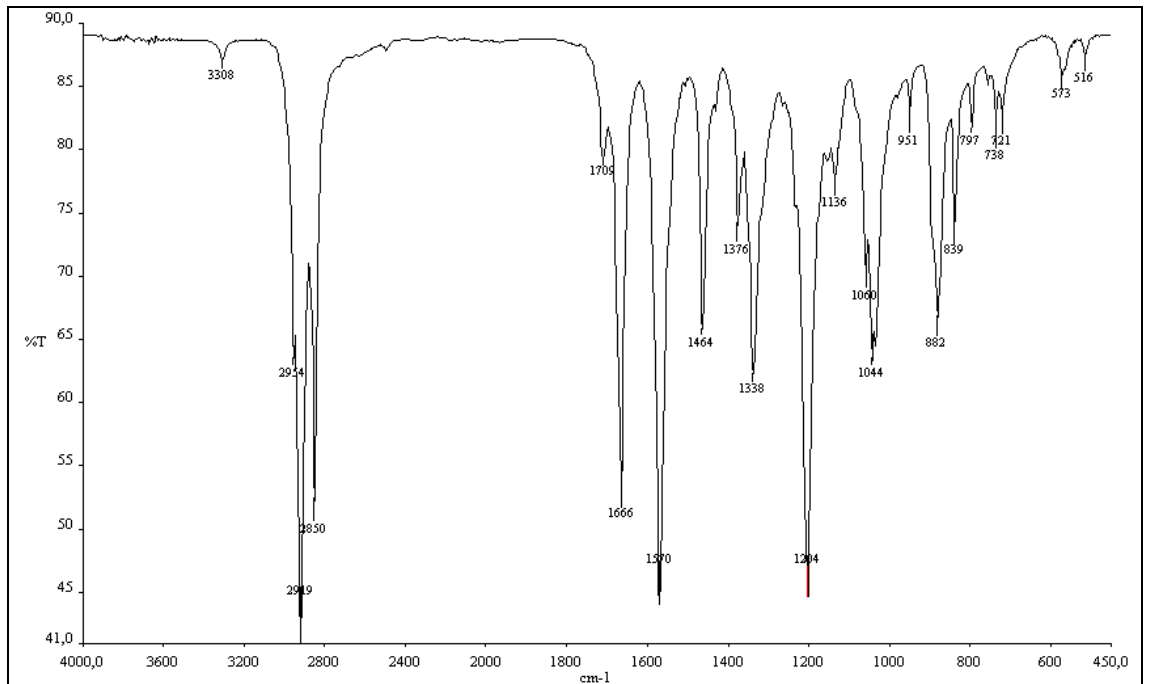
2 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.2. *p*-Kloranil'in 1-Dekanol ile Reaksiyonu

p-Kloranil'in 1-Dekanol ile kloroform ortamında Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **3** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: CHCl₃].

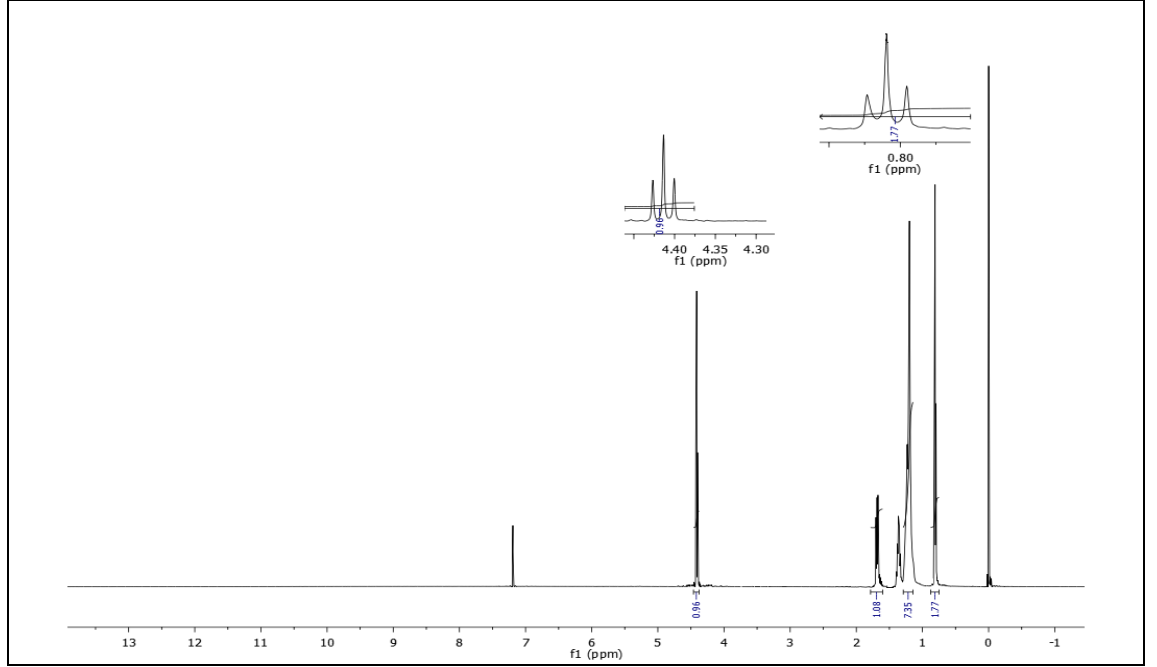


3 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2954, 2919, 2850 \text{ cm}^{-1}$ 'de keskin pikler olarak görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1666 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1570 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



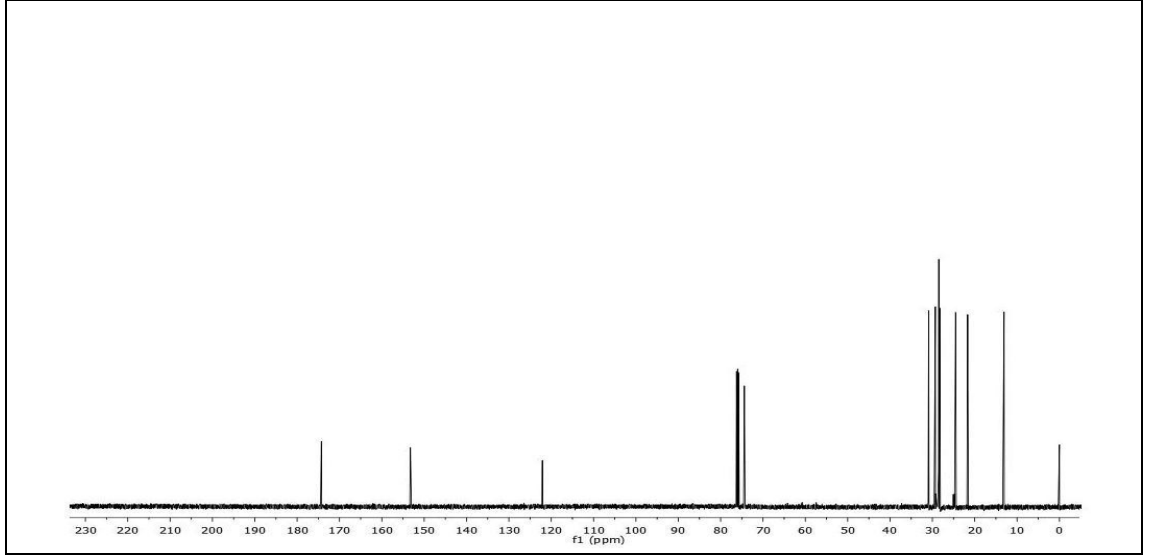
Şekil 3.6: **3** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

3 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil grubuna ($-\text{CH}_3$) ait protonlar triplet olarak $\delta = 0.81$ ppm'de, ($-\text{OCH}_2-$) grubunda bulunan protonlar $\delta = 4.41$ ppm'de triplet olarak görüldü. Alkil zincirindeki diğer metilen protonları multipler olarak $\delta = 1.19-1.69$ ppm arasında gözlemlendi.



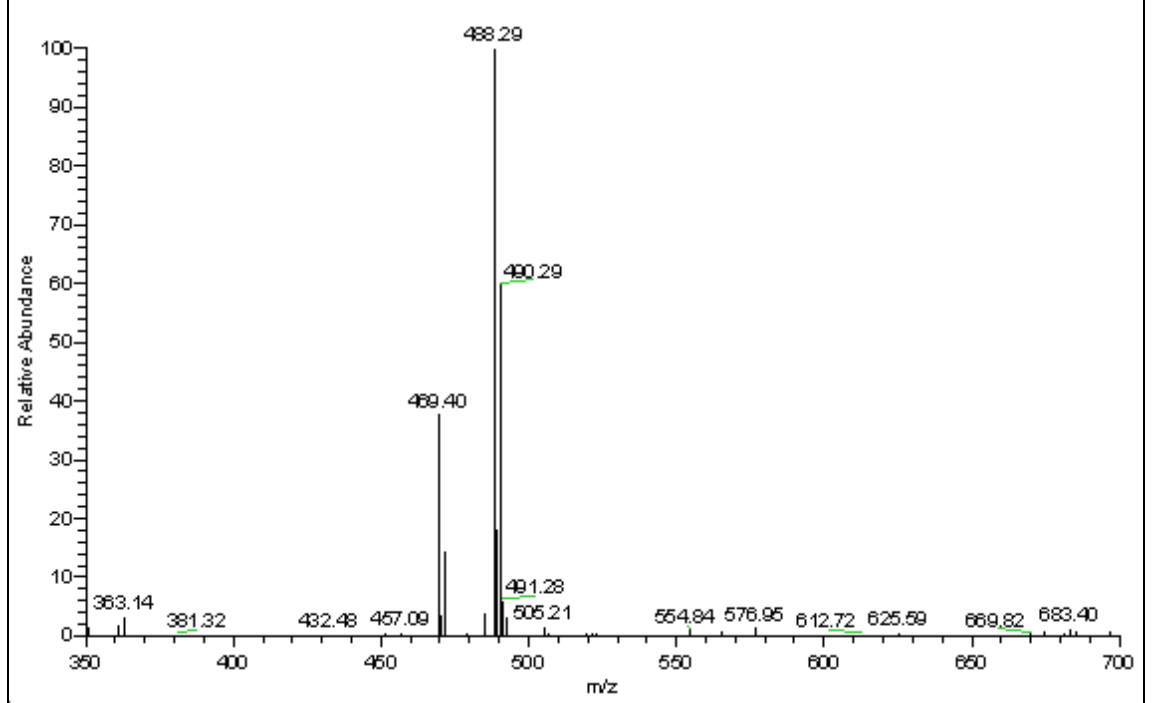
Şekil 3.7: **3** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

3 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil ($-\text{CH}_3$) karbonu $\delta = 14.07$ ppm'de, alkil zincirindeki 8 adet metilen karbonları ($-\text{CH}_2$) $\delta = 22.65, 25.52, 29.16, 29.27, 29.47, 30.29, 31.87$ ppm'de, yapıdaki ($-\text{OCH}_2-$) grubuna ait pik $\delta = 75.39$ ppm'de, 123.10 ppm'de ($\text{C}-\text{Cl}$), $\delta = 154.26$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 175.29$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.



Şekil 3.8: **3** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_4$ ($M_A = 489.52 \text{ g/mol}$) olan **3** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **3** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 488 [\text{M}]^-$ olarak belirlendi.

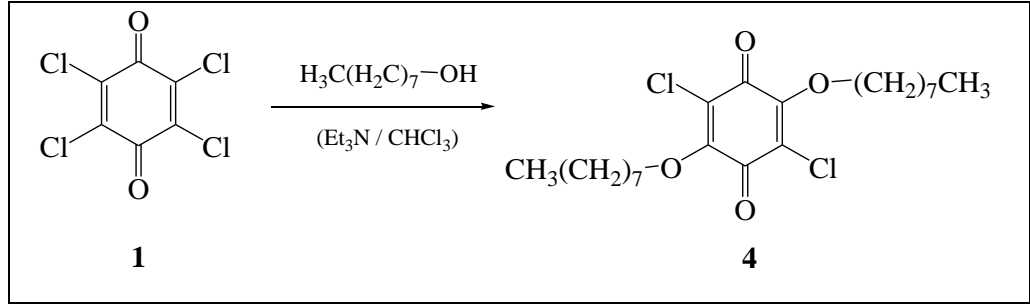


Şekil 3.9: **3** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

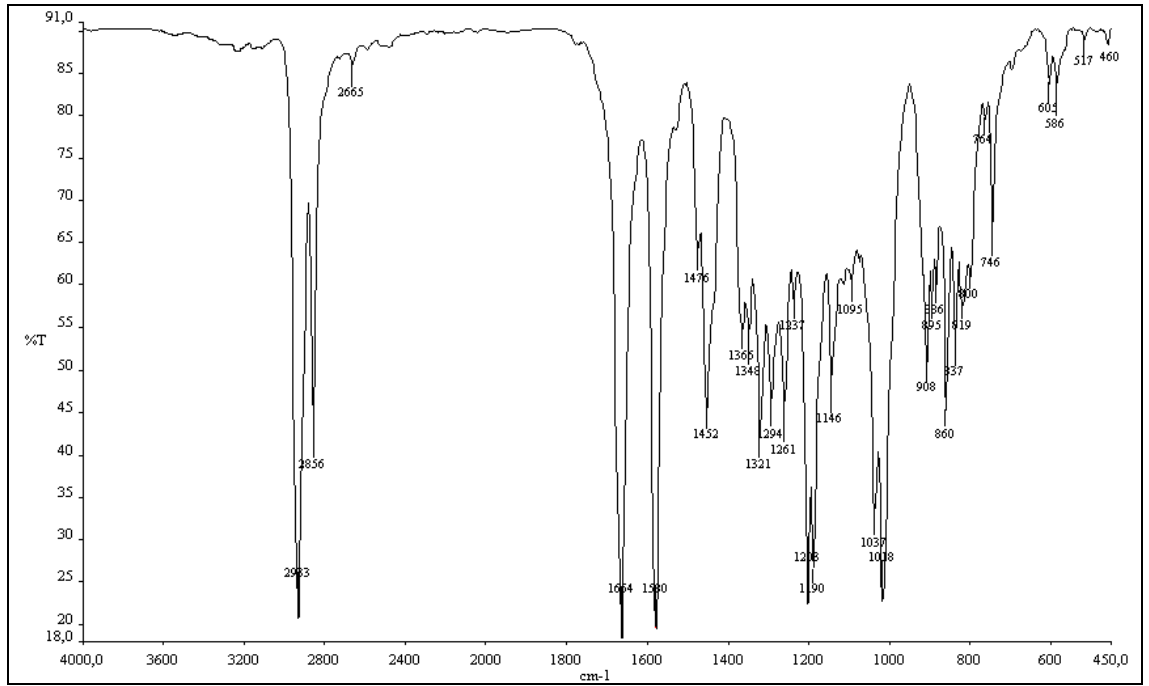
3 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.3. *p*-Kloranil 'in 1-Oktanol ile Reaksiyonu

p-Kloranil'in 1-Oktanol ile kloroformlu ortamda Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **4** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: CHCl₃].

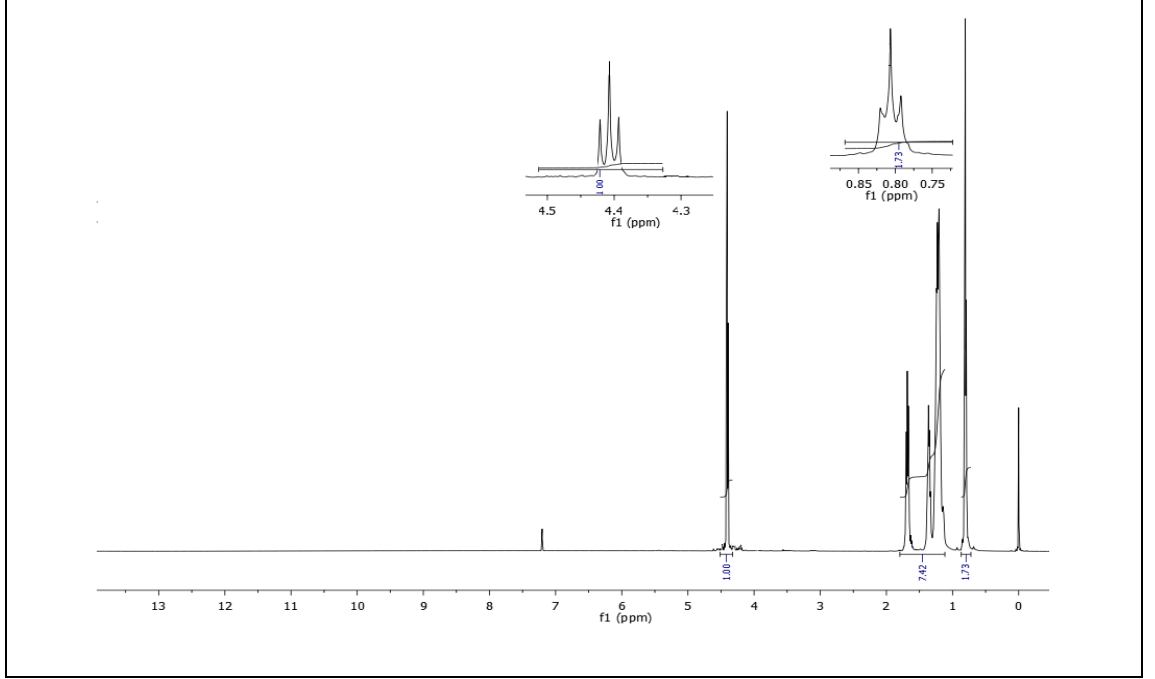


4 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2955, 2927, 2856 \text{ cm}^{-1}$ 'de keskin pikler olarak gözlemlendi. Yapıda bulunan karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1673 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1579 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



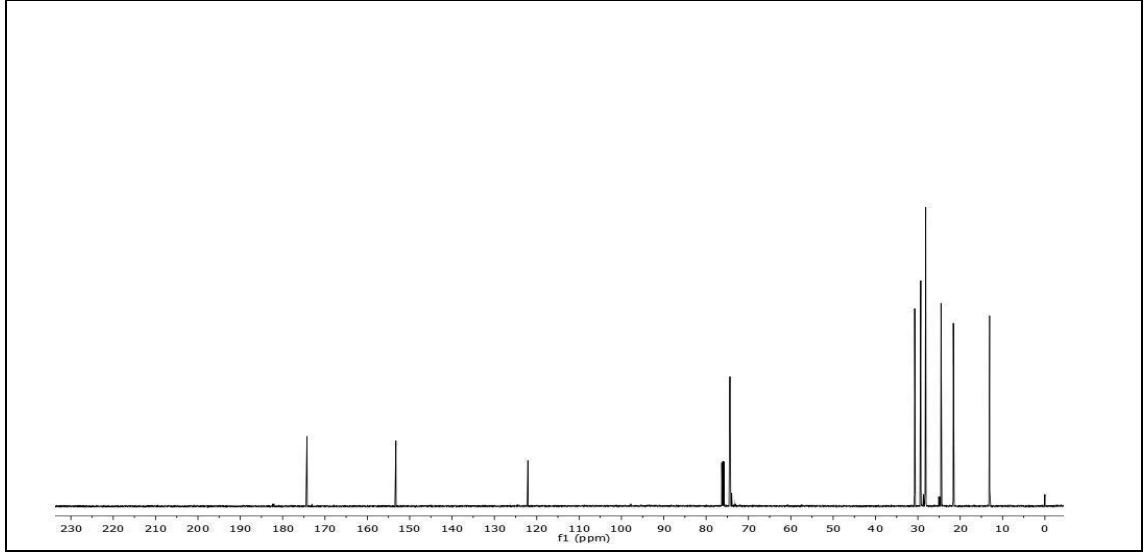
Şekil 3.10: **4** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

4 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil grubuna ($-\text{CH}_3$) ait protonlar triplet olarak $\delta = 0.81$ ppm'de, alkil zincirindeki diğer metilen protonları ($-\text{CH}_2$) multipler olarak $\delta = 1.14 - 1.71$ ppm arasında, ($-\text{OCH}_2-$) grubunda bulunan protonlar $\delta = 4.41$ ppm'de triplet olarak görüldü.



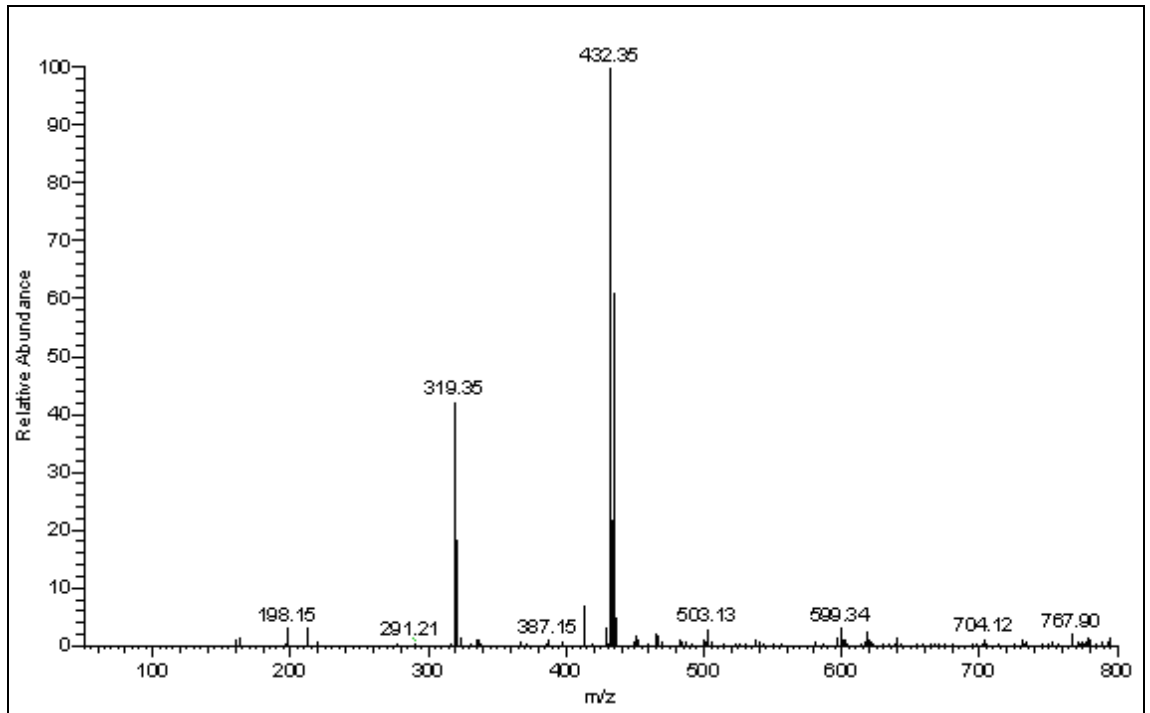
Şekil 3.11: **4** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

4 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil ($-\text{CH}_3$) karbonu $\delta = 13.05$ ppm'de, alkil zincirindeki 6 adet metilen karbonları ($-\text{CH}_2$) $\delta = 21.62, 24.53, 28.14, 29.31, 30.75$ ppm'de, yapıdaki ($-\text{OCH}_2-$) grubuna ait pik $\delta = 74.37$ ppm'de, $\delta = 122.10$ ppm'de (C-Cl), $\delta = 153.26$ ppm'de ($=\text{C-O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 174.26$ ppm'de (C=O) gözlemlendi.

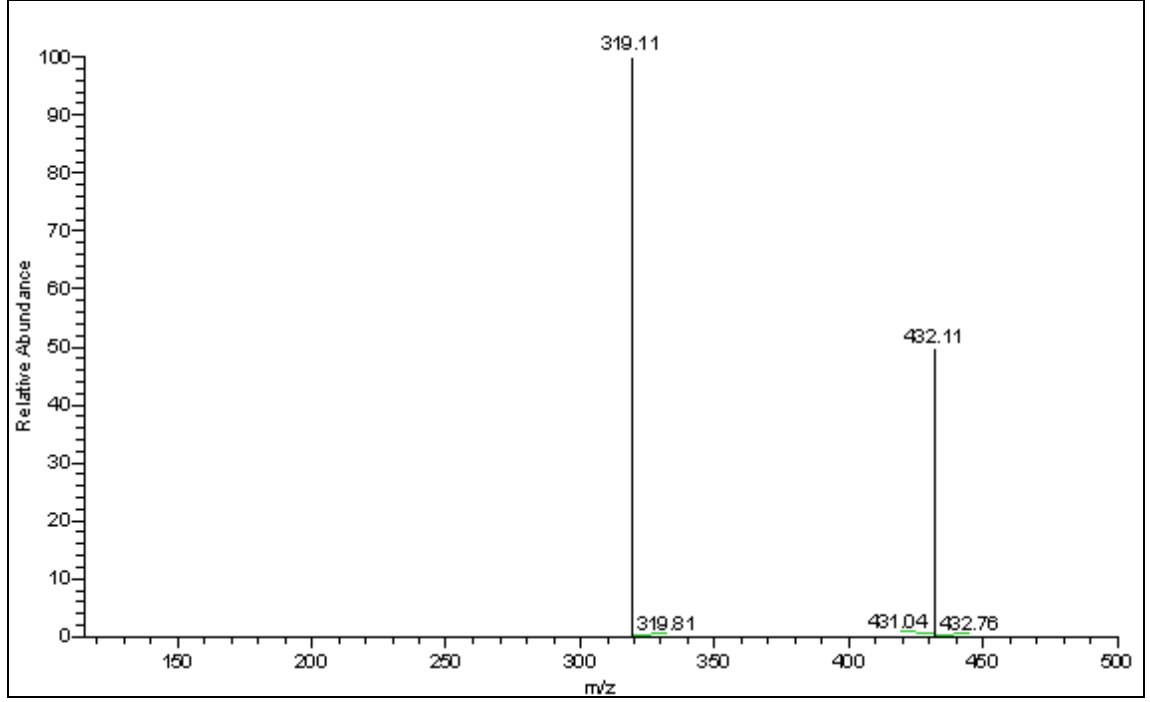


Şekil 3.12: **4** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{O}_4$ ($M_A = 433.41$ g/mol) olan **4** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **4** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 432$ $[\text{M}]^-$ olarak belirlendi. **4** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Yapıdan bir $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-]$ grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 319$ $[\text{M}-((\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3)]^-$ olarak bulundu.



Şekil 3.13: **4** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

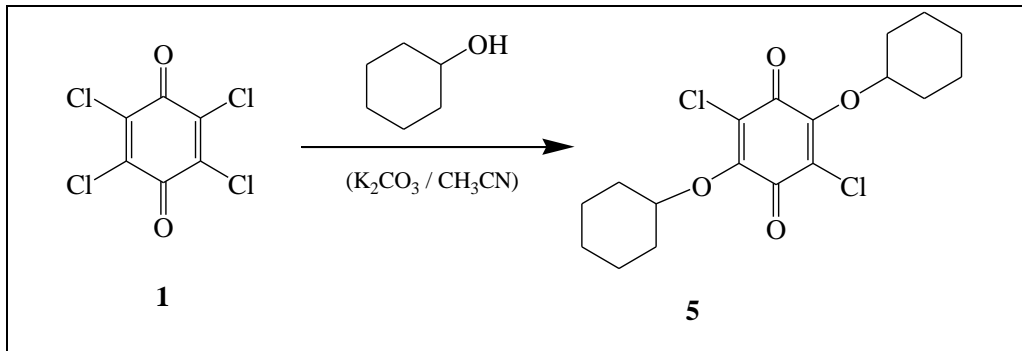


Şekil 3.14: 4 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu

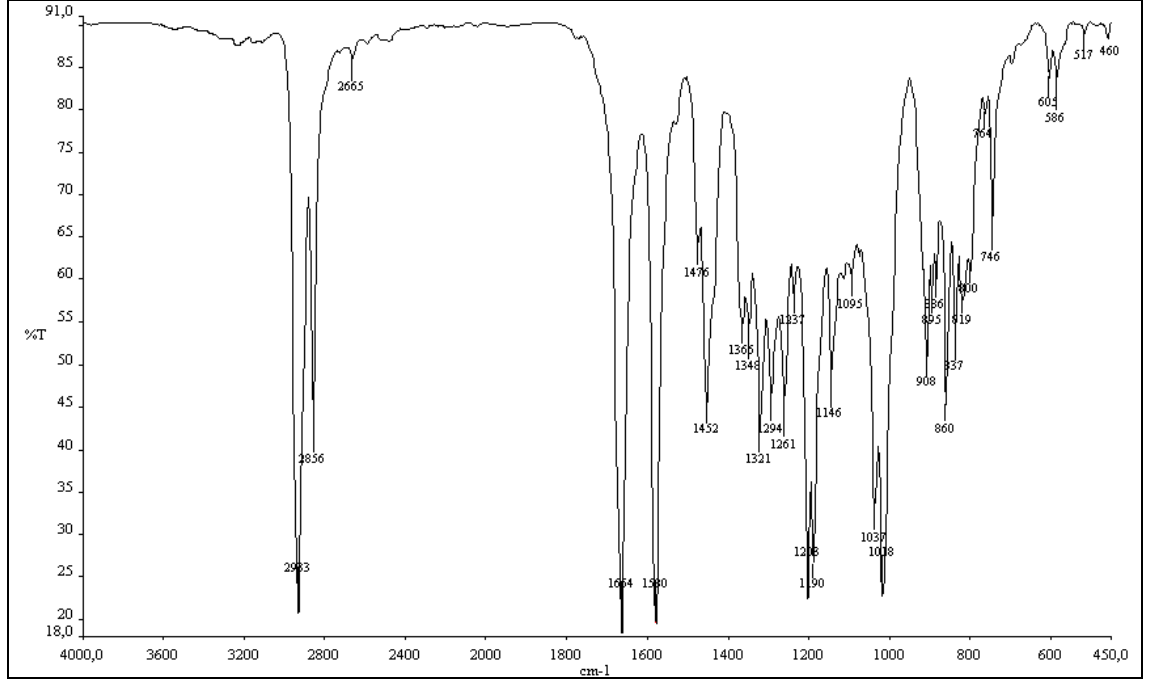
4 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.4 *p*-Kloranil'in Sikloheksanol ile Reaksiyonu

p-Kloranil'in Sikloheksanol ile Asetonitrilli ortamda K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe 5 bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: Petrol eteri/ CH_2Cl_2 (2:1)].

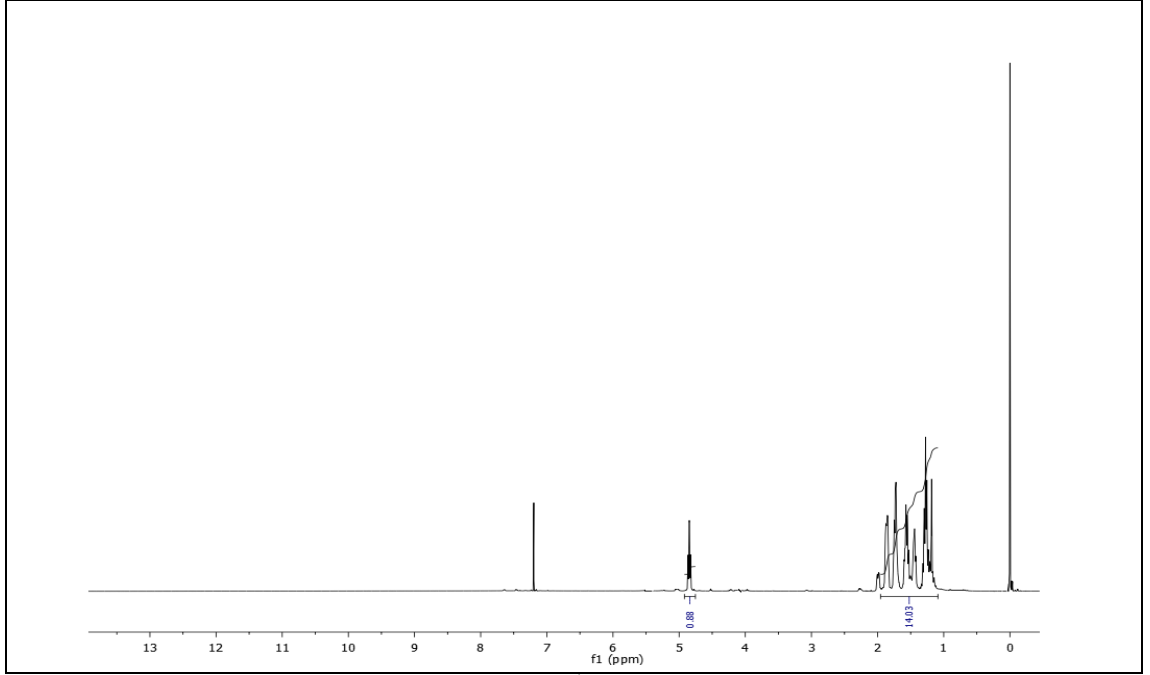


5 bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2933, 2856 \text{ cm}^{-1}$ 'de keskin pikler olarak gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1664 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



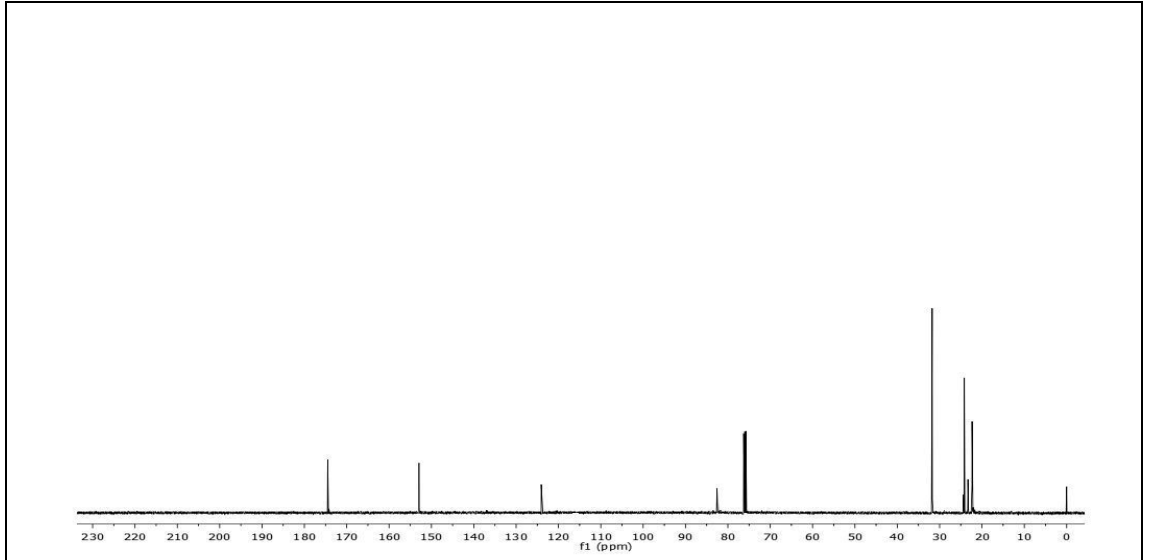
Şekil 3.15: **5** No'lu Bileşimin IR (KBr) Spektrumu

5 bileşiminin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; Sikloalkil zincirindeki metilen protonları ($-\text{CH}_2-$) multiplere olarak $\delta = 1.18 - 2.00 \text{ ppm}$ arasında gözlemlendi. ($-\text{OCH}-$) grubunda bulunan protonlar $\delta = 4.85 \text{ ppm}$ 'de multiplere görüldü.



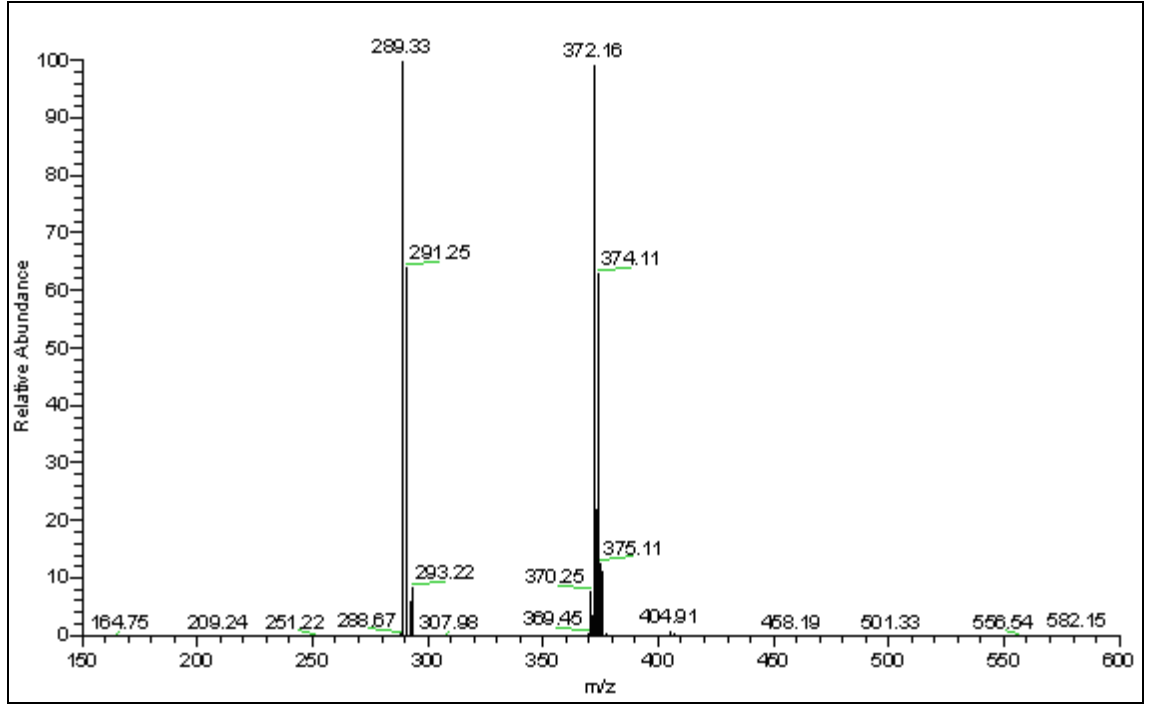
Şekil 3.16: **5** No'lu Bileşiğın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

5 bileşiğının $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; sikloalkil zincirinde bulunan 5 adet metilen grubunun karbonları $\delta = 22.34, 23.31, 24.17, 31.76$ ppm arasında görüldü. Yapıdaki (-OCH-) grubuna ait pik $\delta = 82.57$ ppm'de, $\delta = 124.09$ ppm'de (C-Cl), $\delta = 152.95$ ppm'de (=C-O), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 174.51$ ppm'de (C=O) gözlemlendi.

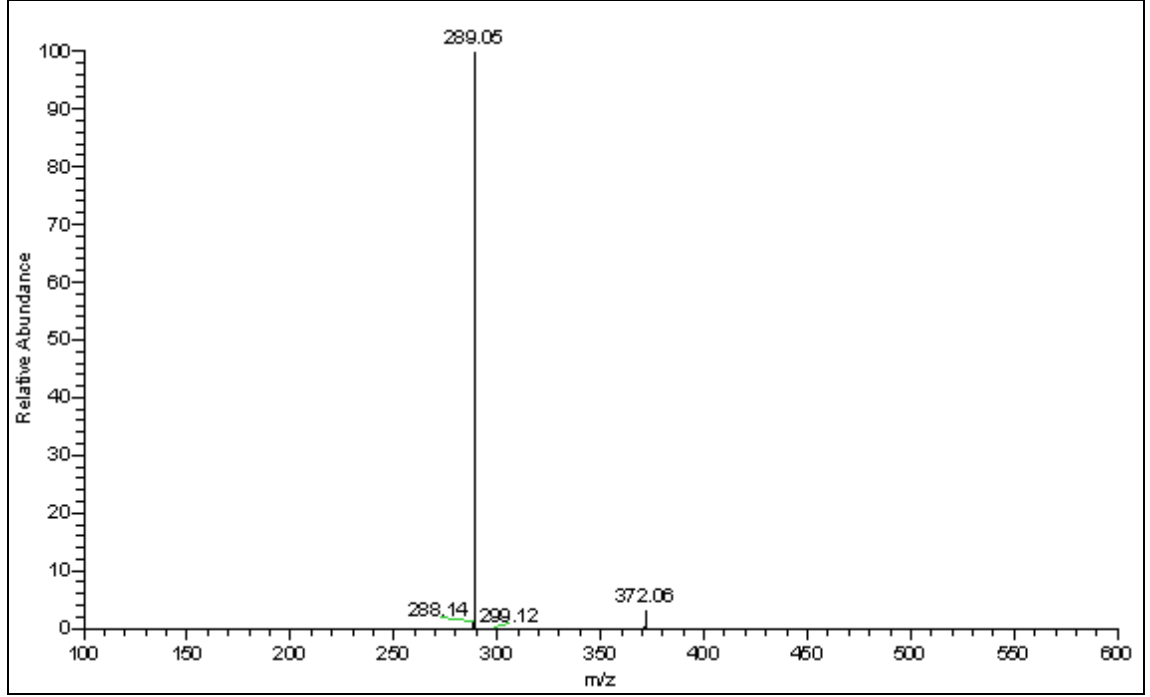


Şekil3.17: **5** No'lu Bileşiğın $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $C_{18}H_{22}Cl_2O_4$ ($M_A = 373.27$ g/mol) olan **5** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **5** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 372 [M]^-$ olarak belirlendi. **5** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Yapıdan bir [siklo C_6H_{11}] grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 289 [M\text{-siklo}C_6H_{11}]^-$ olarak bulundu.



Şekil 3.18: **5** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

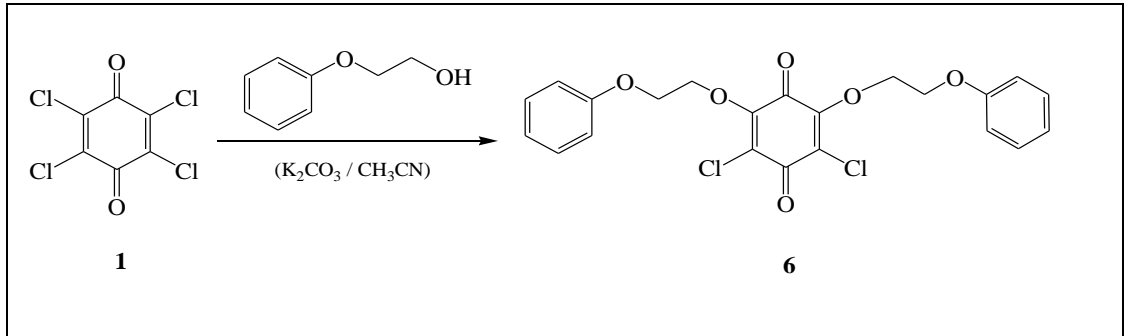


Şekil 3.19: 5 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu

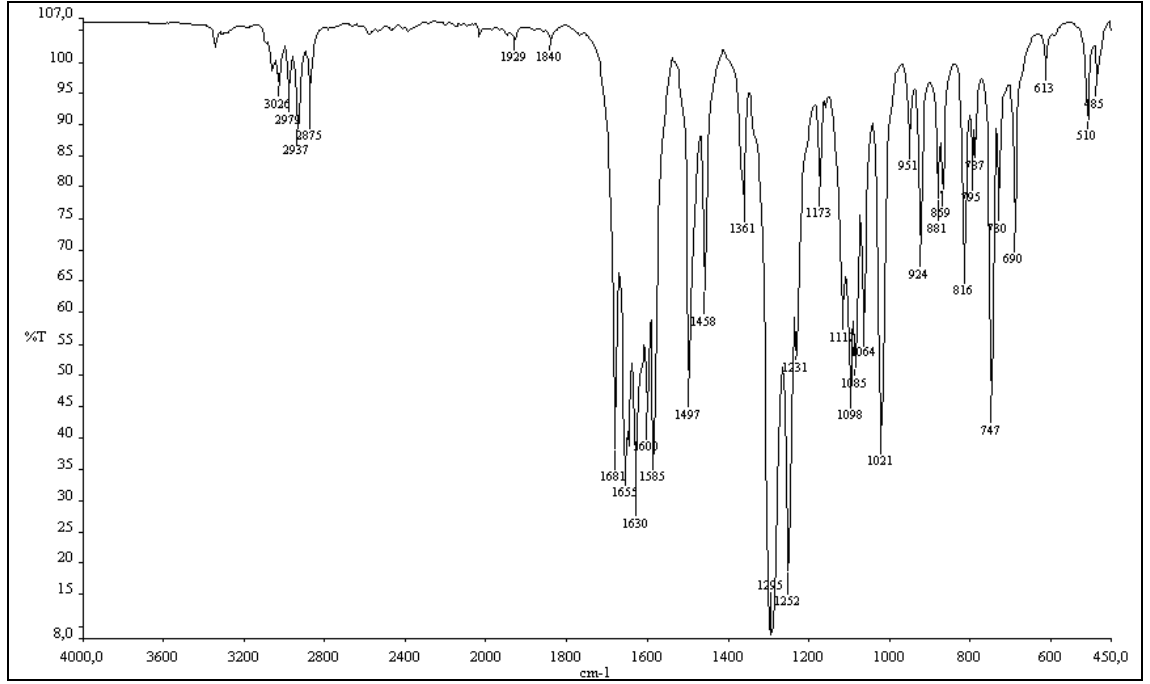
5 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.5. *p*-Kloranil'in Etilen Glikol Monofenileter ile Reaksiyonu

p-Kloranil'in Etilenglikol monofenileter ile Asetonitrilli (CH₃CN) ortamda K₂CO₃ varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe 6 bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: CHCl₃].

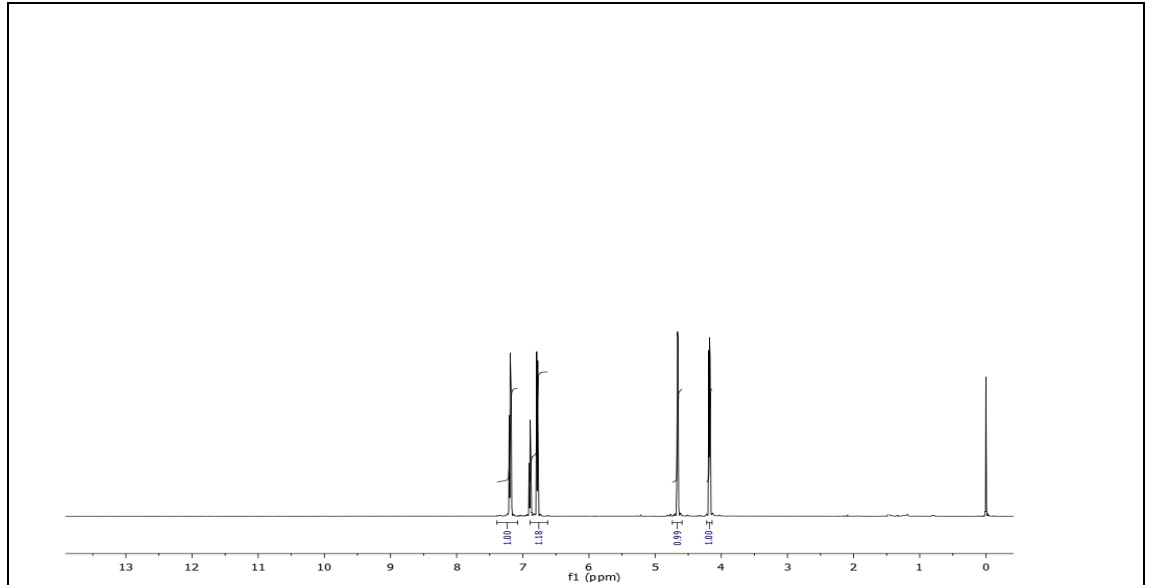


6 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom}) ait gerilme bandı $\nu = 3026 \text{ cm}^{-1}$ alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2979, 2937, 2875 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1681 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1585 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



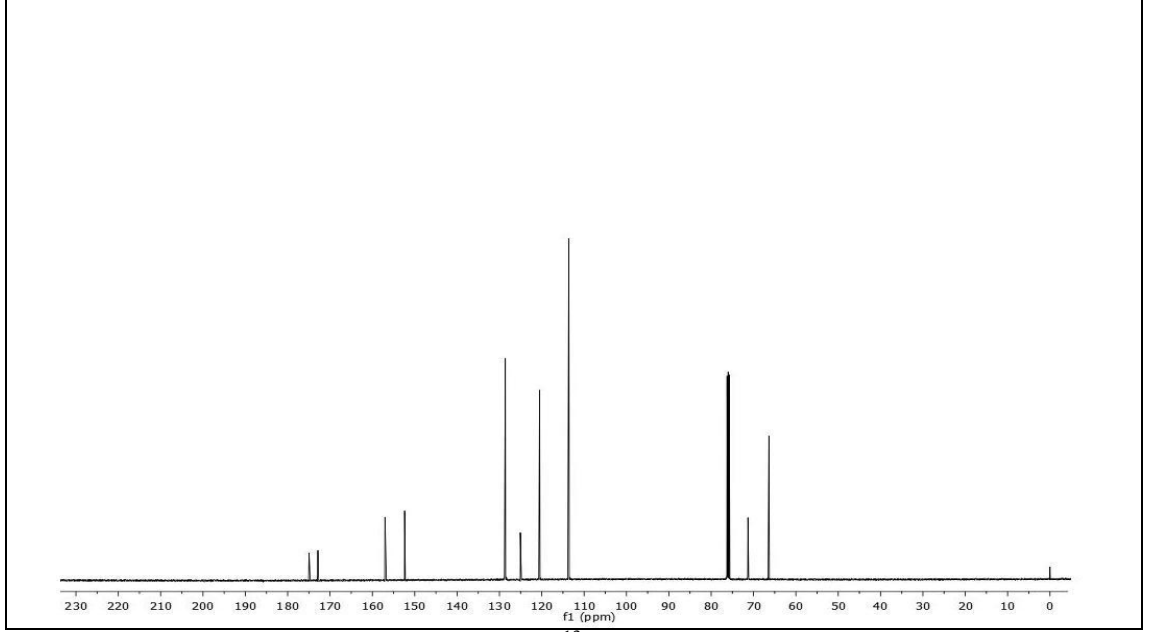
Şekil 3.20: 6 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

6 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $(-\text{OCH}_2-)$ grubunda bulunan protonlar $\delta = 4.17, 4.66$ ppm'de multipler olarak görüldü. Aromatik gruba ait protonlar ise (CH_{arom}) $\delta = 7.10 - 6.70$ ppm'de multipler olarak gözlemlendi.



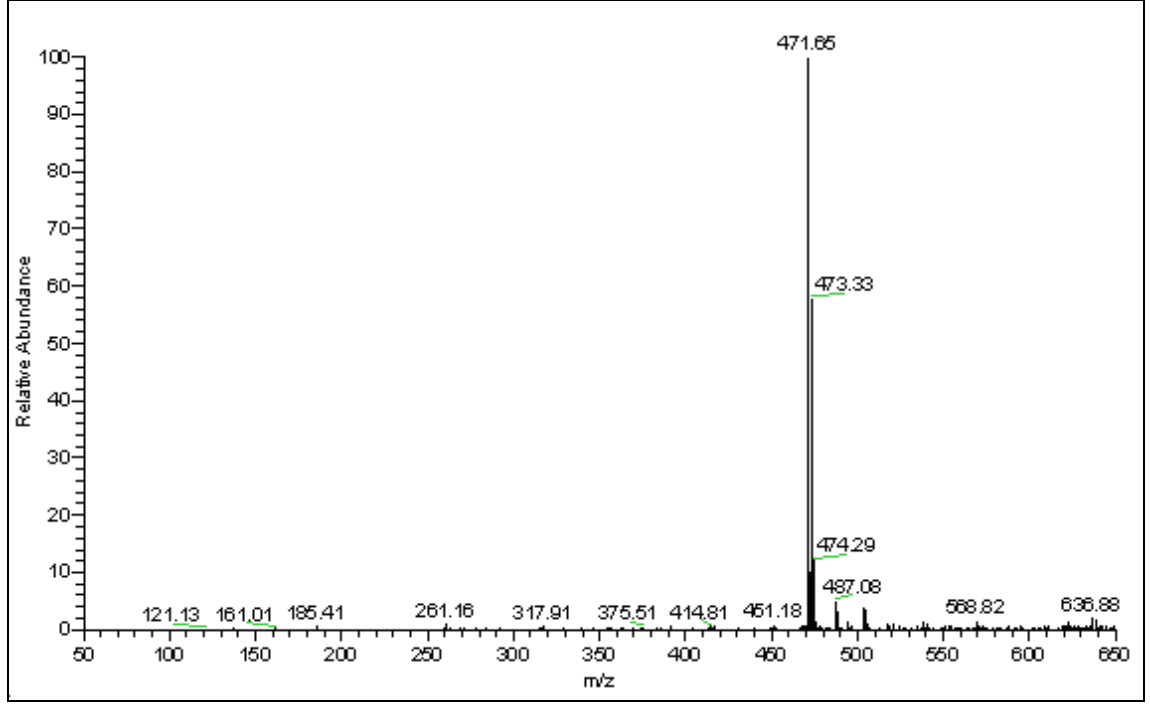
Şekil 3.21: 6 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

6 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki ($-\text{OCH}_2-$) $\delta = 71.32, 66.37$ ppm'de, aromatik grupta bulunan karbon atomları ($\text{CH}_{\text{arom}}, \text{C}_{\text{arom}}$) $\delta = 113.62, 120.53, 125.08, 128.62$ ppm'de, $\delta = 152.40$ ppm'de ($\text{C}-\text{Cl}$), $\delta = 157.05$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ($\text{C}=\text{O}$) ise $\delta = 172.88, 174.97$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil3.22: **6** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_6$ ($M_A = 449.28$ g/mol) olan **6** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **6** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 471$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi.

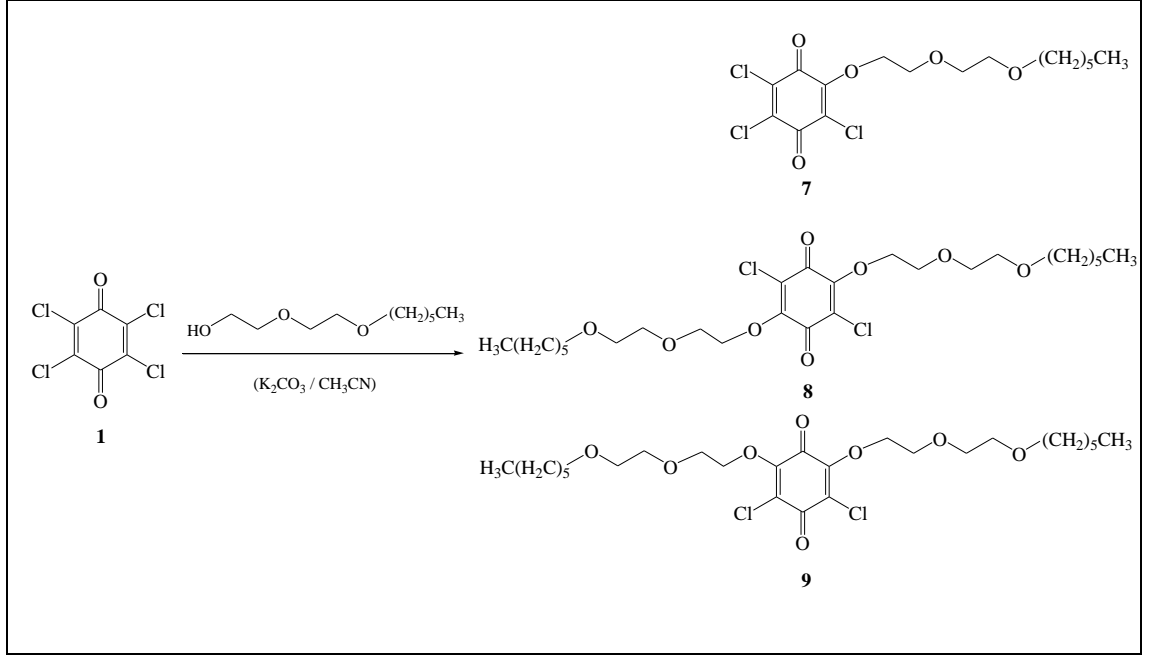


Şekil 3.23: 6 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu

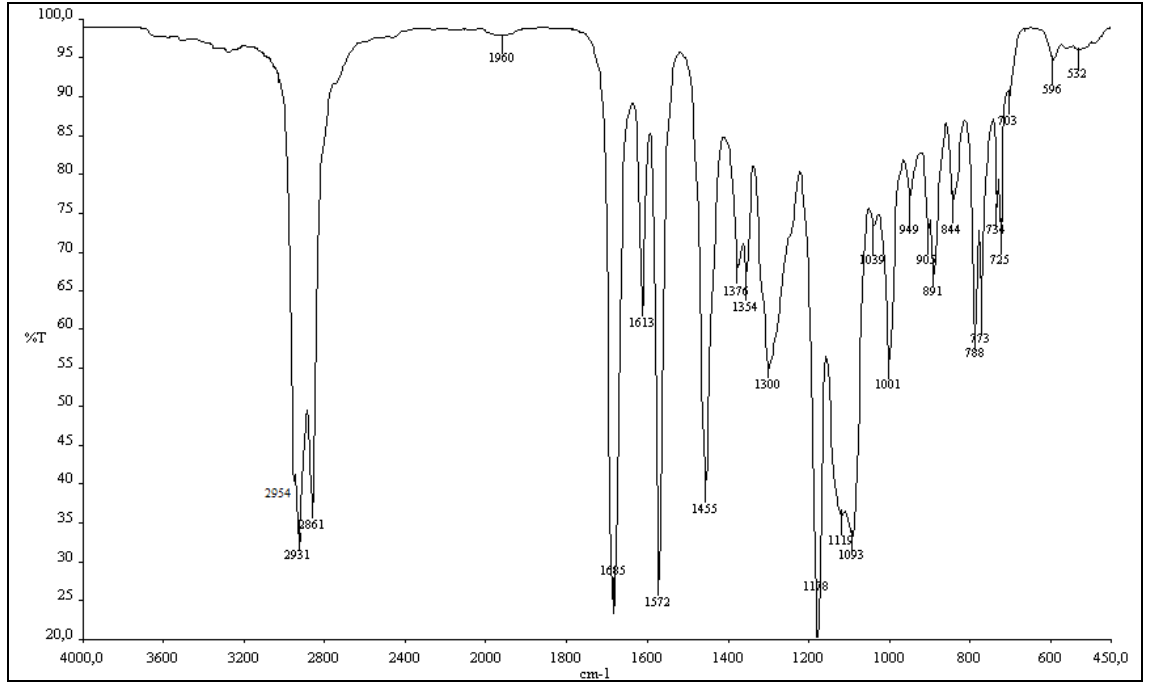
6 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.6 *p*-Kloranil'in Dietilenglikol mono-*n*-hekzileter ile Reaksiyonu

p-Kloranil 'in Dietilenglikol mono-*n*-hekzileter ile Asetonitril (CH₃CN) ortamda K₂CO₃ varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **7**, **8** ve **9** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: Petrol eteri/CH₂Cl₂(1:2)].

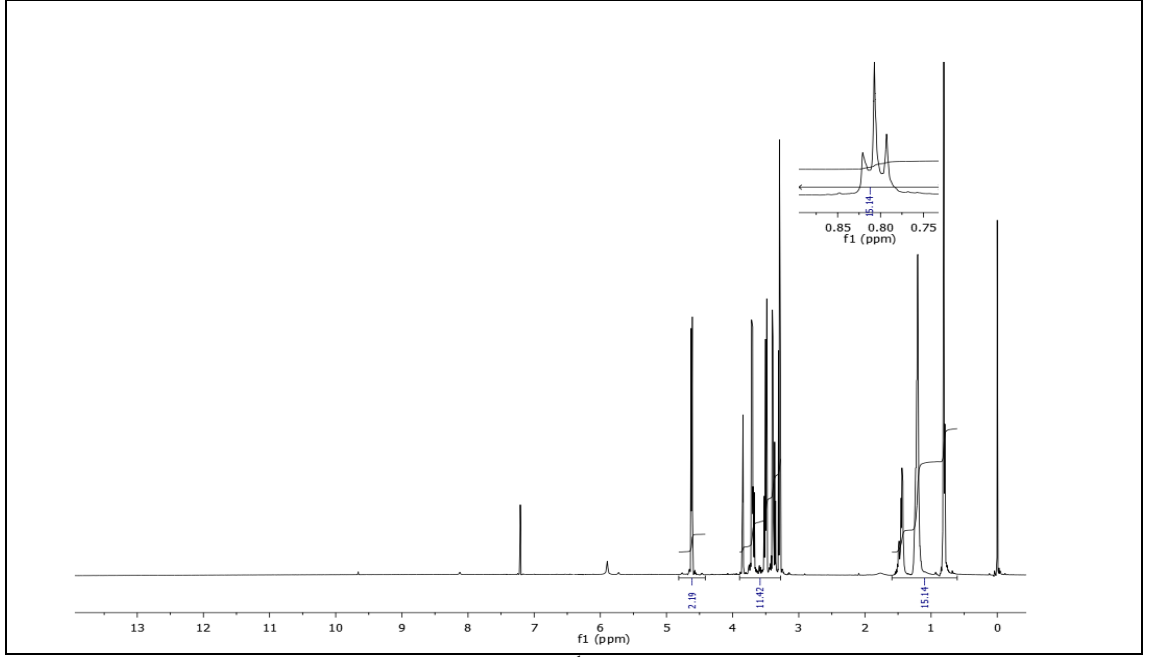


7 bileşinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2954, 2931, 2861 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1685 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1572 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



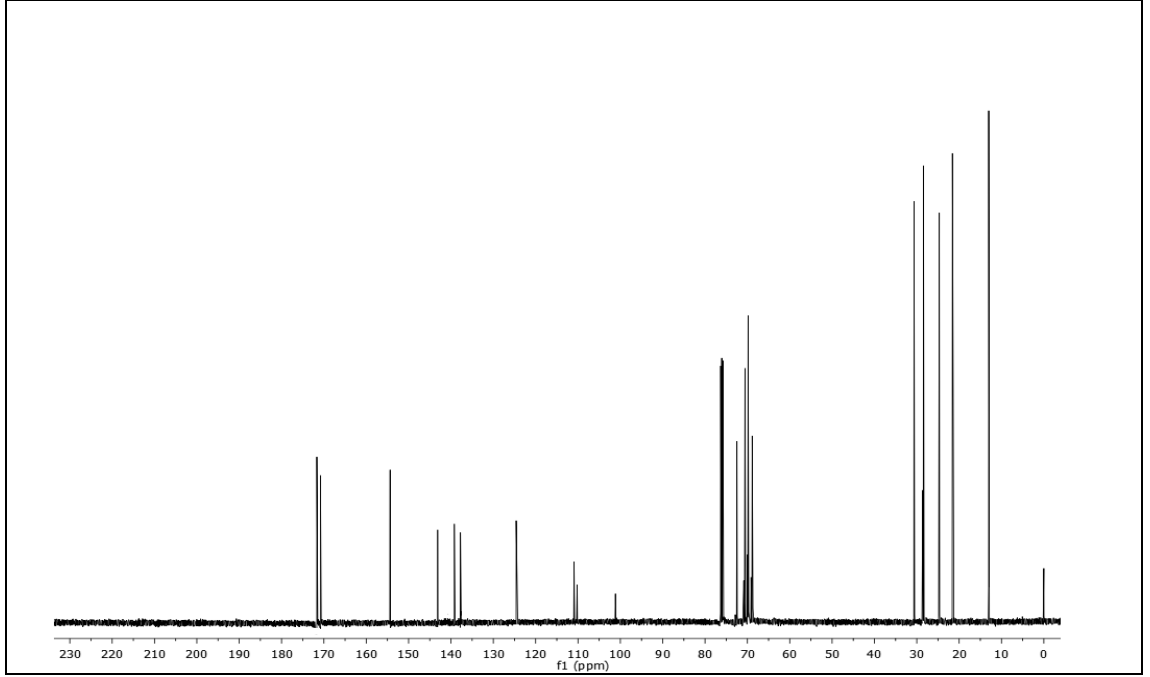
Şekil 3.24: 7 No'lu Bileşinin IR (KBr) Spektrumu

7 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil grubuna ($-\text{CH}_3$) ait protonlar triplet olarak $\delta = 0.81$ ppm'de, alkil zincirindeki diğer metilen protonları ($-\text{CH}_2$) multipler olarak $\delta = 1.20 - 1.44$ ppm arasında, $((\text{CH}_2)_5-\text{OCH}_2-)$ grubunda bulunan protonlar triplet olarak $\delta = 3.29$ ppm'de görüldü. $\delta = 3.31-3.71$ ppm'de ($-\text{O}-\text{CH}_2$), multipler olarak, $\delta = 4.61$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$) multipler gözlemlendi.



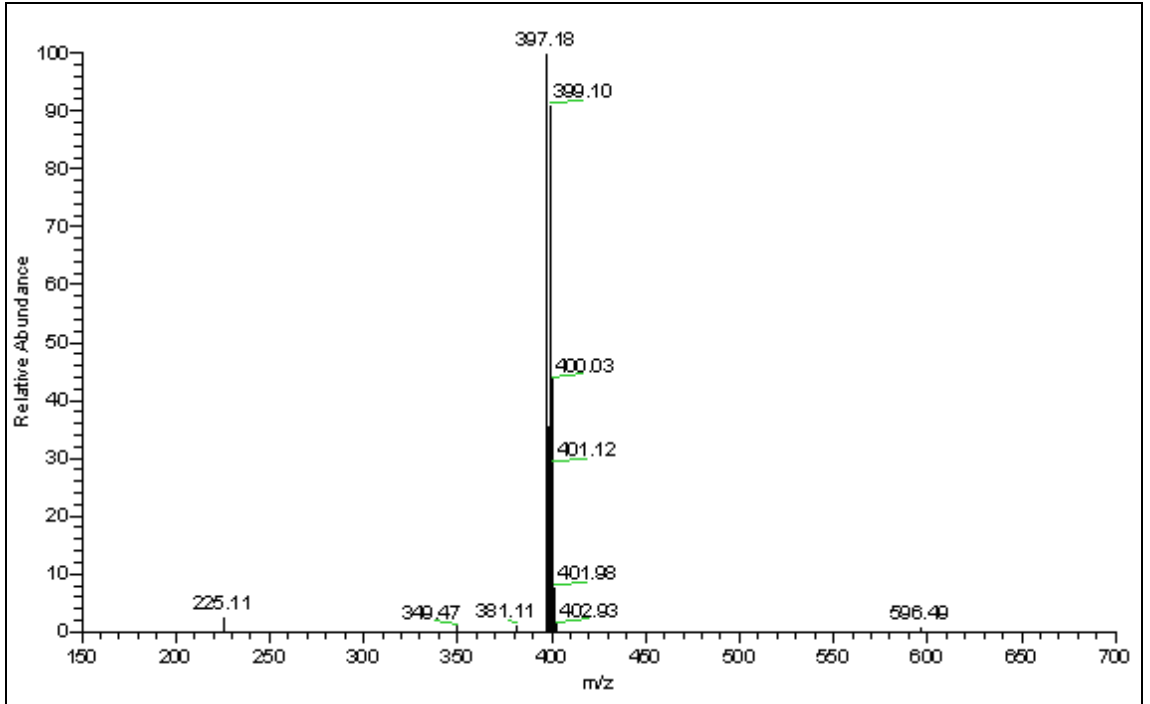
Şekil 3.25: **7** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

7 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil ($-\text{CH}_3$) karbonu $\delta = 13.01$ ppm'de, alkil zincirindeki 4 adet metilen karbonları $\delta = 21.59, 24.69, 28.42, 30.64$ ($-\text{CH}_2$) ppm'de, $\delta = 68.87, 69.83, 70.57, 70.61, 72.48$ ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), $\delta = 124.61, 137.77$ ppm'de ($\text{C}-\text{Cl}$), $\delta = 154.37$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 170.84, 171.68$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.



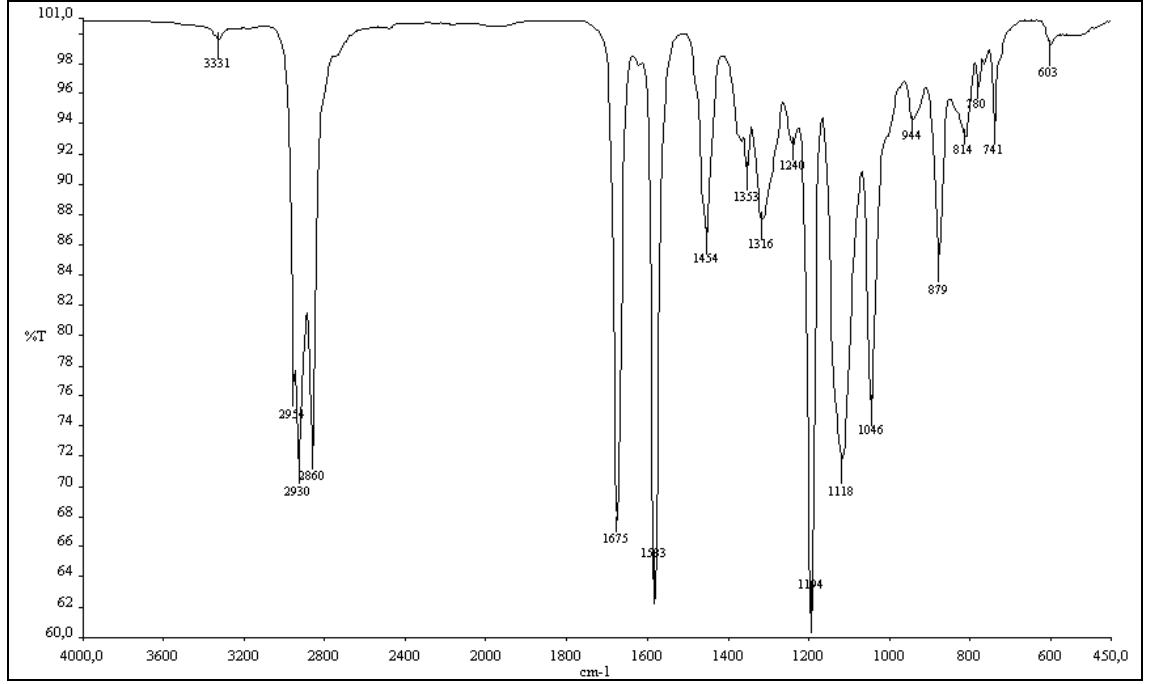
Şekil 3.26: 7 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{O}_5$ ($M_A = 399.69 \text{ g/mol}$) olan **7** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **7** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 397$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ olarak belirlendi.



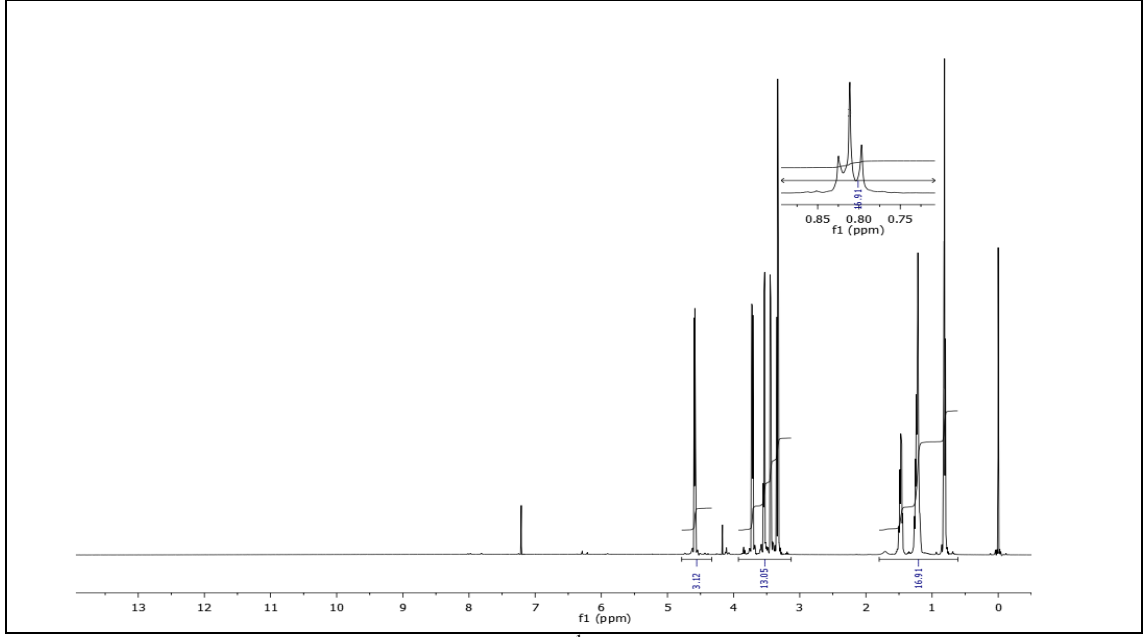
Şekil 3.27: 7 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

8 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2954, 2930, 2860 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1675 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1583 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



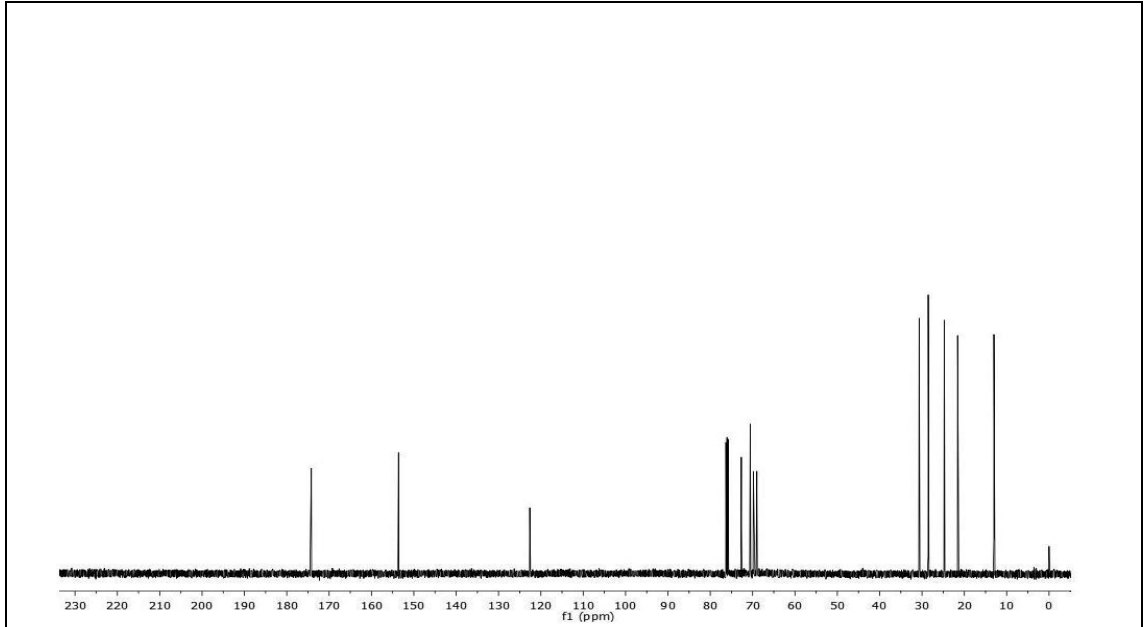
Şekil 3.28: **8** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

8 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil grubuna ($-\text{CH}_3$) ait protonlar triplet olarak $\delta = 0.81 \text{ ppm}$ 'de, alkil zincirindeki diğer metilen protonları ($-\text{CH}_2$) multipler olarak $\delta = 1.20 - 1.47 \text{ ppm}$ arasında, $((\text{CH}_2)_5-\text{OCH}_2-)$ grubunda bulunan protonlar triplet olarak $\delta = 3.33 \text{ ppm}$ 'de görüldü. $\delta = 3.43-3.72 \text{ ppm}$ 'de ($-\text{O}-\text{CH}_2$) multipler olarak, $\delta = 4.58 \text{ ppm}$ 'de ($=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$) multipler gözlemlendi.



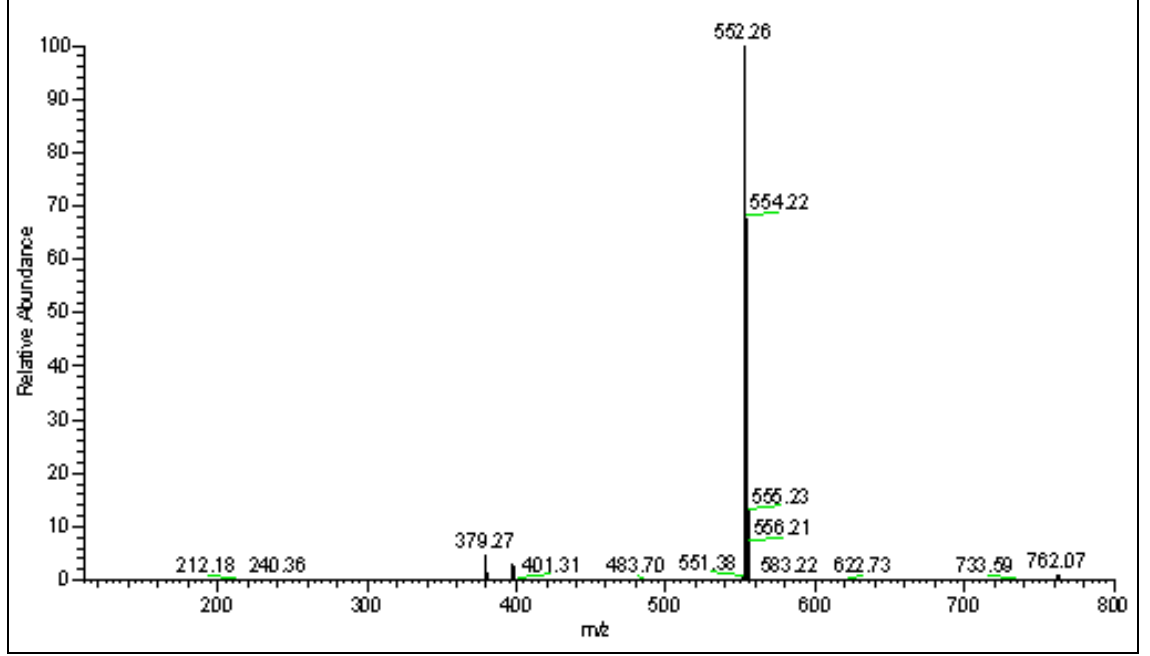
Şekil 3.29: **8** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

8 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil ($-\text{CH}_3$) karbonu $\delta = 13.02$ ppm'de, alkil zincirindeki 4 adet metilen karbonları $\delta = 21.59, 24.73, 28.53, 30.67$ ($-\text{CH}_2$) ppm'de, $\delta = 69.01, 69.70, 69.82, 70.56, 72.66$ ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), $\delta = 122.62$ ppm'de (C-Cl), $\delta = 153.62$ ppm'de ($=\text{C-O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 174.21$ ppm'de (C=O) gözlemlendi.



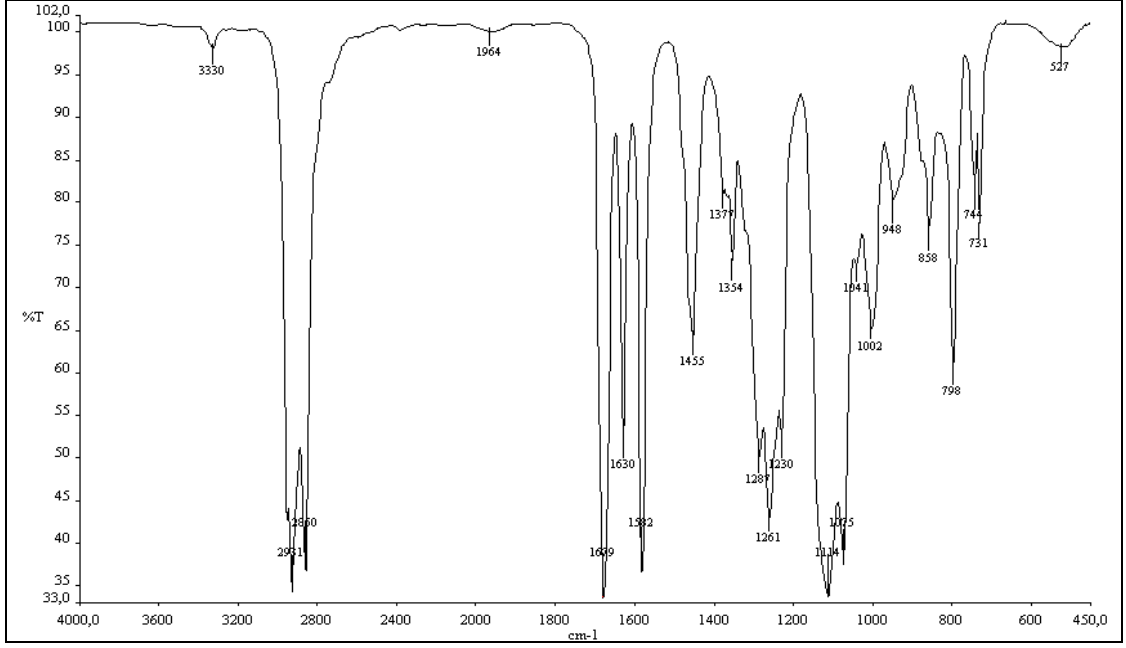
Şekil 3.30: **8** No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $C_{26}H_{42}Cl_2O_8$ ($M_A = 553.51$ g/mol) olan **8** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **8** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 552 [M]^-$ olarak belirlendi



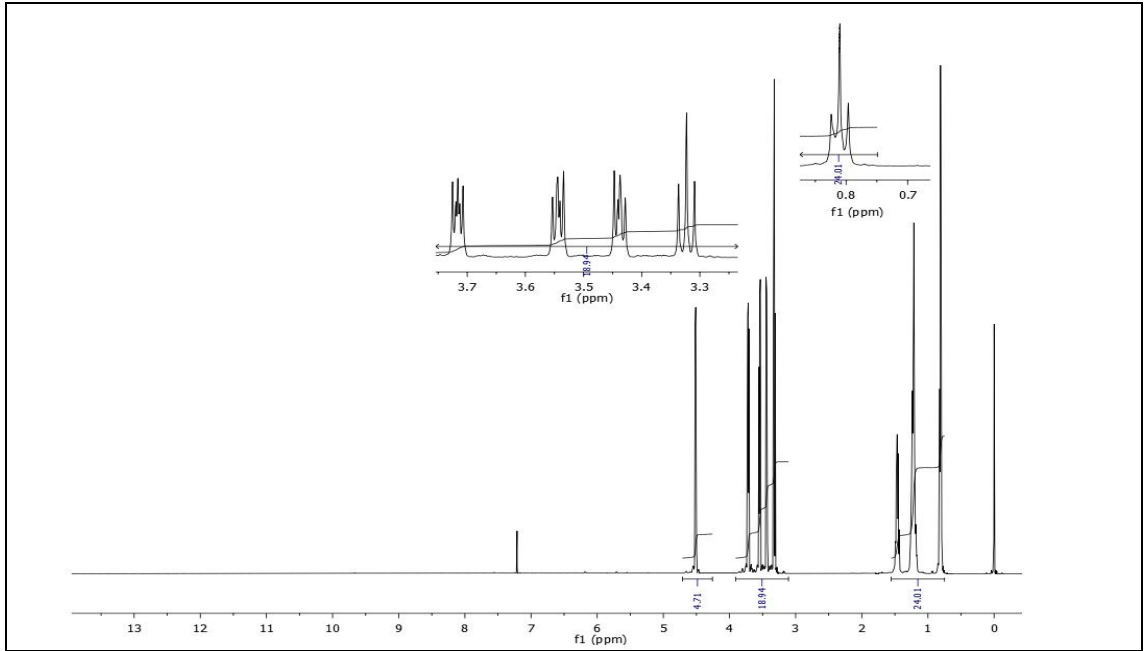
Şekil 3.31: **8** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

9 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2931, 2860$ cm^{-1} 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1679$ cm^{-1} 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1582$ cm^{-1} 'de görüldü.



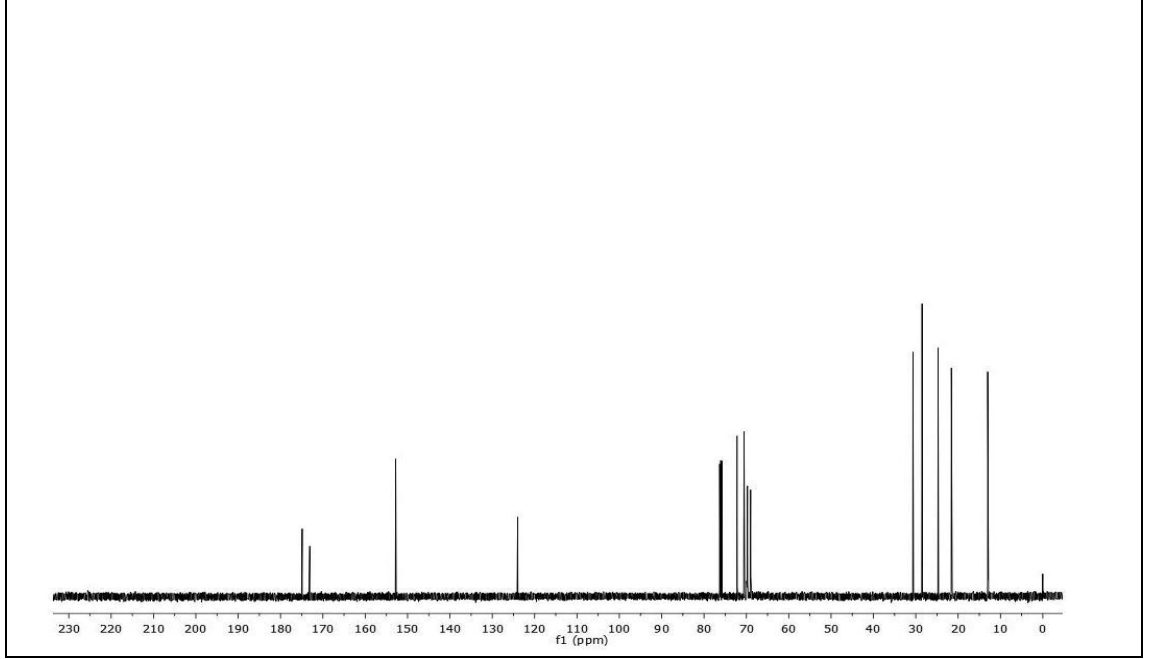
Şekil 3.32: 9 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

9 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil grubuna ($-\text{CH}_3$) ait protonlar triplet olarak $\delta = 0.81$ ppm'de, alkil zincirindeki diğer metilen protonları ($-\text{CH}_2$) multipler olarak $\delta = 1.20 - 1.48$ ppm arasında, $((\text{CH}_2)_5-\text{OCH}_2-)$ grubunda bulunan protonlar triplet olarak $\delta = 3.32$ ppm'de görüldü. $\delta = 3.43-3.72$ ppm'de ($-\text{O}-\text{CH}_2$) multipler olarak, $\delta = 4.51$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$) multipler gözlemlendi.



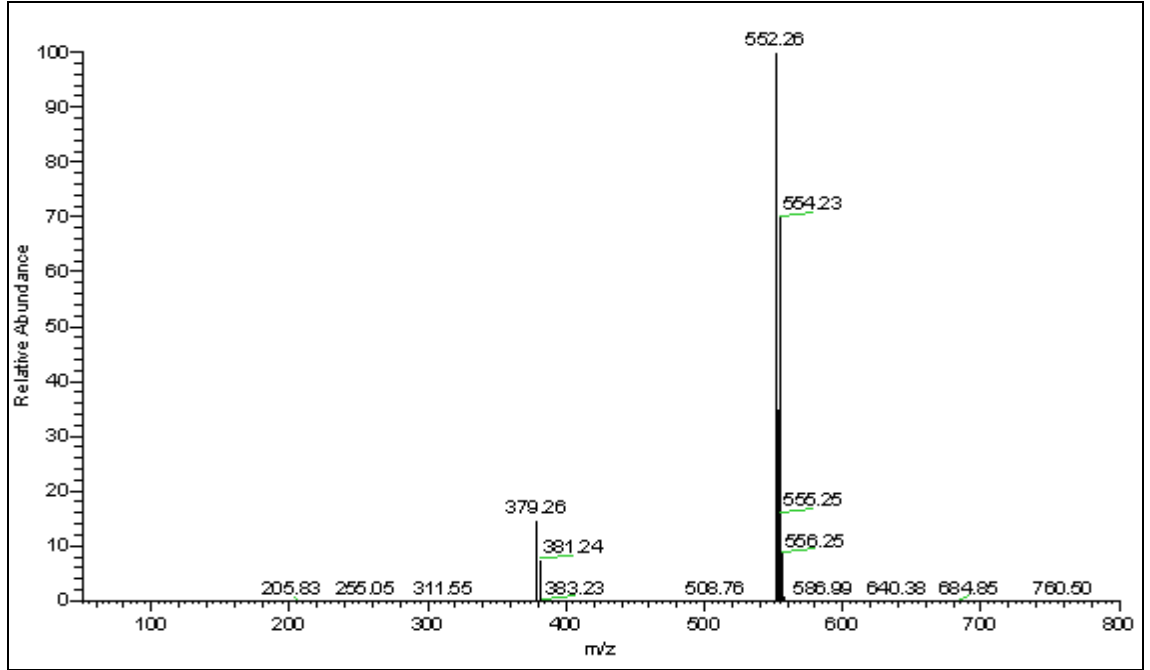
Şekil 3.33: 9 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

9 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil ($-\text{CH}_3$) karbonu $\delta = 13.02$ ppm'de, alkil zincirindeki 4 adet metilen karbonları $\delta = 21.59, 24.73, 28.52, 30.67$ ($-\text{CH}_2$) ppm'de, $\delta = 68.99, 69.75, 69.88, 70.55, 72.20$ ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), $\delta = 124.01$ ppm'de ($\text{C}-\text{Cl}$), $\delta = 152.82$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 173.11, 174.89$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.

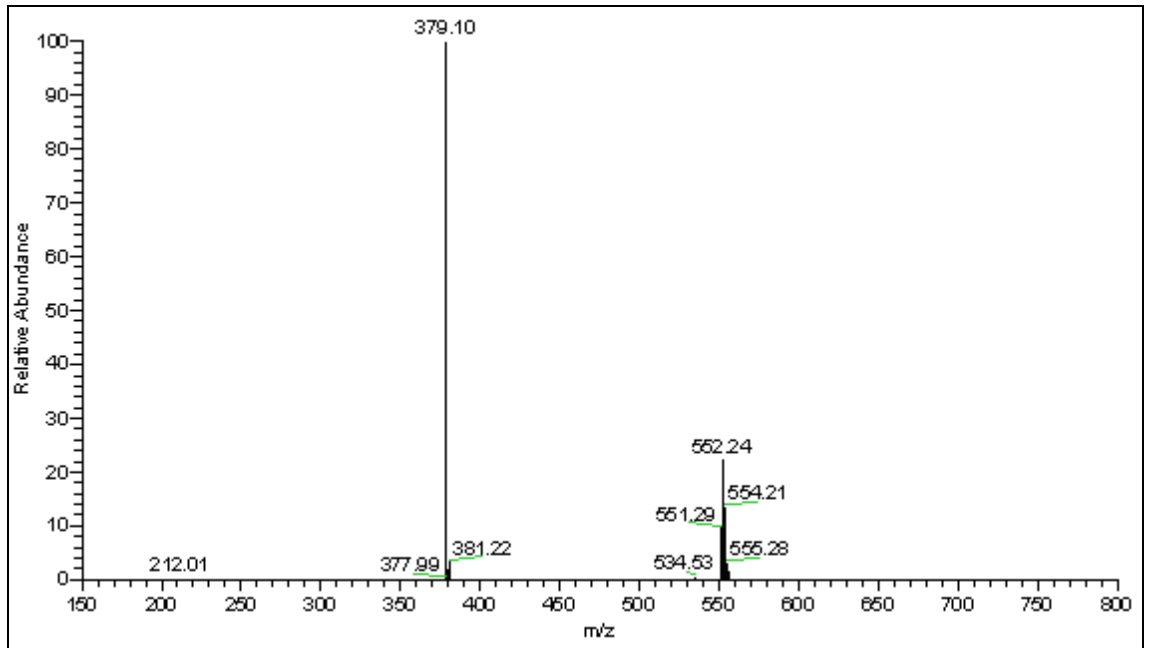


Şekil 3.34: **9** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_8$ ($M_A = 553.51$ g/mol) olan **9** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **9** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 552$ $[\text{M}]^-$ olarak belirlendi. **9** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Yapıdan bir $[-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]$ grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 379$ $[\text{M}-((\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3)]^-$ olarak bulundu.



Şekil 3.35: 9 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

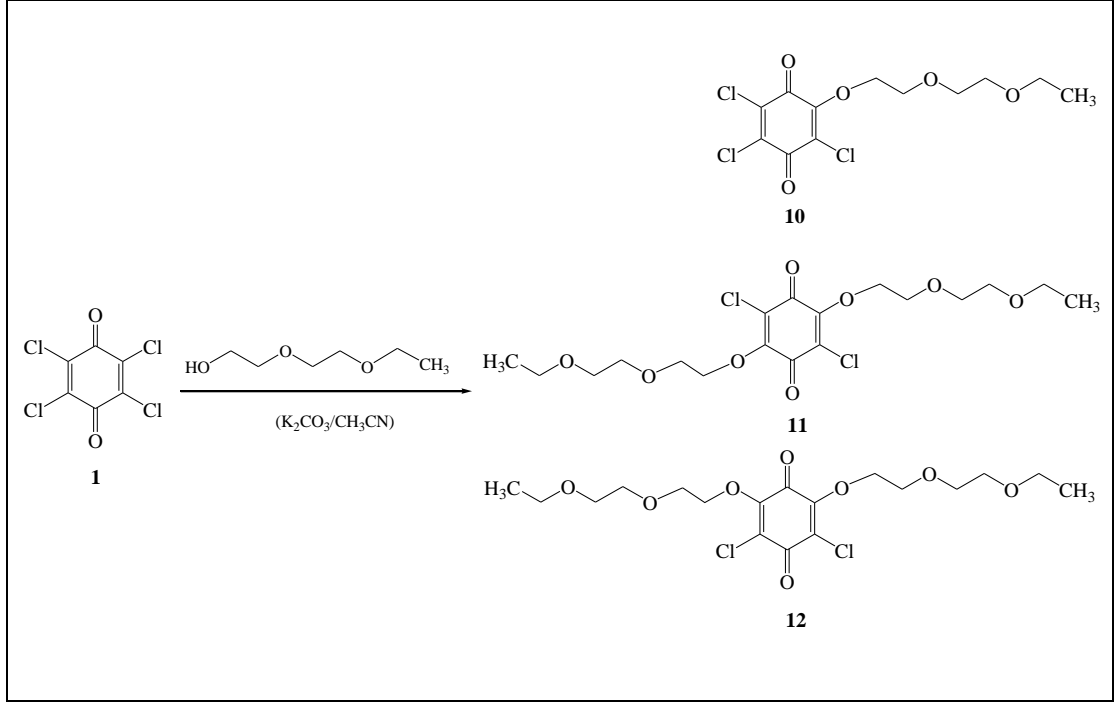


Şekil 3.36: 9 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu

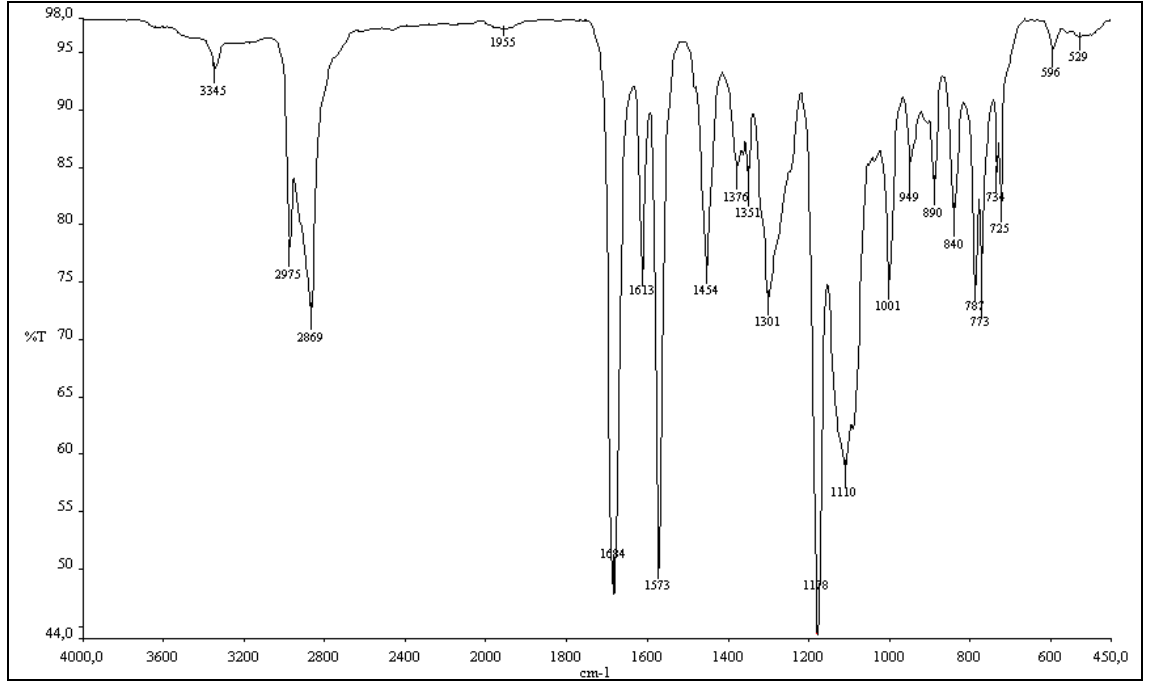
7, 8 ve 9 bileşiklerinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.7. *p*-Kloranil'in Dietilenglikol monoetiler ile Reaksiyonu

p-Kloranil 'in Dietilenglikol monoetiler ile Asetonitrilli (CH₃CN) ortamda K₂CO₃ varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **10**, **11** ve **12** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: CH₂Cl₂].

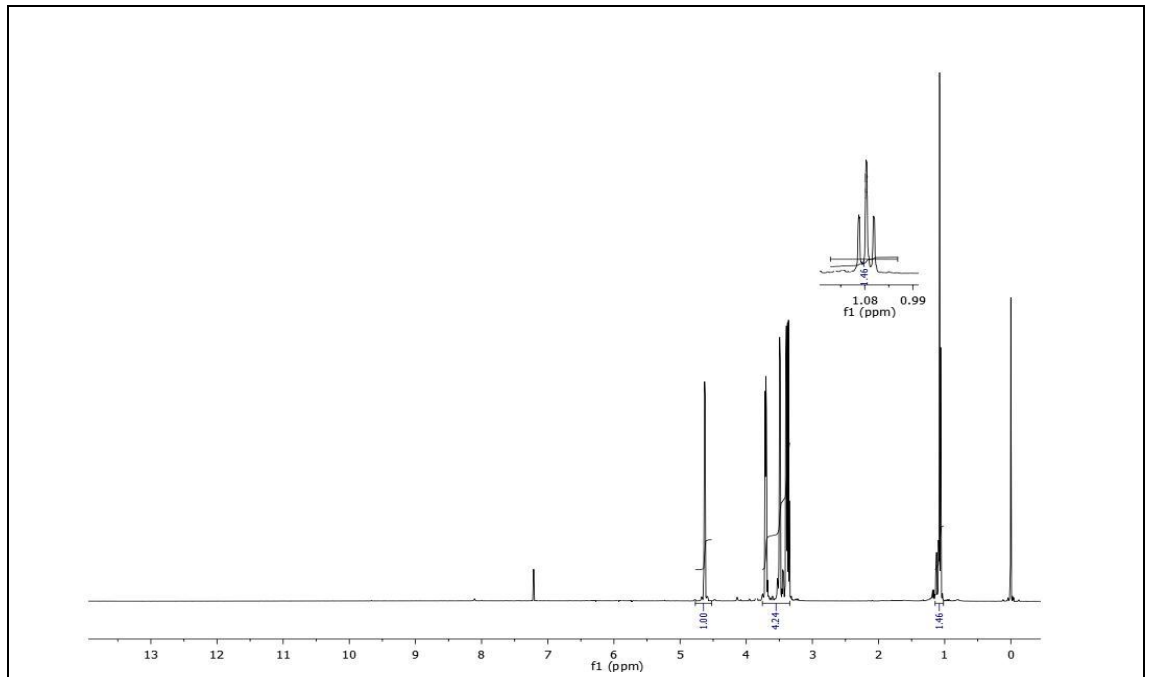


10 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2975, 2869 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1684 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1573 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



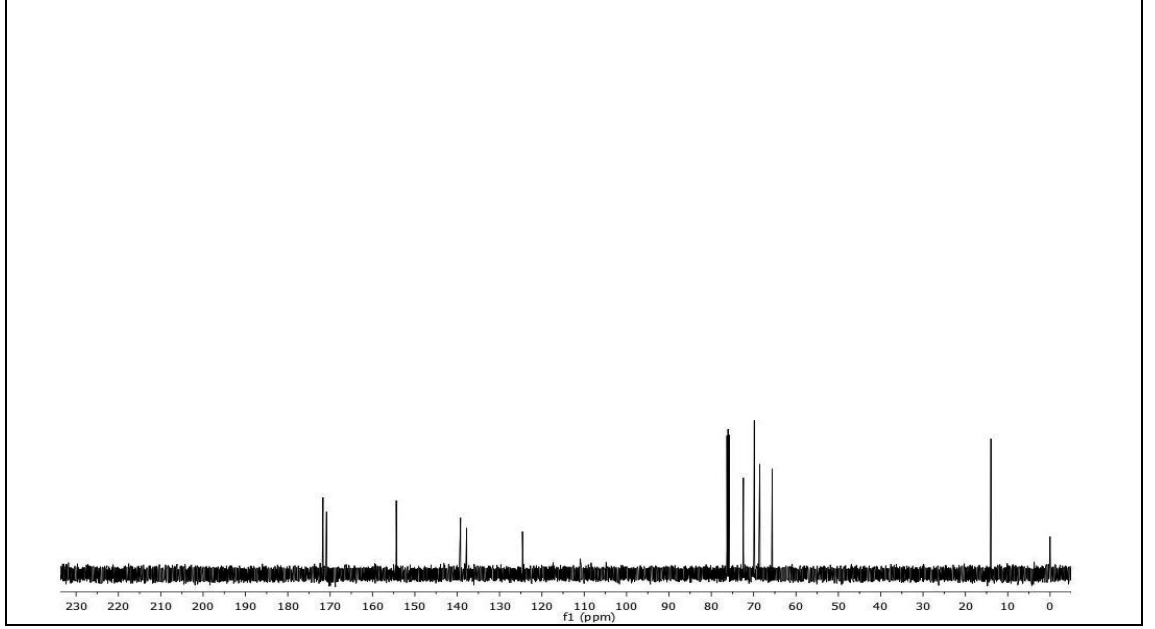
Şekil 3.37: **10** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

10 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; zincir sonundaki metil grubuna ait protonlar triplet olarak $\delta = 1.07$ ppm'de ($-\text{CH}_3$), $\delta = 3.34\text{-}3.71$ ppm'de ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2$ -) multipler olarak, $\delta = 4.62$ ppm'de ($=\text{C-O-CH}_2$) multipler gözlemlendi.



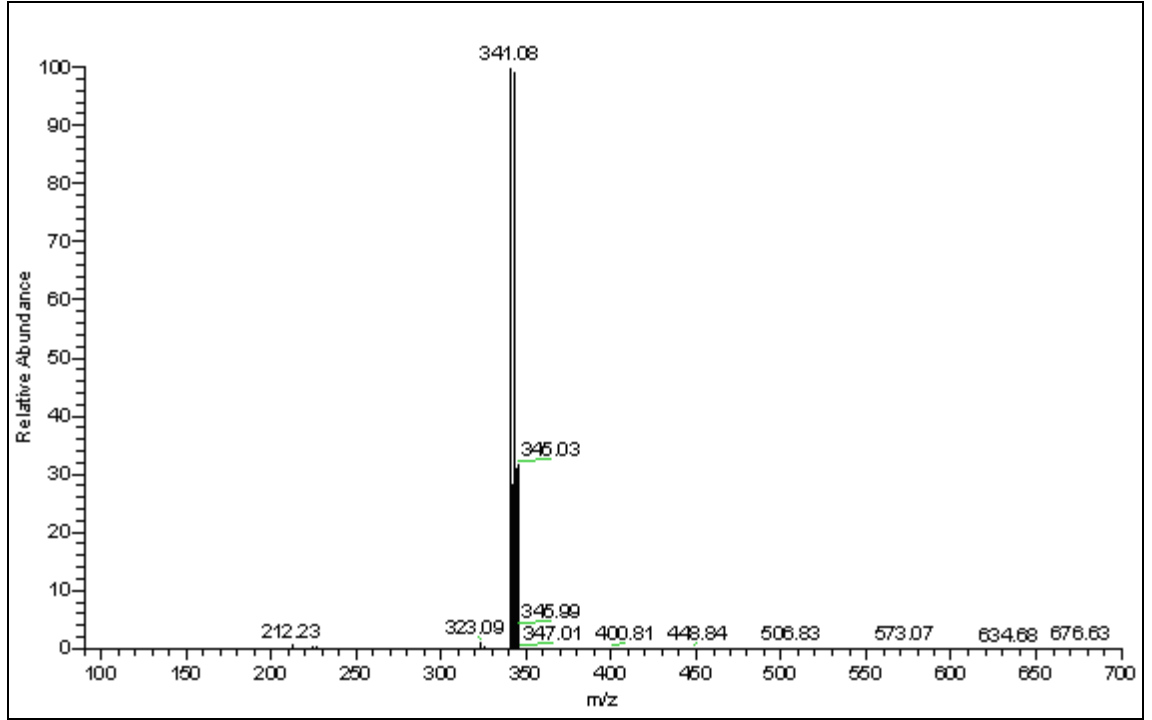
Şekil 3.38: **10** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

10 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil ($-\text{CH}_3$) karbonu $\delta = 13.98$ ppm'de, $\delta = 65.61, 68.55, 69.85, 72.42, 72.44$ ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), $\delta = 137.78, 139.20$ ppm'de ($\text{C}-\text{Cl}$), $\delta = 154.40$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 170.87, 171.70$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.



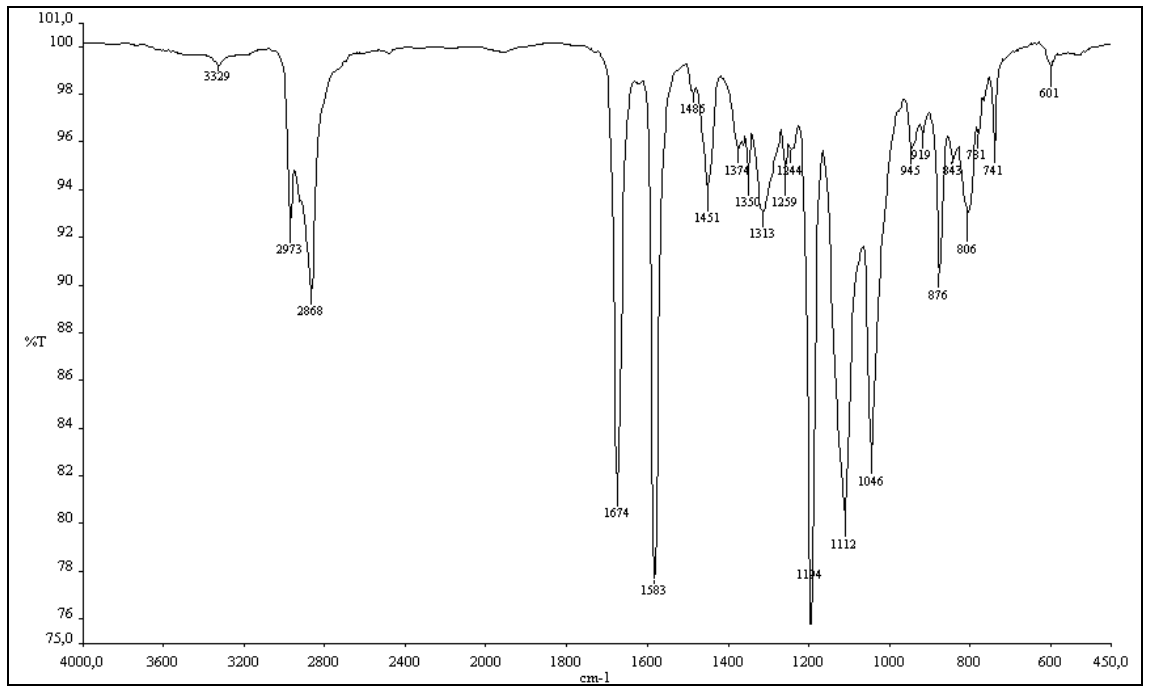
Şekil3.39: **10** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_5$ ($M_A = 443.59$ g/mol) olan **10** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **10** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 341$ $[\text{M}]^-$ olarak belirlendi.



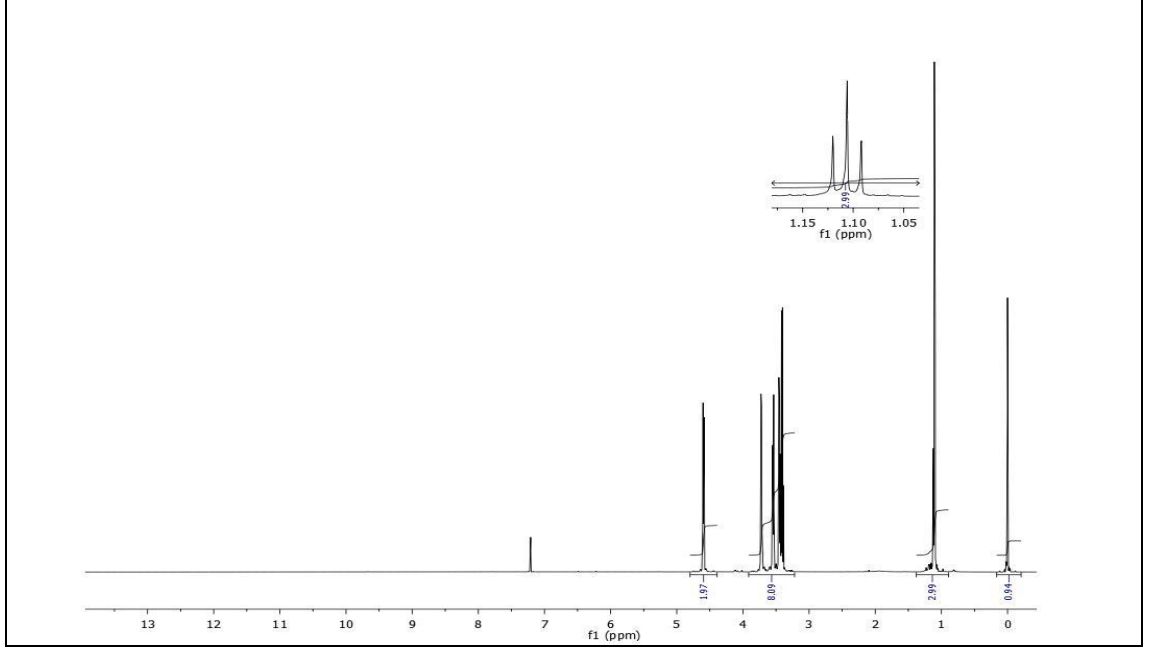
Şekil 3.40: **10** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

11 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2973, 2868 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1674 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1583 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



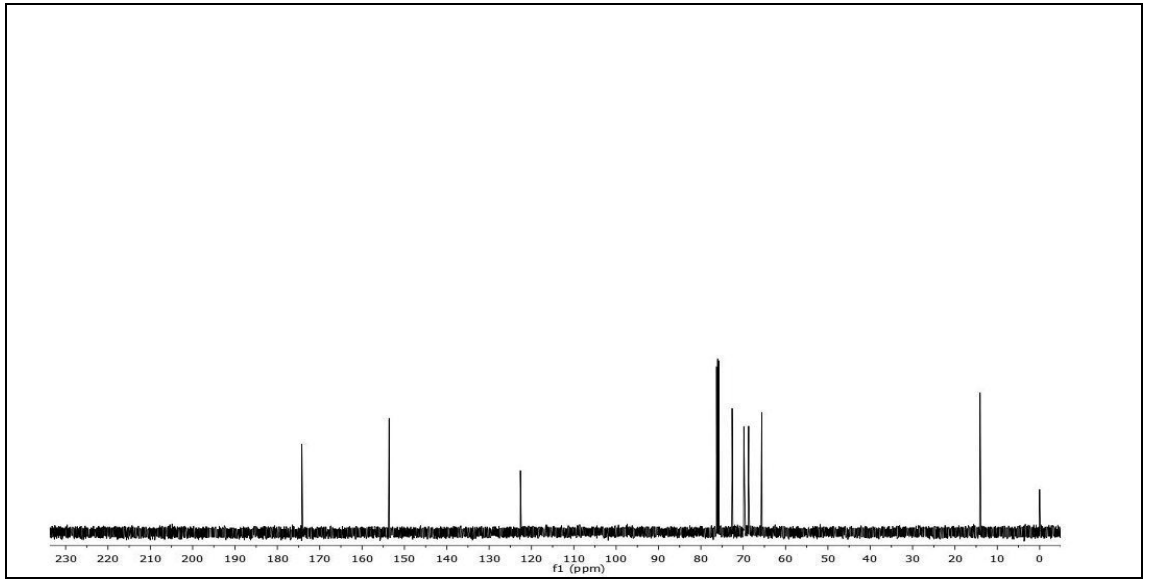
Şekil 3.41: **11** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

11 bileşiminin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; zincir sonundaki metil grubuna ait protonlar triplet olarak $\delta = 1.11$ ppm'de ($-\text{CH}_3$), $\delta = 3.40\text{-}3.72$ ppm'de ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-}$) multipler olarak, $\delta = 4.60$ ppm'de ($=\text{C-O-CH}_2$) multipler gözlemlendi.



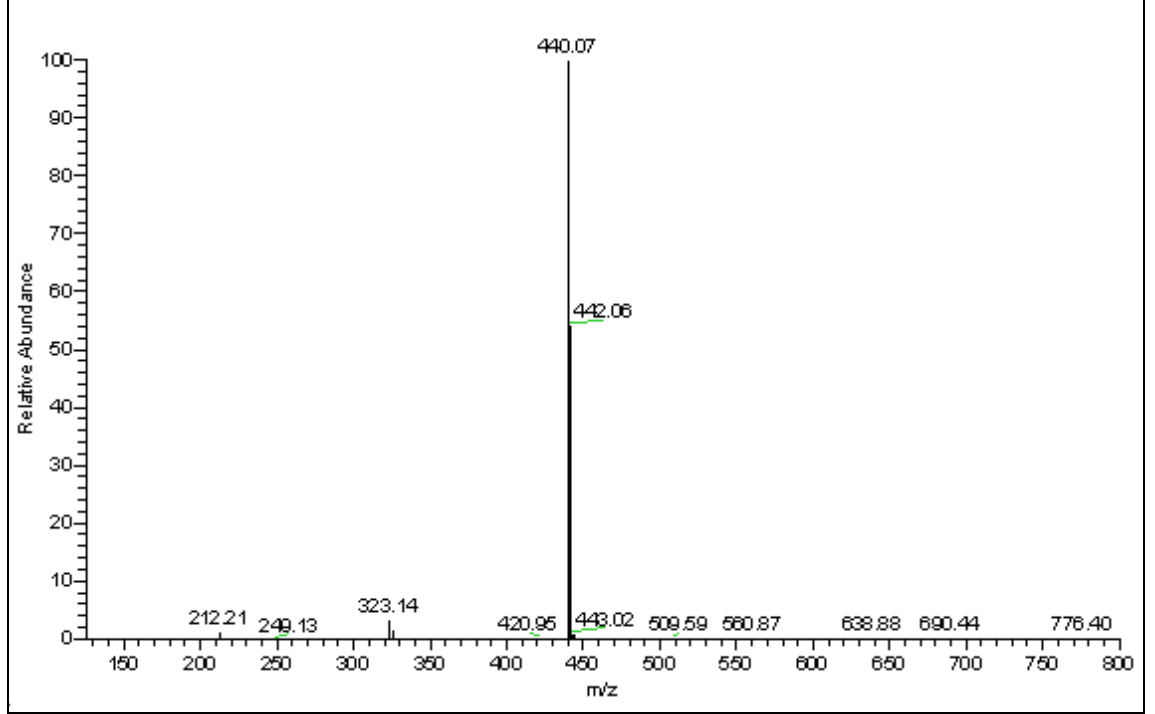
Şekil 3.42: **11** No'lu Bileşimin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

11 bileşiminin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil ($-\text{CH}_3$) karbonu $\delta = 14.07$ ppm'de, $\delta = 65.62, 68.71, 69.70, 69.85, 72.62$ ppm'de ($-\text{OCH}_2\text{-}$), $\delta = 122.62$ ppm'de (C-Cl), $\delta = 153.62$ ppm'de ($=\text{C-O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 174.24$ ppm'de (C=O) gözlemlendi.



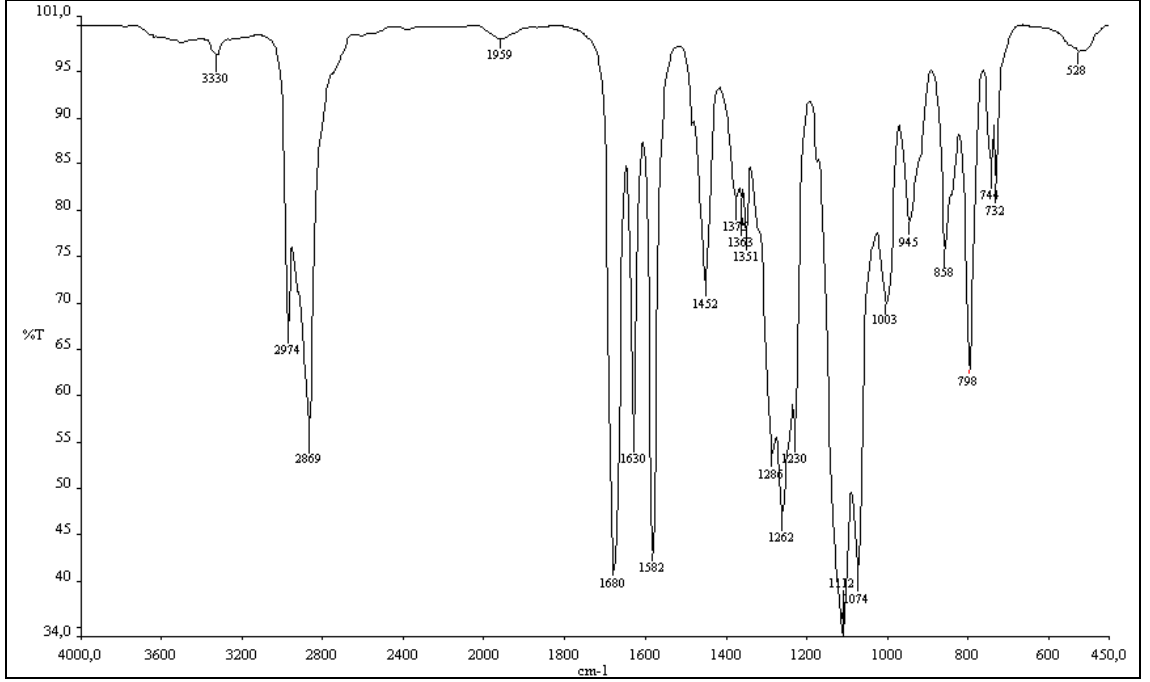
Şekil3.43: **11** No'lu Bileşimin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $C_{18}H_{16}Cl_2O_8$ ($M_A = 441.30$ g/mol) olan **11** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **11** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 440 [M]^-$ olarak belirlendi.



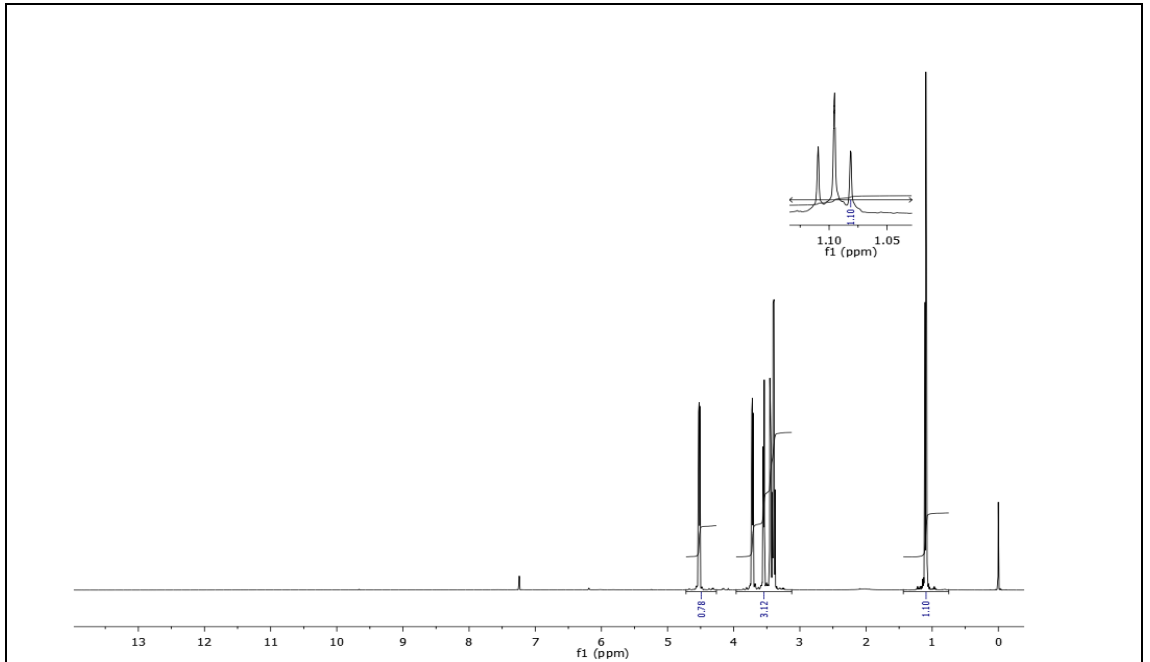
Şekil 3.44: **11** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

12 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2974, 2869$ cm^{-1} 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1680$ cm^{-1} 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1582$ cm^{-1} 'de görüldü.



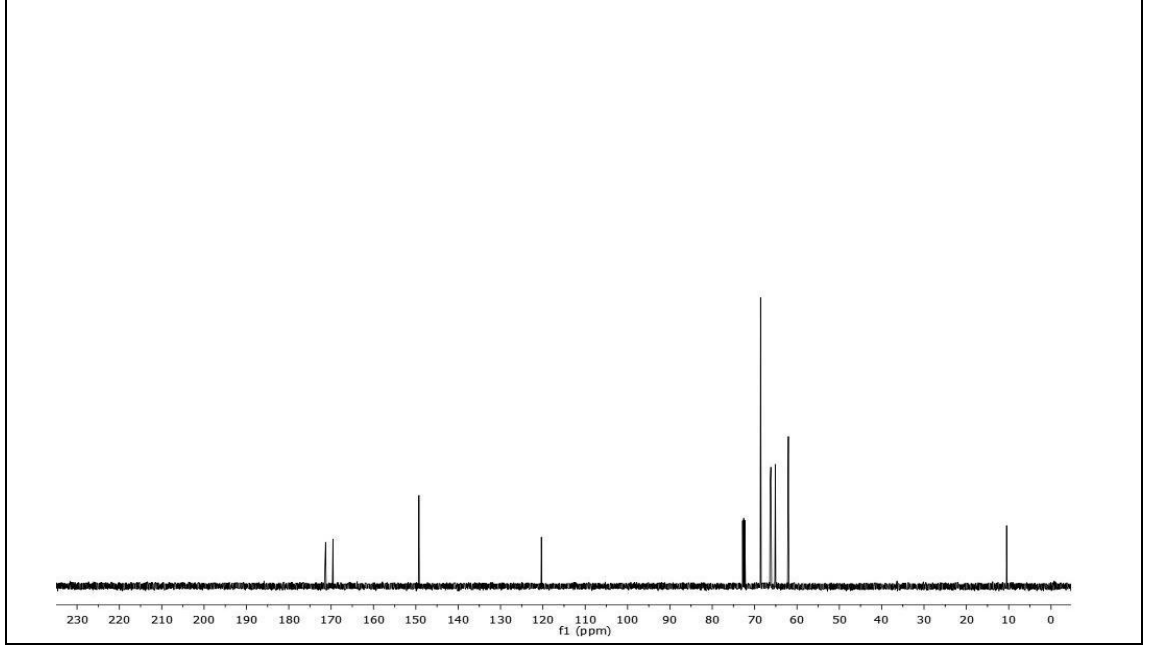
Şekil 3.45: **12** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

12 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; zincir sonundaki metil grubuna ait protonlar triplet olarak $\delta = 1.09$ ppm'de ($-\text{CH}_3$), $\delta = 3.37\text{-}3.72$ ppm'de ($\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-}$) multiplet olarak, $\delta = 4.52$ ppm'de ($=\text{C-O-CH}_2$) multiplet gözlemlendi.



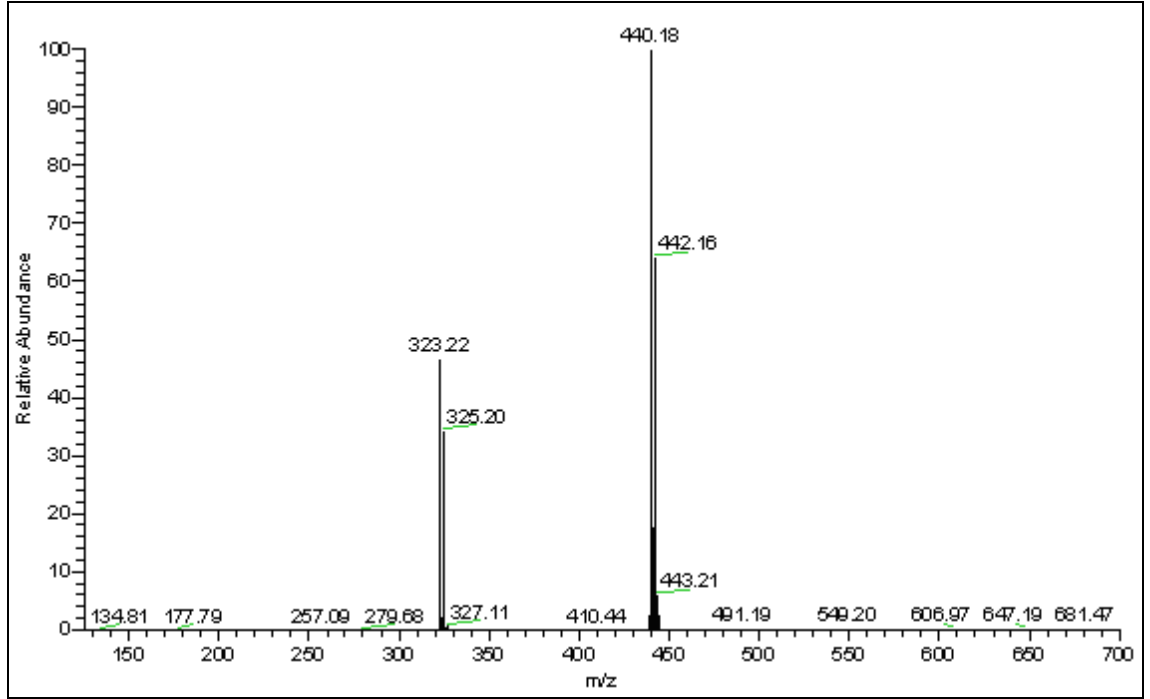
Şekil 3.46: **12** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

12 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil ($-\text{CH}_3$) karbonu $\delta = 10.49$ ppm'de, $\delta = 62.03, 65.11, 66.17, 66.34, 68.60$ ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), $\delta = 120.36$ ppm'de ($\text{C}-\text{Cl}$), $\delta = 149.28$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 169.58, 171.32$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.

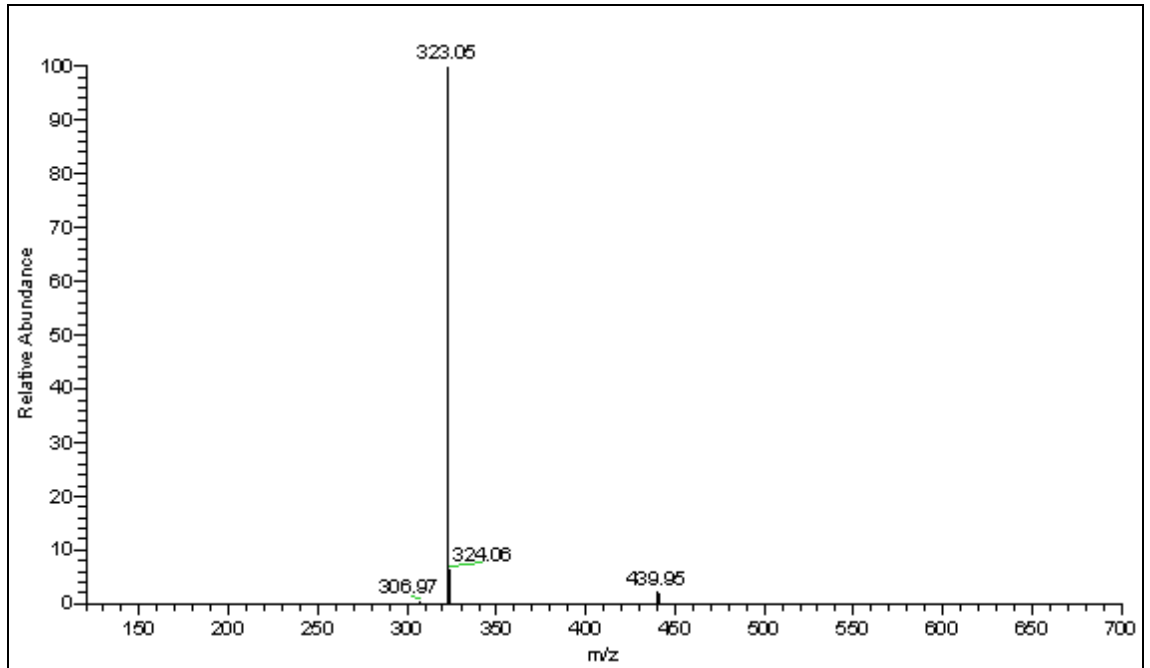


Şekil3.47: **12** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_8$ ($M_A = 441.30$ g/mol) olan **12** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **12** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 440$ $[\text{M}]^-$ olarak belirlendi. **12** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Yapıdan bir $[-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5]$ grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 323$ $[\text{M}-((\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)]^-$ olarak bulundu.



Şekil 3.48: 12 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

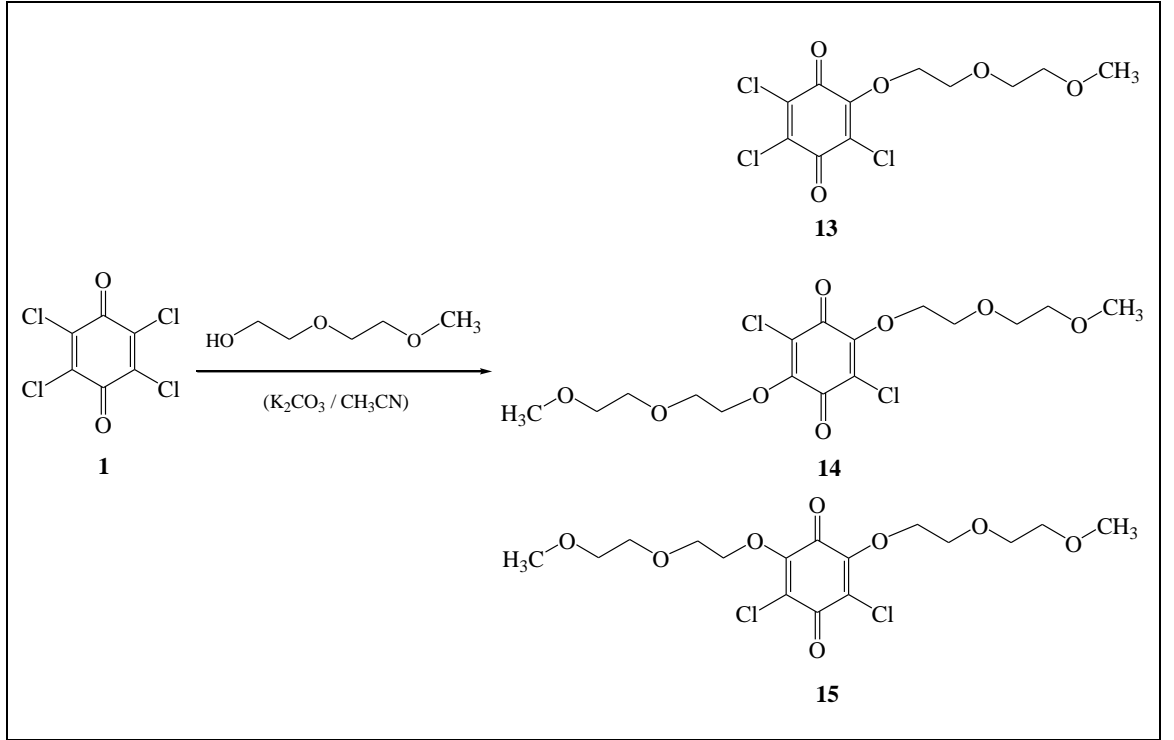


Şekil 3.49: 12 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu

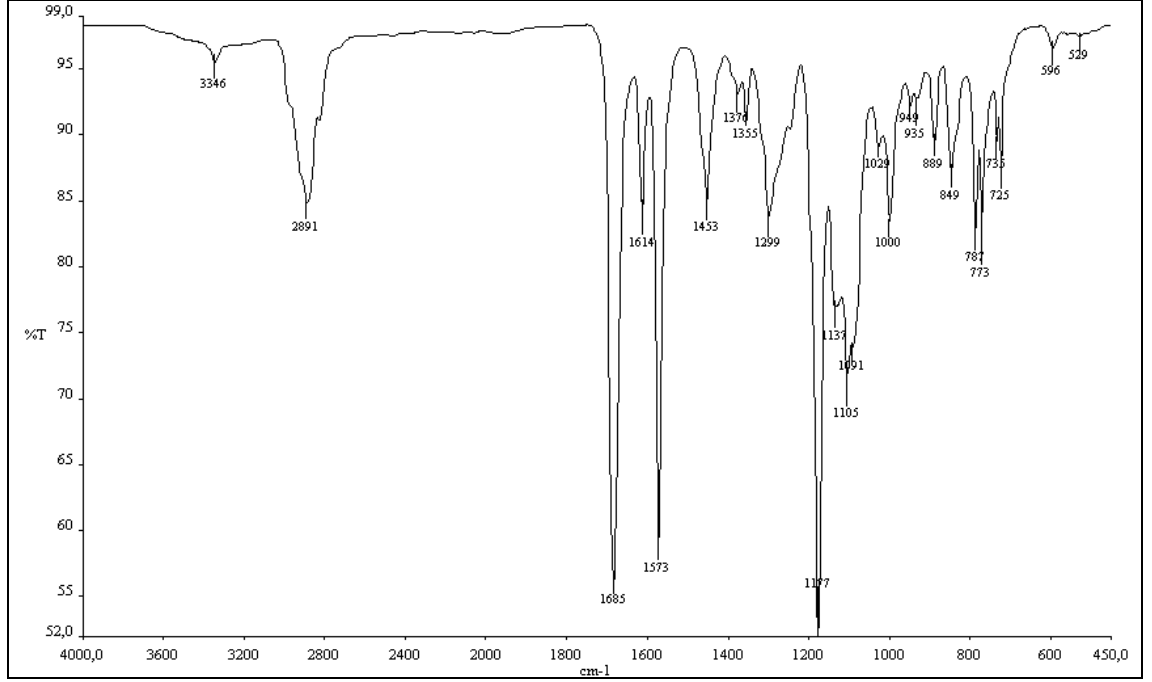
10, 11 ve 12 bileşiklerinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.8. *p*-Kloranil'in Dietilenglikol Monometileter ile Reaksiyonu

p-Kloranil 'in Dietilenglikol monometileter ile Asetonitrilli (CH₃CN) ortamda K₂CO₃ varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **13**, **15** ve bilinen **14** [95] bileşikleri elde edildi. Sentezlenen bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: Petrol eteri/EtAc (1:1)].

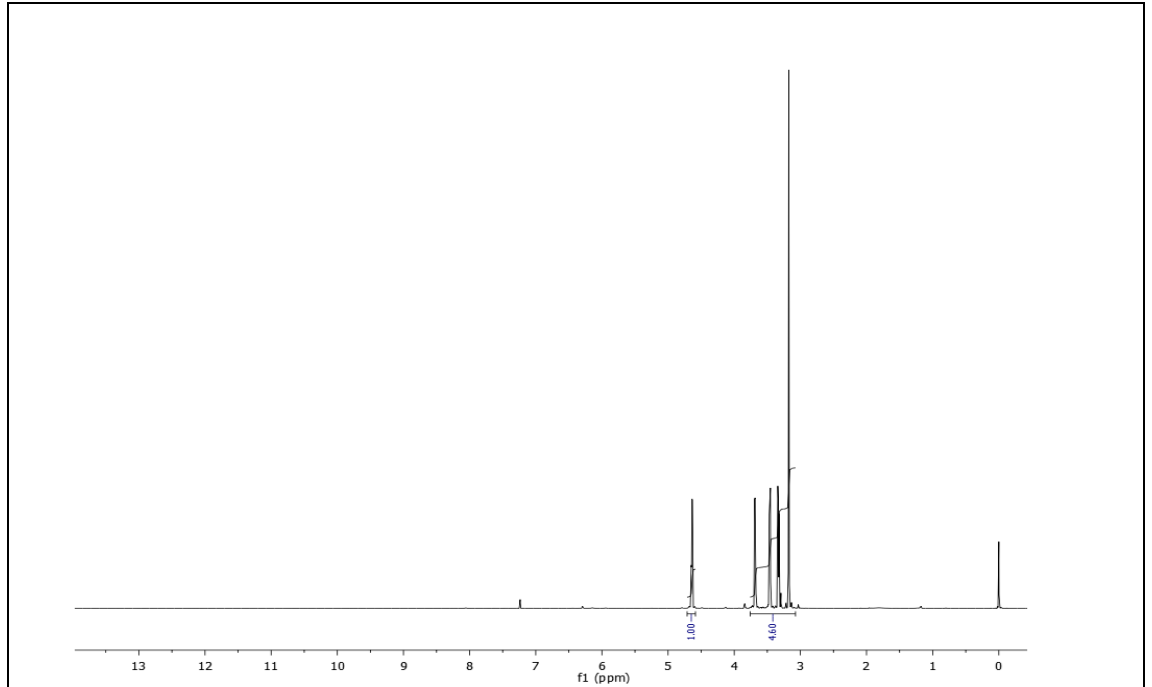


13 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2891 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1685 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1573 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



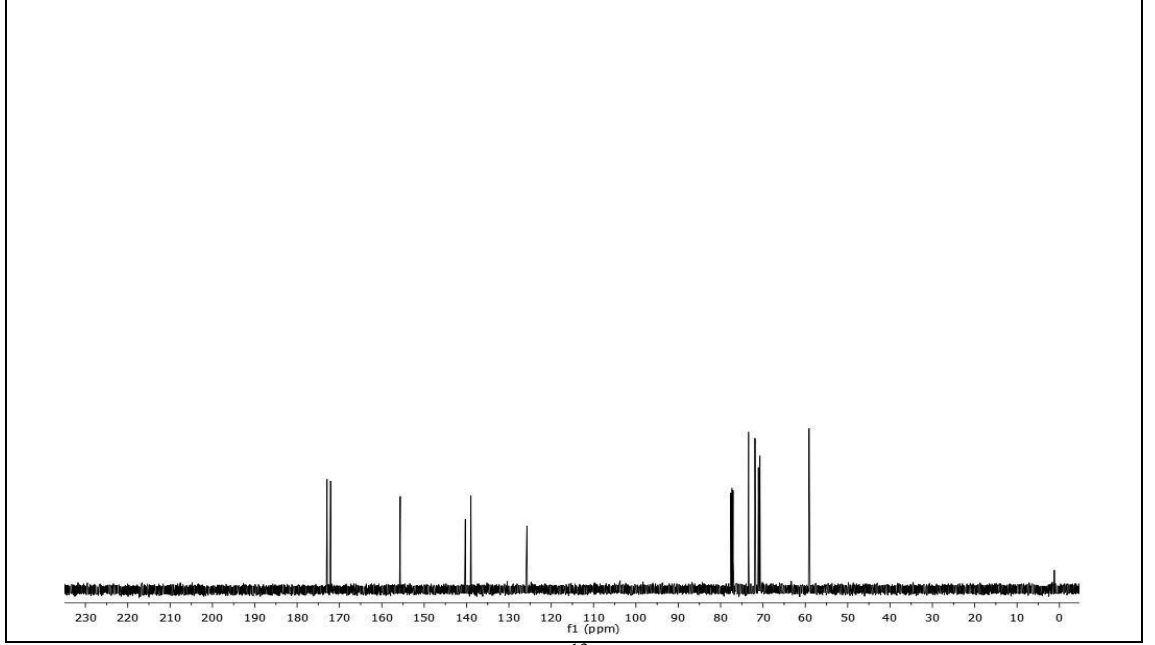
Şekil 3.50: **13** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

13 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; zincir sonundaki metil grubuna ait protonların singleti $\delta = 3.17$ ppm'de ($-\text{O}-\text{CH}_3$), ($-\text{O}-\text{CH}_2$) grubuna ait protonlar $\delta = 3.32$ - 3.69 ppm'de multipler olarak, ($=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$) grubunun protonları ise $\delta = 4.63$ ppm'de multipler olarak gözlemlendi.



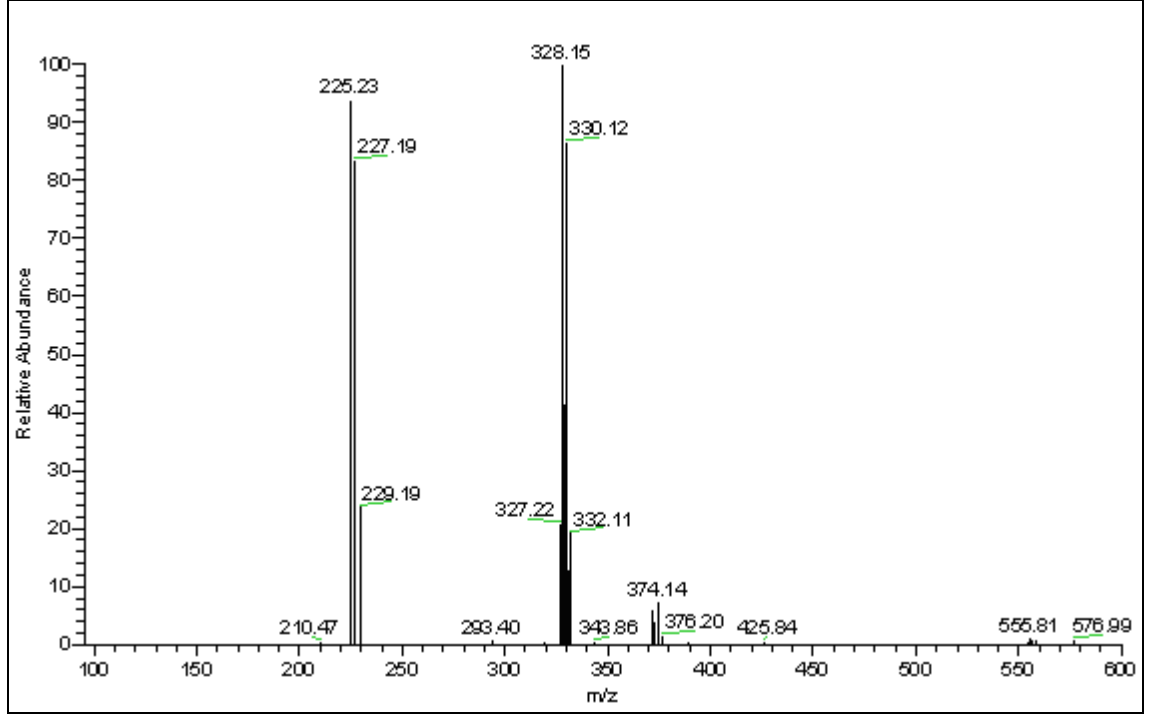
Şekil 3.51: **13** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

13 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 59.12$ (O-CH_3), $\delta = 70.72$, 71.09 , 71.89 , 73.40 ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), $\delta = 138.98$, 140.31 ppm'de (C-Cl), $\delta = 155.66$ ppm'de ($=\text{C-O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 172.11$, 172.95 ppm'de (C=O) gözlemlendi.

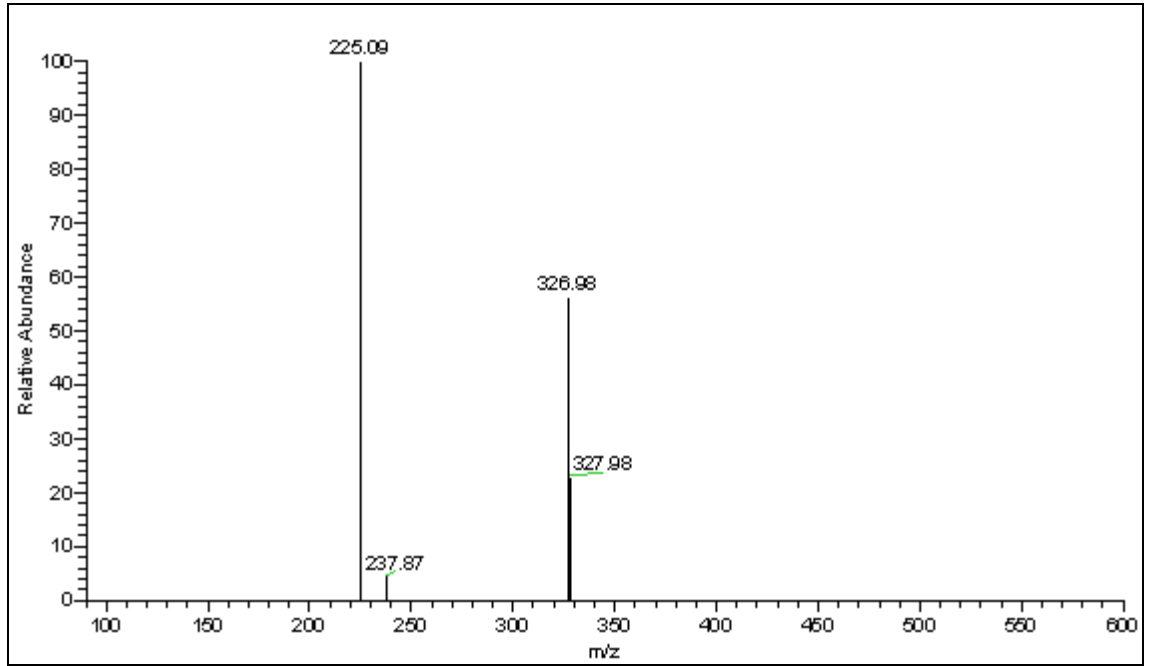


Şekil3.52: **13** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_5$ ($M_A = 329.56$ g/mol) olan **13** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **13** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 328$ $[\text{M}]^-$ olarak belirlendi. **13** bileşiğinin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi. Yapıdan bir $[-((\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_3)]$ grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 225$ $[\text{M}-((\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CH}_3)]^-$ olarak bulundu.

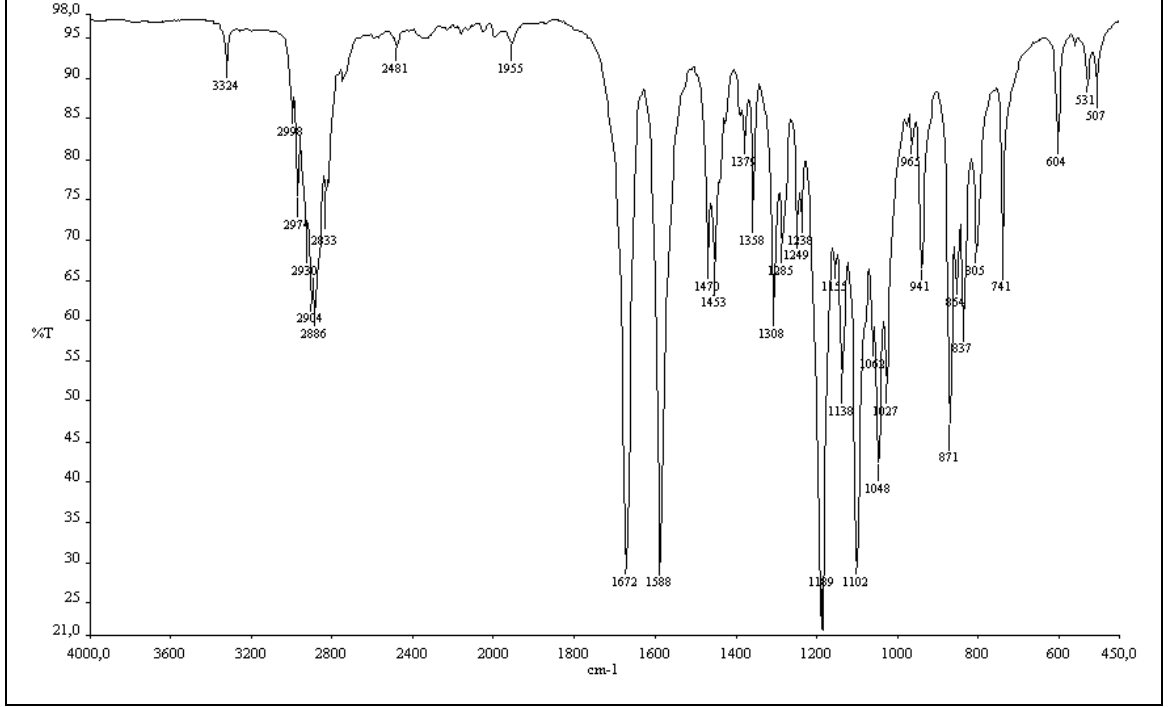


Şekil 3.53: **13** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu



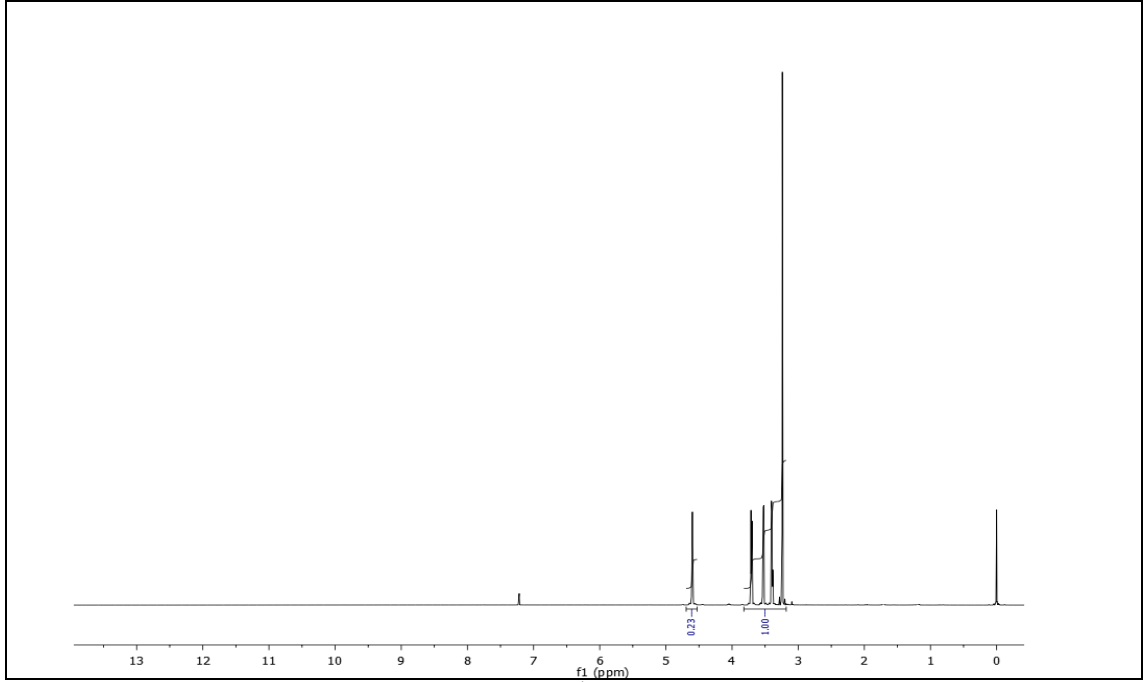
Şekil 3.54: **13** No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu

14 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2886 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1672 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1588 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



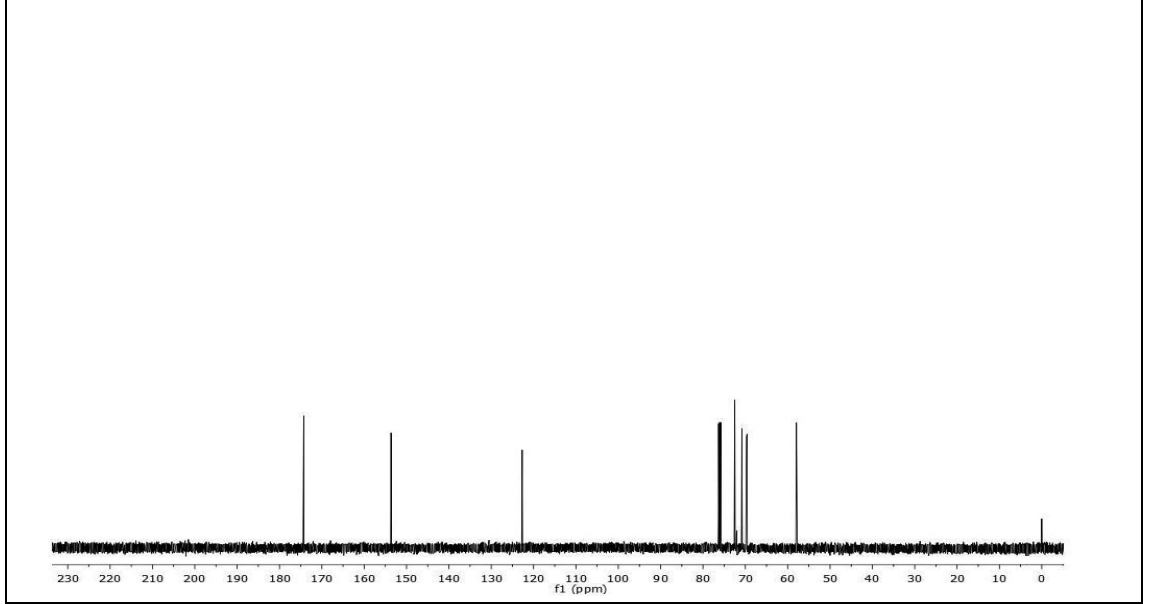
Şekil 3.55: **14** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

14 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; düz zincir sonundaki metil grubuna ait protonların singleti $\delta = 3.24 \text{ ppm}$ 'de ($-\text{O}-\text{CH}_3$), ($-\text{O}-\text{CH}_2$) grubuna ait protonlar $\delta = 3.38-3.71 \text{ ppm}$ 'de multipler, $\delta = 4.60 \text{ ppm}$ 'de ($=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$) multipler olarak gözlemlendi.



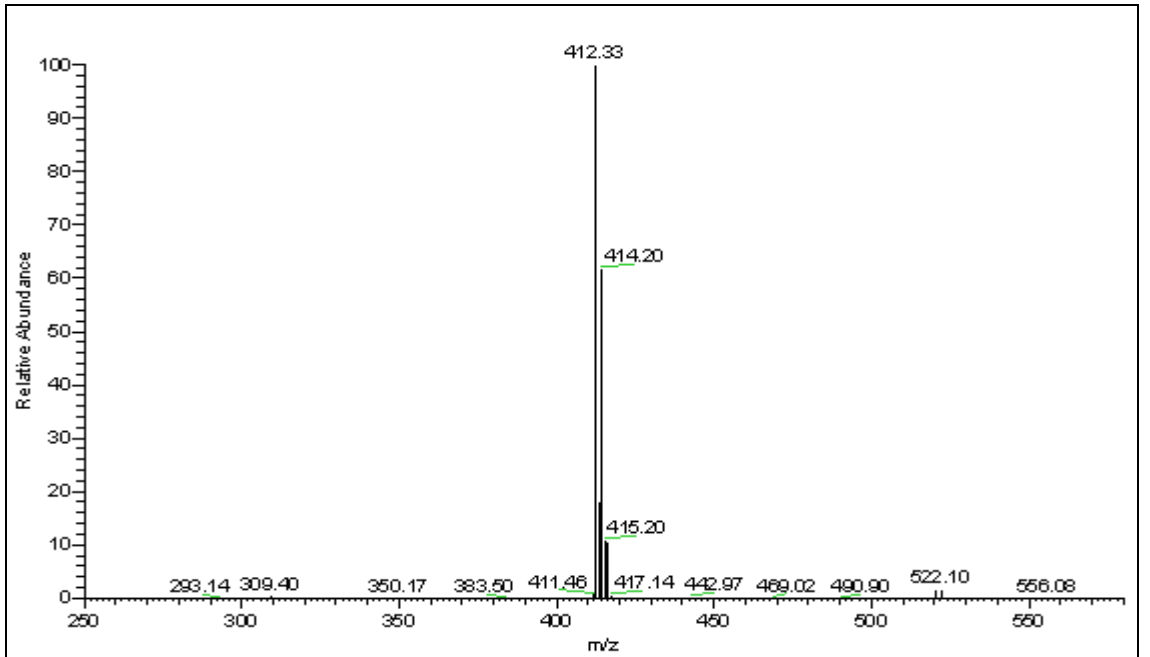
Şekil 3.56: **14** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

14 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 57.93$ ($\text{O}-\text{CH}_3$), $\delta = 69.60$, 69.75 , 70.81 , 72.49 ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), $\delta = 122.69$ ppm'de ($\text{C}-\text{Cl}$), $\delta = 153.67$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 174.29$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.



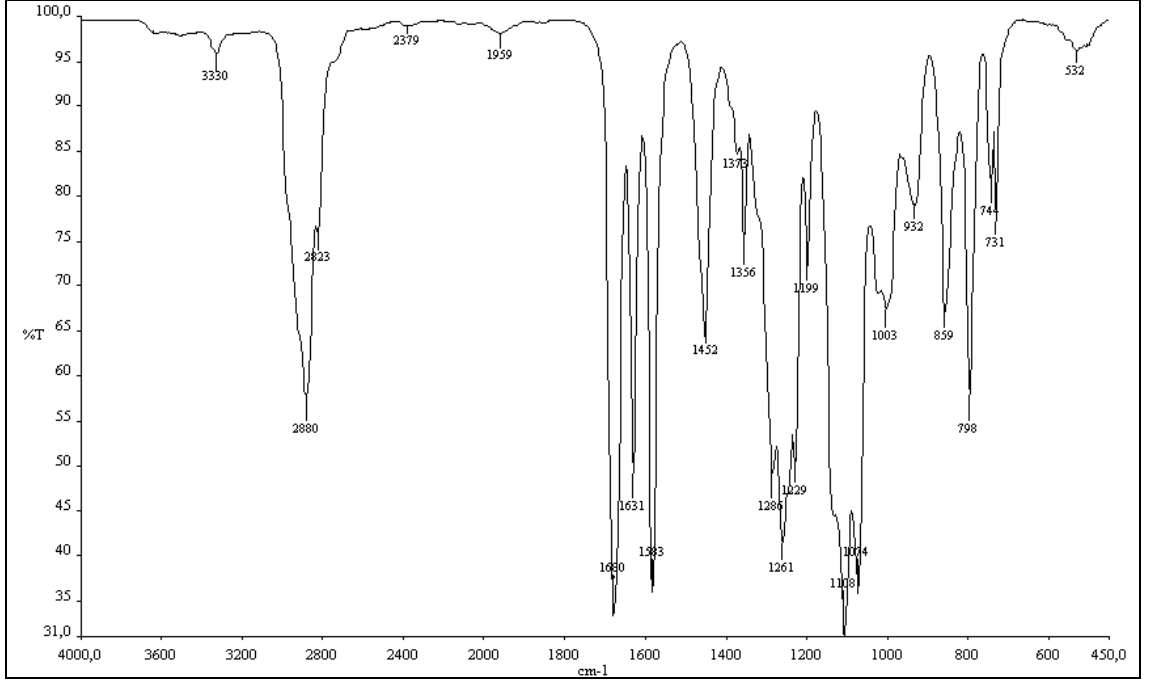
Şekil3.57: **14** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_8$ ($M_A = 413.25$ g/mol) olan **14** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **14** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 412$ $[\text{M}]^-$ olarak belirlendi.



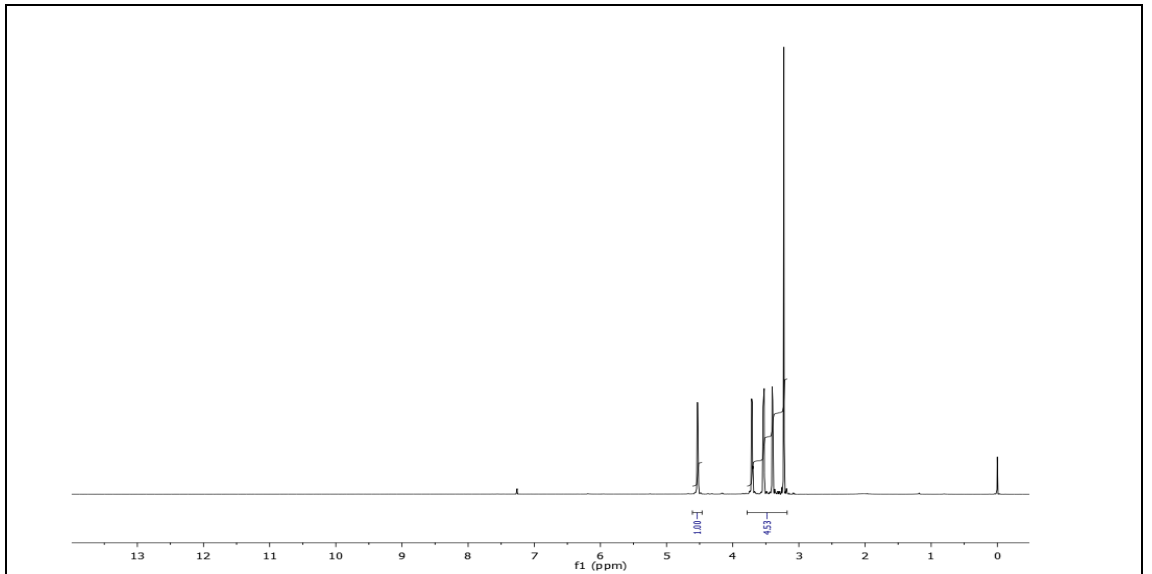
Şekil 3.58: **14** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

15 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2880, 2823 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1583 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



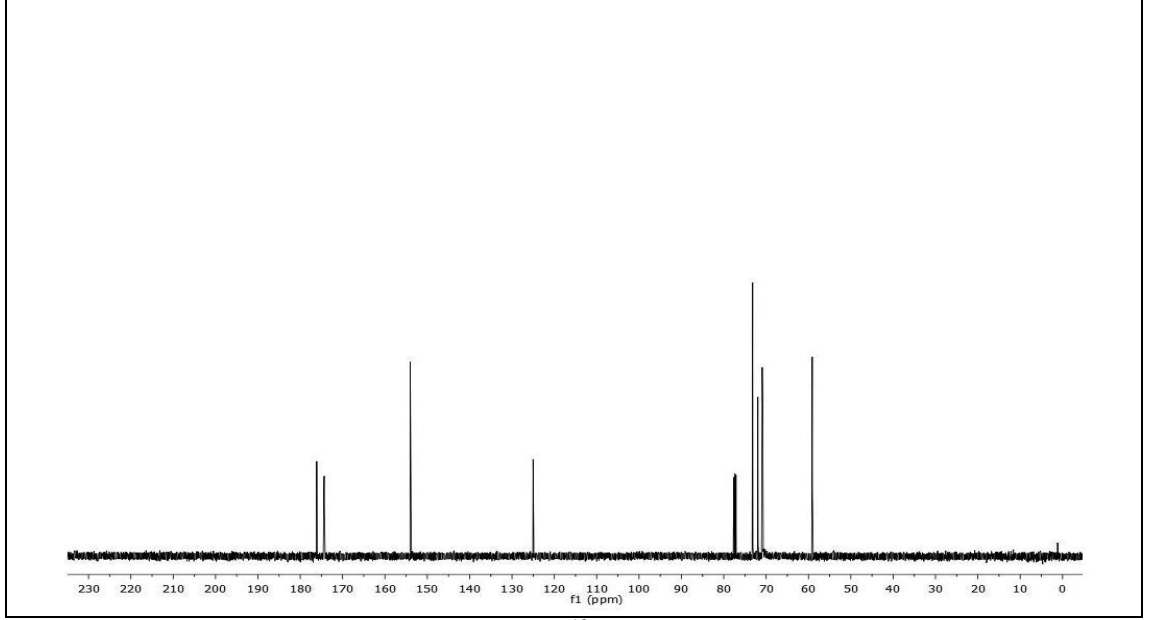
Şekil 3.59: **15** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

15 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; düz zincir sonundaki metil grubuna ait protonlar singlet olarak $\delta = 3.22 \text{ ppm}$ 'de ($-\text{O}-\text{CH}_3$), ($\text{O}-\text{CH}_2$) grubunun protonları multiyet olarak $\delta = 3.38-3.71 \text{ ppm}$ 'de ($-\text{O}-\text{CH}_2$), $\delta = 4.53 \text{ ppm}$ 'de ($=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$) multiyet gözlemlendi.



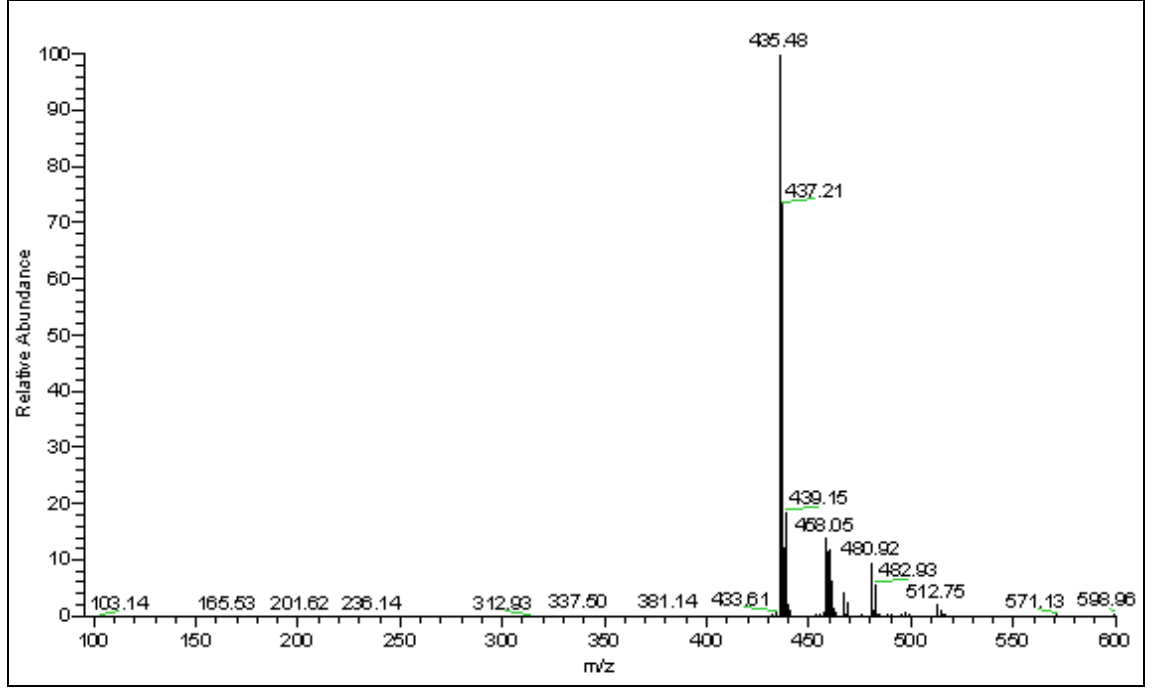
Şekil 3.60: **15** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

15 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 59.10$ ($\text{O}-\text{CH}_3$), $\delta 70.79$, 70.92 , 71.95 , 73.18 ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), $\delta = 125.03$ ppm'de ($\text{C}-\text{Cl}$), $\delta = 154.05$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 174.37$, 176.12 ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.



Şekil3.61: **15** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_8$ ($M_A = 412.07$ g/mol) olan **15** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **15** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 435$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi.

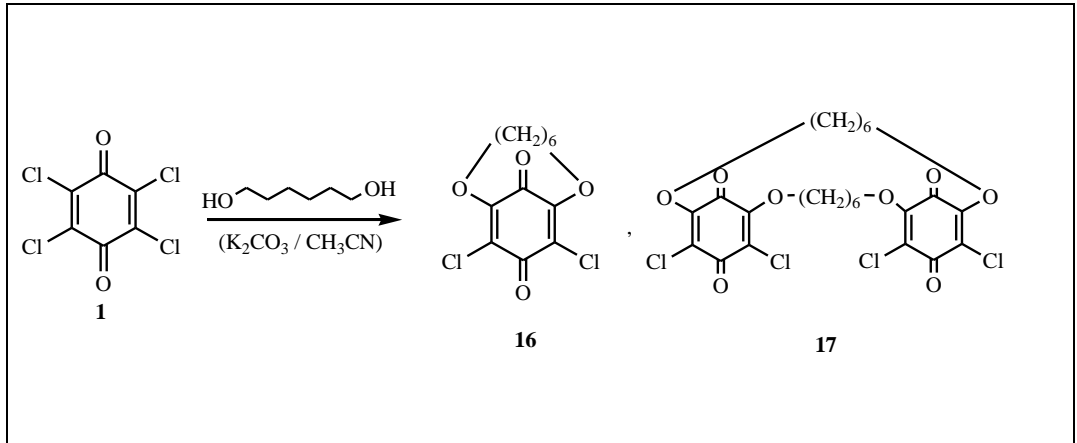


Şekil 3.62: **15** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu

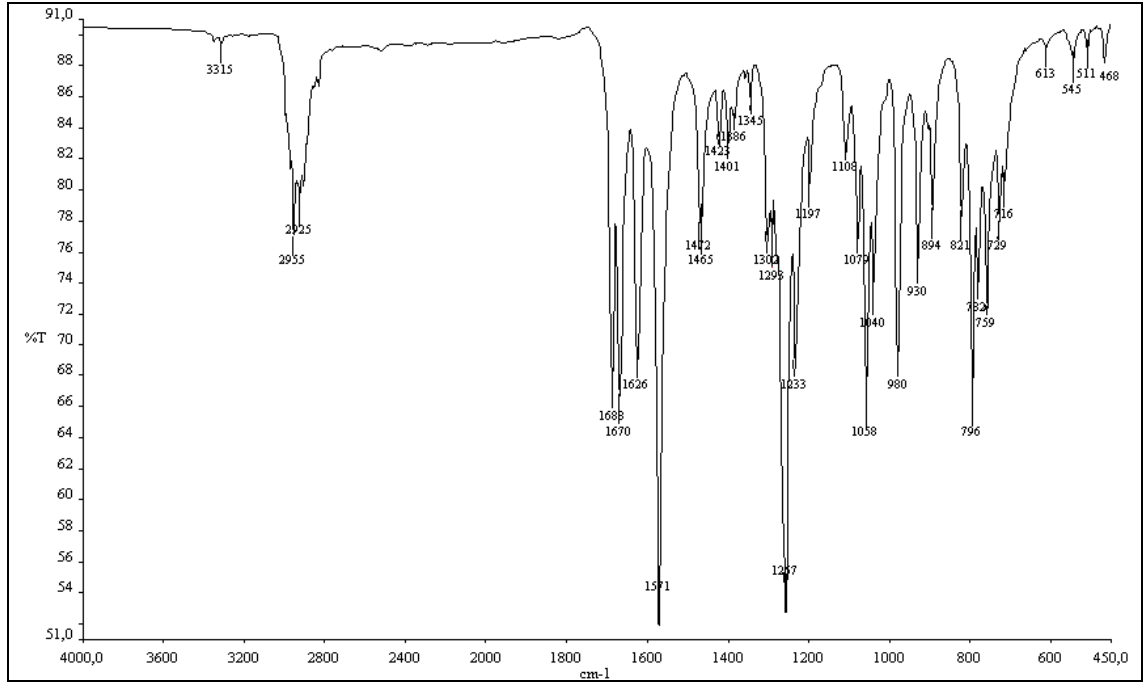
13, **14** ve **15** bileşiklerinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.9. *p*-Kloranil'in 1,6-Hekzandiol ile Reaksiyonu

p-Kloranil 'in 1,6-hekzandiol ile Asetonitrilli (CH_3CN) ortamda K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **16** ve **17** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: CHCl_3].

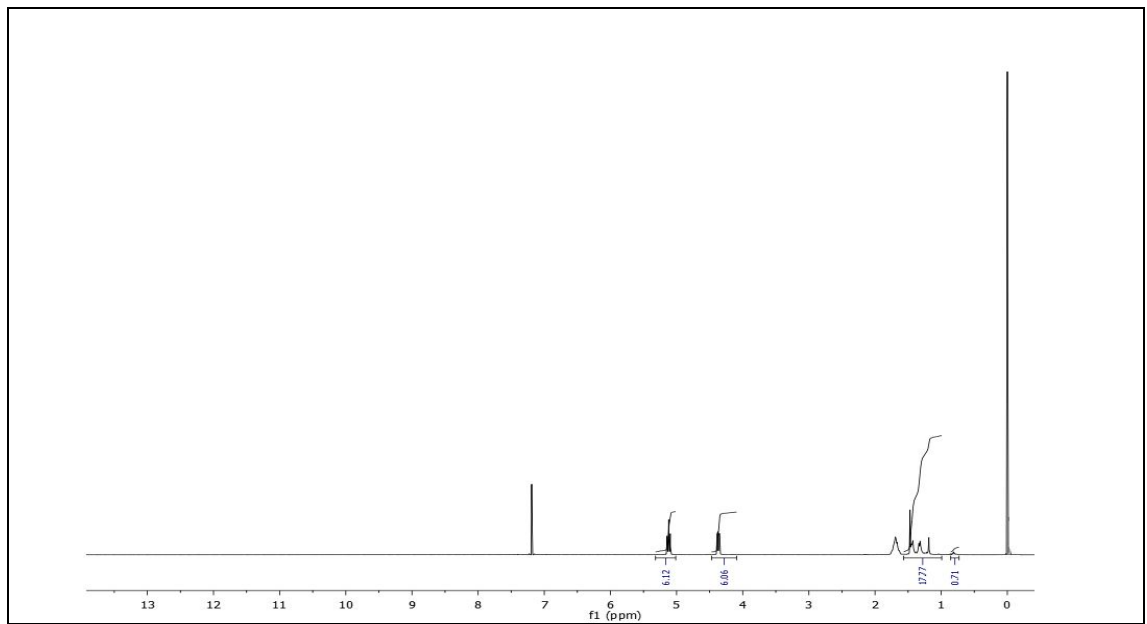


16 bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; yapıdaki alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2925, 2955 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Bileşikteki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1688, 1670 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1571 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



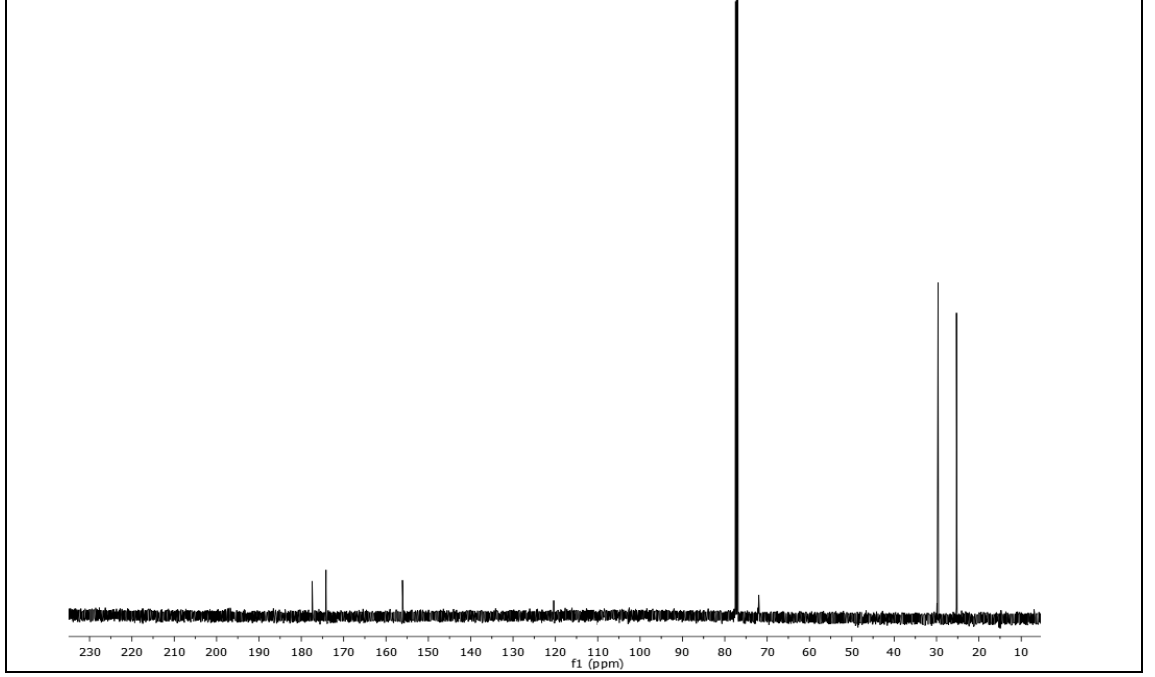
Şekil 3.63: **16** No'lu Bileşiminin IR (KBr) Spektrumu

16 bileşiminin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki metilen gruplarına ait protonlar multiyet olarak $\delta = 1.18-1.47 \text{ ppm}$ 'de ($-\text{CH}_2-$), $-\text{O}-\text{CH}_2-$ gruplarının protonları $\delta = 4.34 - 5.13 \text{ ppm}$ 'de ($-\text{O}-\text{CH}_2$) multiyet olarak gözlemlendi.



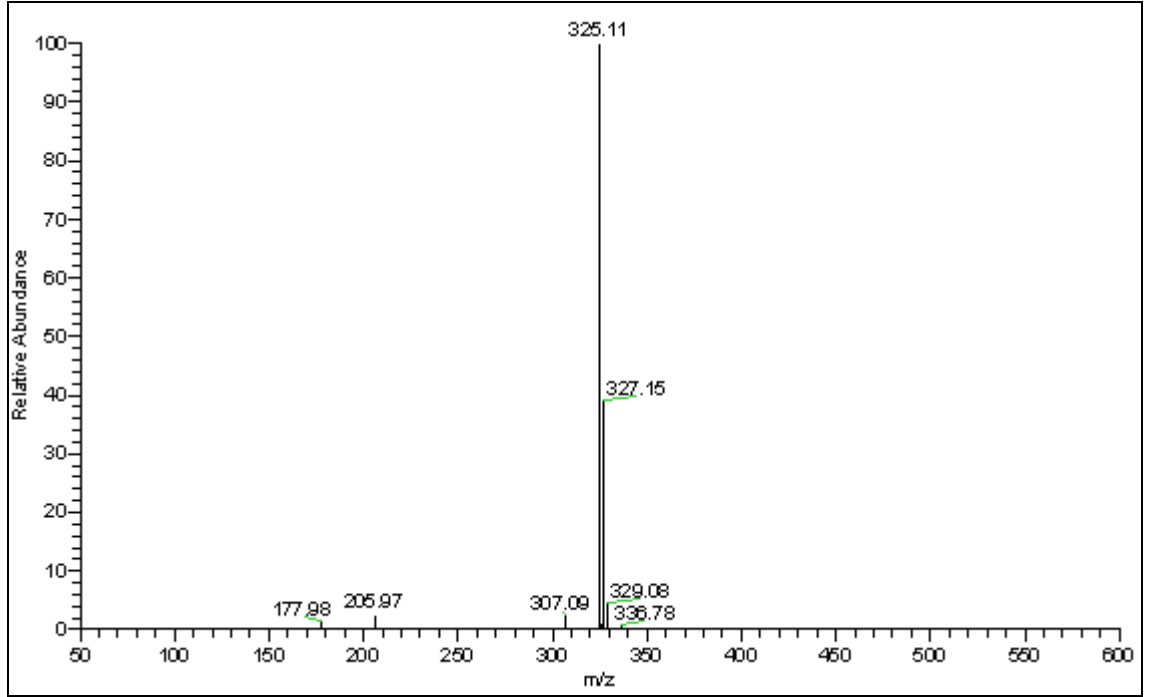
Şekil 3.64: **16** No'lu Bileşiminin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

16 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinde bulunan ($-\text{CH}_2-$) karbonları $\delta = 25.29, 29.64$ ppm'de ($-\text{CH}_2-$), $\delta = 71.97$ ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), $\delta = 156.13$ ppm'de ($\text{C}-\text{Cl}$), $\delta = 174.18$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 177.44, 174.18$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.



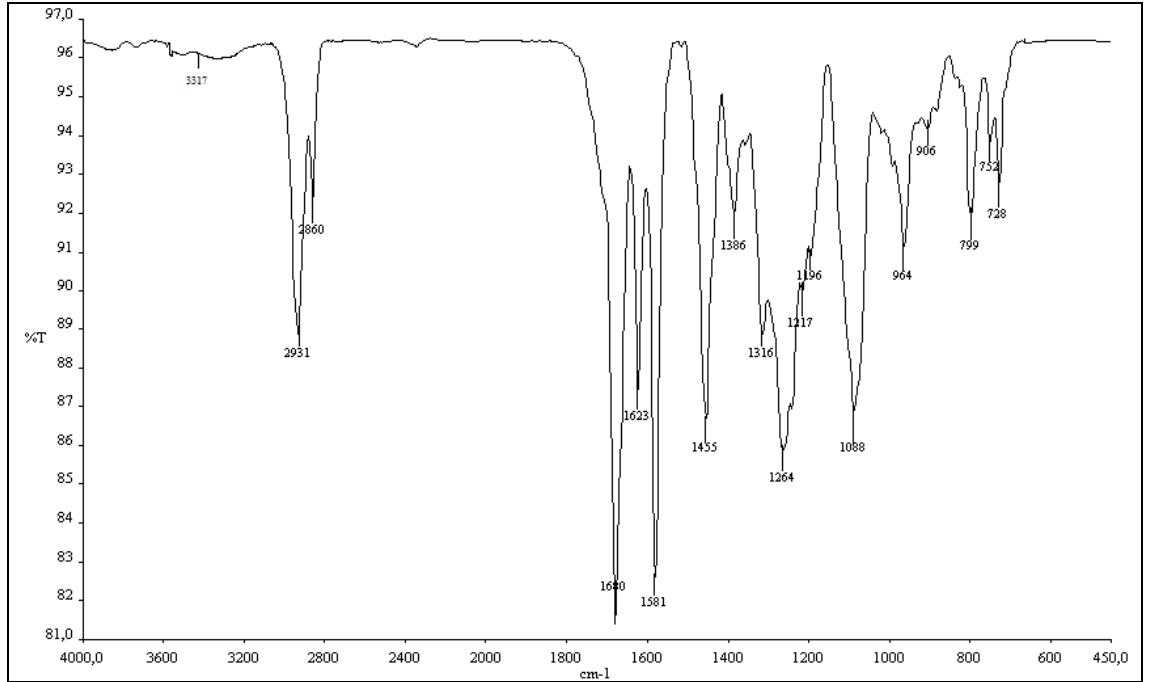
Şekil3.65: **16** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_4$ ($M_A = 291.13$ g/mol) olan **16** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **16** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 325.11$ $[\text{M}+\text{Cl}]^-$ olarak belirlendi.



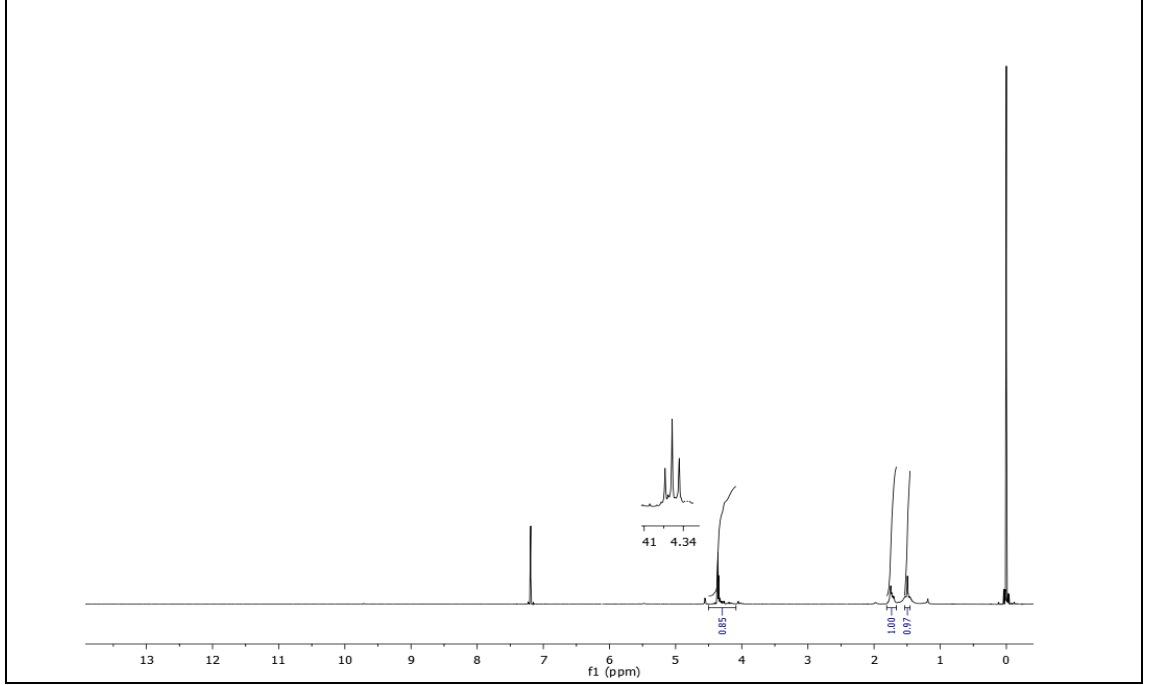
Şekil 3.66: **16** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

17 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2931, 2860 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1581 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



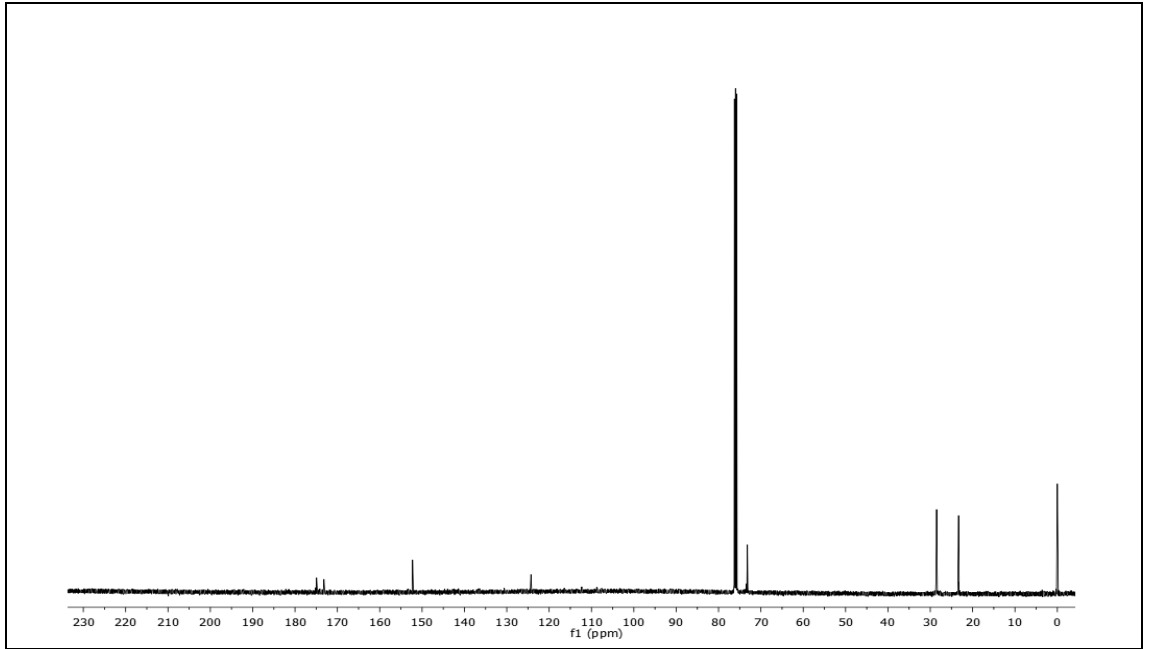
Şekil 3.67: **17** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

17 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; metilen gruplarına ait protonlar multipler olarak $\delta = 1.50\text{-}1.80$ ppm'de ($-\text{CH}_2-$), $\delta = 4.34$ ppm'de ($-\text{O}-\text{CH}_2$) triplet olarak gözlemlendi.



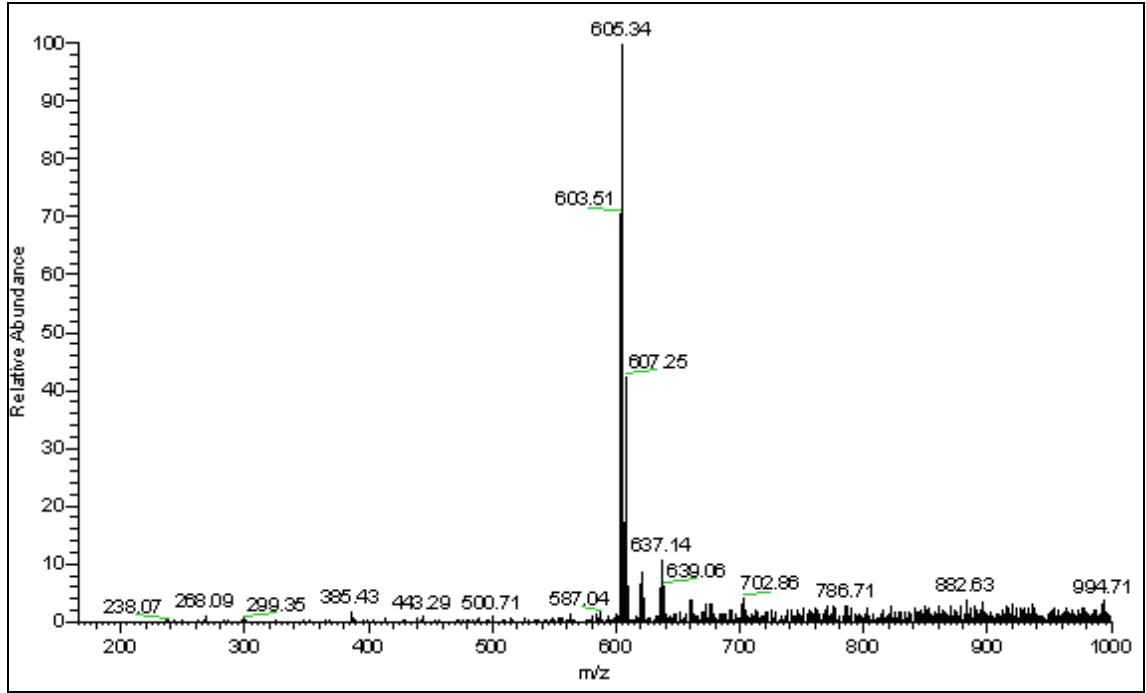
Şekil 3.68: **17** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

17 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 23.38, 28.51$ ppm'de ($-\text{CH}_2-$), $\delta = 73.25$ ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), $\delta = 124.27$ ppm'de ($\text{C}-\text{Cl}$), $\delta = 152.35$ ppm'de ($=\text{C}-\text{O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 173.40, 174.90$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.



Şekil3.69: **17** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $C_{24}H_{24}Cl_4O_8$ ($M_A = 582.25$ g/mol) olan **17** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **17** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 605.34$ $[M+Na]^+$ olarak belirlendi.

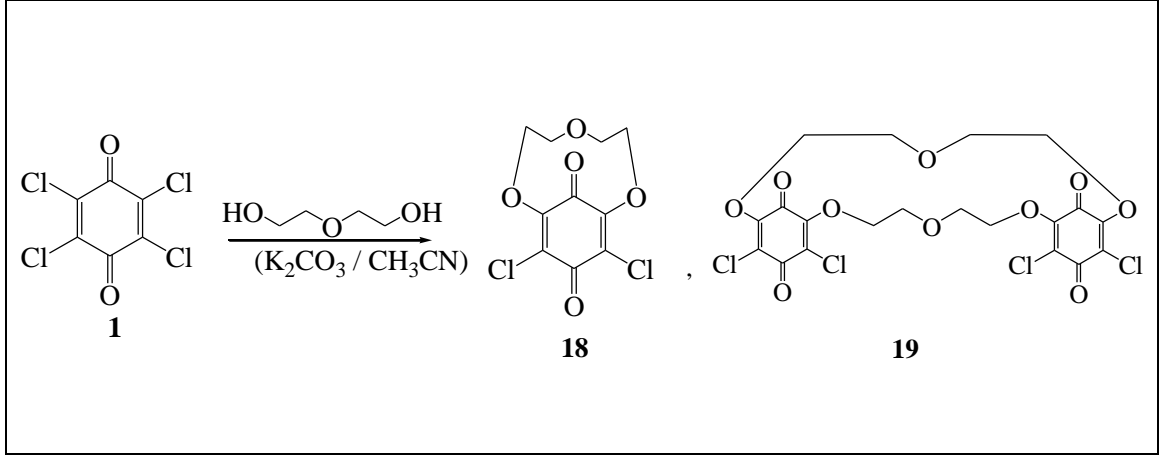


Şekil 3.70: **17** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu

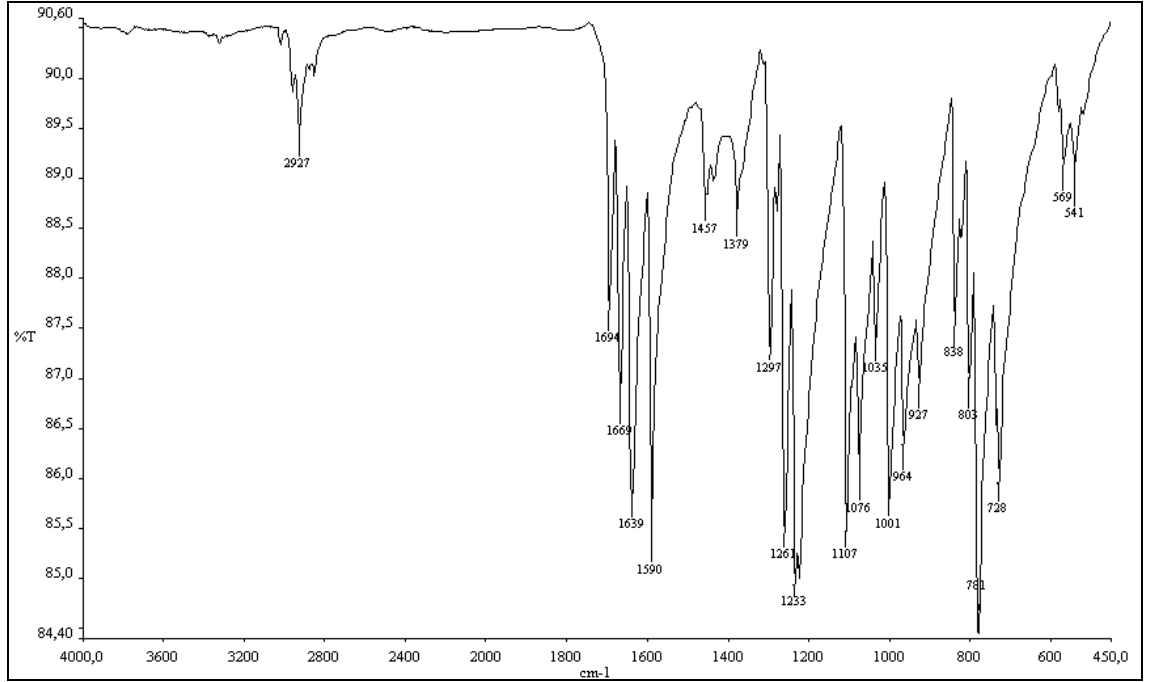
16 ve **17** bileşiklerinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.10. *p*-Kloranil'in Dietilen Glikol ile Reaksiyonu

p-Kloranil 'in Dietilen glikol ile Asetonitrilli (CH_3CN) ortamda K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **18** ve **19** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: $CHCl_3$].

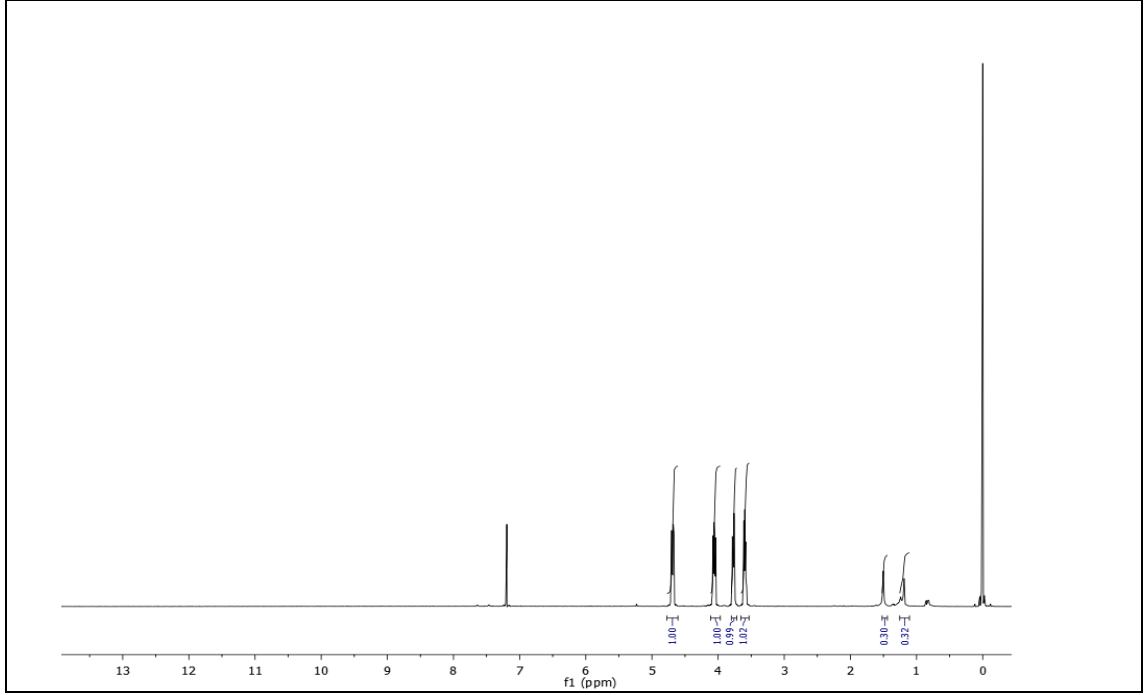


18 bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2927, 2959 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1639, 1669 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



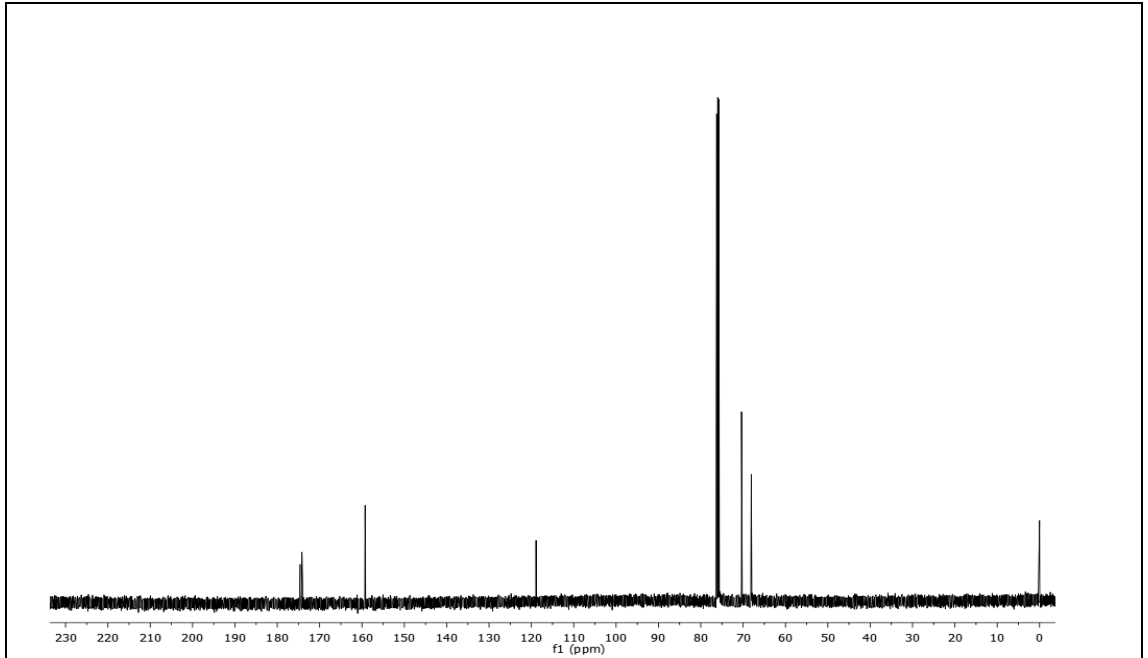
Şekil 3.71: **18** No'lu Bileşimin IR (KBr) Spektrumu

18 bileşiminin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; O-CH₂ grupları $\delta = 3.57 - 4.07 \text{ ppm}$ 'de multiyet olarak (-O-CH₂), $\delta = 4.67 \text{ ppm}$ 'de ise (=C-O-CH₂) multiyet pikleri gözlemlendi.



Şekil 3.72: **18** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

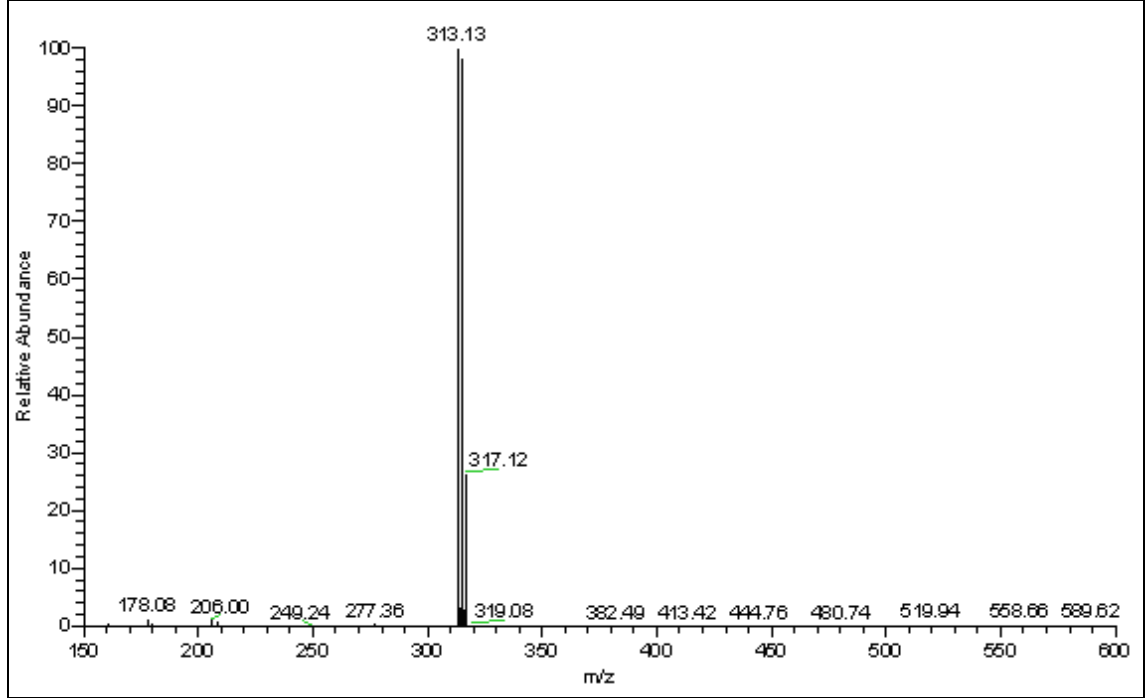
18 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 68.08, 70.38$ ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), $\delta = 118.91$ ppm'de (C-Cl), $\delta = 159.28$ ppm'de ($=\text{C-O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 174.20, 174.62$ ppm'de (C=O) gözlemlendi.



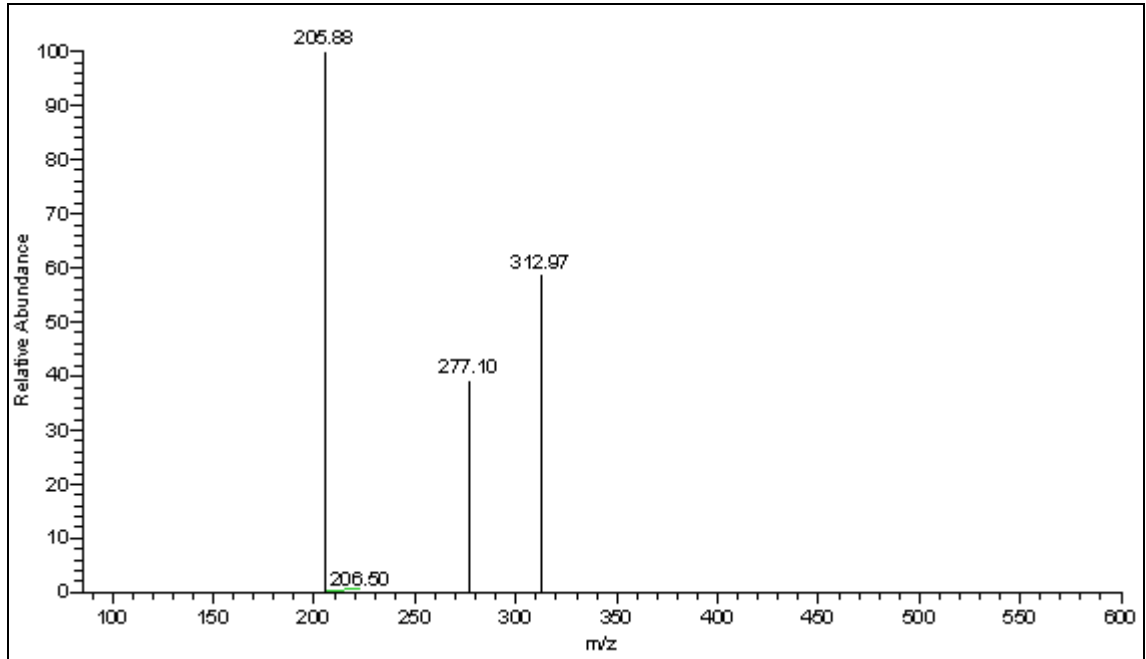
Şekil3.73: **18** No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_5$ ($M_A = 279.07$ g/mol) olan **18** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **18** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 313.13$ $[\text{M}+\text{Cl}]^-$ olarak belirlendi. **18**

bileşiminin yapısının aydınlatılması için farklı voltajlar uygulanmak suretiyle parçalanma ürünleri tespit edildi.



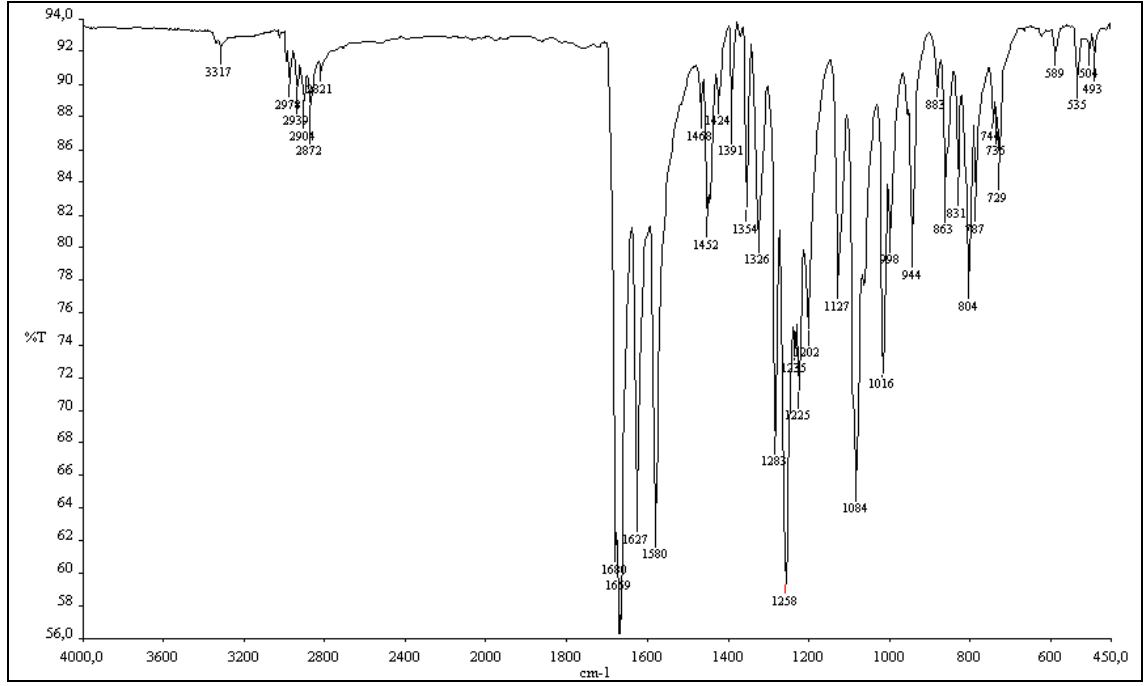
Şekil 3.74: **18** No'lu Bileşimin MS (-ESI) Spektrumu



Şekil 3.75: **18** No'lu Bileşimin MS/MS (-ESI) Spektrumu

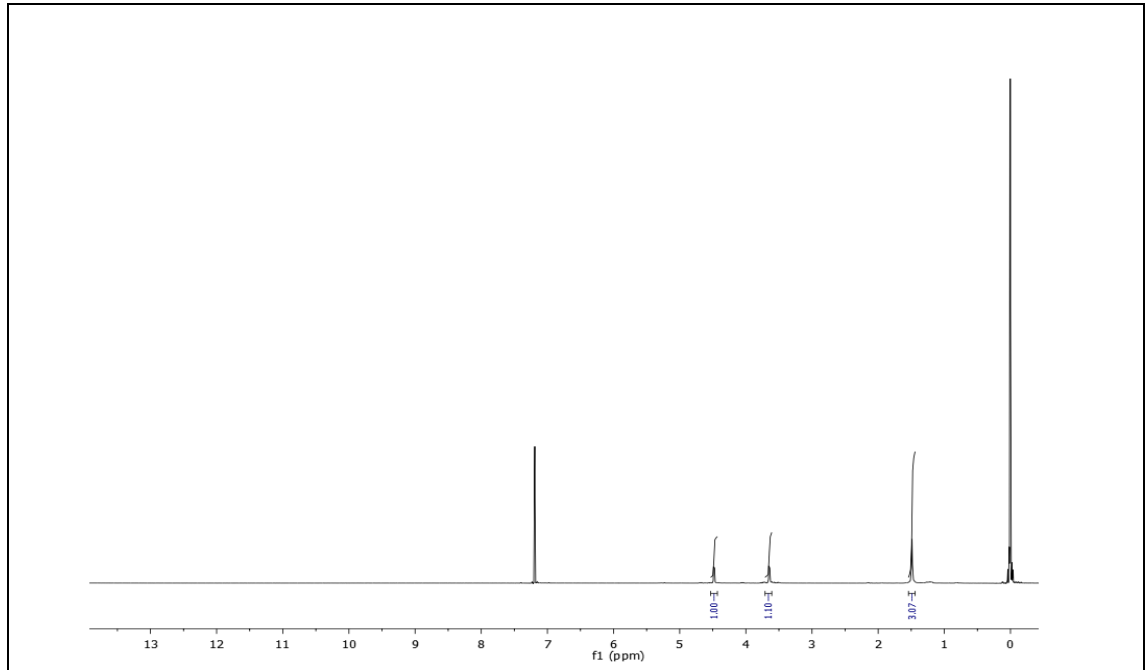
19 bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2978, 2939, 2904, 2872 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme

bandı $\nu = 1669 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



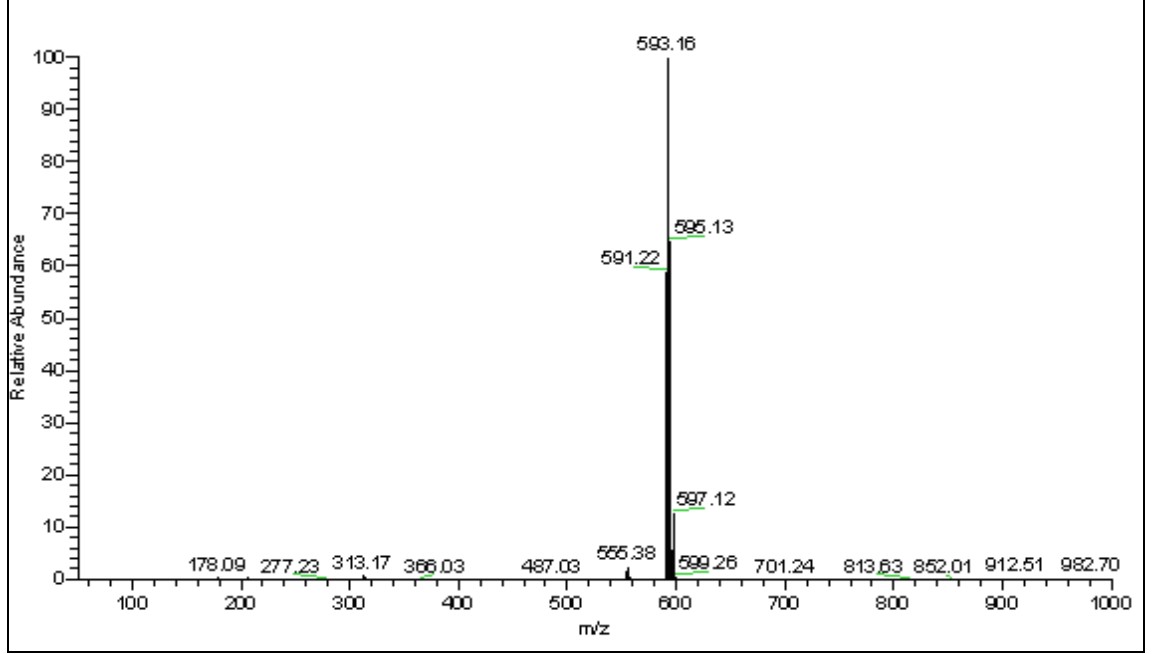
Şekil 3.76: **19** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

19 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 3.65 - 3.63 \text{ ppm}$ 'de ($-\text{O}-\text{CH}_2$), $\delta = 4.48-4.47 \text{ ppm}$ 'de ($-\text{CH}_2-\text{O}$) multipler gözlemlendi.



Şekil 3.77: **19** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $C_{20}H_{16}Cl_4O_{10}$ ($M_A = 558.15$ g/mol) olan **19** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **19** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 593.16$ $[M+Cl]^-$ olarak belirlendi.

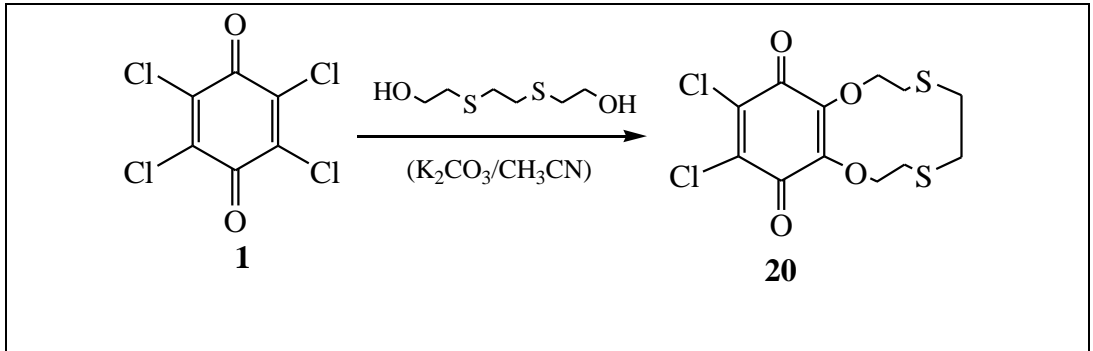


Şekil 3.78: **19** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

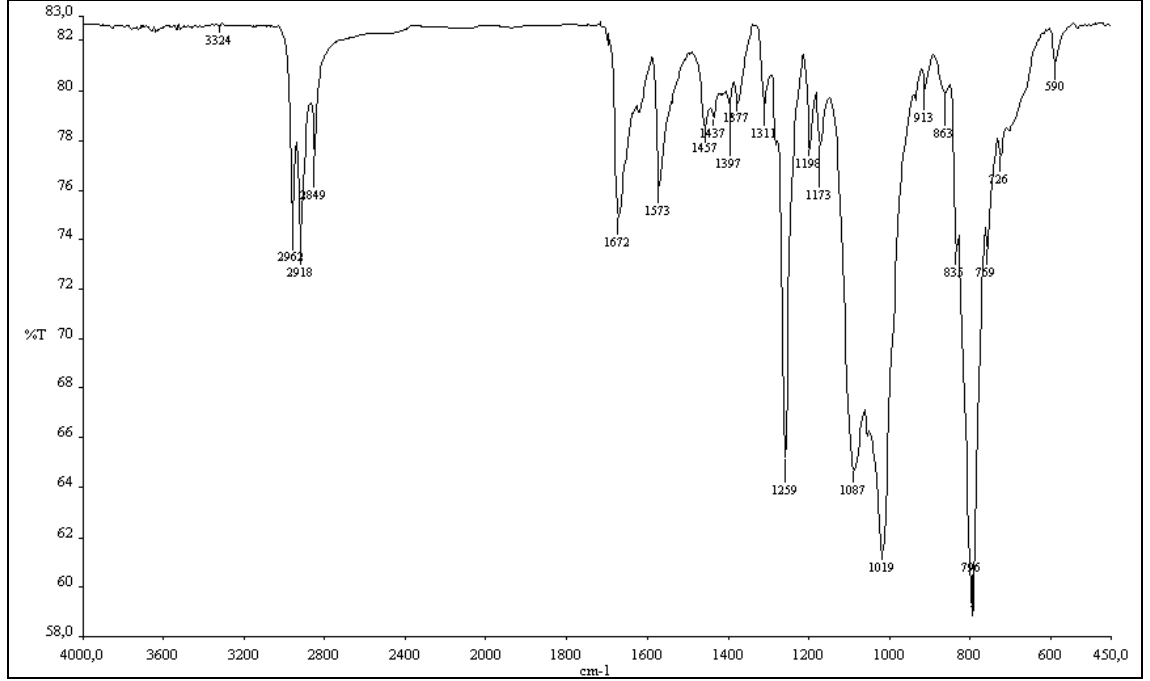
18 ve **19** bileşiklerinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.11. *p*-Kloranil'in 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiyooktan ile Reaksiyonu

p-Kloranil 'in ile 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiyooktan Asetonitrilli (CH_3CN) ortamda K_2CO_3 varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **20** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: $CHCl_3$].

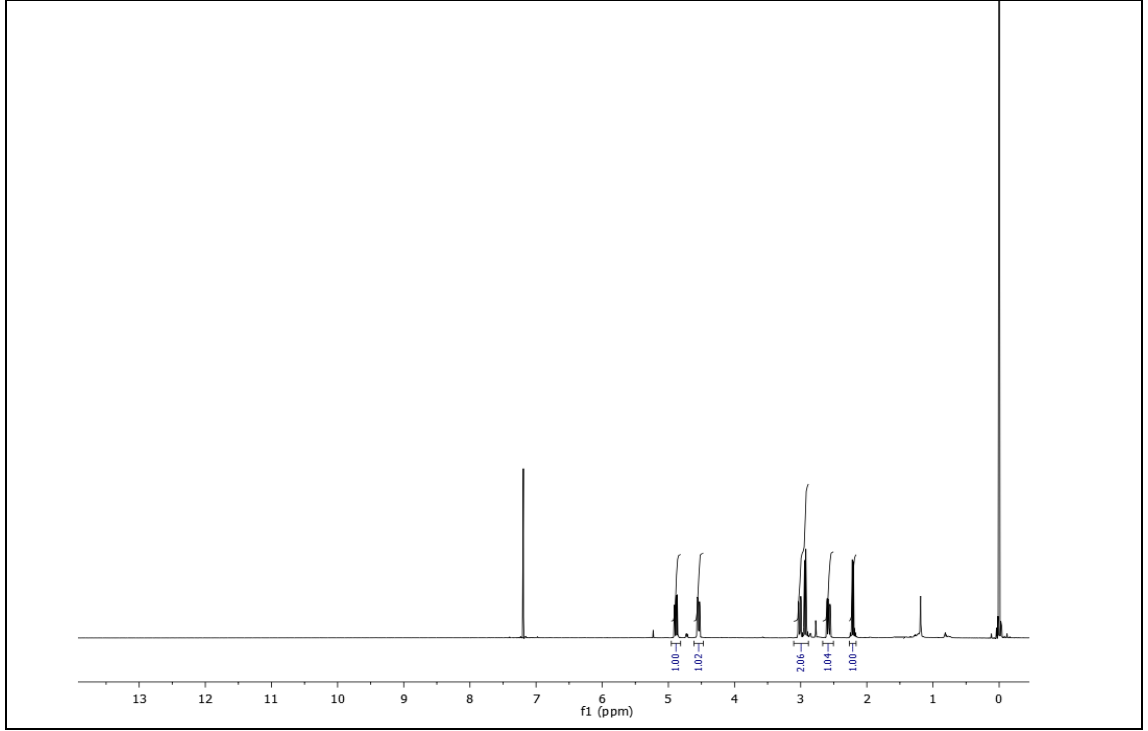


20 bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2962, 2918, 2849 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu = 1672 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1573 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



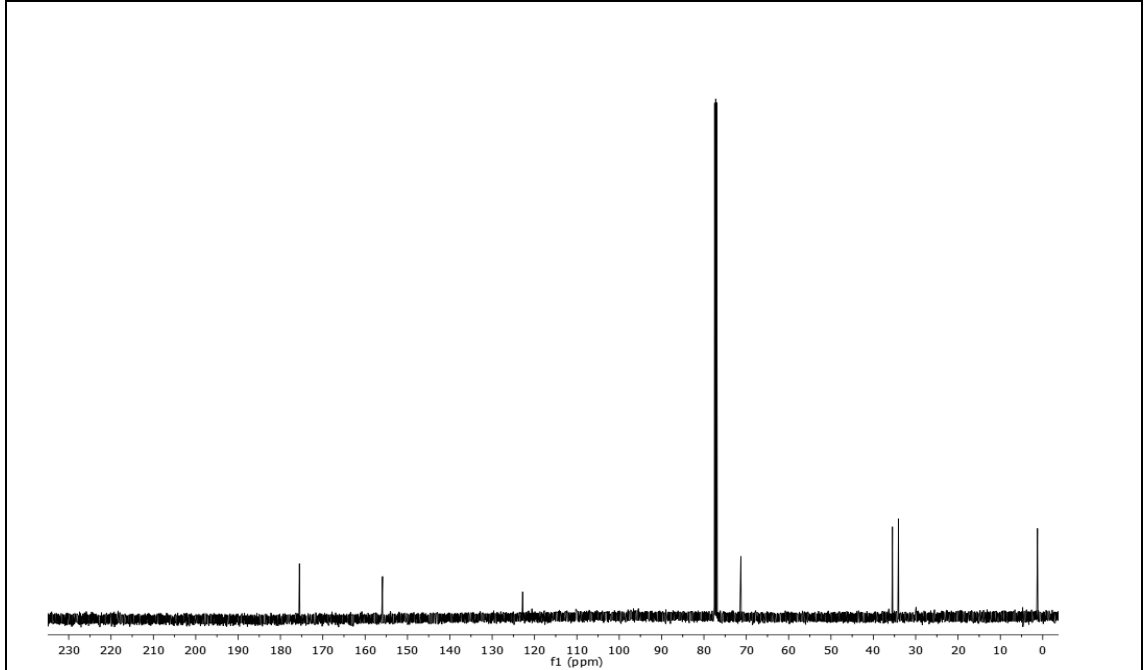
Şekil 3.79: 20 No'lu Bileşğinin IR (CHCl₃) Spektrumu

20 bileşğinin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumunda; kükürt atomuna komşu metilen gruplarının protonları multiyet olarak $\delta = 2.22 - 2.59 \text{ ppm}$ 'de (-S-CH₂), $\delta = 2.99 - 3.04 \text{ ppm}$ 'de multiyet (-CH₂-S) ve O-CH₂ gruplarının protonları multiyet olarak $\delta = 4.52 - 4.90 \text{ ppm}$ 'de (-O-CH₂) gözlemlendi.



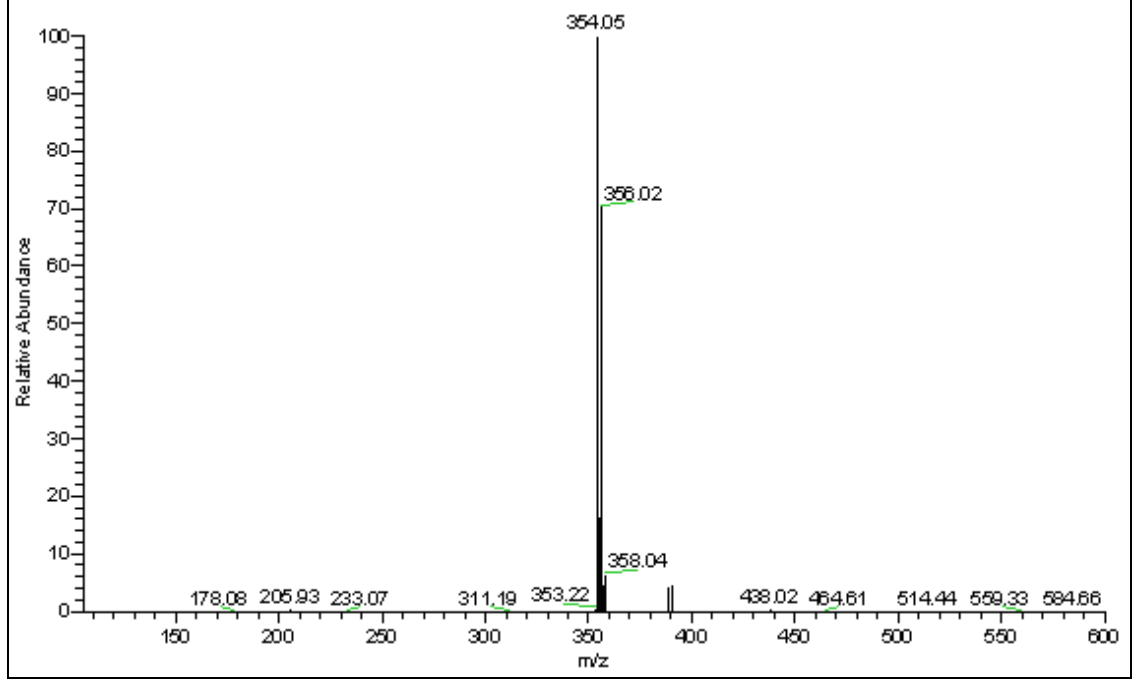
Şekil 3.80: **20** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

20 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 32.82, 34.25$ ppm'de ($-\text{S-CH}_2$) $\delta = 70.05$ ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), $\delta = 121.59$ ppm'de (C-Cl), $\delta = 154.67$ ppm'de ($=\text{C-O}$), karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 174.30$ ppm'de (C=O) gözlemlendi.



Şekil3.81: **20** No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $C_{12}H_{12}Cl_2O_4S_2$ ($M_A = 355.26$ g/mol) olan **20** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **20** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 354 [M]^-$ olarak belirlendi.

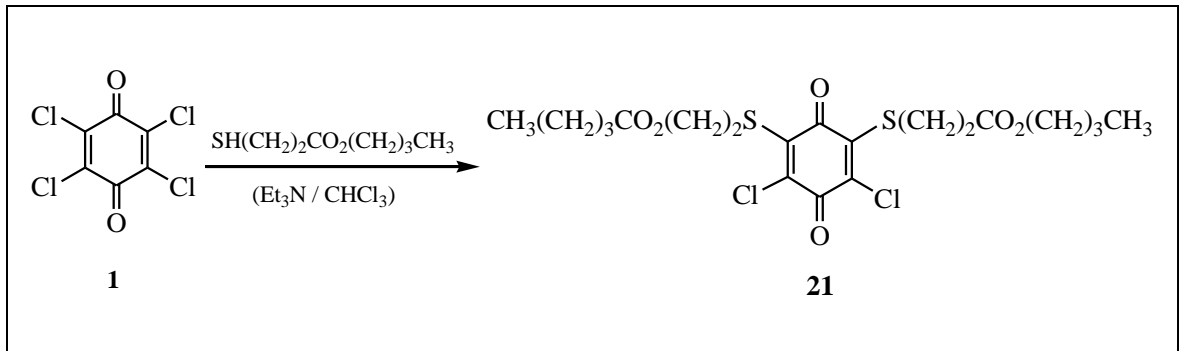


Şekil 3.82: **20** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

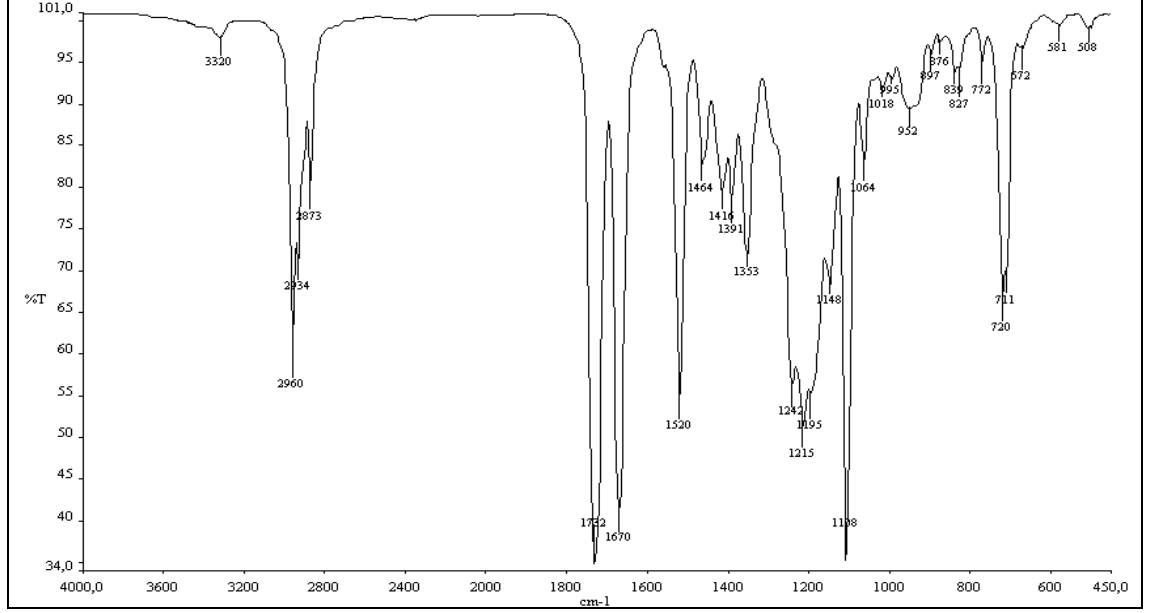
20 bileşiğinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.12. *p*-Kloranil'in Butil-3-merkaptopropionat ile Reaksiyonu

p-Kloranil 'in ile Butil-3-merkaptopropionat Kloroformlu ($CHCl_3$) ortamda Trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni O-Süstitüe **21** bileşiği elde edildi. Sentezlenen bu yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü:Petrol eteri/ CH_2Cl_2 (1:3)].

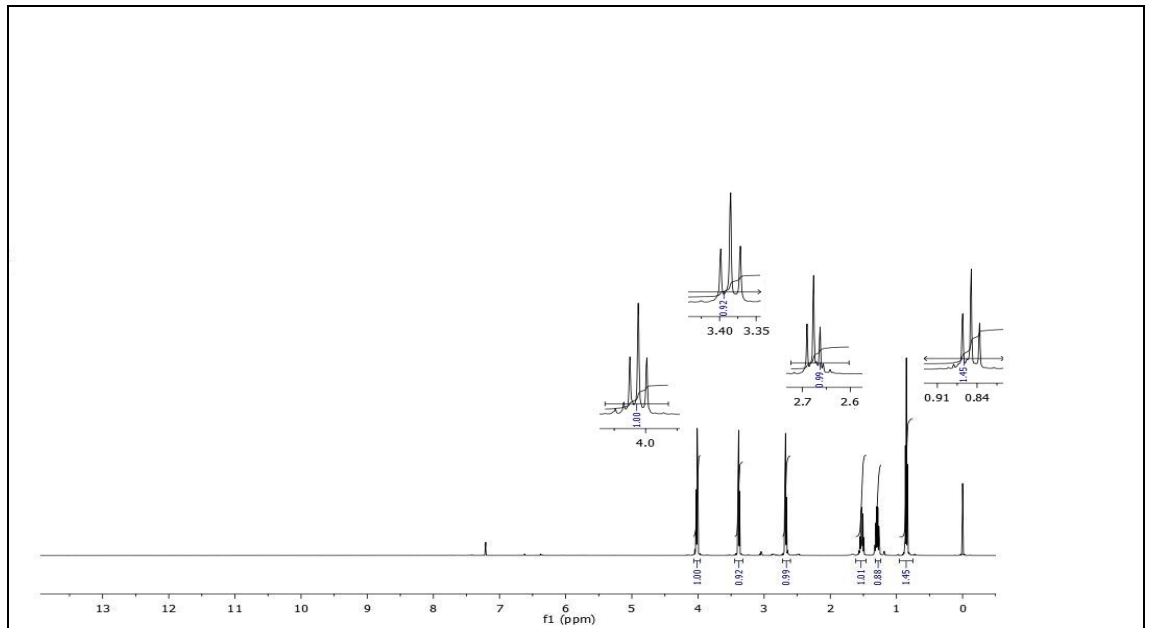


21 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2873, 2934, 2960 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Yapıdaki karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme $\nu = 1670, 1732 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1520 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



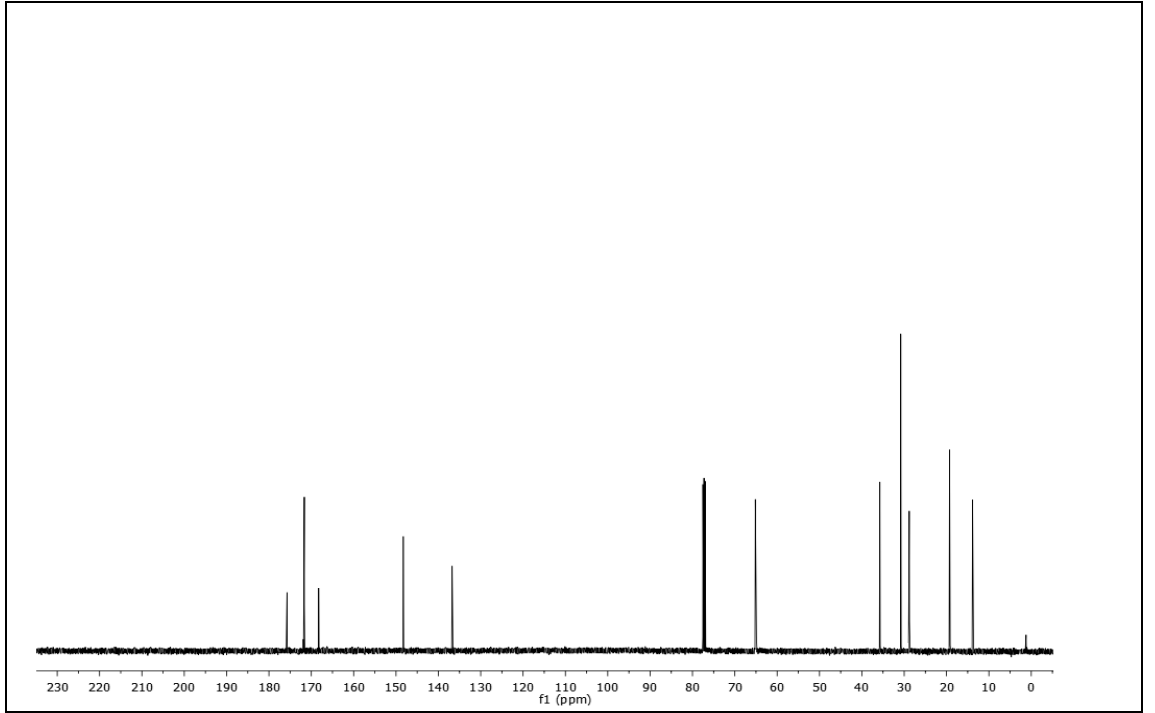
Şekil 3.83: **21** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

21 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; zincir sonundaki metil gruplarına ait protonlar triplet olarak $\delta = 0.85 \text{ ppm}$ 'de ($-\text{CH}_3$), metilen grubu protonları $\delta = 1.31 - 1.52 \text{ ppm}$ 'de ($-\text{CH}_2$) multiplet olarak, $\delta = 2.67, 3.38 \text{ ppm}$ 'de triplet olarak ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$) ve $\text{O}-\text{CH}_2$ grubuna ait protonlar $\delta = 4.01 \text{ ppm}$ 'de ($-\text{O}-\text{CH}_2$) triplet olarak gözlemlendi.



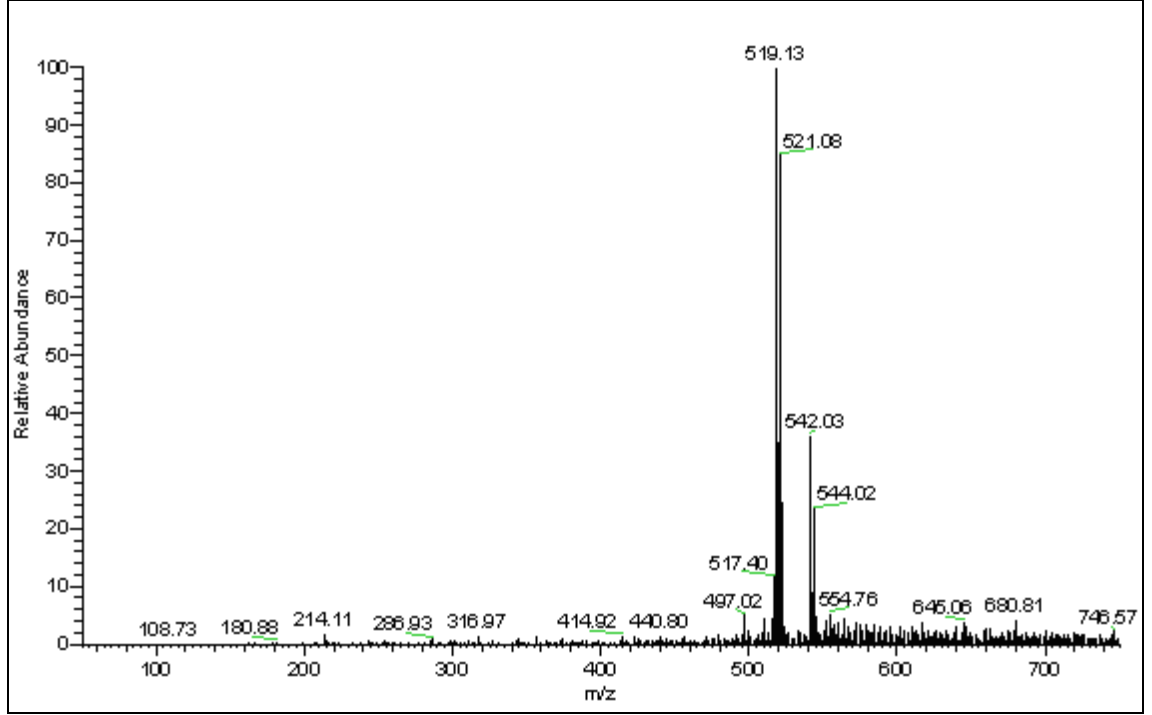
Şekil 3.84: **21** No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu

21 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; ester grubunun bağlı olduğu düz zincir sonundaki metil grubuna ait karbon piki $\delta = 12.65$ ppm'de ($-\text{CH}_3$), metilen gruplarına ait karbonlar $\delta = 12.65, 18.08$ ppm'de ($-\text{CH}_2$), $\delta = 27.60, 29.60$ ppm'de ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), $\delta = 63.95$ ppm'de ($-\text{OCH}_2-$), $\delta = 135.55$ ppm'de ($\text{C}-\text{Cl}$), $\delta = 147.08$ ppm'de ($=\text{C}-\text{S}$), ester grubuna ait karbonil karbonu $\delta = 170.46$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$), benzokinon halkasındaki karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 167.06, 174.54$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.



Şekil3.85: **21** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{S}_2$ ($M_A = 497.45$ g/mol) olan **21** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **21** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki $m/z = 519.13$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi.



Şekil 3.86: **21** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu

21 bileşiğinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

4. BULGULAR

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

4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER

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

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

4.2. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

4.2.1 Sentez Yöntemi 1

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda kinon bileşiği (**1**) 50 ml 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, 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.

4.2.2. Sentez Yöntemi 2

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda kinon bileşiği (**1**) 50 mL asetonitrilde çözüldü, daha sonra nükleofil bileşikler (O-, S-) farklı mol oranlarında ilave edildi. Reaksiyon karışımının üzerine oda sıcaklığında, K_2CO_3 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. SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER

4.3.1. Deneme 1: 2,5-dikloro-3,6-difenetoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-benzokinon (2)
p-Kloranil **1** (0.5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 2-feniletanol (0.5 mL, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3,6-difenetoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-benzokinon **2** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 2: Turuncu katı. Verim: 0.035 g (% 4.2). E.n.: 77-78 °C. R_f : 0.63 [Petrol eteri/ $CHCl_3$ (1:1)]. IR (KBr): ν = 3062, 3028 (Ar-H), 2919, 2850 (C-H), 1672 (C=O), 1579 (C=C). 1H -NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.99 (t, J = 6.83 Hz, 4H, $-CH_2$), 4.64 (t, J = 6.83 Hz, 4H, O- CH_2), 7.12, 7.22 ppm (m, 10H, CH_{arom}). ^{13}C -NMR (125.66

MHz, CDCl₃): δ = 35.96 (-CH₂), 74.16 (-O-CH₂), 125.83, 128.15, 127.54 (C_{arom}, CH_{arom}), 135.99 (C-Cl), 152.89 (=C-O), 174.01 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 416.21 (M-H)⁻. MS/MS (-ESI): m/z 311.08 (M-CH₂-CH₂-C₆H₅)⁻. Mikro analiz: C₂₂H₁₈Cl₂O₄ (M, 417.28) = Hesaplanan C, 63.32; H, 4.35%. Bulunan C, 63.10; H, 4.51%.

4.3.2. Deneme 2: 2,5-dikloro-3,6-bis(dekiloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (3)

p-Kloranil **1** (0,5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile dekanol (0.645 mL, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3,6-bis(dekiloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **3** bileşiği sentezlendi

Bileşik 3: Turuncu katı. Verim: 0.179 g (% 18.34). E.n.: 43-44 °C. R_f: 0.53 [Petrol eteri/CHCl₃(1:1)]. IR (KBr): ν = 2850, 2919, 2954 (C-H), 1666 (C=O), 1570 (C=C), 1204 (C-O) . ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.81 (t, J = 7.32 Hz, 6H, -CH₃), 1.19-1.69 (m, 32H, - CH₂), 4.41 ppm (t, J = 6.83, 4H, -O- CH₂). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 14.07 (-CH₃), 22.65, 25.52, 29.27, 29.47, 29.16, 30.29, 31.87 (-CH₂), 75.39 (-O-CH₂), 123.10 (C-Cl), 154.26 (=C-O), 175.29 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 488.29 [M-H]⁻. Mikro analiz: C₂₆H₄₂Cl₂O₄ (M, 489.52) = Hesaplanan C, 63.79; H, 8.65%. Bulunan C, 63.58; H, 8.79%.

4.3.3. Deneme 3: 2,5-dikloro-3,6-bis(oktiloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4)

p-Kloranil **1** (0,5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile oktanol (0.53 mL, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3,6-bis(oktiloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **4** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 4: Turuncu katı. Verim: 0.255 g (% 29.5). E.n.: 33-34 °C. R_f: 0.73 [Petrol eteri/CHCl₃(1:1)]. IR (KBr): ν = 2856, 2927, 2955 (C-H), 1673 (C=O), 1579 (C=C), 1201 (C-O). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.81 (t, J = 7.32 Hz, 6H, -CH₃), 1.14-1.71 (m, 24H, - CH₂), 4.41 ppm (t, J = 6.83, 4H, O- CH₂). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 13.05 (-CH₃), 21.62, 24.53, 28.14, 29.31, 30.75 (-CH₂), 74.37 (-O-CH₂), 122.10 (C-Cl), 153.26 (=C-O), 174.26 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 432.25 [M]⁻. Mikro analiz: C₂₂H₃₄Cl₂O₄ (M, 432.18) = Hesaplanan C, 60.97; H, 7.91%. Bulunan C, 60.39; H, 7.96%.

4.3.4. Deneme 4: 2,5-dikloro-3,6-bis(sikloheksiloksi)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (5)

p-Kloranil **1** (0,5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile sikloheksanol (0.41 mL, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3,6-bis(sikloheksiloksi)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion **5** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 5: Turuncu katı. Verim: 0.085 g (% 11.39). E.n.: 69-70 °C. R_f : 0.57 [CHCl_3]. IR (KBr): $\nu = 2856, 2933$ (C-H), 1664 (C=O), 1580 (C=C), 1203 (C-O). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18 - 2.00$ (m, 20H, $-\text{CH}_{2\text{siklo}}$), 4.85 ppm (m, 2H, -O- CH). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.34, 23.31, 24.17, 31,76$ ($-\text{CH}_{2\text{siklo}}$), 82.57 (-O- CH), 124.09 (=C-Cl), 152.95 (=C-O), 174.51 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 372.16 [M]. Mikro analiz: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_4$ (M, 373.27) = Hesaplanan C, 57.92; H, 5.94%. Bulunan C, 55.94; H, 6.08%.

4.3.5. Deneme 5: 2,6-dikloro-3,5-bis(2-fenoksietoksi)-sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (6)

p-Kloranil **1** (0,5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile etilenglikol monofenil eter (0.5 mL, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,6-dikloro-3,5-bis(2-fenoksietoksi)-sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion **6** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 6: Kırmızı katı. Verim: 0.319 g (% 35.6). E.n.: 130-131 °C. R_f : 0.63 [CHCl_3]. IR (KBr): $\nu = 3026$ (Ar-H), 2979, 2937, 2875 (C-H), 1681 (C=O), 1585 (C=C), 1205 (C-O). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.17, 4.66$ (t, $J = 5.86$ 8H, O- CH_2), 7.10 - 6.70 ppm (m, 10H, CH_{arom}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 71.32, 66.37$ (-O- CH_2), 113.62, 120.53, 125.08, 128.62 ($\text{CH}_{\text{arom}}, C_{\text{arom}}$), 152.40 (C-Cl), 157.05 (=C-O), 172.88, 174.97 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z 471.65 (M+Na)⁺. Mikro analiz: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_6$ (M, 449.28) = Hesaplanan C, 58.81; H, 4.04%. Bulunan C, 58.81; H, 4.20%.

4.3.6. Deneme 6: 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(heksiloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (7)

p-Kloranil **1** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile dietilen glikol mono-*n*-heksil eter (1.66 mL, 8.132 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(heksiloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **7** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 7: Turuncu yağ. Verim: 0.471 g (% 38). R_f : 0.46 [CHCl_3]. IR (KBr): ν = 2861, 2931, 2954 (C-H), 1685 (C=O), 1572 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): δ = 0.81 (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.20 - 1.44 (m, 8H, $-\text{CH}_2$), 3.29 (t, J = 6.84 Hz, 2H $-\text{O-CH}_2$) 3.31-3.71 (m, 6H, $-\text{O-CH}_2$), 4.61 ppm (m, 2H, $-\text{O-CH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): δ = 13.01 ($-\text{CH}_3$), 21.59, 24.69, 28.42, 30.64 ($-\text{CH}_2$), 68.87, 69.83, 70.57, 70.61, 72.48 ($-\text{O-CH}_2$), 124.61, 137.77 ($=\text{C-Cl}$), 154.37 ($=\text{C-O}$), 170.84, 171.68 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z 397 $[\text{M}]^+$. Mikro analiz: $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{O}_5$ (M, 399.69) = Hesaplanan C, 48.08; H, 5.30%. Bulunan C, 46.28; H, 5.20%.

4.3.7. Deneme 6: 2,5-dikloro-3,6-bis(2-(2-(heksiloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (8)

p-Kloranil **1** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile dietilen glikol mono-*n*-heksil eter (1.66 mL, 8.132 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3,6-bis(2-(2-(heksiloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **8** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 8: Turuncu yağ. Verim: 0.092 g (% 4.5). R_f : 0.72 [CH_2Cl_2]. IR (KBr): ν = 2860, 2930, 2954 (C-H), 1675 (C=O), 1583 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): δ = 0.81 (t, J = 7.32 Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.20 - 1.47 (m, 16H, $-\text{CH}_2$), 3.33 (t, J = 6.83 Hz, 4H $-\text{O-CH}_2$) 3.43-3.72 (m, 12H, $-\text{O-CH}_2$), 4.58 ppm (m, 4H, $-\text{O-CH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): δ = 13.02 ($-\text{CH}_3$), 21.59, 24.73, 28.53, 30.67 ($-\text{CH}_2$), 69.01, 69.70, 69.82, 70.56, 72.66 ($-\text{O-CH}_2$), 122.62 ($=\text{C-Cl}$), 153.62 ($=\text{C-O}$), 174.21 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z 552 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Mikro analiz: $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_8$ (M, 553.51) = Hesaplanan C, 56.42; H, 7.65%. Bulunan C, 55.95; H, 7.57%.

4.3.8. Deneme 6: 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-(heksiloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (9)

p-Kloranil **1** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile dietilen glikol mono-*n*-heksil eter (1.66 mL, 8.132 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-(heksiloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **9** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 9: Turuncu yağ. Verim: 0.374 g (% 17). R_f : 0.64 [CH_2Cl_2]. IR (KBr): ν = 2860, 2931 (C-H), 1679 (C=O), 1582 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): δ = 0.81 (t, J = 7.32 Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.20 - 1.48 (m, 16H, $-\text{CH}_2$), 3.32 (t, J = 6.83 Hz, 4H $-\text{O-CH}_2$) 3.43-3.72 (m, 12H, $-\text{O-CH}_2$), 4.51 (m, 4H, $-\text{O-CH}_2$) ppm $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): δ = 13.02 ($-\text{CH}_3$), 21.59, 24.73, 28.52, 30.67 ($-\text{CH}_2$), 68.99, 69.75, 69.88, 70.55, 72.20 ($-\text{O-CH}_2$), 124.01 ($=\text{C-Cl}$), 152.82 ($=\text{C-O}$), 173.11, 174.89 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 552.26 $[\text{M}]^-$. Mikro analiz: $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_8$ (M, 553.51) = Hesaplanan C, 56.42; H, 7.65%. Bulunan C, 56.41; H, 7.53%.

4.3.9. Deneme 7: 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (10)

p-Kloranil **1** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile dietilen glikol monoetil eter (1.1 mL, 8.132 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **10** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 10: Turuncu yağ. Verim: 0.534 g (% 39). R_f : 0.66 [CHCl_3]. IR (KBr): ν = 2869, 2975 (C-H), 1684 (C=O), 1573 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): δ = 1.07 (t, J = 7.32 Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 3.34-3.71 (m, 8H, $-\text{O-CH}_2$), 4.62 ppm (m, 2H, $-\text{O-CH}_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): δ = 13.98 ($-\text{CH}_3$), 65.61, 68.55, 69.85, 72.42, 72.44 ($-\text{O-CH}_2$), 137.78, 139.20 ($=\text{C-Cl}$), 154.40 ($=\text{C-O}$), 171.70, 170.87 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 343.04 $[\text{M}]^-$. Mikro analiz: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_5$ (M, 343.59) = Hesaplanan C, 41.95; H, 3.81%. Bulunan C, 41.94; H, 3.89%.

4.3.10. Deneme 7: 2,5-dikloro-3,6-bis(2-(2-etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (11)

p-Kloranil **1** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile dietilen glikol monoetil eter (1.1 mL, 8.132 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3,6-bis(2-(2-(etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **11** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 11: Turuncu yağ. Verim: 0.063 g (% 3.6). R_f : 0.47 [CHCl_3]. IR (KBr): ν = 2973, 2868 (C-H), 1674 (C=O), 1583 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): δ = 1.11 (t, J = 7.32 Hz, 6H, - CH_3), 3.40-3.72 (m, 16H, -O- CH_2), 4.60 ppm (m, 4H, -O- CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): δ = 14.07 (- CH_3), 65.62, 68.71, 69.70, 69.85, 72.62 (-O- CH_2), 122.62 (=C-Cl), 153.62 (=C-O), 174.24 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 440.07 [M]⁻. Mikro analiz: $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_8$ (M, 441.30) = Hesaplanan C, 48.99; H, 5.94%. Bulunan C, 48.80; H, 6.09%.

4.3.11. Deneme 7: 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (12)

p-Kloranil **1** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile dietilen glikol monoetil eter (1.1 mL, 8.132 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-(etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **12** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 12: Turuncu yağ. Verim: 0.187 g (% 10.75). R_f : 0.7 [CH_2Cl_2]. IR (KBr): ν = 2974, 2869 (C-H), 1680 (C=O), 1582 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): δ = 1.09 (t, J = 7.32 Hz, 6H, - CH_3), 3.37-3.72 (m, 16H, -O- CH_2), 4.52 ppm (m, 4H, -O- CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): δ = 10.49 (- CH_3), 62.03, 65.11, 66.17, 66.34, 68.60 (-O- CH_2), 120.36 (=C-Cl), 149.28 (=C-O), 169.58, 171.32 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 440 [M]⁻. Mikro analiz: $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_8$ (M, 441.30) = Hesaplanan C, 48.99; H, 5.94%. Bulunan C, 47.04; H, 5.68%.

4.3.12. Deneme 8: 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (13)

p-Kloranil **1** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile dietilen glikol monometil eter (0.96 mL, 8.132 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **13** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 13: Turuncu yağ. Verim: 0.586 g (% 44.5). R_f : 0.69 [Petroleteri/EtAc(2:1)]. IR (KBr): ν = 2891 (C-H), 1685 (C=O), 1573 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): δ = 3.17 (s, 3H, O- CH_3), 3.32-3.69 (m, 6H, -O- CH_2), 4.63 ppm (m, 2H, -O- CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): δ = 59.12 (O- CH_3), 70.72, 71.09, 71.89, 73.40 (-O- CH_2), 138.98, 140.31 (=C-Cl), 155.66 (=C-O), 172.11, 172.95 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 328.15 $[\text{M}]^+$. Mikro analiz: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_5$ (M, 329.56) = Hesaplanan C, 40.09; H, 3.36%. Bulunan C, 40.19; H, 3.46%.

4.3.13. Deneme 8: 2,5-dikloro-3,6-bis(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (14)

p-Kloranil **1** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile dietilen glikol monometil eter (0.96 mL, 8.132 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinen 2,5-trikloro-3,6-bis(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **14** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 14: Turuncu katı. Verim: 0.122 g (% 7.4). E.n.: 78-79 °C. R_f : 0.62 [Petroleteri/EtAc(1:1)]. IR (KBr): ν = 2886 (C-H), 1672 (C=O), 1588 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): δ = 3.24 (s, 6H, O- CH_3), 3.38-3.71 (m, 12H, -O- CH_2), 4.60 ppm (m, 4H, -O- CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): δ = 57.93 (O- CH_3), 69.60, 69.75, 70.81, 72.49 (-O- CH_2), 122.69 (=C-Cl), 153.67 (=C-O), 174.29 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 412.33 $[\text{M}]^+$. Mikro analiz: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_8$ (M, 413.25) = Hesaplanan C, 46.50; H, 5.37%. Bulunan C, 46.53; H, 5.54%.

4.3.14. Deneme 8: 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (15)

p-Kloranil **1** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile dietilen glikol monometil eter (0.96 mL, 8.132 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion **15** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 15: Turuncu yağ. Verim: 0.393 g (% 23). R_f : 0.58 [Petroleteri/EtAc(1:1)]. IR (KBr): ν = 2880, 2823 (C-H), 1680 (C=O), 1583 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): δ = 3.22 (s, 6H, -O- CH_3), 3.38-3.71 (m, 12H, -O- CH_2), 4.53 ppm (m, 4H, -O- CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): δ = 59.10 (O- CH_3), 70.79, 70.92, 71.95, 73.18 (-O- CH_2), 125.03 (=C-Cl), 154.05 (=C-O), 174.37, 176.12 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 435.48 [M-Na] $^+$. Mikro analiz: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_8$ (M, 413.25) = Hesaplanan C, 46.50; H, 5.37%. Bulunan C, 47.07; H, 5.47%.

4.3.15. Deneme 9: 10,11-dikloro-2,3,4,5,6,7-hekzahidrobenzo-[b][1,4]-dioksesin-9,12-dion (16)

p-Kloranil **1** (0.5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 1,6-hekzandiol (0.48 g, 4.66 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 10,11-dikloro-2,3,4,5,6,7-hekzahidrobenzo-[b][1,4]-dioksesin-9,12-dion **16** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 16: Turuncu katı. Verim: 0.101 g (% 17.41). E.n.: 154-155 °C. R_f : 0.61 [Petroleteri/ CHCl_3 (1:2)]. IR (KBr): ν = 2925, 2955 (C-H), 1688, 1670 (C=O), 1571 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): δ = 1.18-1.47 (m, 8H, - CH_2), 4.34-5.13 (m, 4H, -O- CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): δ = 25.29, 29.64 (- CH_2 -), 71.97 (-O- CH_2), 156.13 (=C-Cl), 174.18 (=C-O), 177.44, 174.18 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 325. [M] $^-$. Mikro analiz: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{O}_8$ (M, 327.59) =Hesaplanan C, 49.51; H, 4.15%. Bulunan C, 49.71; H, 4.02%.

4.3.16. Deneme 9: 2,3,14,15-tetrakloro-6,7,8,9,10,11,18,19,20,21,22,23 dodekahidro-dibenzo[*b,l*][1,4,11,14]tetraokzasikloisosin-1,4,13,16-tetraon (17)

p-Kloranil **1** (0.5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 1,6-hekzandiol (0.48 g, 4.66 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,3,14,15-tetrakloro-6,7,8,9,10,11,18,19,20,21,22,23-dodekahidrodibenzo[*b,l*][1,4,11,14]-tetraokzasikloisosin-1,4,13,16-tetraon **17** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 17: Turuncu katı. Verim: 0.009 g (% 0.74). E.n.: 74-75 °C. R_f : 0.52 [Petroleteri/CHCl₃(1:2)]. IR (KBr): ν = 2931, 2860 (C-H), 1680 (C=O), 1581 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.50-1.80 (m, 16H, -CH₂-), 4.34 (t, 8H, -O-CH₂). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 23.38, 28.51 (-CH₂), 73.25 (-O-CH₂), 124.27 (=C-Cl), 152.35 (=C-O), 173.40 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z = 605.34 [M+Na]⁺. Mikro analiz: C₂₄H₂₄Cl₄O₈ (M, 582.25) = Hesaplanan C, 49.51; H, 4.15%. Bulunan C, 49.67; H, 4.63%.

4.3.17. Deneme 10: 9,10-dikloro-2,3,5,6-tetrahidrobenzo[*b*][1,4,7]triokzonin-8,11-dion (18)

p-Kloranil **1** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile dietilen glikol (0.86 g, 8.132 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen 9,10-dikloro-2,3,5,6-tetrahidrobenzo[*b*][1,4,7]triokzonin-8,11-dion **18** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 18: Sarı katı. Verim: 0.110 g (% 9.8). E.n.: 196-197 °C. R_f : 0.47 [CHCl₃]. IR (KBr): ν = 2927, 2959 (C-H), 1639 (C=O), 1590 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 3.57 – 4.07 (m, 4H, -O-CH₂), 4.67 ppm (m, 4H, =C-O-CH₂). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 68.08, 70.38 (O-CH₂), 118.91 (=C-Cl), 159.28 (=C-O), 174.20, 174.62 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z = 313.13 [M+Cl]⁻. Mikro analiz: C₁₀H₈Cl₂O₅ (M, 279.07) = Hesaplanan C, 43.04; H, 2.89%. Bulunan C, 43.28; H, 2.84%.

**4.3.18. Deneme 10: 2,3,13,14-tetrakloro-6,7,9,10,17,18,20,21-oktahidrobenzo-
[b,k][1,4,7,10,13,16]hekzaokzasiklooktadesin-1,4,12,15-tetraon (19)**

p-Kloranil **1** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile dietilen glikol (0.86 g, 8.132 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,3,13,14-tetrakloro-6,7,9,10,17,18,20,21-oktahidrobenzo[*b,k*][1,4,7,10,13,16]hekzaokzasiklooktadesin-1,4,12,15-tetraon **19** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 19: Turuncu katı. Verim: 0.110 g (% 5.0). E.n.: 236-237 °C. R_f : 0.43 [CHCl₃]. IR (KBr): ν = 2978, 2939, 2904, 2872 (C-H), 1669 (C=O), 1580 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 3.65 - 3.66 (m, 8H, -O-CH₂), 4.48-4.47 (m, 8H, -CH₂-O). MS (-ESI): m/z 593.16 [M+Cl]⁻. Mikro analiz: C₂₀H₁₆Cl₄O₁₀ (M, 558.15) = Hesaplanan C, 43.04; H, 2.89%. Bulunan C, 42.16; H, 3.29%.

**4.3.19. Deneme 11: 12,13-dikloro-2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[*b*][1,4,7,10]-
diokzaditiasiklododesin-11,14-dion (20)**

p-Kloranil **1** (1 g, 4.066 mmol) bileşiği ile 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiyooktan (1.48 g, 8.132 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 12,13-dikloro-2,3,5,6,8,9-hekzahidrobenzo[*b*][1,4,7,10]diokzaditiasiklododesin-11,14-dion **20** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 20: Turuncu katı. Verim: 0.081 g (% 5.66). E.n.: 206-207 °C. R_f : 0.53 [CHCl₃]. IR (CHCl₃): ν = 2962, 2918, 2849 (C-H), 1672 (C=O), 1573 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 2.22 - 2.59 (m, 4H, -S-CH₂), 2.99 - 3.04 (m, 4H, -CH₂-S), 4.52 - 4.90 ppm (m, 4H, -O-CH₂). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 32.82, 34.25 (S-CH₂), 70.05 (-O-CH₂), 121.59 (=C-Cl), 154.67 (=C-O), 174.30 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 354 [M]⁻. Mikro analiz: C₁₂H₁₂Cl₂O₄S₂ (M, 354) = Hesaplanan C, 40.57; H, 3.40 %. Bulunan C, 41.01; H, 3.29%.

4.3.20. Deneme 12: 2-((4-((3-butoksi-3-okzopropil)tiyo)-2,5-dikloro-3,6-diokzosiklohekza-1,4-dien-il)tiyoetilpentaonat (21)

p-Kloranil **1** (1 g, 4.066 mmol) bileşigi ile Butil-3-merkaptopropionat (0.86 g, 8.132 mmol) bileşiginin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-((4-((3-butoksi-3-okzopropil)tiyo)-2,5-dikloro-3,6-diokzosiklohekza-1,4-dien-il)tiyoetilpentaonat **21** bileşigi sentezlendi.

Bileşik 21: Kırmızı yağ. Verim: 0.131 g (% 14.7). R_f : 0.52 [Petrol eteri/ CH_2Cl_2]. IR (KBr): $\nu = 2873, 2934, 2960$ (C-H), 1670, 1732 (C=O), 1520 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85$ (t, $J = 7.32$ Hz, 6H, - CH_3), 1.31 - 1.52 (m, 8H, - CH_2 -), 2.26, 3.38 (t, $J = 6.83$ Hz, 8H, -S- CH_2 - CH_2 -C=O), 4.01 ppm (t, $J = 6.83$, 4H, -O- CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.65$ (- CH_3), 12.65, 18.08 (- CH_2), 27.60, 29.60 (-S- CH_2 - CH_2 -C=O), 63.95 (O- CH_2), 135.55 (=C-Cl), 147.08 (=C-S), 167.07, 170.46, 174.54 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z 519.13 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$. Mikro analiz: $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (M, 497.45) = Hesaplanan C, 48.29; H, 5.27%. Bulunan C, 48.51; H, 5.35%.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

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

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

Bu çalışmanın deneysel aşamasında başlangıç maddesi olarak kullanılan *p*-kloranil'in 2-feniletanol, 1-dekanol, 1-oktanol, sikloheksanol, etilenglikol monofenileter, dietilen glikol mono-n-hekzil eter, dietilen glikolmonoetileter, dietilen glikol monometileter, 1,6-hekzandiol, dietilen glikol, 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiyooktan ve bütül-3-merkaptopropiyonat bileşikleri ile farklı ortam ve mol oranlarında ki reaksiyonlarından bilinmeyen yeni O-süstitüe ve tiyosüstitüe kinon bileşikleri (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 ve 21) sentezlendi. Elde edilen bileşikler kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı ve yapıları; mikroanaliz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) aydınlatıldı.

2,5-dikloro-3,6-difenetoksisikloheksa-2,5-dien-1,4-benzokinon (2) bileşiğinin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde, beklenildiği gibi benzen halkasına komşu olan (-CH₂) grubuna ait protonlar triplet olarak δ = 2,99 ppm'de ve yine bu bileşiğin IR (KBr) spektrumunda; karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı keskin bir pik olarak ν = 1672 cm⁻¹'de görüldü.

2,5-dikloro-3,6-bis(dekiloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(3)** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C=C) ait karakteristik gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1570 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. 2,5-dikloro-3,6-bis(oktiloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(4)** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; karbonil (C=O) grubuna ait karbonlar 174.26 ppm 'de gözlemlendi. 2,5-dikloro-3,6-bis(siklohekziloksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(5)** bileşiğinin MS spektrumu incelendiğinde; mol piki 372.16 [M]^- olarak gözlemlendi. 2,6-dikloro-3,5-bis(2-fenoksietoksi)-siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(6)** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; karbonil grubuna (C=C) ait karakteristik gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1681 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

p-Kloranil'in dietilen glikolmono-*n*-hekzil eter bileşiği ile reaksiyonundan **(7)**, **(8)** ve **(9)** bileşikleri sentezlenmiştir. 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(hekziloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(7)** bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde, beklenildiği gibi hidrokarbon zincirinin sonunda bulunan metil grubuna ait protonlar triplet olarak $\delta = 0.81 \text{ ppm}$ 'de gözlemlendi.

2,5-dikloro-3,6-bis(2-(2-(hekziloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(8)** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; karbonil (C=O) grubuna ait karbonlar 174.21 ppm 'de 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-(hekziloksi)etoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(9)** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; karbonil (C=O) grubuna ait karbonlar $173.11, 174.89 \text{ ppm}$ 'de gözlemlendi.

p-Kloranil'in dietilen glikolmonoetileter bileşiği ile reaksiyonundan **(10)**, **(11)** ve **(12)** bileşikleri sentezlenmiştir. 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(10)** bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde, beklenildiği gibi hidrokarbon zincirinin sonunda bulunan metil grubuna ait protonlar triplet olarak $\delta = 1.07 \text{ ppm}$ 'de gözlemlendi.

2,5-dikloro-3,6-bis(2-(2-(etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(11)** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; karbonil (C=O) grubuna ait karbonlar 174.24 ppm 'de 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-(etoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(12)** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; karbonil (C=O) grubuna ait karbonlar $169.58, 171.32 \text{ ppm}$ 'de görüldü.

p-Kloranil'in dietilen glikolmonometileter bileşiği ile reaksiyonundan **(13)**, **(14)** ve **(15)** bileşikleri sentezlenmiştir. 2,3,5-trikloro-6-(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(13)** bileşiğinin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde, beklenildiği gibi düz zincirinin sonunda bulunan (O-CH₃) grubuna ait protonlar singlet olarak δ = 3.17 ppm'de gözlemlendi.

2,5-trikloro-3,6-bis(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(14)** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; karbonil (C=O) grubuna ait karbonlar 174.29 ppm'de 2,6-dikloro-3,5-bis(2-(2-(metoksietoksi)etoksi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **(15)** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; karbonil (C=O) grubuna ait karbonlar 174.37, 176.12 ppm'de görüldü.

p-Kloranil'in 1,6-hekzandiol ile reaksiyonundan **(16)** ve **(17)** bileşikleri sentezlenmiştir. 10,11-dikloro-2,3,4,5,6,7-hekzahidrobenzo-[*b*][1,4]-dioksesin-9,12-dion **(16)** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; karbonil (C=O) grubuna ait karbonlar, beklenildiği gibi δ = ppm'de gözlemlendi. 2,3,14,15-tetrakloro-6,7,8,9,10,11,18,19,20,21,22,23-dodekahidrodibenzo[*b,l*][1,4,11,14]tetraokzasikloisosin-1,4,13,16-tetraon **(17)** ¹H NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde; δ = 4.34 ppm'de (-O-CH₂) triplet olarak gözlemlendi.

p-Kloranil'in dietilen glikol ile reaksiyonundan **(18)** ve **(19)** bileşikleri sentezlenmiştir. 9,10-dikloro-2,3,5,6-tetrahidrobenzo[*b*][1,4,7]triokzonin-8,11-dion **(18)** bileşiğinin MS spektrumu incelendiğinde; mol piki 313.13 [M+Cl]⁻ olarak gözlemlendi.

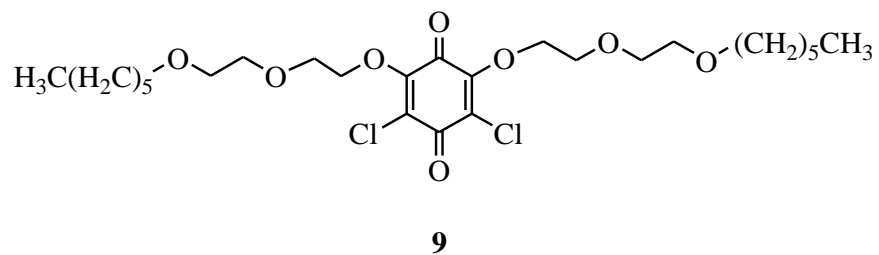
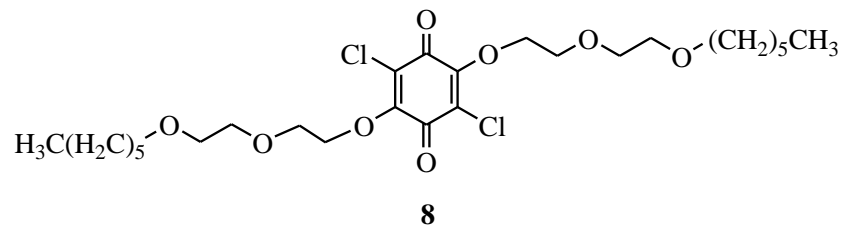
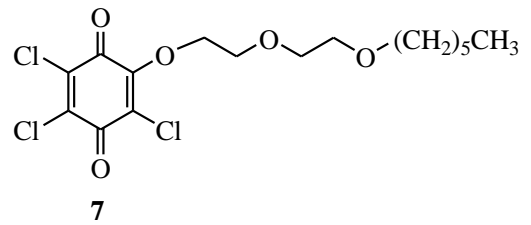
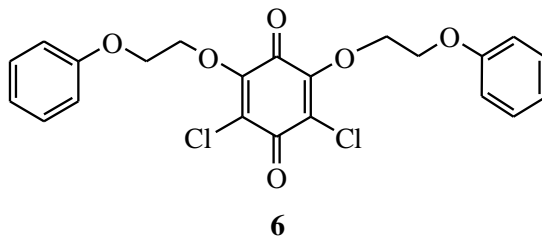
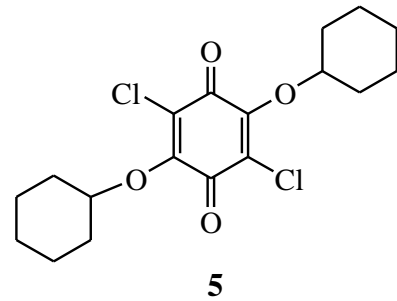
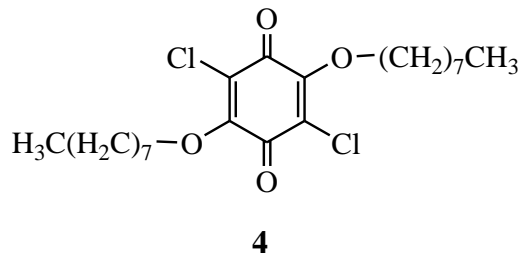
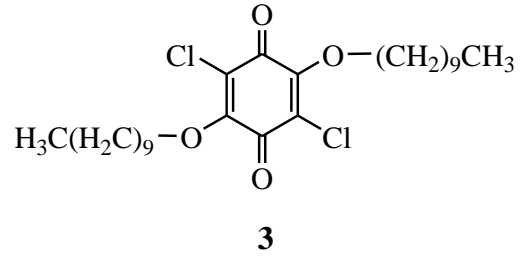
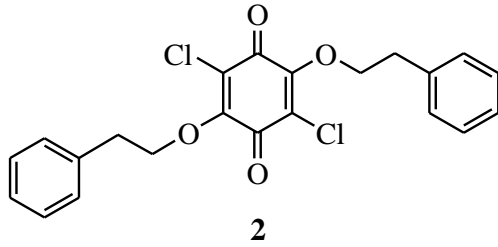
2,3,13,14-tetrakloro-6,7,9,10,17,18,20,21 oktahidrodibenzo[*b,k*][1,4,7,10,13,16]hekzaokzasikloktadesin-1,4,12,15-tetraon **(19)** bileşiğinin MS spektrumu incelendiğinde; mol piki 593.16 [M+Cl]⁻ olarak gözlemlendi.

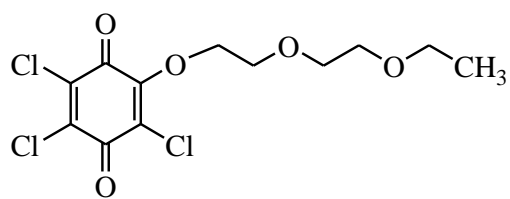
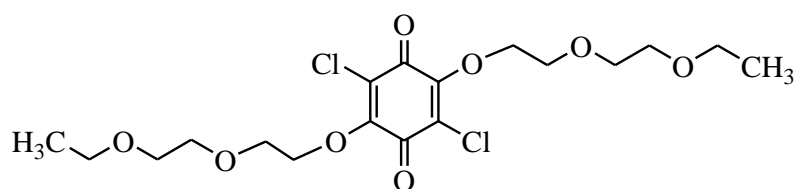
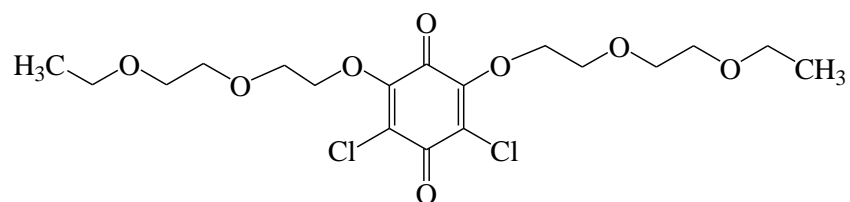
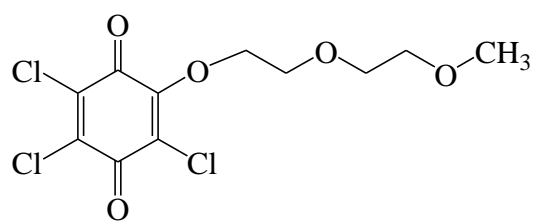
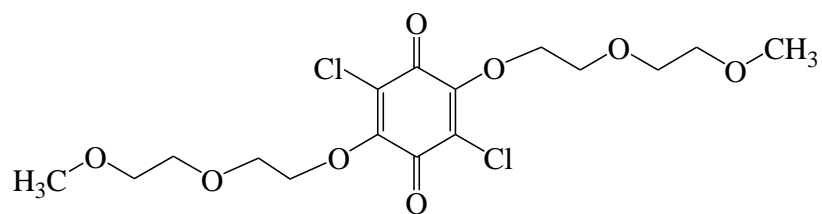
p-Kloranil'in 1,8-Dihidroksi-3,6-ditiyooktan ile reaksiyonundan **(20)** bileşiği sentezlenmiştir. 12,13-dikloro-2,3,5,6,8,9 heksahidrobenzo[*b*][1,4,7,10]diokzaditiyasiklododesin-11,14-dion **(20)** bileşiğinin MS spektrumu incelendiğinde; mol piki 354 [M]⁻ olarak gözlemlendi.

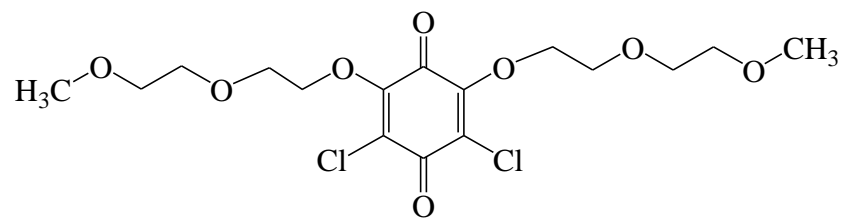
p-Kloranil'in bütül-3-merkaptopropiyonat ile reaksiyonundan 2-((4-((3-butoksi-3-okzopropil)tiyo)-2,5-dikloro-3,6-diokzosiklohekza-1,4-dien-il)tiyo)etilpentaonat **(21)** bileşiği sentezlendi. IR (KBr) spektrumunda; karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 1520 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

Yapılan bu çalışmada sentezlenen yeni bileşiklerin, organik kimya literatürü için değerli bir kazanım olacağını ve bu yeni bileşiklerin kimya endüstrisinde çok sayıda uygulama alanı bularak yararlı olabileceklerini ummaktayız.

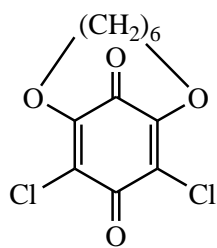
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ



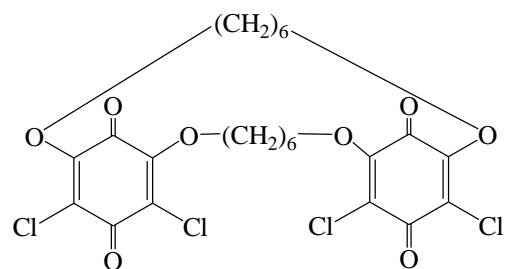
**10****11****12****13****14**



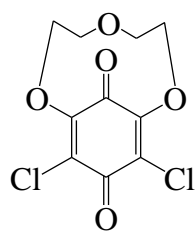
15



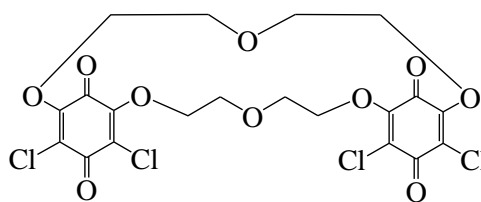
16



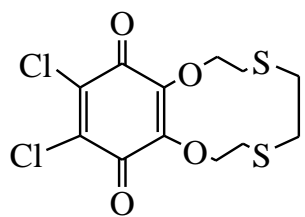
17



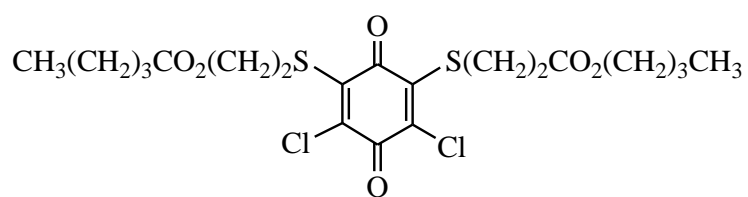
18



19



20



21

KAYNAKLAR

1. MORRISON, R.T., BOYD, R.N., 1992, *Organic Chemistry*, 6th ed., Prentice-Hall, Inc., USA. 0-13-643669-2.
2. SOLOMONS, T.W.G., 1996, *Organic Chemistry*, Sixth Edition, John WILEY & Sons., Inc. U.S.A., 978-979.
3. COTTON, F.A., WILKINSON, G., 1988, *Advanced inorganic chemistry*, 5th ed., Wiley, New York, 978-0-471-84997-9.
4. KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1969, *Encyclopedia of chemical technology*, John & Wiley Sons, Inc., Newyork.
5. A. A. KUTYREV, V. V. MOSKVA., 1991, Nucleophilic reactions of quinones *Russian Chemical Reviews*, 60(1), 72-88.
6. FIESER, L.F., FIESER, M., 1967, *Reagents for organic synthesis*, J. Wiley & Sons, Inc., Newyork.
7. BLACKHALL, A., THOMSON, R.H., 1953, Quinones. Part II. The addition of mercapto-acids to benzoquinones and 1,4-napthaquinone, *J.Chem.Soc.*, 1138-1143.
8. GÖKSEL, F.S., İBİŞ, C., BAYRAK, N.A., 2005, New bis(thio)-, tris(thio)- and tetrakis(thio)- substituted quinones from the reactions of p-chloranil with some thiols and dithiols, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 180, 1961-1965.
9. IBİS, C., GUNES, Z.O., 2008, The synthesis and spectral properties of novel thioquinone dyes, *Dyes and Pigments*, 77, 39-42.
10. IBİS, C., OZSOY-GUNES, Z., 2010, The Synthesis of New Cyclic Thioquinone Derivatives, *Heteroatom Chemistry*, doi: 10.1002/hc.20634.
11. IBİS, 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.
12. OTSUBO, T., NABUHARA, Y., KANEFUJI, K., ASU, Y., OGURA, F., 1988, 2,3:5,6-Bis(etilenditiyo)- and Bis(trimetilenditiyo)-N-N-disiyano quinonediimines as new electron acceptors, *J.Physy.Org.Chem.1(5)*, 275-280.

13. TJEPKEMA, J.J., 1952, The preparation of alkylthio substituted naphthoquinones-1,4 and benzoquinones-1,4, *Recueil*, 71, 853-856.
14. TAKAGI, K., MIZUNO, A., IWAMOTO, A., FURUSYO, M. AND MATSUOKA, M., 1998, Spectral properties of tetrathiabenzquinones and their self-assembly in the solid state, *Dyes and Pigments*, 36(1), 35-43.
15. L. BUCSIS, K. FRIEDRICH, 1976, Nucleophilic reactions of quinones, *Chem. Ber.*, 109 2462.
16. L. N. MARKOVSKII, V. I. KAL'CHENKO, A. P. KARTOFLITSKAYA, et al. 1985, *Zh. Org. Khim.*, 21 1501.
17. V. G. GLEZER, YA. P. STRADYN, A. P. KARTOFLITSKAYA, et al. 1987, *Zh. Obshch. Khim.*, 58 2377.
18. NORRIS, WILLIAM JOSEPH EDWIN., 1992, Preparation of halobenzoquinone monoethers as intermediates for unsymmetrical triphenodioxazine dyes GB, Pat: 482789, A2, 19920429.
19. ISHIBASHI, KAZUHISA; TOKUTOME, MASAKI; INOUE, MASATO., 2000, Method for preparation of 2-anilinobenzoquinone JP, Pat: 2000191607, A, 20000711.
20. WANG, YUEN; ZEE, CHENG; C.C. CHENG., 1969, Preparation and the result of antitumor screening of some substituted amino-, azido-, halogeno- and hydroxy-*p*-benzoquinones, *Journal of Medicinal Chemistry*, Vol.13, 264-268.
21. LBERT, C.L., MERLIN, P.H., 1947, U.S.Pat: 2,430,722.
22. JENSEN, K.A., 1989, *The Early History of Organic Sulfur Chemistry*, Centaurus, 32 (3), 324-335
23. TURK, S.D., 1963, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 8, Interscience Publishers, a division of John Wiley&Sons Inc., New York, 858-867
24. YOUNG, L., MAW, G.A., 1958, *The Metabolism of Sulfur Compounds*, John WILEY & SONS, Inc., NewYork.

25. CHALLENGER, F., GREWOOD, D., 1949, Sulfur compounds of the genus *Allium*. Detection of n-propylthiol in the onion. The fission and methylation of diallyl disulphide in cultures of *Scopulariopsis brevicaulis*, *Biochem.J.*, 44, 87-91.
26. YEN, J. H., SIRINIVAS, V. R., SMITH, G.S; 2005, Thiochemicals: Mercaptans, Sulfides and Polysulfides, *Encyclopedia of Chemical Processing*, 10.1081/E-ECHP-120033979
27. REID, E.E., 1960, *Organic chemistry of bivalent sulfur*, Chemical Publishing Co., USA.
28. WARDELL, J.L., İN PATAI S., 1974, *The Chemistry of the Thiol Groups*, WILEY, NY, (1), 211-215
29. KOVAL, I.V., 2007, Reactions of thiols, *Russ. J.Org.Chem.*, 43(3), 319-346.
30. ULLMAN, F., FOERST, W., 1983, *Encyclopedia of industrial chemistry*, VCH Verlag chemie gmbh, Germany, 3-527-20023-1
31. BECKER, J.Y., BERNSTEIN, J., BITTER, S., HARLEV, F., SARMA, J.A.R.D., SHAIK, S.S., 1988, 2-5-bis-(phenylthio)-benzoquinone and 2,6 bis-(phenylthio)-benzoquinone, *New J.Chem*, 12, 875-880.
32. LEFAVE, G.M., HAYASHI, F.Y., FRADKIN, A.W., 1965, U.S.Pat. 3,258,495.
33. CAMERON, G.H., DUKE, A.J., 1967, U.S.Pat.3,352,810.
34. SOLOMONS, G., FRYHLE, C., (Çeviri Editörleri: OKAY, G., YILDIRIR, Y.), 2002, *Organik kimya*, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 975-8431-87-0.
35. VOLLHARDT, P., SCHORE, N., 2011, *Organic Chemistry Structure and Function*, sixth edition, West Campus.
36. NOLLER, C. R., 1966, *Chemistry of organic compounds*, 3th ed., W.B.Saunders Company, USA.
37. ROBERT, C., ASTKİN, FRANCIS, A., CAREY, (Çeviri Editörü: OKAY, G., YILDIRIR, Y.), 1999, *Organik kimya*, Bilim Yayıncılık, 975-556-039-7.
38. MCMURRY, J., 2008, *Organic Chemistry*, Thomson Brooks/cole, Australia, 2006938700.
39. OGUNNIYI, D., S., 2006, Castor oil: a vital industrial raw materil, *Bioresource Technology*, 97, 1086-1091

40. RAHMAN, S.M.A.; OHNO, H.; TANAKA, T., 2001, Improved Method of an Unusual Conversion of Aliphatic Amines into Alcohols *Tetrahedron Lett.*, 42, 8007.
41. L., G., WADE, *Organic Chemistry*, 2002, 5th Edition, Prentice Hall, 9780130338327.
42. MARCH, JERRY., 1985, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure* (3rd ed.), New York: Wiley,
43. FRIGUELLI, F. ; GERMANI, R. ; SAVELLI, G. ; 1989, *Synth Commun* , 19, 1939.
44. SEE BRIMLE., M. A.; MAIRN, M.R., 1996, *J. Org. Chem.*, 61, 4801.
45. GRIENGL, H., SIEBER, W., 1973, *Monatsh. Chem.*, 104,1008,1027.
46. ADAMS, D.R.; BHATNAGA, S.P., 1977, *Synthesis.*, 661.
47. TAYLOR, P., 2002, *The molecular world mechanism and synthesis*, London, 0 85404 695.
48. STEWARATN D JOHND, VAND YKE., 1972, *The Hydration of Ketones in Mixtures of Water and Polar Aprotic Solvents*, Department of Chemistry, University of British Columbia, Vancouver 8.
49. BROWN, H. C., GUPTA, S. K., 1972, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4370.
50. CANTH, J. V. B., PERIASAMY, M., 2000, BROWN H.C., *Org. Process Res. Dev.* 4, 550.
51. HAINES, A. H., 1988, *Methods for the Oxidation of Organic Compounds*, Vol.2 Academic Press, N.Y.
52. YU, W., MEI, Y., KANG, Y.; HUA, Z., JIN, Z., 2004, *Org. Lett.* 6, 3217.
53. COLLINS, 1960, *Quart. Rev.*, 14,357, London.
54. BAILEY, JAMES, E., 2003, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. New York.
55. BUDAVARI, SUSAN., ed. 1989 *The Merck Index*. 11th ed. Rahway, NJ: Merck.
56. LOUDON, G., MARK., 2002, *Organic Chemistry.*, Oxford University Press.
57. SZMANT, H. HARRY., 1989, *Organic Building Blocks of the Chemical Industry.*, New York: Wiley.
58. MULLER, E., BAYER, O., 1979, *Methoden der organischen chemie*, (Houben Weyl), Thime, Stuttgart, 978-3132064041.

59. KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1968, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 16, 899-913.
60. SNELL, F.D., ETTRE, L.S., (redaktor, editor), 1971, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, 13, 202-210.
61. G. BRITTON., 1983, *The Biochemistry of natural pigments*, Cambridge University Press ,74-77
62. COWAN, M. M., 1999, Plant Products As Antimicrobial Agents, *Clinical Microbiology Rewievs*, 12 (4): 564-582.
63. TUZUN, C., 1997, Organik Kimya Palme Yayın Dağıtım, Ankara, 97, 314-315
64. HART, H., HART, J.D., CRAINE, E.L., (Çeviri Editörü: UYAR, T.), 1998, *Organik kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 975-7477-37-0
65. R. H. THOMSON., 1971, *Naturally Occuring Quinones*, Department Chemistry University of Arberdeen, 2th Edition Academia Press, London and Newyork.
66. SNELL, J.M., WEISSBERGER, A., 1939, The reaction of thiol compounds with quinones, *J.Am.Chem.Soc.*, 61, 450-453.
67. KHUSHUAKHTOVA, S.J., NUMANOV, I.U., 1980, Interaction reactions of cyclic sulfides with quinoid type compounds, *Dokl.Akad.Nauk.Tadzh.SSR.*, 23(12) 717-721.
68. ENGLISH, J., CASSIDY, H.G., 1956, *Princeples of organic chemistry*, 2nd ed., McGrow-Hill Book Company, USA.
69. WALLENFELLS, K., DRABER, W., 1957, Fluoroquinones I synthesis of fluoranil by halogen Exchange, *Chem.ber.*, 90, 2819-2832.
70. M. V. GORELIK., 1983, *Khimiya Antrakhinonov iikh Proizvodnykh* (The Chemistry of Anthraquinones and their Derivatives), Izd. Khimiya, Moscow, p. 295.
71. H. IIDA, A NOGUTI, K. KAGAKU, 1980, *Chem. Educ*, 28-27.
72. K. Y. CHU, J. GRIFFITHS, 1979, *J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1*, 696.
73. M. MATSUOKA, K. TAKAGI, H. OBAYASHI, 1983, et al. *Soc. Dyers Colour*, 99, 257.
74. S. H. KIM, M. MATSUOKA, T. KITAO, 1985, *Chem. Lett.*, (9) 1351.
75. PATRIZIA, D.N., PAOLO, M., GRAZIANO, Z., 2006, Effect of vitamin K-3 on plasma membrane-bound H⁺-ATPase and reductase activities in plants, *Plant Science*, 170, 936-941.

76. T. YAMADA, T. YAMASHITA, M. NAKAMURA, 1980, et. al. *J. Pharm. Soc. Jpn.*, 100, 799.
77. A. N. GRINEV, G. Y. URETSKAYA, L. S. SARKISOVA, 1980, et. al. *Khim.-farm. Zh.*, 14(10) 30.
78. U. SANKAWA, H. OTSUKA, Y. KATAOKA, 1981, et. al. *Chem. Pharm. Bull.*, 29 116.
79. Yu, YaAMAMURA, I, ADZUMA, T. KOGANOVA, 1986, Japan. P. claim 60-109 527; *Ref. Zh. Khim.*, 12057P.
80. S. TERA0, H. OKAZAKI, I. IMADA, 1986, US P. 4 529 719; *Ref. Zh. Khim.*, 7044P .
81. G. G. I. Moore, 1986, US P. 4 524 210; *Ref. Zh. Khim.*, 110110P
82. R. FRUCHTMANN, H. HORSTMANN, B. JUNGE, 1986, et al., BRD P. claim., 3 347 657; *Ref. Zh. Khim.*, 8080P
83. A. T. HUDSON, M. J. PETHER, A. W. RANDALL, 1986, et al. *Eur. J. Med. Chem.*, 21 271.
84. K. TAKAHASHI, 1986, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, 44 806.
85. C. S. JAMES, 1981, *Pestic. Sci.*, 72, 1.
86. N. N. MEL'NIKOV, 1987, *Pestitsidy. Khimiya, Tekhnologiya, i Primenenie* (Pesticides, Chemistry, Technology and Use), Izd. Khimiya, Moscow.
87. W. M. HORSPOOL, 1985, *Photochem.*, 16, 233.
88. K. MARUAMA, H. SOHMIYA, H. TSUKUBE, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 26 3583
89. V. A. USINOV, N. S. RyYABUKHINA, V. V. PLAKHTINSKII, 1981, et al. USSR P. 785 295; *Ref. Zh. Khim.*, 13H148
90. K. Kavamoto, T. Yamanaka, Japan. P. claim 60-84384; *Ref. Zh. Khim.*, 1986, 8N168P 50.
91. A. I. Vovk, I. V. Murav'eva, A. A. Yasnikov., *Zh. Obshch. Khim.*, 1987, 57 456 51.
92. STAUB, H., 1926a, Chemistry of normal and poisoned rabbit livers products, *Biochem-Z.*, 179, 227-37-43.
93. STAUB, H., 1926b, Metabolic studies on rabbits suffering liver injury from technical chloranil chloranil by products, *Biochem-Z.*, 179, 125-143.
94. LADD, C.E., HARVEY, P.M., 1947, U.S.Pat: 2,430,722.
95. MIZUMO, T., OI, T., IWASAKI, Y., OHNO, H., 2005, Electrochemical property of polyether-modified quinones in various non-aqueous media, *Proceedings of the 40th Chemical Sensor Symposium*, Vol. 21, Supplement B.

ÖZGEÇMİŞ

Kadriye ÇAKAN, 1987 yılında İstanbul-Fatih'te doğdu. İlköğrenimini Kirazlı GaziOsmanPaşa İlkÖğretim Okulu'nda tamamladıktan sonra liseyi Mehmet Niyazi Altuğ lisesinde bitirdi. 2004 yılında Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi ve 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya Programında yüksek lisans eğitimini almaya hak kazandı. Şimdilerde özel bir şirkette AR-GE uzmanı olarak görev almaktadır.