



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**HALOKİNONLARIN S-, O- VE N- NÜKLEOFİLLERİ İLE
REAKSİYONLARINDAN BAZI YENİ KİNON
BOYALARININ SENTEZİ**

**Zeliha ÖZSOY GÜNEŞ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Cemil İBİŞ**

Eylül, 2010

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**HALOKİNONLARIN S-, O- VE N- NÜKLEOFİLLERİ İLE
REAKSİYONLARINDAN BAZI YENİ KİNON
BOYALARININ SENTEZİ**

**Zeliha ÖZSOY GÜNEŞ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

**Danışman
Prof.Dr. Cemil İBİŞ**

Eylül, 2010

İSTANBUL

Bu çalışma 01/10/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

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

Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

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

Prof. Dr. Mustafa BULUT
Marmara Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 1504 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca bana verdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı, çok değerli danışman hocam Prof.Dr. Cemil İBİŞ'e içten dileklerle teşekkür ederim.

Doktora eğitimim sırasında gösterdiği ilgi ve desteğinden dolayı, hocam Prof.Dr. F.Serpil GÖKSEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimi ders aşamasında yardımlarını esirgemeyen hocalarım, Yrd.Doç.Dr. Nihal ONUL, Yrd.Doç.Dr. Gökşin AYDINLI, Yrd.Doç.Dr. Zeliha GÖKMEN ve bana destek olan çalışma arkadaşlarım, Araş.Gör.Dr. Hatice YILDIRIM, Araş.Gör.Dr. Neslihan BEYAZIT, Araş.Gör. Funda ÖZKÖK, Araş.Gör.Dr. Ayşecik ŞAHİN, Araş.Gör.Dr. N.Gülşah DENİZ, Araş.Gör.Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLA başta olmak üzere, emeği geçen tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında bana vermiş oldukları maddi ve manevi desteklerinden dolayı Hasan Ali Yücel Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Eğitimin Anabilim Dalı'ndan omuz omuza çalıştığım, başta Araş.Gör. Çiğdem ÇINGİL BARIŞ, Araş.Gör. Filiz AVCI, Araş.Gör. Elif İnce, Araş.Gör. Seda USTA olmak üzere tüm mesai arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, yaşamım boyunca maddi ve manevi destekleriyle yolumu aydınlatan, varlıkları için şükrettiğim Annem; Birgül ÖZSOY'a, Babam; Ahmet ÖZSOY'a ve kardeşlerim Zuhal, Tuğba ve Ahmet ÖZSOY'a sonsuz teşekkürler...

Sevgi ve desteğiyle her zaman yanımda olan, dostum, değerli eşim İbrahim GÜNEŞ'e ve en büyük hazinem biricik oğlumuz Ömer Faruk GÜNEŞ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eylül, 2010

Zeliha ÖZSOY GÜNEŞ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ.....	VI
TABLO LİSTESİ	XI
ÖZET.....	XII
SUMMARY	XIV
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	3
2.1. ORGANİK KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	3
2.1.1. Organik Kükürtlü Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
2.1.2. Organik Kükürtlü Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri ve Reaksiyonları	5
2.1.3. Organik Kükürtlü Bileşiklerin Kullanım Alanları	6
2.2. TİYOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	7
2.2.1. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	9
2.2.2. Tiyollerin Genel Sentez Yöntemleri.....	10
2.2.3. Tiyollerin Reaksiyonları	11
2.2.4. Tiyollerin Kullanım Alanları.....	17
2.3. TİYOETERLER	18
2.3.1. Tiyoterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	18
2.3.2. Tiyoterlerin Genel Sentez Yöntemleri.....	18

2.3.3.	Tiyoeterlerin Reaksiyonları.....	19
2.3.4.	Tiyoeterlerin Kullanım Alanları.....	22
2.4.	KİNONLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	22
2.4.1.	Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	27
2.4.2.	Kinonların Genel Sentez Yöntemleri.....	31
2.4.3.	Kinonların Reaksiyonları.....	34
2.4.4.	Kinonların Kullanım Alanları.....	41
2.5.	TİYOSÜBSTİTÜE KİNONLAR.....	44
2.6.	SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	49
2.6.1.	<i>p</i> -Kloranil (2,3,5,6-Tetrakloro-1,4-benzokinon).....	49
2.6.2.	2,3-Diklor-1,4-Naftakinon.....	51
2.6.3.	4-Florobenzil merkaptan.....	51
2.6.4.	2-Merkaptobenzil alkol.....	51
2.6.5.	3-Merkapto-1-propanol.....	51
2.6.6.	1,6-Hekzanditiyol.....	51
2.6.7.	1,8-Oktanditiyol.....	52
2.6.8.	Siklopentil merkaptan.....	52
2.6.9.	2,3,5,6-Tetrafloro benzentiyol.....	52
3.	MALZEME VE YÖNTEM.....	53
3.1.	BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN TİYOLLERLE REAKSİYONLARI.....	53
3.1.1.	<i>p</i> -Kloranil ile 4-Florobenzil Merkaptan'ın Reaksiyonu:.....	53
3.1.1.1.	X-Işını Kırınımı ile 3 Bileşiğinin Tek Kristal Yapısının Aydınlatılması.....	63
3.1.2.	<i>p</i> -Kloranil ile 4-Florobenzil Merkaptan'ın Reaksiyonu:.....	67
3.1.3.	<i>p</i> -Kloranil ile 2-Merkaptobenzil Alkol'ün Reaksiyonu:.....	77
3.1.4.	<i>p</i> -Kloranil ile 3-Merkapto-1-propanol'ün Reaksiyonu:.....	86
3.1.5.	<i>p</i> -Kloranil ile 1,6-Hekzanditiyol'ün Reaksiyonu:.....	94
3.1.6.	<i>p</i> -Kloranil ile 1,8-Oktanditiyol'ün Reaksiyonu:.....	98
3.1.7.	<i>p</i> -Kloranil ile Siklopentil Merkaptan'ın Reaksiyonu:.....	102
3.1.8.	<i>p</i> -Kloranil ile Siklopentil Merkaptan'ın Reaksiyonu:.....	119
3.1.9.	<i>p</i> -Kloranil ile 2,3,5,6-Tetrafloro Benzentiyol'ün Reaksiyonu:.....	128
3.1.10.	2,3-Diklor-1,4-naftakinon ile 2,3,5,6-Tetrafloro Benzentiyol'ün Reaksiyonu:.....	136
3.1.11.	2,3-Diklor-1,4-naftakinon ile Siklopentil Merkaptan'ın Reaksiyonu:.....	143

3.1.12.	2,3-Diklor-1,4-naftakinon ile 4-Florobenzil Merkaptan'ın Reaksiyonu:.....	151
4.	BULGULAR	162
4.1.	DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER	162
4.2.	GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ	163
4.2.1.	Sentez Yöntemi 1	163
4.2.2.	Sentez Yöntemi 2	163
4.3.	SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER.....	163
4.3.1.	Deneme 1: 2-kloro-3,5,6-tris(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (2).....	163
4.3.2.	Deneme 1: 2,3,5,6-tetrakis(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (3)	164
4.3.3.	Deneme 1: 2-etoksi-3,5,6-tris(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4).....	165
4.3.4.	Deneme 2: 2,5-dikloro-3,6-bis(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (5)	165
4.3.5.	Deneme 2: 2,6-dikloro-3,5-bis(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (6)	166
4.3.6.	Deneme 2: 2-kloro-3,5,6-tris(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (2).....	166
4.3.7.	Deneme 2: 2,3,5,6-tetrakis(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (3)	167
4.3.8.	Deneme 3: 6H,6H-dibenzo[1,2-b:4,5-e]bis[1,4]oksatiefin-6,14(8H,16H)-dion (7).....	167
4.3.9.	Deneme 3: 6H,6H-dibenzo[1,2-b:5,4-e]bis[1,4]oksatiefin-6,14(12H,16H)-dion (8).....	167
4.3.10.	Deneme 3: 2-etoksi-3,5,6-tris(2-(hidroksimetil)feniltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (9)....	168
4.3.11.	Deneme 4: 3,4,9,10-tetrahidro-2H,8H-benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1,4]oksatiefin-6,12-dion (10)	169
4.3.12.	Deneme 4: 3,4,9,10-tetrahidro-2H,8H-benzo[1,2-b:5,4-b']bis[1,4]oksatiefin-6,12-dion (11)	169
4.3.13.	Deneme 4: 2-kloro-3,5,6-tris(3-hidroksipropiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (12).....	170
4.3.14.	Deneme 5: 10,11-dikloro-2,3,4,5,6,7-hekzahidrobenzo[b][1,4]ditiesin-9,12-dion (13)	170
4.3.15.	Deneme 6: 2,3,4,5,6,7,8,9,13,14,15,16,17,18,19,20-hekzadekahidrobenzo[1,2-b:4,5- b']bis[1,4]ditiasiklododesin-11,22-dion (14)	171
4.3.16.	Deneme 7: 2-kloro-3,5,6-tris(siklopentiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (15)	171
4.3.17.	Deneme 7: 2-kloro-3,6-bis(siklopentiltiyo)-5-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (16)	172
4.3.18.	Deneme 7: 2,3,5,6-tetrakis(siklopentiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (17)	172
4.3.19.	Deneme 7: 2,5-bis(siklopentiltiyo)-3,6-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (18).....	173
4.3.20.	Deneme 7: 2,6-bis(siklopentiltiyo)-3,5-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (19).....	173
4.3.21.	Deneme 8: 2,3,5-trikloro-6-(siklopentiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (20).....	174
4.3.22.	Deneme 8: 2,5-dikloro-3,6-bis(siklopentiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (21).....	174

4.3.23.	Deneme 8: 2-kloro-3,5,6-tris(siklopentiltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (15)	175
4.3.24.	Deneme 8: 2,3,5,6-tetrakis(siklopentiltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (17)	175
4.3.25.	Deneme 9: 2,3,5,6-tetrakis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (22)	175
4.3.26.	Deneme 9: 2,6-dietoksi-3,5-bis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (23)	176
4.3.27.	Deneme 10: 2,3-bis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)naftalen-1,4-dion (24)	176
4.3.28.	Deneme 10: 2-etoksi-3-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)naftalen-1,4-dion (25)	177
4.3.29.	Deneme 11: 2,3-bis(siklopentiltiyo)naftalen-1,4-dion (26)	178
4.3.30.	Deneme 11: 2-etoksi-3-(siklopentiltiyo)naftalen-1,4-dion (27).....	178
4.3.31.	Deneme 12: 2,3-bis(4-florobenziltiyo)naftalen-1,4-dion (28)	179
4.3.32.	Deneme 12: 2-kloro-3-(4-florobenziltiyo)naftalen-1,4-dion (29).....	179
4.3.33.	Deneme 12: 2-etoksi-3-(4-florobenziltiyo)naftalen-1,4-dion (30).....	180
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	181
5.1.	SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ.....	186
6.	KAYNAKLAR	189
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	196

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1: 2 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu	54
Şekil 3.2: 3 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu	55
Şekil 3.3: 4 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu	55
Şekil 3.4: 2 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	56
Şekil 3.5: 2 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu	56
Şekil 3.6: 3 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	57
Şekil 3.7: 3 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu	57
Şekil 3.8: 4 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu	58
Şekil 3.9: 2 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	58
Şekil 3.10: 3 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	59
Şekil 3.11: 4 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	59
Şekil 3.12: 2 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	60
Şekil 3.13: 3 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	61
Şekil 3.14: 4 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	61
Şekil 3.15: 2 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	62
Şekil 3.16: 3 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	62
Şekil 3.17: 4 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	63
Şekil 3.18: 3 No'lu Bileşiğin ORTEP II Diyagramı	65
Şekil 3.19: 3 No'lu Bileşiğin Birim Hücre Diyagramı	66
Şekil 3.20: 5 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	68
Şekil 3.21: 6 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	68
Şekil 3.22: 2 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	69
Şekil 3.23: 3 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	70
Şekil 3.24: 5 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	70
Şekil 3.25: 5 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu	71
Şekil 3.26: 6 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	71
Şekil 3.27: 6 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu	72
Şekil 3.28: 5 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	72
Şekil 3.29: 6 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	73
Şekil 3.30: 5 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	73
Şekil 3.31: 6 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	74
Şekil 3.32: 5 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	74

Şekil 3.33: 6 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	75
Şekil 3.34: 2 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	75
Şekil 3.35: 3 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	76
Şekil 3.36: 7 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	77
Şekil 3.37: 8 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	78
Şekil 3.38: 9 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	79
Şekil 3.39: 7 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu	79
Şekil 3.40: 7 No'lu Bileşiğin MS/MS (+ESI) Spektrumu.....	80
Şekil 3.41: 8 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu	80
Şekil 3.42: 8 No'lu Bileşiğin MS/MS (+ESI) Spektrumu.....	81
Şekil 3.43: 7 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	81
Şekil 3.44: 8 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	82
Şekil 3.45: 9 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	82
Şekil 3.46: 7 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	83
Şekil 3.47: 8 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	83
Şekil 3.48: 9 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	84
Şekil 3.49: 7 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	84
Şekil 3.50: 8 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	85
Şekil 3.51: 9 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	85
Şekil 3.52: 10 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	87
Şekil 3.53: 11 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	87
Şekil 3.54: 12 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	88
Şekil 3.55: 10 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu	88
Şekil 3.56: 11 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu	89
Şekil 3.57: 12 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	89
Şekil 3.58: 10 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	90
Şekil 3.59: 11 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	90
Şekil 3.60: 12 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	91
Şekil 3.61: 10 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	91
Şekil 3.62: 11 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	92
Şekil 3.63: 12 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	92
Şekil 3.64: 10 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	93
Şekil 3.65: 11 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	93
Şekil 3.66: 12 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	94
Şekil 3.67: 13 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	95
Şekil 3.68: 13 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	96
Şekil 3.69: 13 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	96

Şekil 3.70: 13 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	97
Şekil 3.71: 13 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	97
Şekil 3.72: 14 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu	99
Şekil 3.73: 14 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	99
Şekil 3.74: 14 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu	100
Şekil 3.75: 14 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	100
Şekil 3.76: 14 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	101
Şekil 3.77: 14 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	101
Şekil 3.78: 15 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu	103
Şekil 3.79: 16 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu	104
Şekil 3.80: 17 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu	104
Şekil 3.81: 18 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu	105
Şekil 3.82: 19 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu	105
Şekil 3.83: 15 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu	106
Şekil 3.84: 15 No'lu Bileşiğin MS/MS (+ESI) Spektrumu	106
Şekil 3.85: 16 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu	107
Şekil 3.86: 16 No'lu Bileşiğin MS/MS (+ESI) Spektrumu	107
Şekil 3.87: 17 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	108
Şekil 3.88: 17 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu	108
Şekil 3.89: 18 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu	109
Şekil 3.90: 18 No'lu Bileşiğin MS/MS (+ESI) Spektrumu	109
Şekil 3.91: 19 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu	110
Şekil 3.92: 19 No'lu Bileşiğin MS/MS (+ESI) Spektrumu	110
Şekil 3.93: 15 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	111
Şekil 3.94: 16 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	111
Şekil 3.95: 17 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	112
Şekil 3.96: 18 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	112
Şekil 3.97: 19 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	113
Şekil 3.98: 15 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	114
Şekil 3.99: 16 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	114
Şekil 3.100: 17 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	115
Şekil 3.101: 18 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	115
Şekil 3.102: 19 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	116
Şekil 3.103: 15 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	116
Şekil 3.104: 16 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	117
Şekil 3.105: 17 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	117
Şekil 3.106: 18 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	118

Şekil 3.107: 19 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	118
Şekil 3.108: 20 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	120
Şekil 3.109: 21 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	120
Şekil 3.110: 15 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	121
Şekil 3.111: 17 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	121
Şekil 3.112: 20 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	122
Şekil 3.113: 20 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu.....	122
Şekil 3.114: 21 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	123
Şekil 3.115: 21 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu.....	123
Şekil 3.116: 20 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	124
Şekil 3.117: 21 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	124
Şekil 3.118: 20 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	125
Şekil 3.119: 21 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	125
Şekil 3.120: 20 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	126
Şekil 3.121: 21 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	126
Şekil 3.122: 15 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	127
Şekil 3.123: 17 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	127
Şekil 3.124: 22 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	129
Şekil 3.125: 23 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	129
Şekil 3.126: 22 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	130
Şekil 3.127: 22 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu.....	130
Şekil 3.128: 23 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	131
Şekil 3.129: 23 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu.....	131
Şekil 3.130: 22 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	132
Şekil 3.131: 23 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	132
Şekil 3.132: 22 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	133
Şekil 3.133: 23 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	134
Şekil 3.134: 22 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	134
Şekil 3.135: 23 No'lu Bileşiğin UV-vis (Dioksan) Spektrumu	135
Şekil 3.136: 24 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	136
Şekil 3.137: 25 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	137
Şekil 3.138: 24 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	138
Şekil 3.139: 24 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu.....	138
Şekil 3.140: 25 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	139
Şekil 3.141: 24 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	139
Şekil 3.142: 25 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	140
Şekil 3.143: 24 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	141

Şekil 3.144: 25 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	141
Şekil 3.145: 24 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	142
Şekil 3.146: 25 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	142
Şekil 3.147: 26 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	144
Şekil 3.148: 27 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	144
Şekil 3.149: 26 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu	145
Şekil 3.150: 26 No'lu Bileşiğin MS/MS (+ESI) Spektrumu.....	145
Şekil 3.151: 27 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu	146
Şekil 3.152: 27 No'lu Bileşiğin MS/MS (+ESI) Spektrumu.....	146
Şekil 3.153: 26 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	147
Şekil 3.154: 27 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	148
Şekil 3.155: 26 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	148
Şekil 3.156: 27 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	149
Şekil 3.157: 26 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	149
Şekil 3.158: 27 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	150
Şekil 3.159: 28 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	152
Şekil 3.160: 29 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	152
Şekil 3.161: 30 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	153
Şekil 3.162: 28 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	154
Şekil 3.163: 28 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu.....	154
Şekil 3.164: 29 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu	155
Şekil 3.165: 30 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu	155
Şekil 3.166: 28 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	156
Şekil 3.167: 29 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	156
Şekil 3.168: 30 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	157
Şekil 3.169: 28 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	157
Şekil 3.170: 29 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	158
Şekil 3.171: 30 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu	159
Şekil 3.172: 28 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	159
Şekil 3.173: 29 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	160
Şekil 3.174: 30 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl ₃), (Dioksan) Spektrumları	160

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1: 2, 3 ve 4 No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları.....	63
Tablo 3.2: 3 No'lu Bileşiğin Kristal Data ve Arıtım Değerleri	64
Tablo 3.3: 3 No'lu Bileşiğin Bağ Uzunlukları (Å), Bağ ve Torsiyon Açılı (°)	65
Tablo 3.4: 2, 3, 5 ve 6 No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları.....	76
Tablo 3.5: 7, 8 ve 9 No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları.....	86
Tablo 3.6: 10, 11 ve 12 No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları.....	94
Tablo 3.7: 13 No'lu Bileşiğin UV-Vis Spektrumları.....	97
Tablo 3.8: 14 No'lu Bileşiğin UV-Vis Spektrumları.....	102
Tablo 3.9: 15, 16, 17, 18 ve 19 No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları.....	118
Tablo 3.10: 20, 21, 15 ve 17 No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları.....	128
Tablo 3.11: 22 ve 23 No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları.....	135
Tablo 3.12: 24 ve 25 No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları.....	143
Tablo 3.13: 26 ve 27 No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları.....	150
Tablo 3.14: 28, 29 ve 30 No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları.....	161

ÖZET

HALOKİNONLARIN S-, O- VE N- NÜKLEOFİLLERİ İLE REAKSİYONLARINDAN BAZI YENİ KİNON BOYALARININ SENTEZİ

Bu doktora tez çalışmasının amacı, geniş bir uygulama alanına sahip olan kinon bileşiklerinin S-, S,S-, S,O- nükleofilleri ile reaksiyonlarının incelenmesi ve bilinmeyen yeni tiyosüstitüe kinon bileşiklerinin sentezlenmesidir.

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

p-Kloranil (**1a**) bileşiğinin 4-florobenzil merkaptan ile sentez yöntemi 1'e göre reaksiyonundan yeni 2-kloro-3,5,6-tris(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**2**), 2,3,5,6-tetrakis(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**3**) ve 2-etoksi-3,5,6-tris(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**4**) bileşikleri sentezlendi. *p*-Kloranil (**1a**) ile 4-florobenzil merkaptan'ın sentez yöntemi 2'ye göre olan reaksiyonundan yeni 2,5-dikloro-3,6-bis(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**5**), 2,6-dikloro-3,5-bis(4-florobenzil tiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**6**), 2-kloro-3,5,6-tris(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**2**) ve 2,3,5,6-tetrakis(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**3**) bileşikleri sentezlendi. Bilinmeyen yeni 6*H*,6*H*-dibenzo[1,2-*b*:4,5-*e*]bis[1,4]oksatiefin-6,14(8*H*,16*H*)-dion (**7**), 6*H*,6*H*-dibenzo[1,2-*b*:5,4-*e*]bis[1,4]oksatiefin-6,14(12*H*,16*H*)-dion (**8**) ve 2-etoksi-3,5,6-tris(2-(hidroksimetil)feniltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**9**) bileşikleri *p*-kloranil (**1a**) ile 2-merkaptobenzil alkol bileşiklerinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre elde edildi. *p*-Kloranil (**1a**) bileşiğinin 3-merkaptopropanol ile sentez yöntemi 1'e göre reaksiyonundan yeni 3,4,9,10-tetrahidro-2*H*,8*H*-benzo[1,2-*b*:4,5-*b*]bis[1,4]oksatiefin-6,12-dion (**10**), 3,4,9,10-tetrahidro-2*H*,8*H*-benzo[1,2-*b*:5,4-*b*]bis[1,4]oksatiefin-6,12-dion (**11**) ve 2-kloro-3,5,6-tris(3-hidroksipropiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**12**) bileşikleri sentezlendi. *p*-Kloranil (**1a**) ile, 1,6-hekzanditiyol'ün sentez yöntemi 1'ye göre olan reaksiyonundan yeni 10,11-dikloro-2,3,4,5,6,7-hekzahidro benzo[*b*][1,4]ditiesin-9,12-dion (**13**) bileşiği sentezlendi. Bilinmeyen yeni 2,3,4,5,6,7,8,9, 13,14,15,16,17,18,19,20-hekzadekahidrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b*]bis[1,4]ditiasiklododesin-11,22-dion (**14**) bileşiği *p*-kloranil (**1a**) ile 1,8-oktanditiyol bileşiklerinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre elde edildi. *p*-Kloranil (**1a**) bileşiğinin siklopentil merkaptan ile sentez yöntemi 1'e göre reaksiyonundan yeni 2-kloro-3,5,6-tris(siklopentiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**15**), 2-kloro-3,6-bis(siklopentiltiyo)-5-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**16**), 2,3,5,6-tetrakis(siklopentiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**17**), 2,5-bis(siklopentil tiyo)-3,6-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**18**) ve 2,6-bis(siklopentiltiyo)-3,5-dietoksi siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**19**) bileşikleri sentezlendi. *p*-Kloranil (**1a**) ile siklopentil

merkaptan'ın sentez yöntemi 2'ye göre olan reaksiyonundan yeni 2,3,5-trikloro-6-(siklopentiltiyosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**20**), 2,5-dikloro-3,6-bis(siklopentiltiyosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**21**), 2-kloro-3,5,6-tris(siklopentiltiyosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**15**) ve 2,3,5,6-tetrakis(siklopentiltiyosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**17**) bileşikleri sentezlendi. Bilinmeyen yeni 2,3,5,6-tetrakis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**22**) ve 2,6-dietoksi-3,5-bis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**23**) bileşikleri *p*-kloranil (**1a**) ile 2,3,5,6-tetrafloro benzeniyol bileşiklerinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre elde edildi.

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**1b**) bileşiğinin 2,3,5,6-tetrafloro benzeniyol ile reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,3-bis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyonaftalen-1,4-dion (**24**) ve 2-etoksi-3-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyonaftalen-1,4-dion (**25**) bileşikleri sentezlendi. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**1b**) ile siklopentil merkaptan'ın reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,3-bis(siklopentiltiyonaftalen-1,4-dion (**26**) ve 2-etoksi-3-(siklopentiltiyonaftalen-1,4-dion (**27**) bileşikleri sentezlendi. Bilinmeyen yeni 2,3-bis(4-florobenziltiyonaftalen-1,4-dion (**28**), 2-kloro-3-(4-florobenziltiyonaftalen-1,4-dion (**29**) ve 2-etoksi-3-(4-florobenziltiyonaftalen-1,4-dion (**30**) bileşikleri 2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**1b**) ile 4-florobenzil merkaptan'ın reaksiyonundan elde edildi.

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

SUMMARY

THE SYNTHESIS OF THE SOME NEW QUINONE DYES FROM THE REACTIONS OF HALOQUINONES WITH S-, O- AND N- NUCLEOPHILES

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

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

Unknown new 2-chloro-3,5,6-tris(4-fluorobenzylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**2**), 2,3,5,6-tetrakis(4-fluorobenzylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**3**) and 2-ethoxy-3,5,6-tris(4-fluorobenzylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**4**) compounds were synthesized by reaction of *p*-chloranil (**1a**) with 4-fluorobenzyl mercaptan according to synthesis method 1. Unknown new 2,5-dichloro-3,6-bis(4-fluorobenzylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**5**), 2,6-dichloro-3,5-bis(4-fluorobenzylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**6**), 2-chloro-3,5,6-tris(4-fluorobenzylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**2**) and 2,3,5,6-tetrakis(4-fluorobenzylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**3**) compounds were synthesized by reaction of *p*-chloranil (**1a**) with 4-fluorobenzyl mercaptan according to synthesis method 2. Unknown new 6*H*,6*H*-dibenzo[1,2-*b*:4,5-*e*]bis[1,4]oxathiepin-6,14(8*H*,16*H*)-dione (**7**), 6*H*,6*H*-dibenzo[1,2-*b*:5,4-*e*]bis[1,4]oxathiepin-6,14(12*H*,16*H*)-dione (**8**) and 2-ethoxy-3,5,6-tris(2-(hydroxymethyl)phenylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**9**) compounds were synthesized by reaction of *p*-chloranil (**1a**) with 2-mercaptobenzyl alcohol according to synthesis method 1. Unknown new 3,4,9,10-tetrahydro-2*H*,8*H*-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1,4]oxathiepin-6,12-dione (**10**), 3,4,9,10-tetrahydro-2*H*,8*H*-benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1,4]oxathiepin-6,12-dione (**11**) and 2-chloro-3,5,6-tris(3-hydroxypropylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**12**) compounds were synthesized by reaction of *p*-chloranil (**1a**) with 3-mercapto-1-propanol according to synthesis method 1. Unknown new 10,11-dichloro-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzo[*b*][1,4]dithiepine-9,12-dione (**13**) compounds were synthesized by reaction of *p*-chloranil (**1a**) with 1,6-hexanedithiol according to synthesis method 1. Unknown new 2,3,4,5,6,7,8,9,13,14,15,16,17,18,19,20-hexadecahydrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1,4]dithiacyclododecane-11,22-dione (**14**) compounds were synthesized by reaction of *p*-chloranil (**1a**) with 1,8-octanedithiol according to synthesis method 1. Unknown new 2-chloro-3,5,6-tris(cyclopentylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**15**), 2-chloro-3,6-bis(cyclopentylthio)-5-ethoxycyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**16**), 2,3,5,6-tetrakis(cyclopentylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**17**), 2,5-bis(cyclopentylthio)-3,6-dietoksycyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**18**) and 2,6-bis(cyclopentylthio)-3,5-diethoxycyclohexa-2,5-diene-1,4-

dione (**19**) compounds were synthesized by reaction of *p*-chloranil (**1a**) with cyclopentyl mercaptan according to synthesis method 1. Unknown new 2,3,5-trichloro-6-(cyclopentylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**20**), 2,5-dichloro-3,6-bis(cyclopentylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**21**), 2-chloro-3,5,6-tris(cyclopentylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**15**) and 2,3,5,6-tetrakis(cyclopentylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**17**) compounds were synthesized by reaction of *p*-chloranil (**1a**) with cyclopentyl mercaptan according to synthesis method 2. Unknown new 2,3,5,6-tetrakis(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**22**) and 2,6-diethoxy-3,5-bis(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**23**) compounds were synthesized by reaction of *p*-chloranil (**1a**) with 2,3,5,6-tetrafluoro benzenthio according to synthesis method 1.

Unknown new 2,3-bis(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)naphthalene-1,4-dione (**24**) and 2-ethoxy-3-(2,3,5,6-tetrafluorophenylthio)naphthalene-1,4-dione (**25**) compounds were synthesized by reaction of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (**1b**) with 2,3,5,6-tetrafluoro benzenthio according to synthesis method 1. Unknown new 2,3-bis(cyclopentylthio)naphthalene-1,4-dione (**26**) and 2-ethoxy-3-(cyclopentylthio)naphthalene-1,4-dione (**27**) compounds were synthesized by reaction of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (**1b**) with cyclopentyl mercaptan according to synthesis method 1. Unknown new 2,3-bis(4-fluorobenzylthio)naphthalene-1,4-dione (**28**), 2-chloro-3-(4-fluorobenzylthio)naphthalene-1,4-dione (**29**) and 2-ethoxy-3-(4-fluorobenzylthio)naphthalene-1,4-dione (**30**) compounds were synthesized by reaction of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (**1b**) with 4-fluorobenzyl mercaptan according to 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 (IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS).

1. GİRİŞ

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 [1,2].

Aromatik bir halka üzerinde, iki tane keton karbonili içeren bileşiklere kinon adı verilir. Kinon bileşiklerinde; aromatik özellik kayb olduğundan reaksiyonları daha çok alifatik bileşiklere benzer. Kinon bileşikleri belirli şartlar altında tiyoller ile reaksiyon verir. Bu reaksiyonlar sonucunda oluşan bileşiklere tiyosüstitüe kinon bileşikleri denir.

Bu çalışmada kullanılan başlangıç maddeleri 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (*p*-kloranil) ve 2,3-diklor-1,4-naftakinon bileşikleridir. Bu bileşikler sahip oldukları klor atomlarından dolayı oldukça reaktiftir. Yapılan çalışmalarda, tiyollerin kinonlara monotiyol-, ditiyo-, tritiyo-, tetratiyo- türevi veya halka oluşturacak şekilde katılabildiği bilinmektedir [3-10].

Çalışmamızın ilk bölümünde organik kükürtlü bileşikler, tiyoller, tiyoeterler, kinonlar, tiyosüstitüe kinonlar hakkında ve başlangıç maddelerimiz olan 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (*p*-Kloranil), 2,3-diklor-1,4-naftakinon 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 tiyol, alifatik ditiyol ve aromatik tiyol bileşiklerinin, bazik ortamda verdiği reaksiyonlar incelenmiş ve bu reaksiyonlar sonucunda yeni tiyosüstitüe kinon bileşikleri sentezlenmiştir.

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

Tiyosüstitüe kinon bileşiklerinin bir kısmının, süper iletkenlik için yeni elektron alıcıları olarak kullandığı bilinmektedir. Bu bileşikler biyolojik aktivite göstermesi ve geniş bir kullanım alanına sahip olması sebebiyle de değer kazanmaktadır [8,11].

Tiyosüstitüe kinon bileşiklerinin türevleri boya endüstrisinde kullanıma sahiptir. Molekül içi π - π etkileşimi ile üç boyutlu moleküler yapılı tetratiyobenzokinon boyaları, donör olarak etki eden sülfür atomları ve akseptör olarak etki eden kinon grupları ile kuvvetli moleküller arası yük transfer sistemine sahiptir. Ayrıca tiyosüstitüe kinon boya moleküllerinin katı hal kimyası incelendiğinde, bazılarının Organik Optik (NLO) malzeme, Organik Fotokondüktör (OPC), Elektrolüminesans Yayma (EL) gibi özelliklere de sahip oldukları görülmüştür [10].

Ayrıca literatürde; tiyosüstitüe kinonların, sentetik ve doğal yüksek polimerik materyallerde antioksidan etkiye karşı koruyucu olarak kullanıldığı, motor yağı endüstrisinde bu bileşiklerden yararlanıldığı belirtilmiş ve yine aynı bileşiklerin fungusit olarak da kullanıldığı bilinmektedir [12,13,71].

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 KISIMLAR

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

2.1. ORGANİK KÜKÜRTLÜ BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Kükürt atomu, doğada saf element halinde veya sülfid ve sülfat mineralleri halinde bulunabilir. Yaşam için esansiyel bir elementtir. Sistein ve metiyonin isimli iki aminoasidin yapısında bulunmaktadır. Ticari olarak öncelikle gübre üretiminde, bunun yanında barut, kibrit, insektisit (böcek öldürücü) ve fungusit (mantar öldürücü) maddelerin yapımında kullanılmaktadır.

Kükürt, mikroorganizmalardan insanlara kadar bütün canlıların yaşamlarında ve büyümelerinde rol oynayan temel bir atomdur. Bitkiler ve mikroorganizmalar, inorganik kükürten yararlanabilme yeteneğine sahiptir; bunlar yükseltgenmiş halde bulunan kükürdü indirgeyerek kükürtlü aminoasitlere dönüştürebilirler. Memelilerse, inorganik kükürten yararlanamazlar ve bu nedenle kükürtlü aminoasitleri bitkisel kaynaklardan almak zorundadırlar. Glutatyon, koenzim A gibi proteinler, biyotin ve tiyamin gibi vitaminler, lipoik asit ve penisilin gibi bitki ve mantar metabolitleri canlı organizmalar için hayati öneme sahip kükürtlü bileşiklerdir [14].

2.1.1. Organik Kükürtlü Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Oda sıcaklığında kükürt, yumuşak, parlak sarı, polihedron kristal yapıda bir maddedir. Kokusu, H₂S'den kaynaklanan çürük yumurta kokusuyla bağdaştırılır. Organik kükürt bileşikleri elementel kükürten daha fazla oranda bulunur. Kükürt, mavi bir alevle yanar ve SO₂ oluşur, suda çözünmez, fakat CS₂ içinde çözünür. Daha az oranlarda da benzen ve

toluen gibi apolar çözücüler içerisinde çözünebilir. 0, -2, +2, +4 ve +6 değerlikli halleri vardır. Asal gazlar dışındaki tüm elementlerle kararlı bileşikler oluştururlar. Kükürt, katı haldeyken genellikle siklik taç şekilli S₈ molekülleri halinde bulunur.

Kükürtlü bileşikler ve diğer heteroatomik organik bileşiklerin kimyası arasındaki temel farklılık, kükürdün 3. periyot elementi olmasından kaynaklanır. 3s, 3p ve bazen de 3d orbitallerini kullanır ki, bu orbitaller oksijen ve azot gibi 2. periyot elementlerinin 2s ve 2p orbitallerine göre daha geniştir. Daha geniş orbital büyüklüğü, dış yörüngedeki valens elektronlarının daha gevşek bir şekilde tutulduğu, daha ileri bir tanımla pozitif yüklü çekirdekten daha az etkileneceği anlamına gelir. Bu şekilde gevşek tutulan elektronlar daha fazla polarize olabilirler, elektrofilik maddelerle, hafif elementlere göre daha kolay ve hızlı bir şekilde etkileşirler.

Tiyoller ve sülfidler gibi bivalent kükürt bileşikleri, gümüş, civa, kurşun ve kadmiyum gibi ağır metal iyonlarına kolayca bağlanırlar. Zaten tiyollerin diğer bir ismi olan merkaptan da Latince civa yakalayıcısı anlamına gelen mercurium captans'dan gelmektedir [14].

Kükürt, periyodik tablonun VIA grubunda, oksijenin hemen altında bulunduğundan, organik kükürtlü bileşiklerin kimyası oksijen analoglarına benzemektedir. Aslında alkoller, tiyoller, eterler ve sülfidler arasında pek çok benzerlik bulunmaktadır. Çünkü iki elementin de dış yörüngedeki elektronik konfigürasyonu aynıdır (s²p⁴). Ancak kükürdün oksijenden farklı davranmasına yol açacak pek çok faktör vardır.

- 1) Kükürt atomu (elektronegativite 2.44), oksijenden (3.5) daha az elektronegatifdir. Bu da oksijenli analoglarıyla karşılaştırıldığında organik kükürtlü bileşiklerin iyonik karakterini ve hidrojene bağlanma etkinliğini azaltır.
- 2) Kükürt, periyodik tablonun 2. ve daha üstündeki periyotlarında bulunan pek çok element gibi normal π çifte bağı oluşturmaya isteksizdir. Bu nedenle tiyokarbonil bileşikler (C=S) daha nadir bulunur, kararsız ve polimerize olmaya eğilimlidirler. Bu, 3p orbitallerinin üst üste gelmesinden kaynaklanan p π -d π bağlanmasının düşük etkinliği ve kükürt atomunun karbona göre daha geniş olmasının bir sonucudur. Yine oksijenden farklı olarak, diatomik S₂ molekülü göreceli olarak daha kararsızdır. Kükürdün en kararlı formu sikloktasülfür olarak bilinen siklik S₈ molekülüdür.

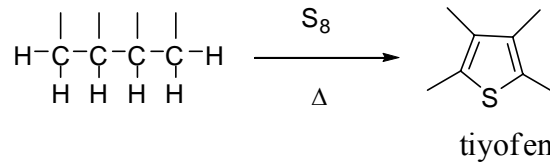
3) Kükürt atomu oksijenden daha geniştir ve son yörünge elektronları, çekirdeğin pozitif çekim gücüne karşı daha fazla korunmaktadır. Bunun sonucu olarak kükürt, oksijene göre daha fazla polarize olabilmektedir. Ortaklanmamış elektron çiftleri daha iyi bir nükleofil olmasını sağlar, ancak asitle reaksiyonlarında daha zayıf bazdır. Kükürdün son yörüngesindeki elektron kabuğu yalnızca s- ve p- elektronlarını değil aynı zamanda boş d- elektronlarını da bağ yaparken kullanır. Bu nedenle kükürdün değeri oksijenden farklı olarak 2 değildir. Kükürt oktetini genişletebilir ve çok sayıda yüksek oksidasyon sayılarına sahip hipervalent bileşikler oluşturabilir: SO₂, SO₃, SF₄, SF₆, organik sülfoksitler, sülfonlar ve sülfonik asitler [1].

Tiyoller, disülfidler, polisülfidler, tiyoeterler, tiyoesterler, tiyoasetaller, tiyokarboniller, sülfonik asitler, sülfonik esterler, sülfonamidler gibi çok çeşitli organik kükürtlü bileşik türleri bulunmaktadır.

2.1.2. Organik Kükürtlü Bileşiklerin Genel Sentez Yöntemleri ve Reaksiyonları

Kükürt çeşitli organik bileşiklerle reaksiyona girdiğinde, kükürt-kükürt bağı kırılmakta ve bu şekilde serbest radikaller oluşabilmektedir. Bu reaksiyonlar genelde Lewis asitleri ve aminler tarafından katalize edilirler. Aminler ve diğer bazlar, nükleofilik kükürt türleri oluşturarak kükürdü aktive ederlerken, Lewis asitleri elektrofilik kükürt kısımları oluşturacak şekilde kükürt-kükürt bağına parçalarlar.

Bazı durumlarda organik bileşikler, kükürtle ısıtıldığında halkalaşarak tiyofenleri oluştururlar [1].

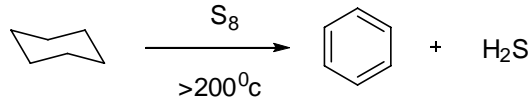


(2.1)

Baz varlığında, organik bileşiklerin kükürtle muamelesi organik kükürtlü bileşikleri elde etmek için kullanılan rutin bir yöntemdir. Alkenlerle kükürdün reaksiyonu endüstriyel açıdan çok önemlidir, çünkü kauçuğun vulkanizasyonunda kullanılır [14].

1815 yılında Zeise tarafından keşfedilen ksantat reaksiyonu, organik kükürtlü bileşiklerin kimyası açısından bir dönüm noktası olmuştur. Ksantat reaksiyonu, ditiyo asitlerin eldesi için kolay bir yöntem sağlamıştır, ayrıca suni ipek ve selofan üretiminde endüstriyel öneme sahiptir [14].

Doymuş hidrokarbonlar kükürtle ısıtıldıklarında, dehidrojenasyona uğrayabilirler, bu şekilde sikloheksan benzene dönüştürülebilir.



(2.2)

Tiyoller, ılıman koşullarda kolayca yükseltgenerek disülfid bileşiklerini (RSSR) oluştururlar. Bu işlem, çinko-seyreltik asit gibi bir katalizörün varlığında tersi yönde yani indirgenme yönünde de ilerler. Tiyollerden geri dönüşümlü olarak disülfitlerin oluşumu, biyolojik açıdan çok önemlidir. Bu mekanizmadan, aminoasit zincirlerini molekül içinde ve moleküller arasında bir arada tutmak için yararlanılmaktadır [14].

2.1.3. Organik Kükürtlü Bileşiklerin Kullanım Alanları

Organik kükürtlü bileşikler çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. Zira kimyasalların yaklaşık %30'u tiyoller, sülfidler, sülfoksidler ve sülfonlar gibi organik kükürtlü bileşiklerden meydana gelmektedir. Biyolojik aktivite gösteren bazı önemli organik kükürtlü bileşiklere, insektisit özellikli malathion, herbisit etkili klorosülfon, antiülser bir ilaç olan rantidine ve benzil penisilin veya penisilin gibi β -laktam antibiyotikleri örnek olarak gösterilebilir [15].

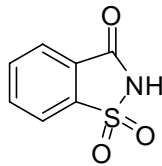
İlaç olarak kullanılan ilk organik kükürtlü bileşik, sülfonik asit boyalarından hareketle hazırlanmış bir madde olan prontosildir ve farelerde antibakteriyel etki gösterdiği gözlenmiştir. Domagk daha sonra 1935 yılında bu etkinin sülfanilamid metabolitinden kaynaklandığını ispat etmiştir. Bu keşif, sonrasında çok sayıda antibakteriyel sülfonamid ilaçlarının geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Kimyasal yapıdaki küçük değişiklikler, aktivitenin de değişmesini sağlamış ve böylece antimalarial (sıtmaya karşı) ve diüretik (idrar söktürücü) bileşikler geliştirilmiştir. Geniş spektrumlu bir antibiyotik olan Penisilin,

1929 yılında Fleming tarafından tesadüf eseri bulunmuştur. Penisilin keşfi, tıbbi kimya açısından bir mihenk taşıdır.

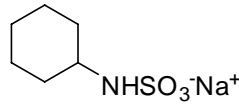
Çeşitli sülfon bileşikleri (RSO_3H), sodyum tuzları halinde sentetik deterjan olarak kullanılabilirler. Maksimum etkinlik için R grubunun oldukça lipofilik olması gerekmektedir. Bu deterjanlar, R grubuna karşılık gelen hidrokarbonların konsantre sülfürik asitle muamelesi sonucu sülfonlanmasıyla hazırlanırlar. Bu tür deterjanlar, sodyum stearat gibi sabunlarla karşılaştırıldıklarında bir avantaja sahiptirler. Sert su kullanıldığında çökmeye neden olmazlar, çünkü kalsiyum ve magnezyum sülfonatın sudaki çözünürlüğü daha fazladır.

Pek çok ticari boya bir veya daha fazla sülfon grubu içerir. Sülfon grubu boyanın suda çözünürlüğünü ve naylon, ipek, yün, pamuk gibi tekstillerdeki polar dokuyla bağlanabilme özelliğini sağlar. Congo Red bu tür boyalara bir örnektir. Alkali çözeltisi kırmızı renklidir, bu nedenle sodyum tuzu pamuğu kırmızıya boyamada kullanılmaktadır. Ancak asitlere çok duyarlıdır, asitleştirildiğinde rengi kırmızıdan maviye döner, bu özelliği sayesinde indikatör olarak ta kullanılmaktadır. Sülfür boyaları, aminler, aminofenoller ve nitrofenoller gibi çeşitli organik bileşiklerin sodyum polisülfitlerle ısıtılması sonucu elde edilirler.

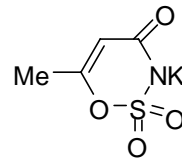
Gıda endüstrisinde, kükürt dioksit ve sülfidler, gıdaların depolanma ömürlerini uzatmak ve mikroplar tarafından kirletilmelerini engellemek amacıyla koruyucu olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca, sakkarin, siklamat ve acesülfam potasyum gibi çok çeşitli sülfamik asit türevi bileşikler yapay tatlandırıcı olarak kullanılmaktadırlar [14,15].



sakkarin



siklamat



acesülfam potasyum

(2.3)

2.2. TİYOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Tiyoller, alkollerin kükürtlü analoglarıdır. Bu bileşikler eskiden merkaptanlar olarak adlandırılırdı. Bu adlandırma özellikle ticarete hala yaygın olarak kullanılmaktadır. 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. Böylece bu sınıf bileşiklerin ilk üyesi izole ve karakterize edilmiştir. O zamandan beri, çok sayıda alkantiyol elde edildi ve çok sayıda sülfhidril ($-\text{SH}$) grubu içeren yeni bileşiğin sentezlendiği bildirildi. 1954 yılında, iyi bilinen bazı tiyollerin özellikleri, sentezleri ve reaksiyonları üzerine, Reid tarafından hazırlanmış bir derleme yayımlandı. Geçtiğimiz yıllarda da, organik kükürtlü bileşiklerle ilgili yapılmış pek çok çalışma yayımlandı. Günümüzde de tiyollerin kimyasına, sentezlerine, reaksiyonlarına ve kullanım alanlarına olan ilgi her geçen gün artmaktadır [2].

Merkaptan ismi, ilk defa Zeise tarafından, etantiyolün civayı yakalayabilme özelliğinden dolayı, Latince "mercurium captans" (civa yakalayıcısı) anlamına geldiğinden dolayı verilmiştir. Ancak, kimya alanındaki resmi yazışmalarda, 1930 yılında IUPAC tarafından, merkaptan isminin kullanılmasının terk edilmesi ve tiyol isminin benimsenmesi önerilmiştir [16]. Bu sistemde "tiyol" ismi, uygun düz zincirlere göre türetilmiştir. Örneğin; tert-butilmerkaptan, 2-metil-2-propantiyol adını alır. Alkollerin isimlendirilmesine benzer olarak, birden fazla $-\text{SH}$ grubu olduğunda ditiyol, tritiyol gibi isimler alırlar. Örnek olarak, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, 1,2-etanditiyol'dür, $\text{HSCH}_2\text{-CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{SH}$ ise 1,2,3-propantritiyol'dür. Hem $-\text{SH}$, hem de başka bir fonksiyonel grup taşıyan bileşiklerin IUPAC sistemine göre isimlendirilmesinde, -merkapt- bir ön ek olarak kullanılmaktadır. Bu isimlendirme, fonksiyonlu grubun öncelik sırasına bağlıdır; örneğin, Chemical Abstract'larda $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 2-merkaptoetanol ve HSCH_2COOH da merkaptoasetik asit olarak geçer. Yaygın olarak kullanılan başka bir isimlendirme tipi daha vardır. Bunda da bileşikte, oksijenin yerine kükürdün geçtiğini belirtmek için bileşiğin asıl isminin önüne tiyo- eki getirilir. Örneğin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ - tiyofenol ve HSCH_2COOH tiyoglikolik asit şeklindedir [2].

Tiyoller, doğal materyallerde büyük oranlarda bulunurlar. $-\text{SH}$ grubu ve disülfid bağları içeren bileşikler, hayvansal veya bitkisel kaynaklı olabildiği gibi biyolojik süreçlerde de önemli rol oynarlar [17]. Mesela sistein ve sistin, *in vivo* ortamda kolayca birbirlerine dönüşebilen ve protein hidrolizatlarından izole edilebilen iki önemli aminoasittir [2].

Glutasyon, bir merkaptometil grubu içeren bir tripeptittir. Hayvan ve bitki hücrelerinde yoğun bir şekilde bulunur. Hayati önemi olan bir başka tiyol de, koenzim A'dır, genellikle

CoA-SH olarak gösterilir. Tiyol asetat (CoA-SCOCH₃) üzerinden fonksiyon göstererek, yağ asitlerinin parçalanmasında ve sentezinde açıl grubu taşıyan ortam yaratmayı sağlar ve aynı zamanda diğer biyokimyasal devrim olaylarında da yer alır. Basit alkantiyoller, doğada yaygın olarak bulunurlar. Bütantiyol, kokarcanın savunma salgısıdır. Bitkisel ürünlerde de düşük molekül ağırlıklı tiyollerin varlığı saptanmıştır. Soğanda propantiyoller ve sarımsakta 2-propen-1-tiyol (allil merkaptan) bulunur [18]. Çeşitli besin ürünlerinde örneğin; peynir, süt, kahve ve istiridyelerde tiyoller (özellikle metantiyol) ppm konsantrasyonunda bulunmuştur. Tiyoller, buldukları yiyeceklerde kendilerine özgü kokuları sayesinde milyarda bir oranda bile bulunsalar dedekte edilebilirler. Doğal gazlar metantiyol ve etantiyol içerir. Ayrıca bazı düşük alkantiyoller ham petrolden meydana gelir [2].

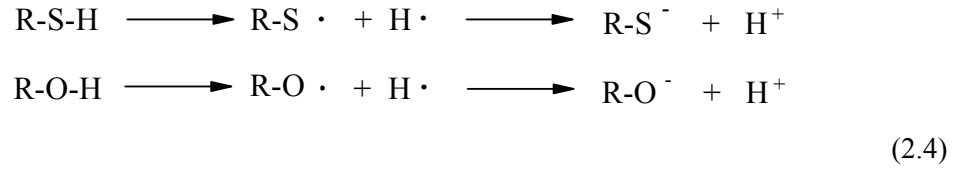
2.2.1. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Muhtemelen bu tip bileşiklerin en karakteristik özelliği rahatsız edici kokularıdır. Düşük molekül ağırlıklı alkantiyoller özellikle ağır bir kokuya sahiptir. Koku, molekül ağırlığı arttıkça azalır nitekim 1-dodekantiyolün kesinlikle istenmeyen bir kokusu yoktur. [2,16].

Tiyoller ve oksijen analoglarının bağ kopma enerjileri incelendiğinde; S-H (S-C) bağ enerjisinin O-H (C-O) bağ enerjisinden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu da S-H bağında serbest radikal olan hidrojenin O-H bağından daha kolay ayrılmasıyla açıklanabilir [19].

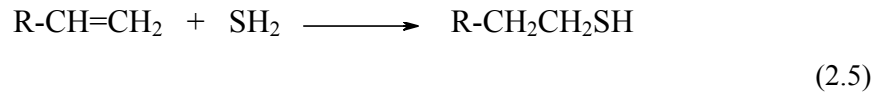
C1-C6 alkantiyollerin kaynama noktaları, moleküller arası hidrojen bağlarının daha zayıf olmasından dolayı, alkollerden daha düşüktür. Kaynama noktasındaki bu farklılık, molekül ağırlığı arttıkça azalır ve yedi veya daha fazla karbon içeren düz zincirli alkantiyoller, alkollerden daha yüksek sıcaklıkta kaynar [2].

Tiyollerdeki kükürde bağlanmış hidrojen atomu, alkollerdeki oksijene bağlanmış hidrojen atomundan daha asidiktir. Bunun nedeni, tiyol ve alkollerin iyonlaşmasının ikişer basamaklı reaksiyon olduğunu kabul etmekle açıklanabilir. İkinci basamak S-H bağ enerjisinin (81 kcal/mol) O-H bağ enerjisinden (110 kcal/mol) daha az olması nedeniyle, tiyoller için daha kolaydır [19].

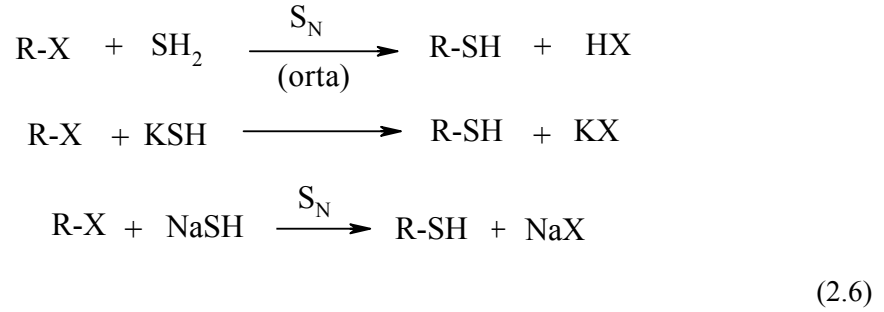


2.2.2. Tiyollerin Genel Sentez Yöntemleri

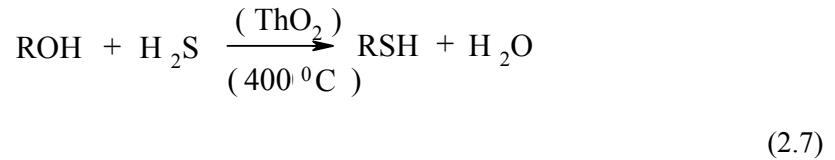
Alkenlerin hidrojen sülfür (H_2S) ile reaksiyonundan primer merkaptanlar elde edilebilirler. Burada bir anti-Markownikoff katılması söz konusudur. Bazen yan ürün olarak dialkil sülfidler oluşabilir [2,17,20].



Alkil halojenürlerin H_2S , KSH ve NaSH ile reaksiyonu sonucu tiyoller elde edilir. Bu reaksiyon yer değiştirme (S_N) reaksiyonları şeklinde gerçekleşir [16,21].



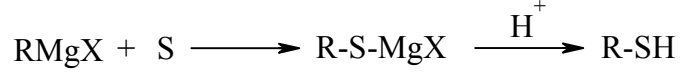
Alkollerin H_2S ile reaksiyonundan tiyol elde edebilmek için sülfür ve hidrojen basınç altında bir katalizörle ısıtılır. Alkol ve hidrojen sülfür buharları 400°C 'de toryum oksit katalizörü üzerinden geçirilerek tiyoller elde edilebilir [22].



Alkil ve aril disülfürler çeşitli yollarla tiyollere indirgenebilirler. İndirgen olarak; LiAlH_4 ve NaHSO_3 gibi indirgenler kullanılabilir [16].

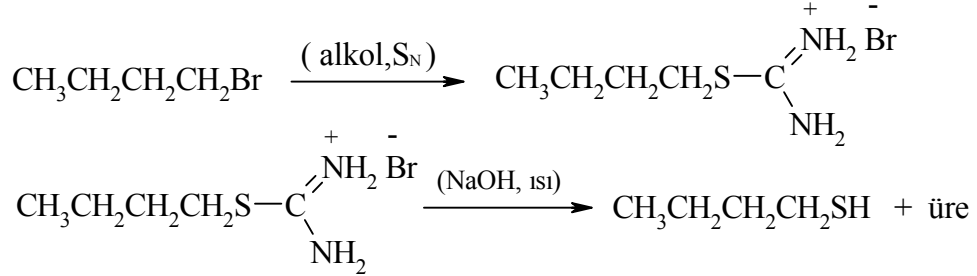
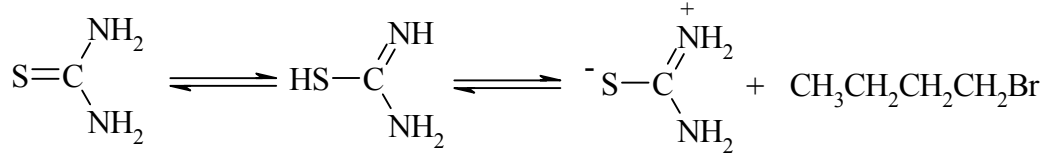


Grignard reaktiflerinin kükürt ile etkileşmesi sonucunda tiyoller elde edilebilir. Kükürt, Grignard reaktiflerine katılabilir ve halomagnezil tiyol tuzları oluşur. Bunların asitli ortamda hidrolizi tiyolleri verir [16].



(2.9)

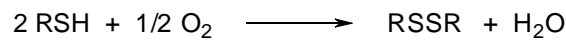
Alkil halojenürlerin tiyoüre ile tiyollenmesiyle alkiltiyoller elde edilebilir. Tiyoüre, alkil halojenürlerle S- üzerinden alkillenerek S-alkilizotiyöureler oluşur. Bunların baz katalizli hidrolizi ile tiyol + üre meydana gelir. Tiyoüre erime noktası 180°C olan, suda ve alkolde çözünebilir bir katıdır [22].



(2.10)

2.2.3. Tiyollerin Reaksiyonları

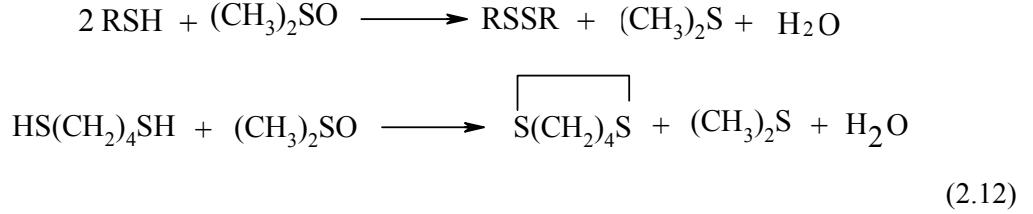
Tiyollerin karakteristik bir reaksiyonu, yükseltgenerek disüfitlere dönüşmeleridir. Bu dönüşüm, sulu alkali varlığında, düşük sıcaklıkta ve moleküler oksijen yardımıyla gerçekleşir. Metaller, metal şelatları ve aminler tarafından katalizlenirler [2]. Tiyollerin çözünürlüğünün de reaksiyon hızına etkisi vardır. Alkil zinciri ne kadar uzun olursa yükseltgenme de o kadar zor olacaktır [16].



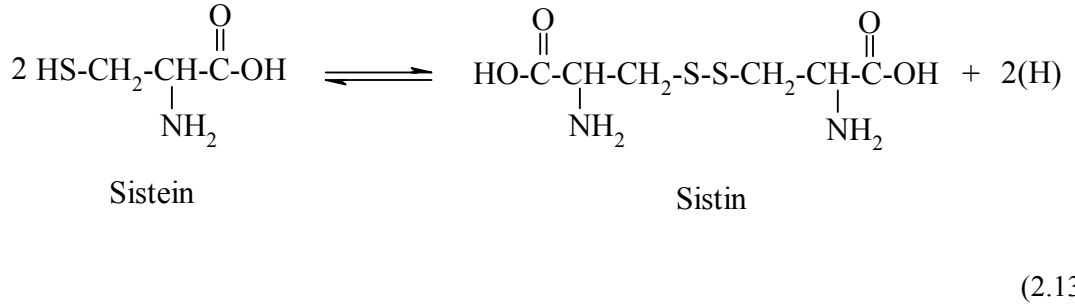
(2.11)

Petrol rafinerisinin “sweetening” basamağında, tiyol kirlilikleri, bu tip bir oksidasyon reaksiyonuna maruz bırakılarak disüfitlere dönüştürülür. Bu şekilde ham petrol, tiyollerden arındırılır [2,16].

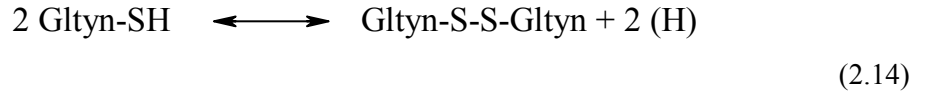
Tiyoller sıcak ortamda, dimetilsülfoksit beraberinde yine disüflerleri verir. Bu metotla bazı ditiyoller siklik disüflerlere kolayca dönüştürülebilir [23].



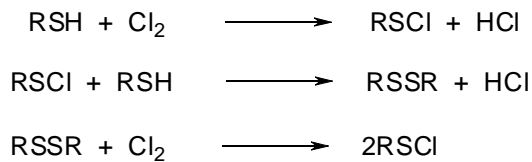
Biyolojik olaylarda tiyollerin disüflerlere dönüşümü çok önemlidir. Tiyol grubu içeren aminoasit sistein, disüfler şekli ise sistindir [24].



Glutatiyon bir tripeptittir ve tiyol grubu içerir ve kolaylıkla disüfler haline dönüşür. Bu reaksiyonla, biyokimyasal moleküller arasında elektron taşınır [24].



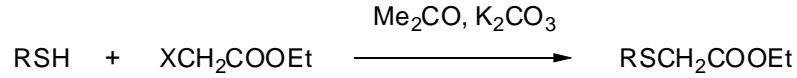
Sülfhidril gruplarının belirlenmesi için kullanılan analitik prosedürlerde iyot, bir yükseltgen olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Kontrollü şartlarda bir tiyolün klorlanması, sülfenil klorür (RSCI) bileşimini verir. Ancak disüflerlerin klorla parçalanmasıyla alkil sülfenil eldesi daha iyi bir yöntemdir. Sülfenil klorürler reaktif ara ürünlerdir [2].



(2.15)

Tiyoller genel olarak sıvıdır. Tiyollerden oluşan disülfürler ise katıdır ve sabit erime noktaları vardır. Disülfürler tiyolleri tanımak için türev olarak kullanılır ve LiAlH_4 , NaHSO_3 gibi indirgenlerle tiyollere indirgenebilirler [19].

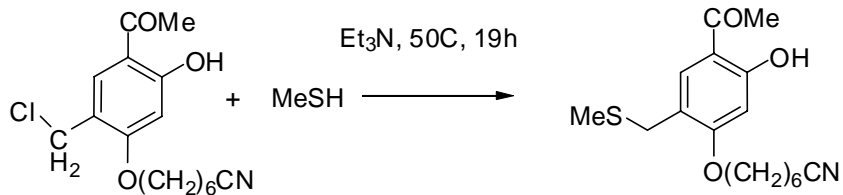
Doymuş bir karbon atomuna bağlı bir halojenle RS grubunun yer değiştirmesi uzun süredir bilinmekte olan bir reaksiyondur ve kural olarak, kükürt atomunun d orbitalleri geçiş durumunun kararlılığında rol oynar. Bu tip bir reaksiyonu gerçekleştirebilmek için geliştirilmiş pek çok prosedür bulunmaktadır. En yaygın kullanılanı, bir alkali varlığında ve polar bir çözücü içerisinde uygun tiyol ve halojen türevi karışımına ısı uygulanması işlemidir. Örneğin, yeni antimikrobiyal ajanların elde edilmesi için yapılan bazı çalışmalarda; benzotiyol, 1,3-benzotiyazol-2-tiyol, benzimidazol-2-tiyol ve 1,3-benzoksazol-2-tiyol, etil kloroasetat kullanılarak; 5-metil-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol ise etil bromoasetat kullanılarak alkillenmiştir. Reaksiyon, reaktanların K_2CO_3 varlığında ve aseton içerisinde ısıtılmasıyla yürütülmüştür [25].



R= Ph, 1,3-benzotiyazol-2-il, 1,3-benzoksazol-2-il, 1H-benzimidazol-2-il, 5-metil-1,3,4-tiyadiazol-2-il; X=Cl, Br

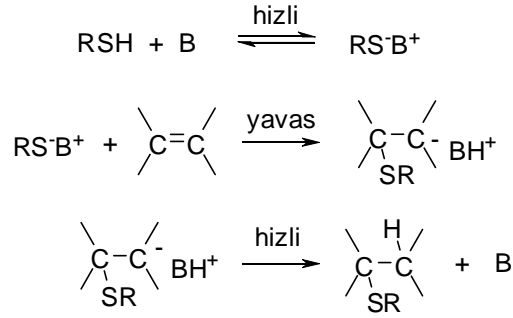
(2.16)

Doymuş karbona bağlı halojen atomuyla RS grubunun yer değiştirmesi reaksiyonunda kullanılan ikinci bir prosedürse, tiyolün ve halojen türevinin susuz bir organik çözücü içinde ve trietilamin, piridin gibi bir baz varlığında karıştırılmasıdır. Örneğin, 7-(4-asetil-2-klorometil-5-hidroksifenoksi)heptanitrid bileşiğinde bulunan benzilic klor atomu, trietilamin varlığında ve kloroform içerisinde metilsülfanil grubuyla yer değiştirebilmektedir [26].



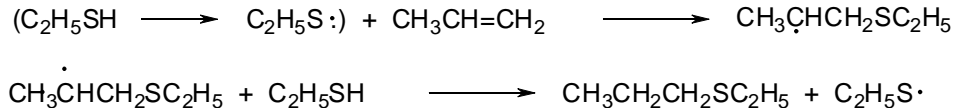
(2.17)

Tiyoller, doymamış bileşiklerin C=C çifte bağlarına katılarak çeşitli sülfid bileşiklerini oluşturabilirler. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak, katılma işlemi nükleofilik, elektrofilik veya radikal mekanizmaya göre ilerler. Doymamış bileşiklere tiyollerin nükleofilik katılması daha sık görülen bir reaksiyondur; kural olarak, tiyolat anyonu oluşmasını sağlayan bir baz reaksiyonu başlatır. Hız belirleyici basamak sp^2 hibritleşmiş karbon atomuna tiyolat anyonunun katılmasıdır [25].



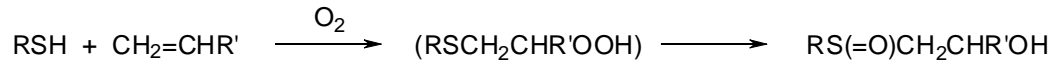
(2.18)

Bir tiyolle bir olefinin katılma reaksiyonu, bir tiyoeter (organik monosülfid) oluşumuyla sonuçlanır. Serbest radikal oluşumuna yol açan şartlar altında (peroksit veya azonitril varlığında veya UV ışığıyla), katım ürünü anti-Markownikoff katılmasıyla oluşur. Örneğin, propilene etantiyol katılması, etil n-propil sülfür oluşumunu sağlar. Bu tip serbest-radikal katılması reaksiyonları üzerine pek çok yayın bulunmaktadır [2,27].



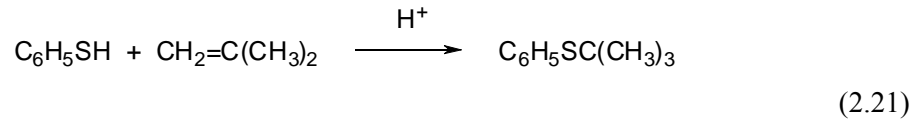
(2.19)

Bir olefine bir tiyolün oksidatif katılması β -hidroksi sülfoksit bileşimini verir. Oluşan hiperoksit ara ürünü izole edilebilir fakat genellikle oda sıcaklığında kararsızdır ve sülfoksit dönüşürler [2,28].

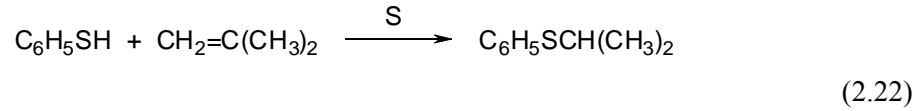


(2.20)

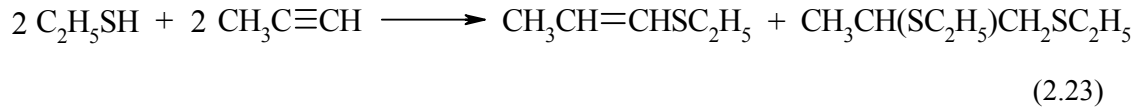
Olefinlere tiyollerin katılması iyonik mekanizmalar üzerinden yürür. Sülfürik asit içinde tiyofenol ve izobutilenin reaksiyonu fenil tert-butil bileşimini verir [29].



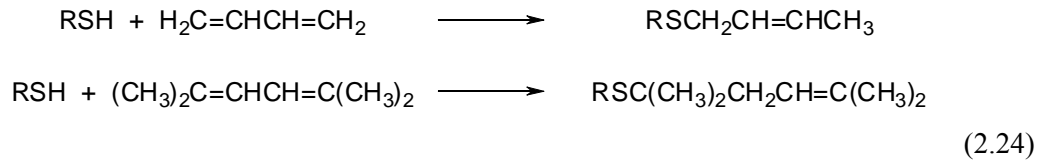
Elementel kükürt varlığında, propilenle benzentiylol ısıtıldığı zaman normal Markownikoff katılması gerçekleşir [2].



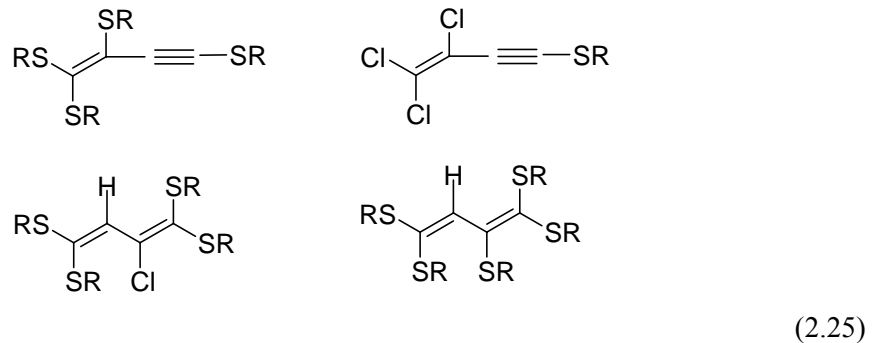
Tiyoller, asetilenlere serbest radikal üreten şartlarda katılırlar. Bir alkil asetilenle bir tiyolün reaksiyonu bir anti-Markownikoff mono katım ürünü ve 1,2-di katım ürünü verir [28].



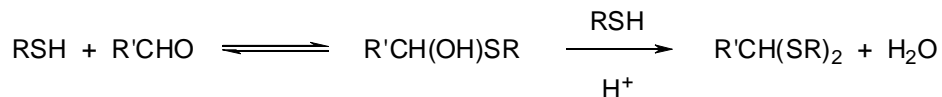
Bir tiyolün bütadiene veya 1,3-süstitüe bütadienlere serbest radikal mekanizmasıyla katılması 1,4-katım ürünü verirken, bazı konjuge dienler süstitüsyon reaksiyonuyla 1,2-katım ürünleri verirler [30].



Tiyollerin heksaklorbütlenlerle, pentaklor- ve perklor-1,3-dienlerle reaksiyonlarından tiyosüstitüe bütadienler, bütatrienler ve buteninler elde edildiği bilinmektedir [2,17,20].

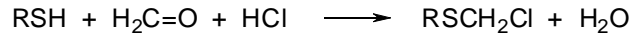


Merkaptaller, bir tiyolün bir aldehitle asit katalizörlüğündeki reaksiyonundan elde edilir. Ara karbonil katım ürünü (hemi-merkaptal) genellikle kolayca izole edilemez [2].



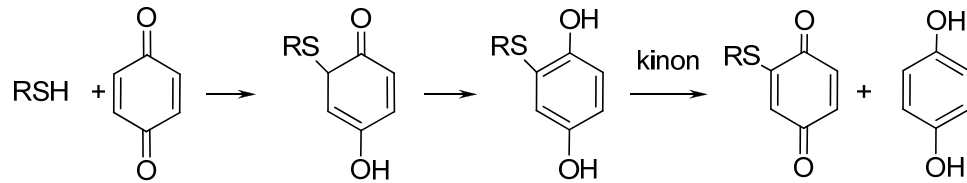
(2.26)

Bu reaksiyon, alkol-aldehit katılma reaksiyonuna örnek teşkil etmektedir. Fakat daha reaktif tiyoller ketonlara benzer katılma reaksiyonları göstermektedirler. Oluşan merkaptollerin formülü şöyledir: $RR'C(SR'')_2$. Bir tiyol-aldehit karışımının HCl ile muamelesi sonucu, bir α -halotiyoeter oluşur. Reaksiyon, özellikle reaktif klormetilsülfürlerin sentezi için kullanışlıdır [2,24].



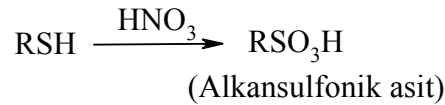
(2.27)

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



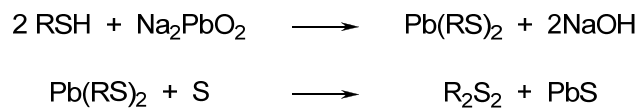
(2.28)

$KMnO_4$, HNO_3 gibi bileşikler güçlü yükseltgenlerdir ve bunlar tiyolleri sülfonik asitlere kadar yükseltgerler [27].



(2.29)

Tiyollerin metal tuzlarına merkaptit denir. Bu tip türevler, çoğunlukla suda çözünmezler ve çeşitli metal katyonları yardımıyla oluşturulurlar. Civa merkaptitlerin çoğunun $Hg(SR)_2$, erime noktaları kesin olarak belirlenmiştir ve bu yüzden bu türevler, tiyolleri tanımak için kullanılmaktadır. Gümüş merkaptitlerin çökme özelliği ise, tiyollerin kantitatif belirlenmelerinde kullanılır [2].



(2.30)

2.2.4. Tiyollerin Kullanım Alanları

Etil tiyol, sülfanol ($\text{Me}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{Et})_2$) yapımı için uzun bir süreden beri başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu maddenin şiddetli kokusundan doğal gaz dağıtım sistemindeki sızıntıları açığa çıkarma işleminde faydalanılır. Metil tiyol metiyonin'in endüstriyel sentezinde kullanılır [16].

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].

Aren tiyollerin en önemli endüstriyel uygulamaları, eczacılıkta, boya üretiminde ara ürün olarak, pigment olarak ve elektronik endüstrisinde kimyasal olarak kullanılmalarıdır. Aromatik ditiyoller plastik endüstrisinde monomer ve değiştirici olarak kullanılır. Tiyofenoller lastik endüstrisinde polimerizasyon düzenleyicisi, plastik yapıcı ve stabilizer olarak kullanılır [29].

Alifatik tiyoller emülsiyon polimerizasyon sisteminde polimer zincirinin uzunluğunu kontrol etmek için kullanılır. 1940'ların başlarında A.B.D.'de sentetik kauçuğun hızla gelişmekte olduğu görülmüştür. Bu gelişmede merkaptan değiştiricilerinin büyük rol aldığı gözlenmiştir. Örneğin, 1-dodekantiyol sentetik kauçuk imalinde kullanılan ilk tiyol bileşiği olmuştur. 2-merkaptobenzotiyazol ve türevleri kauçuk vulkanizasyon hızlandırıcı olarak kullanılır. Ayrıca merkaptobenzotiyazoller bakır ve bakır alaşımlarının korozyonunun engellenmesi için sulu sistemlerde inhibitör olarak kullanılır [33].

Tiyoller tıbbi kullanım alanına da sahiptir. 2-merkaptoetil amin iyonu radyasyonun etkisine karşı hayvanlarda biraz koruma sağlar. 2-piridintiyol-1-oksit ise şampuanlar içerisinde kepek önleyici olarak kullanılır. Tiyoller zararlı böceklerle mücadele amacıyla da kullanılmaktadır. Örneğin, laurilmerkaptan insektisit (böcek öldürücü) fungusit (mantar öldürücü) özellik gösterir. α -Tiyonaftol sivrisinek larvalarına karşı etkilidir [29].

2.3. TİYOETERLER

Tiyoeterler, eterlerin kükürtlü analoglarıdır. Tiyollerin aksine kokusuzdurlar. Tıpkı eterlerde olduğu gibi simetrik (R_2S) olabilirler veya olmayabilirler (RSR^1). I.U.P.A.C sisteminde ise hidrokarbonların süstitüsyon ürünleri gibi düşünülerek metiltiyoetan adı kullanılır [34].

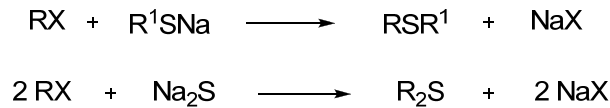
2.3.1. Tiyoeterlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Açık zincirli ve siklik bileşiklerin her ikisini de içeren ham petrolde geniş bir sülfür çeşitliliği vardır. Dimetil sülfidler bazı yağlarda bulunur ve bunlar bitkilerden üretilir. Sülfür zincirinin biyolojik önem taşıdığı bilinmektedir. Örneğin; vitamin olan biotin, aminoasit olarak metiyonin ve lantiyonin gösterilebilir.

Eterler gibi çok zayıf bazdırlar ve saf sülfürik asit içerisinde çözelti vermek üzere çözünürler. Böylece sulu çözeltide sülfonyum tuzu “ $[(C_2H_5)_2SH]^+HSO_4^-$ ” oluşur. Tiyoeterler, suda ve bazda çözünmezler, organik çözücülerde çözünürler. Saf sülfürik asit içerisinde çözelti vermek üzere çözünürler. Böylece sulu çözeltide sülfonyum tuzu oluşur. Eterlere benzemelerine rağmen daha reaktiftirler. Paylaştırılmamış elektrona sahip kükürt atomu içeren sülfürler oluşturulabilir [19].

2.3.2. Tiyoeterlerin Genel Sentez Yöntemleri

Tiyoeterler, alkil halojenürler ve sodyum hidrojen sülfid, sodyum tiyolat veya sodyum sülfid kullanılarak Williamson tipi bir sentez metoduyla elde edilebilirler [14].



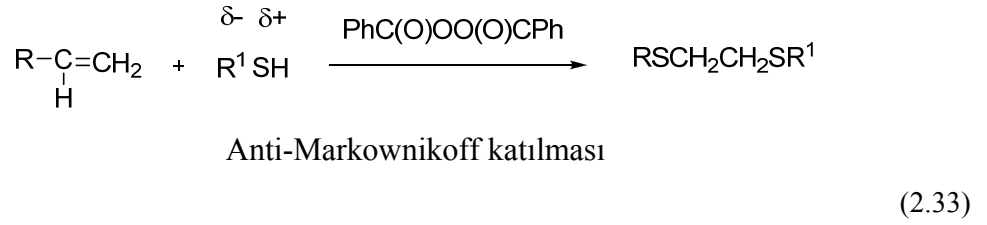
(2.31)

Alkil ve aril halojenürlerden Grignard reaktifi yardımıyla da elde edilebilirler [14].

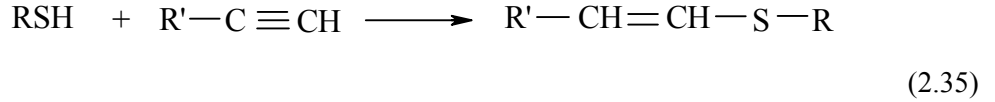


(2.32)

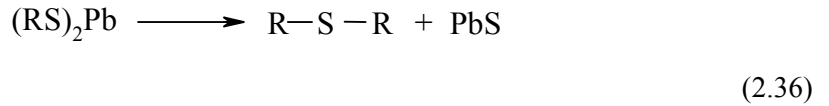
Alkenlerden hareketle radikal bir katalizör varlığında tiyollerin katılmasıyla veya sülfoksitlerin indirgenmesiyle de sentezlenebilirler [14].



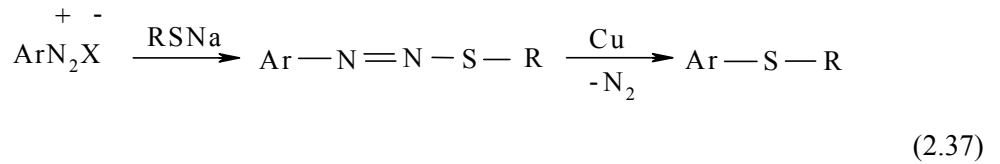
Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılırlar. Alkil asetilenle Anti-Markownikoff mono ürünü ve 1,2 ürünü elde edilir [35].



Kurşun veya civa merkaptürlerin ısıtılmasıyla tiyoeterler elde edilir.



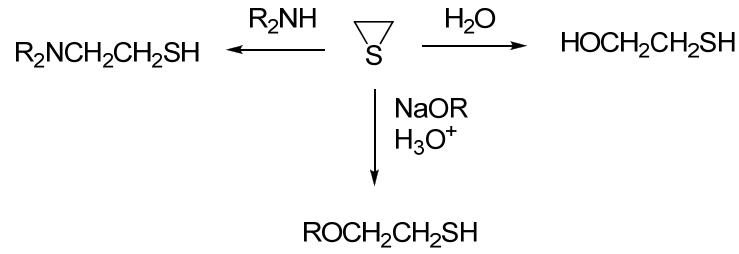
Aromatik diazonyum tuzlarının, tiyolatlar ile reaksiyonundan tiyoeterler elde edilir [19].



Mustard (Hardal) gazı olarak bilinen β - β '-diklorodietilsülfit bileşiği, $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$, 1. dünya savaşı süresince kullanılan çok zehirli bir gazdır. Kaynama noktası 217°C olan ağır bir sıvıdır. Buharının solunması halinde akciğerlerde ve deride kabarma ve yanıklara neden olur [36].

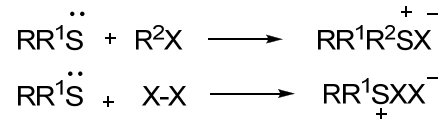
2.3.3. Tiyoterlerin Reaksiyonları

Halkalı tiyoeterler, epoksitlere benzer reaktivite gösterirler, bu nedenle aminler, su ve alkoksitler gibi nükleofilik reaktifler tarafından saldırıya uğrarlar [15].



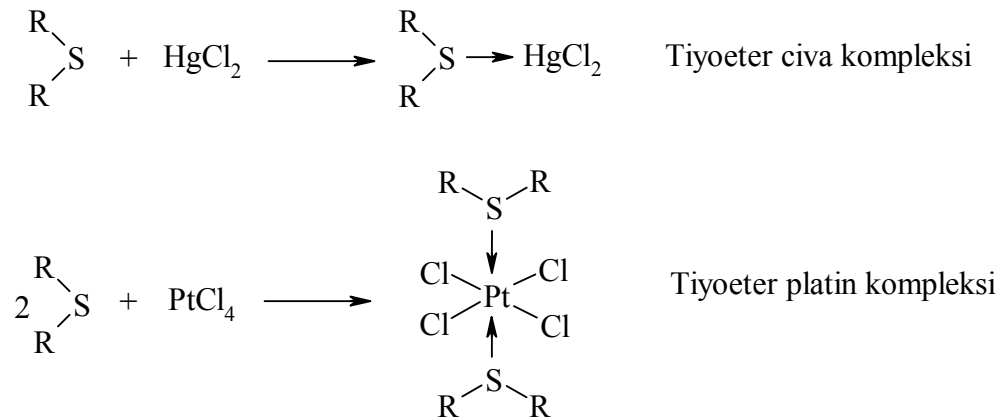
(2.38)

Ayrıca tiyoeterler, trifenilfosfin gibi fosfor(III) bileşikleriyle muamele edildiklerinde alkenlere dönüşebilirler. Tiyoeterler, nükleofilik kükürt atomu içerirler ve bunun sonucu olarak kükürt üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftiyle ilgili reaksiyonları da verirler. Alkil halojenürlerle reaksiyona girerek sülfonyum tuzlarını, halojenlerle dihalojenürleri oluştururlar [15].



(2.39)

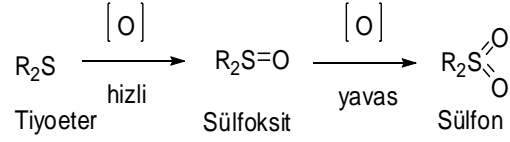
Tiyoeterlerin en belirgin özelliklerinden biri ağır metal tuzlarıyla katılma ürünleri oluşturmalarıdır. Bu komplekslerden civa ve platin tuzlarını içerenlerinin sayısı oldukça fazladır [16].



(2.40)

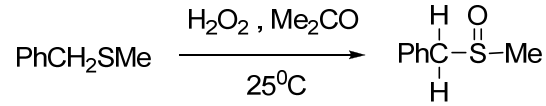
Tiyoeterler, elektrofilik oksijen varlığında kolayca kükürt atomundan yükseltgenirler. Yükseltgenme işlemi sırasında kükürt, elektronları d-orbitallerine kabul eder ve böylece hipervalent kükürt bileşikleri oluşur. İlk yükseltgenme sonucu oluşan ürün sülfoksitlerdir.

Yükseltgenme bir basamak daha ilerletilirse kararlı sülfon bileşikleri oluşur. Sülfonların sentetik organik kimyada pek çok uygulaması bulunmaktadır [14].



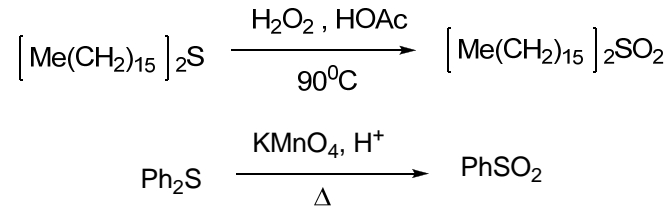
(2.41)

Tiyoeeterlerin yükseltgenmesi için H_2O_2 ve peroksikarboksilik asit (RSO_3H) gibi yükseltgenler kullanılmaktadır. Peroksikarboksilik asitler daha güçlü yükseltgenlerdir. Yükseltgenme reaksiyonunda 1. adım 2. adımdan daha hızlı yürür, bu nedenle pek çok sülfoksit bileşiği bu şekilde hazırlanabilir. Örneğin benzil metil sülfoksit, benzil metil sülfitten elde edilir.



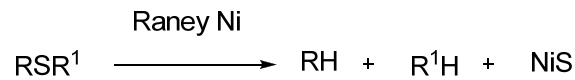
(2.42)

Daha güçlü yükseltgenler kullanıldığında veya daha sert reaksiyon şartlarında tiyoeeterler doğrudan sülfonlara dönüşürler [15].



(2.43)

Tiyoeeterler Raney nikeli ile muamele edildiklerinde desülfürize olurlar.



(2.44)

Desülfürasyon reaksiyonu, kükürdün reaktivitesinden yararlanan fakat oluşacak üründe kükürt bulunması istenmeyen pek çok sentetik dönüşüm için çok önemlidir.

2.3.4. Tiyoeterlerin Kullanım Alanları

Nitrofenil ve bis(nitrotrienil) sülfürlerin yanı sıra birçok aromatik sülfür bileşiğinin antibakteriyel etkinliği test edilmiştir. Birçok sülfür bileşiği ve bunların bulunduğu karışımların insektisit, fungusit, fumigantlar ve dezenfektanlar olarak kullanıldığı görülmüştür.

Metil sülfürün fizyolojik etkisi ile ilgili yapılan çalışmalarda, az derecede zehirli olduğu ve sıçanları 15 dakikada öldürmek için hacimce %5'lik bir konsantrasyona ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. Bir başka çalışmada, anestetik amaçla kullanılan eterde %1 civarında bulunan etil sülfürün şiddetli gastroenterit geliştirdiği bildirilmiştir.

Allil sülfürün üzerinde yapılan çalışmaların daha fazla olmasının nedeni, doymuş sülfürlere nazaran daha aktif olmasındandır. Bu bileşiğin meduladaki solunum merkezine etki ettiği ve civcivlerde bulunan bir tür asalak solucanın öldürülmesinde kullanıldığı, ayrıca domuzlarda yapılan denemelerde, uyguladıktan bir süre sonra idrardaki kükürt miktarında artış olduğuna dair çalışmalar literatürde mevcuttur. Allil sülfürün antiseptik özelliklerinin olduğu ve erişilebilir tüberküloz lezyonlarında faydalı görüldüğü bulunmuştur. PhSEt ve *p*-RSC₆H₄C(:NH)NH₂ bileşiklerinin tuberculosis, basillus ve pneumococcus bakterilerine karşı aktivitelerinin test edildiği bildirilmektedir.

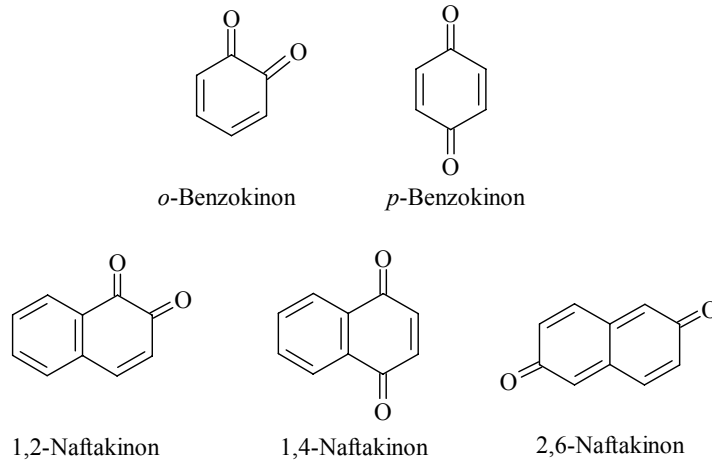
Bazı sülfürlerin vulkanizasyon hızlandırıcısı, bazılarının sabun ve kremlerde bazılarının tekstil terbiyesinde ve bazılarının da kauçuk benzeri polimerlerin veya reçinelerin yapısında kullanıldığı bildirilmiştir.

2.4. KİNONLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Aromatik bir halka üzerinde, iki tane keton karbonili içeren bileşiklere kinon adı verilir. Benzenden türeyen kinonlar için, doğrudan doğruya *o*- veya *p*-kinon denildiği gibi, 1,4-benzokinon için hidrokinon özel ismi de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu grubun en basit üyesi olan *p*-benzokinona (C₆H₄O₂) doğrudan kinon da denilir. Kinonlar aromatik bileşik değildir, fakat kolaylıkla aromatik bileşiklerden elde edilirler ve aynı kolaylıkla aromatik bileşiklere dönüşürler. Benzenden orto ve para olmak üzere iki kinon izomeri oluşur. Bu

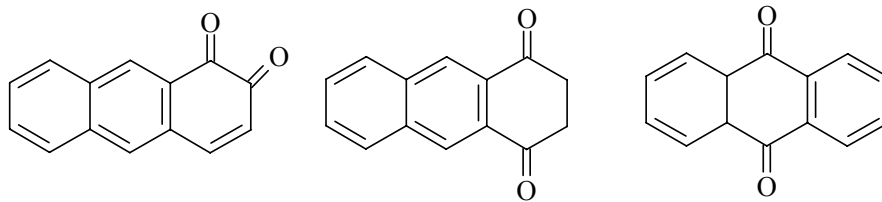
bileşiklerde karbonil grubu halkanın bir parçası haline gelmiştir. Oksijen atomları orto veya para mevkinde olabilir fakat m-kinonlar mevcut değildir.

Kinonların adlandırılmaları, yapılarını meydana getiren aromatik bileşiğin hidrojenine göre yapılır. Örneğin, benzenden türeyen kinonlara o- ve p-benzokinon, toluen ve ksilenden türeyene tolu- ve ksilo-kinon, naftalin ve antrasenden meydana gelene nafta- ve antrakinson adları verilir. Kinonların süstitüe ürünleri, önce süstitüentin adı verilmek suretiyle söz konusu kinon adı ile adlandırılır, oksi-antrakinson gibi. Naftalen, altı kinon oluşturma yeteneğinde olmalıdır, bunlardan bilinen üçü 1,2-, 1,4 ve 2,6-naftakinonlardır [2,37,38].



(2.45)

Antrasen, 8 kinon oluşturabilir, bunlardan üçü bilinmektedir. Fenantren bir düzineden fazla oluşturabilir, bunlardan sadece biri iyi bilinir. Altıdan fazla halkalı kinonlar da literatürde mevcuttur. Çok çekirdekli kinonlar; difenokinonlar ve stilbenkinon gibi kinonlar da mevcuttur [2,38].



antrasenin 8 kinon türevinden 3'ü

(2.46)

Kinonlar, bir halkaya bağlı olan iki çift bağ ile karakterize edilirler. Aromatik halkalarda, eşlenik durumda 3 tane çifte bağ bulunmasına karşın kinonlarda iki tane eşlenik çifte bağ

vardır. Bu nedenle halka sistemleri benzenoid ve kinoid halkalar olarak iki sınıfa ayrılabilir. Benzenoid bir bileşik olan benzen veya bazı benzen türevleri, oksitleme ile kinoid sistemlere çevrilirler [37,39].

Kinoniminler (kinonmonoiminler ve kinondiiminler); kinonimid diye de adlandırılırlar. Bunlarda kinonların karbonil grubundaki oksijen atomlarının biri veya ikisinin yerine =NH veya NR grupları geçmiştir. Kinoniminlerin N-Aril türevleri, genellikle aniller olarak adlandırılır. $O=C_6H_4=CH_2$ tipi metilenkinonlar, genellikle kinonmetitler olarak adlandırılırlar [40].

Birçok böcek, yırtıcı hayvanlardan korunmak için kötü kokulu ve basit benzokinonları sentezler. Bomba atıcı böcekler kendilerini, örümcek, fare ve kurbağalara karşı savunmada hidrokinonların kolay yükseltgenmesinden yararlanırlar. Bu böceklerin, H_2O_2 depolayan bezelerinin yanında, hidrokinon depolayan bezeleri de vardır. Tehlike anında böcek bu iki bezesinden salgı salgılar. Bu salgılarla hidrokinonun yükseltgenmesini sağlayan enzimler karıştırılır. Karışımda, kinonlar ve O_2 oluşur. O_2 'nin itme etkisiyle yakıcı kinonlar saldırgan bombaya gibi atılmış olur [41].

Tütün, kaba yonca, buğday tohumu gibi bazı bitkiler, çeşitli benzokinonları ve onların halkalı ürünlerini içerirler. (Örnek: Tokoferoller, vs.) Bazı bakteri kültürleri, koenzim Q içeren ve biyolojik önemi olan kinonları üretirler.

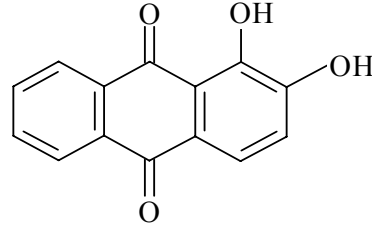
Naftakinonlar da çeşitli bitkilerde bulunur. Bakteri etkisinin bir ürünü olarak, K_1 vitamini bitki yaşamında ve K_2 vitamini çürümüş balık yemlerinde bulunur.

Hidroksinaftakinonlar (juglonlar), kına yapraklarında ve tomurcuklarında, fındık ağaçlarının yeşil kabuklarında bulunur. Bazı polihidroksinaftakinonlar (ekinokronlar), denizlerdeki bazı canlıların kabuklarına ve iğnelere kırmızı renk verir [2].

Fenantrakinonlardan doğada pigment olarak bulunan teleforik asit (permanganat rengi), mantar ve likenlerde bulunur. Ksilen, meşe ağacının sarkan dalları üzerinde ve yeşil bir örtü olarak da diğer sert ağaçlarda bulunur [42].

Bazı önemli kinon türevleri şunlardır:

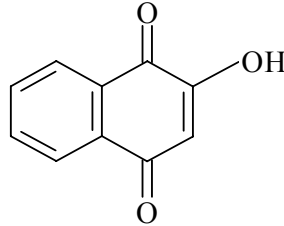
Alizarin; eski Mısırlılar, İranlılar ve Hintliler tarafından da kullanılan bir kinon boyasıdır. Eskiden, çok yıllık olan bir bitki olan kökboyası bitkisinden elde edilir ve alüminyum gibi bazı metallerin iyonları yardımı ile kumaşa tutturulurdu. Daha sonra kimyacılar alizarin yapısını aydınlattılar ve ticari sentezini başlattılar. Portakal kırmızısı rengindedir. Erime noktası 290°C, kaynama noktası 430°C'dir. Sentetik alizarin çok ucuz olduğundan, doğal alizarinden vazgeçildi. Ancak, günümüzde doğal boyaların önemi yeniden keşfedilmiştir ve alizarin tipi pigmentler boyama işlemlerinde halen kullanılmaktadır.



Alizarin

(2.47)

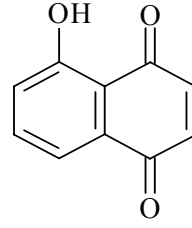
Lawson, kınadan elde edilen bir kinon pigmentidir. Kahve-kızıl rengindeki bu bileşik yün ve ipeği turuncuya, saç kızıla boyar. Erime noktası 192°C'dir.



Lawson

(2.48)

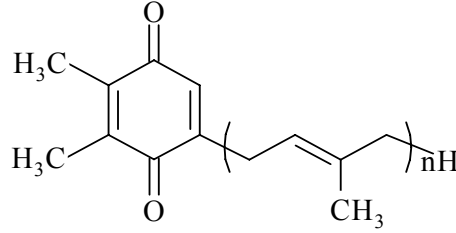
Juglon, ilk kez fındık kabuğundan (*Juglans regia*) elde edilen, renksiz bir hidrokinondur. Kına yaprağında ve tomurcuklarında bulunan bu bileşik güçlü bir fungusittir. Sarı renklidir ve erime noktası 155°C'dir (1,4,5-Trihidroksinaftlin). Havada kinona yükseltgenir. Juglon deriyi kahverengiye boyar.



Juglon

(2.49)

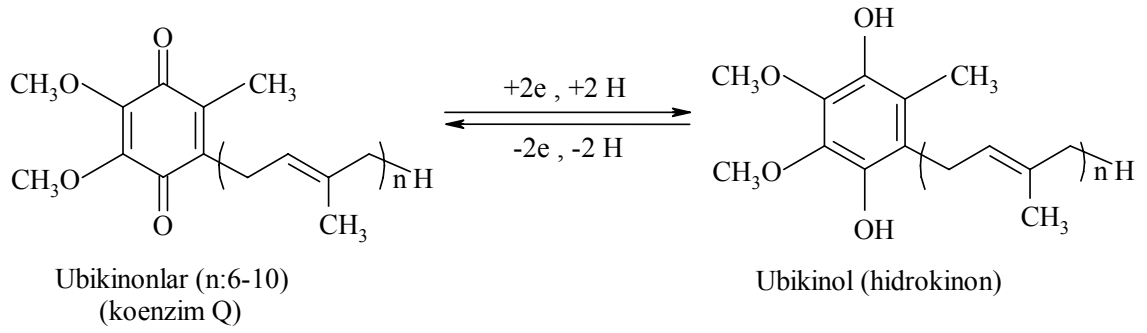
Bitki dokularında bulunan plastokinonlar, fotosentezin işlevine benzer bir işlev görürler. Bu kinonlardaki uzun izoprenoit karbon zinciri yağda çözünmeyi sağlar [43].

Plastokinonlar
(Genelde n:9)

(2.50)

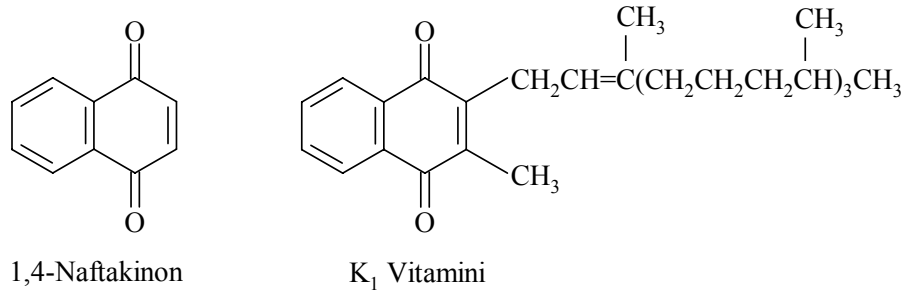
Doğada, (hidrokinon \leftrightarrow *p*-benzokinon) tersinir indirgenme-yükseltgenme tepkimelerine çok sık rastlanır. Enzim katalizli bu tepkimelerde bir bileşikten diğere bir elektron çifti aktarılır. Aşağıda verilen bu önemli bileşiklere ubikinonlar denir. (Ubiquitous + kinondan) Bu kinonlar bütün canlı hücrelerin iç mitokondriyal zarlarında bulunurlar. Ubikinonlara koenzim Q (CoQ) da denir.

Ubikinonlar izoprenden türemiş uzun yan zincirler taşırlar. İnsan ubikinonlarının yan zincirinde on izopren birimi vardır. Yapılarının bu kısmı oldukça apolardır ve ubikinonların mitokondriyal iç zardaki yağ benzeri (hidrofobik) iki tabakada çözünmelerini sağlar. Zar çevresindeki bu çözünme, ubikinonların elektron aktarım zincirinin bir bileşeninden diğere yanal geçişlerini kolaylaştırır. Ubikinonlar elektron aktarım zincirinde iki elektron ve iki hidrojen atomu alarak hidrokinona dönüşürler. Bu hidrokinon da iki elektronu zincir içerisinde bir sonraki alıcıya taşır [39].



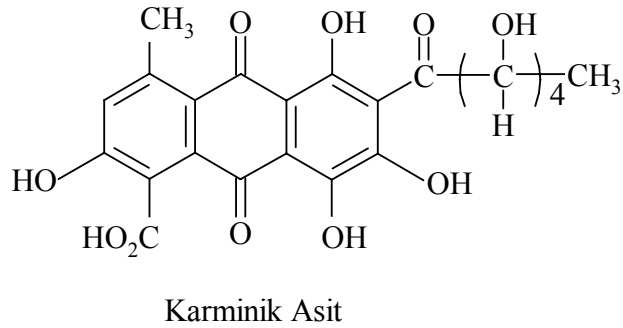
(2.51)

Kanın pıhtılaşması özelliklerini düzenleyen ve gıdalarla dışarıdan alınması gereken K₁ vitamini, önemli kinonlardan biri olan 1,4-naftakinon yapısı içerir [39].



(2.52)

Tipik bir antrakinon olan karminik asit, kırmızı böceğin (*Coccus cacti* L.) öğütülmesiyle elde edilen, gıda ve kozmetik boyası olarak kullanılan kırmızı renkli bir pigmenttir.

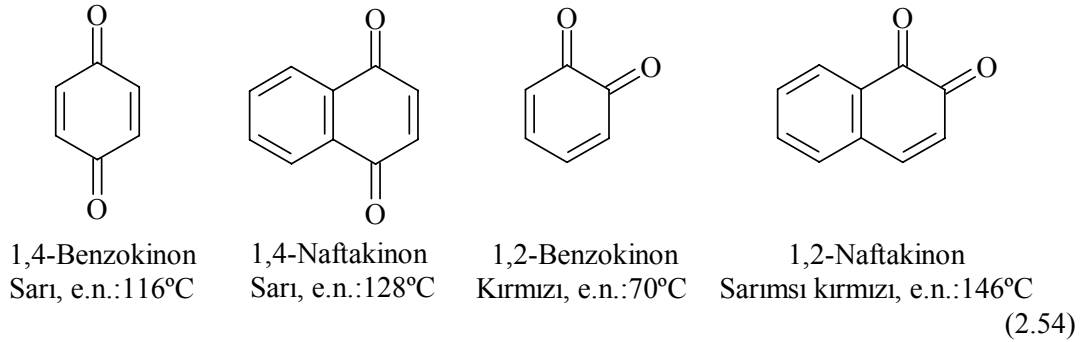


(2.53)

2.4.1. Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

p-Benzokinon, 115.7°C erime noktasına sahip parlak sarı kristallerden oluşur. Kolaylıkla süblime olur. Su buharı ile destillenebilir. Aksırmaya sebep olan garip bir kokusu vardır. Su, alkol, eter ve diğer organik çözücülerde çözünür [37]. Naftakinonlar erime noktası 125-

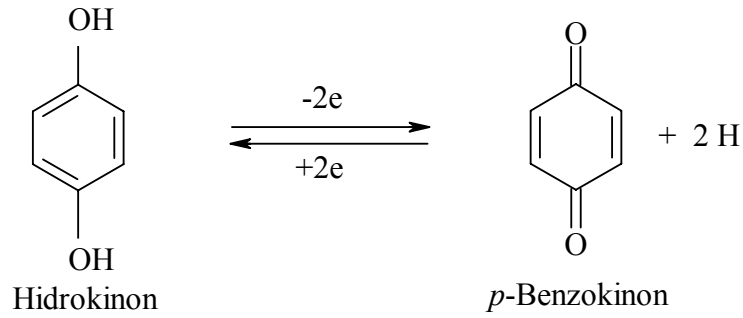
128°C olan genellikle sarı renkli triklinik kristaller sınıfında organik bileşiklerdir. Yalnızca 1,4-bileşikleri su buharı ile uçucudur. Polar organik çözücüler içinde oldukça rahat çözünür. 1,4-bileşikleri *p*-benzokinona benzer şekilde kokar ve kolayca süblime olur. Antrakinon, 284-285°C'de eriyen, kokusuz, su buharı ile uçucu olmayan, çözücülerde güç çözünen sarı kristaller halindedir. Fenantrenkinon da, 209°C'de eriyen, kokusuz, uçucu olmayan, portakal rengi büyük kristaller şeklindedir. Kinonların tamamı renklidir. Pek çoğu, doğanın ürettiği bitki pigmentleridir ve yine bir çoğu biyolojik etkinliğe sahiptir [43].



Kinonlar (daha karışık aromatik sistemlere sahip olanlarının bazıları); küf, mantar gibi bitkisel kaynaklardan izole edilmişlerdir. Çoğu hallerde canlı organizmalarda meydana gelen yükseltgeme, indirgeme çevrimlerinde kinonların rol aldığı görülmektedir [42].

Kinonlar çok fazla konjuge olmaları nedeniyle renklidirler. Örneğin *p*-benzokinon sarı, *o*-kinonlar kırmızı renklidirler, aromatik bileşiklere göre kolay parçalanırlar ve güzel kristallenebilen keskin kokulu maddelerdir. Ayrıca kinonlar yine çok konjuge olmalarından dolayı kararlıdırlar ve hidrokinonlara göre enerji bakımından daha dengelidirler. Bu kolay dönüşüm uygun bir yükseltgeme-indirgeme sistemi sağlar. Pek çok reaksiyon yük-transfer olayı ile açıklanmaktadır. Kinonların aromatik hidrokinon sistemi oluşturmak için eğilimi pek çok özelliğinde etkili olur.

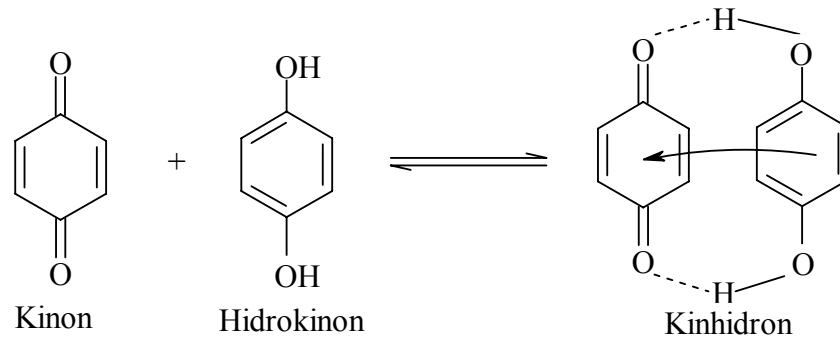
p-Benzokinon, hidrokinonun (1,4-benzendiol) yükseltgenmesi ile oluşan bir bileşiktir. Yükseltgenme işlemi ılıman yükseltgenlerle yapılır. İlıman yükseltgenler hidrokinondan bir elektron çifti (2e⁻) ve iki proton çıkarır (Bu yükseltgenmeyi bir hidrojen molekülü, H:H, çıkarılması olarak da tanımlayabiliriz).



(2.55)

Bu tepkime tersinirdir; *p*-benzokininon indirgenlerle kolayca hidrokinona indirgenir [39]. Bütün kinonlar yukarıda belirtilen tepkimeyi verirler. 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.

Kinhidron, ekimolar oranda kinon ve hidrokinon içeren moleküler bir komplekstir. Kinhidron, kinon ve hidrokinonun derişik alkollü çözeltileri karıştırıldığında çöker. Koyu yeşil renkli, metalik parlıltı gösteren ve 171°C'de eriyen bir katıdır. Kinhidronda, muhtemelen paralel düzlemde, birbirinin altında veya üstünde iki halka kinon ve hidrokinon molekülleri hidrojen bağları ile birleşmiştir. İki molekül arasında oluşan hidrojen bağları ve benzen halkasının nükleofilik oluşu nedeniyle hidrokinon halkasından kinon halkasına elektron aktarımının olması moleküllerin assosasyonuna neden olur. Kinhidron; ekimolar oranda kinon ve hidrokinon ihtiva eden moleküler bir yük-transfer kompleksidir. [44].



(2.56)

Kinon ve hidrokinonun birbirine dönüşmesi bu iki bileşik ve hidrojen iyonu arasındaki bağıntıyı gösterir. Buna göre kinon-hidrokinon çifti bir redoks sistemidir. Bu sistem bir yarım pil olarak kullanılabilir. Kinon-hidrokinon sistemlerinin kolaylıkla indirgenip yükseltgenmeleri bu sistemin redoks katalizörü olarak kullanılmalarını sağlar. Canlı organizmada kinon bulunmadığı için bu görevi naftakinon sistemi görür [37].

Yük-transfer kompleksleri, elektronca zengin (verici) bir bileşenle, kuvvetli elektron çekici (alıcı) bileşenden oluşur. Bundan ötürü bu kompleksler, iki rezonans yapısının bir hibriti olarak karakterize edilirler. Yük-transfer kompleksi oluşturan tipik donörler, -OH, -OCH₃, -N(CH₃)₂, -CH₃ gibi elektron verici gruplar içeren benzen halkalarıdır. Yaygın akseptörler; kinonlar, pikrik asit veya 1,3,5-trinitrobenzen gibi birkaç nitro gruplu bileşiklerdir. Özellikle ilave elektron çekici gruplar içeren kinonlar kuvvetlidir. Kloranil (tetrakloro-1,4-benzokinon), bunlara önemli bir örnektir [42].

Literatürde benzokinon ve naftakinon türevlerinin değişik alıcılarla oluşturduğu çok sayıda yük transfer kompleksleri incelenmiştir. Bunlardan bazıları verilmiştir.

2-Merkaptobenzazol; tetrasiyanoetilen (TCNE) 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon (DDQ), 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (CHL), disiyanometileninden-1,3-dion (CNIND), 2,3-disiyano-1,4-naftakinon (DCNQ), 9-disiyanometilene-2,4,7-trinitrofluren (DTF) ve 2,3-dikloro-1,4-naftakinon (DCHNQ) gibi π -alıcılarıyla yük transfer kompleksleri oluşturma yoluyla çeşitli heterosiklik bileşikler elde etmek için etkileşir [45].

Heterosiklik sülfürlerle kaynaşmış kinon tipli alıcılar sentezlenmiş ve indirgenme potansiyelleri incelenmiştir. Bu heterosiklik sülfürlerin, güçlü elektron çekici halkalar olarak davrandıkları ve bu bileşiklerin anyon radikallerinin, termodinamik olarak kararlı oldukları tespit edilmiştir. Bu bileşikler birkaç elektron vericiyle yük transfer kompleksleri oluşturmuş ve bu komplekslerin elektrik direnci ölçüldüğünde oldukça yüksek iletkenliğe sahip kompleksler olduğu belirlenmiştir [46].

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 çözeltiye sarı renk veren küçük absorpsiyon

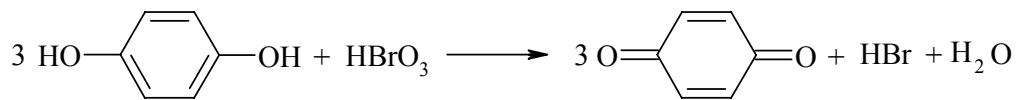
400 nm'den daha yüksek nm'de gözlenir. Konjugasyonun kaynaşmış benzen halkalarıyla kaynaşması sonucu, ikinci absorpsiyon görünür alana doğru kayar. Bazı ekinokromlar, hidroksil gruplarının naftakinonların üzerindeki oksokromik etkisinden dolayı 550 nm dolayında maksimum absorpsiyonlara sahiptir ve bundan dolayı kırmızıdır. Yukarıda da belirtildiği gibi ksiliden yeşildir ve bundan dolayı 400-500 nm arasında ve 600 nm'de absorpsiyon verir. *o*-Kinonlar, *p*-kinonlardan daha çok renklidir. *o*-Benzokinon, 260 ve 375 nm'de absorpsiyon verir, fakat önemli absorpsiyonu 590 nm'den sonra görünür alanda meydana gelir [47].

2.4.2. Kinonların Genel Sentez Yöntemleri

Kinon sentezlemek için en önemli yöntem yükseltgenmedir. Buna ek olarak elektrofilik ve siklo katılma reaksiyonları ile de sentezlenebilirler. Naftakinon bazı bitkilerden biyosentezle elde edilebilir [48,49].

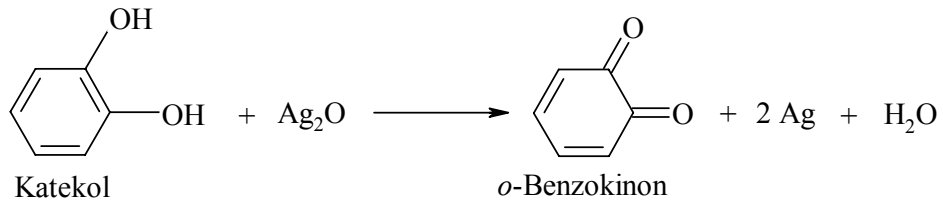
Kinon türevine karşılık gelen benzen türevi yükseltgenir. Bu yükseltgenme *o*- ve *p*-hidroksi ve amino grubu içeren bileşiklerin yani difenollerin, aminofenollerin ve diaminlerin kolayca gerçekleştirilebilen reaksiyonlarından meydana gelebilir. Reaksiyondaki dehidrojenlenme sonucunda çift bağlar kinoid sistemine dönerler.

Hidrokinonun yükseltgenmesinde FeCl_3 , HBrO_3 gibi yükseltgenler kullanılabilir.



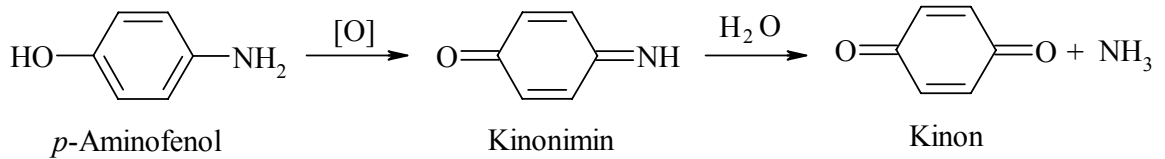
(2.57)

o-Dihidroksibenzenlerin *o*-kinonlara yükseltgenmesi, eter içindeki gümüş oksit (Ag_2O) ile yapılabilir. *o*-Benzokinon, suya karşı hassas olan kırmızı kristaller oluşturur, hazırlanması sırasında, yükseltgenmede oluşan suyu uzaklaştırmak için susuz sodyum sülfat kullanılır [47].



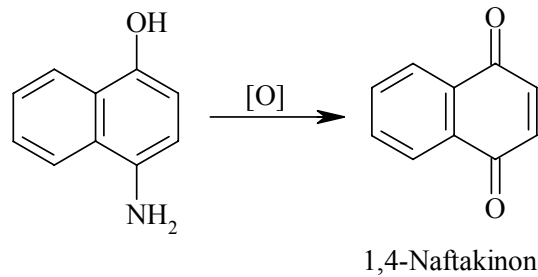
(2.58)

Aminofenollerin ve diaminlerin yükseltgenmesinde, başlangıçta kinoniminler ve kinondiiminler oluşur ve bunlar sulu çözeltide kolaylıkla hidrolize olurlar. Sulu alkali ortamda yan reaksiyonlar meydana geldiğinden, yükseltgeyici olarak kuru gümüş oksit veya bikromat-sülfürik asit gibi asit reaktifler kullanılır.



(2.59)

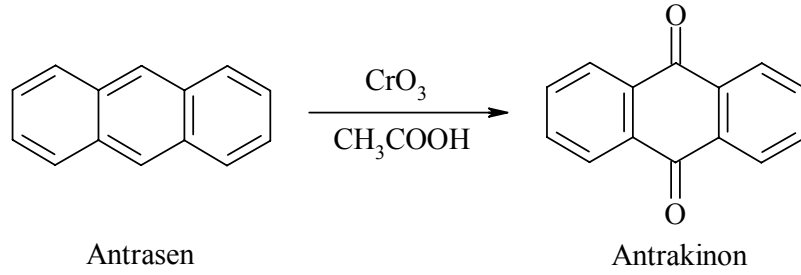
Kinonoid yapı oluşturmaya elverişli durumlarda –NH₂ ve –OH grupları içeren naftalen ve türevlerinin benzer şekilde oksidasyonundan naftakinonlar elde edilir.



(2.60)

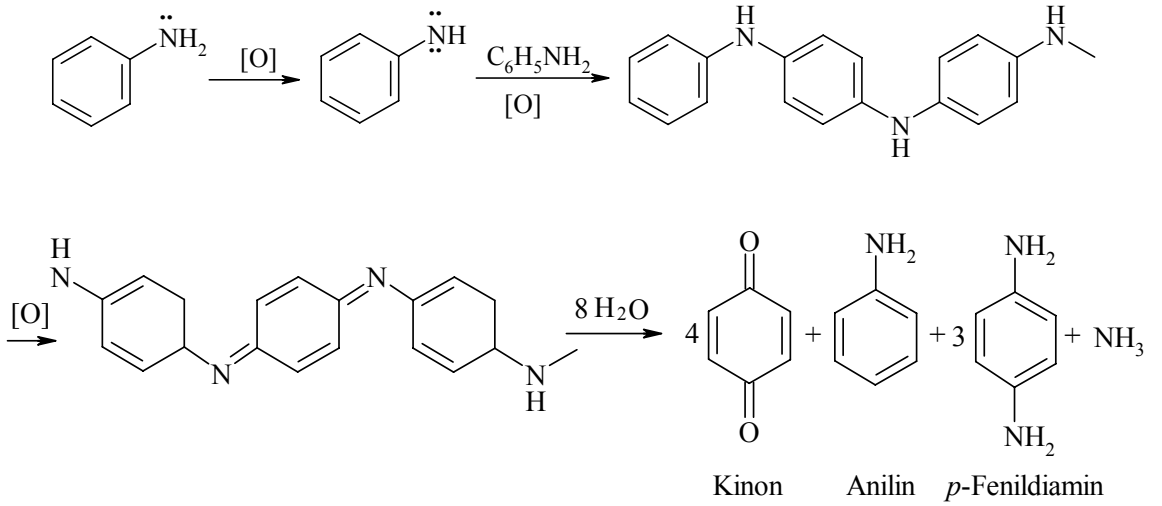
9-10-Antrakinon en iyi şekilde, benzen ile ftalik anhidridin alüminyum klorür yanındaki katılmasında oluşan *o*-benzoilbenzoik asidin derişik sülfürik asit ile siklizasyonundan elde edilir. Bu bileşğin türevleri olan önemli boyar maddeler de benzer yöntemlerle elde edilirler.

Arenler CrO₃ ve asetik asit, H₂O₂ ve asetik asit gibi yükseltgenlerle kinonlara yükseltgenebilirler. Yöntemin üstünlüğü kolay bulunan maddelerin kullanılmasıdır, fakat verim %50'nin altındadır.



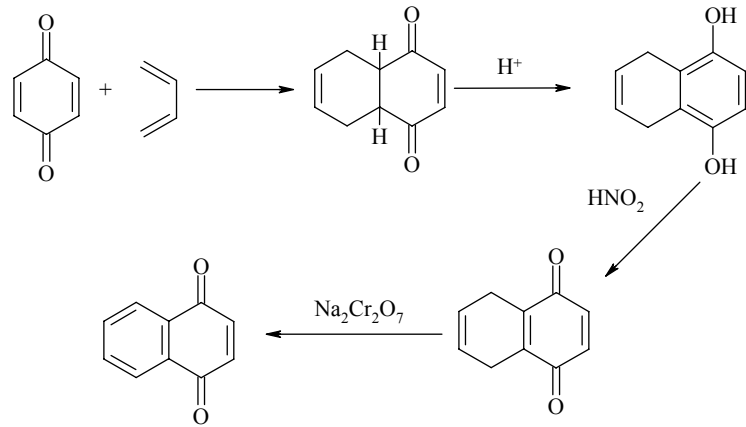
(2.61)

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.

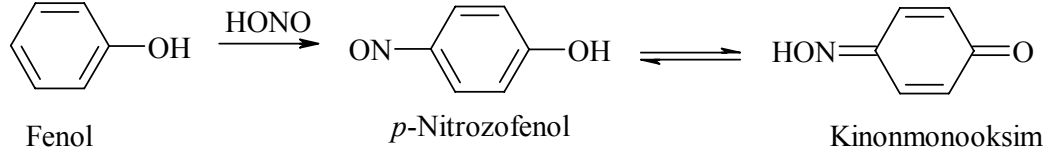


(2.62)

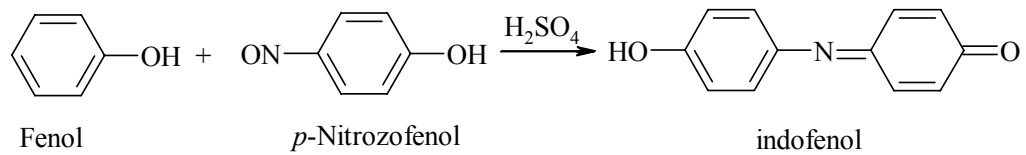
p-Benzokininon'un 1,3-bütadien ile Diels-Alder reaksiyonundan 1,4-naftakinon bileşiği elde edilir [50].



Kinonlar, fenollerin nitröz asidiyle (HNO_2) reaksiyonundan da elde edilebilirler.



Nitröz asit fenolle etkileştiğinde p-nitrozofenol oluşur. Bu yapı, tautomeri olan kinonmonoksim ile dengededir. Nitrozofenoller, birer sübstitüe kinonmonoksim olan indofenollerin sentezinde kullanılır.

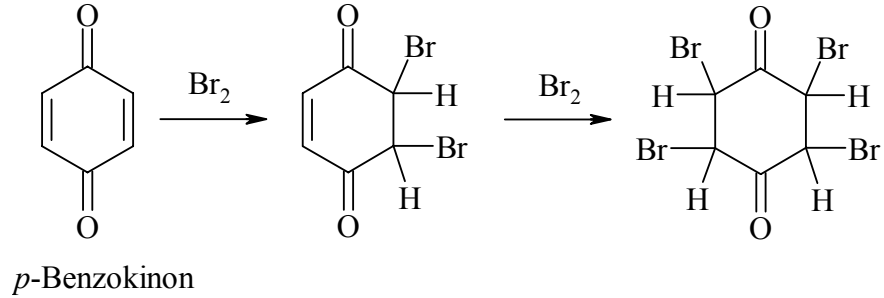


2.4.3. Kinonların Reaksiyonları

Kinonlarda, aromatik özellik kaybolduğundan reaksiyonları daha çok alifatik bileşiklere benzer. Fakat bazı hallerde tamamen aromatikmiş gibi davranırlar [37]. Kinonlar, halkada 4 tane pi elektronu içermeleri nedeniyle aromatik bileşik değildirler. Özellikleri aromatik bileşiklerinkinden çok α,β -doymamış ketonların özelliklerine benzer. Bu nedenle de

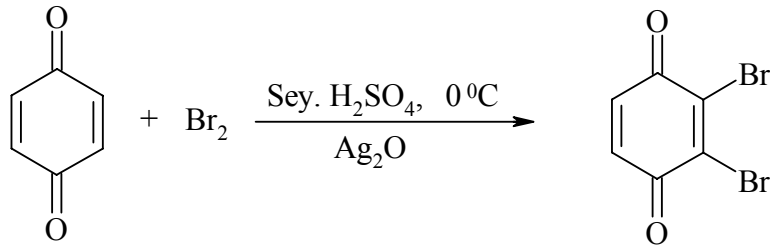
karbonil grubuna ait reaksiyonları verir ve α,β -doymamış ketonlara özgü katılmaları yaparlar. Aromatik hale geçmeye de yatkınlık gösterirler [51].

Kinonların etilen bağlarını içeren katılma reaksiyonları mevcuttur. *p*-Benzokinonun çifte bağlarına brom katılmasıyla, aşağıdaki yapılar elde edilir [2]. Naftakinon da benzer şekilde reaksiyon verir yani halojen çifte bağa katılır.



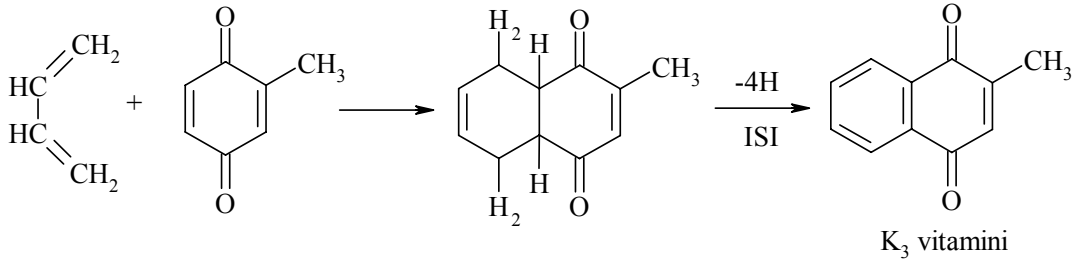
(2.66)

p-Benzokinon'dan aşağıdaki yöntemle 2,3-dibromo-1,4-benzokinon elde edilebilir [52].



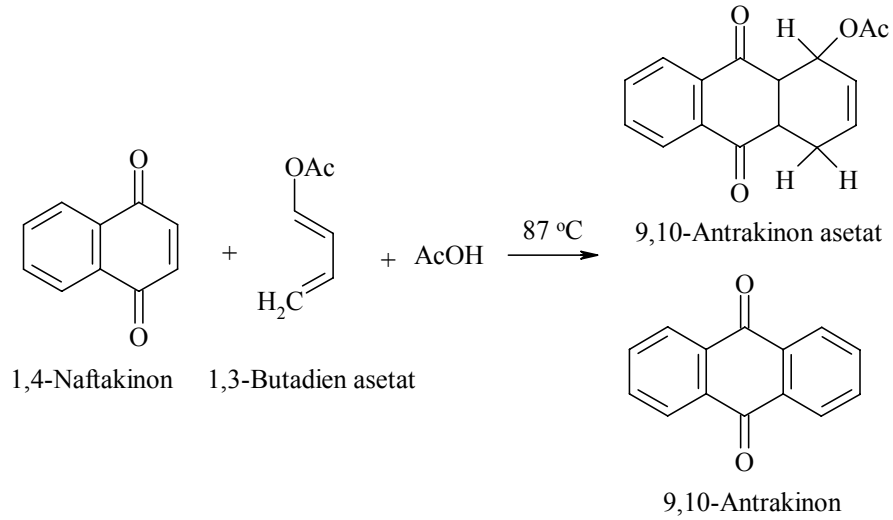
(2.67)

Benzokinona bir dienin katılması, dien sentezinin (diels-alder reaksiyonu) ilk bilinen örneklerindedir. Bir tetrahidronaftakinonun bütadien ile reaksiyonu bir oktahidroantrakinon verir. K_3 vitamini olarak bilinen 2-metil-1,4-naftakinon bu yoldan %84 verimle hazırlanır. Fakat bu metot ticari olarak pratik değildir.



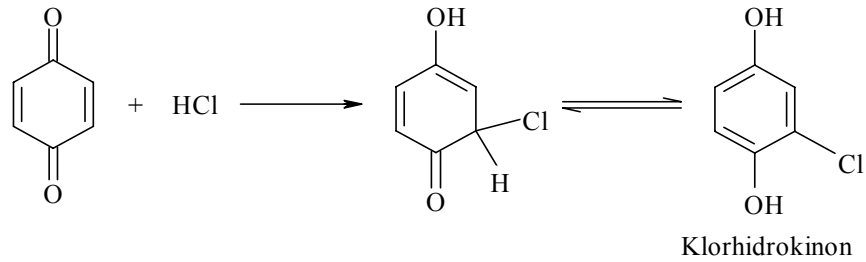
(2.68)

Naftakinonlar dienlerle diels-alders reaksiyonları 1,4- katılmalarını verirler. 1,4-Naftakinon bileşiğinin 1,3-bütadien asetat ile reaksiyonundan oluşan 9,10-antrakinon ve 9,10-antrakinon asetat oluşur.



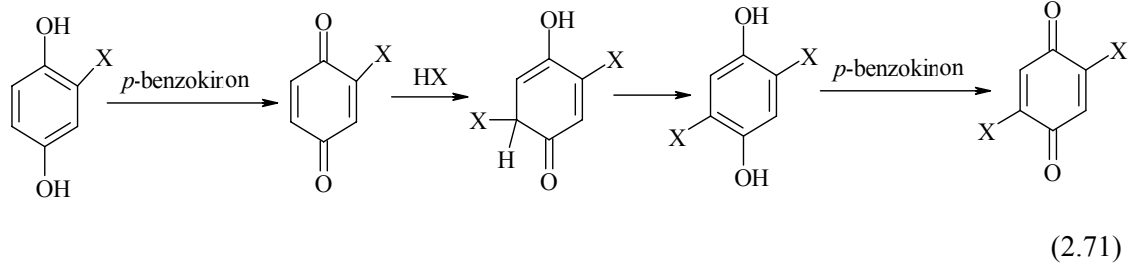
(2.69)

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.



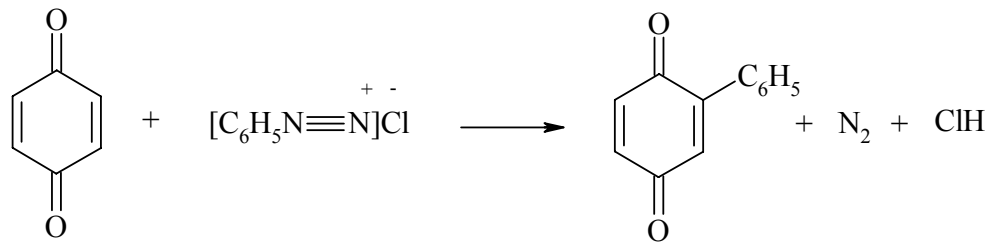
(2.70)

Eğer oluşan süstitüe hidrokinon, *p*-benzokinondan daha yüksek yükseltgenme potansiyeline sahipse reaksiyon daha ileri gitmez. Diğer taraftan eğer yükseltgenme potansiyeli *p*-benzokinondan düşük ise, ürünün yükseltgenmesi daha fazla HX katılmasıyla 2,5-disüstitüsyonunu vererek olur [53].

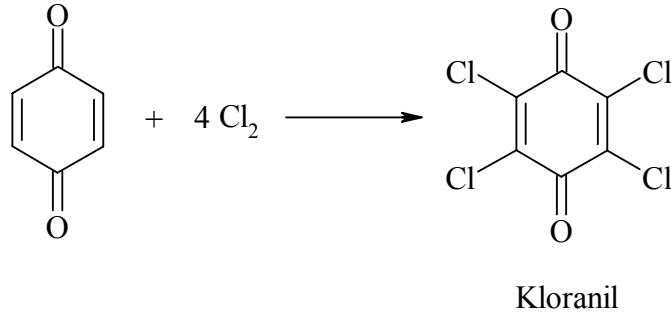


p-Benzokinon halkasında indirgenme olmaksızın yer değiştirme reaksiyonları, serbest radikal mekanizmaları içerir. Naftakinonlar da birkaç süstitüsyon reaksiyonu verir; 1,2-naftakinon, 3- pozisyonunda bromlanır ve nitrolanır. Fakat aromatik bileşiklerin karakteristik diğer süstitüsyon reaksiyonlarını vermezler.

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

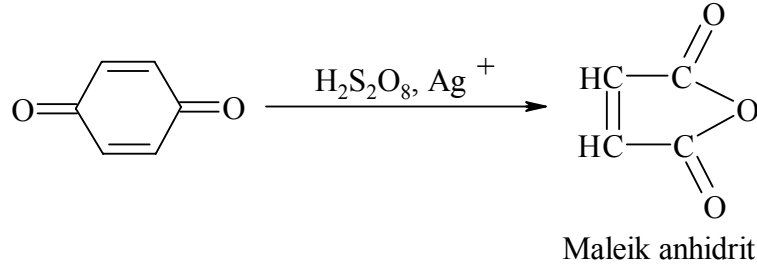


Benzokinon klorla yer değiştirme reaksiyonu verir. *p*-Benzokinondan bu reaksiyonla kloranil elde edilir.



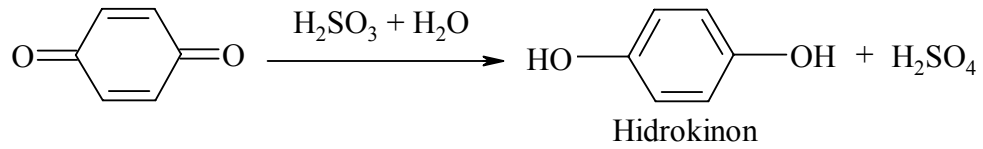
(2.73)

Kinonlar, yükseltgendikleri zaman halka parçalanarak maleik anhidrit oluşur ki bu reaksiyon, benzenin aynı bileşiği veren yükseltgenmesine benzer [44,54].



(2.74)

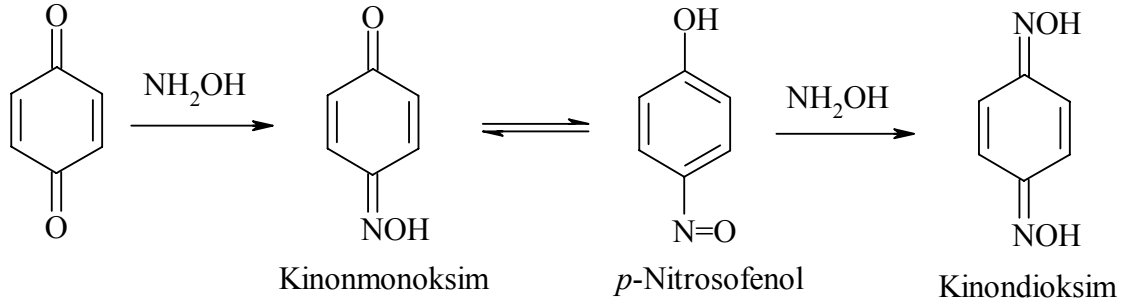
Kinonların indirgenme ürünü dihidroksifenol yani hidrokinondur. En uygun indirgenme vasıtası kükürtdioksit (SO₂) çözeltisidir. Naftakinonlar, benzokinonlardan daha az reaktiftir ve daha zor indirgenirler. Bu bileşiklerin karbonil fonksiyonları da daha belirgindir. 1,4-Naftakinonun SO₂ ile indirgenmesi çok yavaştır. Sn-II-klorür açık bir şekilde en iyi indirgeme aracıdır.



(2.75)

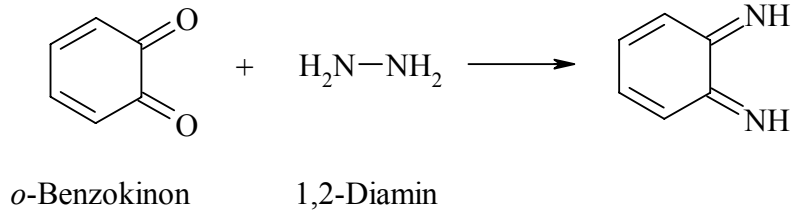
p-Benzokinonun karbonil grupları, karbonil yapısının normal reaksiyonlarını her zaman göstermez sadece bazı reaksiyonlarını verirler. *p*-Benzokinonun hidroksilamin (NH₂OH) ile muamelesinden kinonmonoksim ve kinondioksim elde edilebilir. Kinonmonoksim *p*-

nitrozofenol ile tautomeridir. *p*-Benzokinonun dioksimi, monoksimi gibi kolay hazırlanır, fakat fenilhidrazinin aşırı hidrokinona indirgenmeye neden olur [2,44].



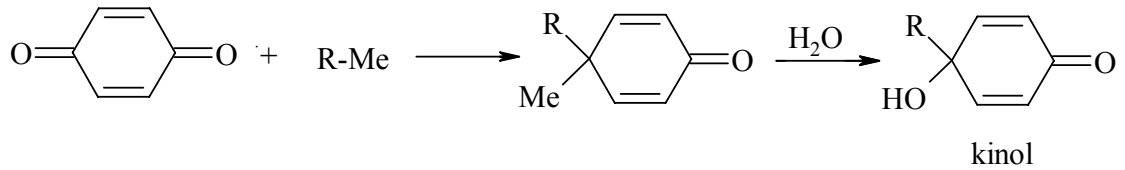
(2.76)

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



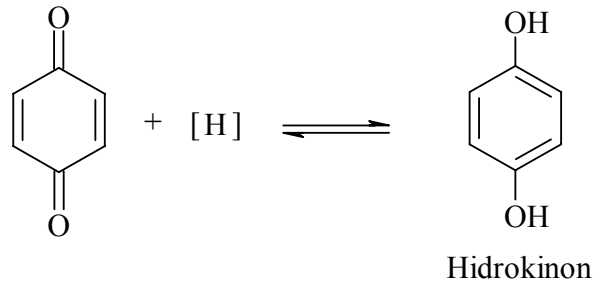
(2.77)

Kinonlara metal-organik bileşiklerin katılması ile kinoller meydana gelir [37].



(2.78)

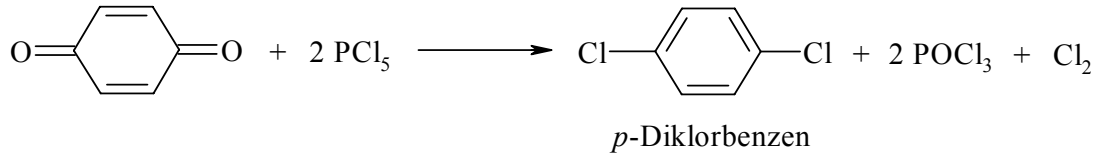
Kinonlara katalitik hidrojenlenmenin ve metallerin etkisi sonucunda; hidrojen atomlarının, kinonların negatif yüklü uçlarına bağlanmasıyla kinoid sistemler benzoid sistemlere dönüşür [37].



(2.79)

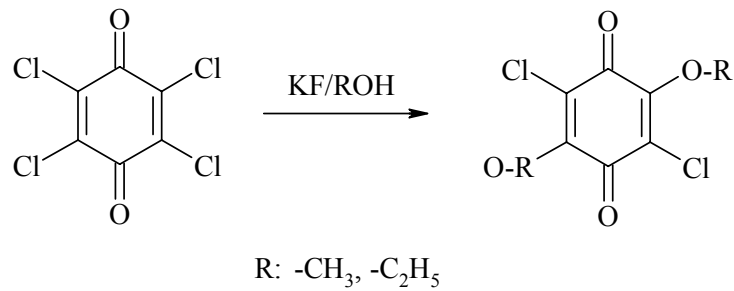
Kinonlar, örneğin *p*-benzokinon, AlCl_3 veya SnCl_4 gibi metal halojenür katalizörlerinin varlığında, bir organik çözücünde, 50-100°C'de ısı-direnç polimerleri vererek polimerleşirler [55].

Kinonların PCl_5 ile reaksiyonunda kinoid sistemden benzenoid sistem elde edilir ve *p*-diklorbenzen oluşur. Bu reaksiyonda karbonil oksijen atomu bir klor atomu ile yer değiştirmiştir.



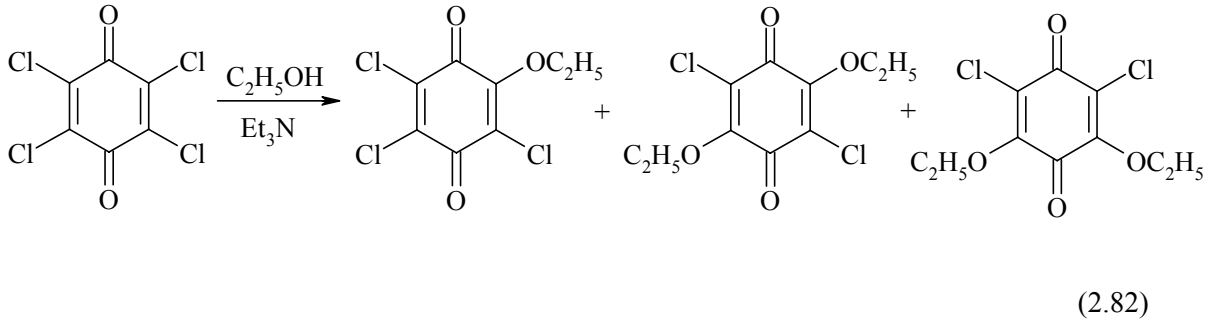
(2.80)

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 [56].



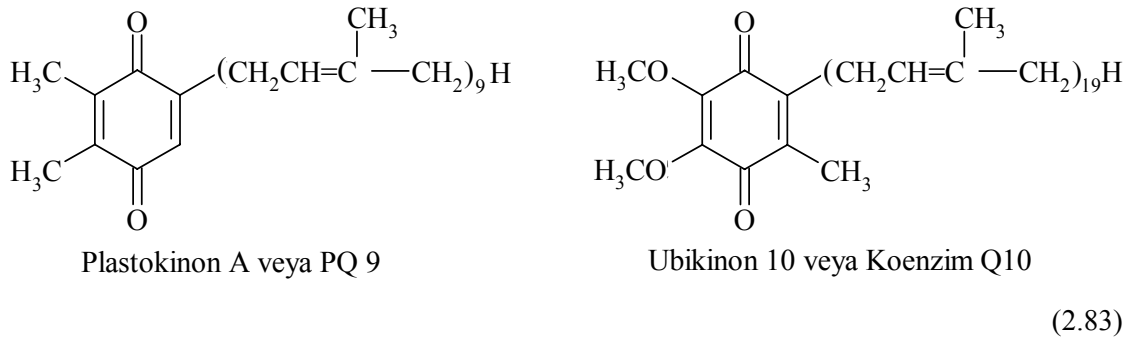
(2.81)

p-Kloranil'in Et_3N 'le ısıtılarak etanol varlığındaki reaksiyonundan, 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ve 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon bileşikleri elde edilir [57].



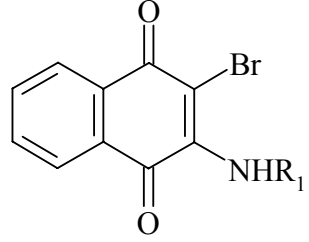
2.4.4. Kinonların Kullanım Alanları

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 [58]. Biyolojik olarak aktif kinonlara örnek olarak plastokinon ve ubikinon (Koenzim Q10), bazı hayvan, bitki ve mikroorganizmalardaki bazı biyokimyasal reaksiyonları kataliz ederler.

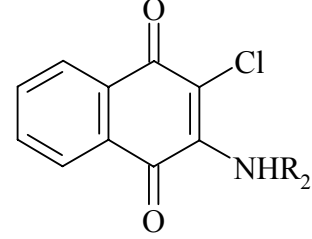


Ubikinon yapısı içeren Koenzim Q10, fasulye şeklinde, hücrelerimizin içerisinde bulunan ve mitokondride depolanan yapılardır. Koenzim Q10, karbonhidrat, protein ve yağları enerjiye dönüştürür. Koenzim Q10, vücudun enerji üretiminde temel öneme sahip, vitamin benzeri kuvvetli bir antioksidandır. Vücut sisteminin sağlıklı çalışabilmesi için, yiyeceklerden alınan besinler vücutta saf enerjiye dönüşür. Normal şartlar altında vücut yeterli seviyede koenzim Q10 üretebilir, fakat yaşlandıkça bu seviye düşmeye başlar. Koenzim Q10'un çeşitli 1,4-benzokinon benzerleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin antitümör aktivitesi gösterdiği tespit edilmiştir. Genelde kinon çekirdeğinde, 5-kloro veya 5-hidroksi süstitüentlerinin olması veya doymamış bir yan zincir ve dallanma olmasının, antitümör aktivitesini arttırdığı görülmüştür [59].

2,3-Disübstitüe-1,4-naftakinon türevleriyle yapılan çalışmalar sonucunda bazı türevlerin antibakteriyel aktivitenin yanında antifungal aktivite de gösterdiği görülmüştür [60].



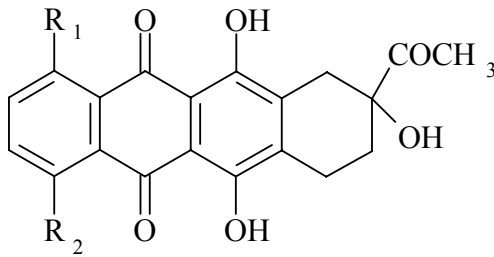
R₁:4-aminopiridin, 4-metilpiperidin



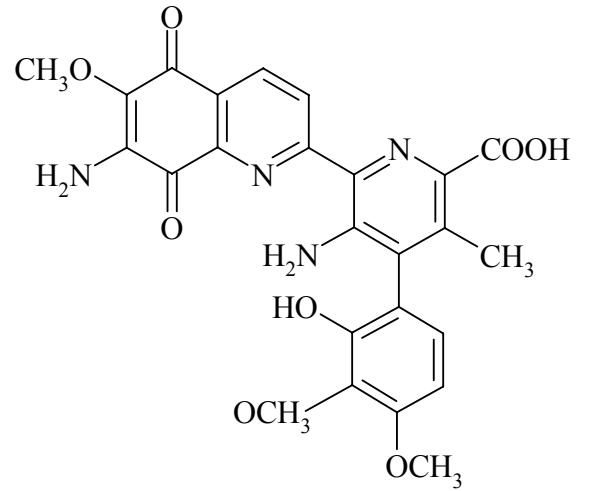
R₂:1-(2-hidroksietil)piperizin

(2.84)

Kinonların birçoğu biyolojik önem taşır. Streptomyces peucetius bakterilerinin metaboliti olan daunomisin, çeşitli deneysel tümörlerin gelişmesini kuvvetle engelleyen bir antibiyotiktir. Çeşitli hayvansal tümörlere karşı tedavi amacı ile kullanılır. Yapılan araştırmalara göre streptonigrinin, antikanser özelliğini destekleyen en olası yapı aşağıda gösterilmiştir.



Daunomisin

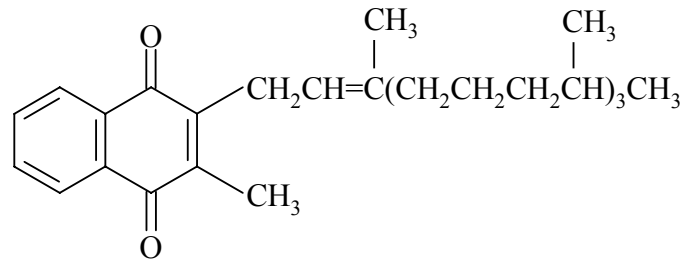


Streptonigrin

(2.85)

Kinonların birçoğu vitamin aktivitesine (K₁, K₂) sahiptir; K₁ 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 kaniya göre etkinliklerinin temel sebebi kimyasal yapılarındaki naftakinon halkasıdır. K₁ vitamini, bitkilerde yaygın miktarda bulunur. K₃ vitamini bitki dokularından izole edilebilir. Isıya oldukça dayanıklı olan K vitaminleri, suda çözünmezler [61].



K₁ Vitamini

(2.86)

Kinon-hidrokinon sisteminin redoks potansiyeli sayesinde, bir indirgeme-yükseltgeme dönüşüm sistemi sağlanmaktadır. Bu indirgeme-yükseltgeme sistemi sayesinde de fotosentez ve solunum gibi biyolojik redoks tepkime zincirlerinde önemli rol oynarlar [62,63].

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

Hidrokinonun, gümüş iyonlarını metalik gümüşe indirgemesi fotoğrafçılığın temelini oluşturur. Işıktan etkilenmiş gümüş halojenür kristalindeki gümüş iyonları, etkilenmemiş kristaldekine göre oldukça kolay indirgenirler. Fotoğraf banyosunda kullanılan hidrokinon ışıkla etkileştirilmiş bu iyonları diğerine göre daha hızlı indirger. Daha sonra tepkimeye

girmeyen gümüş iyonları sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ile suda çözünen gümüş kompleksine dönüştürülür ve film üzerinden yıkanarak uzaklaştırılır. Sonuçta bilinen negatif film oluşur.

Tedavi edici olan kinon bileşikleri bulunduğu gibi, herbisit, fungusit, insektisit vb. özellikler gösterenleri de bilinmektedir [47].

Tetrakloro-1,4-benzokinon, tetrabromo-1,4-benzokinon ve 2,3-diklor- ve 2,3-dibrom-1,4-naftakinonun türevleri gibi halojenlenmiş kinonlar mantar öldürücü etki gösterirler [11].

Kinonlar konjuge olmaları nedeniyle renkli bileşiklerdir ve doğal boya maddesi olarak kullanılırlar. Doğal boya kaynağı olan *Rubia tinctorum* L.'nin köklerinden ekstrakte edilen etken maddeler sekonder metabolit olan antrakinonlar, naftakinonlar ve naftahidrokinonlardır [64].

Tiyosüstitüe kinon bileşiklerinin türevlerinden olan tetratüyobenzokinon bileşikleri, boya endüstrisinde kullanıma sahiptir. Organik materyallerin pek çok fonksiyonu, π elektronları tarafından yönlendirilen moleküller arası etkileşim sonucu oluşur. Ayrıca tiyosüstitüe kinon boya moleküllerinin ve bazı naftakinon bileşiklerinin katı hal kimyası incelendiğinde, bazılarının Organik Nonlineer Optik (NLO) malzeme, Organik Fotokondüktör (OPC), Elektolüminesans Yayma (EL) gibi özelliklere de sahip oldukları görülmüştür [10,65].

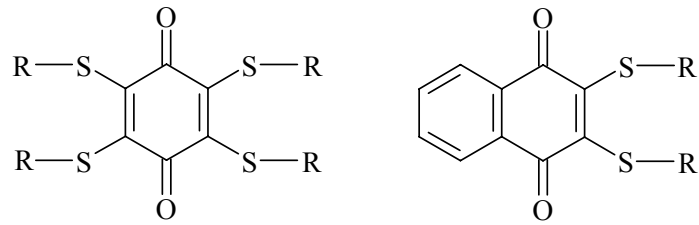
1,4-Naftakinon bileşiğinin ısı altında yükseltgenme reaksiyonu ile ftalik asit elde edilir. Ftalik asit, en çok sentetik reçine sanayinde kullanılır. Poliialkollerle alkid reçineleri denen polikondensatlar verir. Ftalik asit esterleri, polimer için katkı maddesi olarak kullanılırlar [66]. Ftalik asit; sanayide, anhidriti olarak çok kullanılır. Boya, parfüm, içki, şekerleme, ilaç ve diş macunu gibi ürünlerde tat vermek için kullanılan sakarin, plastiklerde eklenen ftalat yapımında kullanılır.

2.5. TİYOSÜSTİTÜE KİNONLAR

Kinonların tiyollerle reaksiyona girerek oluşturdukları bileşiklere tiyosüstitüe kinonlar denir. Bu bileşikler, kinonların ve tiyollerin sahip olduğu özelliklerden ötürü zengin bir kimyaya sahiptirler. Bu bileşikler üzerine yapılmış pek çok çalışma mevcuttur. Tiyollerin

mono-, ditiyo türevi verecek şekilde veya halka oluşturacak şekilde kinonlara katılabildikleri bilinmektedir [8].

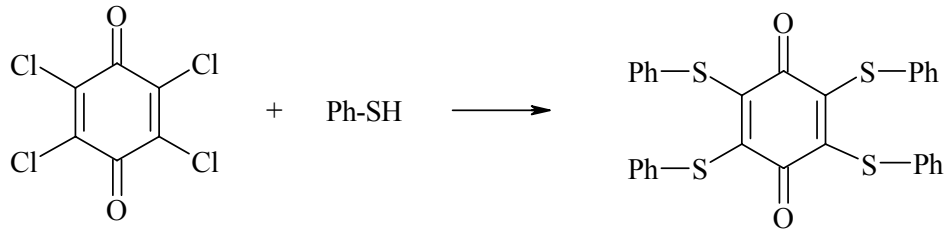
Kloranil ve naftakinon ile etil merkaptan, bütül merkaptan, dodesil merkaptan gibi düz zincirli ve benzil merkaptan, *p*-metil tiyofenol gibi aromatik yapıli tiyollerin reaksiyonundan tetratiyobenzokinonlar ve 2,3-di(alkiltiyo)-1,4-naftakinonlar elde edilmiştir [9].



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

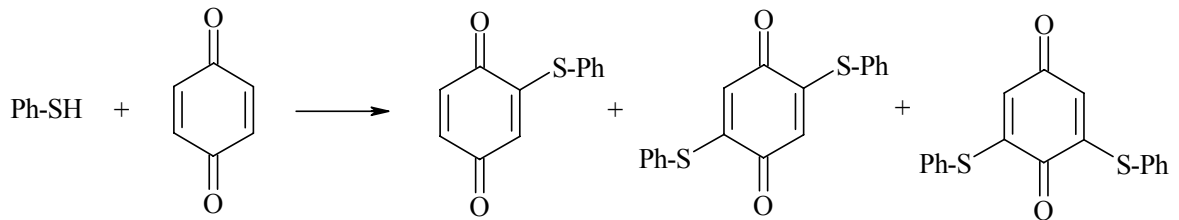
(2.87)

Kloranil ve tiyofenolün reaksiyonundan tetrafeniltiyobenzokinon elde edilmiştir [3].



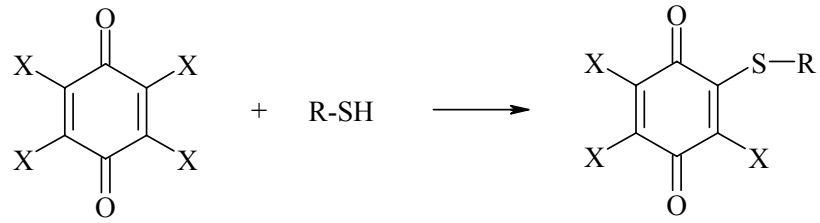
(2.88)

Konuyla ilgili başka bir çalışmada ise, *p*-benzokinon'a tiyofenol katılarak 2-feniltiyobenzokinon, 2,5- ve 2.6-di(feniltiyo)-1,4-benzokinon ürünlerini içeren bir karışım elde edilmiştir [31].



(2.89)

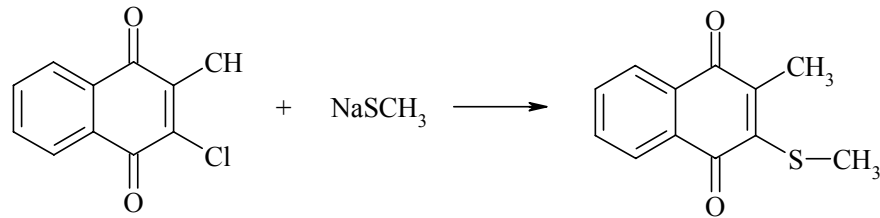
Kloranil ve bromanil'in tiyollerle reaksiyonundan 2-alkiltiyo-3,5,6-trikloro/bromo-1,4-benzokinon sentezlenmiştir [67].



X: Cl, Br

(2.90)

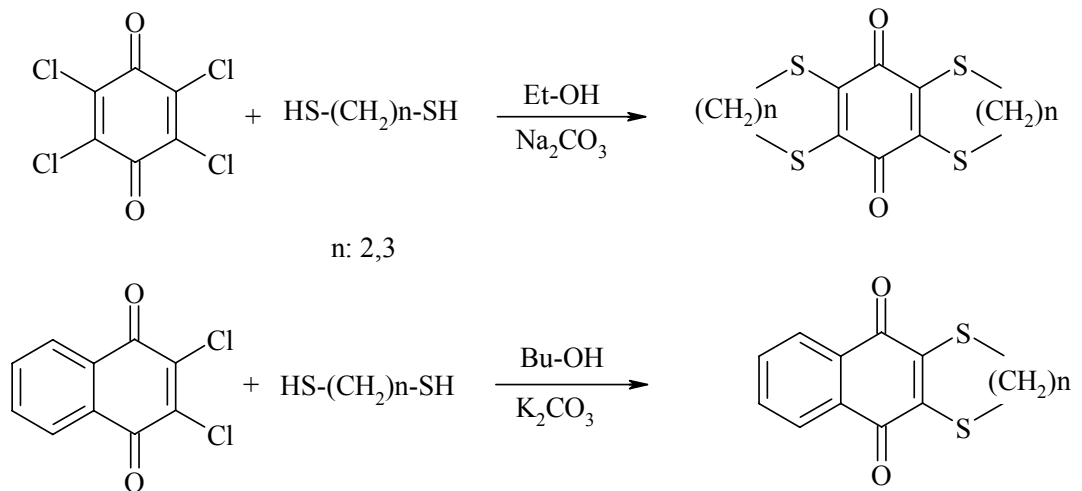
Metil-1,4-naftakinonlar yan zincir alkilasyonlarıyla NaSMe'nin aşırısıyla reaksiyon verir. NaSCH₂Ph ve 4-MeC₆H₄SH kullanılarak daha düşük verimlerde benzer ürünler elde edilir [68].



(2.91)

Kloranil ve ditiyollerin halkalıkondensasyon reaksiyonu sonucu bazı kinon türevleri oluşur. Bu kinonlar karbodiimit ile reaksiyona girerek, yeni elektron akseptörleri olan, 2,3,5,6-bis(etilenditiyo) ve bis(trimetilenditiyo-N, N'-disiyanokinondiimin)'leri vermektedir [8,69].

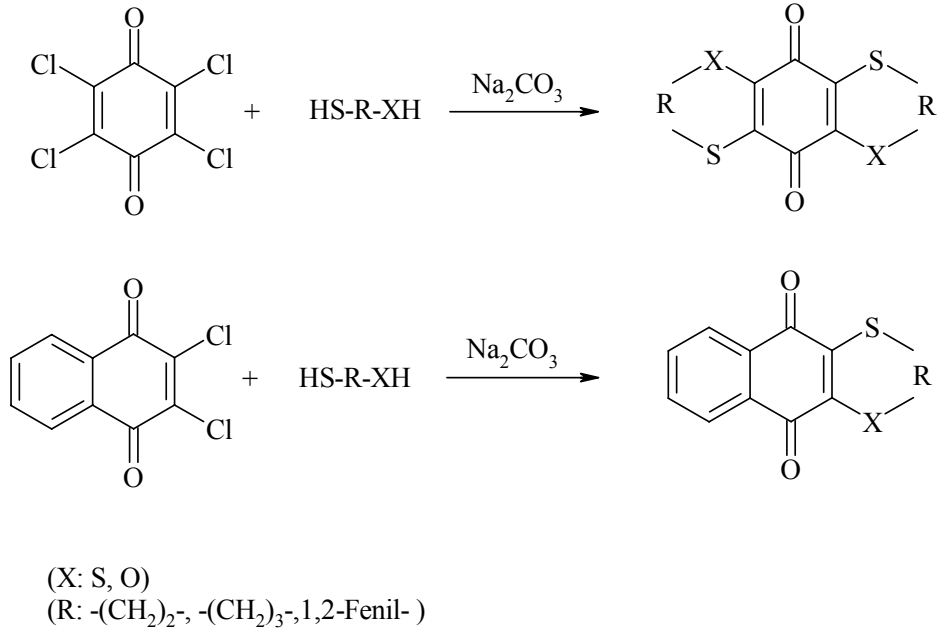
Kloranil ve naftakinondan hazırlanmış siklik tiyosüstitüe kinon bileşikleri mevcuttur [8].



n: 2,3

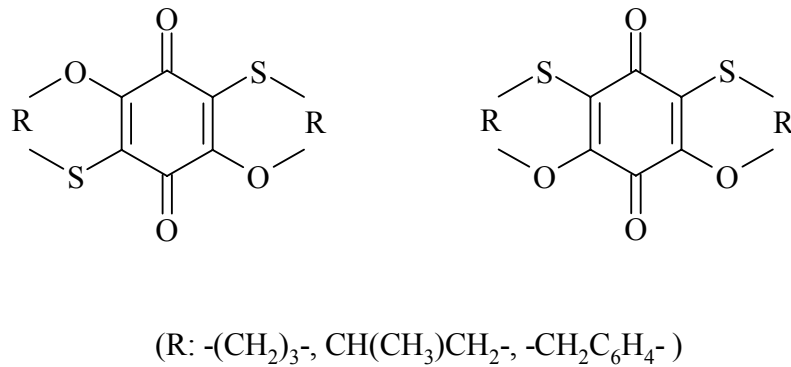
(2.92)

Yine, *p*-kloranil ve naftakinondan yola çıkılarak elde edilmiş siklik S,S ve S,O süstitüe kinon bileşikleri literatürde mevcuttur [10].



(2.93)

Literatürde *p*-kloranil'den elde edilen izomer siklik S,O süstitüe kinon bileşikleri yer almaktadır[5,6].



(2.94)

Tiyosüstitüe kinon bileşiklerinin türevlerinden olan tetratüyobenzokinon bileşikleri, boya endüstrisinde kullanıma sahiptir. Organik materyallerin pek çok fonksiyonu, π elektronları tarafından yönlendirilen moleküller arası etkileşim sonucu oluşur. π - π etkileşimini içeren moleküler etkileşim, özel fonksiyonalityyi etkileyen en önemli faktördür. Boya molekülleri

genellikle konjuge π elektronlarına sahiptir ve organik fonksiyonlu materyaller için değerli adaylardır. Molekül içi π - π etkileşimi ile üç boyutlu moleküler yapılı tetratiyobenzokinon boyaları, donör olarak etki eden sülfür atomları ve akseptör olarak etki eden kinon grupları ile kuvvetli moleküller arası yük transfer sistemine sahiptir. Ayrıca tiyosüstitüe kinon boya moleküllerinin katı hal kimyası incelendiğinde, bazılarının Organik Nonlineer Optik (NLO) malzeme, Organik Fotokondüktör (OPC), Elektrolüminesans Yayma (EL) gibi özelliklere de sahip oldukları görülmüştür [10].

Nonlineer optik materyaller, lazer operasyonlarının dalga boylarını değiştirmek için kullanılır. Bunlar elektrik sinyallerini optik sinyallere ve görünür ışığa dönüştürür. Güçlü bir lazer ışığı organik ve inorganik bileşiklere etki ettiğinde holografik etki gibi bazı optik olaylar meydana gelir. Bu etkiler genellikle nonlineer optik olaylar ile ilgilidir. Bu olayların çoğu, optik bilgi depolarının silinebilmesi, optik hesaplama, optik iletişim gibi yüksek teknolojik alanlarda oldukça önemlidir [70].

Etilenditiyol ile kinonların reaksiyonu sonucunda bis(etilenditiyo) türevleri hazırlanmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda, birleşen grupların elektronik ve sterik etkilerine bağlı olarak zayıf π elektron alıcı olarak davrandıkları ve tetratiatetrasen ile yük transfer kompleksi verdikleri saptanmıştır [8].

Kinonlarla tiyollerin reaksiyonu sonucu elde edilen merkapto kinon bileşikleri, fungusit olarak oldukça değerli bileşiklerdir. Saflaştırma olmaksızın kullanılabilir olmaları onlara pratiklik kazandırmaktadır. Bu maddelerin fungusit olarak kullanıma uygun olmasını sağlayan özellik, onların yağlarda çözülebilmesidir. Bu özellik onların bitkilerde, yağda eriyebilen fungusit olarak kullanımını mümkün kılar [71].

Naftakinon tiyol-taç eterler sentezlenmiş ve bunların bakterilere ve mantarlara karşı etkileriyle, hücreleri tahrip edici etkileri incelenmiştir [72].

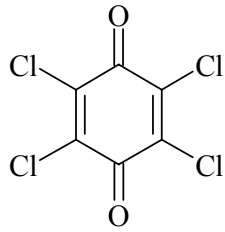
Tetraalkilmerkapto-1,4-benzokinonlar, motor yağı endüstrisinde kül bırakmayan yağlama yağı katkısı olarak kullanıma sahiptir. Bu grubun özellikle tanımlanan üyesi tetra-n-dodesilmerkapto-1,4-benzokinon, yağların kullanım sırasında kalınlaşmasına ve artan aşınmaya sebep olan katkı maddelerine alternatiftir. Hidrokinon yağlama yağlarına ilave edilen tetra-n-dodesilmerkapto-1,4-benzokinon'nun, oksidasyona ve paslanmaya karşı

beklenmeyecek kadar üstün direnç özellikleri ve yağın kalınlaşmasına direnci ile aşınmanın iyileşmesine olan katkısı büyüktür [12,13].

Bunlara ek olarak, literatürde 2-merkapt-3,5,6-trimetil-1,4-dioksibenzen'nin stabilize edici, sentetik ve doğal yüksek polimerik materyallerde antioksidan etkiye sahip olduğu, katı, sıvı yağlar ve gıdalarda ısı ve ışık varlığında oksijenle meydana gelen bozunmalara karşı koruyucu olarak kullanıldığı da görülmüştür [73,74].

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)

(2.95)

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

Erime noktası 290°C olan *p*-kloranil; AcOH, aseton, benzen ve toluenden kristalizasyon yoluyla, altın sarısı kristaller şeklinde elde edilebilir. Suda ve soğuk alkolde çözünmez, sıcak alkolde, CHCl₃, CCl₄, CS₂'de oldukça az, eterde biraz daha fazla çözünür [75,76].

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.

p-Aminofenolden SO₂Cl₂ ile 70°C'de dönüşüm yoluyla veya 40-45°C'de 4 gün (verim %73) süre ile N,N-dikloro-2,3,5,6-tetrakloro-4-aminofenol'e (en:71.5°C)

dönüştürülmesi ve sonra bunun kaynayan EtOH ile inert bir çözücü varlığında reaksiyonuyla, 2,3,5-trikloro-1,4-benzokinon içermeyen çok saf kloranil elde edilebilir. Toplam verimi %80-85 tir. Ayrıca *p*-aminofenolün HCl çözeltisi içinde 80-90°C’de klor gazının geçirilmesiyle de kloranil elde edilebilir.

Kloranil, fenolden (HNO₃+HCl) gün ışığında, açık balonda ısıtılarak %25 verimle elde edilir veya dumanlı HCl içinde alkali çözeltideki fenol üzerine klorun etkisiyle de kloranil hazırlanabilir.

Kloranil bu metotlardan başka *p*-fenilendiamin veya fenolün, potasyum klorat ve hidroklorik asit ile veya triklorofenol’ün kromik asit ile oksidasyonundan, pentaklorofenolden, heksaklorofenolden, 2,4,6-triiodofenolden, *p*-benzokinon ve triklorobenzokinon gibi çeşitli kinonlardan da elde edilebilir [77].

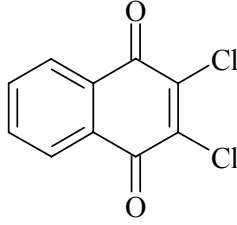
Kloranil bileşiğinden; yükseltgen ve tıpta fungusit olarak yararlıdır [69].

Oksitleyici olarak kullanılır, klor ile dikloro malein asidine parçalanırlar. Kloranil, dikkatlice ısıtıldığında erimeksizin süblimleşir; azaltılmış basınçta süblimleştirilerek saflaştırılabilir. Kloranil, asetik asit veya asetondan kristallendirildiğinde altın sarısı tabaka; benzen veya toluenden kristallendirildiğinde ise monoklinik prizma şeklini alır. Stiren’in ve tabii kauçuğun polimerizasyonu ve yapı depolimerizasyonu üzerinde kloranilin etkisi vardır. Hidroaromatik bileşiklerin dehidrojenasyonu için kloranil faydalı bir bileşiktir. Kloranil vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak ta kullanılır [24].

Asit çözeltilerinde kararludur ve alkali ile reaksiyona girerek kloranilik asitin tuzunu oluşturur. Farelere ağızdan 4000mg/kg verildiğinde öldürücü etki gösterir. Ticari şekli sulandırılabilir toz şeklindedir ve %48 aktif madde içermesi halinde püskürtme daldırma amaçlı, sulandırılabilir toz %96 aktif madde içermesi durumunda ise tohum tedavisi için toz olarak ve %5 veya 10 aktif madde içerirse yaprakların üzerini tozla kaplamak için kullanılır.

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

2.6.2. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon



Molekül Ağırlığı : 227.05 g/mol

Kapalı Formülü : $C_{10}H_4Cl_2O_2$

Elementel Analizi : C %52.90; H %1.78; Cl %31.23; O %14.09

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon

(2.96)

Erime noktası 192-195°C'dir. Sarı, triklinik kristal sınıfında kristaller halinde organik bileşiktir. Soğuk suda az çözünür, petrol eteri içersinde çözünürlüğü suda olduğundan biraz daha fazladır. Polar organik solventler içinde ise gayet rahat çözünebilirler. Alkalin çözeltiler içinde kırmızı-kahverengi bir çözelti verir. 1,4-Naftakinon ve türevleri, aromatik stabiliteyi sayesinde anti-bakteriyel ve anti-tümör özelliğine sahiptirler. Bilinen birçok doğal organik maddenin, özellikle K vitaminin, merkezi kimyasal yapısını oluştururlar.

2.6.3. 4-Florobenzil merkaptan

Kapalı formülü: C_7H_7FS , molekül ağırlığı: 142.20g/mol, K.n.: 72-74°C, n_D^{20} : 1.545, d_4^{20} : 1.157g/cm³'dür.

2.6.4. 2-Merkaptobenzil alkol

Kapalı formülü: C_7H_8OS , molekül ağırlığı: 140.20g/mol, K.n.: 31-32°C, n_D^{20} : 1.612, d_4^{20} : 1.21g/cm³'dür. Tahriş edicidir ve özellikle gözler için çok zararlıdır.

2.6.5. 3-Merkapto-1-propanol

Kapalı formülü: C_3H_8OS , molekül ağırlığı: 92.16g/mol, K.n.: 81-82°C, n_D^{20} : 1.495, d_4^{20} : 1.067g/cm³'dür. Renksiz, kötü kokulu, zehirli ve yanıcı bir maddedir. Ciltle temasında tahriş edici özelliği olan güçlü bir oksidasyon ajanıdır.

2.6.6. 1,6-Hekzanditiyol

Kapalı formülü: $C_6H_{14}S_2$, molekül ağırlığı: 150.3g/mol, K.n.: 118-119°C, n_D^{20} : 1.511, d_4^{20} : 0.983g/cm³'dür. Solunum sistemi, gözler ve cilt için tahriş edicidir. Açık sarı renkte ve kötü

kokuludur. Suda çözünmez kloroform, metanol, petrol eteri gibi organik çözücülerde çözünür.

2.6.7. 1,8-Oktanditiyol

Kapalı formülü: $C_8H_{18}S_2$, molekül ağırlığı: 178.36g/mol, K.n.: 269-270°C, n_D^{20} : 1.503, d_4^{20} : 0.96g/cm³'dür. Solunum sistemi, gözler ve cilt için tahriş edicidir. Suda çözünmeyen kötü kokulu, renksiz ve oldukça reaktif bir maddedir. Argon gazı altında muhafaza etmek gerekir. Havaya karşı hassastır.

2.6.8. Siklopentil merkaptan

Kapalı formülü: $C_5H_{10}S$, molekül ağırlığı: 102.2g/mol, K.n.: 129-131°C, n_D^{20} : 1.4902, d_4^{20} : 0.955g/cm³'dür. Cilt için tahriş edici renksiz bir sıvıdır.

2.6.9. 2,3,5,6-Tetrafloro benzentiyol

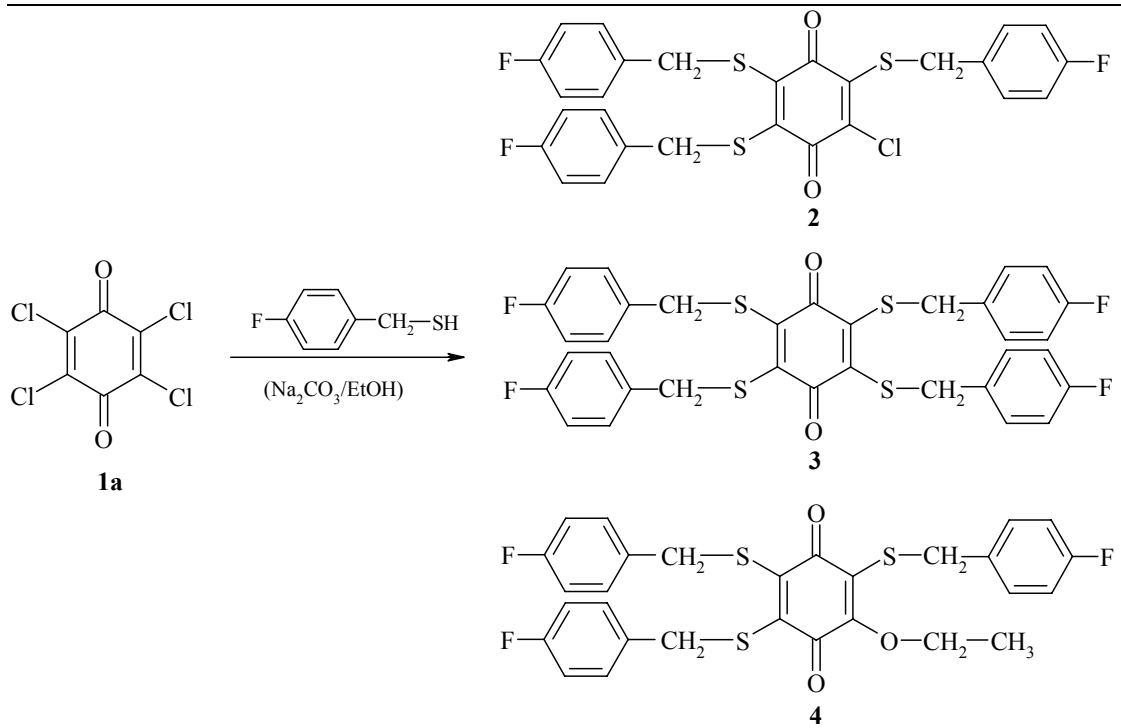
Kapalı formülü: $C_6H_2F_4S$, molekül ağırlığı: 182.14g/mol, K.n.: 152-153°C, n_D^{20} : 1.4865, d_4^{20} : 1.53g/cm³'dür. Solunum sistemi, gözler ve cilt için tahriş edicidir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. BAŞLANGIÇ MADDELERİNİN TİYOLLERLE REAKSİYONLARI

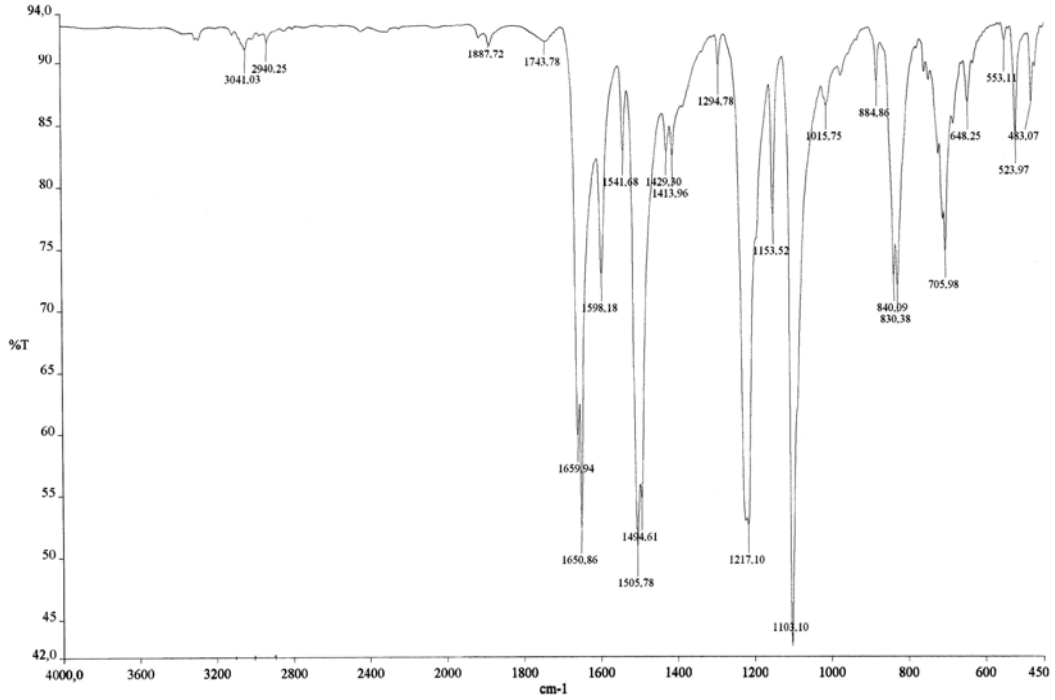
3.1.1. *p*-Kloranil ile 4-Florobenzil Merkaptan'ın Reaksiyonu:

p-Kloranil **1a** ile 4-Florobenzil merkaptan'ın etanolde sodyum karbonat varlığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni S-, S,O-süstitüe benzokinon **2**, **3** ve **4** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: Petrol eteri/CH₂Cl₂(1:1)].



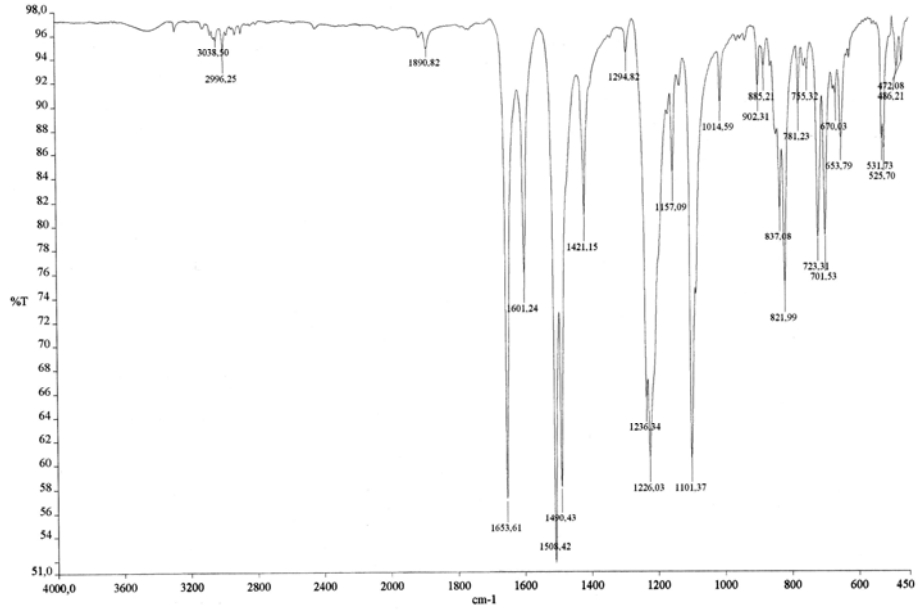
(3.1)

2 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3041 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2940 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1660, 1651 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1598, 1506 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ($\text{C}_{\text{arom}}\text{-F}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1217 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.1).



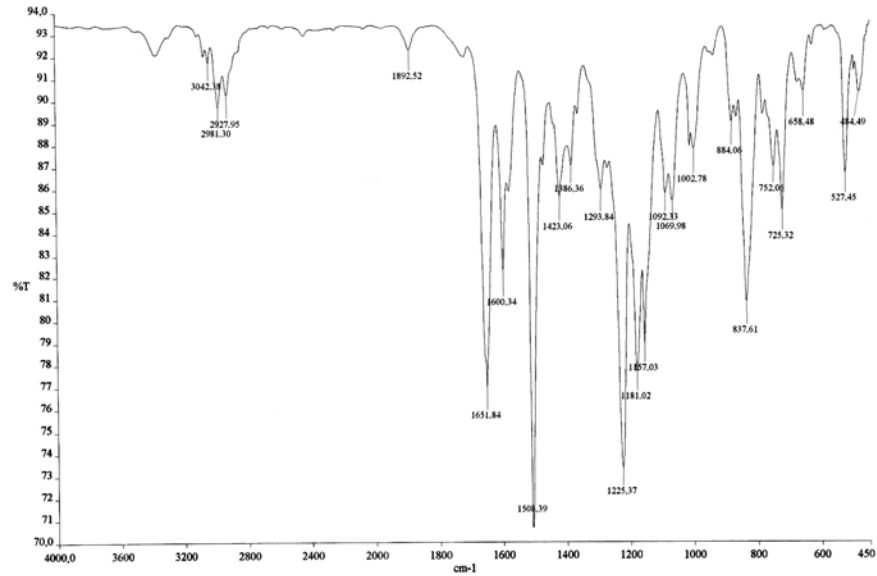
Şekil 3.1: **2** No'lu Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu

3 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3039 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2996 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1654 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1601, 1508 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ($\text{C}_{\text{arom}}\text{-F}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1236, 1226 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.2).



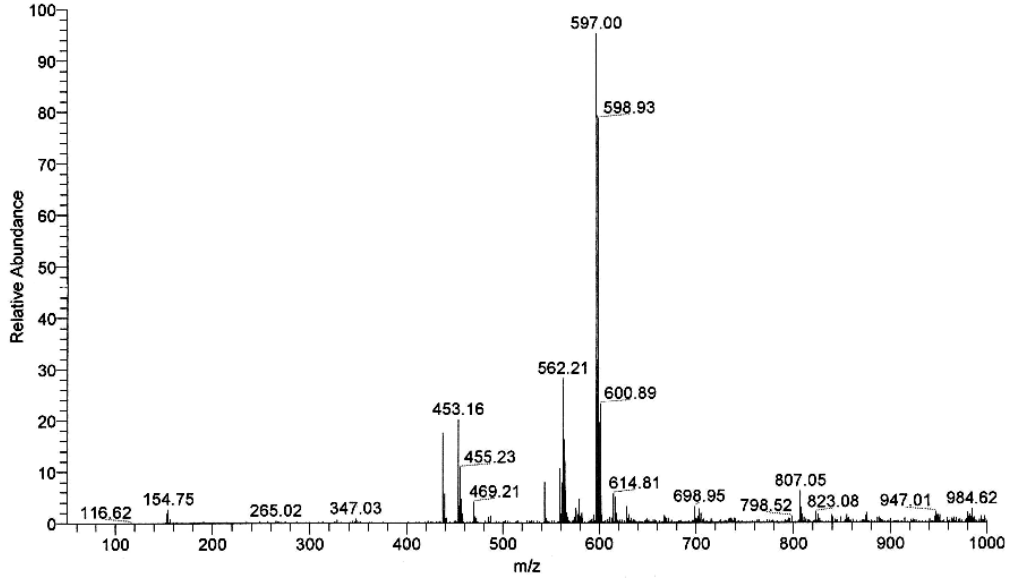
Şekil 3.2: 3 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

4 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3042 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2981, 2928 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1652 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1600, 1508 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ($\text{C}_{\text{arom}}\text{-F}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1225 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.3).

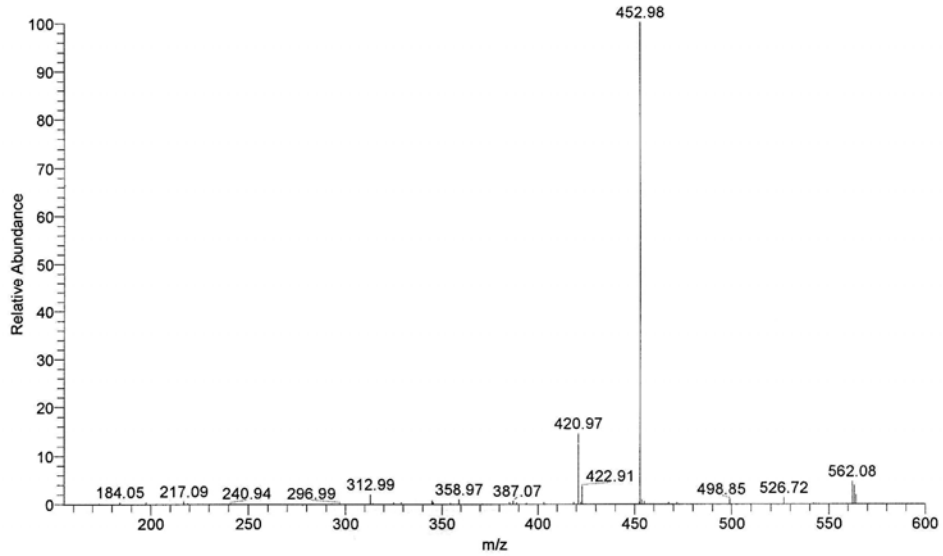


Şekil 3.3: 4 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

2 Bileşiminin ($C_{27}H_{18}ClF_3O_2S_3$, $M = 563.08$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (-ESI): $m/z = 562.21$ ($M-H$)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.4). Yapıdan bir ($F-C_6H_4-CH_2-$) ve bir sülfür grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 452.98$ ($M-CH_2-C_6H_4-F$)⁻ ve MS/MS (-ESI): $m/z = 420.97$ ($M-S-CH_2-C_6H_4-F$)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.5).

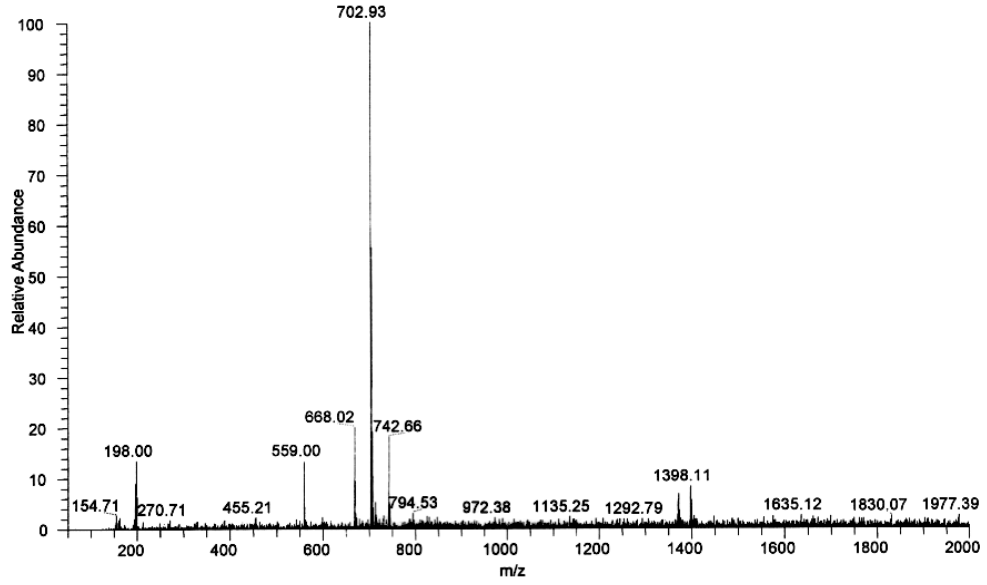


Şekil 3.4: 2 No'lu Bileşimin MS (-ESI) Spektrumu

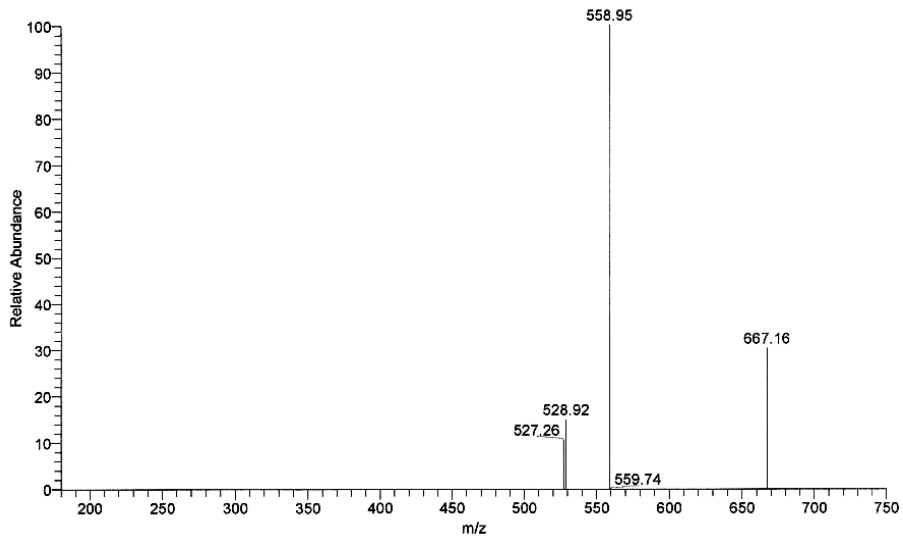


Şekil 3.5: 2 No'lu Bileşimin MS/MS (-ESI) Spektrumu

3 Bileşiğinin ($C_{34}H_{24}F_4O_2S_4$, $M = 668.82$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (-ESI): $m/z = 668.02$ (M)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.6). Yapıdan bir ($F-C_6H_4-CH_2-$) ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 558.95$ ($M-CH_2-C_6H_4-F$)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.7).

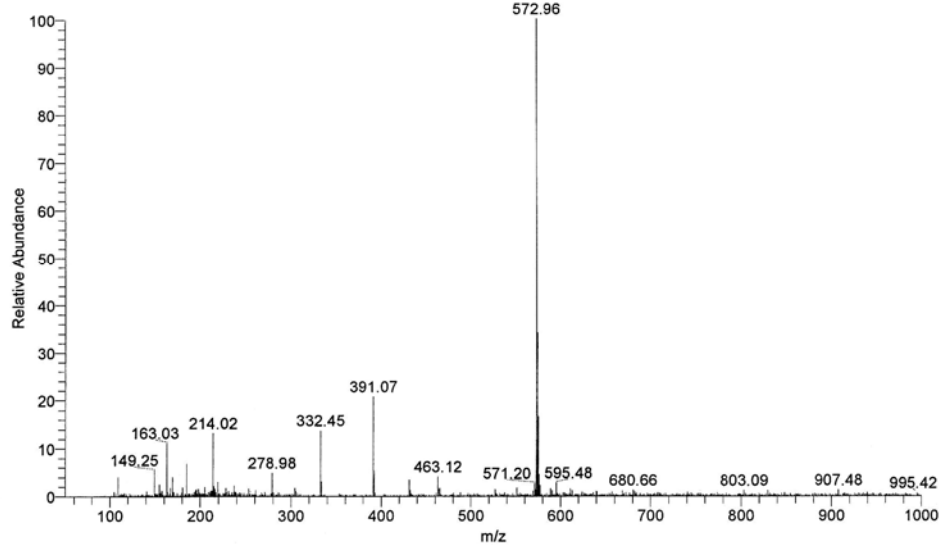


Şekil 3.6: **3** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu



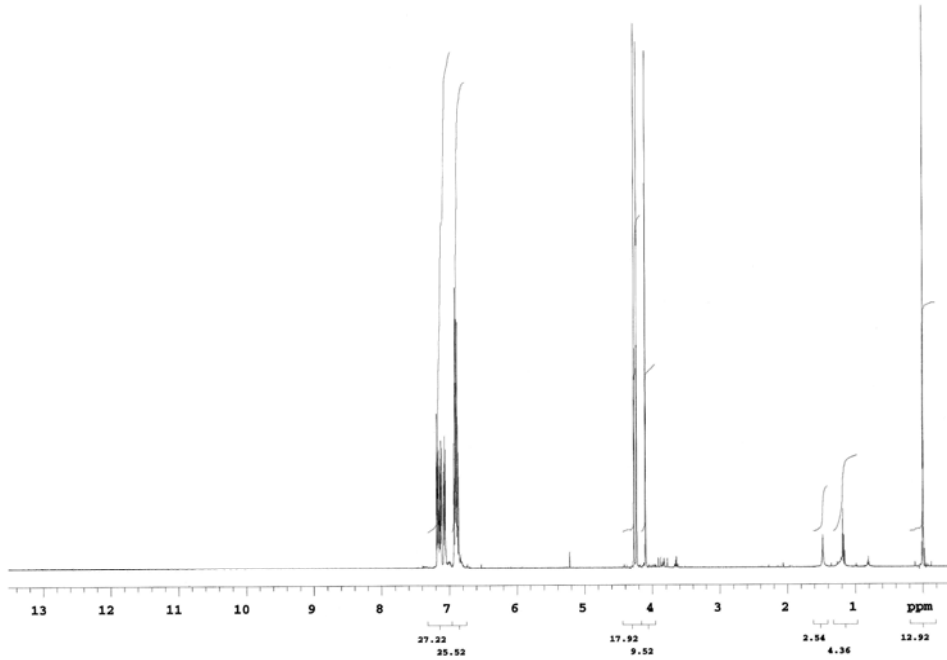
Şekil 3.7: **3** No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu

4 Bileşğinin ($C_{29}H_{23}F_3O_3S_3$, $M = 572.69$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiğı gibi MS (+ESI): $m/z = 572.96$ (M)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.8).



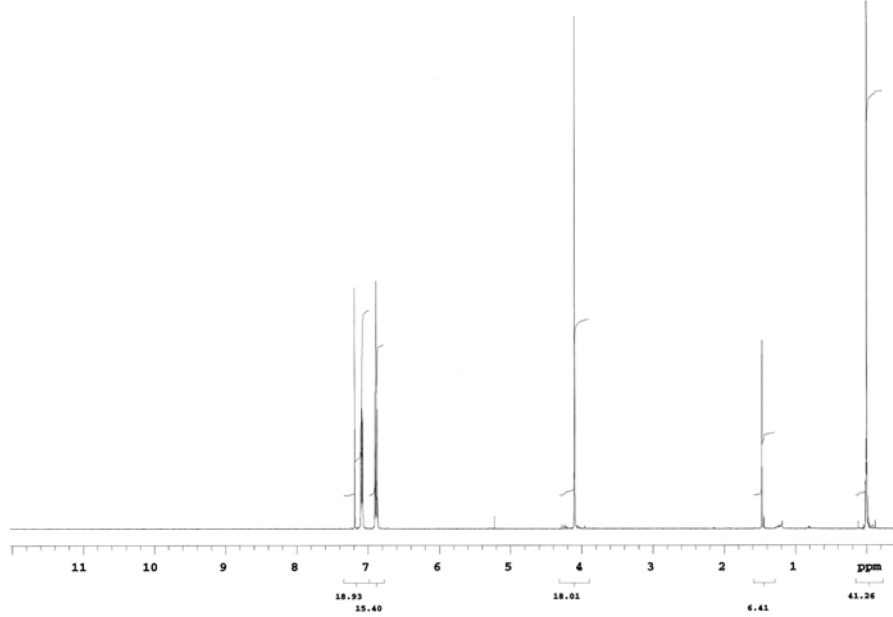
Şekil 3.8: 4 No'lu Bileşğinin MS (+ESI) Spektrumu

2 Bileşğinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; ($S-CH_2$) singleti $\delta = 4.10$, 4.23 ve 4.27 ppm'de, aromatik gruba ait multipletler $\delta = 6.86$ -7.19 ppm'de gözlendi (Şekil 3.9).



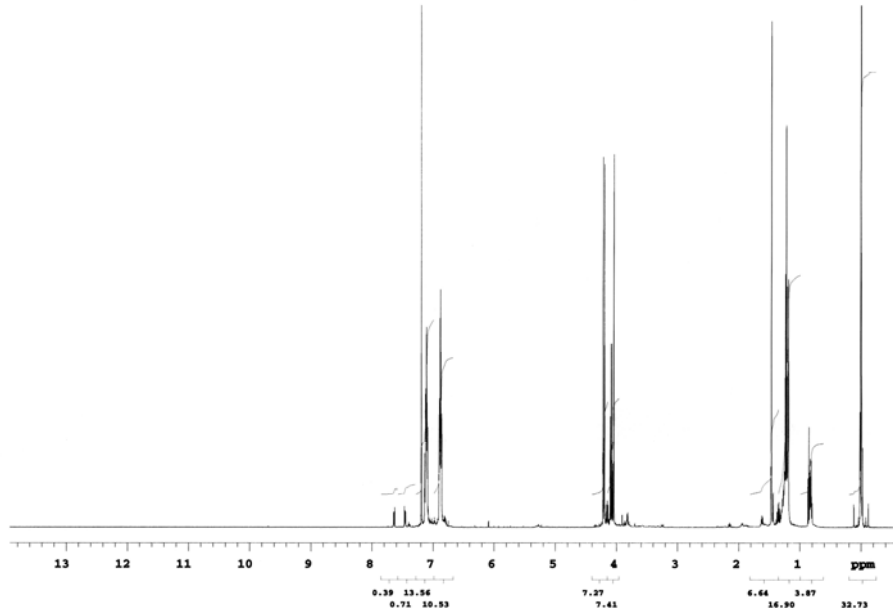
Şekil 3.9: 2 No'lu Bileşğinin 1H -NMR ($CDCl_3$) Spektrumu

3 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (S-CH_2) singleti $\delta = 4.10$ ppm'de, aromatik gruba ait multipletler $\delta = 6.86\text{-}7.11$ ppm'de gözlendi (Şekil 3.10).



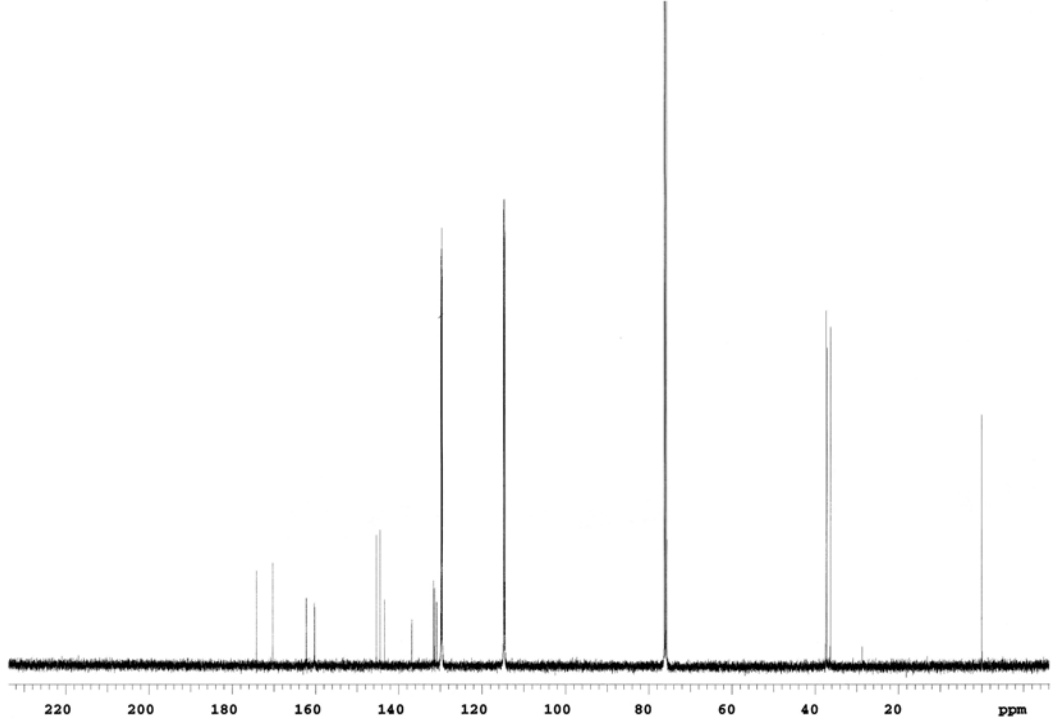
Şekil 3.10: **3** No'lu Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

4 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_3) tripleti $\delta = 1.22$ ppm'de, ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$) quarteti $\delta = 4.08$ ppm'de, (S-CH_2) singleti $\delta = 4.04, 4.20, 4.22$ ppm'de, aromatik gruba ait multipletler $\delta = 6.85\text{-}7.12$ ppm'de gözlendi (Şekil 3.11).



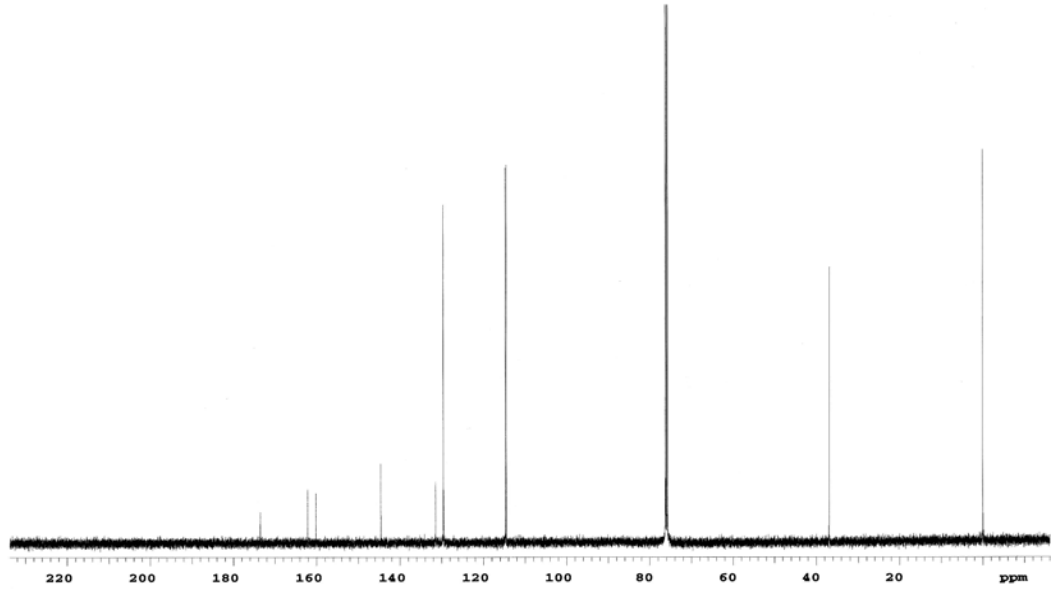
Şekil 3.11: **4** No'lu Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

2 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 36.3, 37.1, 37.4$ ppm'de (S-CH_2), $\delta = 114.6, 114.7, 114.8, 129.6, 129.7, 129.9, 130.9, 131.3, 131.6$ ppm'de aromatik gruba ait karbonlar dublet olarak, $\delta = 136.9, 143.5, 144.5, 145.4$ ppm'de (S-C-C=O , Cl-C-C=O), $\delta = 161.1, 161.2, 161.3$ ppm'de (F-C_{arom}) ait karbonlar dublet olarak, $\delta = 170.3, 174.2$ ppm'de (S-C-CO-C-S , Cl-C-CO-C-S) gözlemlendi (Şekil 3.12).



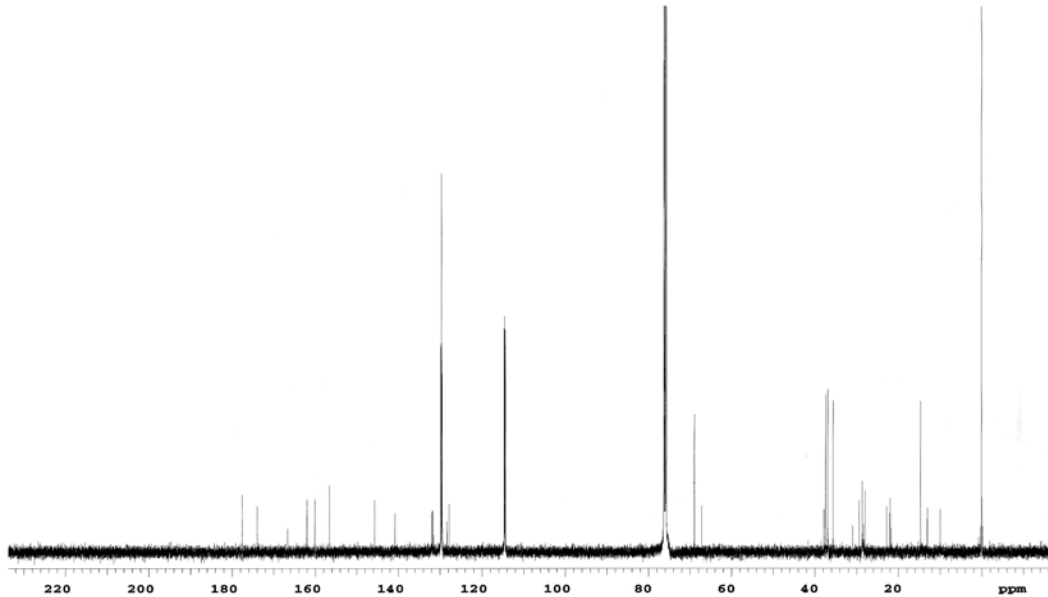
Şekil 3.12: **2** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

3 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 36.9$ ppm'de (S-CH_2), $\delta = 114.5, 129.6, 131.5$ ppm'de aromatik gruba ait karbonlar dublet olarak, $\delta = 144.6$ ppm'de (S-C-C=O), $\delta = 161.6$ ppm'de (F-C_{arom}) ait karbonlar dublet olarak, $\delta = 173.5$ ppm'de (C=O) gözlemlendi (Şekil 3.13).



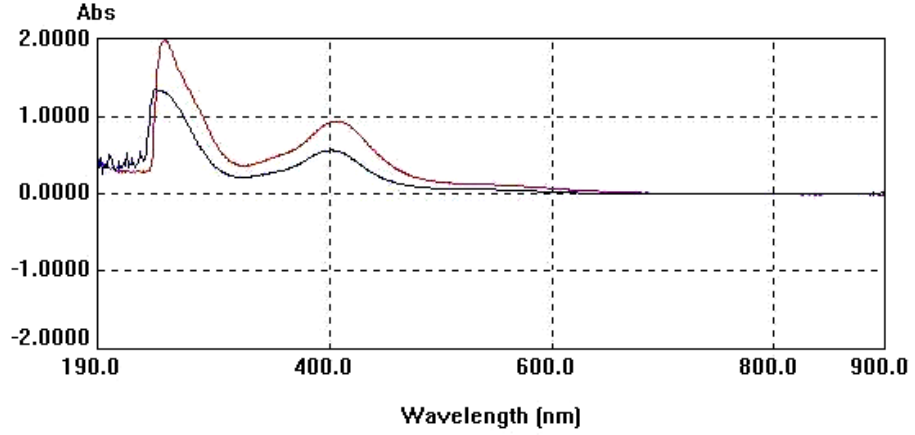
Şekil 3.13: 3 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

4 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 14.7$ ppm'de ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), $\delta = 35.6$, 36.9 , 37.4 ppm'de (S-CH_2), $\delta = 69.0$ (O-CH_2), aromatik gruba ait karbonlar $\delta = 114.4$, 114.5 , 114.6 , 129.5 , 129.6 , 129.8 , 131.8 , 131.9 , 132.0 ppm'de dublet olarak, $\delta = 140.9$, 145.8 , 156.6 , 166.7 ppm'de (S-C-C=O , O-C-C=O), $\delta = 161.1$, 161.2 ppm'de (F-C_{arom}) ait karbonlar dublet olarak, $\delta = 174.0$, 177.6 ppm'de (S-C-CO-C-S , S-C-CO-C-O) gözlemlendi (Şekil 3.14).



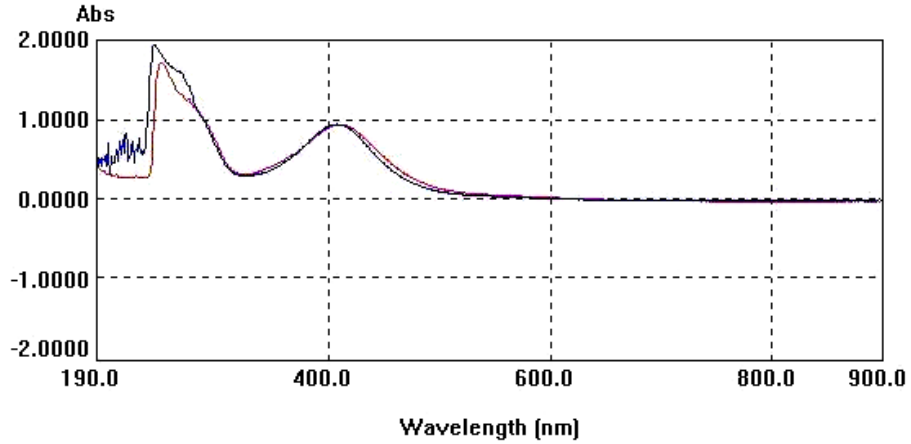
Şekil 3.14: 4 No'lu Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

2 Bileşiminin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 405(3.88), 250(4.21) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 400(3.72), 242(4.10) nm olarak bulundu (Şekil 3.15).



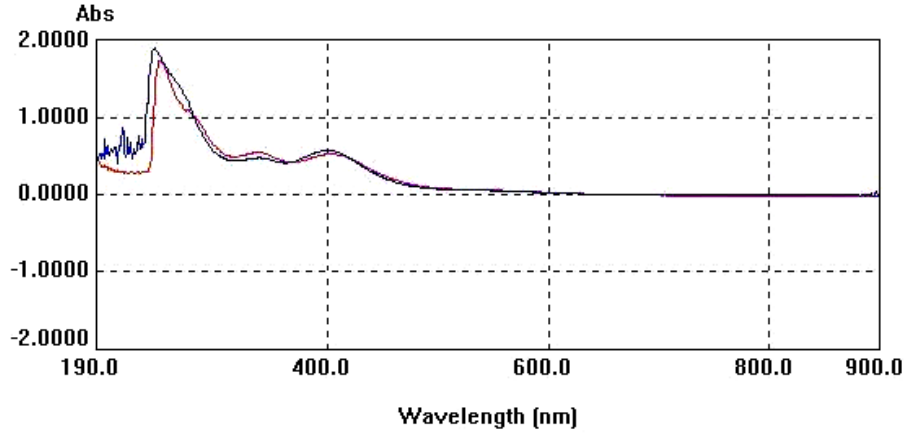
Şekil 3.15: 2 No'lu Bileşimin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

3 Bileşiminin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 410(3.68), 272(3.80), 248(3.94) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 407(3.86), 242(4.17) nm olarak bulundu (Şekil 3.16).



Şekil 3.16: 3 No'lu Bileşimin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

4 Bileşiminin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 402(3.53), 338(3.54), 248(4.04) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 399(3.71), 336(3.63), 242(4.23) nm olarak bulundu (Şekil 3.17).



Şekil 3.17: 4 No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

Tablo 3.1: 2, 3 ve 4 No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları

Bileşik	λ^a (log ϵ)	λ^b (log ϵ)
2	405 (3.88), 250 (4.21)	400 (3.72), 242 (4.10)
3	410 (3.68), 272 (3.80), 248 (3.94)	407 (3.86), 242 (4.17)
4	402 (3.53), 338 (3.54), 248 (4.04)	399 (3.71), 336 (3.63), 242 (4.23)

^a CHCl_3 , ^b Dioksan

2, 3 ve 4 Bileşiklerinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

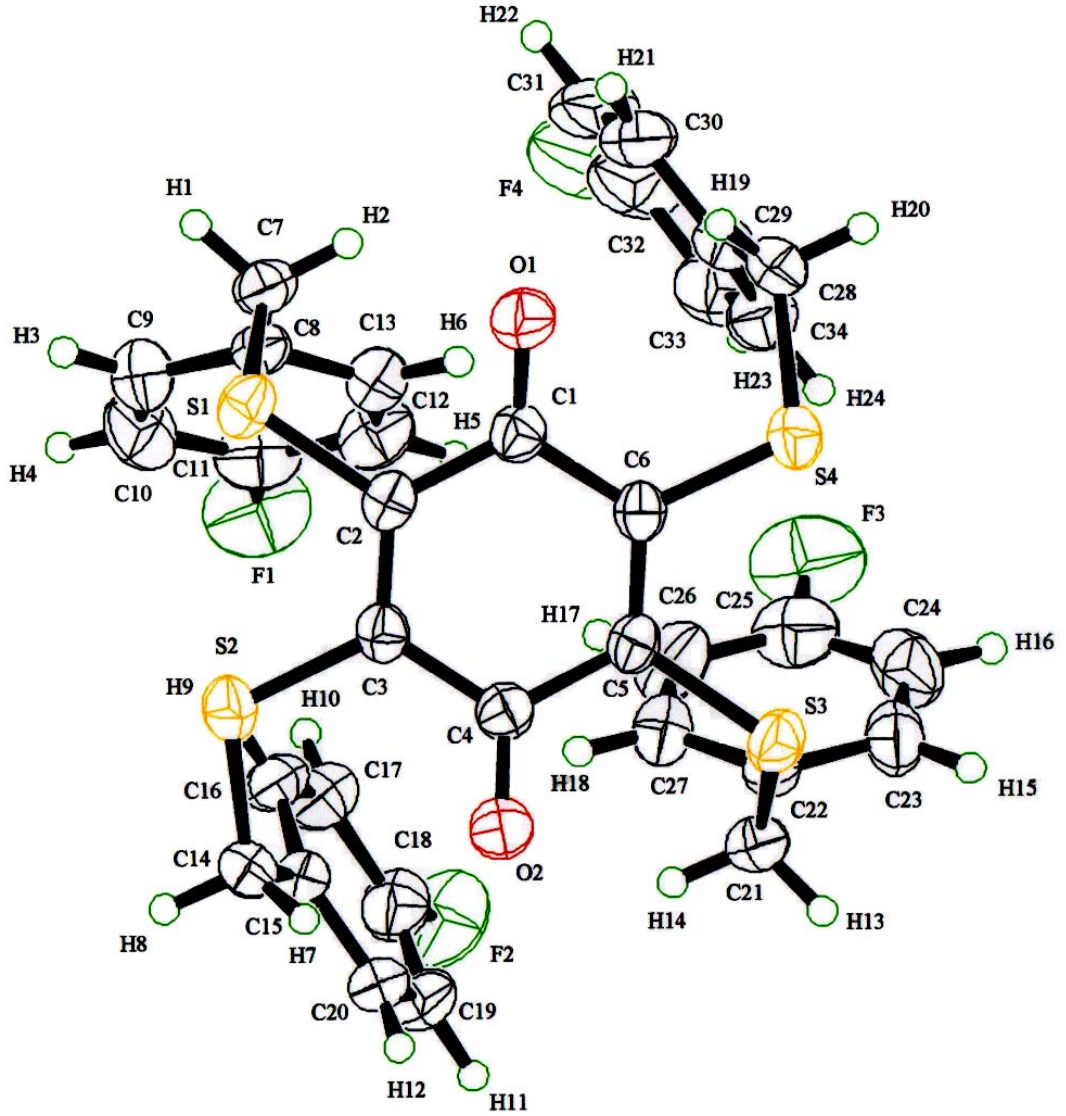
3.1.1.1. X-Işını Kırınımı ile 3 Bileşiğinin Tek Kristal Yapısının Aydınlatılması

3 Bileşiği; uygun tek kristallerini elde etmek amacıyla etanol içerisinde, oda sıcaklığında kristallendirildi. Oluşan iğne kristaller öncelikle mikroskopik incelemeden geçirilmiş ve içerisinden tek kristal formuna uygun bir kristal örneği seçilmiştir. 0.60 x 0.40 x 0.10 mm büyüklüğündeki tek kristal örneği 0.1 mm çapında bir cam çubuk üzerine takılarak Rigaku R-Axis Rapid-S X-Ray Single Crystal Diffractometer cihazına yerleştirilmiştir. Data toplamada; Crystal Clear [78], yapı çözümünde; SIR92 [79], yapı arıtımında; CRYSTALS [80], ve molekül modelleme de; ORTEP [81], programları kullanılmıştır. Data toplama, değerlendirme ve gerekli iyileştirme işlemleri yapılarak tek kristalin yapısı, birim hücre

parametreleri (bağ açıları, bağ uzunlukları, vb.) saptanmıştır. **3** bileşiğinin kristal yapısının Ortep (Şekil 3.18) ve birim hücre diyagramları (Şekil 3.19) verilmiştir. Kristale ait deneysel ve arıtım değerleri Tablo 3.2’de, bazı bağ uzunlukları, bağ ve torsiyon açıları Tablo 3.3’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2: **3** No’lu Bileşiğin Kristal Data ve Arıtım Değerleri

Kimyasal Formülü	$C_{34}H_{24}F_4O_2S_4$
Molekül Ağırlığı	668.82 g mol ⁻¹
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
Birim Hücre Parametreleri	$a = 9.7018(10) \text{ \AA}$
	$b = 10.2541 \text{ \AA}$
	$c = 16.0095(10) \text{ \AA}$
	$\alpha = 77.576(3)^\circ$,
	$\beta = 80.403(4)^\circ$ $\gamma = 78.090(3)^\circ$
Hacim, V	1509.38(2) Å ³
Z	2
Yoğunluk, D _c	1.471 g cm ⁻³
$\mu(\text{Mo K}_\alpha)$	0.0371 mm ⁻¹
Kristal büyüklüğü	0.60 x 0.40 x 0.10 mm ³
Toplanan yansıma sayısı [$I > 2\sigma(I)$]	107434
Kullanılan yansıma sayısı [$I > 2\sigma(I)$]	8329 [$R_{\text{int}} = 0.034$]
GOF	1.106
R, wR	0.081, 0.051
$(\Delta \rho)_{\text{maks}}$	0.26 eÅ ⁻³
$(\Delta \rho)_{\text{min}}$	-0.29 eÅ ⁻³

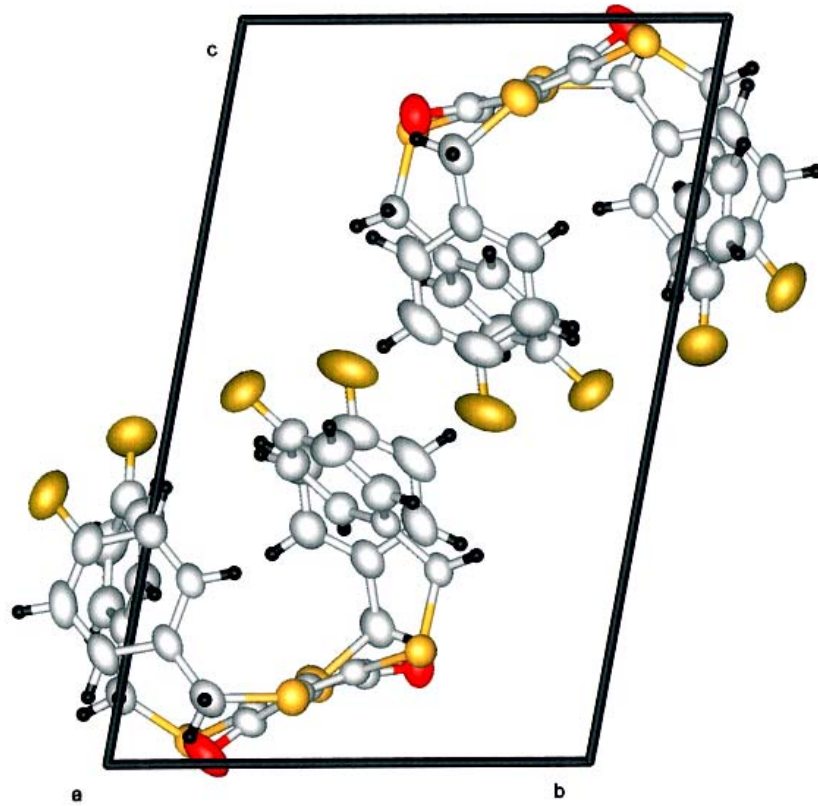


Şekil 3.18: 3 No'lu Bileşiğin ORTEP II Diyagramı

Tablo 3.3: 3 No'lu Bileşiğin Bağ Uzunlukları (Å), Bağ ve Torsiyon Açılıları (°)

Bağ uzunlukları [Å]		Bağ açıları [°]		Torsiyon açıları [°]	
S(1)-C(2)	1.757(2)	C(2)-S(1)-C(7)	101.98(8)	C(7)-S(1)-C(2)-C(1)	61.2(1)
C(1)-O(1)	1.214(2)	C(2)-C(1)-O(1)	120.7(2)	O(1)-C(1)-C(2)-S(1)	5.4(2)
C(6)-C(1)	1.500(3)	C(3)-C(2)-C(1)	120.7(2)	S(1)-C(2)-C(3)-S(2)	1.7(2)

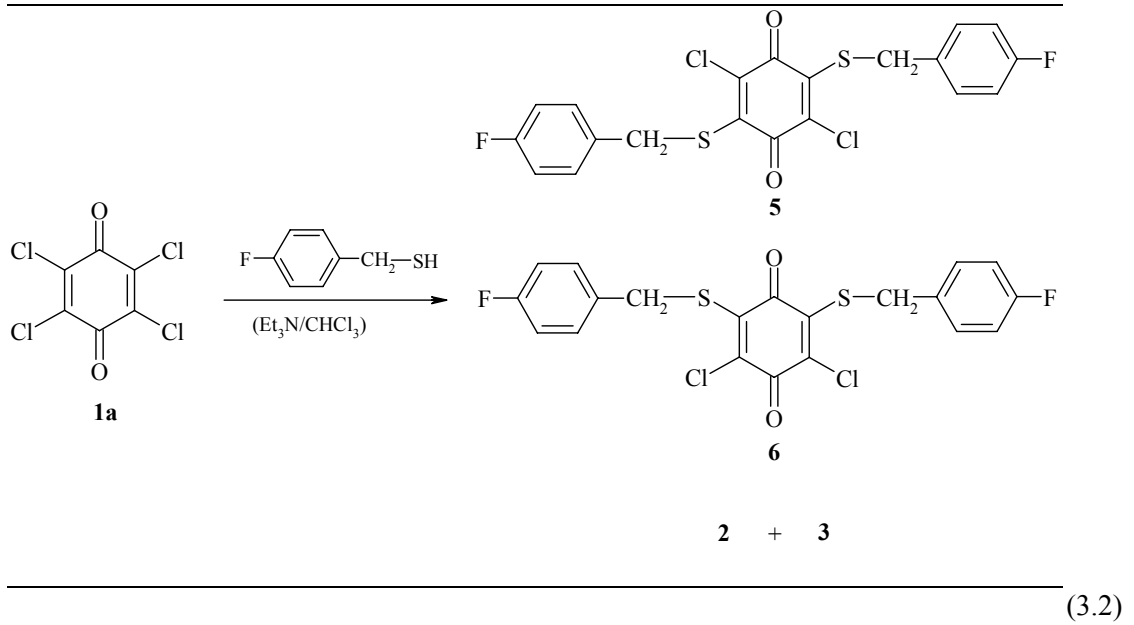
C(3)-C(4)	1.489(3)	C(10)-C(11)-F(1)	118.5(2)	C(1)-C(2)-C(3)-S(2)	173.7(1)
C(1)-C(2)	1.493(2)	C(2)-C(1)-C(6)	118.2(1)	C(9)-C(8)-C(7)-S(1)	83.9(2)
C(7)-C(8)	1.497(2)	S(1)-C(2)-C(1)	117.7(1)	C(1)-C(6)-C(5)-C(4)	1.5(2)
C(8)-C(9)	1.389(3)	C(7)-C(8)-C(9)	121.1(2)	O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-166.7(1)
S(1)-C(7)	1.831(2)	S(1)-C(7)-C(8)	112.9(1)	F(1)-C(11)-C(10)-C(9)	-179.8(2)
F(1)-C(11)	1.361(2)	C(5)-S(3)-C(21)	102.57(9)	S(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-168.6(1)
C(5)-C(6)	1.356(2)	O(1)-C(1)-C(6)	121.1(2)	C(5)-S(3)-C(21)-C(22)	69.8(2)
C(4)-C(5)	1.494(2)	S(3)-C(21)-C(22)	113.1(1)	O(2)-C(4)-C(5)-C(6)	-165.4(2)
C(2)-C(3)	1.354(2)	F(2)-C(18)-C(17)	118.2(2)	C(7)-C(8)-C(13)-C(12)	-177.9(2)



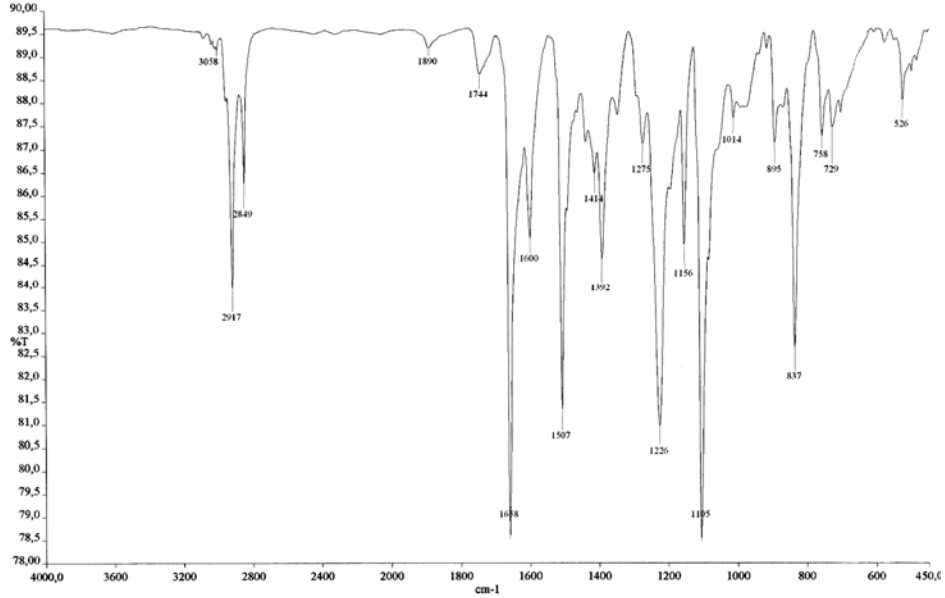
Şekil 3.19: 3 No'lu Bileşiğin Birim Hücre Diyagramı

3.1.2. *p*-Kloranil ile 4-Florobenzil Merkaptan'ın Reaksiyonu:

p-Kloranil **1a** ile 4-Florobenzil merkaptan'ın kloroformda trietilamin varlığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni S-süstitüe benzokinon **2**, **3**, **5** ve **6** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: Petrol eteri/CHCl₃(2:1)].

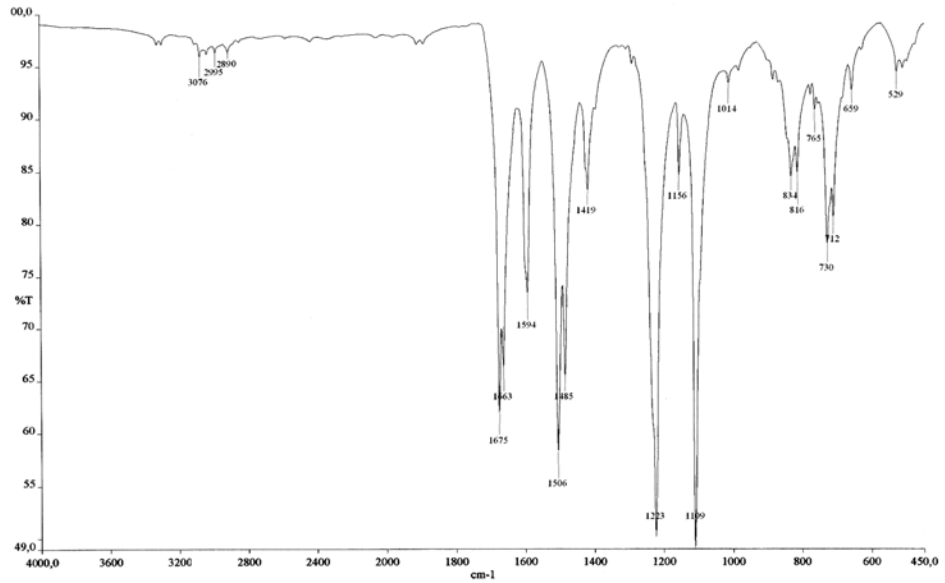


5 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3058 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2917, 2849 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1658 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1600, 1507 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C_{arom}-F) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1226 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.20).



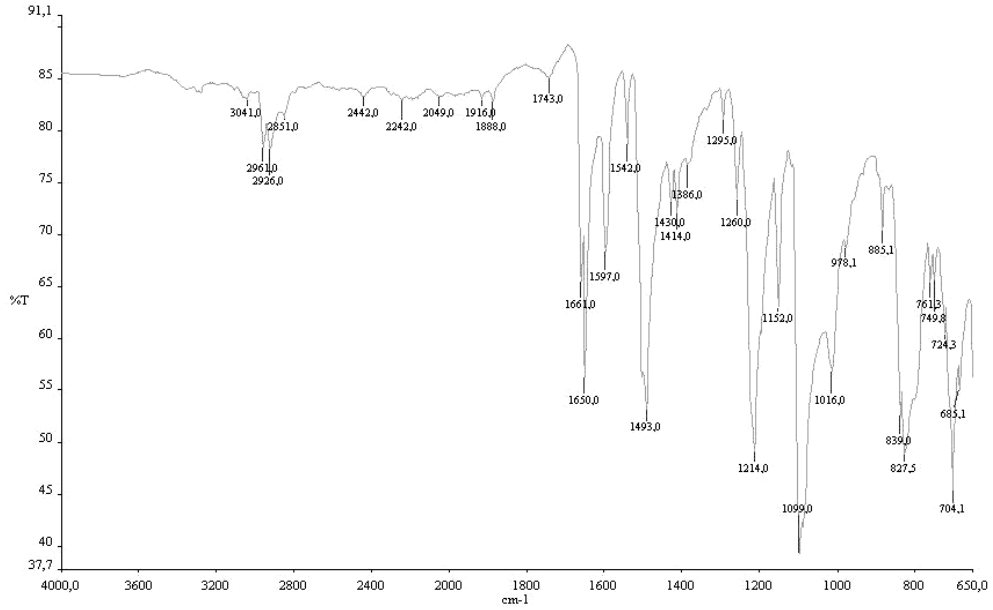
Şekil 3.20: 5 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

6 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3076 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2995, 2890 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1675, 1663 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1594, 1506 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ($\text{C}_{\text{arom}}\text{-F}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1223 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.21).



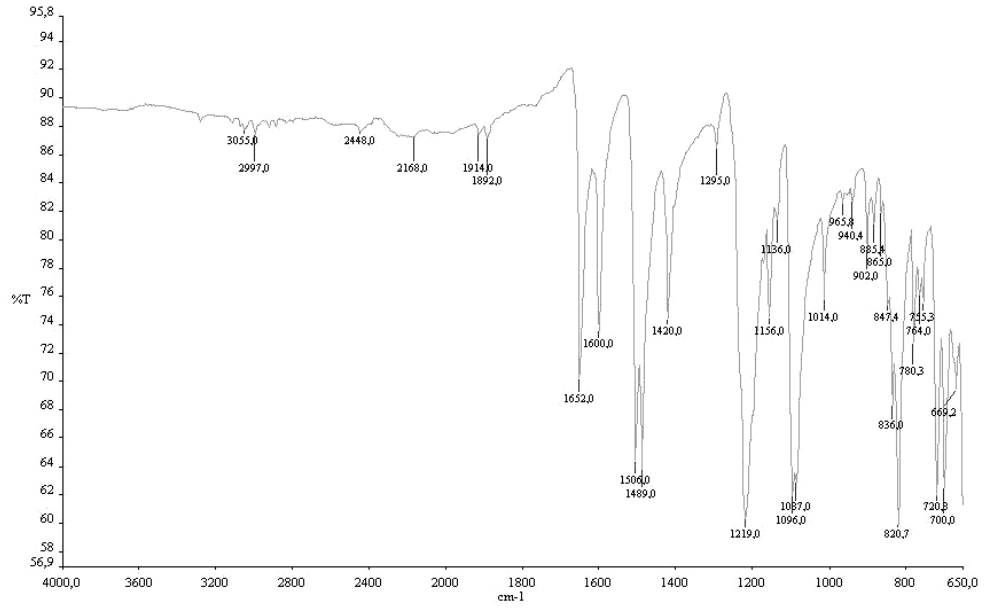
Şekil 3.21: 6 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

2 Bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3041 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2961, 2926, 2851 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1661, 1650 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1597 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ($\text{C}_{\text{arom}}\text{-F}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1214 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.22).



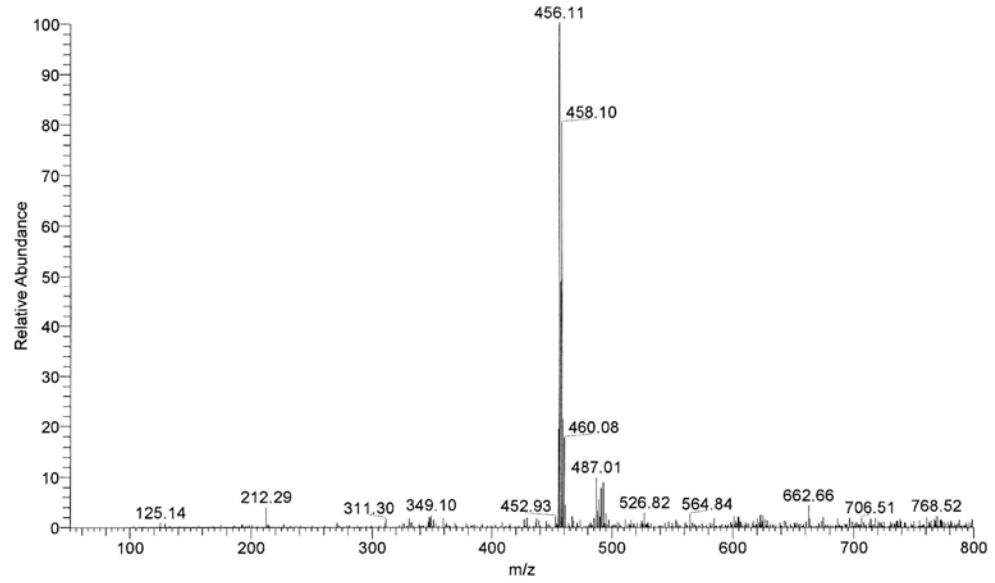
Şekil 3.22: **2** No'lu Bileşiminin IR (KBr) Spektrumu

3 Bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3055 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2997 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1652 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1600, 1506 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ($\text{C}_{\text{arom}}\text{-F}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1219 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.23).

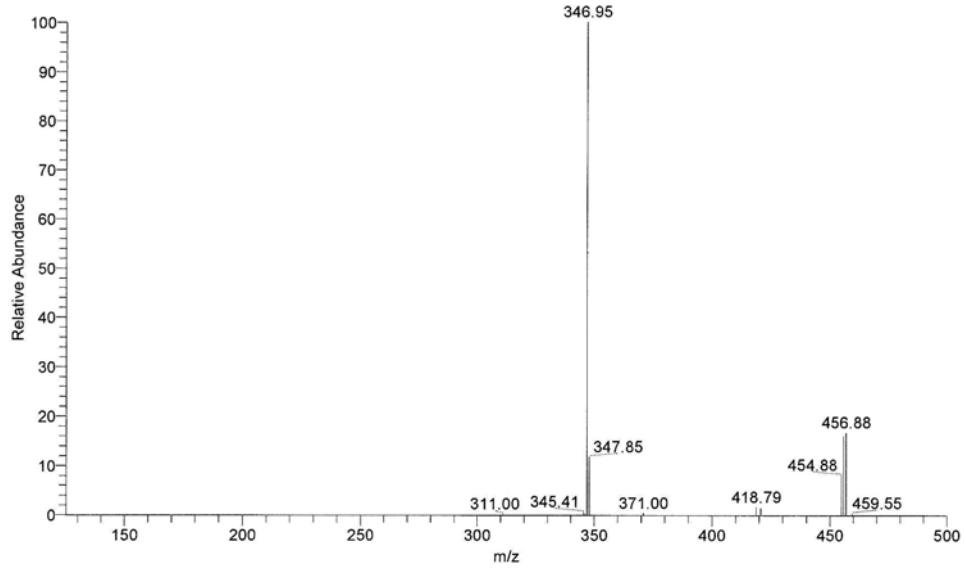


Şekil 3.23: 3 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

5 Bileşiğinin ($C_{20}H_{12}Cl_2F_2O_2S_2$, $M = 457.35$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (-ESI): $m/z = 456.11$ ($M-H$)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.24). Yapıdan bir (F-C₆H₄-CH₂-) grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 346.95$ ($M-CH_2-C_6H_4-F$)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.25).

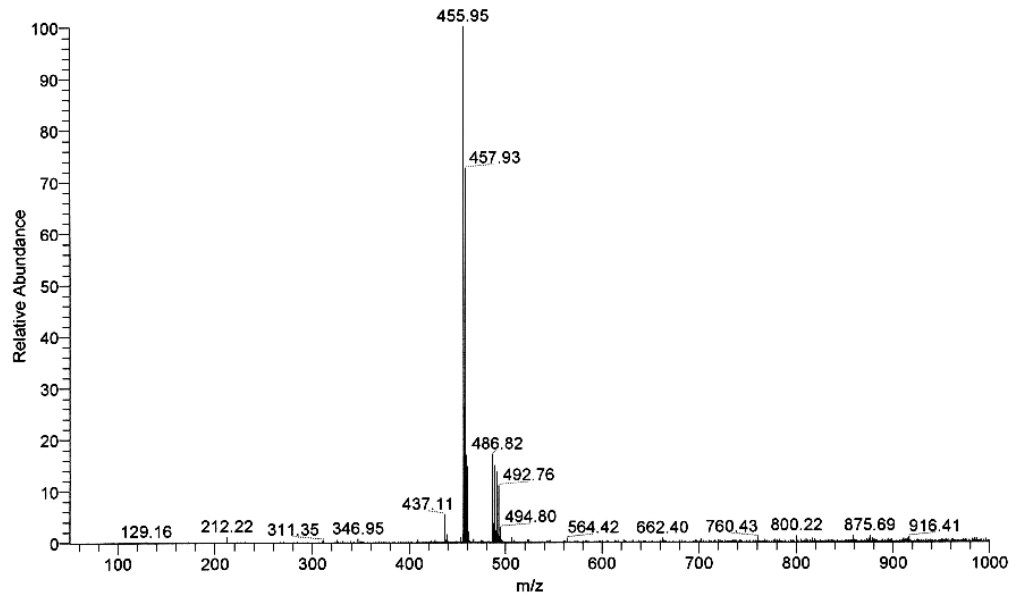


Şekil 3.24: 5 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

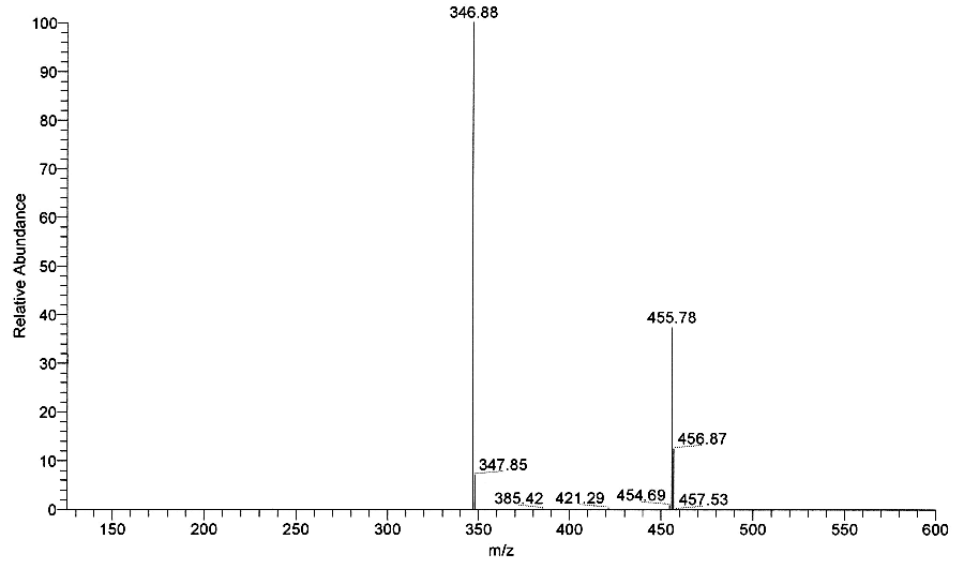


Şekil 3.25: 5 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu

6 Bileşiğinin ($C_{20}H_{12}Cl_2F_2O_2S_2$, $M = 457.35$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (-ESI): $m/z = 455.95$ ($M-H$)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.26). Yapıdan bir ($F-C_6H_4-CH_2-$) grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 346.88$ ($M-CH_2-C_6H_4-F$)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.27).

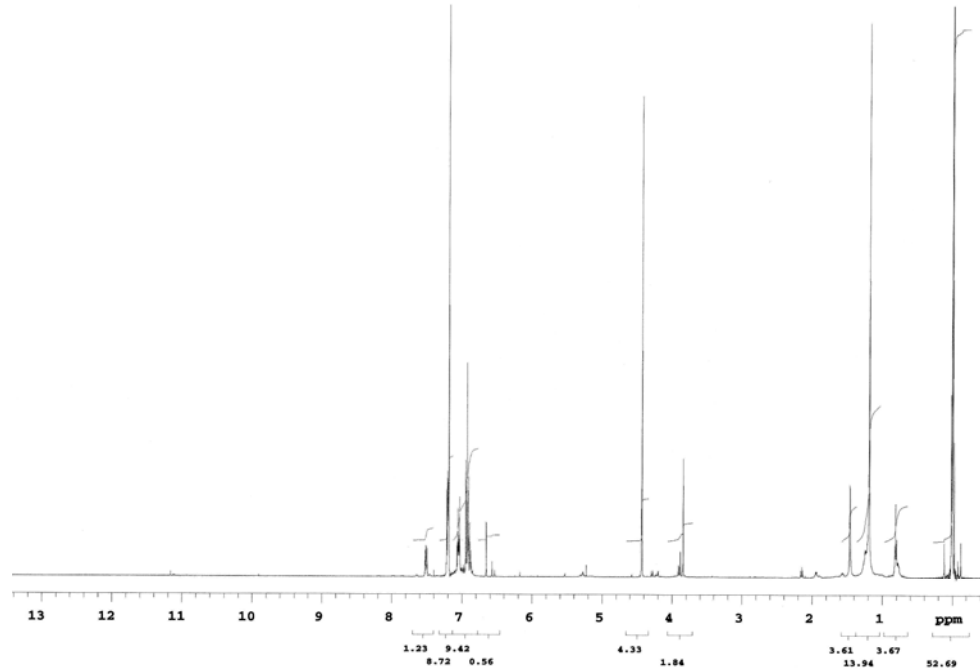


Şekil 3.26: 6 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu



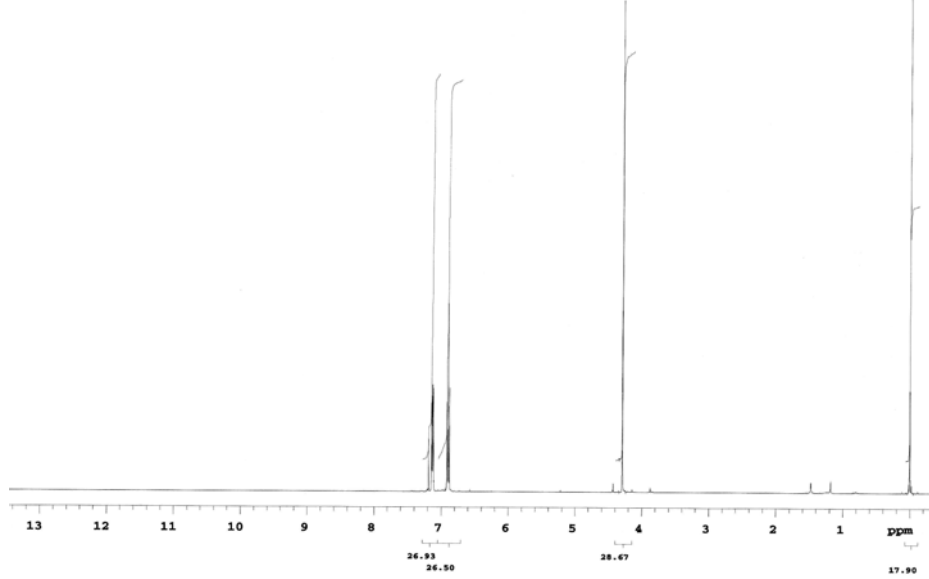
Şekil 3.27: 6 No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu

5 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (S-CH_2) singleti $\delta = 4.43$ ppm'de, aromatik gruba ait multipletler $\delta = 6.84\text{-}7.22$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.28).



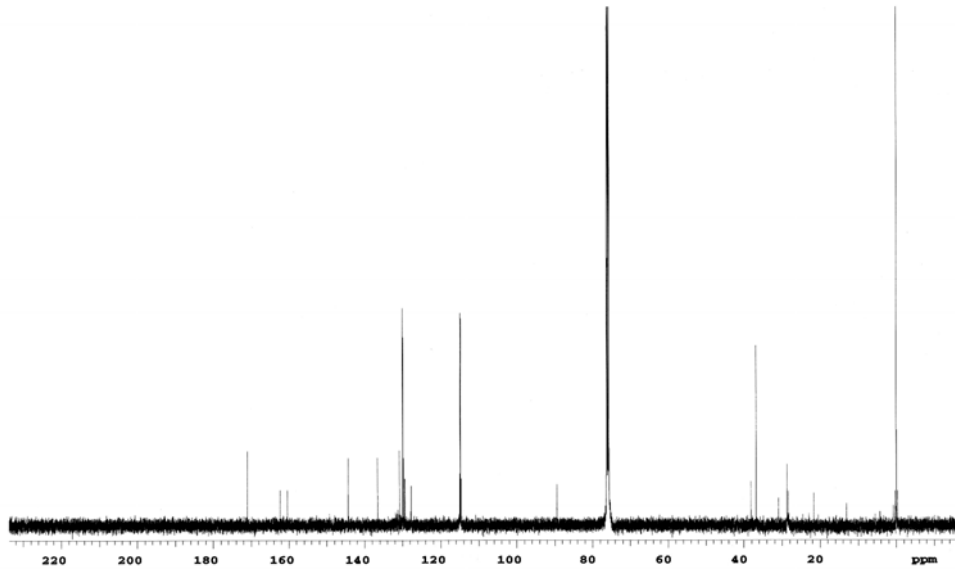
Şekil 3.28: 5 No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

6 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (S-CH_2) singleti $\delta = 4.43$ ppm'de, aromatik gruba ait multipletler $\delta = 6.88-7.14$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.29).



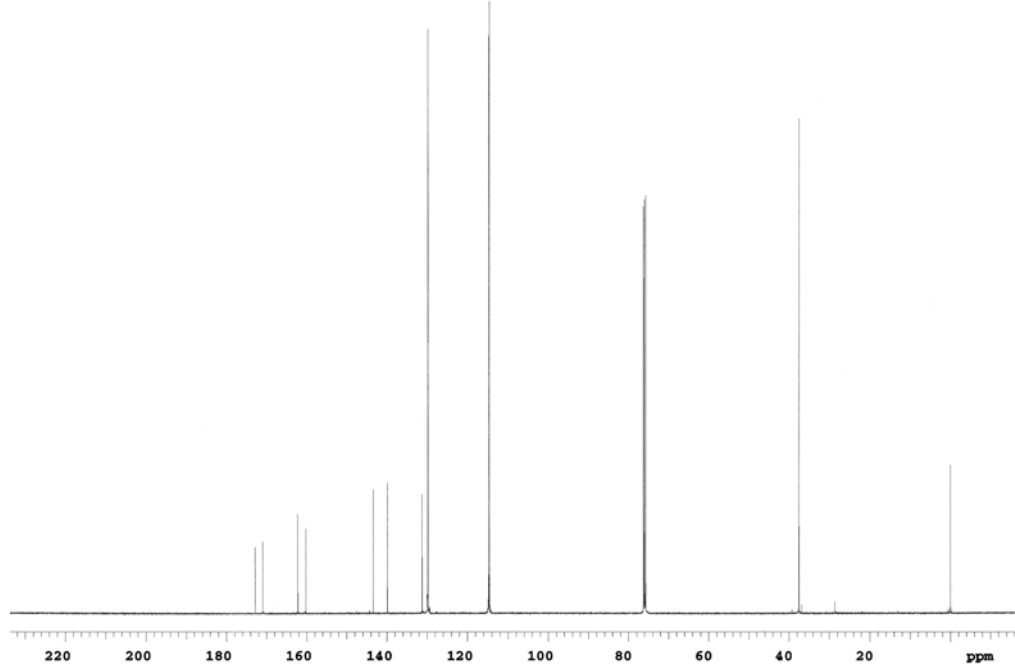
Şekil 3.29: **6** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

5 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 36.8$ ppm'de (S-CH_2), $\delta = 114.8, 129.9, 130.8$ ppm'de aromatik gruba ait karbonlar dublet olarak, $\delta = 136.6, 144.4$ ppm'de (S-C-C=O , Cl-C-C=O), $\delta = 161.4$ ppm'de (F-C_{arom}) ait karbonlar dublet olarak, $\delta = 171.3$ ppm'de (Cl-C-CO-C-S) gözlemlendi (Şekil 3.30).



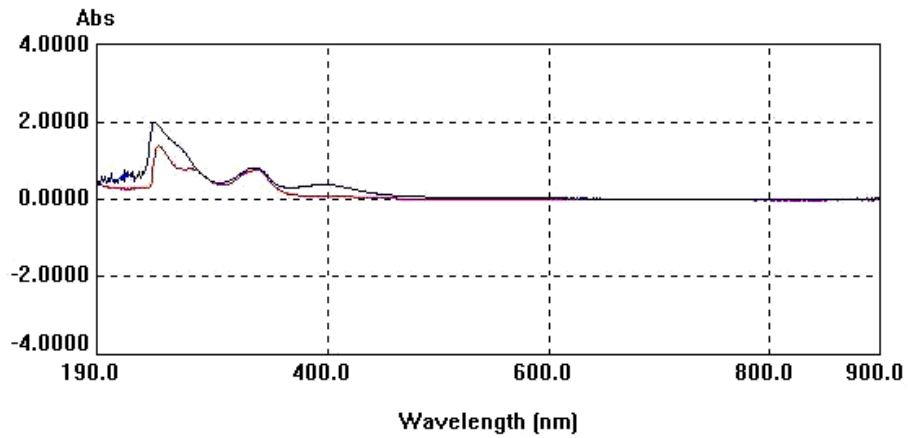
Şekil 3.30: **5** No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

6 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 37.6$ ppm'de (S-CH_2), $\delta = 114.7, 129.8, 131.3$ ppm'de aromatik gruba ait karbonlar dublet olarak, $\delta = 139.9, 143.4$ ppm'de (S-C-C=O , Cl-C-C=O), $\delta = 161.2$ ppm'de (F-C_{arom}) ait karbonlar dublet olarak, $\delta = 171.0, 172.3$ ppm'de (S-C-CO-C-S , Cl-C-CO-C-Cl) gözlemlendi (Şekil 3.31).



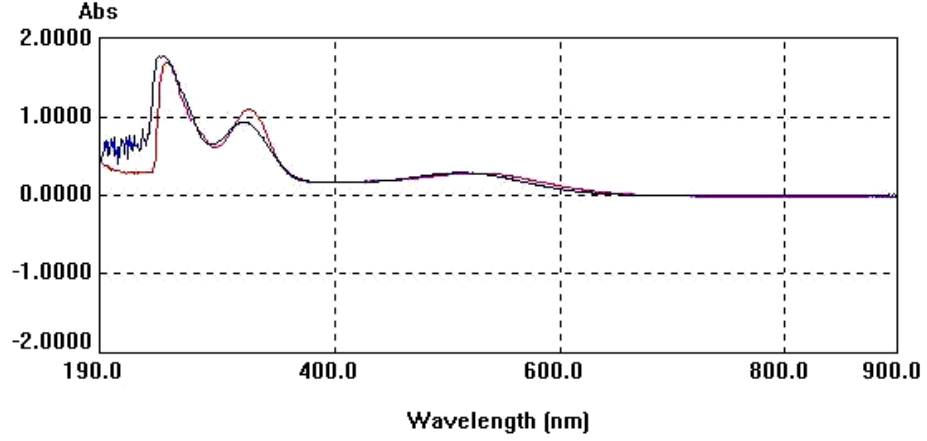
Şekil 3.31: **6** No'lu Bileşiğın ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

5 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 335(3.22), 273(3.24), 246(3.48) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 395(3.51), 335(3.84), 242(4.23) nm olarak bulundu (Şekil 3.32).



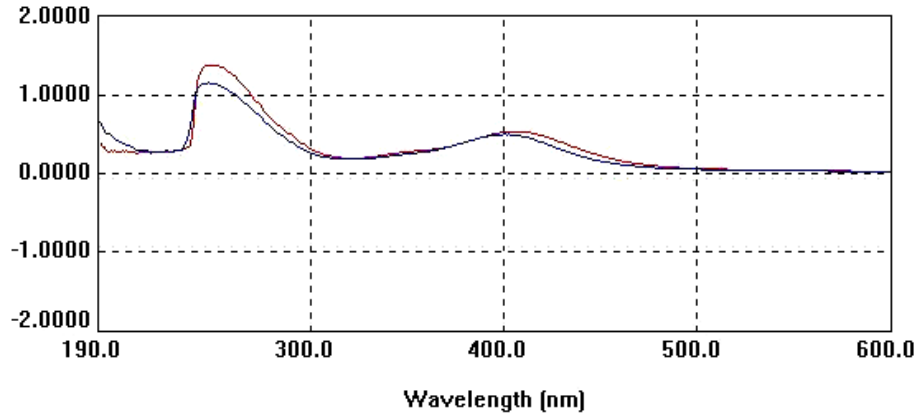
Şekil 3.32: **5** No'lu Bileşiğın UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

6 Bileşiminin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 522(2.95), 323(3.53), 250(3.72) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 511(3.29), 319(3.81), 242(4.09) nm olarak bulundu (Şekil 3.33).



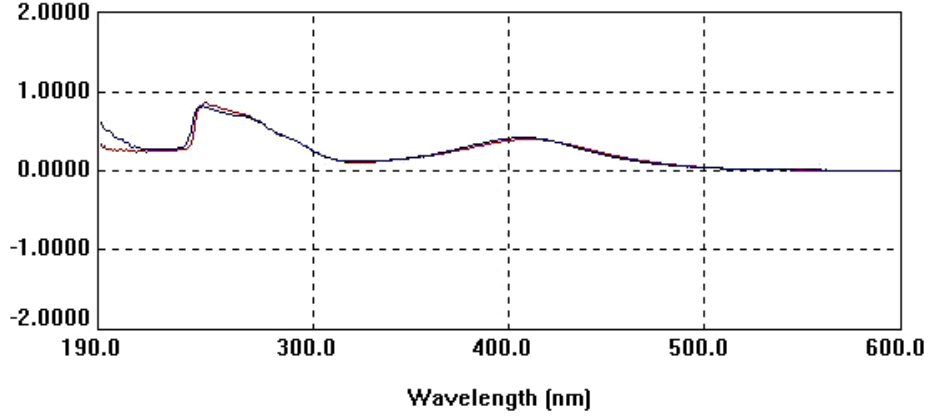
Şekil 3.33: 6 No'lu Bileşimin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

2 Bileşiminin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 406(3.84), 247(4.26) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 400(3.95), 247(4.31) nm olarak bulundu (Şekil 3.34).



Şekil 3.34: 2 No'lu Bileşimin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

3 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 410(4.09), 245(4.42) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 407(3.99), 243(4.28) nm olarak bulundu (Şekil 3.35).



Şekil 3.35: **3** No'lu Bileşiğın UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

Tablo 3.4: **2, 3, 5** ve **6** No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları

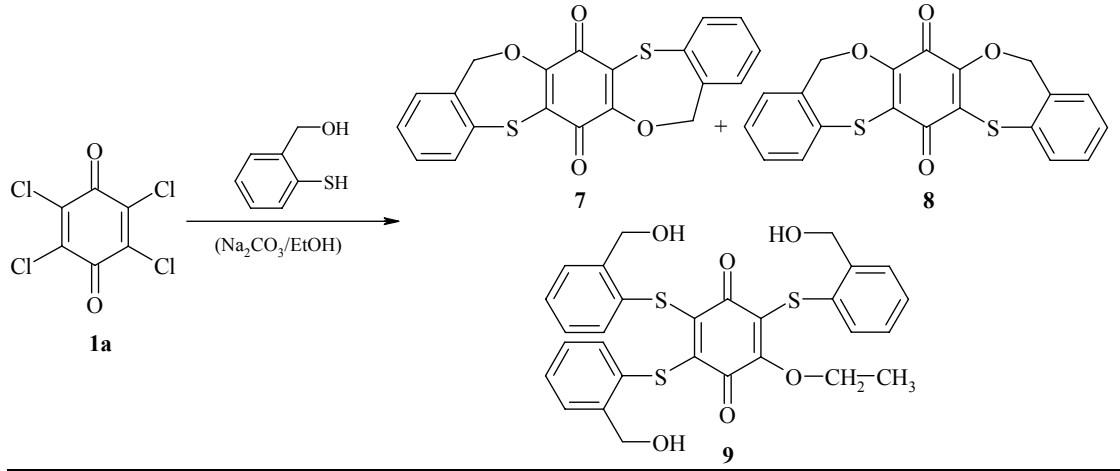
Bileşik	λ^a ($\log \epsilon$)	λ^b ($\log \epsilon$)
2	406 (3.84), 247 (4.26)	400 (3.95), 247 (4.31)
3	410 (4.09), 245 (4.42)	407 (3.99), 243 (4.28)
5	335 (3.22), 273 (3.24), 246 (3.48)	395 (3.51), 335 (3.84), 242 (4.23)
6	522 (2.95), 323 (3.53), 250 (3.72)	511 (3.29), 319 (3.81), 242 (4.09)

^a CHCl_3 ; ^b Dioksan

2, 3, 5 ve **6** Bileşiklerinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

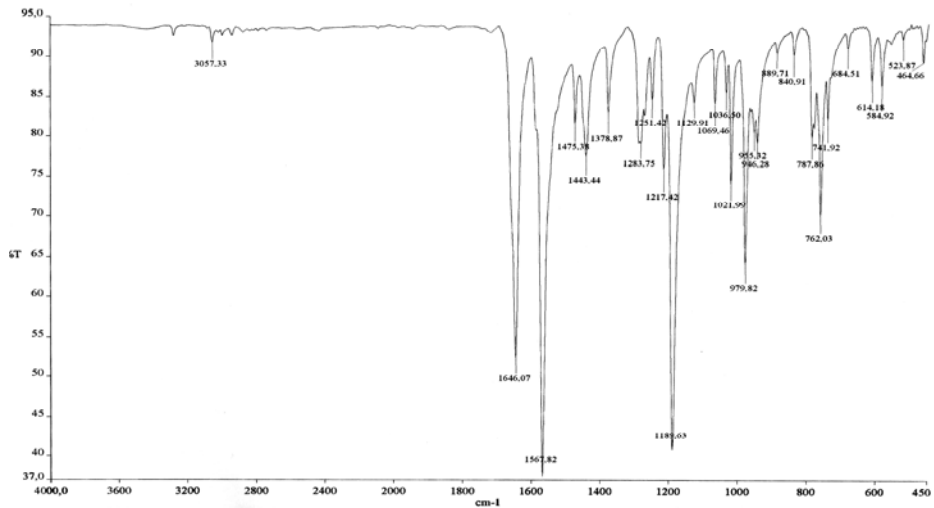
3.1.3. *p*-Kloranil ile 2-Merkaptobenzil Alkol'ün Reaksiyonu:

p-Kloranil **1a** ile 2-Merkaptobenzil alkol'ün etanolde sodyum karbonat varlığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni S,O-süstitüe benzokinon **7**, **8** ve **9** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı (kolon çözücüsü: CH₂Cl₂).



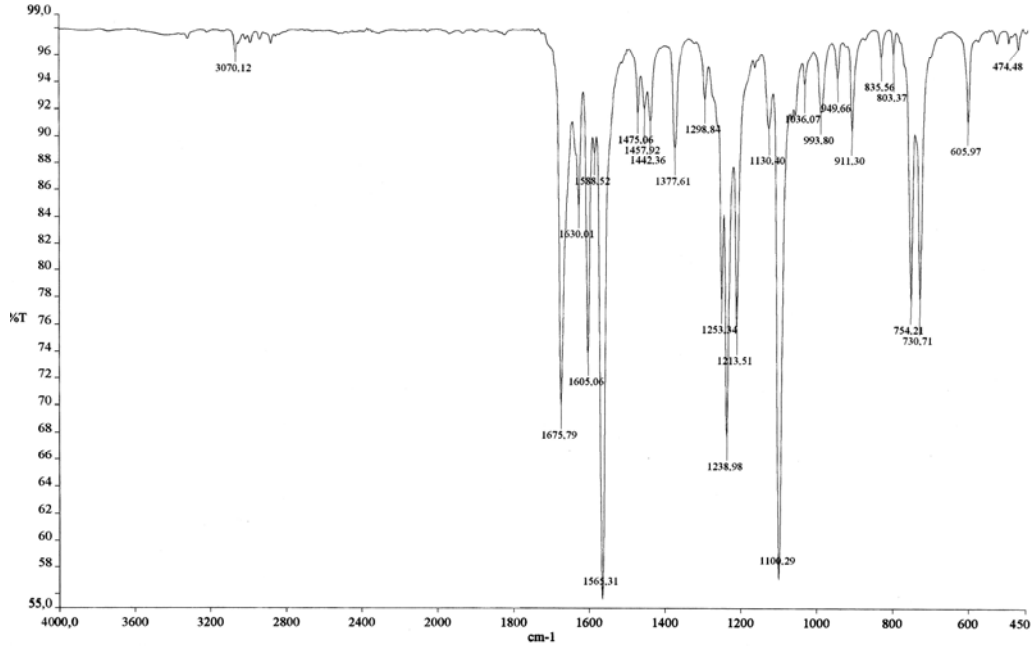
(3.3)

7 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3057 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1646 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1568 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.36).



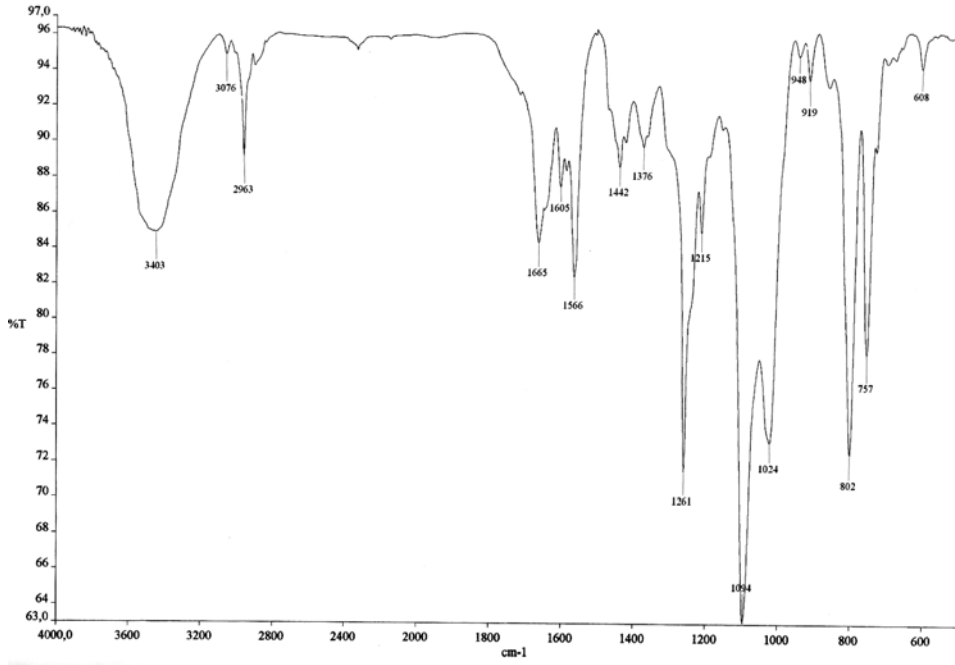
Şekil 3.36: **7** No'lu Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu

8 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3070 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına ($\text{C}=\text{O}$) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1676, 1630 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon ve aromatik halkada bulunan ($\text{C}=\text{C}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1605, 1565 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.37).



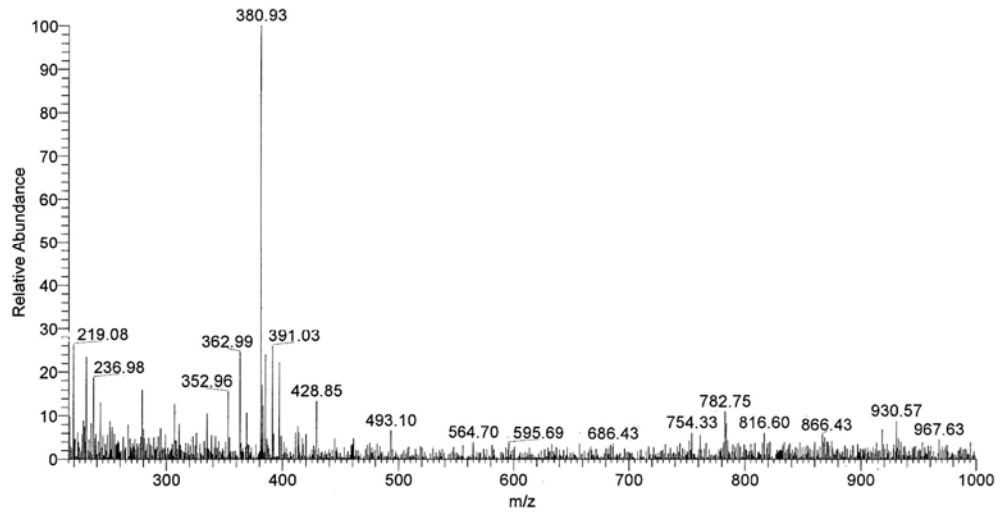
Şekil 3.37: **8** No'lu Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu

9 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (OH) bağlarına ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 3403 \text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3076 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik ($\text{C}-\text{H}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2963 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına ($\text{C}=\text{O}$) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1665 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon ve aromatik halkada bulunan ($\text{C}=\text{C}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1605, 1566 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.38).

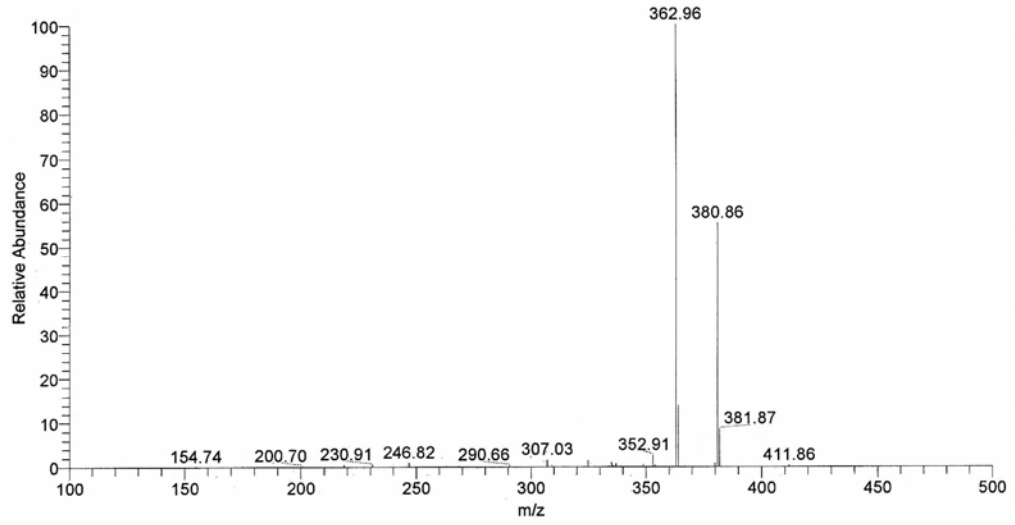


Şekil 3.38: 9 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

7 Bileşiğinin ($C_{20}H_{12}O_4S_2$, $M = 380.44$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (+ESI): $m/z = 380.93$ (M)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.39). Yapıdan bir hidroksil grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (+ESI): $m/z = 362.96$ ($M-OH$)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.40).

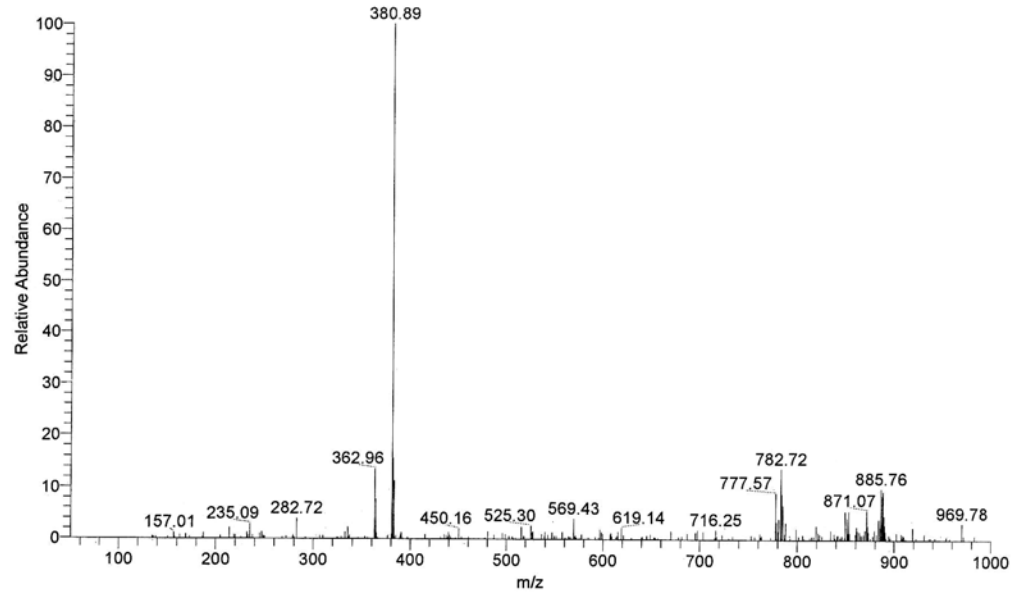


Şekil 3.39: 7 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu

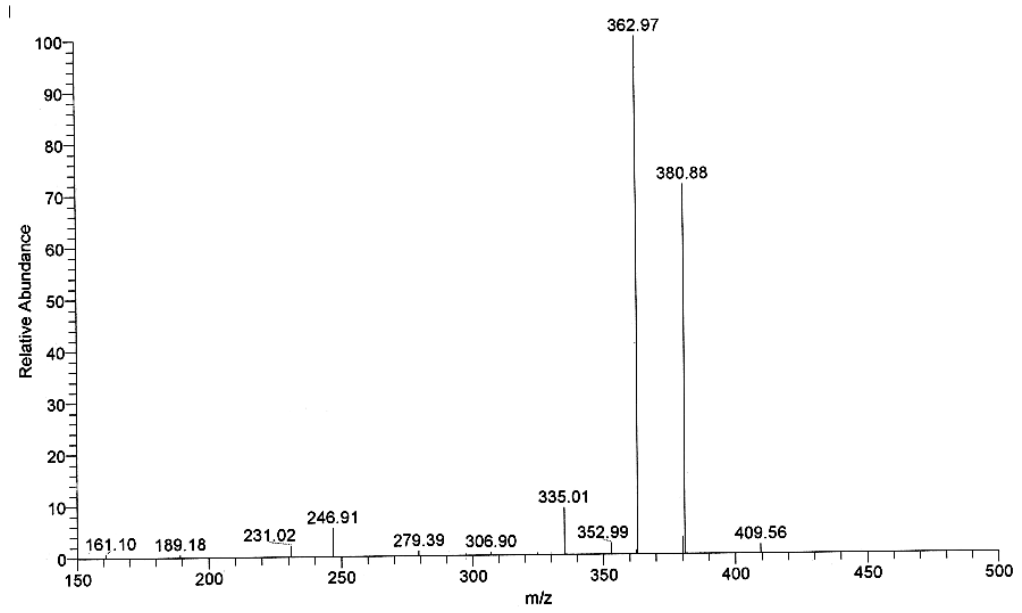


Şekil 3.40: 7 No'lu Bileşiğin MS/MS (+ESI) Spektrumu

8 Bileşiğinin ($C_{20}H_{12}O_4S_2$, $M = 380.44$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (+ESI): $m/z = 380.89$ (M)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.41). Yapıdan bir hidroksil grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (+ESI): $m/z = 362.97$ ($M-OH$)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.42).

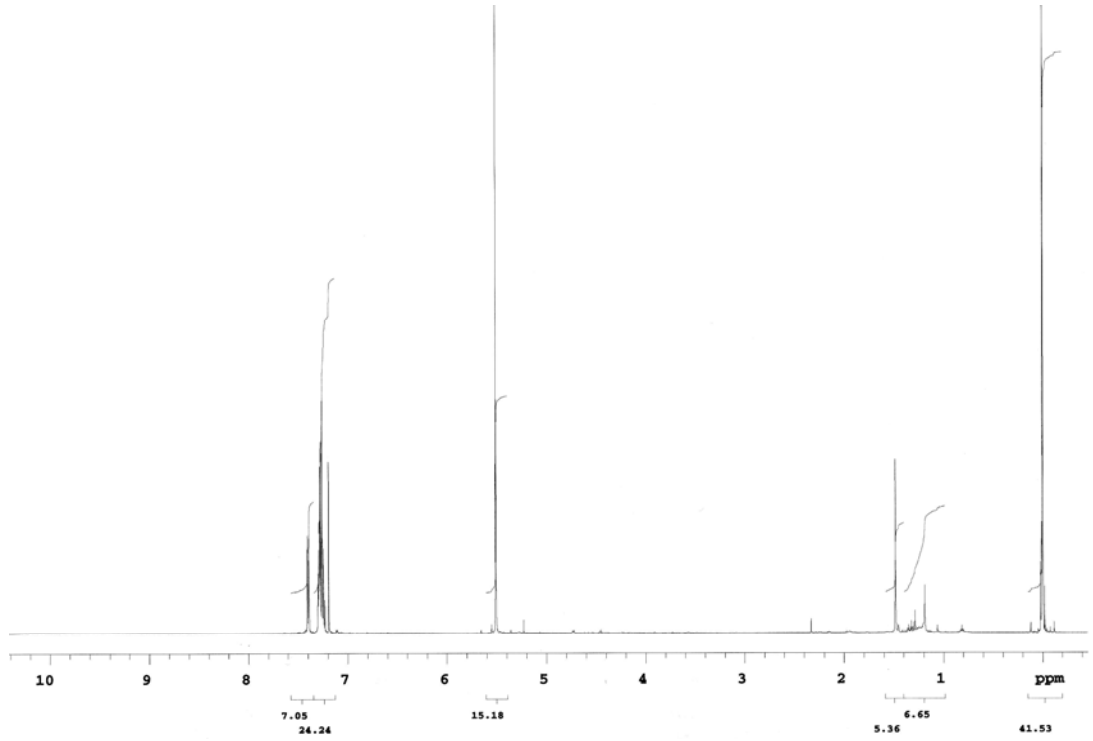


Şekil 3.41: 8 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu



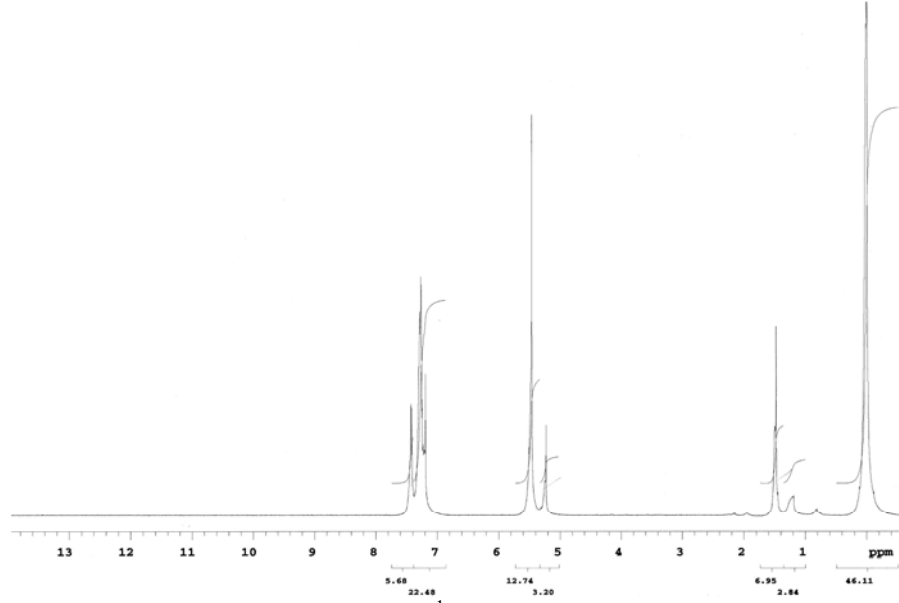
Şekil 3.42: 8 No'lu Bileşiğin MS/MS (+ESI) Spektrumu

7 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (O-CH_2) singleti $\delta = 5.50$ ppm'de, aromatik gruba ait multipletler $\delta = 7.24\text{-}7.41$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.43).



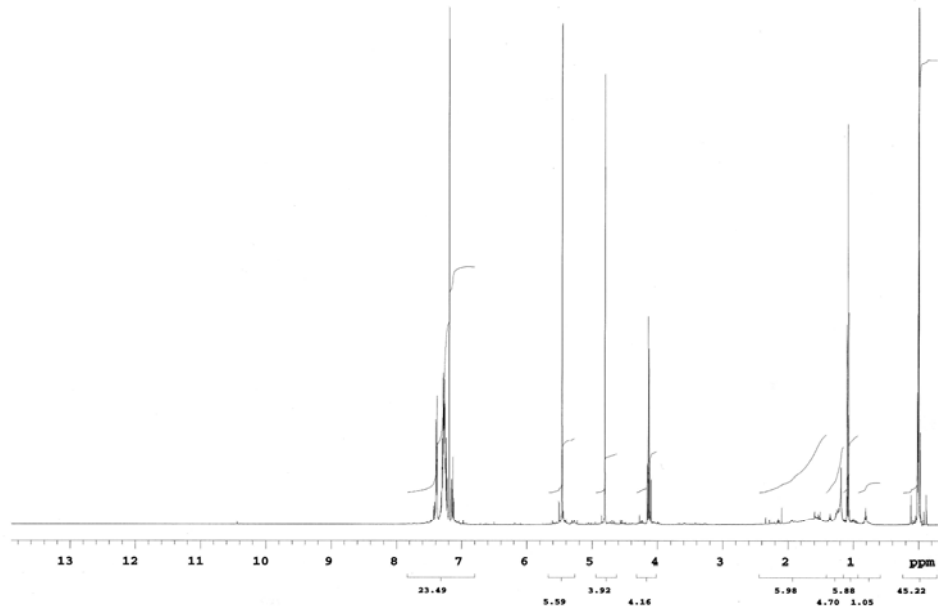
Şekil 3.43: 7 No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

8 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (O-CH_2) singleti $\delta = 5.46$ ppm'de, aromatik gruba ait multipletler $\delta = 7.19-7.43$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.44).



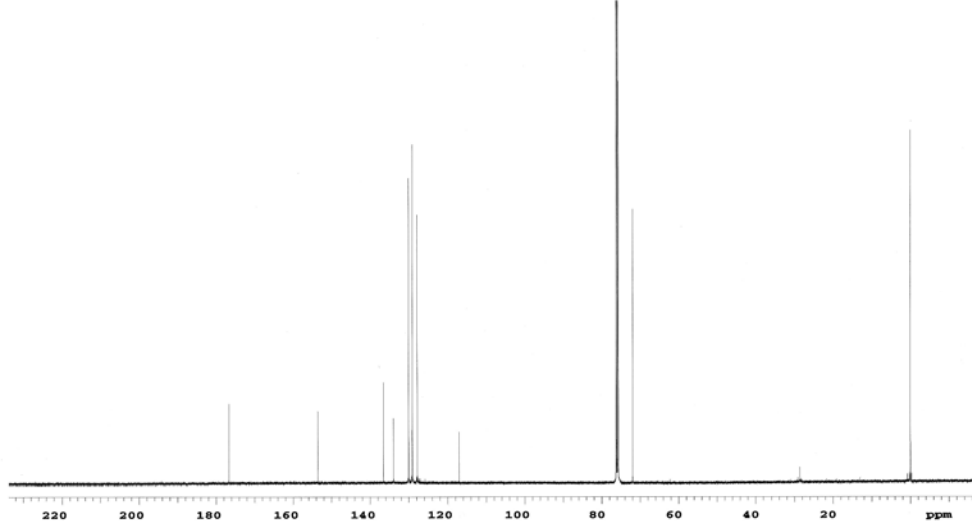
Şekil 3.44: **8** No'lu Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

9 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_3) tripleti $\delta = 1.08$ ppm'de, ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$) multipleti $\delta = 4.15$ ppm'de, (OH) singleti $\delta = 4.80$ ppm'de, (CH_2) singleti $\delta = 5.46$ ppm'de, aromatik gruba ait multipletler $\delta = 7.22-7.39$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.45).



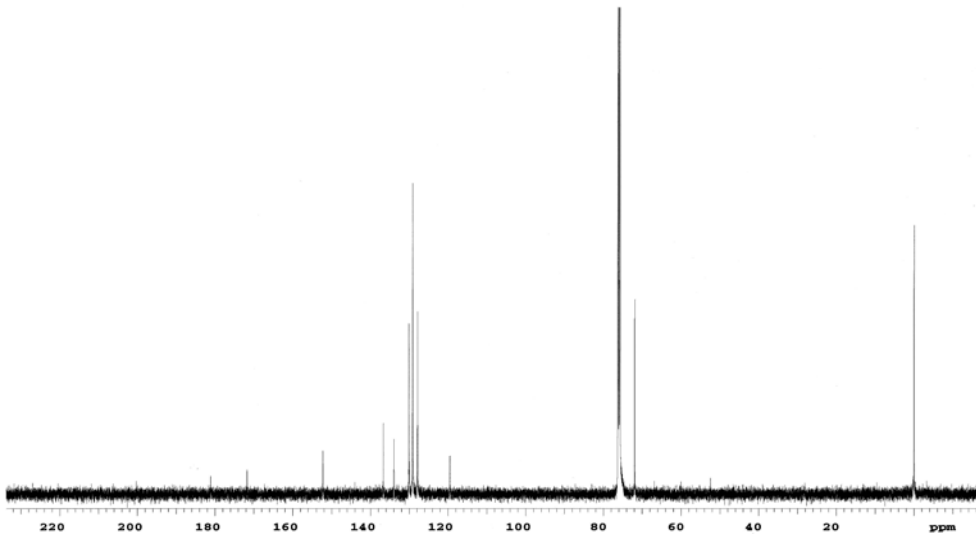
Şekil 3.45: **9** No'lu Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

7 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 72.0$ ppm'de (O-CH_2), aromatik gruba ait karbonlar $\delta = 116.9, 127.8, 129.0, 129.1, 130.0, 134.0$ ppm'de, $\delta = 136.6, 153.6$ ppm'de ($\text{S-C-C=O}, \text{O-C-C=O}$), $\delta = 176.7$ ppm'de (S-C-CO-C-O) gözlemlendi (Şekil 3.46).



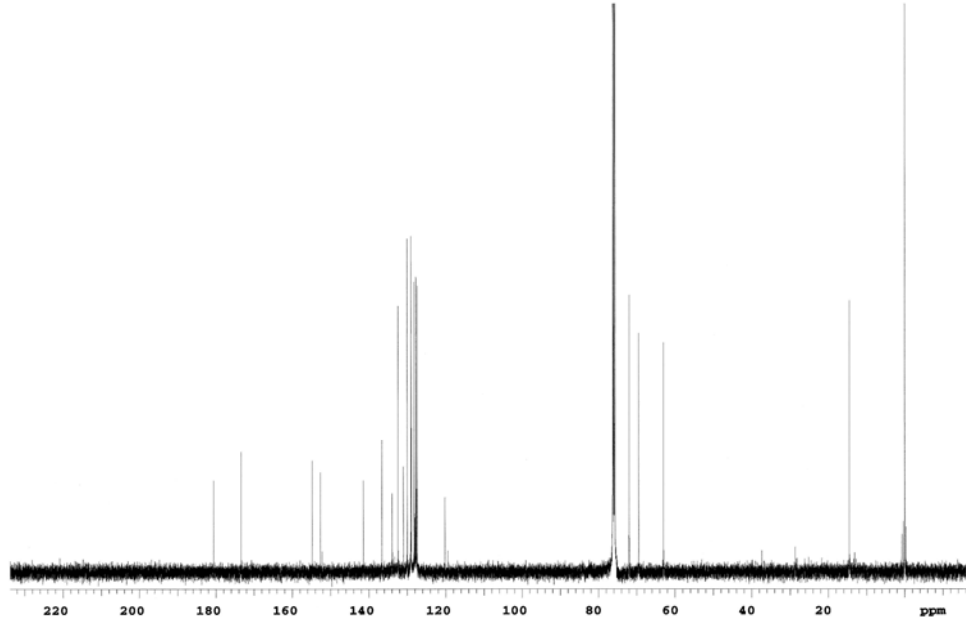
Şekil 3.46: **7** No'lu Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

8 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 72.0$ ppm'de (O-CH_2), aromatik gruba ait karbonlar $\delta = 119.5, 127.8, 129.1, 130.0, 134.0$ ppm'de, $\delta = 136.7, 152.3$ ppm'de ($\text{S-C-C=O}, \text{O-C-C=O}$), $\delta = 171.8, 181.1$ ppm'de ($\text{S-C-CO-C-S}, \text{O-C-CO-C-O}$) gözlemlendi (Şekil 3.47).



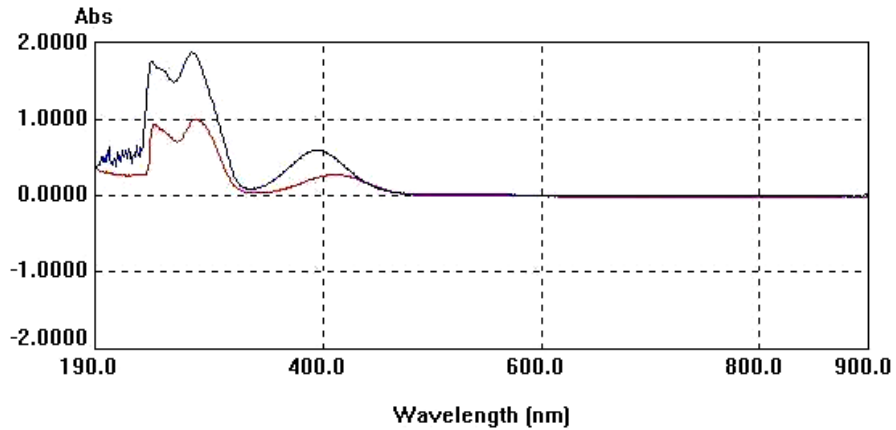
Şekil 3.47: **8** No'lu Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

9 Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 14.5$ ppm'de (CH_3), $\delta = 63.0, 69.5, 71.9, 72.0$ ppm'de ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3, \text{HO-CH}_2$), aromatik gruba ait karbonlar $\delta = 119.5, 120.2, 127.5, 127.6, 127.7, 127.8, 127.82, 127.9, 128.0, 128.2, 128.3, 129.0, 129.1, 130.0, 131.0, 132.4, 134.0$ ppm'de, $\delta = 136.7, 141.4, 152.7, 154.8$ ppm'de ($\text{S-C-C=O}, \text{O-C-C=O}$), $\delta = 173.3, 181.6$ ppm'de ($\text{S-C-CO-C-S}, \text{S-C-CO-C-O}$) gözlemlendi (Şekil 3.48).



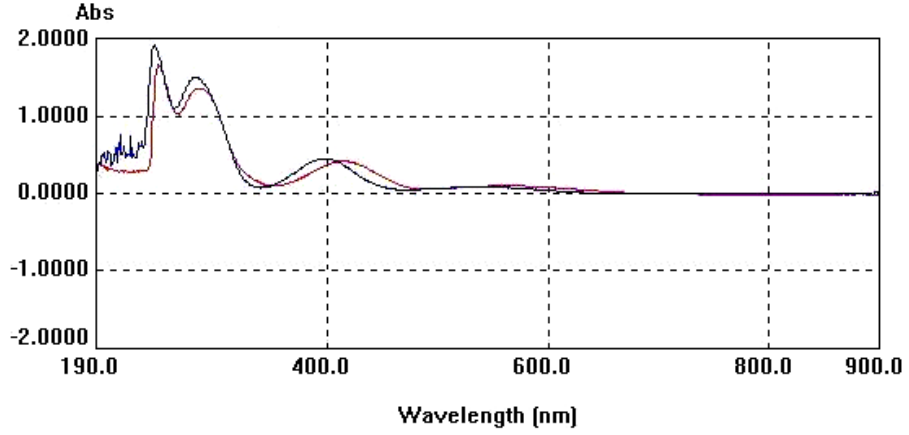
Şekil 3.48: **9** No'lu Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

7 Bileşiminin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log\epsilon$) = 410(3.32), 282(3.88), 244(3.85) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log\epsilon$) = 394(3.77), 278(4.07), 241(4.04) nm olarak bulundu (Şekil 3.49).



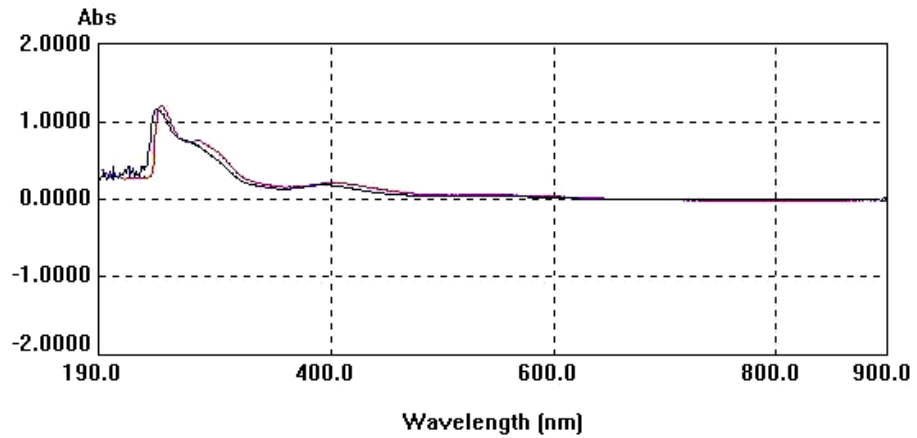
Şekil 3.49: **7** No'lu Bileşiminin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

8 Bileşğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 414(3.60), 281(4.11), 246(4.20) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 398(3.63), 279(4.16), 242(4.26) nm olarak bulundu (Şekil 3.50).



Şekil 3.50: **8** No'lu Bileşğinin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

9 Bileşğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 401(3.78), 278(4.34), 245(4.53) nm, UV-vis(Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 393(3.54), 242(4.34) nm olarak bulundu (Şekil 3.51).



Şekil 3.51: **9** No'lu Bileşğinin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

Tablo 3.5: **7**, **8** ve **9** No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları

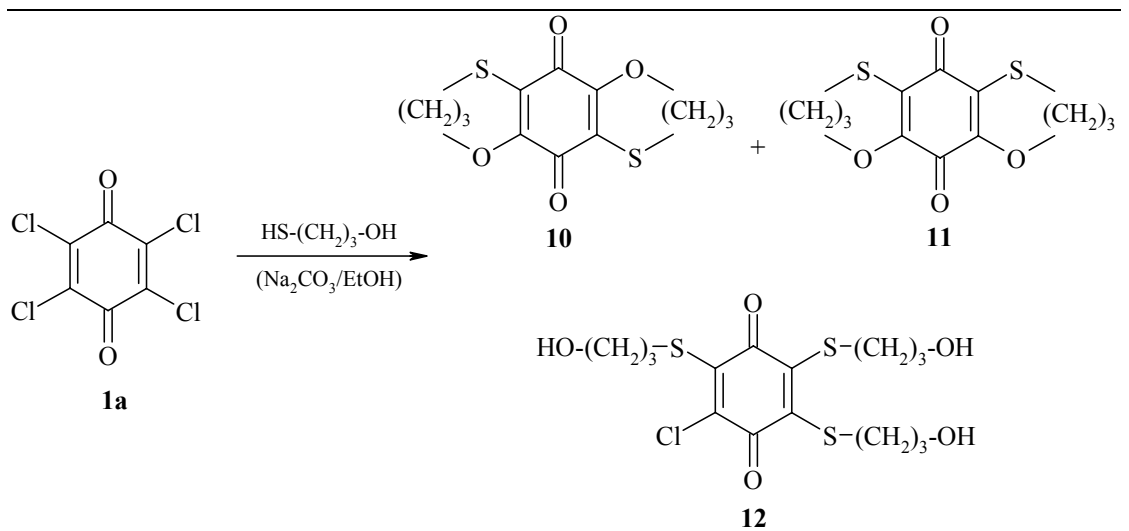
Bileşik	λ^a (log ϵ)	λ^b (log ϵ)
7	410 (3.32), 282 (3.88), 244 (3.85)	394 (3.77), 278 (4.07), 241 (4.04)
8	414 (3.60), 281 (4.11), 246 (4.20)	398 (3.63), 279 (4.16), 242 (4.26)
9	401 (3.78), 278 (4.34), 245 (4.53)	393 (3.54), 242 (4.34)

^aCHCl₃; ^bDioksan

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

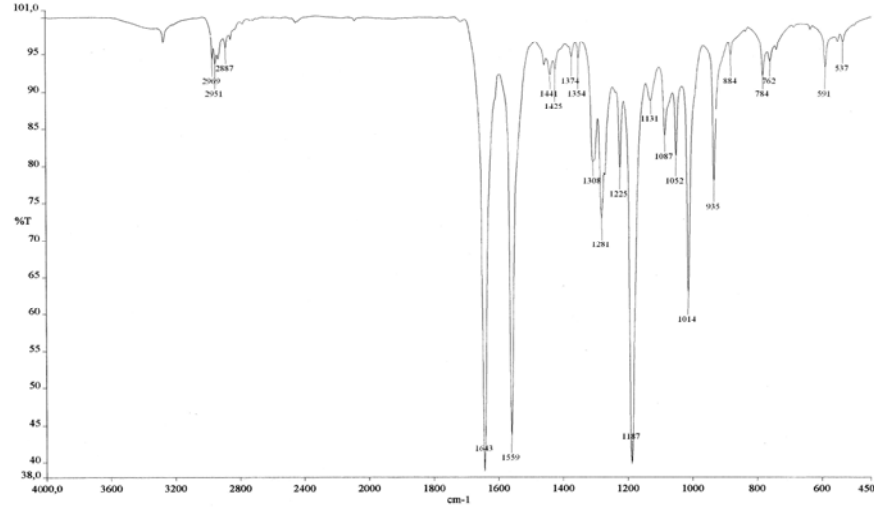
3.1.4. *p*-Kloranil ile 3-Merkapto-1-propanol'ün Reaksiyonu:

p-Kloranil **1a** ile 3-Merkapto-1-propanol'ün etanolde sodyum karbonat varlığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni S,O-süstitüe benzokinon **10**, **11** ve **12** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı (kolon çözücüsü: CH₂Cl₂).



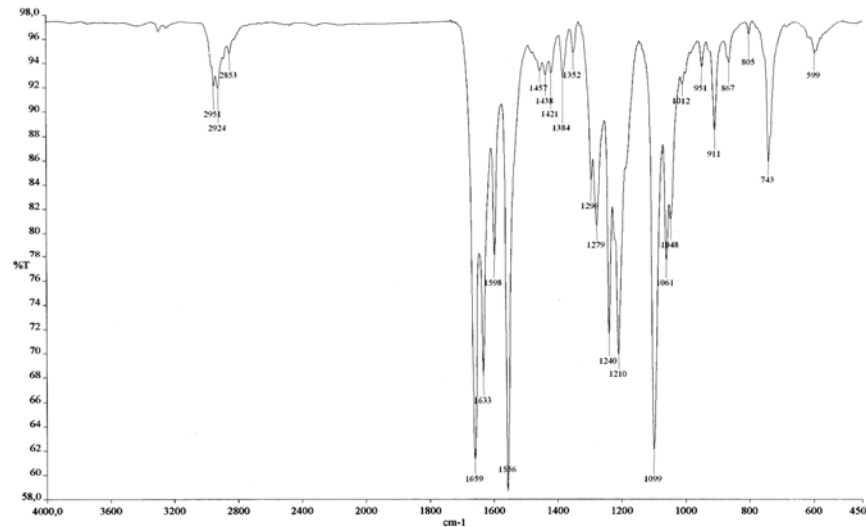
(3.4)

10 Bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2969, 2951, 2887 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1643 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1559 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.52).



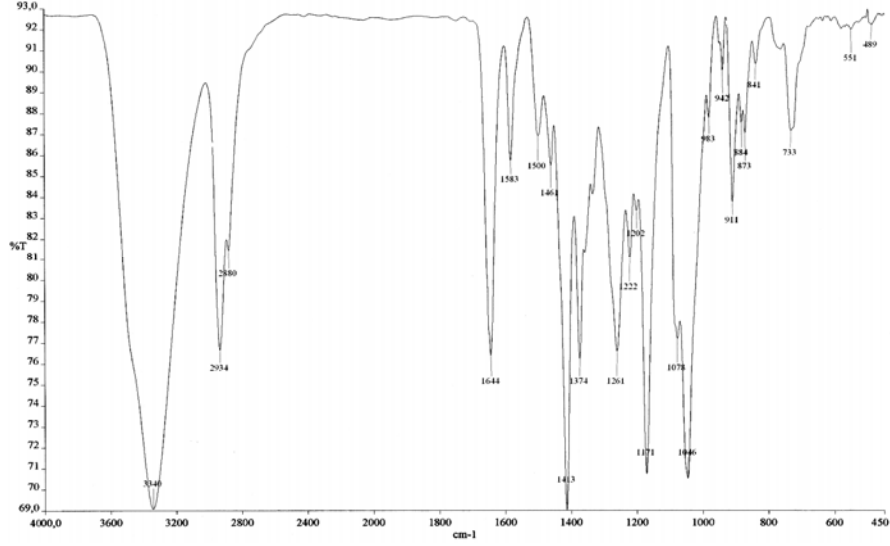
Şekil 3.52: **10** No'lu Bileşiminin IR (KBr) Spektrumu

11 Bileşiminin IR (KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2951, 2924, 2853 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1659, 1633 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1598, 1556 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.53).



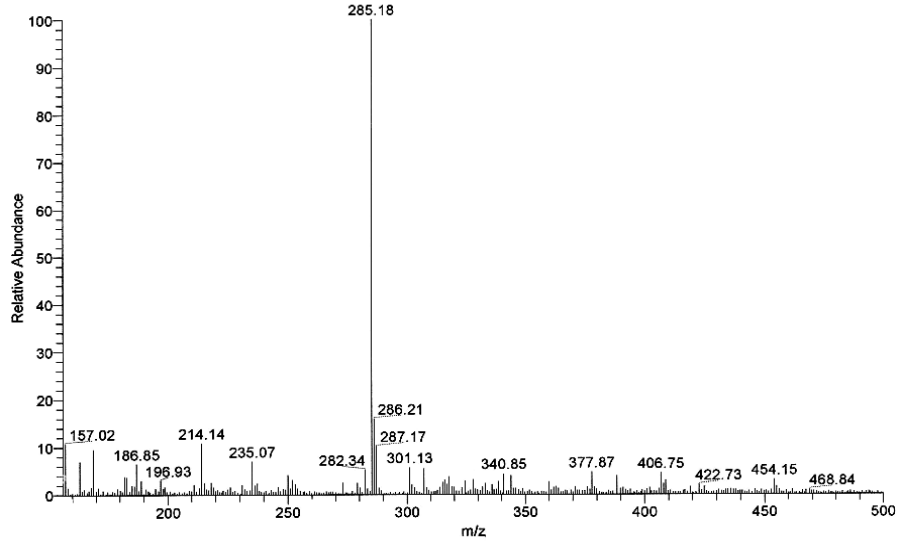
Şekil 3.53: **11** No'lu Bileşiminin IR (KBr) Spektrumu

12 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (OH) bağlarına ait karakteristik gerilme bandı $\nu = 3340 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2934, 2880 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1644 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1583 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.54).



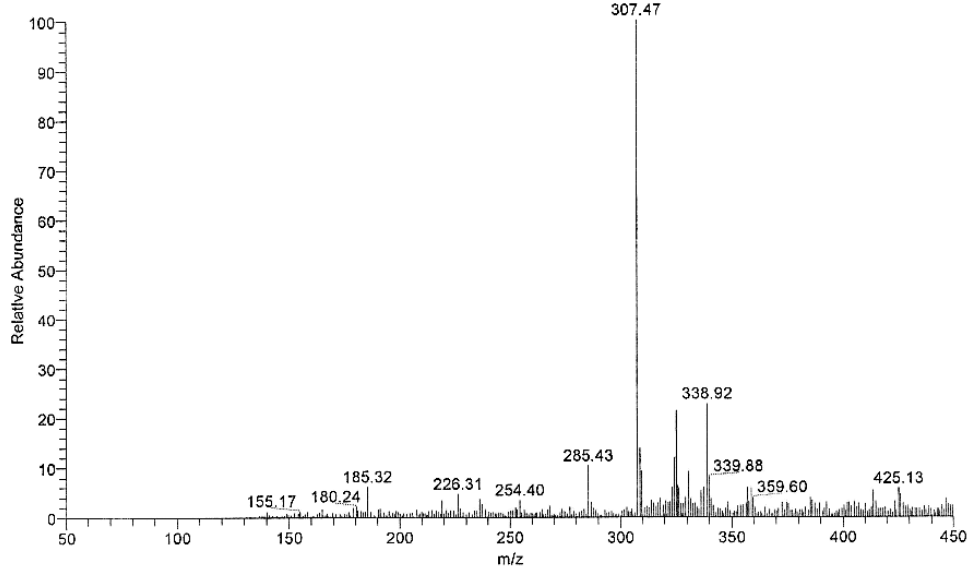
Şekil 3.54: **12** No'lu Bileşiğın IR (KBr) Spektrumu

10 Bileşiğinin ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$, $M = 284.35 \text{ g/mol}$) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (+ESI): $m/z = 285.18 (M+H)^+$ olarak bulundu (Şekil 3.55).



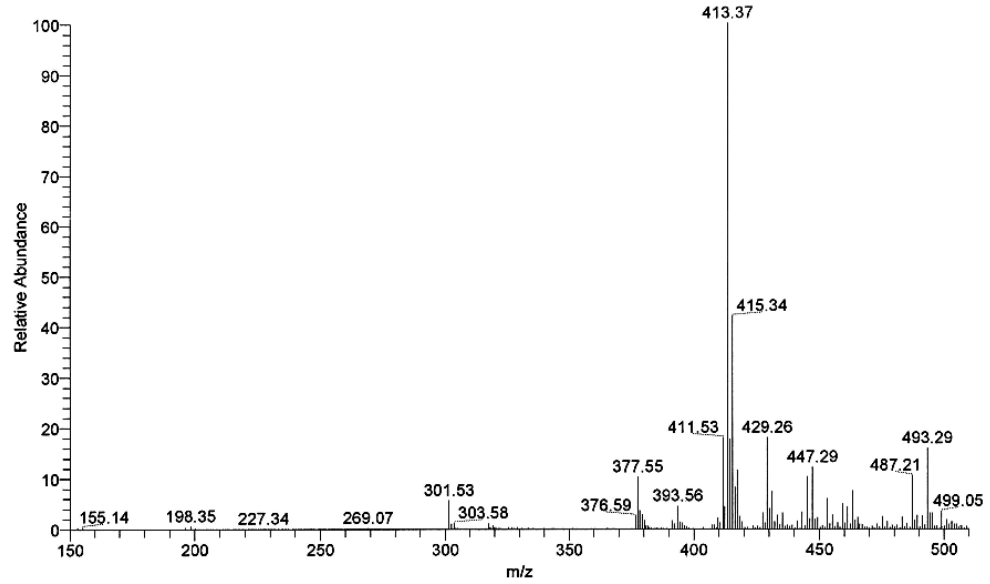
Şekil 3.55: **10** No'lu Bileşiğın MS (+ESI) Spektrumu

11 Bileşiğinin ($C_{12}H_{12}O_4S_2$, $M = 284.35$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki MS (+ESI): $m/z = 285.43$ ($M+H$)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.56).



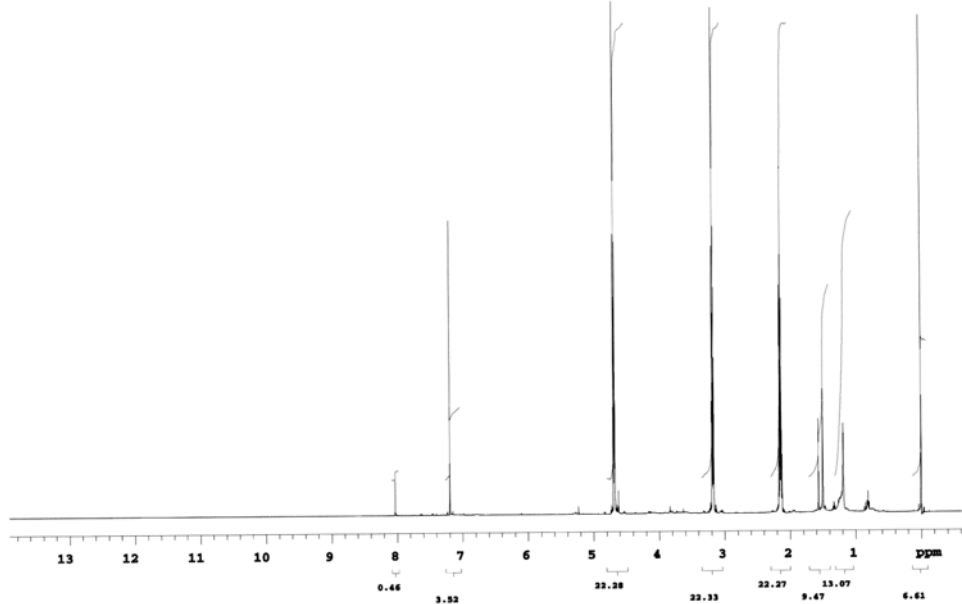
Şekil 3.56: **11** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu

12 Bileşiğinin ($C_{15}H_{21}ClO_5S_3$, $M = 412.98$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (-ESI): $m/z = 413.37$ (M)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.57).



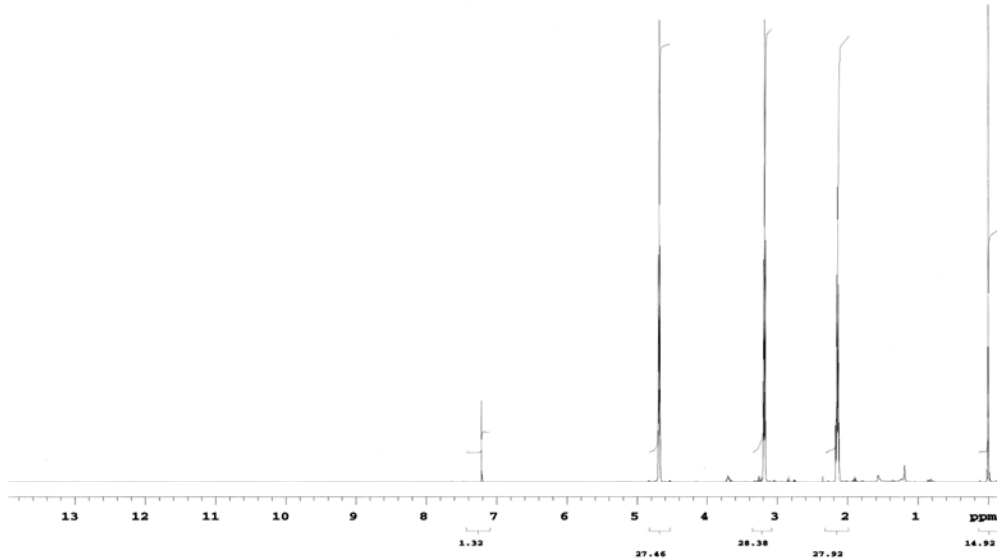
Şekil 3.57: **12** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

10 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)$ grubuna ait multiplet $\delta = 2.12\text{-}2.17$ ppm'de, (S-CH_2) grubuna ait triplet $\delta = 3.18$ ppm'de, (O-CH_2) grubuna ait triplet $\delta = 4.69$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.58).



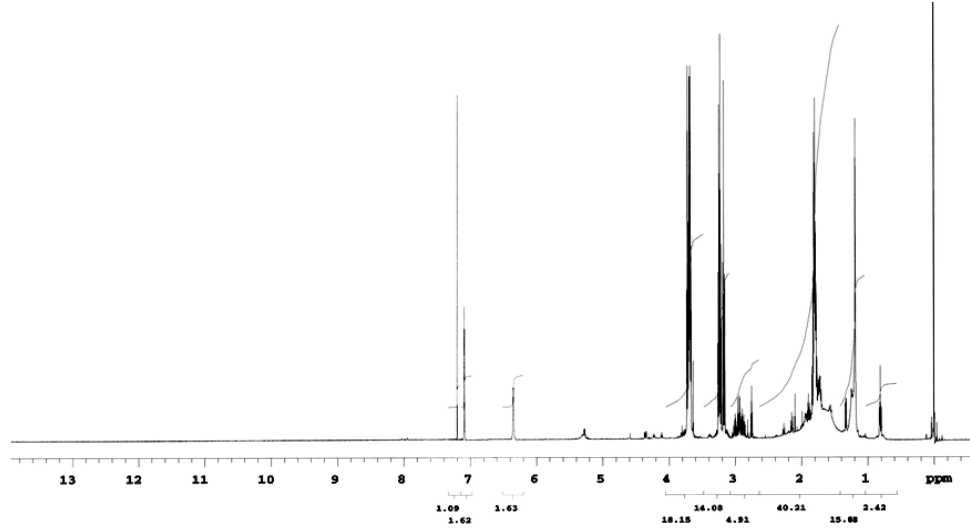
Şekil 3.58: **10** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

11 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)$ grubuna ait multiplet $\delta = 2.14\text{-}2.17$ ppm'de, (S-CH_2) grubuna ait triplet $\delta = 3.19$ ppm'de, (O-CH_2) grubuna ait multiplet $\delta = 4.68\text{-}4.70$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.59).



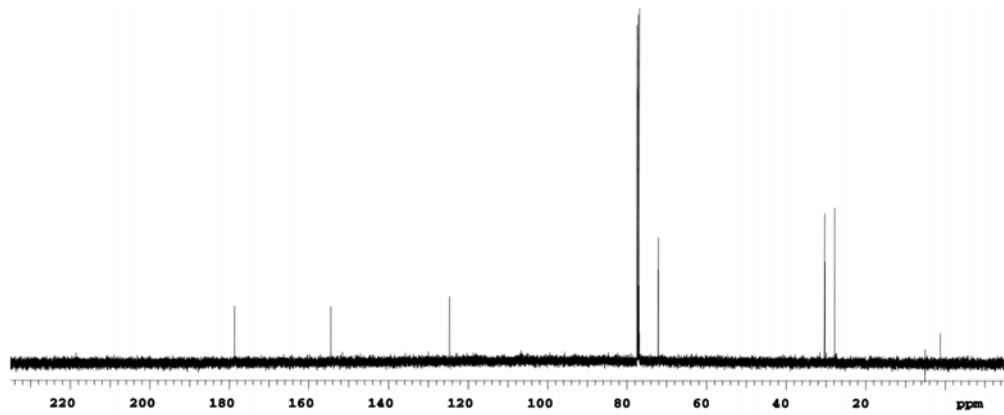
Şekil 3.59: **11** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

12 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)$ grubuna ait multipletler $\delta = 1.75\text{-}1.84$ ppm aralığında, (S-CH_2) gruplarına ait tripletler ve multipletler $\delta = 3.17, 3.22\text{-}3.27$ ppm'de, (O-CH_2) grubuna ait multipet $\delta = 3.66\text{-}3.73$ ppm'de, (OH) gurubuna ait singletler $\delta = 6.35, 7.10$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.60).



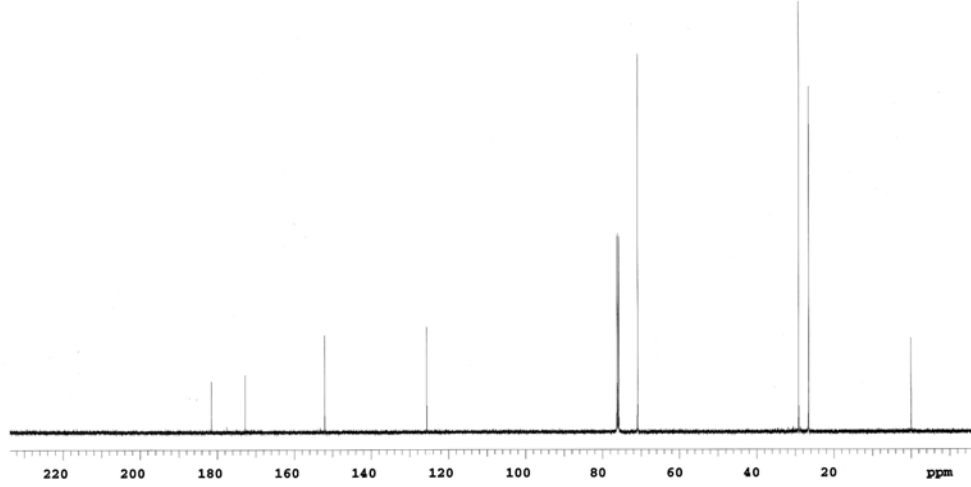
Şekil 3.60: **12** No'lu Bileşiğın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

10 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 27.8, 30.3$ ppm'de $(\text{S-CH}_2, \text{O-CH}_2\text{-CH}_2)$, $\delta = 72.2$ ppm'de (O-CH_2) , $\delta = 124.7, 154.5$ ppm'de $(\text{S-C-C=O}, \text{O-C-C=O})$, $\delta = 178.7$ ppm'de (S-C-CO-C-O) gözlemlendi (Şekil 3.61).



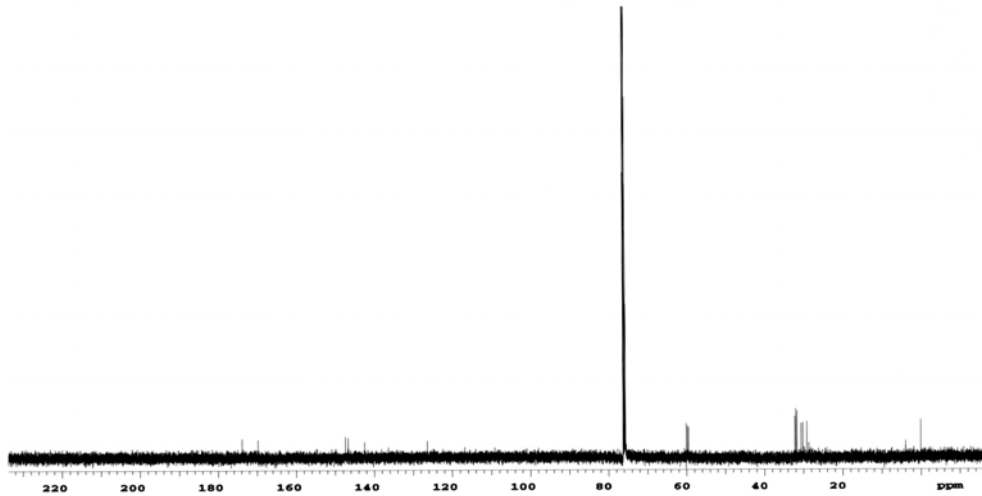
Şekil 3.61: **10** No'lu Bileşiğın $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

11 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 26.5, 29.1$ ppm'de ($\text{S-CH}_2, \text{O-CH}_2\text{-CH}_2$), $\delta = 70.9$ ppm'de (O-CH_2), $\delta = 125.6, 152.1$ ppm'de ($\text{S-C-C=O}, \text{O-C-C=O}$), $\delta = 172.8, 181.5$ ppm'de ($\text{S-C-CO-C-S}, \text{O-C-CO-C-O}$) gözlemlendi (Şekil 3.62).



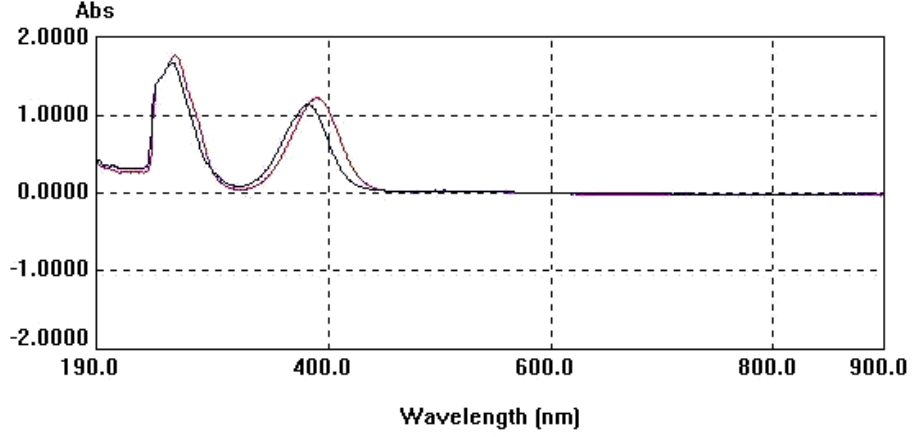
Şekil 3.62: **11** No'lu Bileşiğın $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

12 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 29.2, 30.2, 30.7, 31.7, 32.0, 32.3$ ppm'de ($\text{S-CH}_2, \text{HO-CH}_2\text{-CH}_2$), $\delta = 59.5, 59.8, 60.0$ ppm'de (HO-CH_2), $\delta = 126.9, 142.2, 146.7, 147.4$ ppm'de ($\text{S-C-C=O}, \text{Cl-C-C=O}$), $\delta = 170.1, 173.9$ ppm'de ($\text{S-C-CO-C-S}, \text{Cl-C-CO-C-S}$) gözlemlendi (Şekil 3.63).



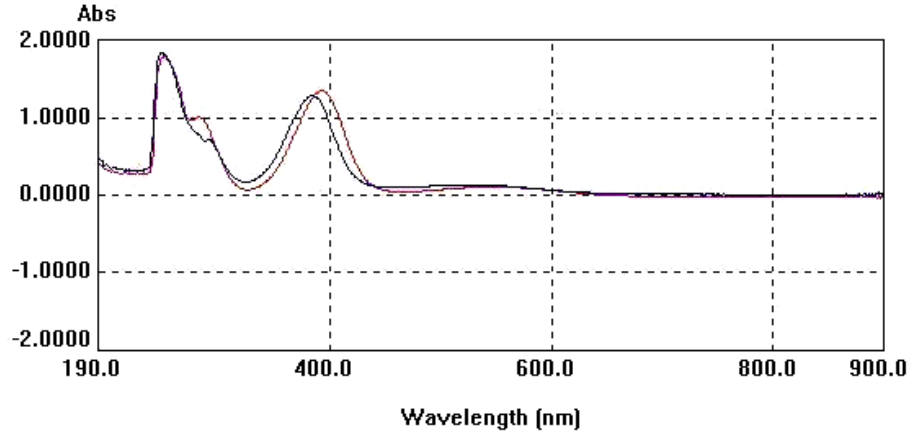
Şekil 3.63: **12** No'lu Bileşiğın $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

10 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 389(3.69), 261(3.86), nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 381(3.90), 258(4.08) nm olarak bulundu (Şekil 3.64).



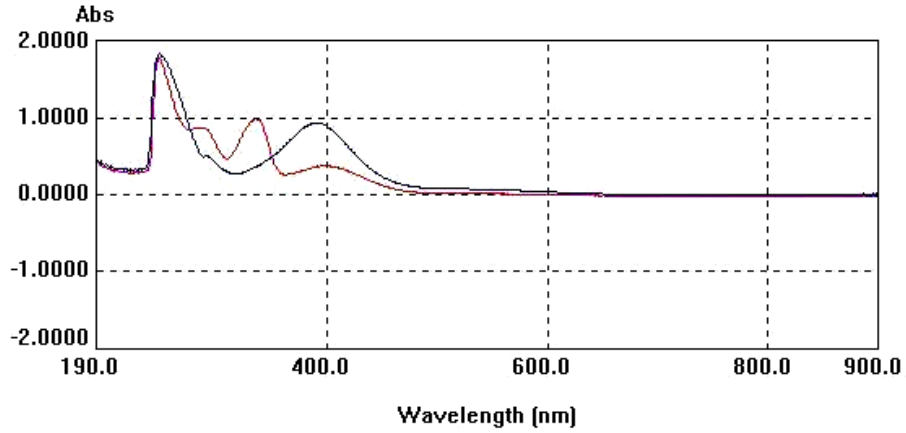
Şekil 3.64: **10** No'lu Bileşiğın UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

11 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 391(2.80), 281(2.70), 248(2.92) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 383(3.87), 290(3.61), 248(4.02) nm olarak bulundu (Şekil 3.65).



Şekil 3.65: **11** No'lu Bileşiğın UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

12 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 396(3.49), 334(3.91), 283(3.86), 246 (4.17) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 394(3.37), 283(3.73), 246(4.04) nm olarak bulundu (Şekil 3.66).



Şekil 3.66: **12** No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

Tablo 3.6: **10**, **11** ve **12** No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları

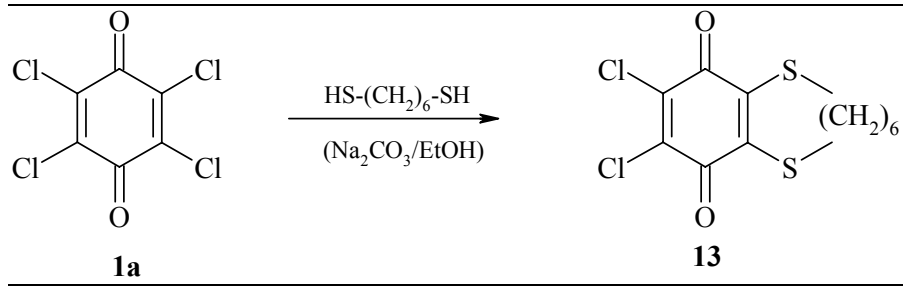
Bileşik	λ^a (log ϵ)	λ^b (log ϵ)
10	389 (3.69), 261 (3.86)	381 (3.90), 258 (4.08)
11	391 (2.80), 281 (2.70), 248 (2.92)	383 (3.87), 290 (3.61), 248 (4.02)
12	396 (3.49), 334 (3.91), 283 (3.86), 246 (4.17)	394 (3.37), 283 (3.73), 246 (4.04)

^a CHCl_3 ; ^b Dioksan

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

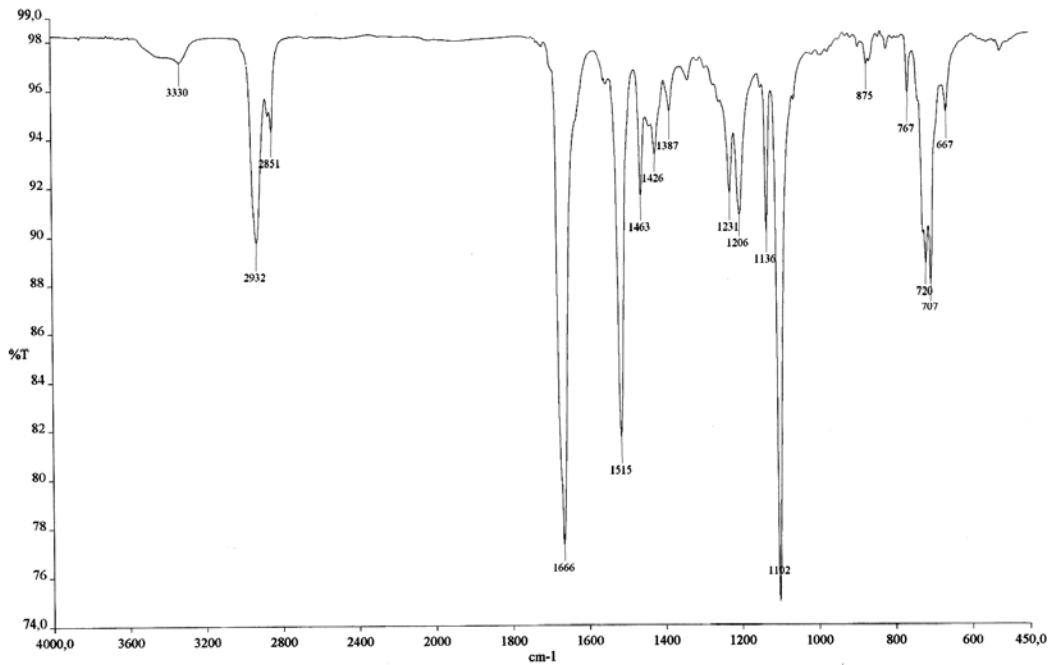
3.1.5. *p*-Kloranil ile 1,6-Hekzanditiyol'ün Reaksiyonu:

p-Kloranil **1a** ile 1,6-hekzanditiyol'ün etanolde sodyum karbonat varlığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni S-süstitüe benzokinon **13** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı (kolon çözücüsü: Petrol eteri/ CH_2Cl_2 (1:1)).



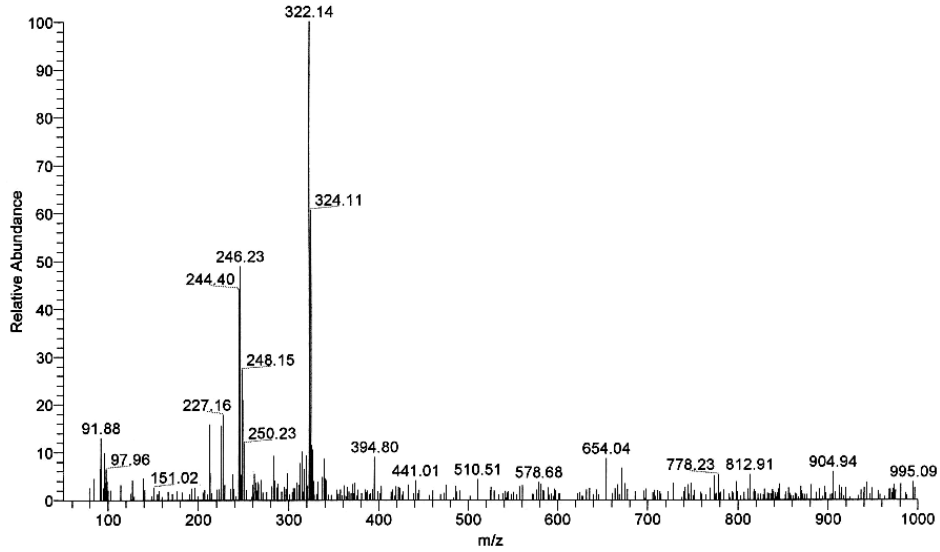
(3.5)

13 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2932, 2851 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1666 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1515 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.67).



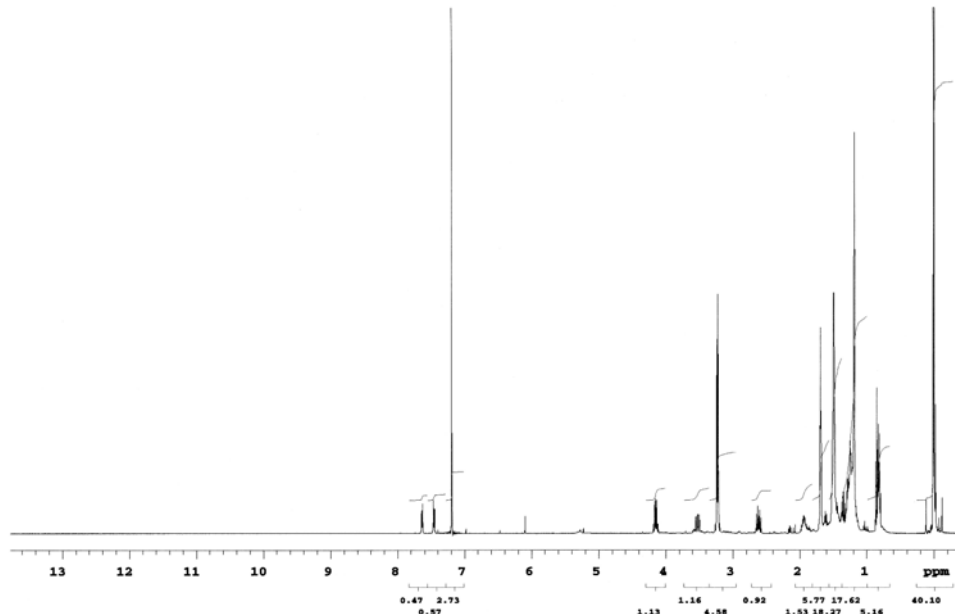
Şekil 3.67: **13** No'lu Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu

13 Bileşiğinin ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}_2$, $M = 323.26 \text{ g/mol}$) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (-ESI): $m/z = 322.14 \text{ (M-H)}^-$ olarak bulundu (Şekil 3.68).



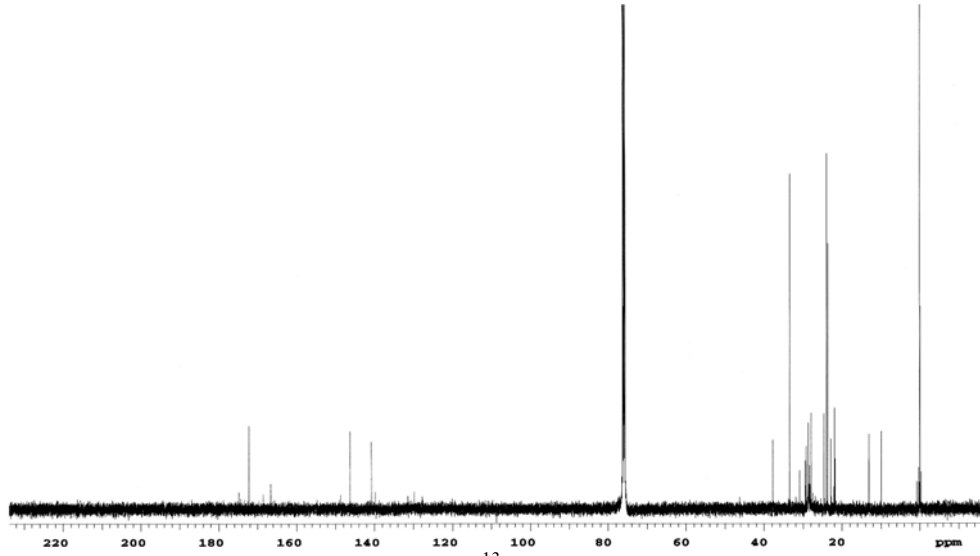
Şekil 3.68: 13 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu

13 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) grubuna ait multiplet $\delta = 1.22\text{-}1.29$ ppm'de, (S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$) grubuna ait multiplet $\delta = 1.68\text{-}1.70$ ppm'de, (S- CH_2) grubuna ait triplet $\delta = 3.23$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.69).



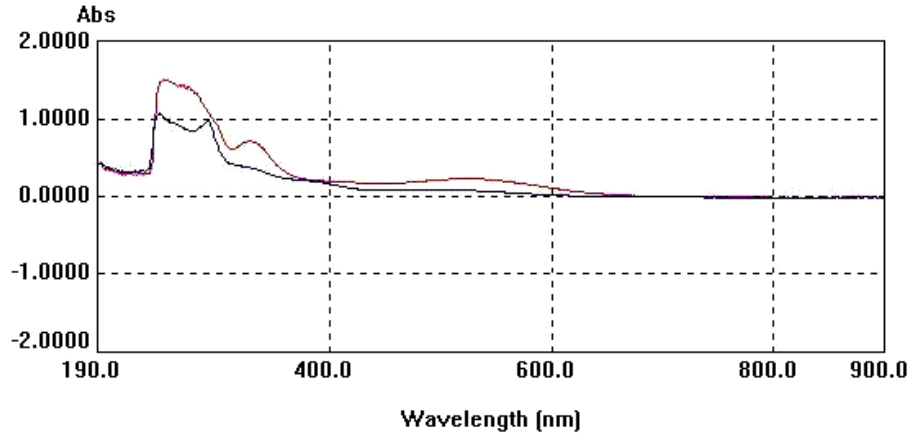
Şekil 3.69: 13 No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

13 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 23.7, 24.0$ ppm'de (CH_2), $\delta = 33.4$ ppm'de (S- CH_2), $\delta = 140.8, 148.7$ ppm'de (S- C-C=O , Cl- C-C=O), $\delta = 172.3$ ppm'de (S- C-CO-C-Cl) gözlemlendi (Şekil 3.70).



Şekil 3.70: **13** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

13 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log\epsilon$) = 522(3.57), 326(4.06), 251(4.39) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log\epsilon$) = 289(3.80), 245(3.84) nm olarak bulundu (Şekil 3.71).



Şekil 3.71: **13** No'lu Bileşiğın UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

Tablo 3.7: **13** No'lu Bileşiğın UV-Vis Spektrumları

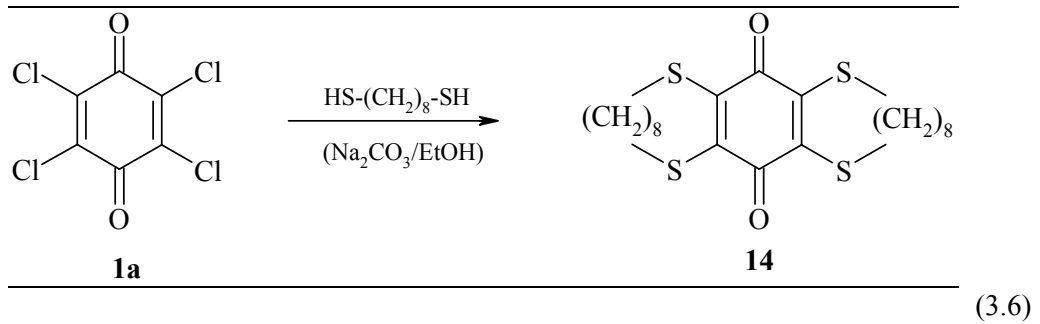
Bileşik	λ^a ($\log\epsilon$)	λ^b ($\log\epsilon$)
13	522 (3.57), 326 (4.06), 251 (4.39)	289 (3.80), 245 (3.84)

^a CHCl_3 ; ^b Dioksan

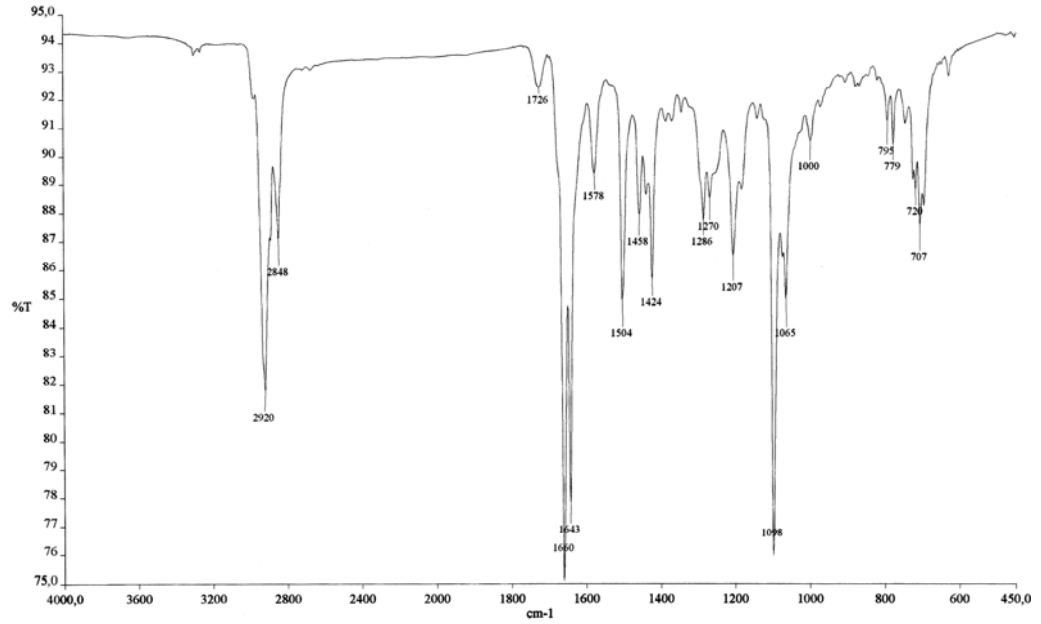
13 No'lu Bileşiğın spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.6. *p*-Kloranil ile 1,8-Oktanditiyol'ün Reaksiyonu:

p-Kloranil **1a** ile 1,8-oktanditiyol'ün etanolde sodyum karbonat varlığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni S-süstitüe benzokinon **14** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı (kolon çözücüsü: Petrol eteri/CH₂Cl₂(1:1)].

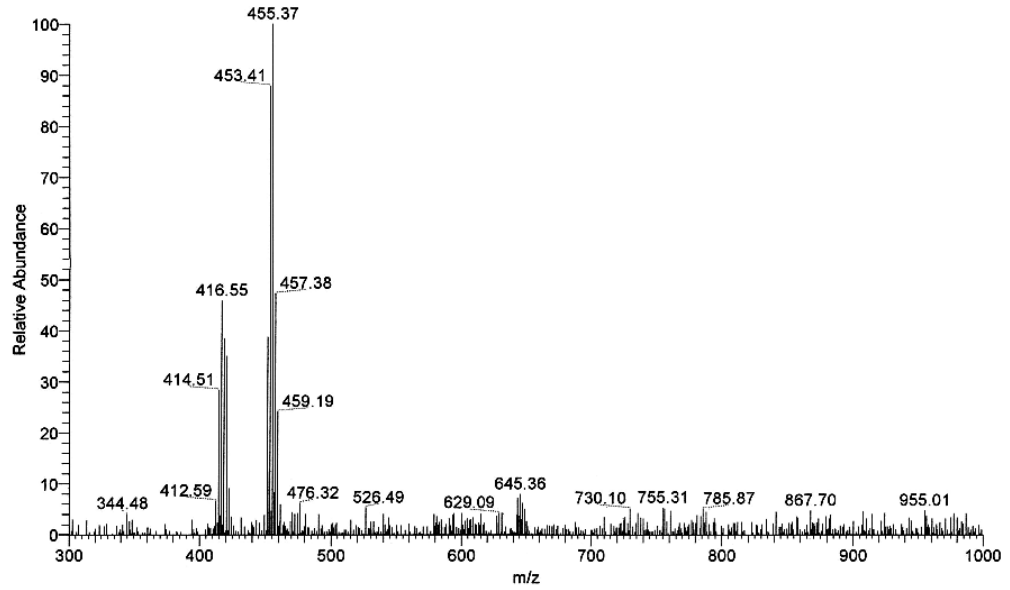


14 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2920, 2848 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon halkasında bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1578 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.72).

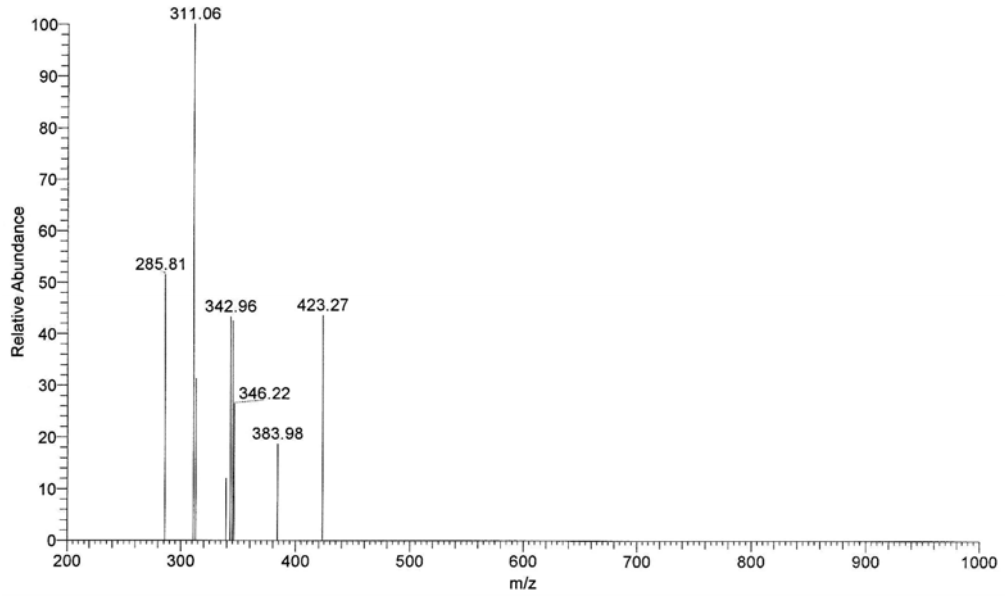


Şekil 3.72: **14** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

14 Bileşiğinin ($C_{22}H_{32}O_2S_4$, $M = 456.76$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (-ESI): $m/z = 455.37$ ($M-H$)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.73). Yapıdan bir [-S-(CH₂)₈] grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 311.06$ [$M-S-(CH_2)_8$]⁻ olarak bulundu (Şekil 3.74).

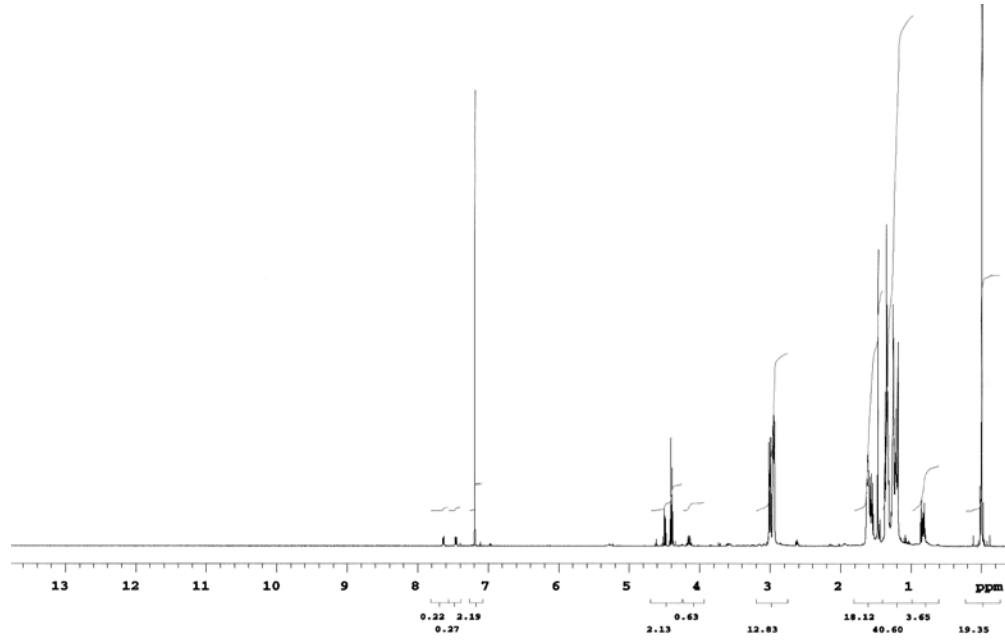


Şekil 3.73: **14** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu



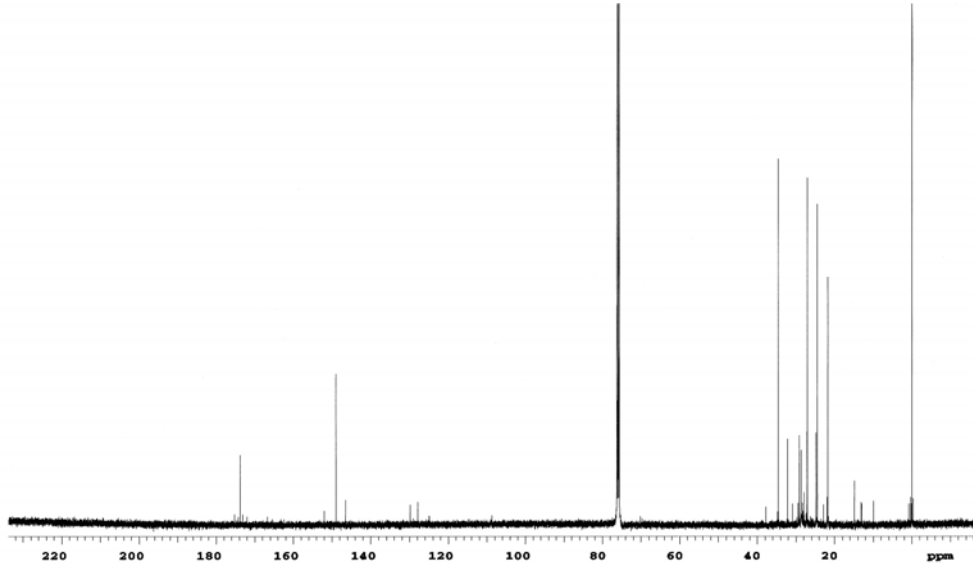
Şekil 3.74: **14** No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu

14 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_2) grubuna ait multiplet $\delta = 1.18\text{-}1.30$ ppm'de, ($\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$) grubuna ait multiplet $\delta = 1.53\text{-}1.63$ ppm'de, (S-CH_2) grubuna ait multiplet $\delta = 2.95\text{-}3.02$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.75).



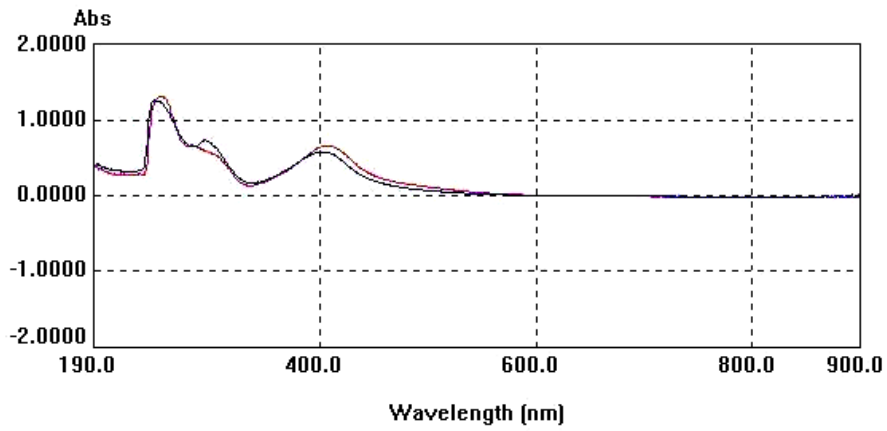
Şekil 3.75: **14** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

14 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 21.7, 24.5, 27.1$ ppm'de (CH_2), $\delta = 34.6$ ppm'de (S-CH_2), $\delta = 149.0$ ppm'de (S-C-C=O), $\delta = 173.8$ ppm'de (C=O) gözlemlendi (Şekil 3.76).



Şekil 3.76: **14** No'lu Bileşiğın ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

14 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 407(3.58), 281(3.58), 252(3.88) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 401(3.60), 292(3.70), 246(3.94) nm olarak bulundu (Şekil 3.77).



Şekil 3.77: **14** No'lu Bileşiğın UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

Tablo 3.8: **14** No'lu Bileşiğin UV-Vis Spektrumları

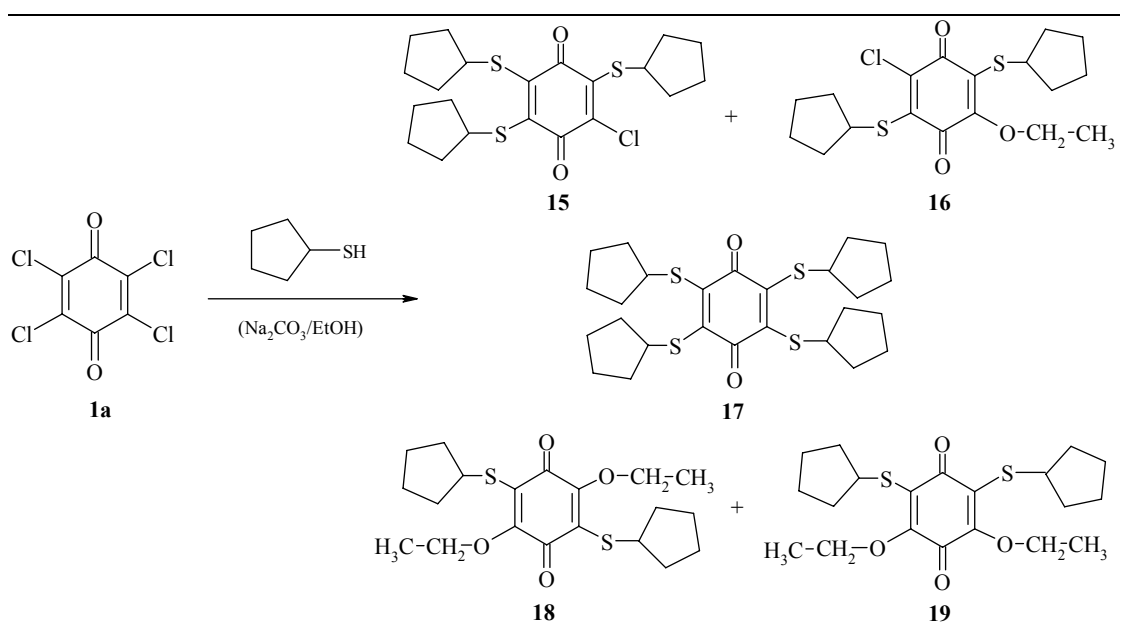
Bileşik	λ^a (log ϵ)	λ^b (log ϵ)
14	407 (3.58), 281 (3.58), 252 (3.88)	401 (3.60), 292 (3.70), 246 (3.94)

^aCHCl₃; ^bDioksan

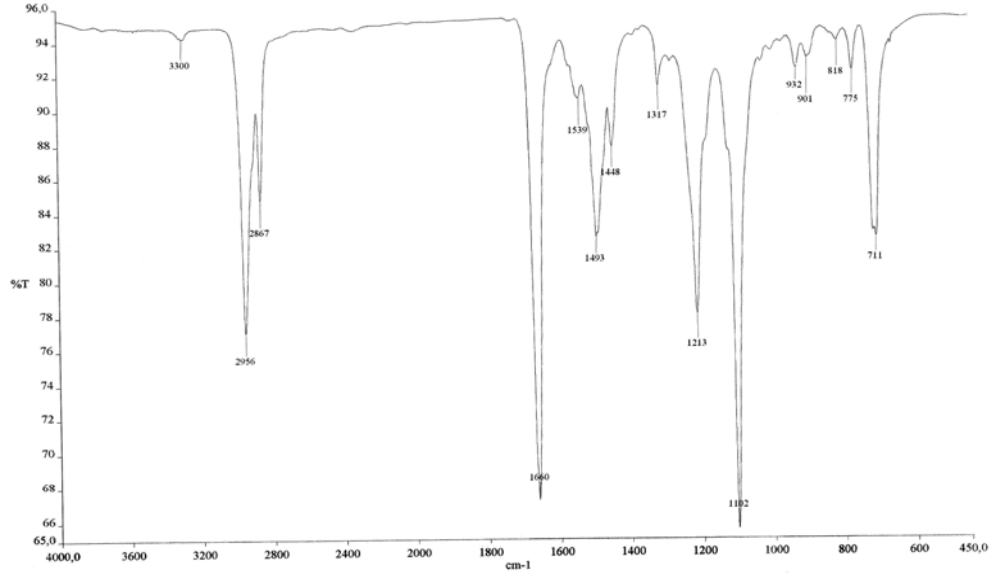
14 No'lu Bileşiğin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.7. *p*-Kloranil ile Siklopentil Merkaptan'ın Reaksiyonu:

p-Kloranil **1a** ile Siklopentil merkaptan'ın etanolde sodyum karbonat varlığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni S-, S,O-süstitüe benzokinon **15**, **16**, **17**, **18** ve **19** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: Petrol eteri/CHCl₃(1:1)].

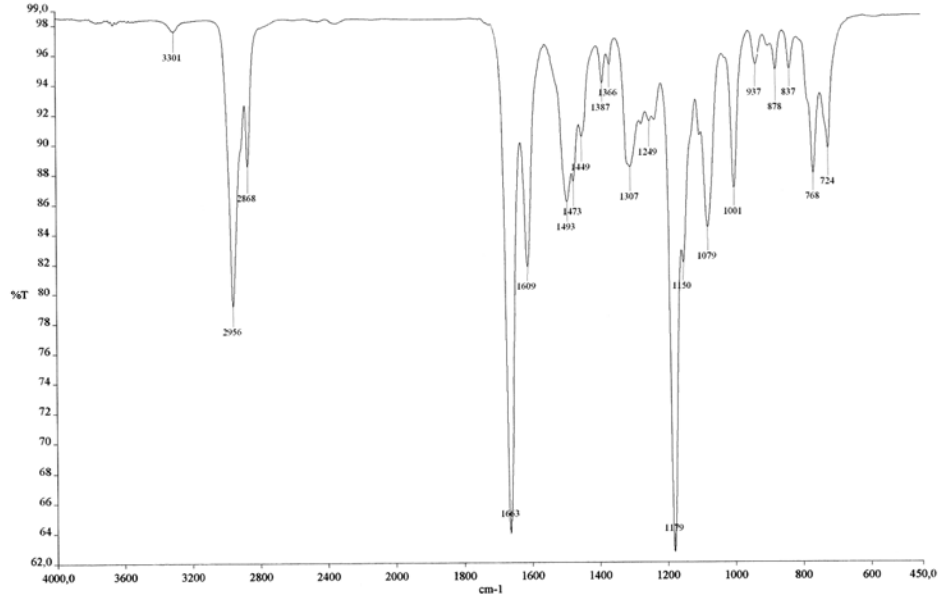


15 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2956, 2867$ cm^{-1} 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1660$ cm^{-1} 'de, benzokinonda bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1539$ cm^{-1} 'de görüldü (Şekil 3.78).



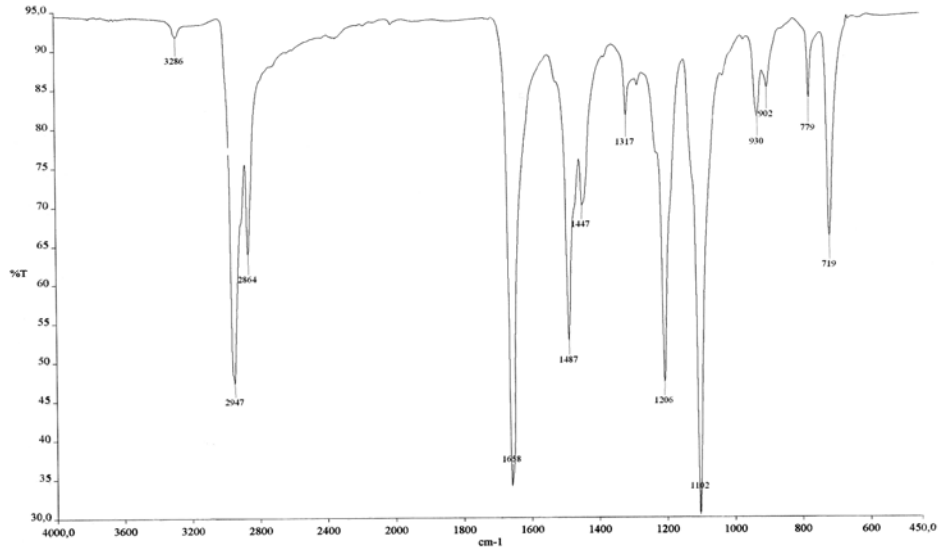
Şekil 3.78: **15** No'lu Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu

16 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2956, 2868$ cm^{-1} 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1663$ cm^{-1} 'de, benzokinonda bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1609$ cm^{-1} 'de görüldü (Şekil 3.79).



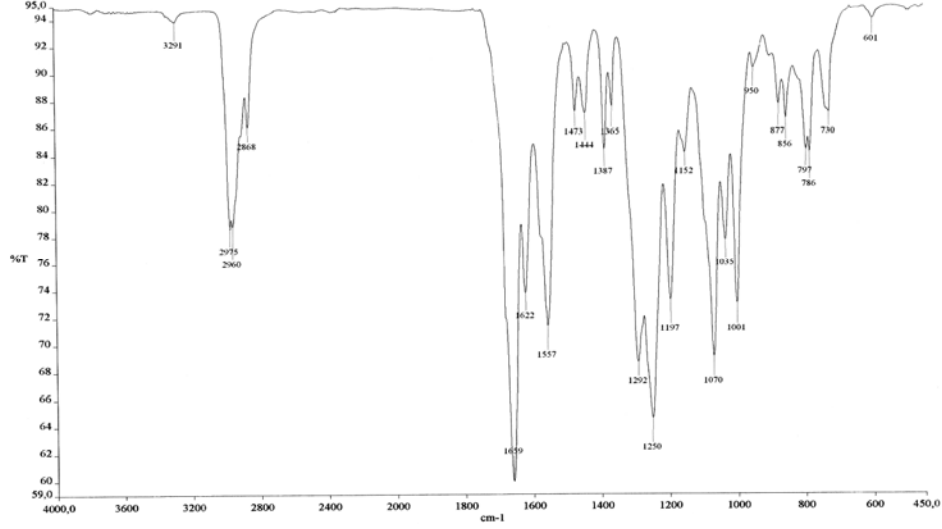
Şekil 3.79: 16 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

17 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2947, 2864$ cm^{-1} 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1658$ cm^{-1} 'de, benzokinonda bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1487$ cm^{-1} 'de görüldü (Şekil 3.80).



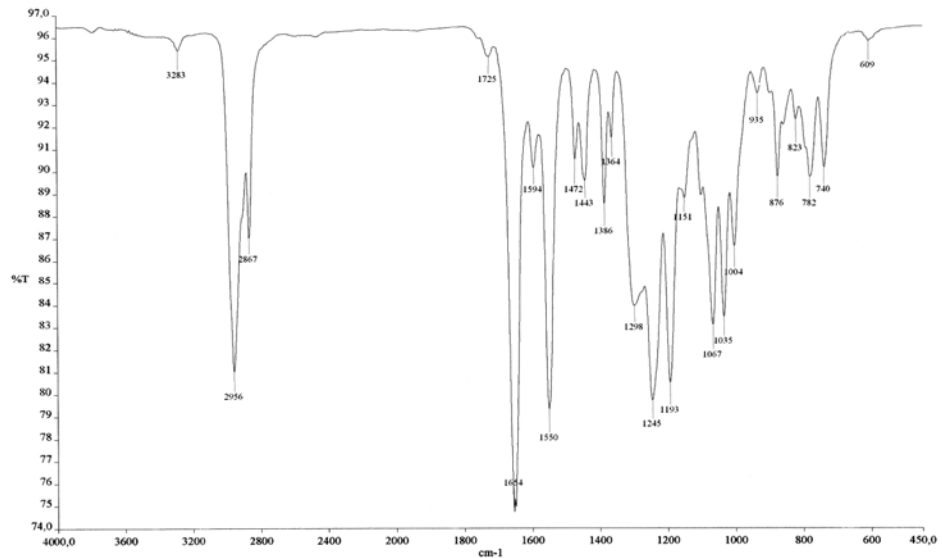
Şekil 3.80: 17 No'lu Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu

18 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2975, 2960, 2868 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1659 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinonda bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1557 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.81).



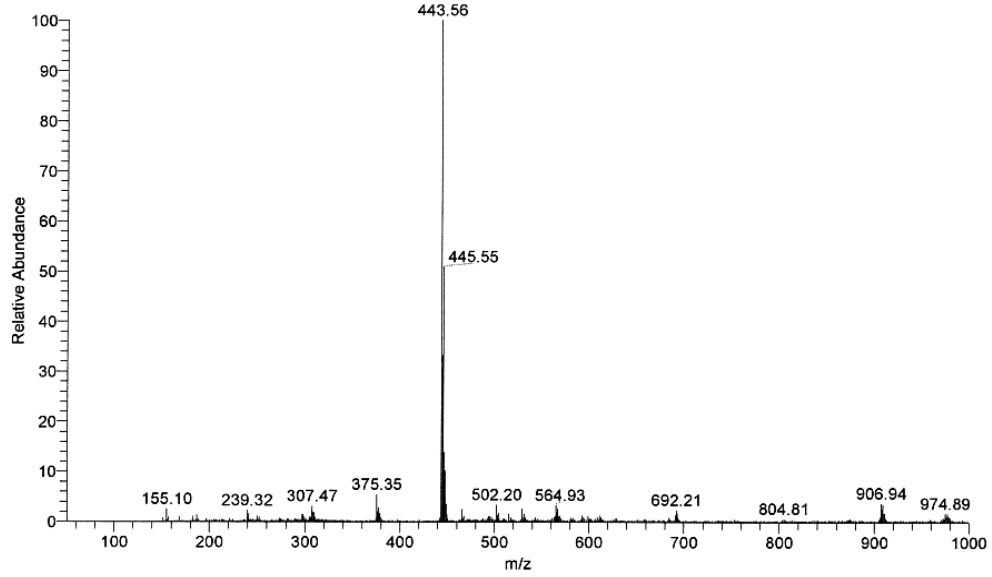
Şekil 3.81: **18** No'lu Bileşiğın IR (KBr) Spektrumu

19 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2956, 2867 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1654 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinonda bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1594, 1550 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.82).

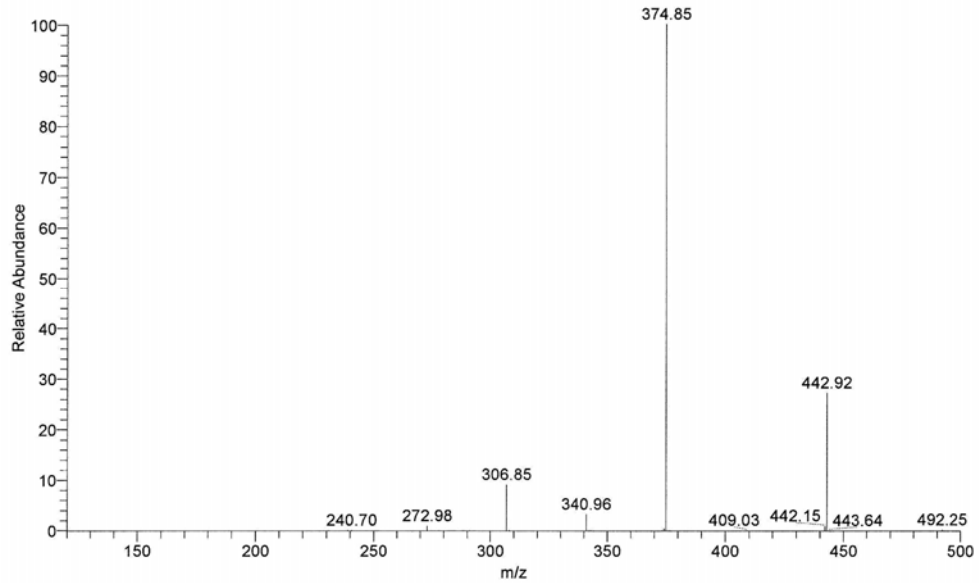


Şekil 3.82: **19** No'lu Bileşiğın IR (KBr) Spektrumu

15 Bileşğinin ($C_{21}H_{27}ClO_2S_3$, $M = 443.09$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiğı gibi MS (+ESI): $m/z = 443.56$ (M)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.83). Yapıdan bir (siklo C_5H_9 -), bir sülfür ve iki (siklo C_5H_9 -) grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (+ESI): $m/z = 374.85$ (M -siklo C_5H_9)⁺, MS/MS (+ESI): $m/z = 340.96$ (M -S-siklo C_5H_9)⁺ ve MS/MS (+ESI): $m/z = 306.85$ (M -2siklo C_5H_9)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.84).

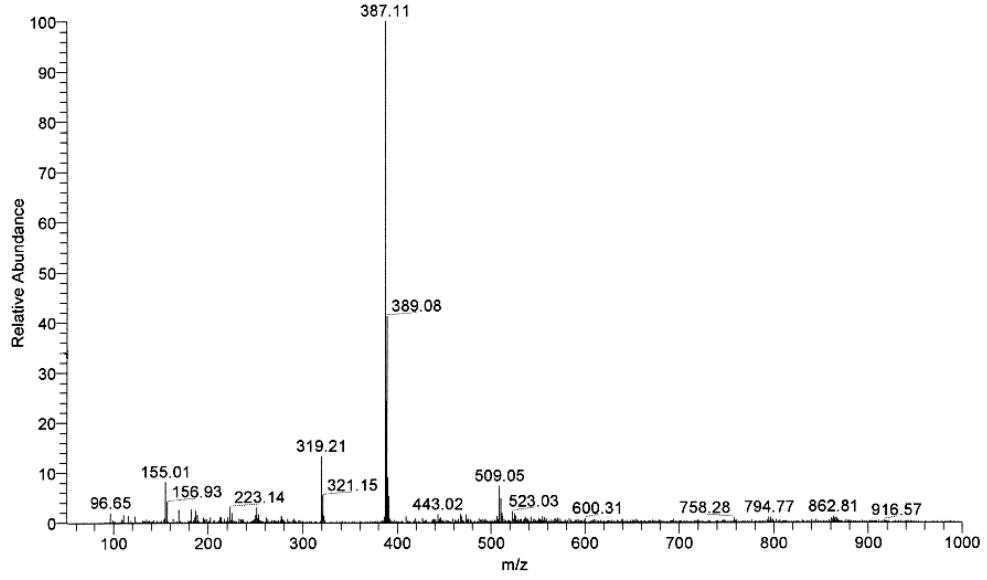


Şekil 3.83: **15** No'lu Bileşğinin MS (+ESI) Spektrumu

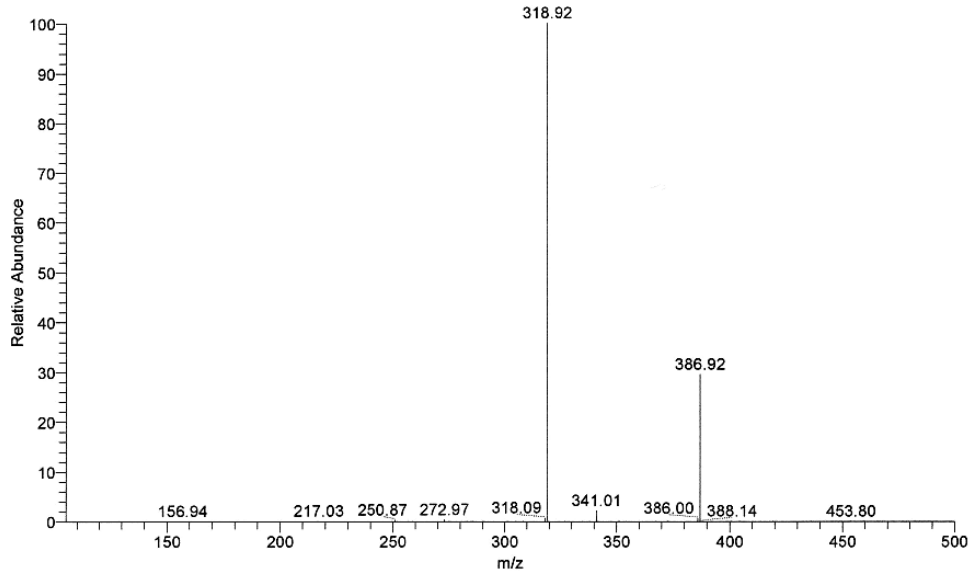


Şekil 3.84: **15** No'lu Bileşğinin MS/MS (+ESI) Spektrumu

16 Bileşiğinin ($C_{18}H_{23}ClO_3S_2$, $M = 386.96$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (+ESI): $m/z = 387.11$ (M)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.85). Yapıdan bir (siklo C_5H_9 -) grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (+ESI): $m/z = 318.92$ (M-siklo C_5H_9)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.86).

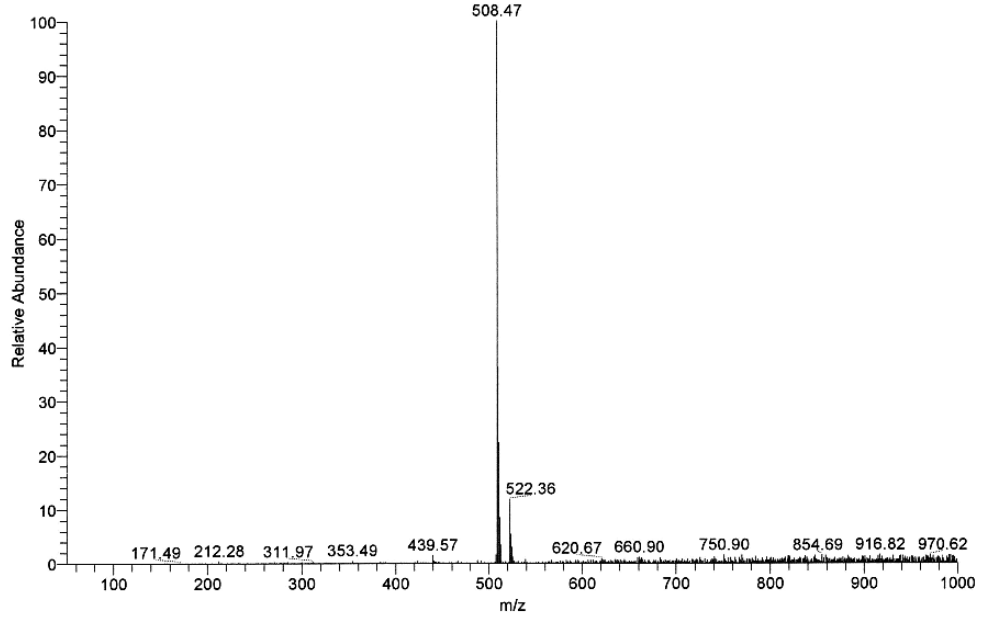


Şekil 3.85: **16** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu

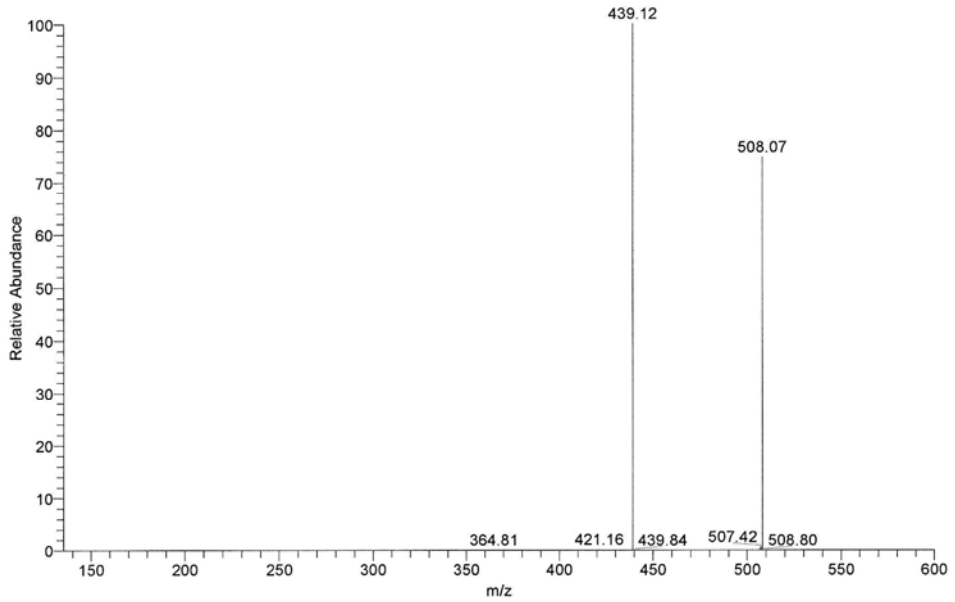


Şekil 3.86: **16** No'lu Bileşiğin MS/MS (+ESI) Spektrumu

17 Bileşğinin ($C_{26}H_{36}O_2S_4$, $M = 508.83$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiğı gibi MS (-ESI): $m/z = 508.47$ (M)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.87). Yapıdan bir (siklo C_5H_9 -) grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 439.12$ (M -siklo C_5H_9)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.88).

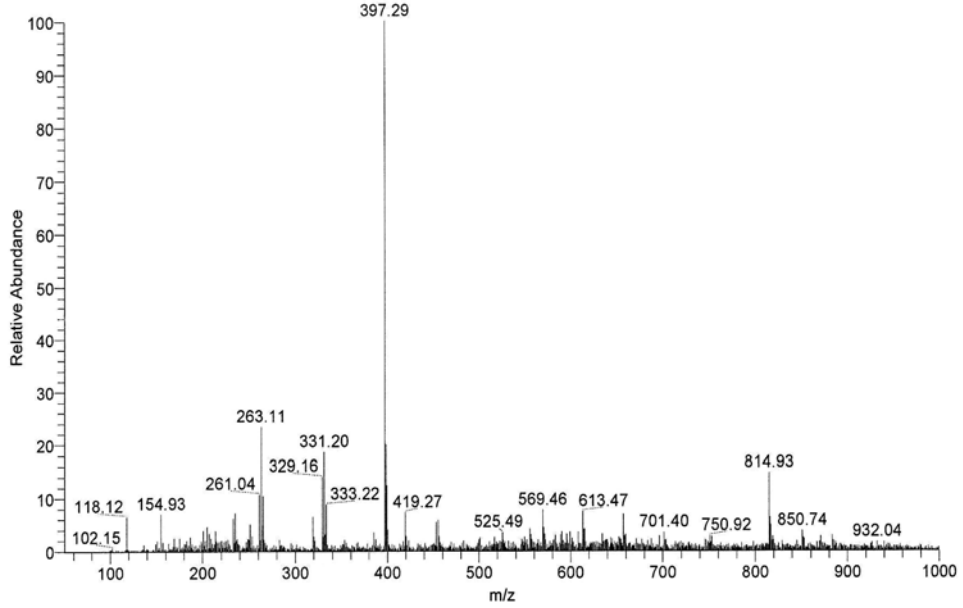


Şekil 3.87: 17 No'lu Bileşğın MS (-ESI) Spektrumu

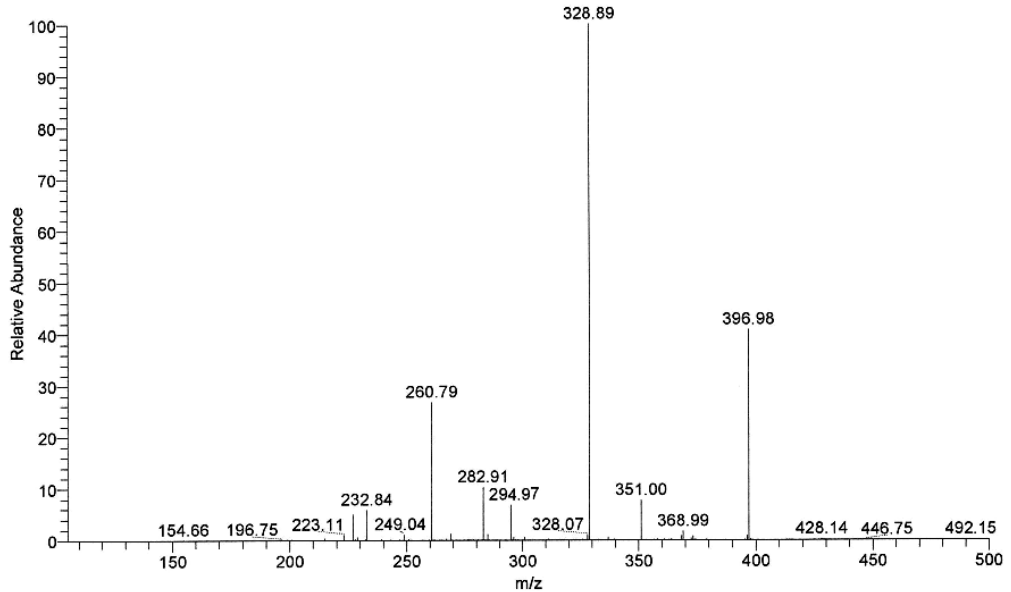


Şekil 3.88: 17 No'lu Bileşğın MS/MS (-ESI) Spektrumu

18 Bileşğinin ($C_{20}H_{28}O_4S_2$, $M = 396.57\text{g/mol}$) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiğı gibi MS (+ESI): $m/z = 397.29$ ($M+H$)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.89). Yapıdan bir (siklo C_5H_9 -), bir sülfür ve iki (siklo C_5H_9 -) grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (+ESI): $m/z = 328.89$ (M -siklo C_5H_9)⁺, MS/MS (+ESI): $m/z = 294.97$ (M -S-siklo C_5H_9)⁺ ve MS/MS (+ESI): $m/z = 260.79$ (M -2siklo C_5H_9)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.90).

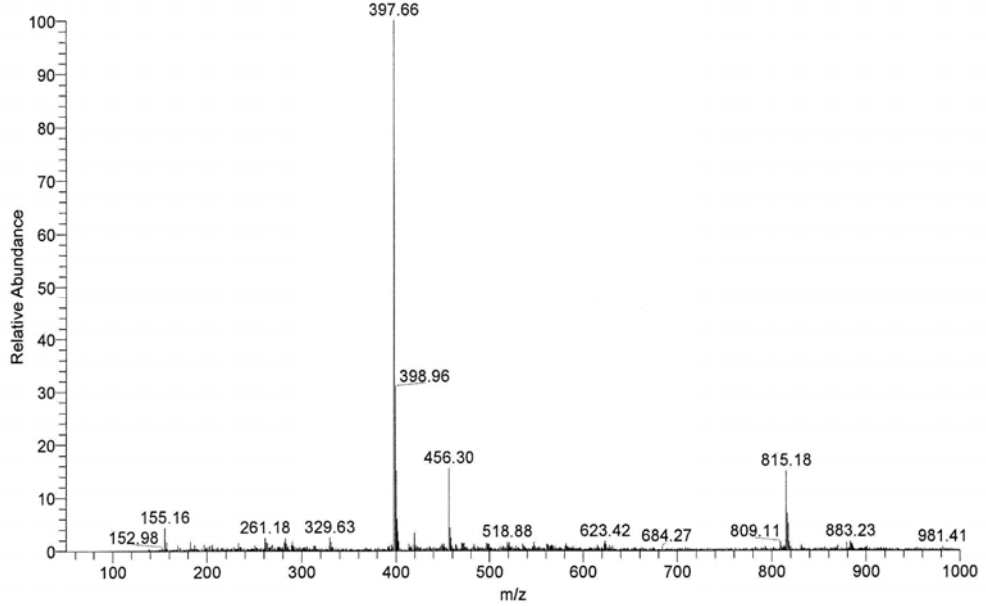


Şekil 3.89: **18** No'lu Bileşğın MS (+ESI) Spektrumu

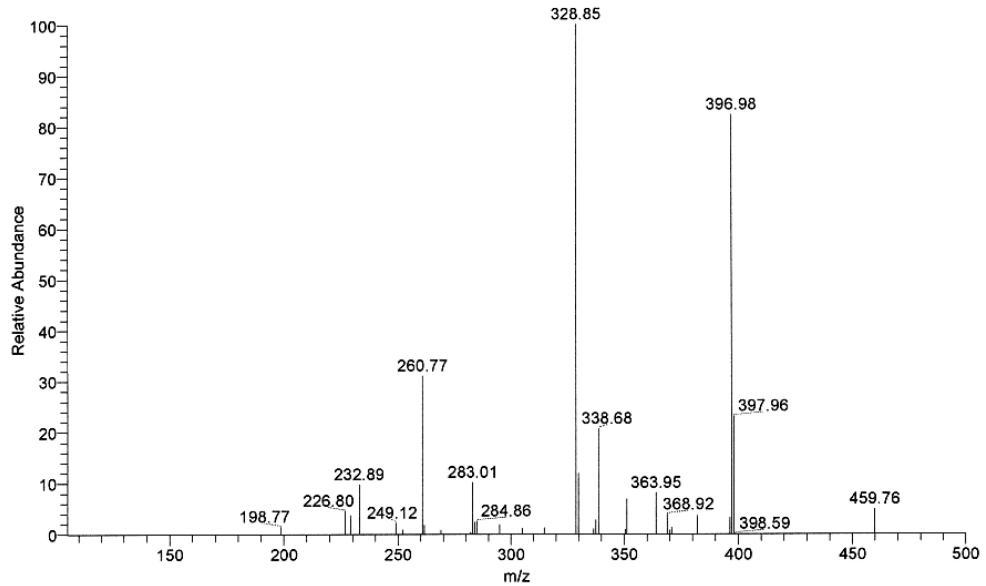


Şekil 3.90: **18** No'lu Bileşğın MS/MS (+ESI) Spektrumu

19 Bileşiğinin ($C_{20}H_{28}O_4S_2$, $M = 396.57\text{g/mol}$) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (+ESI): $m/z = 397.66$ ($M+H$)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.91). Yapıdan bir (siklo C_5H_9 -) ve iki (siklo C_5H_9 -) grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (+ESI): $m/z = 328.85$ (M -siklo C_5H_9)⁺, MS/MS (+ESI): $m/z = 260.77$ (M -2siklo C_5H_9)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.92).

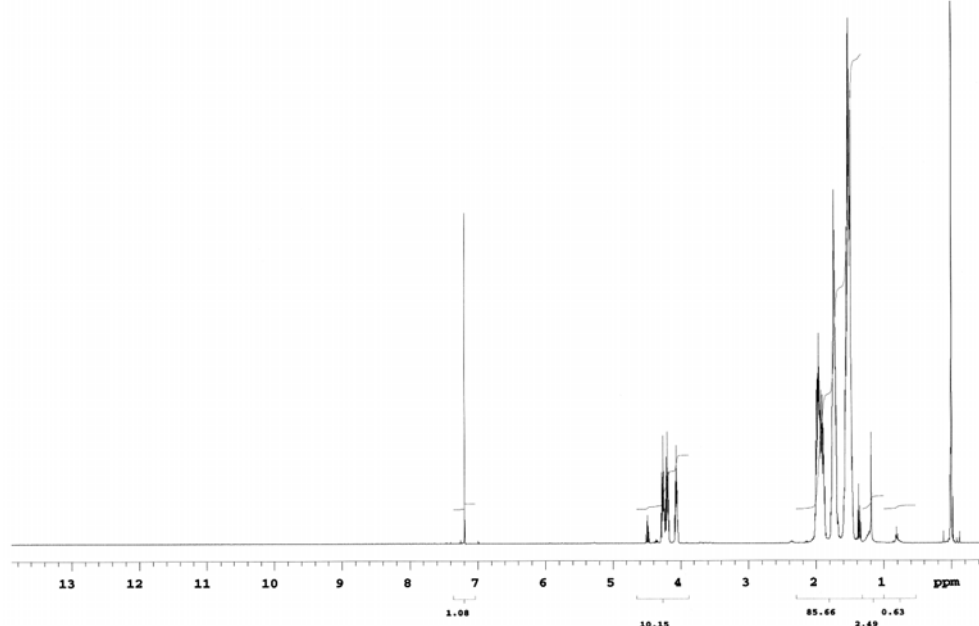


Şekil 3.91: **19** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu



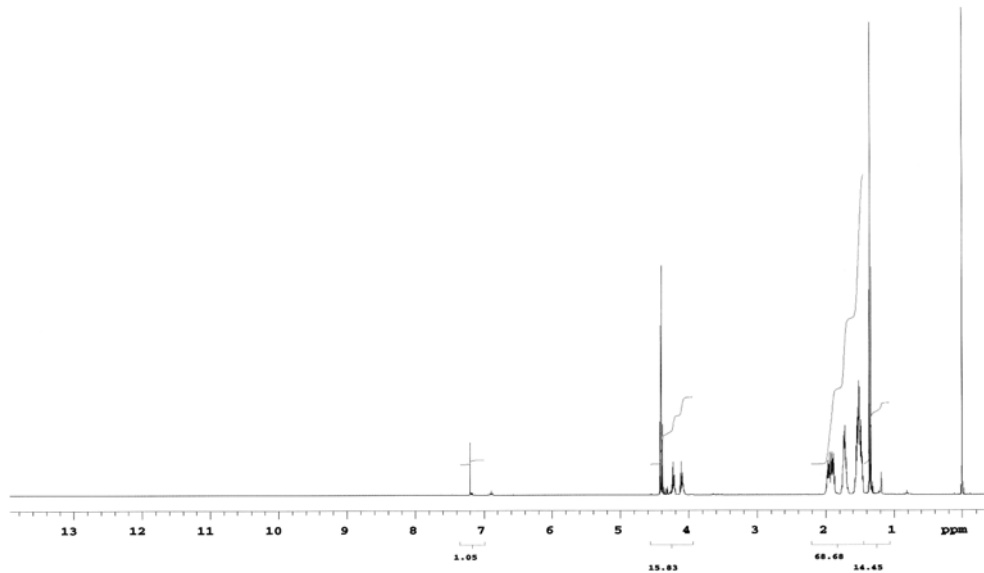
Şekil 3.92: **19** No'lu Bileşiğin MS/MS (+ESI) Spektrumu

15 Bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_2) multipletleri $\delta = 1.46-1.59$, $1.69-1.77$ ve $1.87-2.00$ ppm'de, (S-CH) multipletleri $\delta = 4.05-4.08$, $4.18-4.23$ ve $4.24-4.29$ ppm'de gözlendi (Şekil 3.93).



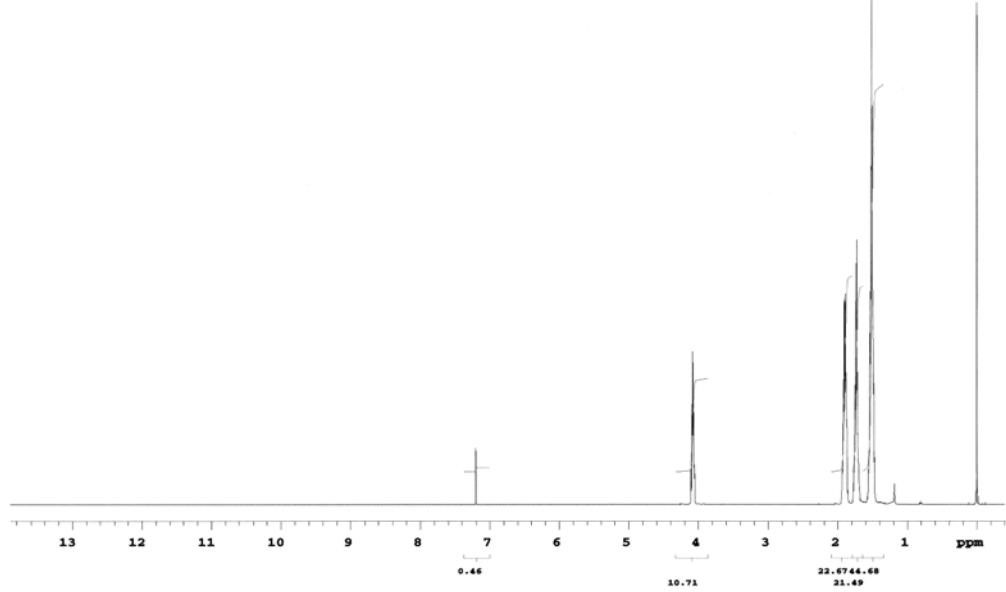
Şekil 3.93: **15** No'lu Bileşğın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

16 Bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_3) tripleti $\delta = 1.35$ ppm'de, (CH_2) multipletleri $\delta = 1.46-1.57$, $1.70-1.76$ ve $1.87-1.98$ ppm'de, (S-CH) multipletleri $\delta = 4.09-4.12$ ve $4.21-4.24$ ppm'de, (O-CH_2) quarteti $\delta = 4.40$ ppm'de gözlendi (Şekil 3.94).



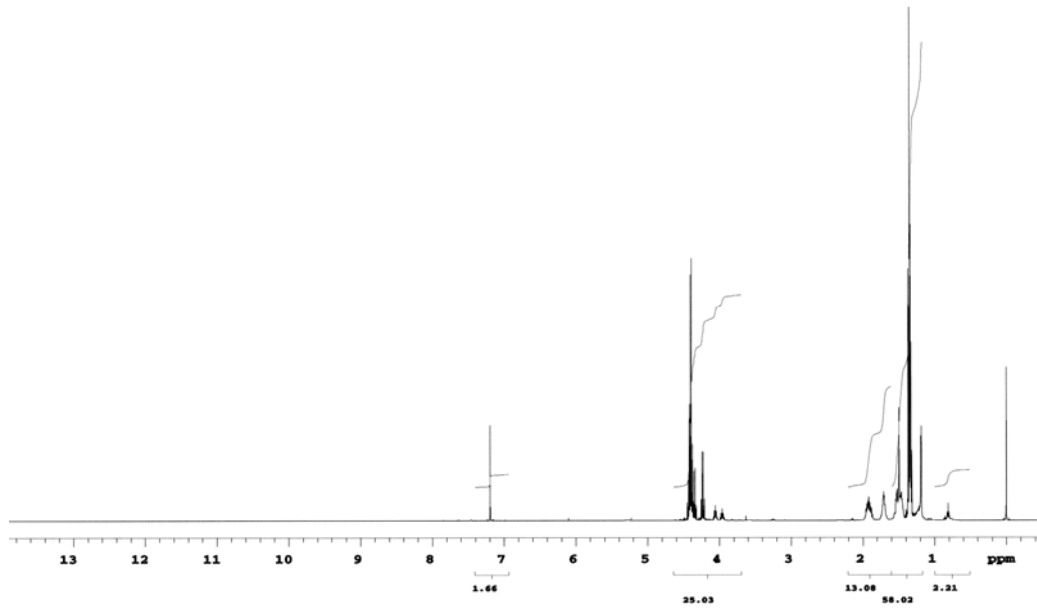
Şekil 3.94: **16** No'lu Bileşğın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

17 Bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_2) multipletleri $\delta = 1.47-1.56$, $1.70-1.76$ ve $1.87-1.94$ ppm'de, (S-CH) multipleti $\delta = 4.06-4.11$ ppm'de gözlendi (Şekil 3.95).



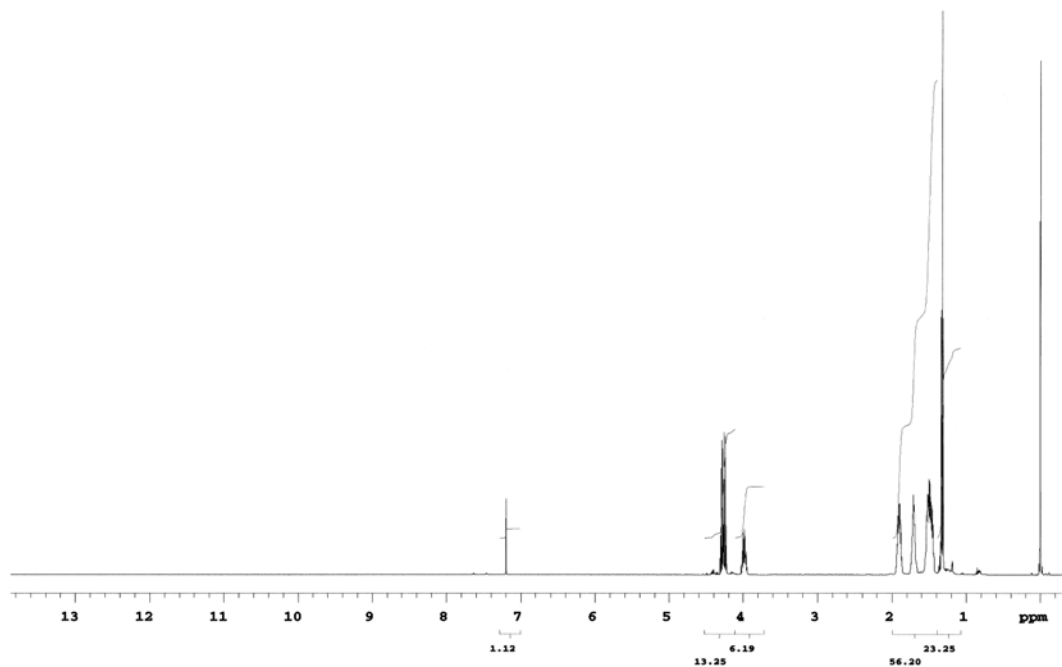
Şekil 3.95: **17** No'lu Bileşğın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

18 Bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_3) multipleti $\delta = 1.31-1.34$ ppm'de, (CH_2) multipletleri $\delta = 1.44-1.55$, $1.69-1.73$ ve $1.88-1.95$ ppm'de, (S-CH) multipleti $\delta = 3.95-4.10$ ppm'de, (O-CH_2) multipleri $\delta = 4.33-4.44$ ppm'de gözlendi (Şekil 3.96).



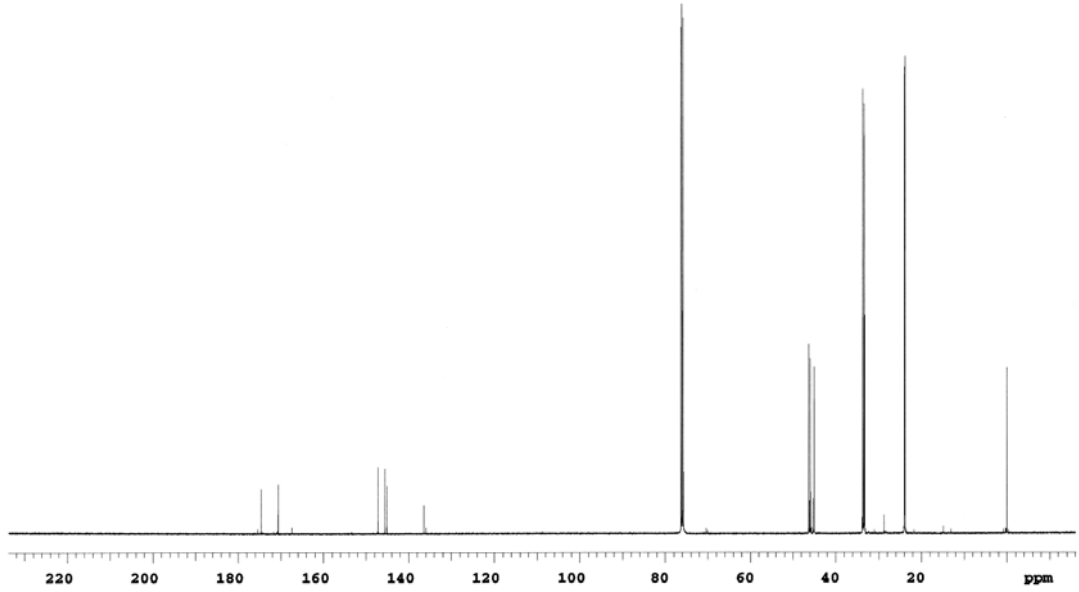
Şekil 3.96: **18** No'lu Bileşğın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

19 Bileşğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_3) tripleti $\delta = 1.32$ ppm'de, (CH_2) multipletleri $\delta = 1.44-1.55$, $1.68-1.72$ ve $1.87-1.93$ ppm'de, (S-CH) multipleti $\delta = 3.96-4.01$ ppm'de, (O-CH_2) quartetleri $\delta = 4.25$ ve 4.29 ppm'de gözlendi (Şekil 3.97).



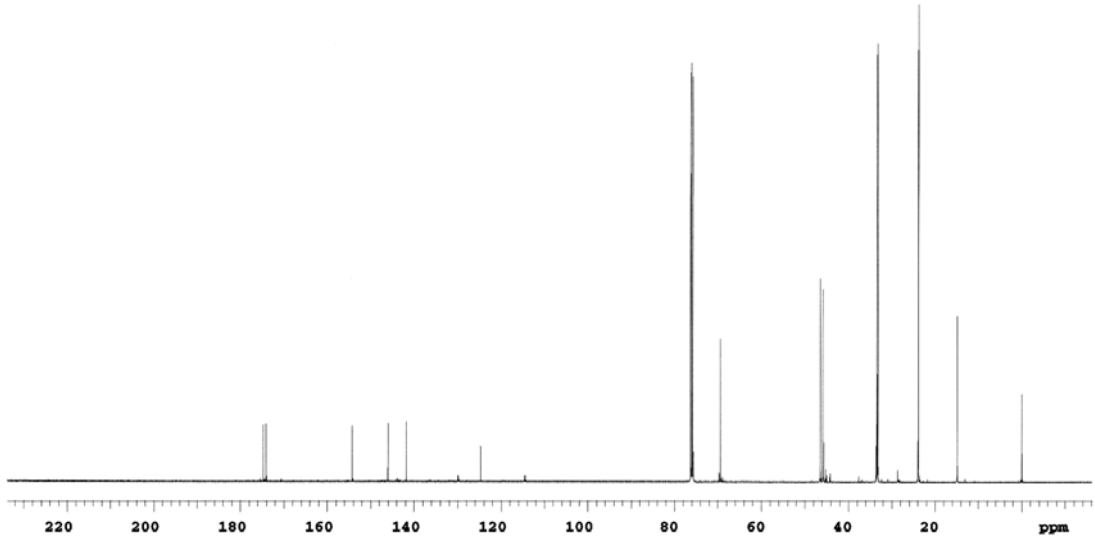
Şekil 3.97: **19** No'lu Bileşğın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

15 Bileşğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 23.8$, 23.85 , 23.9 , 23.94 , 33.2 , 33.4 , 33.6 ppm'de (CH_2), $\delta = 45.0$, 45.9 , 46.2 ppm'de (S-CH), $\delta = 136.5$, 145.1 , 145.6 , 147.2 ppm'de (S-C-C=O , Cl-C-C=O), $\delta = 170.7$, 174.6 ppm'de (S-C-CO-C-S , Cl-C-CO-C-S) gözlendi (Şekil 3.98).



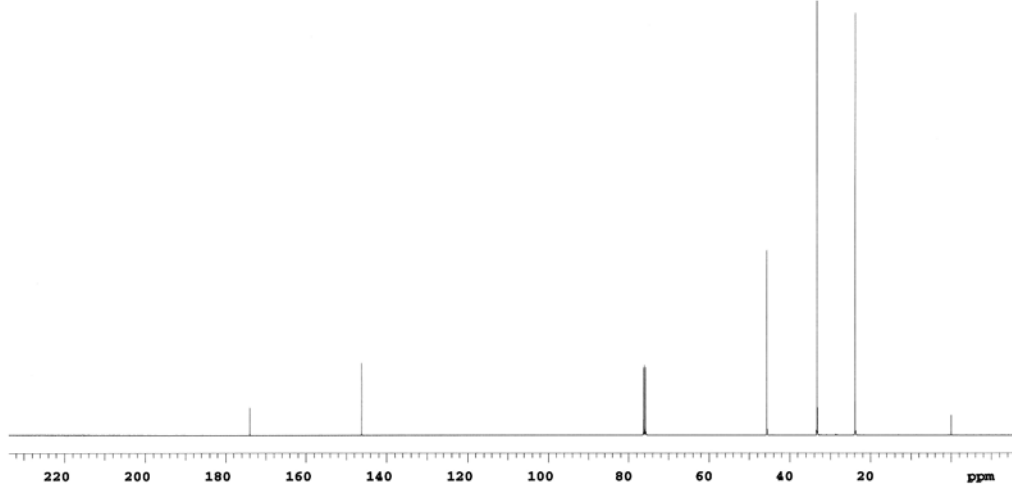
Şekil 3.98: **15** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

16 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 14.9$ ppm'de ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), $\delta = 23.8$, 23.9 , 33.2 , 33.4 ppm'de (CH_2), $\delta = 45.9$, 46.5 ppm'de (S-CH), $\delta = 69.5$ (O-CH_2), $\delta = 124.7$, 141.9 , 146.1 , 154.2 ppm'de (S-C-C=O , Cl-C-C=O , O-C-C=O), $\delta = 174.2$, 174.8 ppm'de (Cl-C-CO-C-S , O-C-CO-C-S) gözlemlendi (Şekil 3.99).



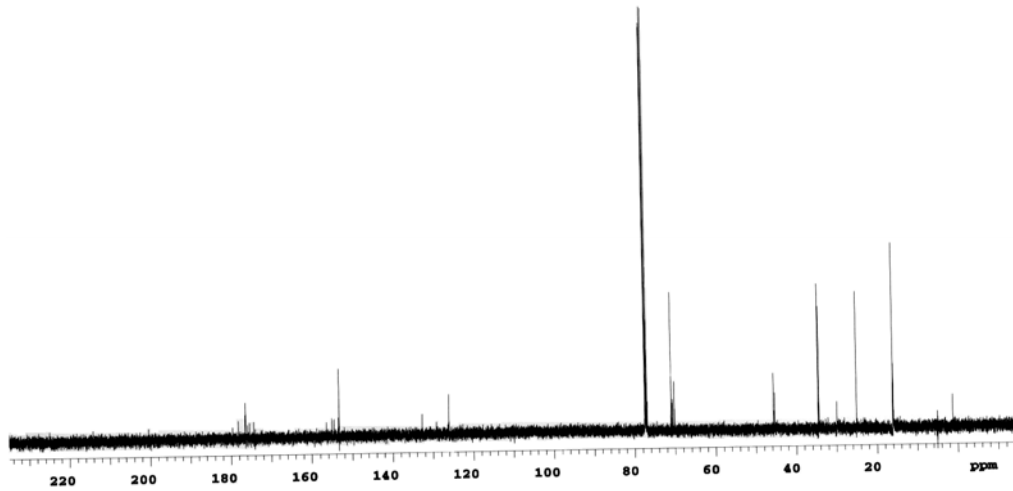
Şekil 3.99: **16** No'lu Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

17 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 23.8, 33.3$ ppm'de (CH_2), $\delta = 45.7$ ppm'de (S-CH), $\delta = 146.2$ ppm'de (S-C-C=O), $\delta = 174.0$ ppm'de (C=O) gözlendi (Şekil 3.100).



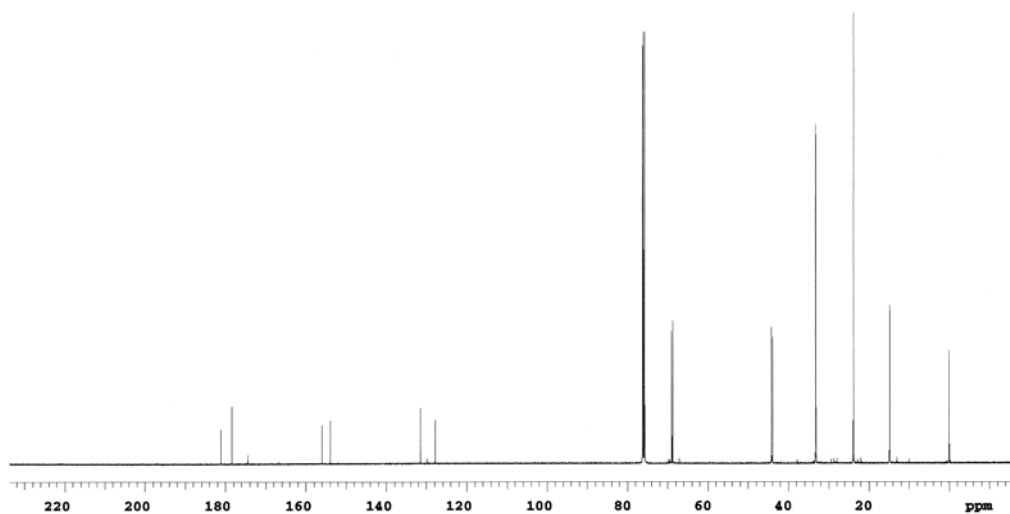
Şekil 3.100: **17** No'lu Bileşiğın ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

18 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 16.1$ ppm'de ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), $\delta = 25.1, 34.4, 34.5$ ppm'de (CH_2), $\delta = 45.4, 45.6$ ppm'de (S-CH), $\delta = 70.2, 71.0$ (O-CH_2), $\delta = 126.1, 132.7, 153.3$ ppm'de ($\text{S-C-C=O}, \text{O-C-C=O}$), $\delta = 176.5$ ppm'de (S-C-CO-C-O) gözlendi (Şekil 3.101).



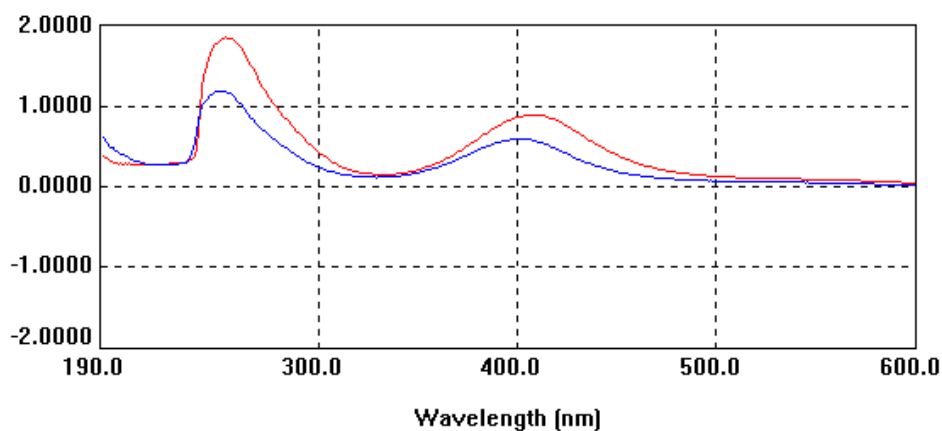
Şekil 3.101: **18** No'lu Bileşiğın ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

19 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 14.8$ ppm'de ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), $\delta = 23.8$, 33.2 ppm'de (CH_2), $\delta = 44.0$, 44.2 ppm'de (S-CH), $\delta = 68.8$, 69.1 (O-CH_2), $\delta = 127.9$, 131.5 , 154.0 , 156.0 ppm'de (S-C-C=O , O-C-C=O), $\delta = 178.4$, 181.2 ppm'de (S-C-CO-C-S , O-C-CO-C-O) gözlemlendi (Şekil 3.102).



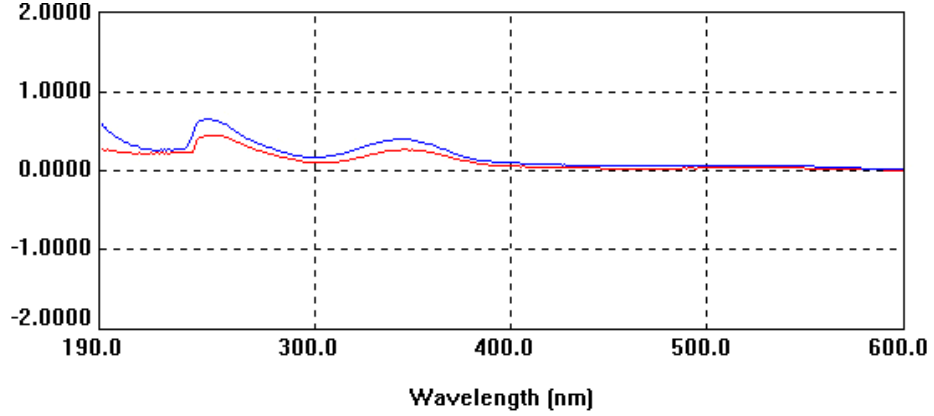
Şekil 3.102: **19** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

15 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = $408(4.20)$, $253(4.52)$ nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = $399(4.42)$, $250(4.72)$ nm olarak bulundu (Şekil 3.103).



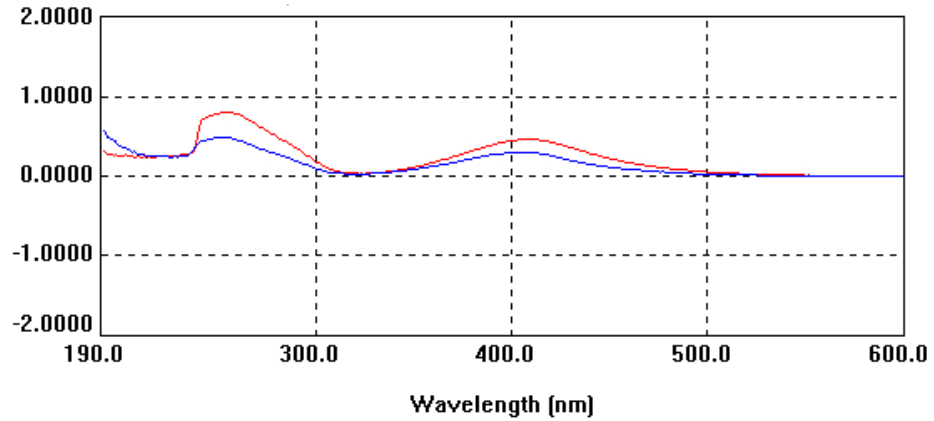
Şekil 3.103: **15** No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

16 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 345(2.26), 248(2.49) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 344(4.19), 245(4.40) nm olarak bulundu (Şekil 3.104).



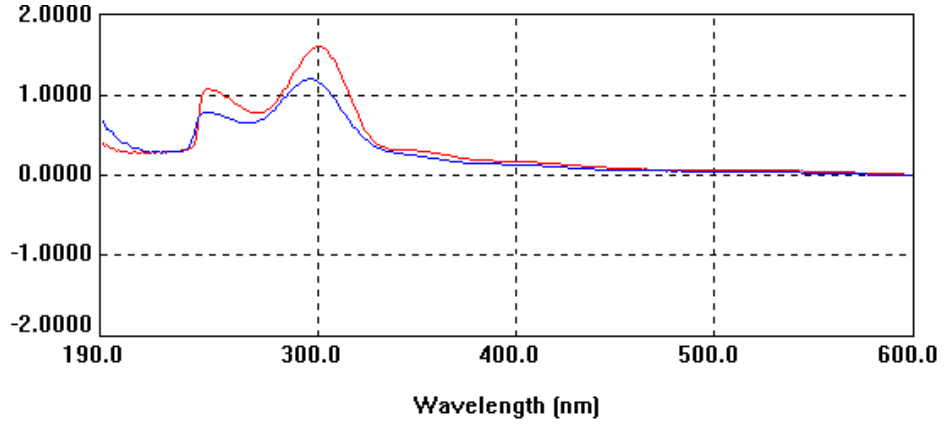
Şekil 3.104: **16** No'lu Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

17 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 409(4.01), 255(4.24) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 404(4.07), 252(4.29) nm olarak bulundu (Şekil 3.105).



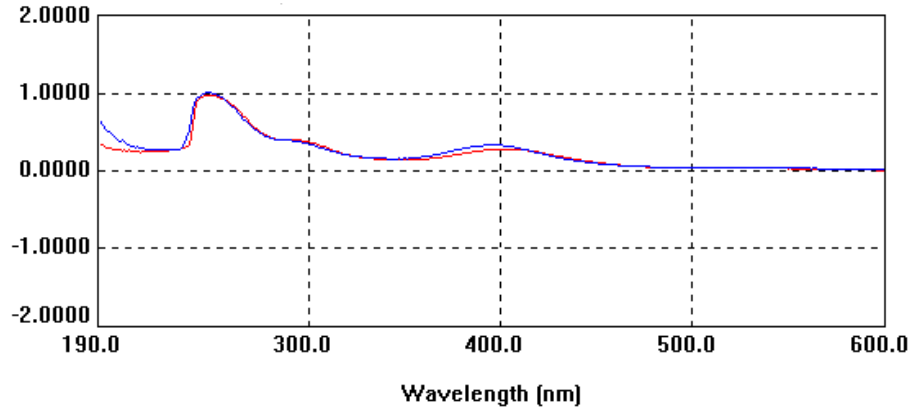
Şekil 3.105: **17** No'lu Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

18 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 300(4.18), 244(4.00) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 295(4.41), 245(4.23) nm olarak bulundu (Şekil 3.106).



Şekil 3.106: **18** No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

19 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 401(4.53), 248(5.07) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 394(3.60), 246(4.08) nm olarak bulundu (Şekil 3.107).



Şekil 3.107: **19** No'lu Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

Tablo 3.9: **15, 16, 17, 18** ve **19** No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları

Bileşik	λ^a ($\log \epsilon$)	λ^b ($\log \epsilon$)
15	408 (4.20), 253 (4.52)	399 (4.42), 250 (4.72)
16	345 (2.26), 248 (2.49)	344 (4.19), 245 (4.40)

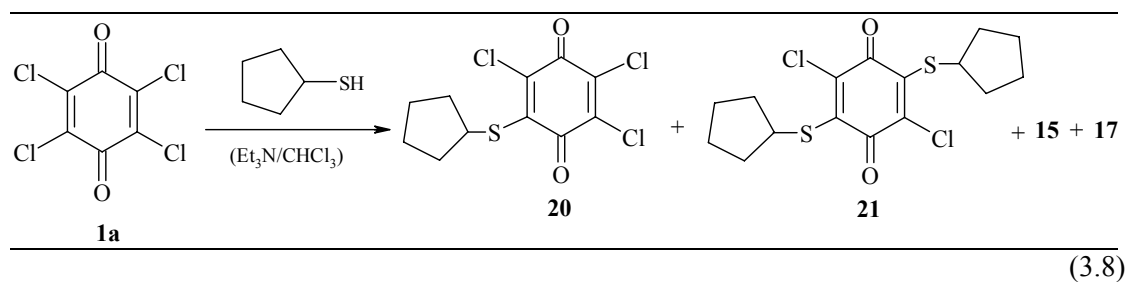
17	409 (4.01), 255 (4.24)	404 (4.07), 252 (4.29)
18	300 (4.18), 244 (4.00)	295 (4.41), 245 (4.23)
19	401 (4.53), 248 (5.07)	394 (3.60), 246 (4.08)

^a CHCl₃; ^b Dioksan

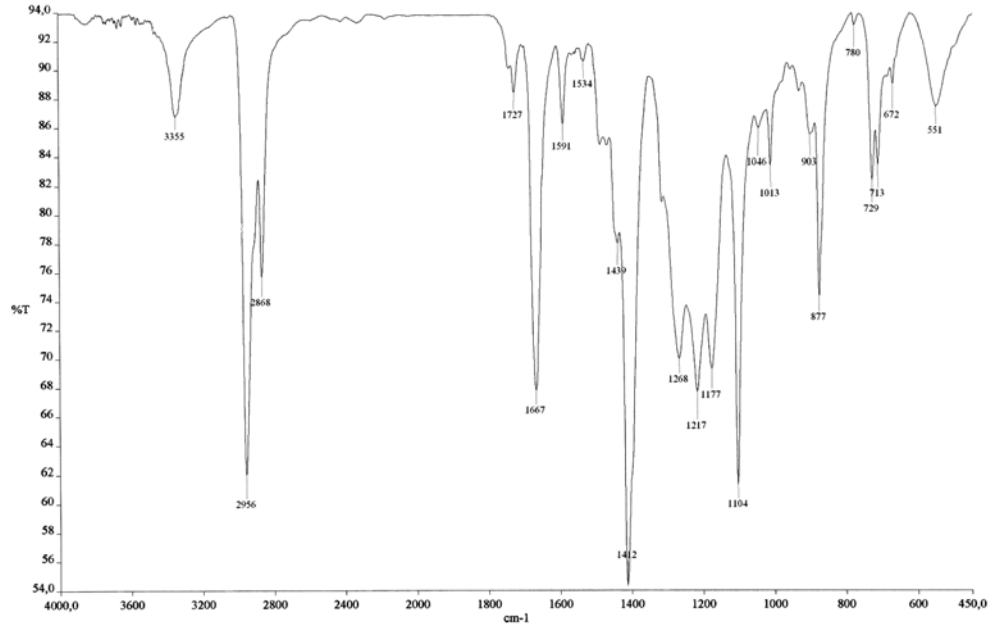
15, 16, 17, 18 ve **19** Bileşiklerinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.8. *p*-Kloranil ile Siklopentil Merkaptan'ın Reaksiyonu:

p-Kloranil **1a** ile Siklopentil merkaptan'ın kloroformda trietilamin varlığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni S-süstitüe benzokinon **20, 21, 15** ve **17** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: Petrol eteri/CHCl₃(3:1)].

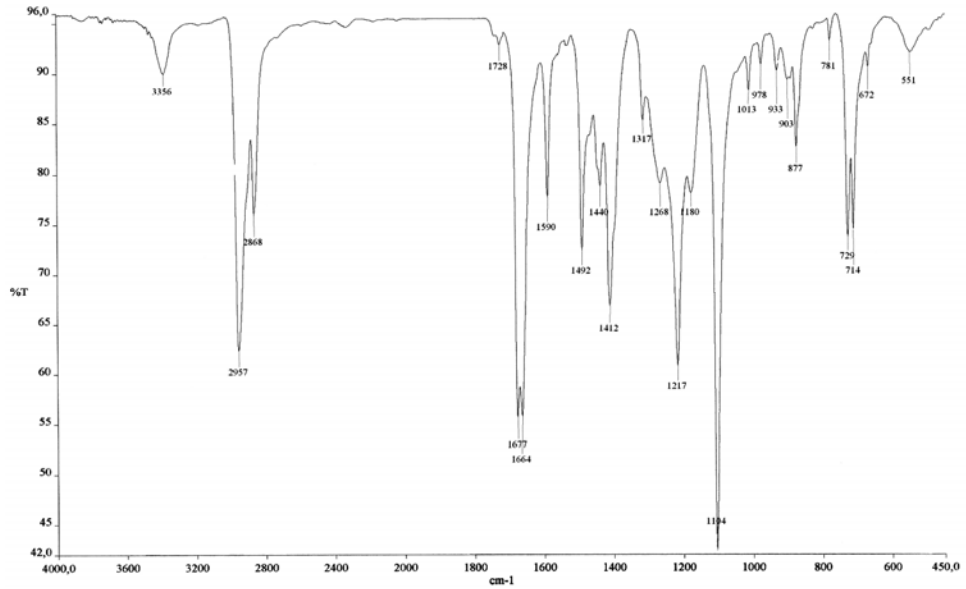


20 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2956, 2868$ cm⁻¹'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1667$ cm⁻¹'de, benzokinonda bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1591$ cm⁻¹'de görüldü (Şekil 3.108).



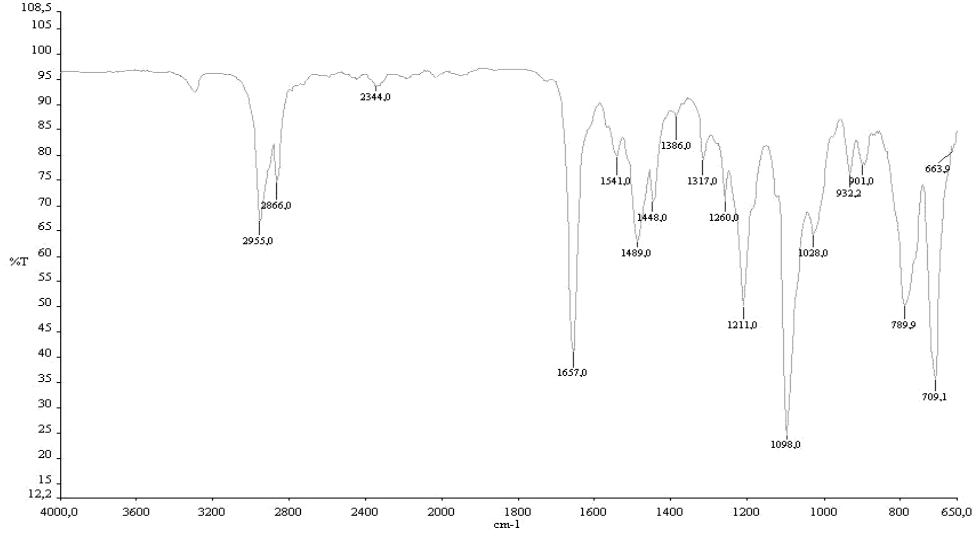
Şekil 3.108: **20** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

21 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2957, 2868$ cm^{-1} 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1677, 1664$ cm^{-1} 'de, benzokinonda bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1590$ cm^{-1} 'de görüldü (Şekil 3.109).



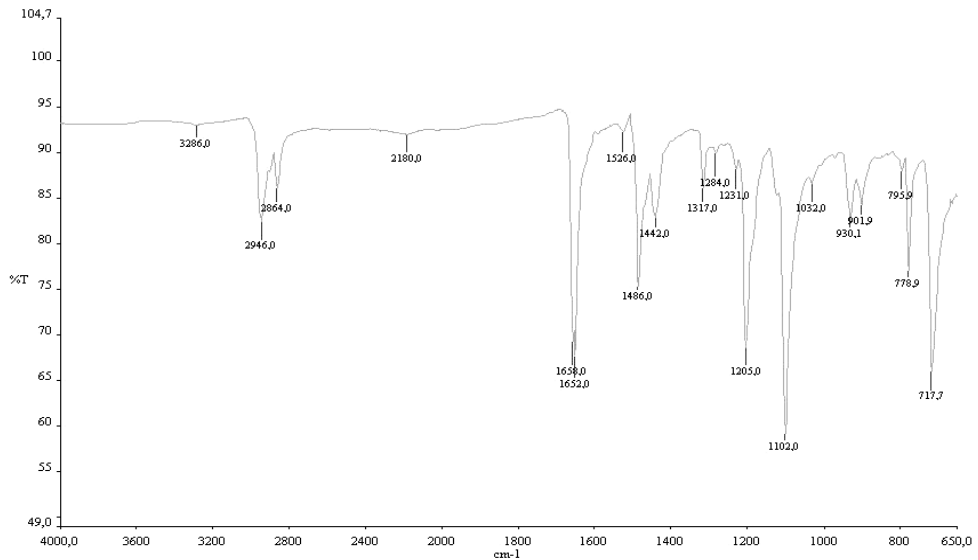
Şekil 3.109: **21** No'lu Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu

15 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2955, 2866 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1657 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinonda bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1541 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.110).



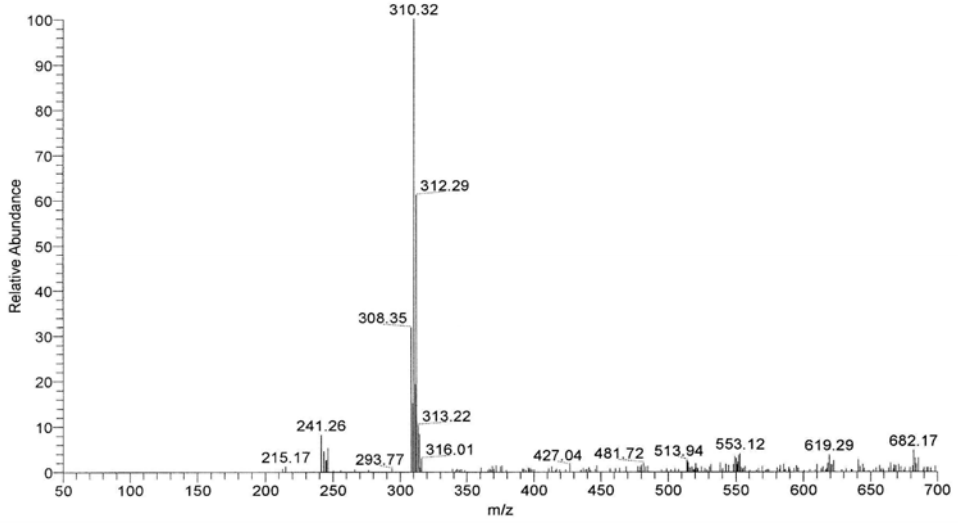
Şekil 3.110: **15** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

17 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2946, 2864 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1658, 1652 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinonda bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1486 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.111).

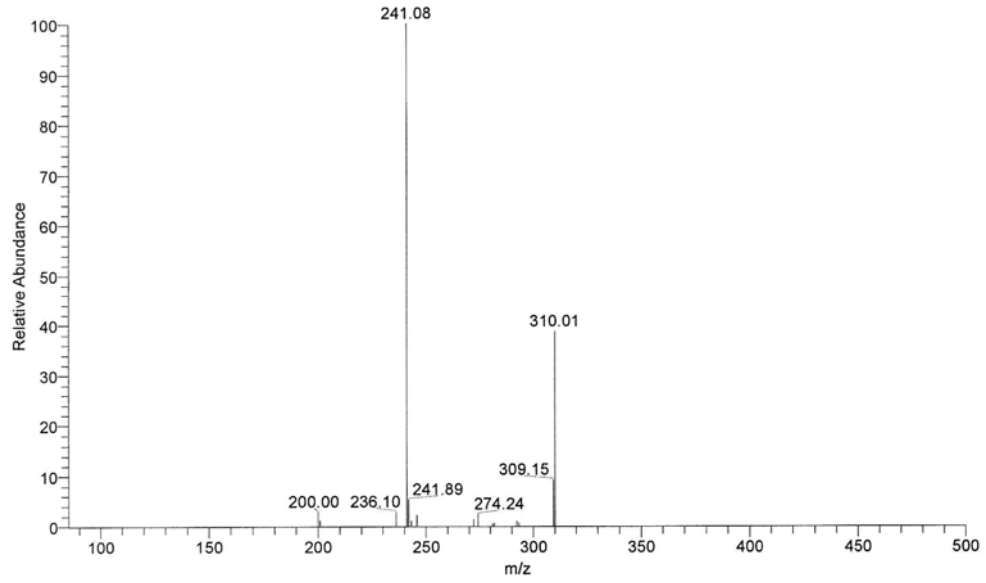


Şekil 3.111: **17** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

20 Bileşğinin ($C_{11}H_9Cl_3O_2S$, $M = 311.62$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiğı gibi MS (-ESI): $m/z = 310.32$ ($M-H$)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.112). Yapıdan bir (siklo C_5H_9 -) grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 241.08$ (M -siklo C_5H_9)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.113).

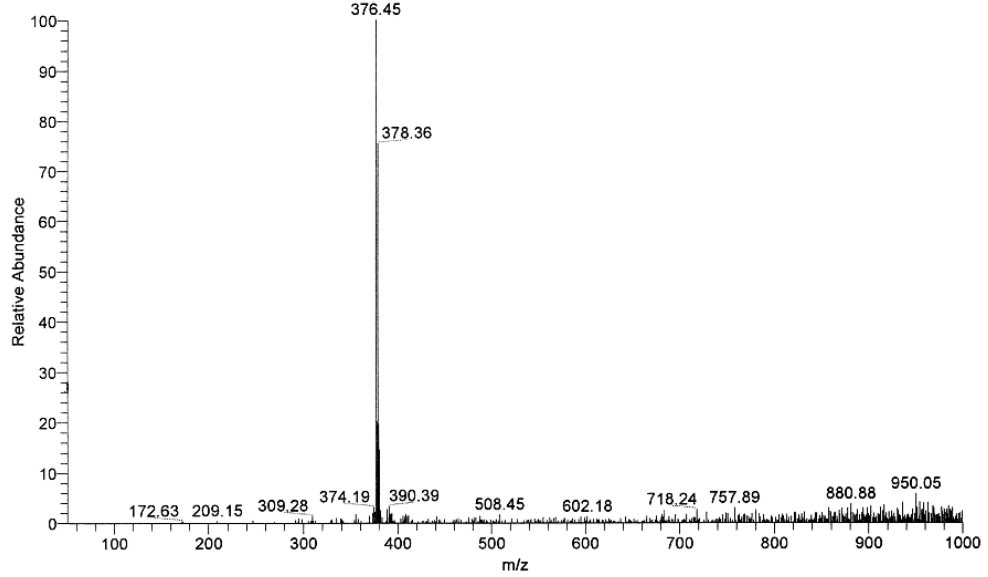


Şekil 3.112: **20** No'lu Bileşğın MS (-ESI) Spektrumu

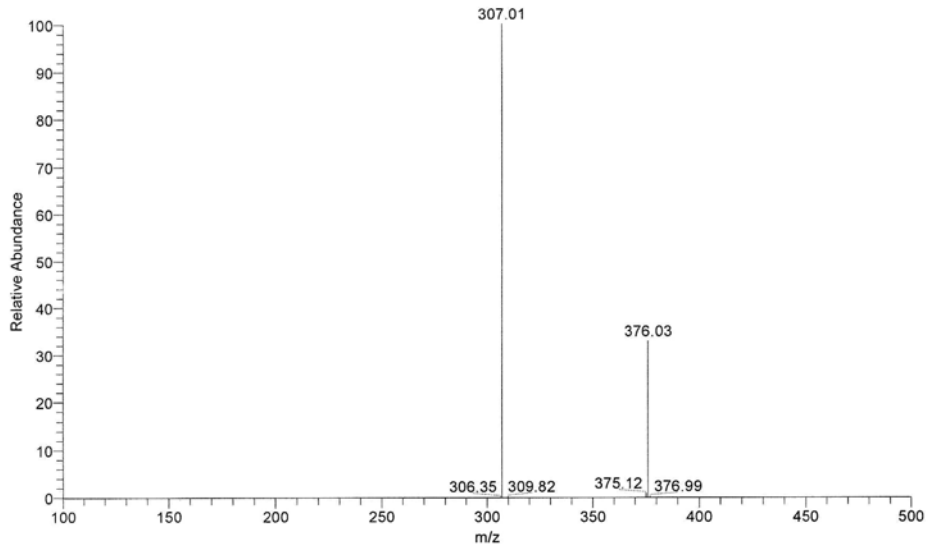


Şekil 3.113: **20** No'lu Bileşğın MS/MS (-ESI) Spektrumu

21 Bileşiğinin ($C_{16}H_{18}Cl_2O_2S_2$, $M = 377.35$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (-ESI): $m/z = 376.45$ ($M-H$)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.114). Yapıdan bir (siklo C_5H_9 -) grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 307.01$ (M -siklo C_5H_9)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.115).

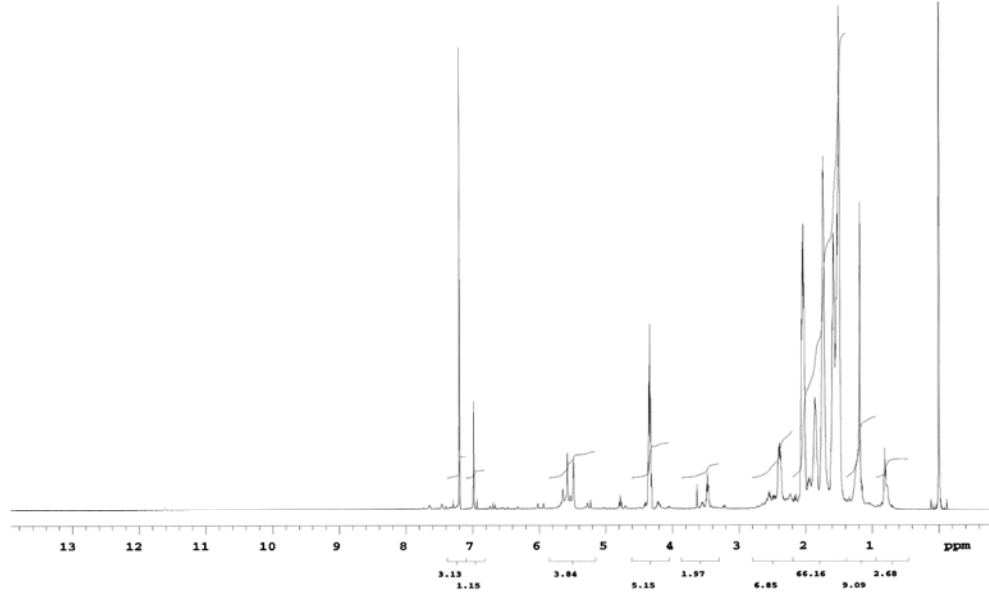


Şekil 3.114: **21** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu



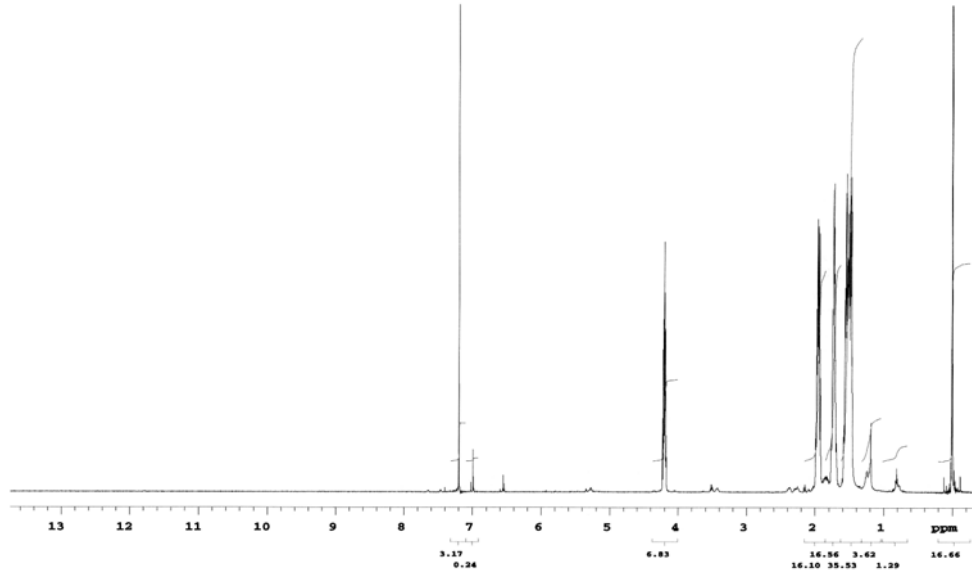
Şekil 3.115: **21** No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu

20 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_2) multipletleri $\delta = 1.46\text{-}1.62$, $1.68\text{-}1.78$ ve $2.00\text{-}2.08$ ppm'de, (S-CH) multipletleri $\delta = 4.32\text{-}4.36$ ppm'de gözlendi (Şekil 3.116).



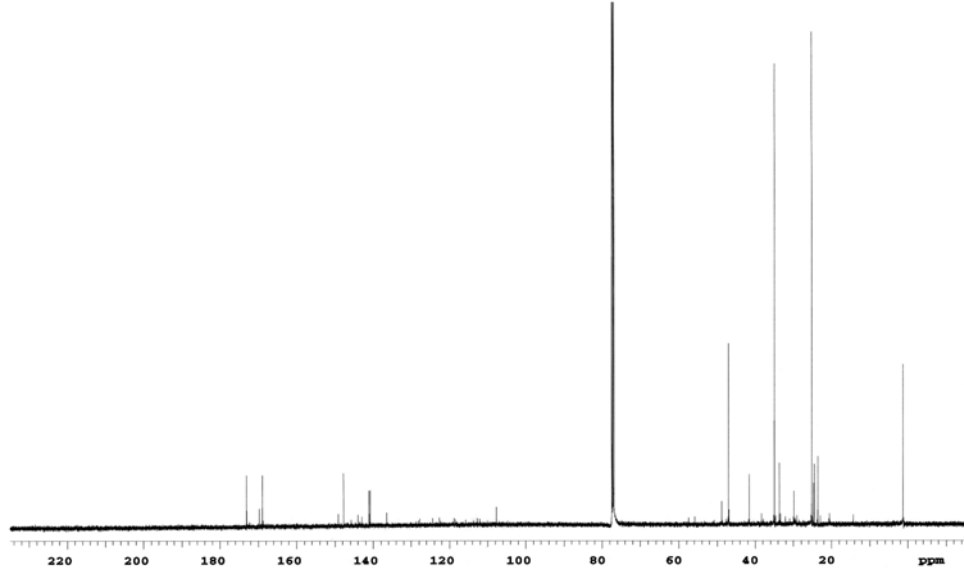
Şekil 3.116: **20** No'lu Bileşiğın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

21 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_2) multipletleri $\delta = 1.46\text{-}1.59$, $1.69\text{-}1.77$ ve $1.92\text{-}1.99$ ppm'de, (S-CH) multipletleri $\delta = 4.18\text{-}4.23$ ppm'de gözlendi (Şekil 3.117).



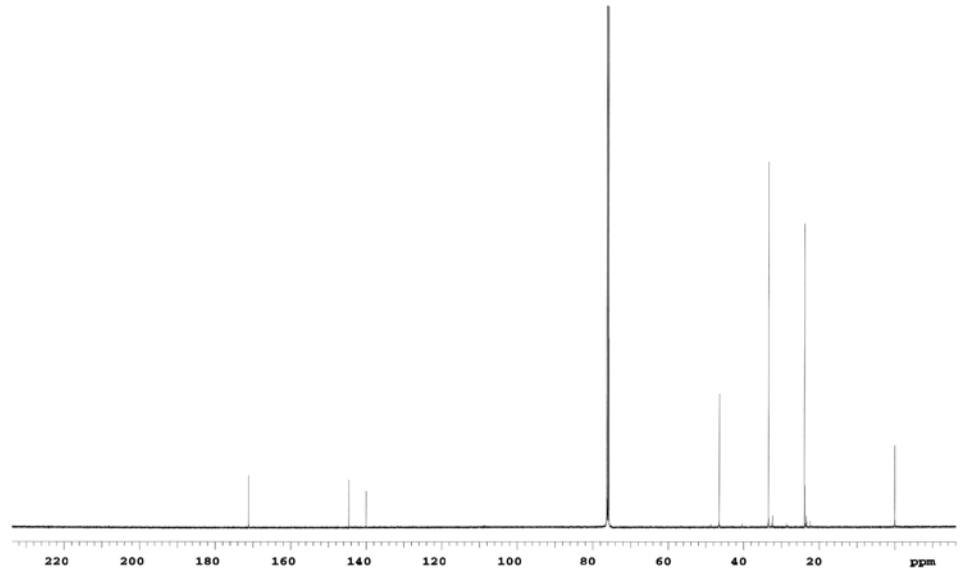
Şekil 3.117: **21** No'lu Bileşiğın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

20 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 25.2, 35.0$ ppm'de (CH_2), $\delta = 47.0$ ppm'de (S-CH), $\delta = 136.4, 140.8, 141.2, 147.8$ ppm'de (S-C-C=O , Cl-C-C=O), $\delta = 169.0, 173.1$ ppm'de (Cl-C-CO-C-Cl , Cl-C-CO-C-S) gözlemlendi (Şekil 3.118).



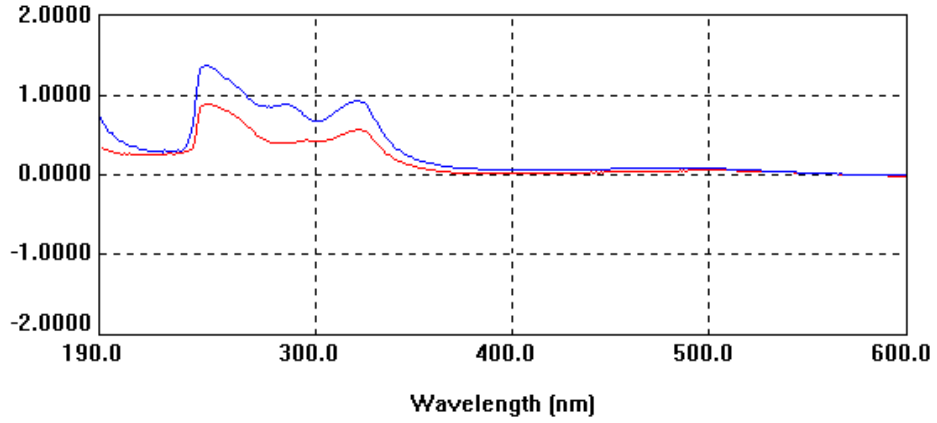
Şekil 3.118: **20** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

21 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 23.9, 33.4$ ppm'de (CH_2), $\delta = 46.5$ ppm'de (S-CH), $\delta = 140.0, 144.7$ ppm'de (S-C-C=O , Cl-C-C=O), $\delta = 171.2$ ppm'de (Cl-C-CO-C-S) gözlemlendi (Şekil 3.119).



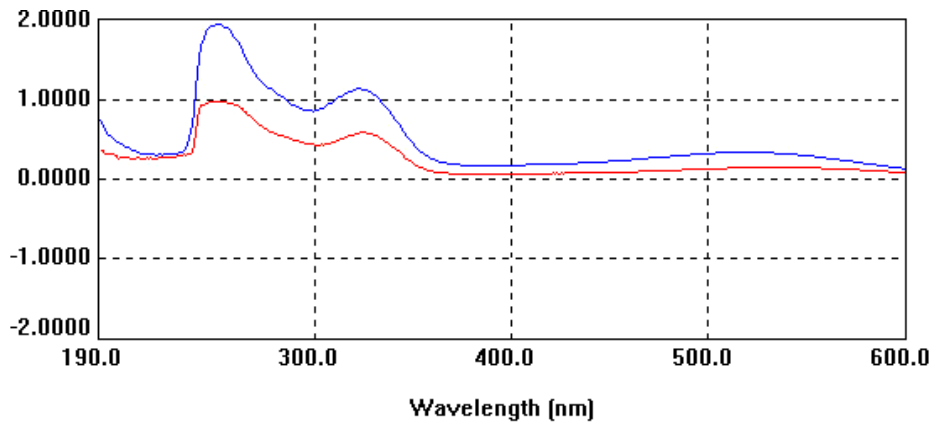
Şekil 3.119: **21** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

20 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 321(3.77), 243(3.94) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 321(4.94), 285(4.92), 244(5.11) nm olarak bulundu (Şekil 3.120).



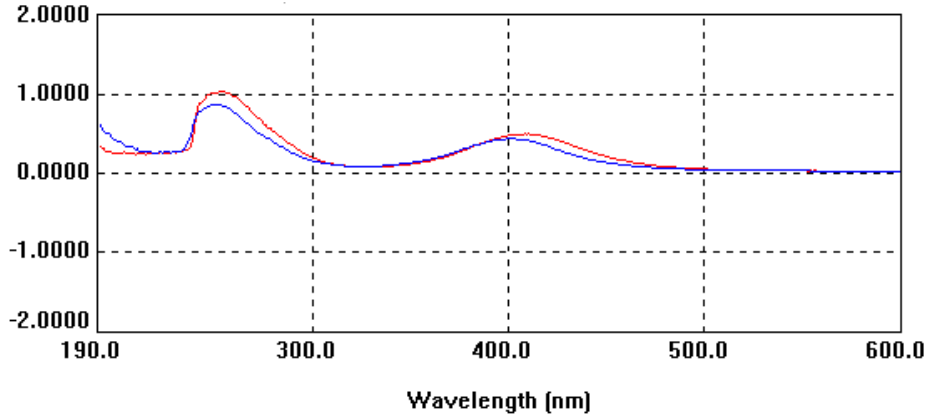
Şekil 3.120: **20** No'lu Bileşiğın UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

21 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 325(3.83), 248(4.05) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 517(4.11), 323(4.65), 251(4.87) nm olarak bulundu (Şekil 3.121).



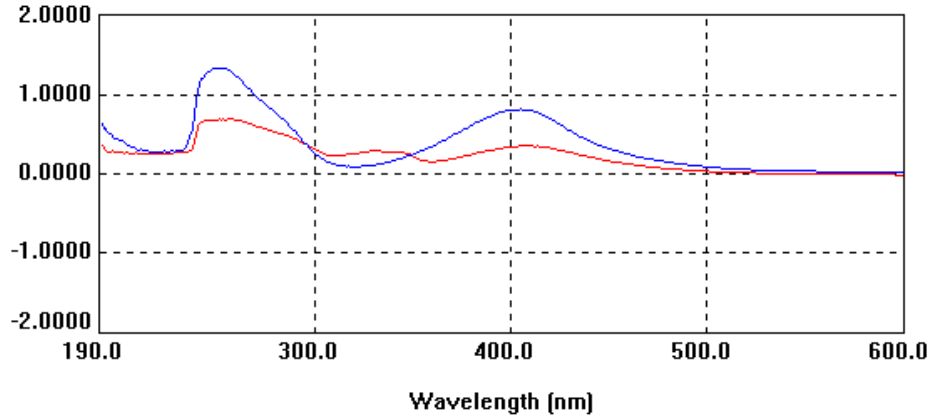
Şekil 3.121: **21** No'lu Bileşiğın UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

15 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 408(4.82), 253(5.14) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 400(5.06), 251(5.36) nm olarak bulundu (Şekil 3.122).



Şekil 3.122: **15** No'lu Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

17 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 408(3.94), 255(4.25) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 405(3.92), 252(4.13) nm olarak bulundu (Şekil 3.123).



Şekil 3.123: **17** No'lu Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

Tablo 3.10: **20, 21, 15** ve **17** No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları

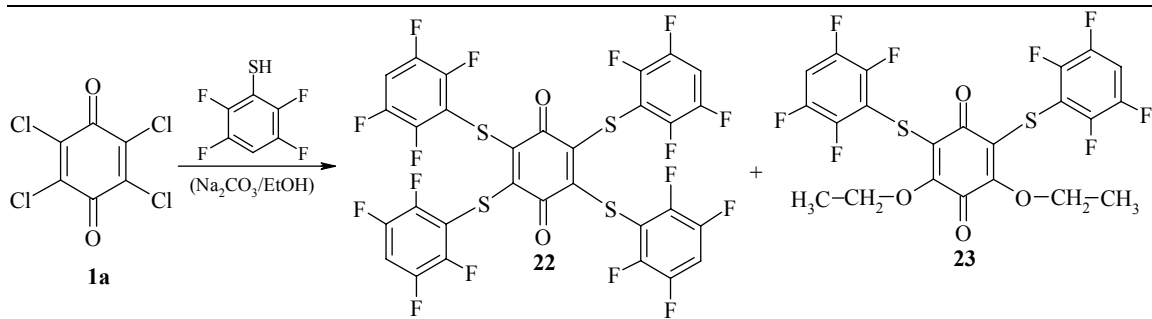
Bileşik	λ^a (log ϵ)	λ^b (log ϵ)
20	321 (3.77), 243 (3.94)	321 (4.94), 285 (4.92), 244 (5.11)
21	325 (3.83), 248 (4.05)	517 (4.11), 323 (4.65), 251 (4.87)
15	408 (4.82), 253 (5.14)	400 (5.06), 251 (5.36)
17	408 (3.94), 255 (4.25)	405 (3.92), 252 (4.13)

^aCHCl₃; ^bDioksan

20, 21, 15 ve **17** Bileşiklerinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

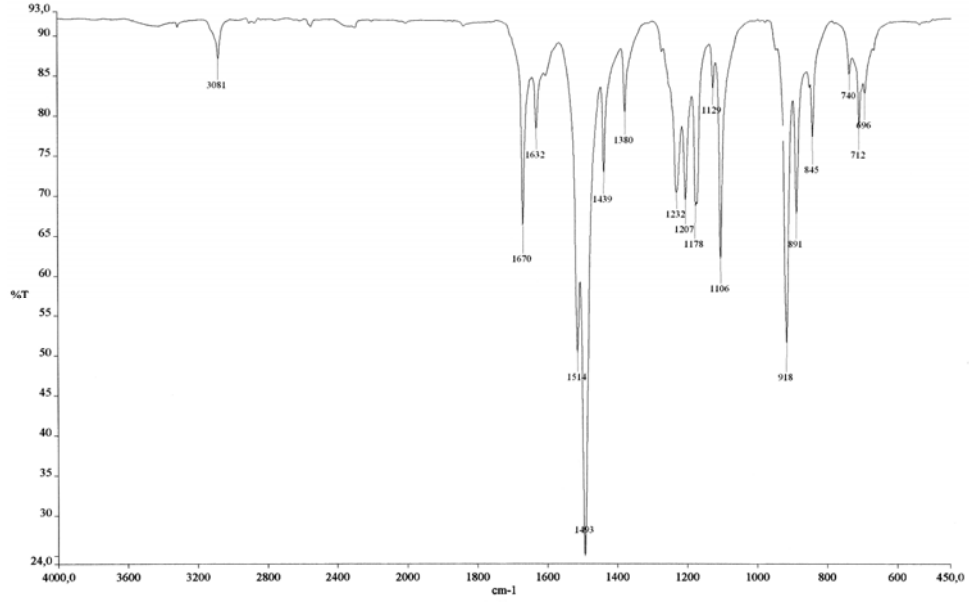
3.1.9. *p*-Kloranil ile 2,3,5,6-Tetrafloro Benzentiyol'ün Reaksiyonu:

p-Kloranil **1a** ile 2,3,5,6-Tetrafloro benzentiyol'ün etanolde sodyum karbonat varlığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni S-, S,O-süstitüe benzokinon **22** ve **23** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: Petrol eteri/CH₂Cl₂(1:1)].



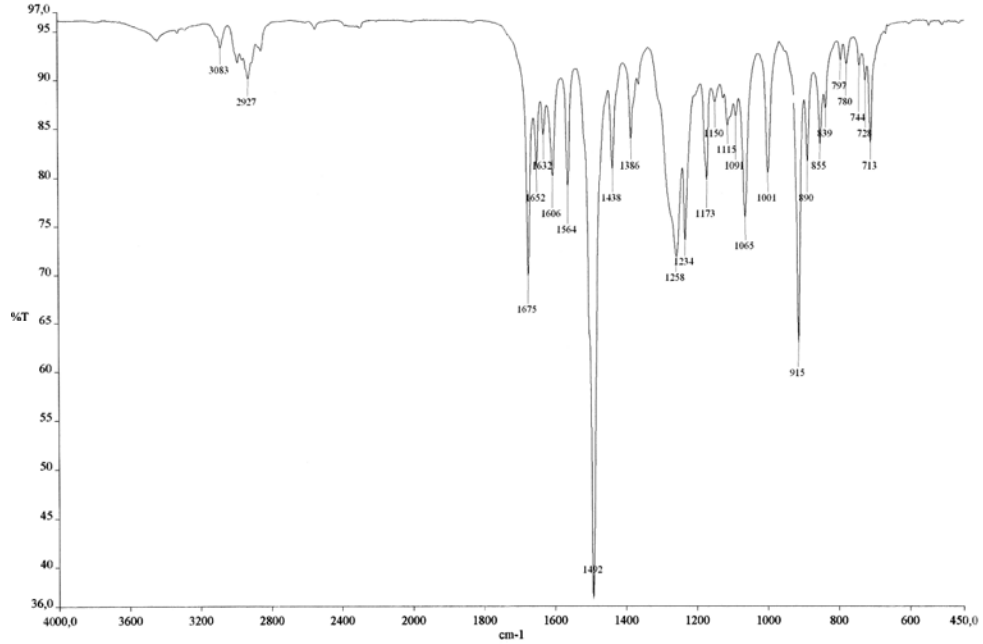
(3.9)

22 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3081 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1670 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1514 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C_{arom}-F) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1232, 1207 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.124).



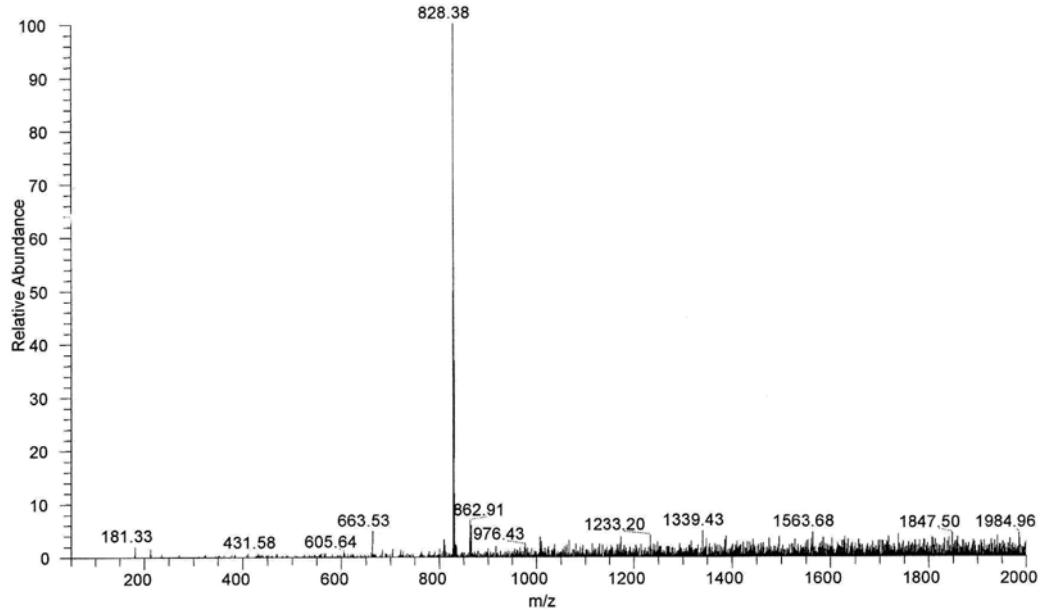
Şekil 3.124: **22** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

23 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3083 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2927 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1675 \text{ cm}^{-1}$ 'de, benzokinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1606, 1564 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ($\text{C}_{\text{arom}}\text{-F}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1258, 1234 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.125).

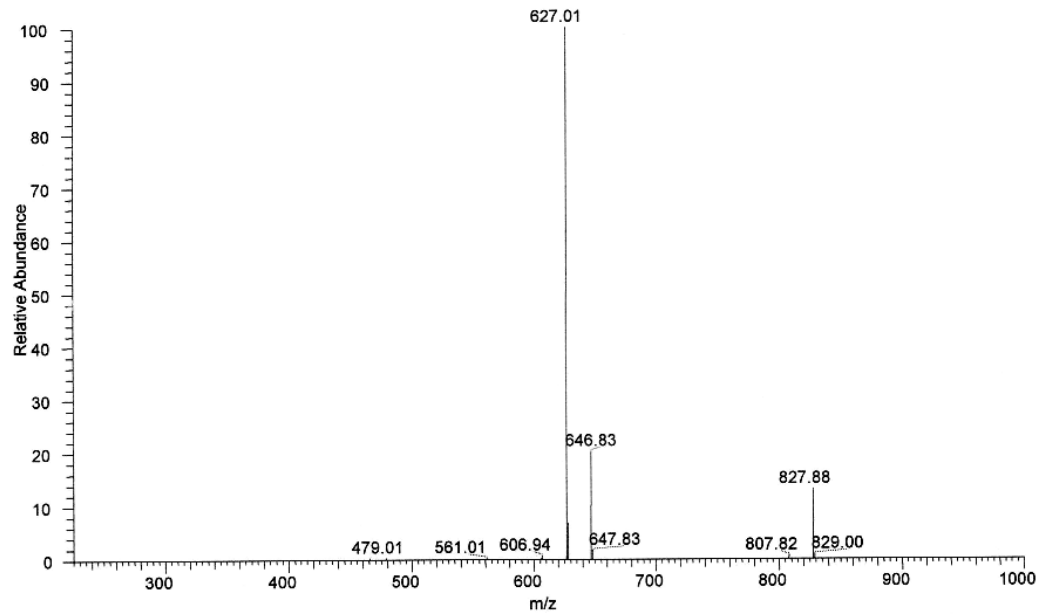


Şekil 3.125: **23** No'lu Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu

22 Bileşiğinin ($C_{30}H_4F_{16}O_2S_4$, $M = 828.60$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (-ESI): $m/z = 828.38$ (M^-) olarak bulundu (Şekil 3.126). Yapıdan bir ($F_4-C_6H-S^-$) ve bir flor grubunun daha ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 646.83$ ($M-S-C_6H-F_4^-$) ve MS/MS (-ESI): $m/z = 627.01$ ($M-S-C_6H-F_4, -F^-$) olarak bulundu (Şekil 3.127).

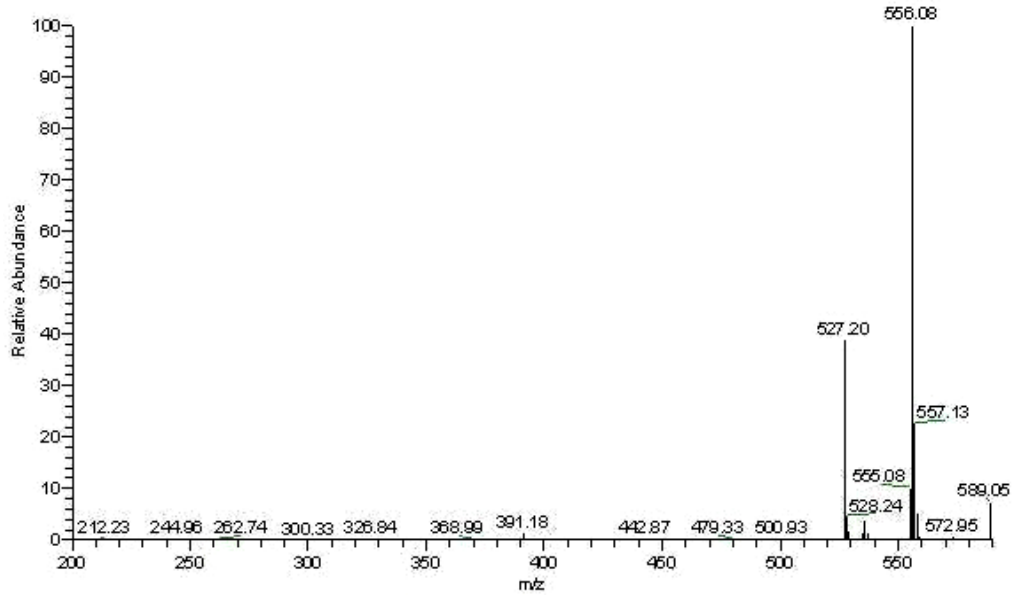


Şekil 3.126: **22** No'lu Bileşiğın MS (-ESI) Spektrumu

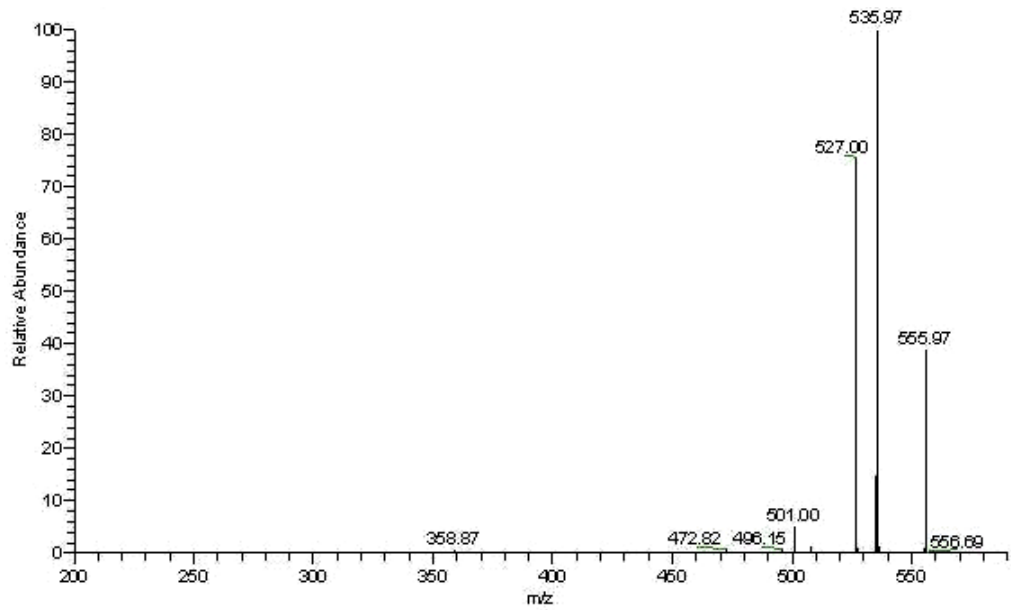


Şekil 3.127: **22** No'lu Bileşiğın MS/MS (-ESI) Spektrumu

23 Bileşiğinin ($C_{22}H_{12}F_8O_4S_2$, $M = 556.45$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (-ESI): $m/z = 556.08$ (M^-) olarak bulundu (Şekil 3.128). Yapıdan bir flor, $(C_2H_5)^-$, $(F_4-C_6H-S)^-$ ve bir flor grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 535.97$ ($M-F^-$), MS/MS (-ESI): $m/z = 527.00$ ($M-C_2H_5^-$), MS/MS (-ESI): $m/z = 358.87$ ($M-S-C_6H-F_4, -F^-$) olarak bulundu (Şekil 3.129).

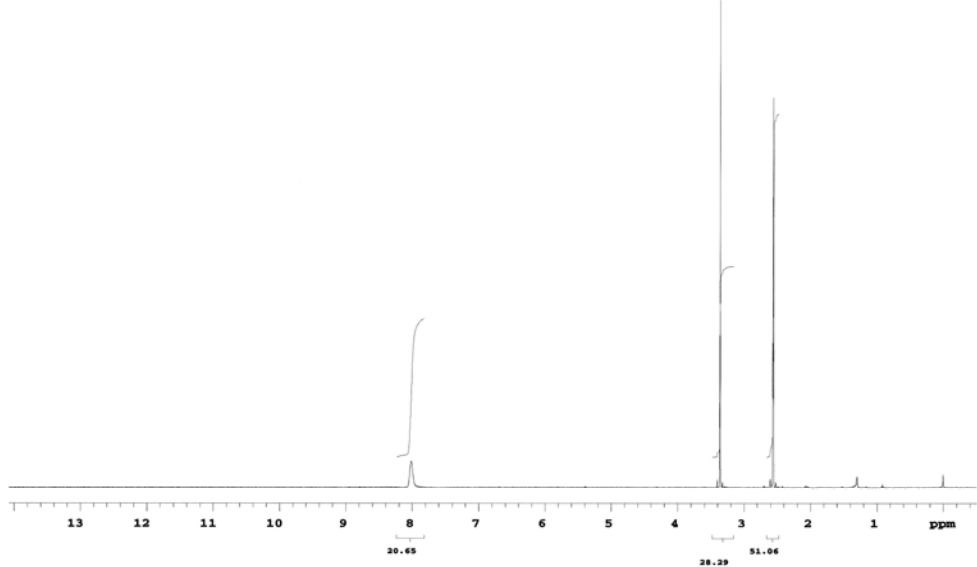


Şekil 3.128: **23** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu



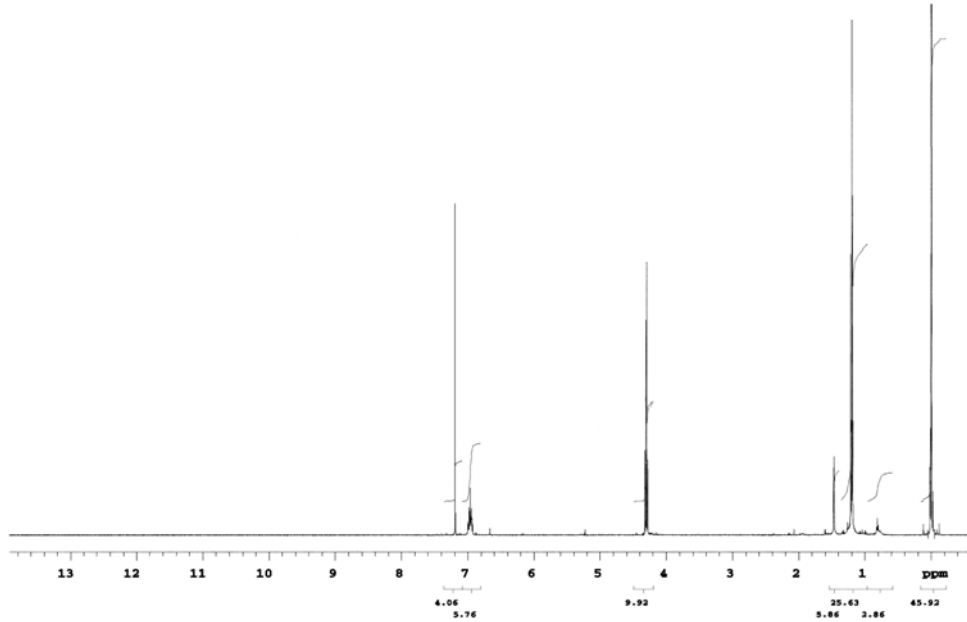
Şekil 3.129: **23** No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu

22 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) spektrumunda; aromatik gruba ait singlet $\delta = 8.02$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.130).



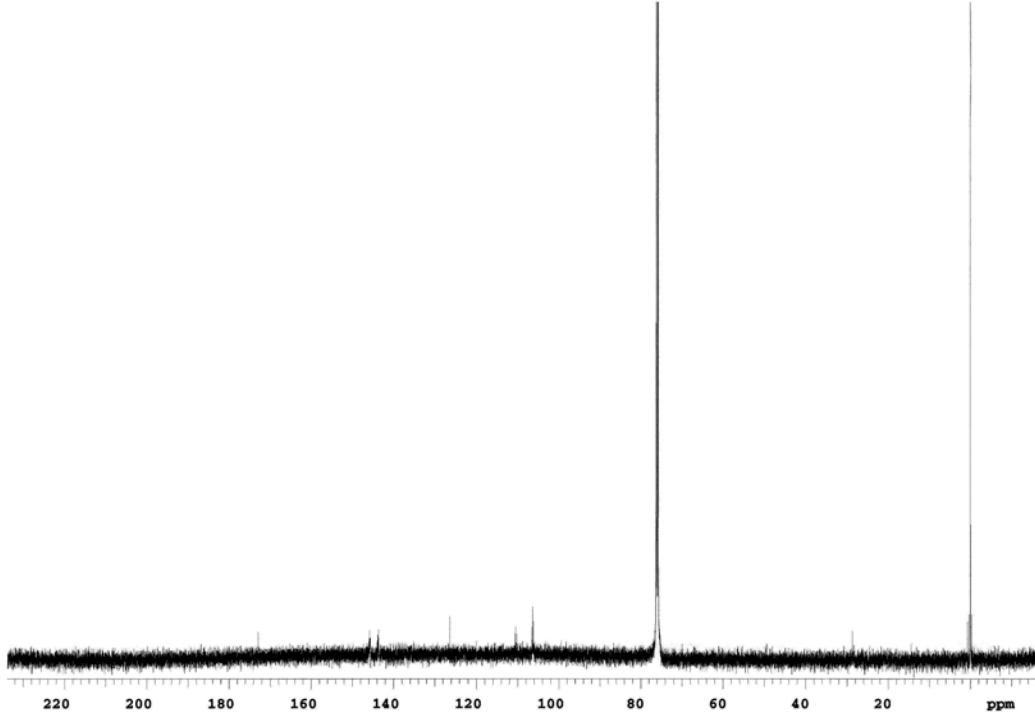
Şekil 3.130: **22** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

23 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_3) tripleti $\delta = 1.20$ ppm'de, ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$) quarteti $\delta = 4.30$ ppm'de, aromatik gruba ait multipletler $\delta = 6.93\text{-}6.99$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.131).



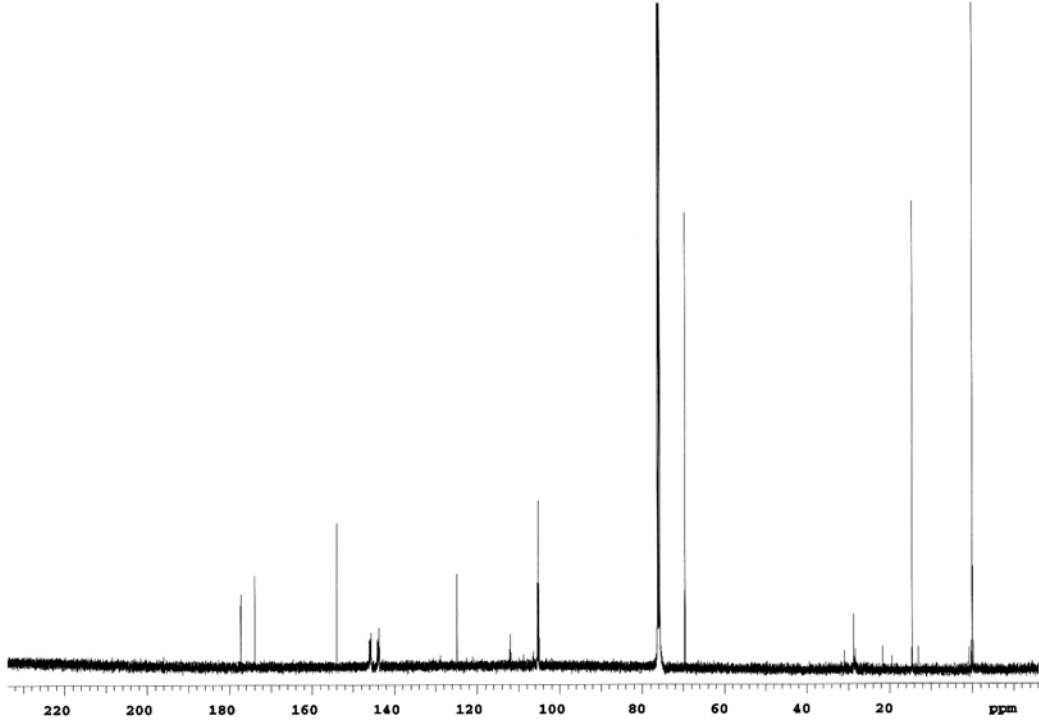
Şekil 3.131: **23** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

22 Bileşiminin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 106.3$ ppm'de triplet, 110.1-110.5, 143.7-145.8 ppm'de multipler olarak aromatik gruba ait karbonlar, $\delta = 126.2$ ppm'de (S-C-C=O), $\delta = 172.4$ ppm'de (C=O) gözlemlendi (Şekil 3.132).



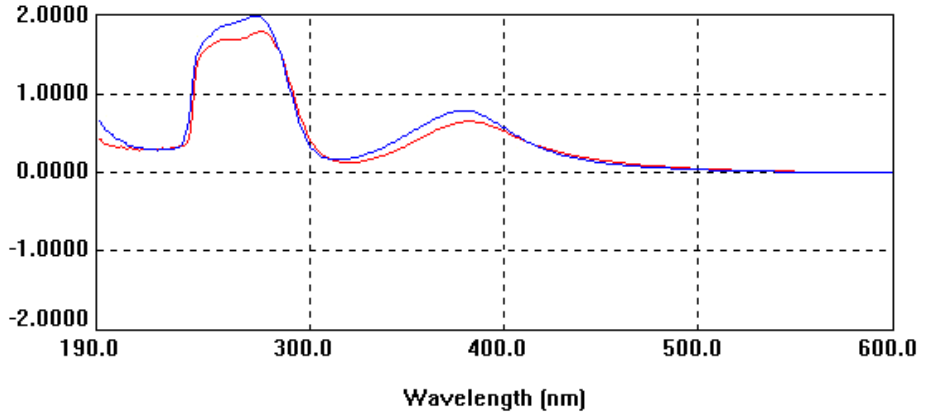
Şekil 3.132: **22** No'lu Bileşiminin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

23 Bileşiminin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 14.6$ ppm'de (O-CH₂-CH₃), $\delta = 69.6$ (O-CH₂), aromatik gruba ait karbonlar $\delta = 105.2$ ppm'de triplet, 111.8-112.1, 143.7-145.9 ppm'de multipler olarak, $\delta = 124.8$, 154.0 ppm'de (S-C-C=O, O-C-C=O), $\delta = 174.0$, 177.3 ppm'de (S-C-CO-C-S, O-C-CO-C-O) gözlemlendi (Şekil 3.133).



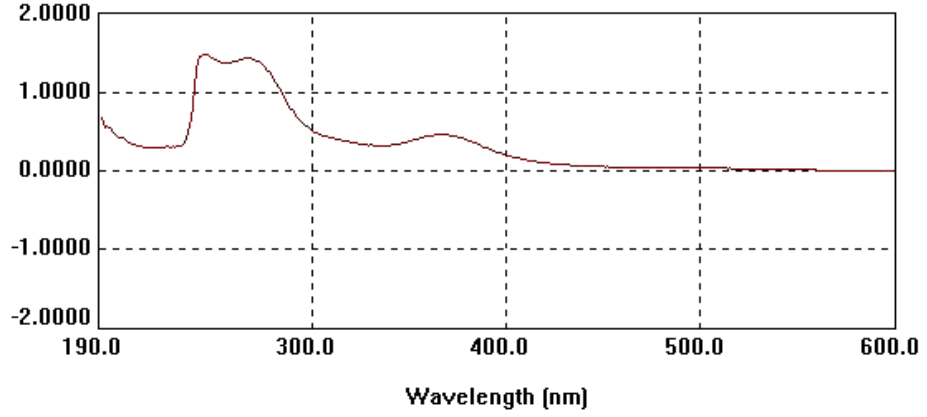
Şekil 3.133: **23** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

22 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 382(4.26), 275(4.70) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 377(4.09), 272(3.49) nm olarak bulundu (Şekil 3.134).



Şekil 3.134: **22** No'lu Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

23 Bileşiğinin UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log\epsilon$) = 367(3.51), 266(4.00), 245(4.02) nm olarak bulundu (Şekil 3.135).



Şekil 3.135: **23** No'lu Bileşiğın UV-vis (**Dioksan**) Spektrumu

Tablo 3.11: **22** ve **23** No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları

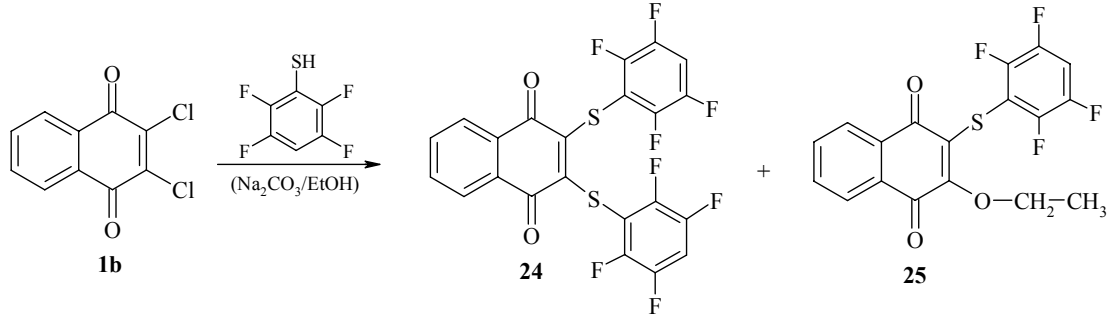
Bileşik	λ^a ($\log\epsilon$)	λ^b ($\log\epsilon$)
22	382 (4.26), 275 (4.70)	377 (4.09), 272 (3.49)
23	-	367 (3.51), 266 (4.00), 245 (4.02)

^a CHCl₃; ^b Dioksan

22 ve **23** Bileşiklerinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

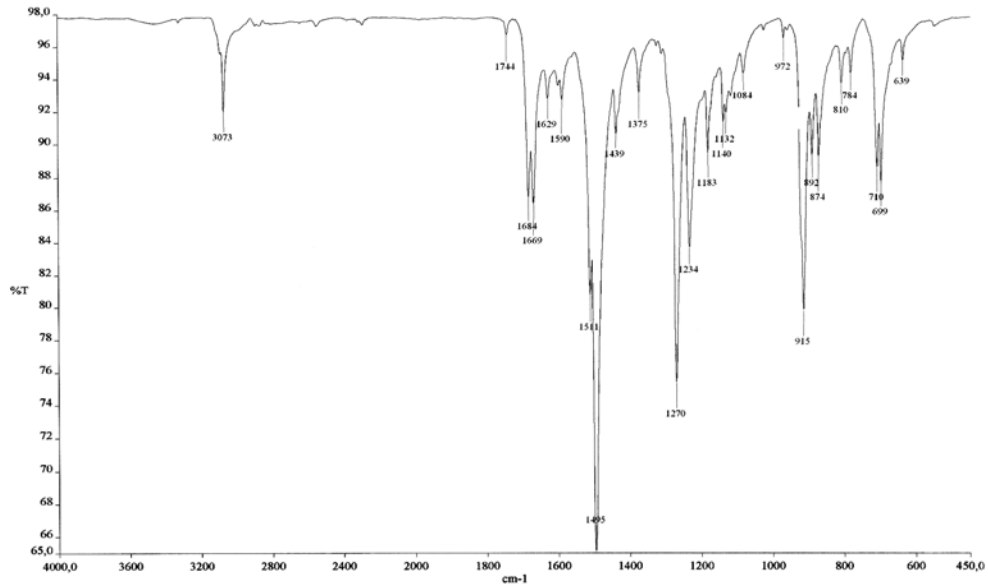
3.1.10. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon ile 2,3,5,6-Tetrafloro Benzentiyol'ün Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1b** ile 2,3,5,6-Tetrafloro benzentiyol'ün etanolde sodyum karbonat varlığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni S-, S,O-süstitüe benzokinon **24** ve **25** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [kolon çözücüsü: Petrol eteri/CHCl₃(2:1)].



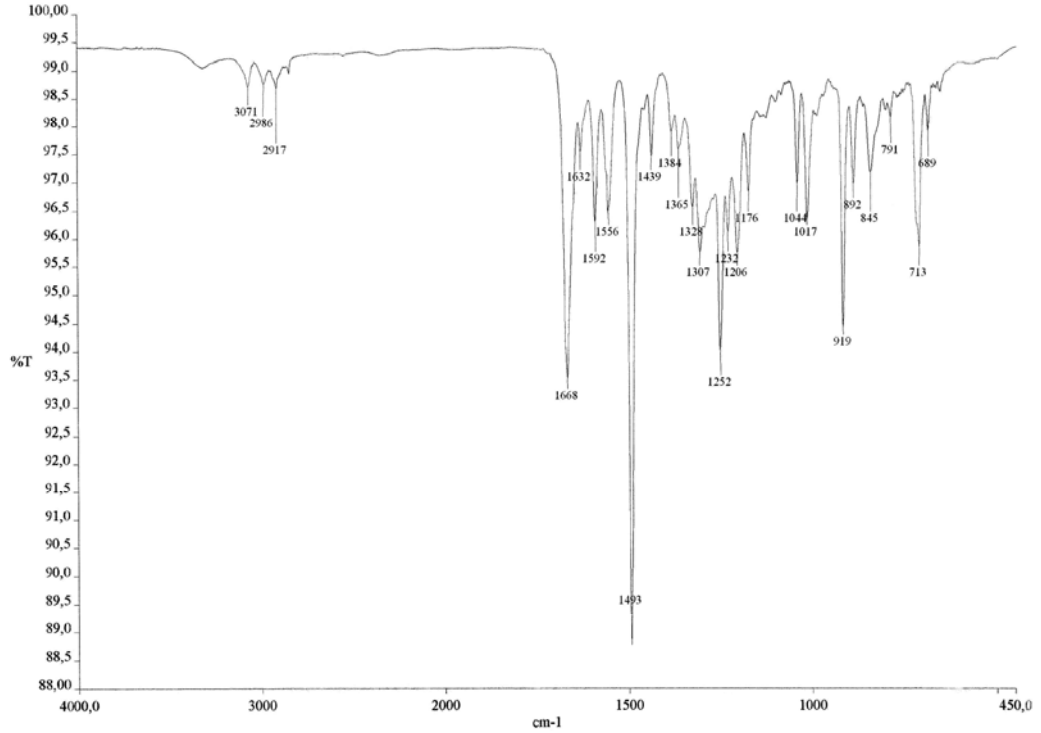
(3.10)

24 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3073 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1684, 1669 \text{ cm}^{-1}$ 'de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1590, 1511 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C_{arom}-F) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1270 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.136).



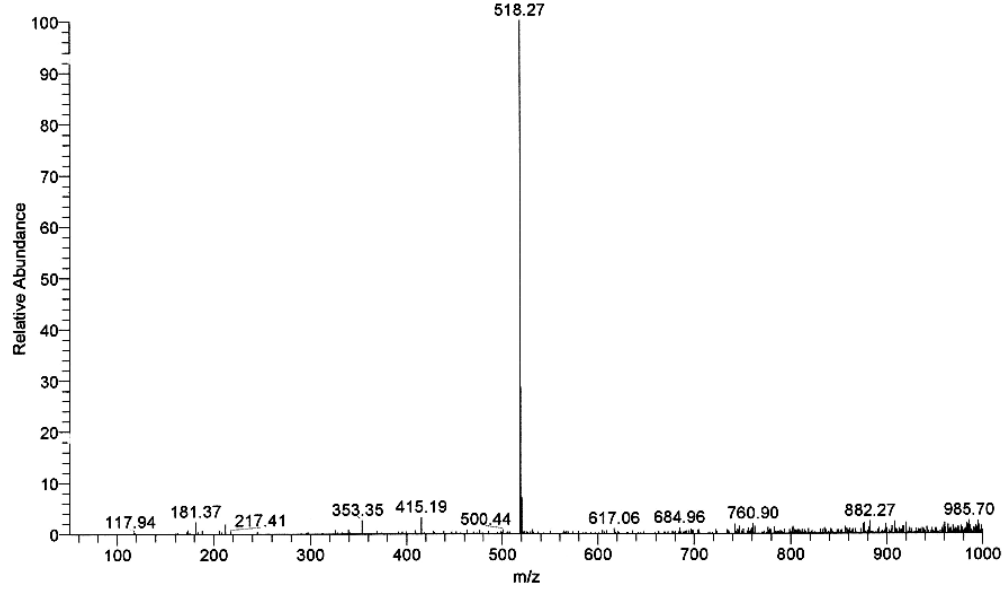
Şekil 3.136: **24** No'lu Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu

25 Bileşğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3071 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2986, 2917 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1668 \text{ cm}^{-1}$ 'de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1592, 1556 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ($\text{C}_{\text{arom}}\text{-F}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1252 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.137).

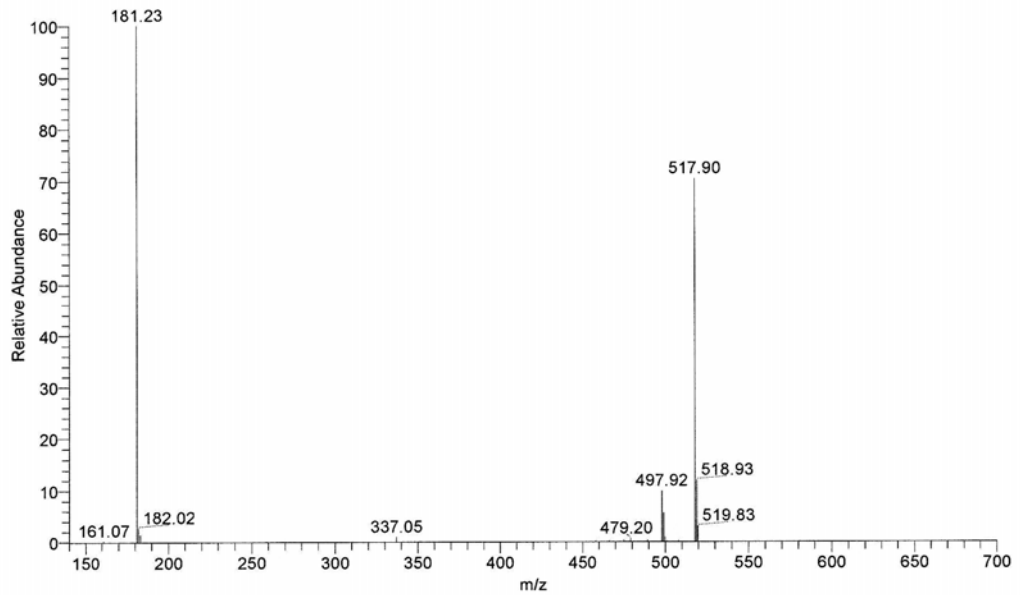


Şekil 3.137: **25** No'lu Bileşğinin IR (KBr) Spektrumu

24 Bileşiğinin ($C_{22}H_6F_8O_2S_2$, $M = 518.41$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (-ESI): $m/z = 518.27$ (M)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.138). Yapıdan bir (F_4-C_6H-S)⁻ ve bir (F_4-C_6H)⁻ grubunun daha ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 337.05$ ($M-S-C_6H-F_4$)⁻ ve MS/MS (-ESI): $m/z = 181.23$ ($M-S-C_6H-F_4, -C_6H-F_5$)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.139).

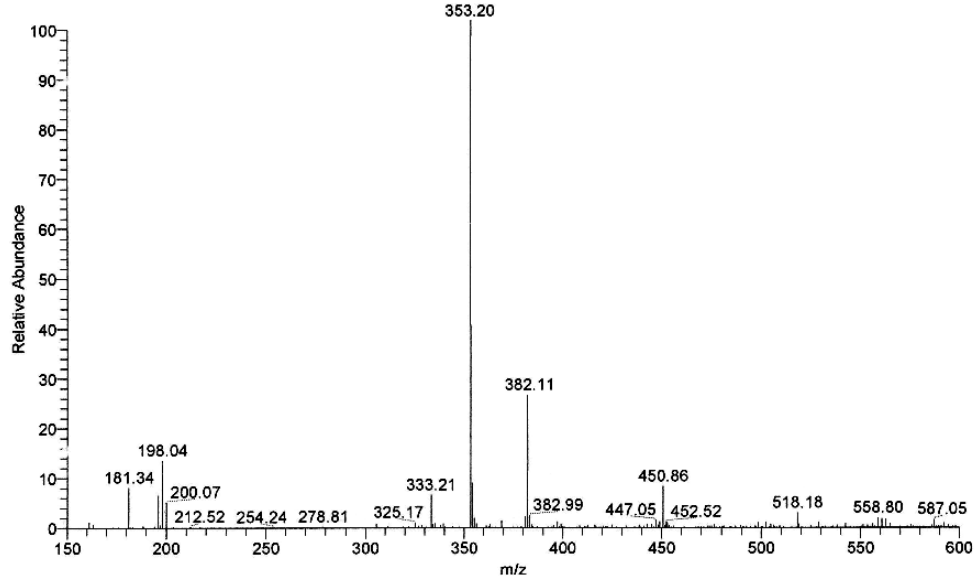


Şekil 3.138: **24** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu



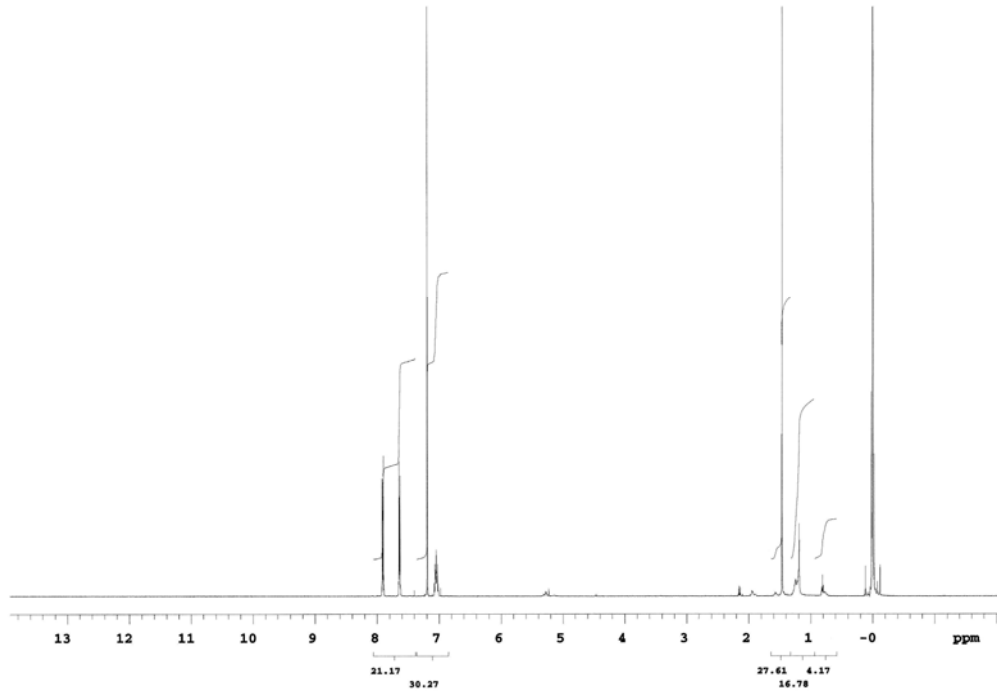
Şekil 3.139: **24** No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu

25 Bileşiğinin ($C_{18}H_{10}F_4O_3S$, $M = 382.34$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (-ESI): $m/z = 382.11$ (M^-) olarak bulundu (Şekil 3.140).



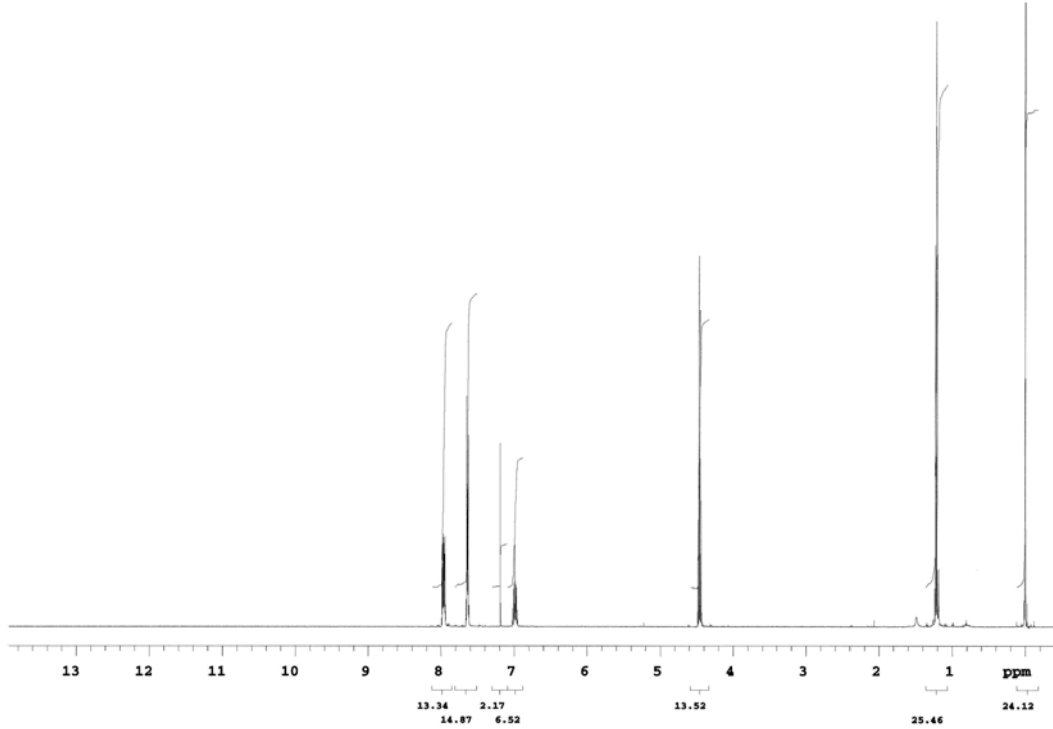
Şekil 3.140: **25** No'lu Bileşiğın MS (-ESI) Spektrumu

24 Bileşiğinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; aromatik gruplara ait multipletler $\delta = 7.03$ - 7.08 , 7.63 - 7.65 ve 7.90 - 7.92 ppm'de gözlendi (Şekil 3.141).



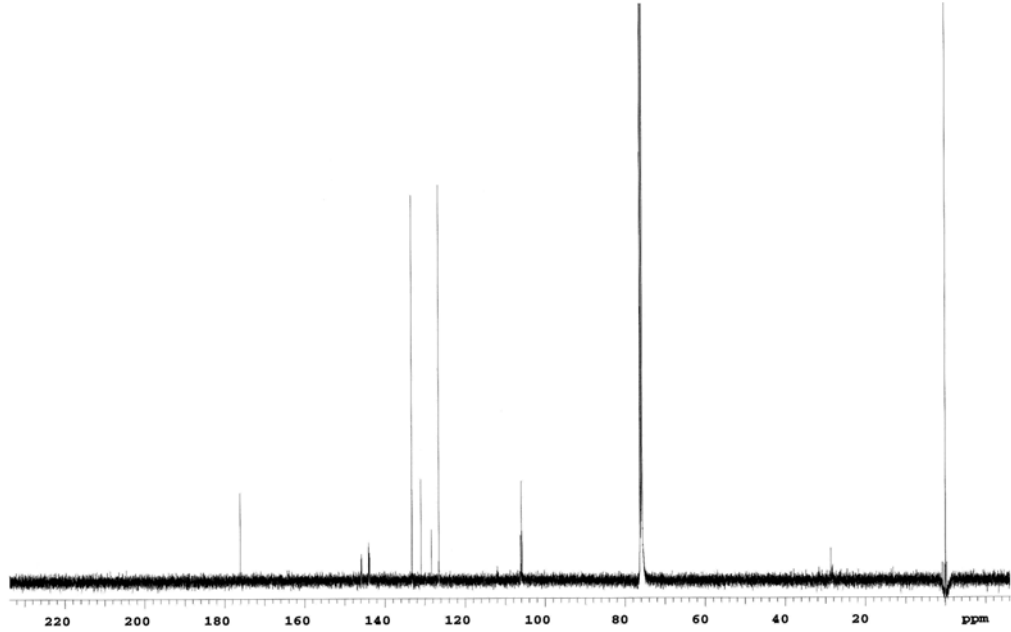
Şekil 3.141: **24** No'lu Bileşiğın 1H -NMR ($CDCl_3$) Spektrumu

25 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_3) tripleti $\delta = 1.22$ ppm'de, ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$) quarteti $\delta = 4.46$ ppm'de, aromatik gruplara ait multipletler $\delta = 6.96\text{-}7.02$, $7.63\text{-}7.65$ ve $7.94\text{-}7.99$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.142).



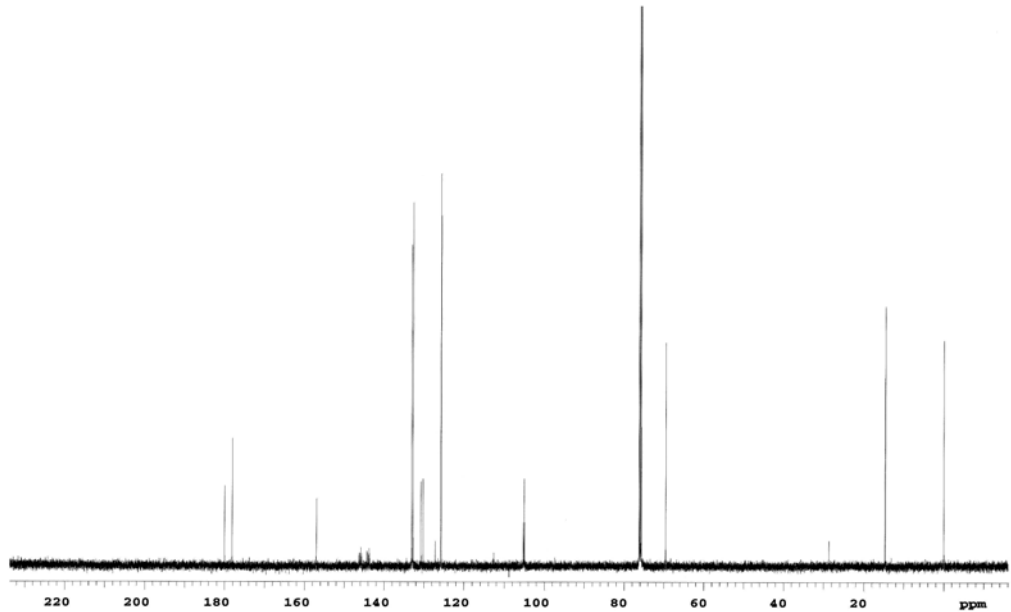
Şekil 3.142: **25** No'lu Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

24 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 105.9$ ppm'de triplet olarak, $111.1\text{-}111.9$, $143.9\text{-}145.9$ ppm'de multiplet olarak ve 126.5 , 131.0 , 133.3 ppm'de singlet olarak aromatik gruba ait karbonlar, $\delta = 128.6$ ppm'de (S-C-C=O), $\delta = 176.1$ ppm'de (C=O) gözlemlendi (Şekil 3.143).



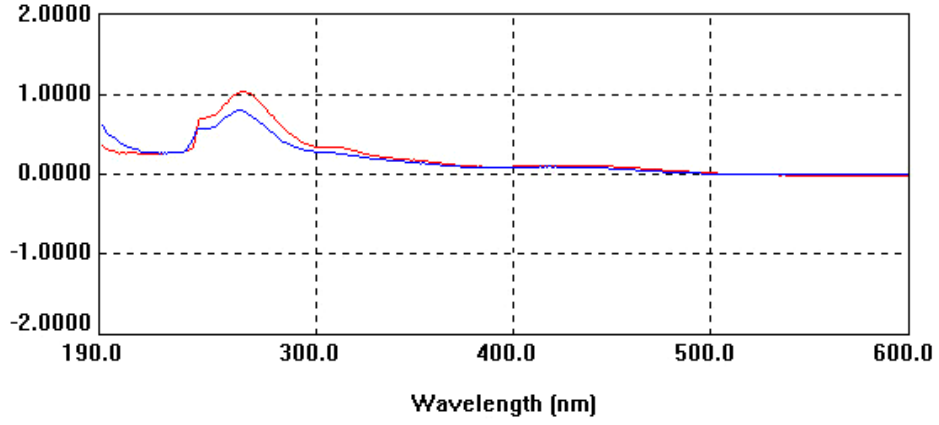
Şekil 3.143: **24** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

25 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 14.6$ ppm'de ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), $\delta = 69.6$ (O-CH_2), aromatik gruba ait karbonlar 105.0 ppm'de triplet olarak, 111.8-112.6, 143.8-146.3 ppm'de multiplet olarak ve 125.7, 125.8, 130.3, 130.8, 132.8, 133.1 ppm'de singlet olarak, $\delta = 127.2$, 157.1 ppm'de (S-C-C=O , O-C-C=O), $\delta = 178.1$, 179.9 ppm'de (S-C-C=O , O-C-C=O) gözlemlendi (Şekil 3.144).



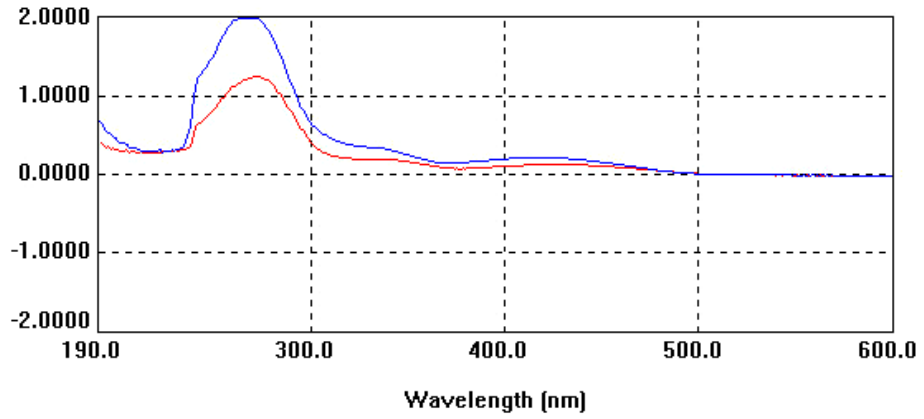
Şekil 3.144: **25** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

24 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 429(3.88), 263(4.86) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 416(2.99), 260(3.92) nm olarak bulundu (Şekil 3.145).



Şekil 3.145: **24** No'lu Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

25 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 427(3.28), 271(4.28) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 413(3.44), 267(4.41) nm olarak bulundu (Şekil 3.146).



Şekil 3.146: **25** No'lu Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

Tablo 3.12: **24** ve **25** No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları

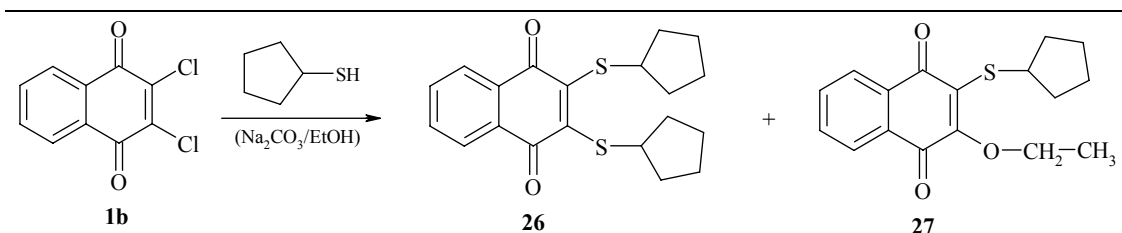
Bileşik	λ^a (log ϵ)	λ^b (log ϵ)
24	429 (3.88), 263 (4.86)	416 (2.99), 260 (3.92)
25	427 (3.28), 271 (4.28)	413 (3.44), 267 (4.41)

^aCHCl₃; ^bDioksan

24 ve **25** Bileşiklerinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

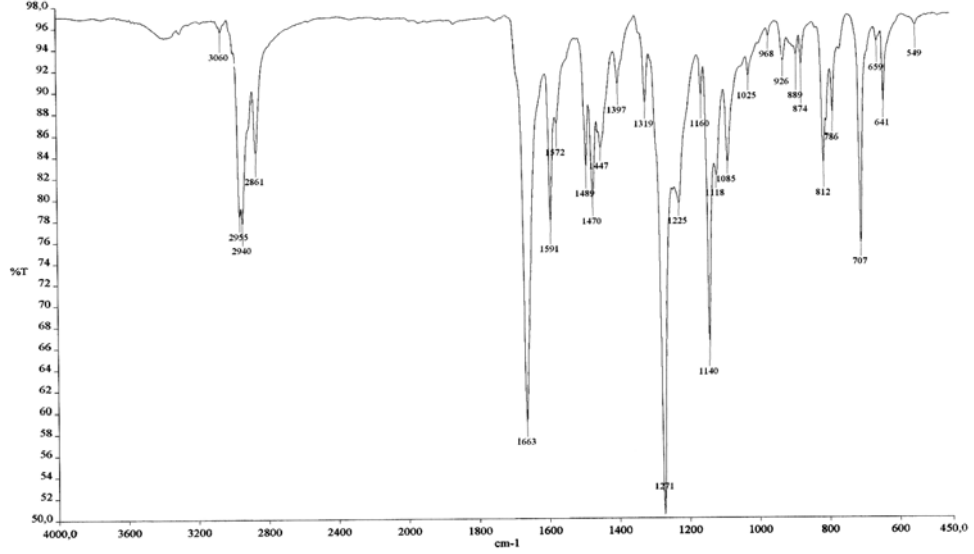
3.1.11. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon ile Siklopentil Merkaptan'ın Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1b** ile Siklopentil merkaptan'ın etanolde sodyum karbonat varlığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni S-, S,O-süstitüe naftakinon **26** ve **27** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı (kolon çözücüsü: CHCl₃).



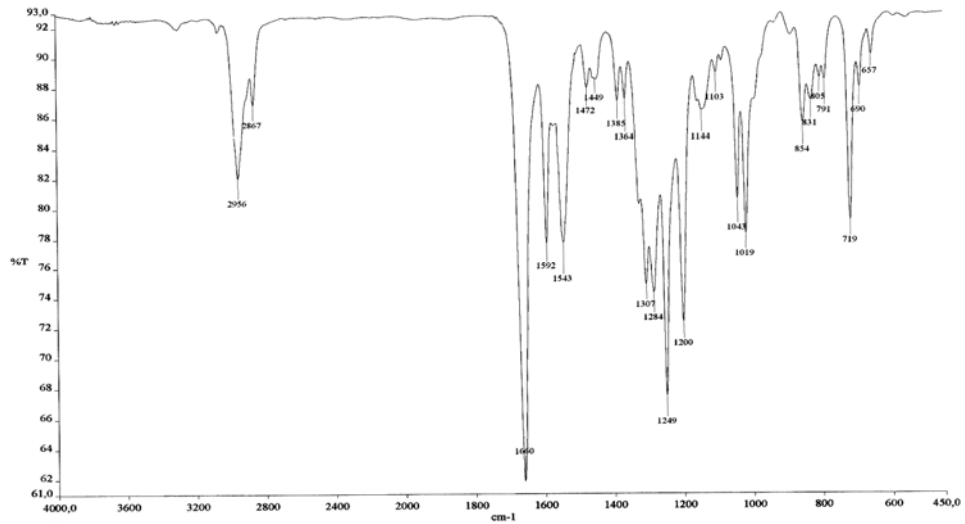
(3.11)

26 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2955, 2940, 2861 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1663 \text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1591, 1572 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.147).



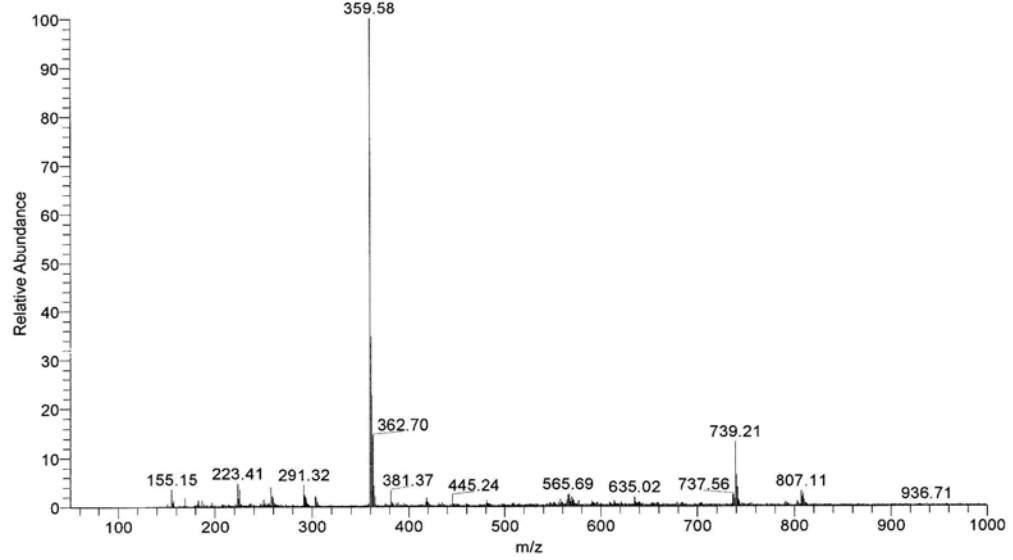
Şekil 3.147: **26** No'lu Bileşiğın IR (KBr) Spektrumu

27 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2956, 2867 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1592, 1543 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.148).

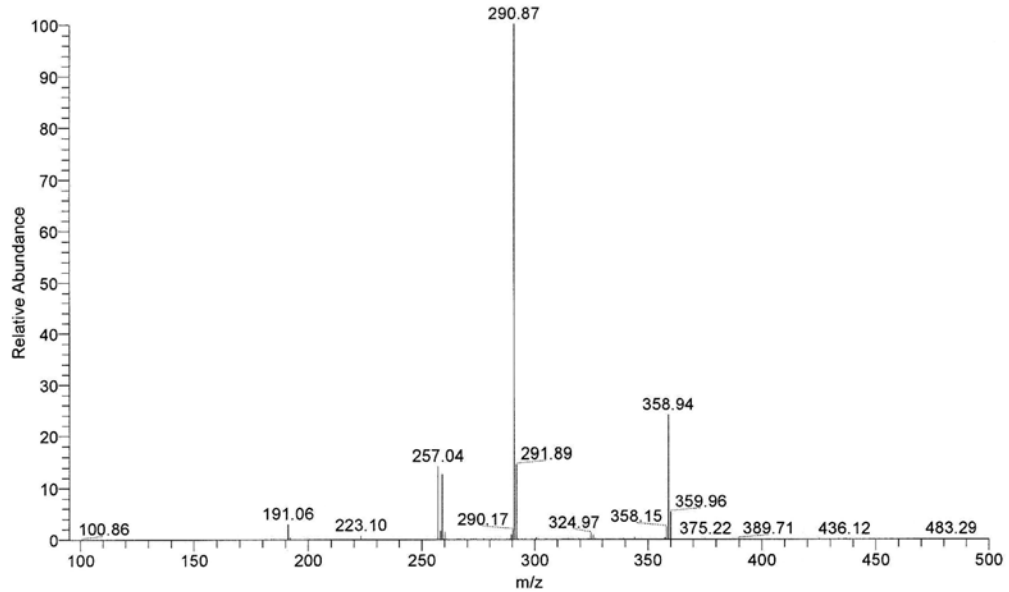


Şekil 3.148: **27** No'lu Bileşiğın IR (KBr) Spektrumu

26 Bileşiğinin ($C_{20}H_{22}O_2S_2$, $M = 358.53$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (+ESI): $m/z = 359.58$ ($M+H$)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.149). Yapıdan bir (siklo C_5H_9 -) ve bir sülfür grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (+ESI): $m/z = 290.87$ (M -siklo C_5H_9)⁺ ve MS/MS (+ESI): $m/z = 257.04$ (M -S-siklo C_5H_9)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.150).

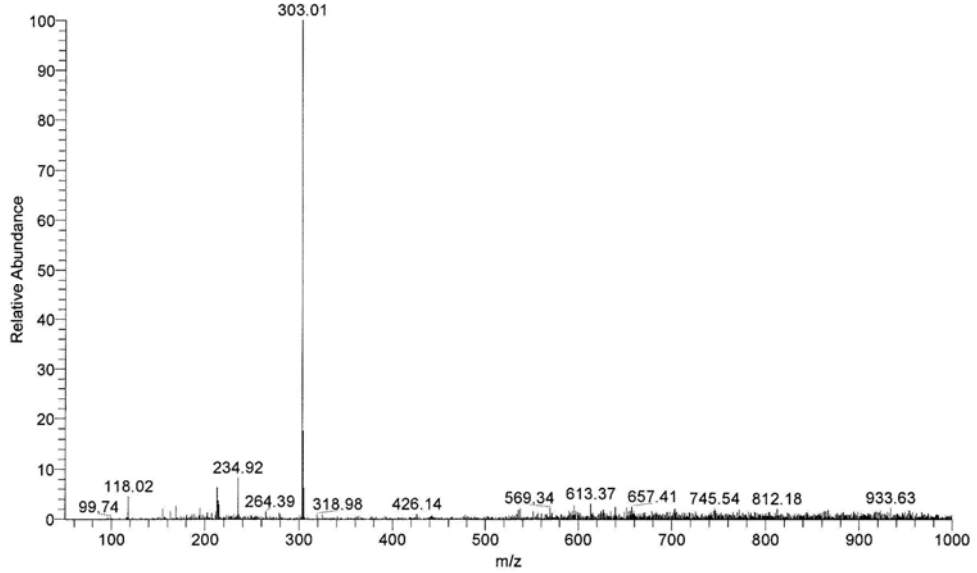


Şekil 3.149: **26** No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu

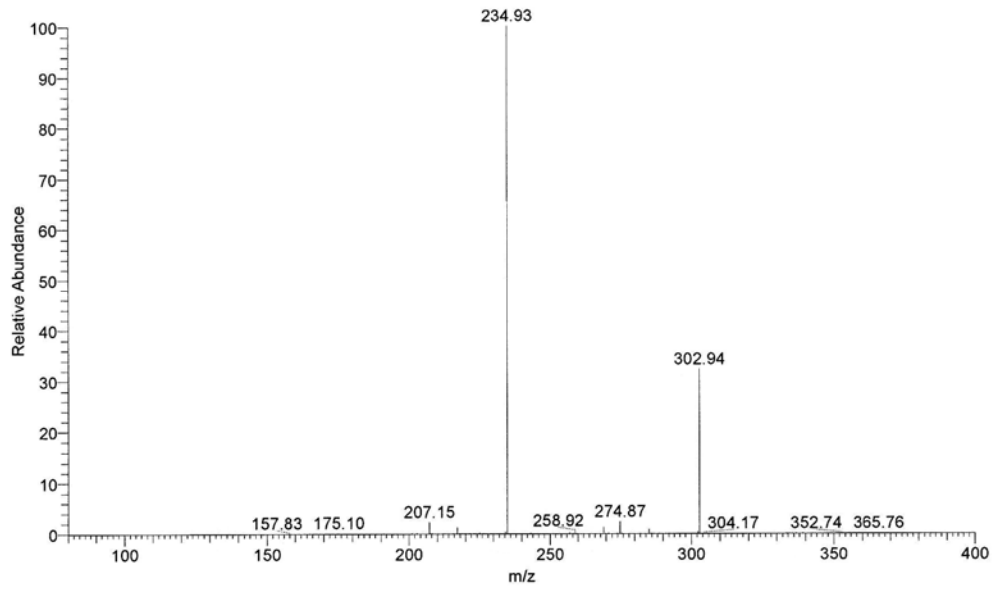


Şekil 3.150: **26** No'lu Bileşiğin MS/MS (+ESI) Spektrumu

27 Bileşğinin ($C_{17}H_{18}O_3S$, $M = 302.40$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiğı gibi MS (+ESI): $m/z = 303.01$ ($M+H$)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.151). Yapıdan bir (siklo C_5H_9 -) grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (+ESI): $m/z = 234.93$ (M -siklo C_5H_9)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.152).

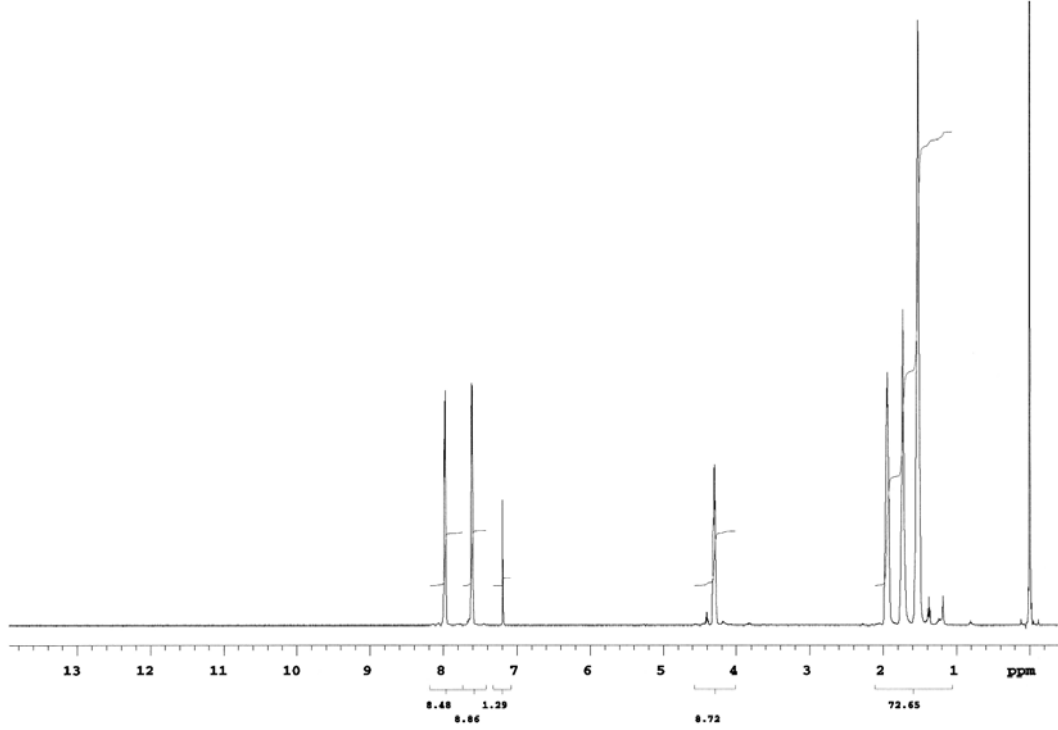


Şekil 3.151: 27 No'lu Bileşğın MS (+ESI) Spektrumu



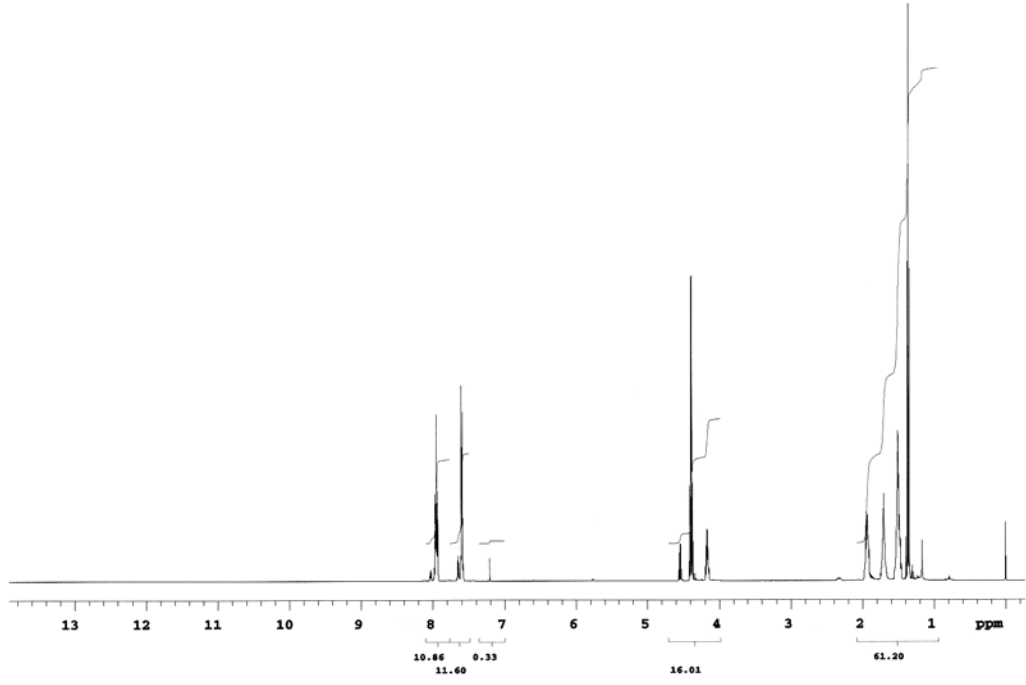
Şekil 3.152: 27 No'lu Bileşğın MS/MS (+ESI) Spektrumu

26 Bileşinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_2) dubleti $\delta = 1.53$ ppm'de, (CH_2) singleti $\delta = 1.73$ ppm'de, (CH_2) dubleti $\delta = 1.95$ ppm'de, (S-CH) multipli $\delta = 4.29-4.32$ ppm'de, aromatik gruba ait dubletler $\delta = 7.61$ ve 7.98 ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.153).



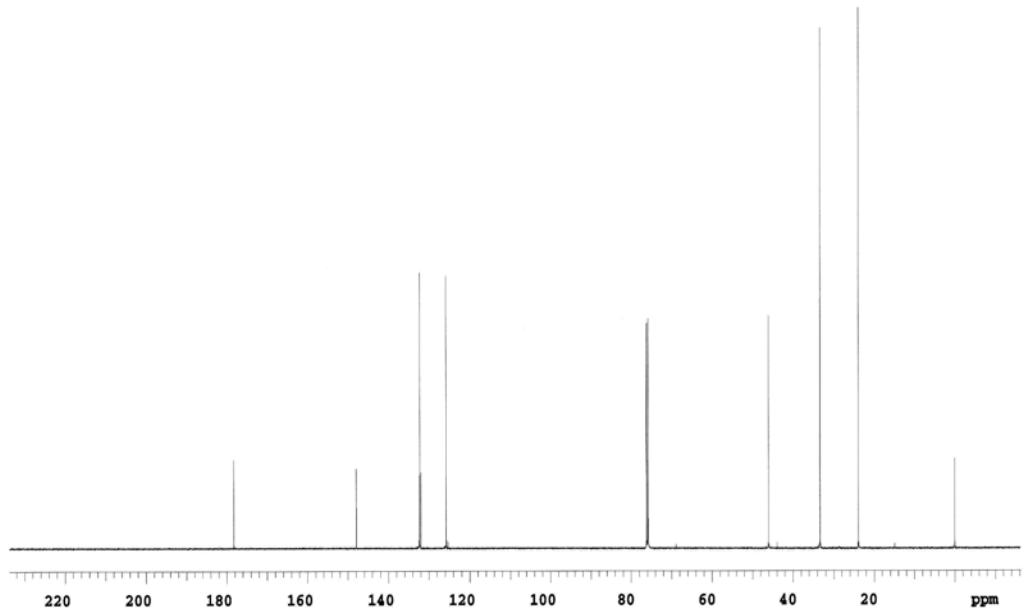
Şekil 3.153: **26** No'lu Bileşinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

27 Bileşinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_3) tripleti $\delta = 1.36$ ppm'de, (CH_2) multipli $\delta = 1.46-1.55$, $1.66-1.74$ ve $1.91-1.97$ ppm'de, (S-CH) multipli $\delta = 4.14-4.19$ ppm'de, (O-CH_2) quarteti $\delta = 4.39$ ppm'de, aromatik gruplara ait multipli $\delta = 7.57-7.62$ ve $7.93-7.98$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.154).



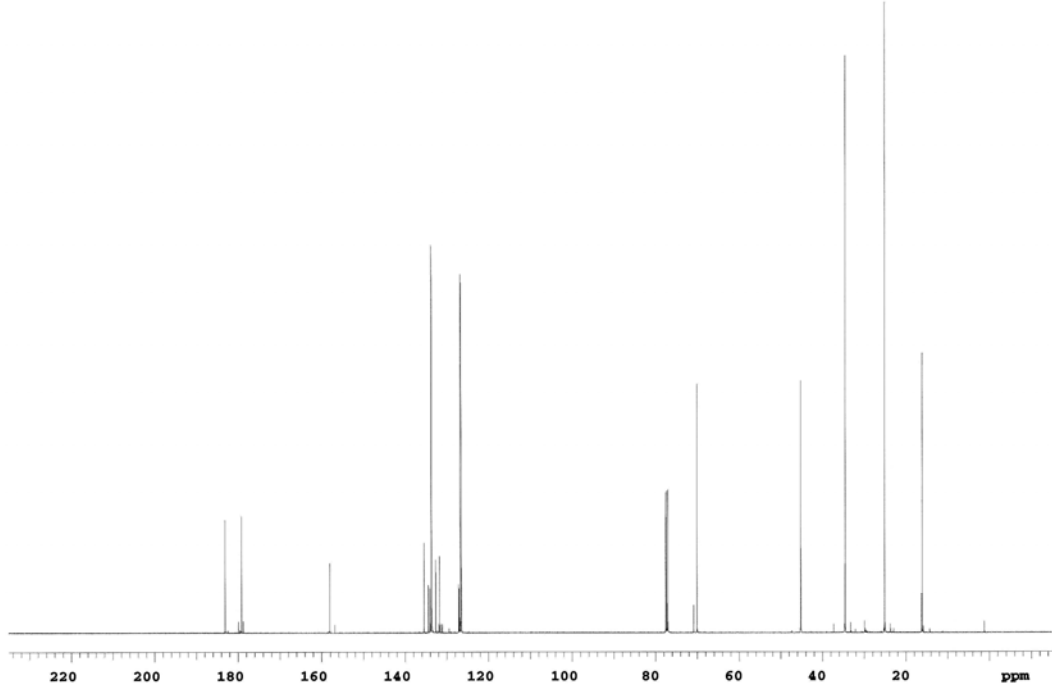
Şekil 3.154: **27** No'lu Bileşiğın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

26 Bileşiğının $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 23.9, 33.4$ ppm'de (CH_2), $\delta = 46.1$, ppm'de (S-CH), $\delta = 125.8, 132.1, 132.4$ aromatik gruba ait karbonlar, $\delta = 147.9$ ppm'de (S-C-C=O), $\delta = 178.3$ ppm'de (C=O) gözlemlendi (Şekil 3.155).



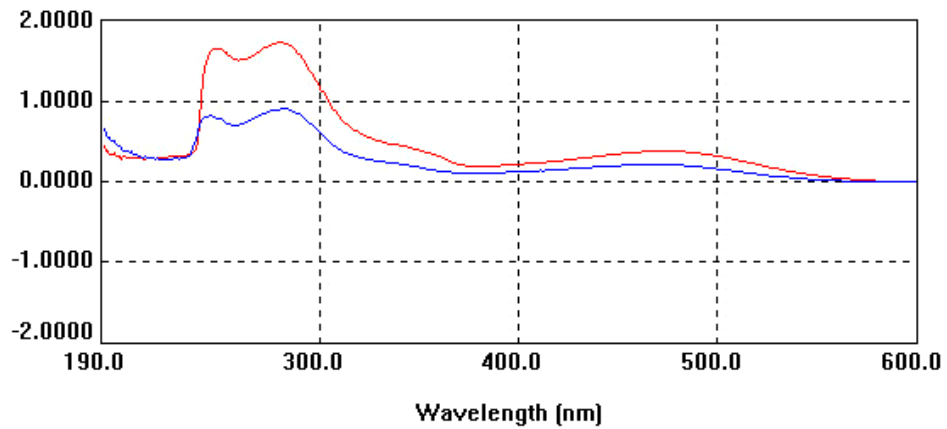
Şekil 3.155: **26** No'lu Bileşiğın $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

27 Bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 16.1$ ppm'de ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), $\delta = 25.1$, 34.6 ppm'de (CH_2), $\delta = 45.2$ ppm'de (S-CH), $\delta = 70.1$ (O-CH_2), aromatik gruba ait karbonlar 126.5 , 126.8 , 131.7 , 132.7 , 133.7 , 133.8 ppm'de, $\delta = 135.5$, 158.1 ppm'de (S-C-C=O , O-C-C=O), $\delta = 179.2$, 183.1 ppm'de (S-C-C=O , O-C-C=O) gözlemlendi (Şekil 3.156).



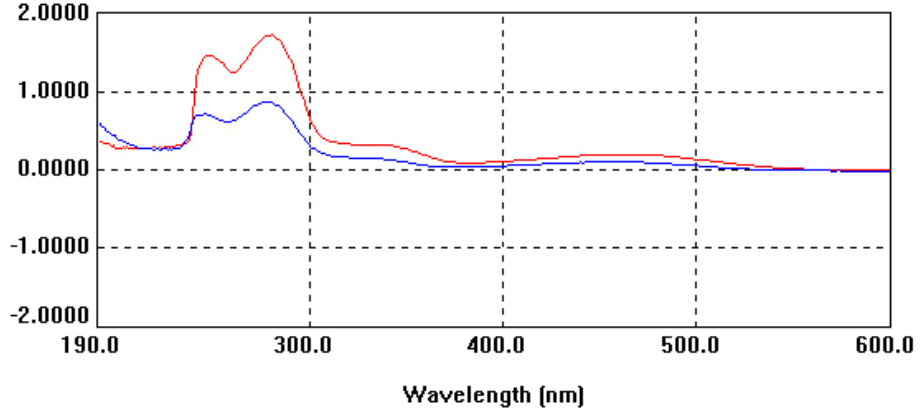
Şekil 3.156: **27** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

26 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = $475(3.18)$, $280(3.84)$, $248(3.82)$ nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = $467(3.62)$, $280(4.25)$, $245(4.21)$ nm olarak bulundu (Şekil 3.157).



Şekil 3.157: **26** No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

27 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 462(3.39), 280(4.32), 247(4.25) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 457(3.36), 277(4.29), 246(4.20) nm olarak bulundu (Şekil 3.158).



Şekil 3.158: **27** No'lu Bileşiğin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

Tablo 3.13: **26** ve **27** No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları

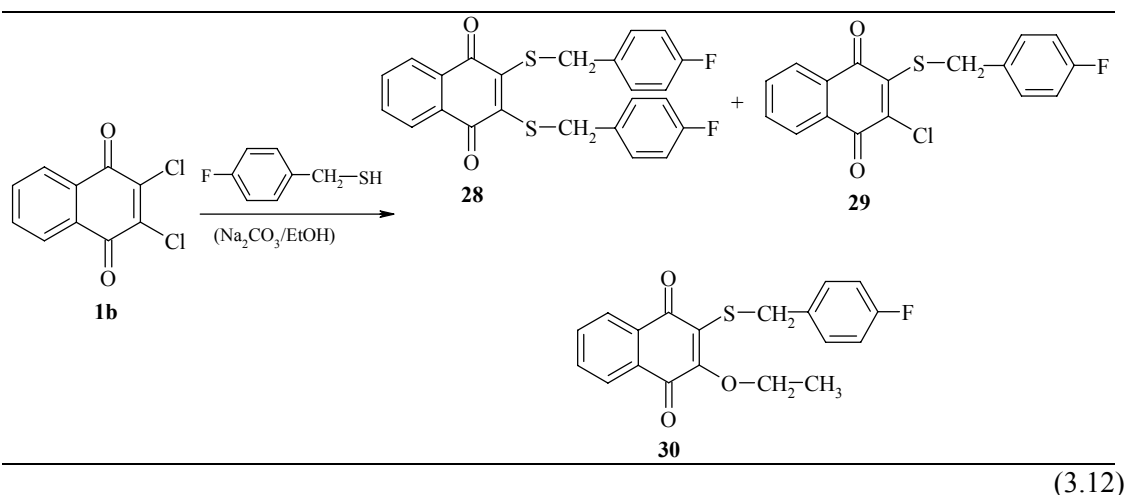
Bileşik	λ^a ($\log \epsilon$)	λ^b ($\log \epsilon$)
26	475 (3.18), 280 (3.84), 248 (3.82)	467 (3.62), 280 (4.25), 245 (4.21)
27	462 (3.39), 280 (4.32), 247 (4.25)	457 (3.36), 277 (4.29), 246 (4.20)

^a CHCl_3 ; ^bDioksan

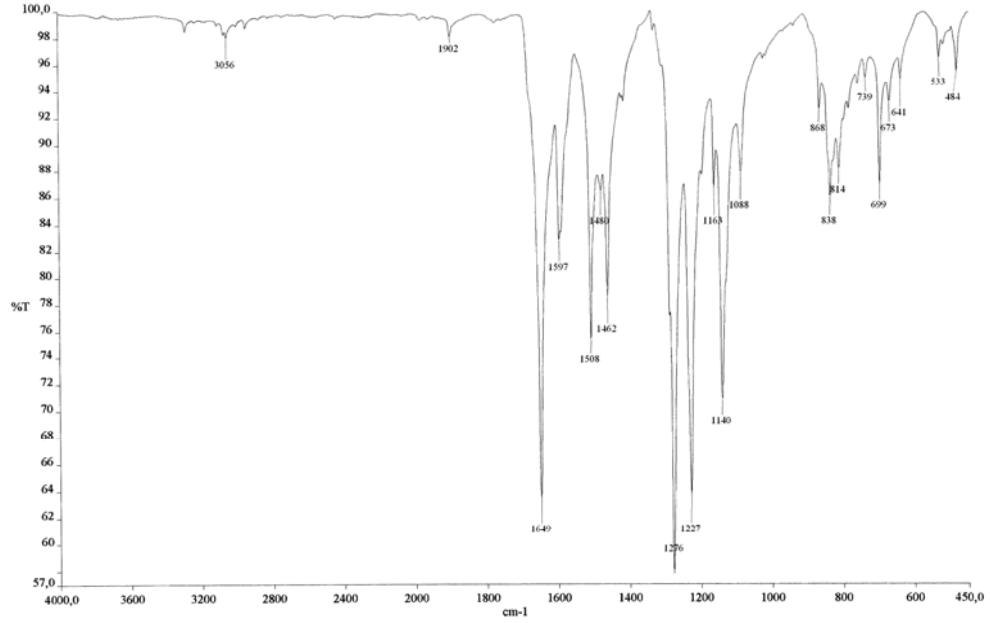
26 ve **27** Bileşiklerinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

3.1.12. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon ile 4-Florobenzil Merkaptan'ın Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1b** ile 4-Florobenzil merkaptan'ın etanolde sodyum karbonat varlığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni S-, S,O-süstitüe naftakinon **28**, **29**, ve **30** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı [Petrol eteri/CHCl₃(1:4)].

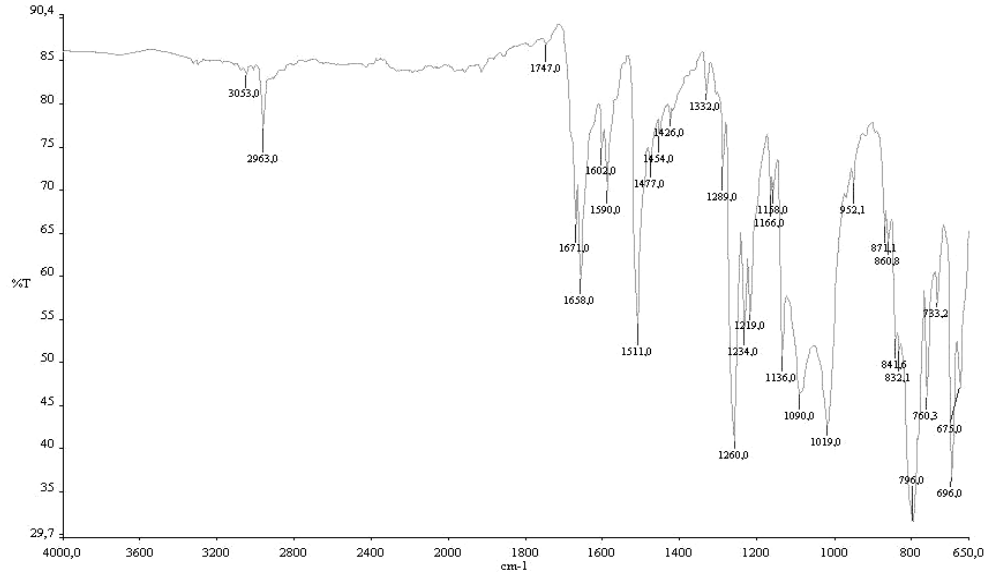


28 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3056 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1649 \text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1597 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C_{arom}-F) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1276 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.159).



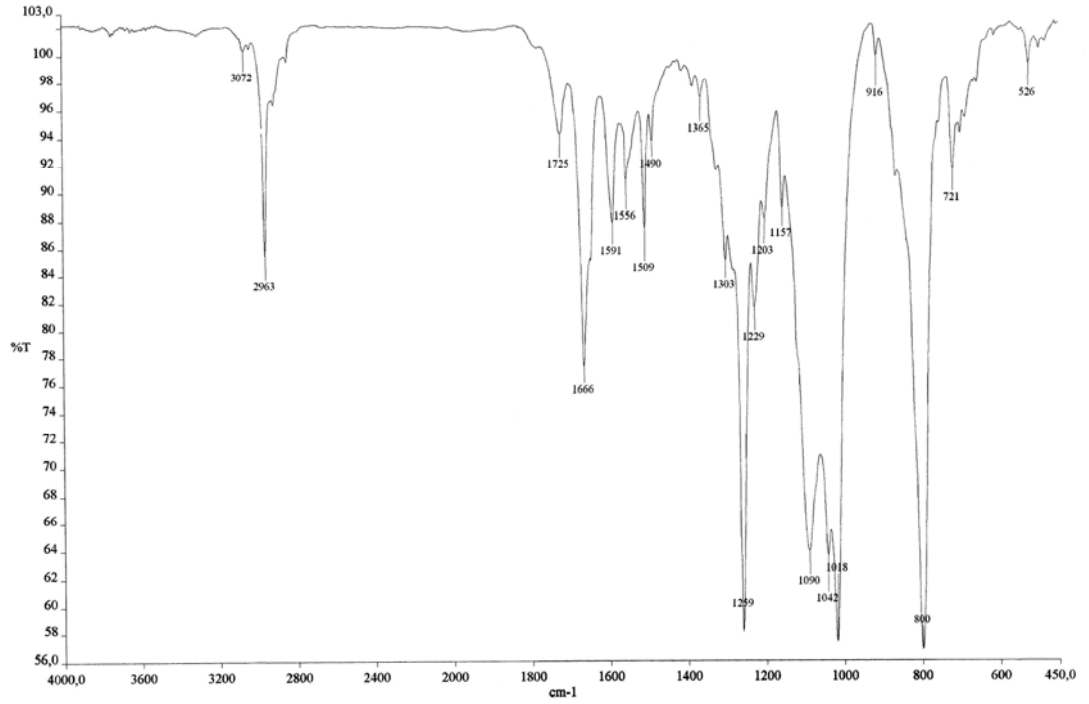
Şekil 3.159: **28** No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu

29 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3053 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2963 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1671, 1658 \text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ($\text{C}_{\text{arom}}\text{-F}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1260 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.160).



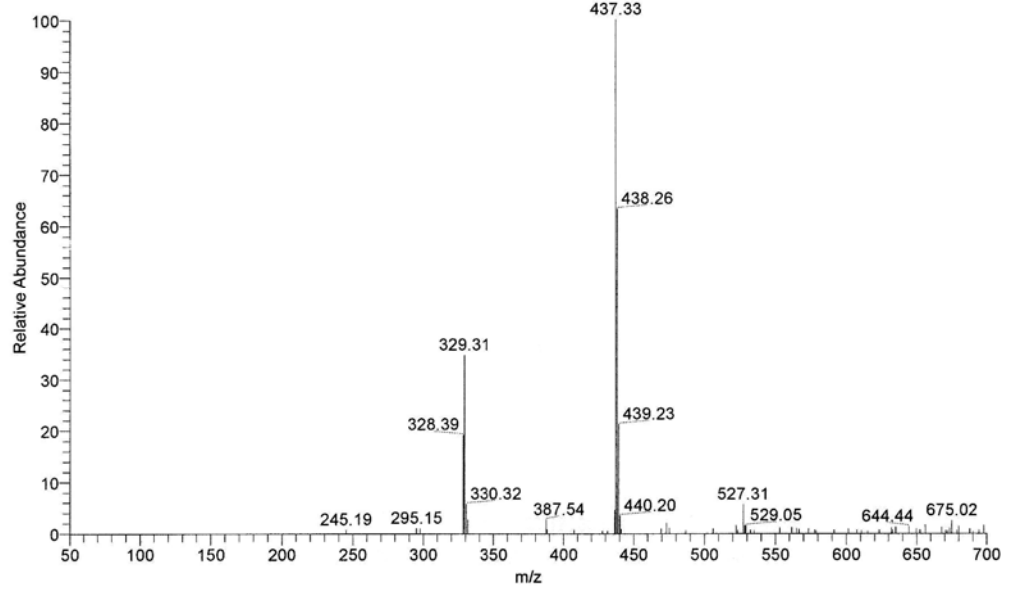
Şekil 3.160: **29** No'lu Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu

30 Bileşğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3072 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2963 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil gruplarına (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1666 \text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1591, 1556 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ($\text{C}_{\text{arom}}\text{-F}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1259 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü (Şekil 3.161).

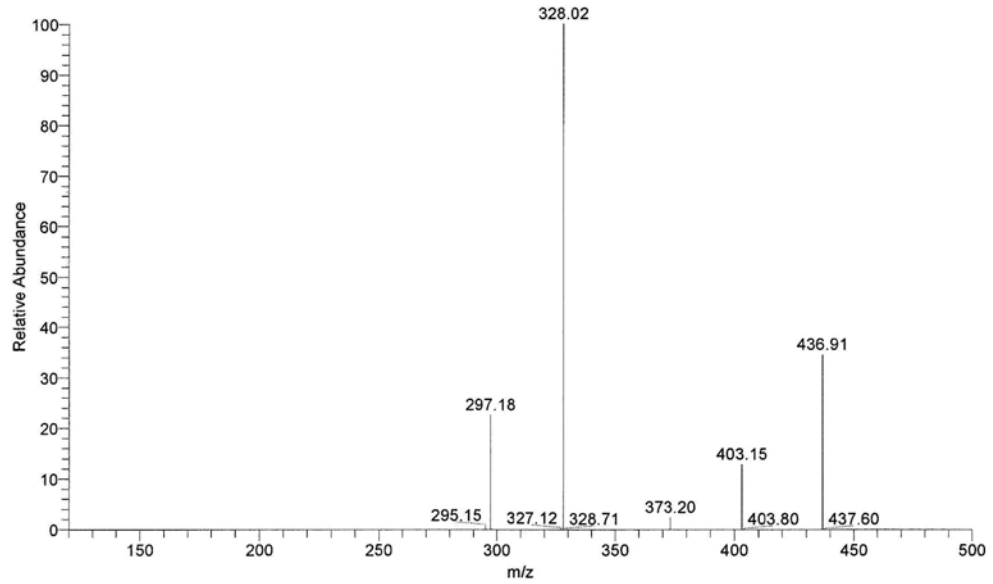


Şekil 3.161: **30** No'lu Bileşğinin IR (KBr) Spektrumu

28 Bileşiğinin ($C_{24}H_{16}F_2O_2S_2$, $M = 438.52$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (-ESI): $m/z = 437.33$ ($M-H$)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.162). Yapıdan bir ($F-C_6H_4-CH_2-$) ve bir sülfür grubunun ayrılmasıyla moleküler iyon piki; MS/MS (-ESI): $m/z = 328.02$ ($M-CH_2-C_6H_4-F$)⁻ ve MS/MS (-ESI): $m/z = 297.18$ ($M-S-CH_2-C_6H_4-F$)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.163).

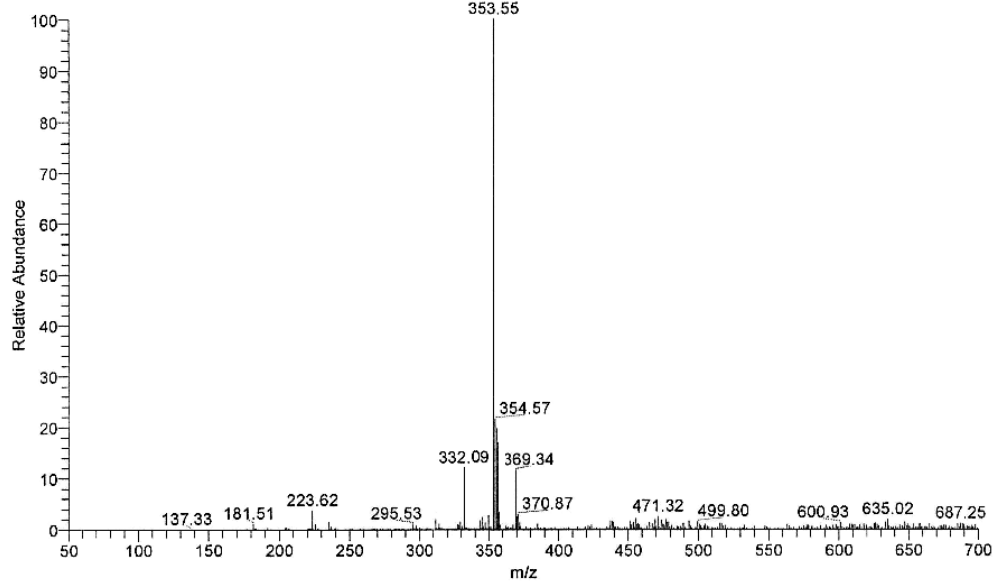


Şekil 3.162: **28** No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu



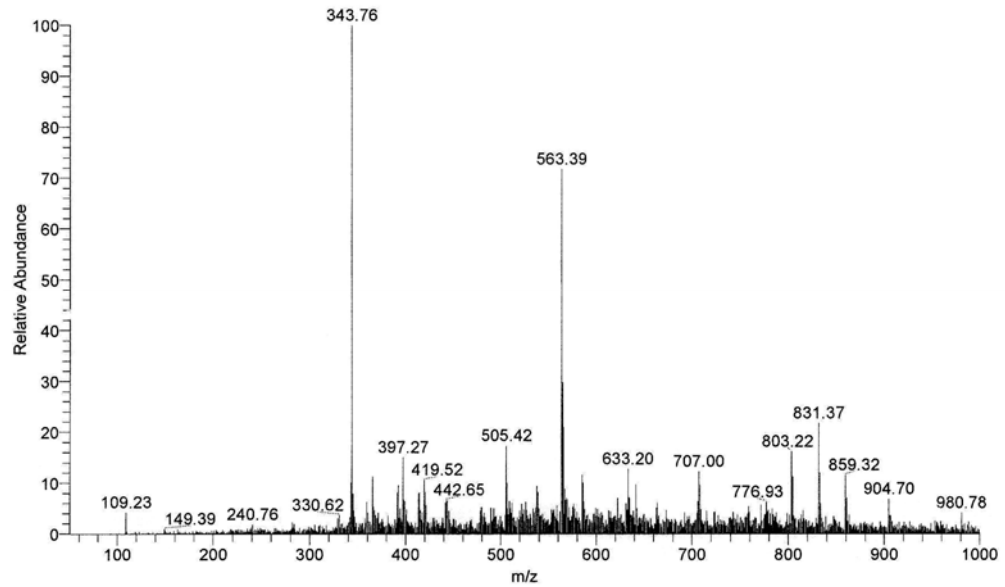
Şekil 3.163: **28** No'lu Bileşiğin MS/MS (-ESI) Spektrumu

29 Bileşiğinin ($C_{17}H_{10}ClFO_2S$, $M = 332.78$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki MS (-ESI): $m/z = 332.09$ (M)⁻ olarak bulundu (Şekil 3.164).



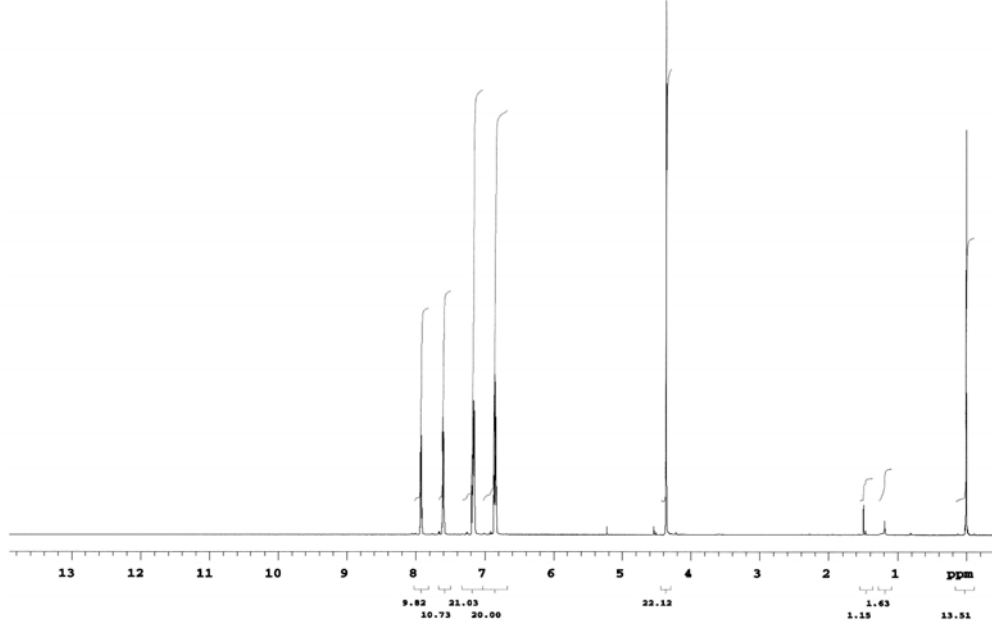
Şekil 3.164: **29** No'lu Bileşiğın MS (-ESI) Spektrumu

30 Bileşiğinin ($C_{19}H_{15}FO_3S$, $M = 342.39$ g/mol) kütle spektrumunda; moleküler iyon piki beklenildiği gibi MS (+ESI): $m/z = 343.76$ ($M+H$)⁺ olarak bulundu (Şekil 3.165).



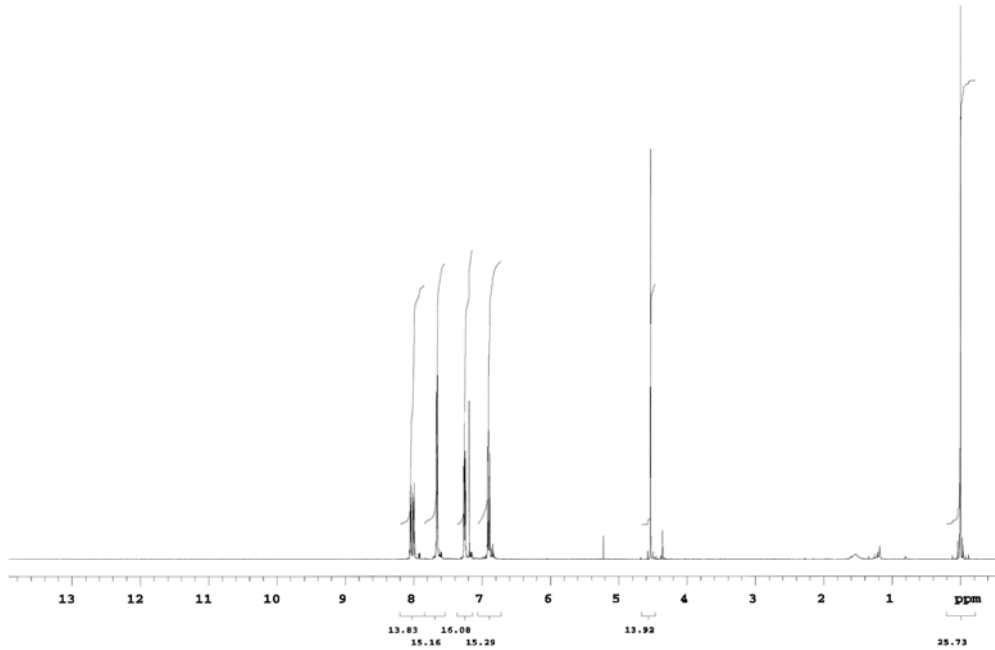
Şekil 3.165: **30** No'lu Bileşiğın MS (+ESI) Spektrumu

28 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (S-CH_2) singleti $\delta = 4.37$ ppm'de, aromatik gruplara ait multipletler $\delta = 6.84\text{-}7.93$ ppm'de gözlendi (Şekil 3.166).



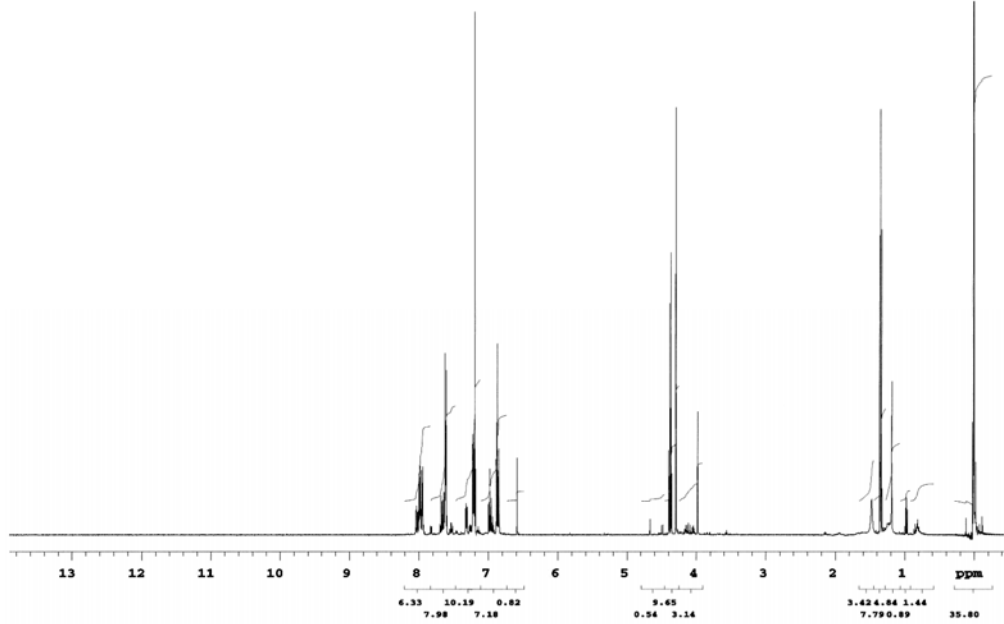
Şekil 3.166: **28** No'lu Bileşiğın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

29 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (S-CH_2) singleti $\delta = 4.53$ ppm'de, aromatik gruplara ait multipletler $\delta = 6.88\text{-}8.05$ ppm'de gözlendi (Şekil 3.167).



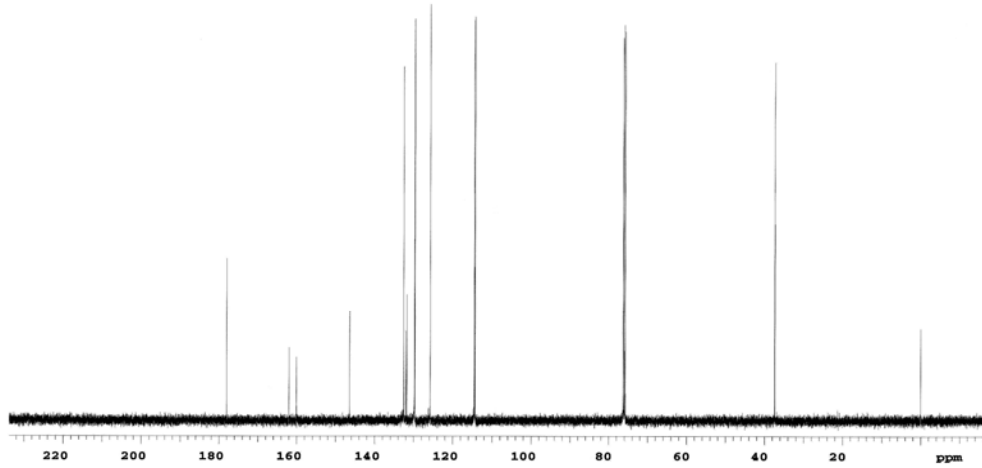
Şekil 3.167: **29** No'lu Bileşiğın $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

30 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; (CH_3) tripleti $\delta = 1.35$ ppm'de, (S-CH_2) singleti $\delta = 4.29$ ppm'de, (O-CH_2) quarteti $\delta = 4.37$ ppm'de, aromatik gruplara ait multipler $\delta = 6.85\text{-}8.00$ ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.168).



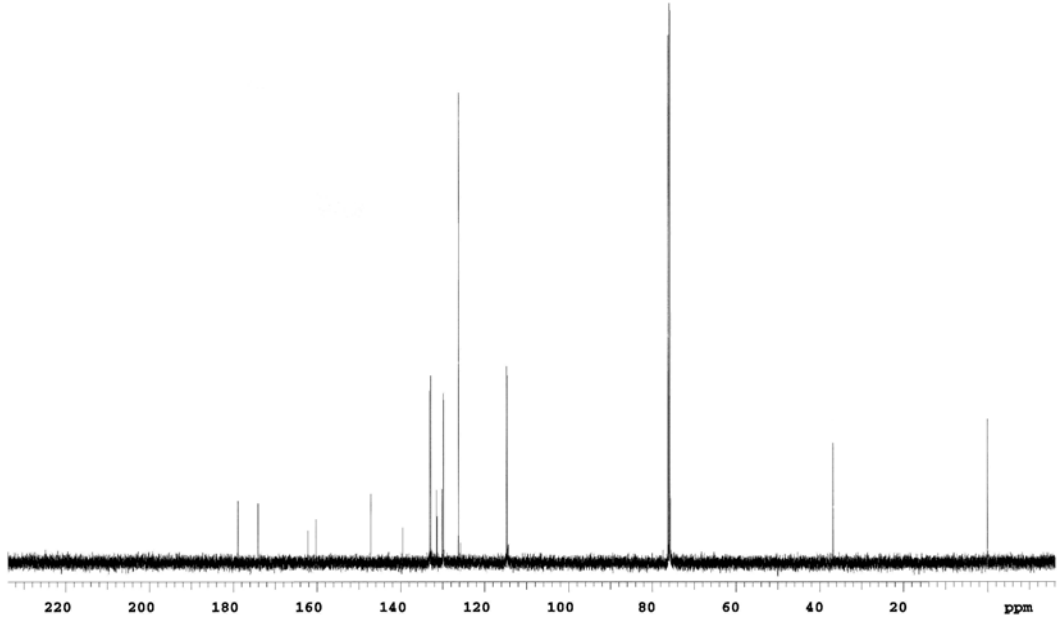
Şekil 3.168: **30** No'lu Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

28 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 37.4$ ppm'de (S-CH_2), $\delta = 114.4$, 129.8 , 132.0 ppm'de aromatik gruba ait karbonlar dublet olarak, $\delta = 125.8$, 131.8 , 132.6 ppm'de aromatik gruba ait karbonlar singlet olarak, $\delta = 146.4$ ppm'de (S-C-C=O), $\delta = 161.5$ ppm'de (F-C_{arom}) dublet olarak, $\delta = 178.0$ ppm'de (C=O) gözlemlendi (Şekil 3.169).



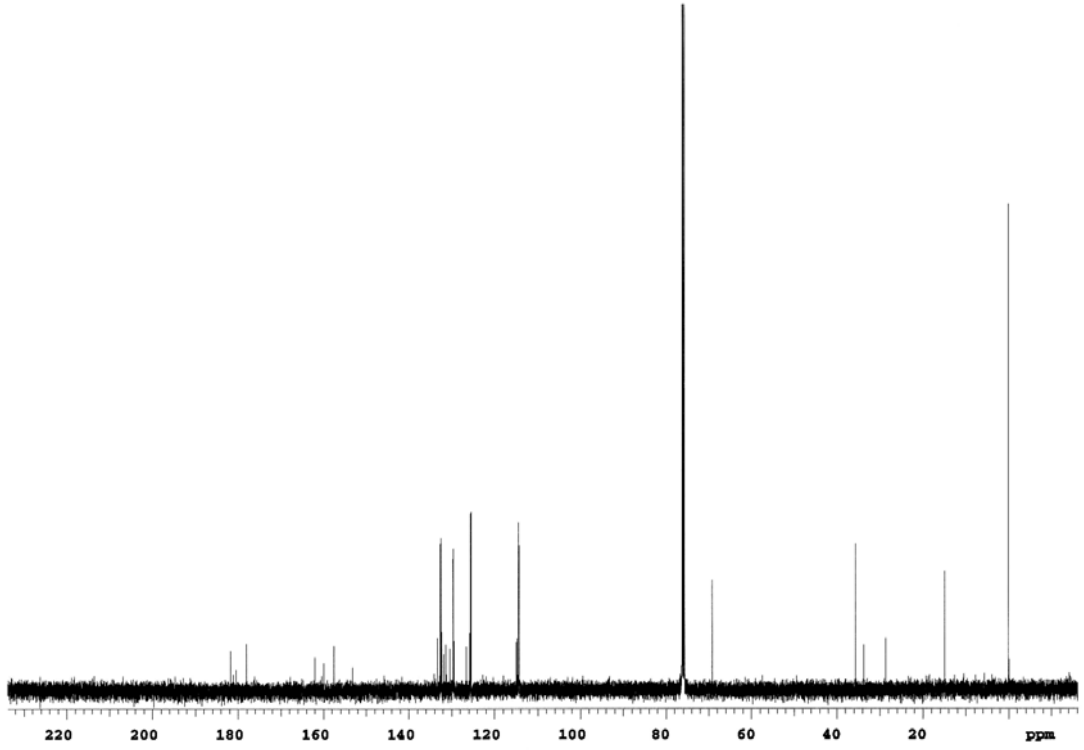
Şekil 3.169: **28** No'lu Bileşiğin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) Spektrumu

29 Bileşğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 36.8$ ppm'de (S-CH_2), $\delta = 114.7$, 129.9 , 131.3 ppm'de aromatik gruba ait karbonlar dublet olarak, $\delta = 126.3$, 130.2 , 131.5 , 132.9 , 133.2 ppm'de aromatik gruba ait karbonlar singlet olarak, $\delta = 139.6$, 147.2 ppm'de (S-C-C=O) ve (Cl-C-C=O), $\delta = 161.2$ ppm'de (F-C_{arom}) dublet olarak, $\delta = 174.1$, 178.9 ppm'de (S-C-CO-C-S) ve (Cl-C-CO-C-S) gözlendi (Şekil 3.170).



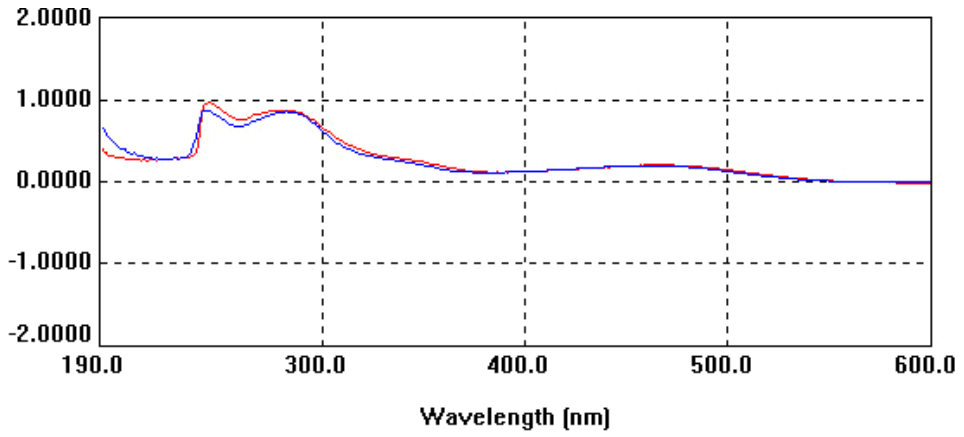
Şekil 3.170: **29** No'lu Bileşğın ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

30 Bileşğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 14.9$ ppm'de ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), $\delta = 35.6$ ppm'de (S-CH_2), $\delta = 69.2$ (O-CH_2), $\delta = 114.4$, 129.8 , 132.3 ppm'de aromatik gruba ait karbonlar dublet olarak, $\delta = 125.5$, 130.4 , 131.9 , 132.7 , 133.4 ppm'de aromatik gruba ait karbonlar singlet olarak, $\delta = 125.6$, 157.6 ppm'de (S-C-C=O) ve (O-C-C=O), $\delta = 161.1$ ppm'de (F-C_{arom}) dublet olarak, $\delta = 178.0$, 181.7 ppm'de (S-C-C=O) ve (O-C-C=O) gözlendi (Şekil 3.171).



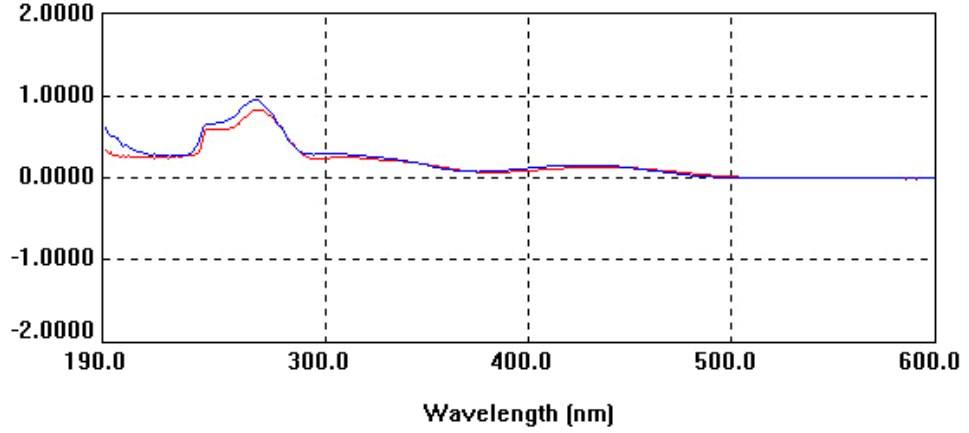
Şekil 3.171: **30** No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu

28 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log\epsilon$) = 467(3.62), 282(4.25), 244(4.30) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log\epsilon$) = 457(3.89), 282(4.52), 242(4.53) nm olarak bulundu (Şekil 3.172).



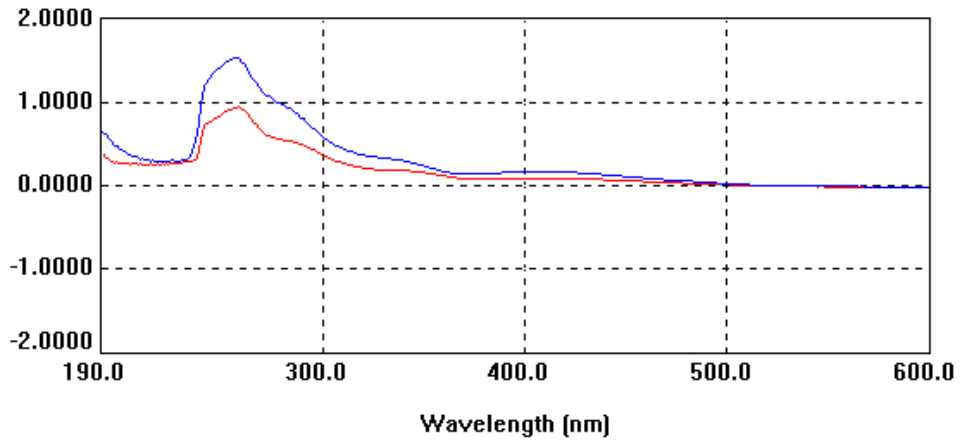
Şekil 3.172: **28** No'lu Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

29 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 439(3.51), 310(3.80), 267(4.32) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 427(3.46), 265(4.24) nm olarak bulundu (Şekil 3.173).



Şekil 3.173: **29** No'lu Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

30 Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 418(3.12), 258(4.14) nm, UV-vis (Dioksan) spektrumunda; λ ($\log \epsilon$) = 407(2.93), 257(3.88) nm olarak bulundu (Şekil 3.174).



Şekil 3.174: **30** No'lu Bileşiğinin UV-vis (CHCl_3), (Dioksan) Spektrumları

Tablo 3.14: **28, 29** ve **30** No'lu Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları

Bileşik	λ^a (log ϵ)	λ^b (log ϵ)
28	467 (3.62), 282 (4.25), 244 (4.30)	457 (3.89), 282 (4.52), 242 (4.53)
29	439 (3.51), 310 (3.80), 267 (4.32)	427 (3.46), 265 (4.24)
30	418 (3.12), 258 (4.14)	407 (2.93), 257 (3.88)

^aCHCl₃; ^bDioksan

28, 29 ve **30** Bileşiklerinin spektroskopik verileri ve mikro analiz sonuçları yapıyı doğrulamaktadır.

4. BULGULAR

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

4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER

İnce tabaka kromatografisi: DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck, Darmstadt). Silika jel: Fluka Silica gel 60 (63-200 µm). Rotavapor: Büchi Heating Bath B-490. Kurutma cihazı: Chem-Dry-Laboratory Devices Inc., U.S.A. Erime noktası cihazı: Büchi SMP 20 (B-540). Elementel analiz cihazı: Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series. UV spektrofotometresi: Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS ve UV-Vis Spektrofotometre TU-1901. IR spektrometresi: Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR. ¹H ve ¹³C-NMR spektrometresi: Varian ^{UNITY}INOVA 500 MHz. Kütle spektrometresi: Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS spectrometer. X-Işını Tek Kristal Kırınımı Analizi: Rigaku R-Axis Rapid-S X-Ray Single Crystal diffractometer.

Etil alkol (Teknik), Na₂CO₃ (Merck), Trietilamin (Merck), Na₂SO₄ (Merck), Petrol eteri (Reidel), CHCl₃ (Teknik), CH₂Cl₂ (Teknik), Etil asetat (Teknik), Metanol (Teknik), Dioksan (Merck), *p*-Kloranil (Fluka), 2,3-Diklor-1.4-naftakinon (Fluka), 4-Florobenzil merkaptan (Merck), 2-Merkaptobenzil alkol (Aldrich), 3-Merkapto-1-propanol (Aldrich), 1,6-Hekzanditiyol (Merck), 1,8-Oktanditiyol (Merck), Siklopentil merkaptan (Aldrich), 2,3,5,6-Tetrafloro benzentiyol (Aldrich).

4.2. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

4.2.1. Sentez Yöntemi 1

250 mL'lik bir reaksiyon balonu içine Na_2CO_3 ve 65 mL etanol alındı ve Na_2CO_3 çözünene kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Çözelti karıştırılırken üzerine önce kinon bileşiği (**1a** veya **1b**) daha sonra nükleofil bileşikler (O-, S-) farklı mol oranlarında yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyona girdiği gözlemlendikten sonra reaksiyon karışımının çözücüsü etanol, rotavaporde uzaklaştırıldı ve geriye kalan madde, sokshlet cihazına alınıp, uygun çözücü seçilerek ekstrakte edildi. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra, ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

4.2.2. Sentez Yöntemi 2

250 mL'lik bir reaksiyon balonu içine 50 mL kloroform alındı. Kinon bileşiği (**1a** veya **1b**) 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.

4.3. SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER

4.3.1. Deneme 1: 2-kloro-3,5,6-tris(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**2**)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile 4-florobenzil merkaptan (1.99 mL, 16.268 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-kloro-3,5,6-tris(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **2** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 2: Kahverengi katı. Verim: 0.41 g (%17). E.n.: 105.8-107 °C. R_f : 0.67 [Petrol eteri/ CH_2Cl_2 (1:1)]. IR (KBr): $\nu = 3041$ (Ar-H), 2940 (C-H), 1660, 1651 (C=O), 1598, 1506 (C=C), 1217 cm^{-1} (Ar-F). UV-vis[CHCl_3 , $\lambda(\log\epsilon)$]: 405 (3.88), 250 (4.21) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 400 (3.72), 242 (4.10) nm. $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.10$, 4.23, 4.27 (s, 6H, S- CH_2), 6.86-6.93 (m, 6H, CH_{arom}), 7.05-7.09 (m, 2H, CH_{arom}), 7.11-7.14 (m, 2H, CH_{arom}), 7.15-7.19 ppm (m, 2H, CH_{arom}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 36.3$, 37.1, 37.4 (S- CH_2), 114.6, 114.7, 114.8 (d, $J = 21.6$ Hz, CH_{arom}), 129.6, 129.7, 129.9 (d, $J = 8.2$ Hz, CH_{arom}), 130.9, 131.3, 131.6 (d, $J = 3.4$ Hz, C_{arom}), 136.9, 143.5, 144.5, 145.4 (S-C-C=O, Cl-C-C=O), 161.1, 161.2, 161.3 (d, $J = 247.3$ Hz, F- C_{arom}), 170.3, 174.2 ppm (S-C-CO-C-S, Cl-C-CO-C-S). MS (-ESI): m/z 562.21 (M-H) $^-$, MS/MS (-ESI): m/z 452.98 (M- $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F}$) $^-$, 420.97 (M-S- $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F}$) $^-$. Mikro analiz: $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{ClF}_3\text{O}_2\text{S}_3$ (M, 563.08) = Hesaplanan C, 57.59; H, 3.22; S, 17.08%. Bulunan C, 57.21; H, 3.18; S, 17.56%.

4.3.2. Deneme 1: 2,3,5,6-tetrakis(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (3)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile 4-florobenzil merkaptan (1.99 mL, 16.268 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5,6-tetrakis(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **3** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 3: Siyah kristal. Verim: 1.42 g (%52). E.n.: 169.3-171.4 °C. R_f : 0.6 [Petrol eteri/ CH_2Cl_2 (1:1)]. IR (KBr): $\nu = 3039$ (Ar-H), 2996 (C-H), 1654 (C=O), 1601, 1508 (C=C), 1236, 1226 cm^{-1} (Ar-F). UV-vis[CHCl_3 , $\lambda(\log\epsilon)$]: 410 (3.68), 272 (3.80), 248 (3.94) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 407 (3.86), 242 (4.17) nm. $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.10$ (s, 8H, S- CH_2), 6.86-6.91 (m, 8H, CH_{arom}), 7.07-7.11 ppm (m, 8H, CH_{arom}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 36.9$ (S- CH_2), 114.5 (d, $J = 21.6$ Hz, CH_{arom}), 129.6 (d, $J = 8.2$ Hz, CH_{arom}), 131.5 (d, $J = 2.9$ Hz, C_{arom}), 144.6 (S-C-C=O), 161.6 (d, $J = 246.8$ Hz, F- C_{arom}), 173.5 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 668.02 (M) $^-$, MS/MS (-ESI): m/z 558.95 (M- $\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F}$) $^-$. Mikro analiz: $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{F}_4\text{O}_2\text{S}_4$ (M, 668.82) = Hesaplanan C, 61.06; H, 3.62; S, 19.18%. Bulunan C, 61.21; H, 3.35; S, 19.43%.

4.3.3. Deneme 1: 2-etoksi-3,5,6-tris(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (4)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile 4-florobenzil merkaptan (1.99 mL, 16.268 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-etoksi-3,5,6-tris(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **4** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 4: Kahverengi yağ. Verim: 0.71 g (%30). R_f : 0.5 [Petrol eteri/CH₂Cl₂(1:1)]. IR (KBr): ν = 3042 (Ar-H), 2981, 2928 (C-H), 1652 (C=O), 1600, 1508 (C=C), 1225 cm⁻¹ (Ar-F). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 402 (3.53), 338 (3.54), 248 (4.04) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 399 (3.71), 336 (3.63), 242 (4.23) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH₃), 4.08 (q, J = 7.3 Hz, 2H, O-CH₂), 4.04, 4.20, 4.22 (s, 6H, S-CH₂), 6.85-6.91 (m, 6H, CH_{arom}), 7.08-7.12 ppm (m, 6H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 14.7 (O-CH₂-CH₃), 35.6, 36.9, 37.4 (S-CH₂), 69.0 (O-CH₂-CH₃), 114.4, 114.5, 114.6 (d, J = 21.6 Hz, CH_{arom}), 129.5, 129.6, 129.8 (d, J = 8.2 Hz, CH_{arom}), 131.8, 131.9, 132.0 (d, J = 2.9 Hz, C_{arom}), 140.9, 145.8, 156.6, 166.7 (S-C-C=O, O-C-C=O), 161.1, 161.2 (d, J = 246.8 Hz, F-C_{arom}), 174.0, 177.6 ppm (S-C-CO-C-S, O-C-CO-C-S). MS (+ESI): m/z 572.96 (M)⁺. Mikro analiz: C₂₉H₂₃F₃O₃S₃ (M, 572.69) = Hesaplanan C, 60.82; H, 4.05; S, 16.8%. Bulunan C, 60.5; H, 4.1; S, 17.11%.

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

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile 4-florobenzil merkaptan (0.99 mL, 8.136 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3,6-bis(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **5** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 5: Koyu sarı katı. Verim: 0.22 g (%12). E.n.: 158.2-159.6 °C. R_f : 0.7 [Petrol eteri/CHCl₃ (2:1)]. IR (KBr): ν = 3058 (Ar-H), 2917, 2849 (C-H), 1658 (C=O), 1600, 1507 (C=C), 1226 cm⁻¹ (Ar-F). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 335 (3.22), 273 (3.24), 246 (3.48) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 395 (3.51), 335 (3.84), 242 (4.23) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 4.43 (s, 4H, S-CH₂), 6.84-6.92 (m, 4H, CH_{arom}), 7.02-7.08 (m, 2H, CH_{arom}), 7.18-7.22 ppm (m, 2H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 36.8 (S-CH₂), 114.8, (d, J = 21.6 Hz, CH_{arom}), 129.9 (d, J = 8.6 Hz, CH_{arom}), 130.8 (d, J = 3.4 Hz, C_{arom}), 136.6, 144.4 (S-C-C=O, Cl-C-C=O), 161.4 (d, J = 247.8 Hz, F-C_{arom}), 171.3 ppm (Cl-C-CO-C-S).

MS (-ESI): m/z 456.11 (M-H)⁻, MS/MS (-ESI): m/z 346.95 (M-CH₂-C₆H₄-F)⁻. Mikro analiz: C₂₀H₁₂Cl₂F₂O₂S₂ (M, 457.35) = Hesaplanan C, 52.53; H, 2.64; S, 14.02%. Bulunan C, 52.87; H, 2.81; S, 14.85%.

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

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile 4-florobenzil merkaptan (0.99 mL, 8.136 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,6-dikloro-3,5-bis(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **6** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 6: Koyu pembe katı. Verim: 0.52 g (%28). E.n.: 87.1-89.9 °C. R_f: 0.65 [Petrol eteri/CHCl₃ (2:1)]. IR (KBr): ν = 3076 (Ar-H), 2995, 2890 (C-H), 1675, 1663 (C=O), 1594, 1506 (C=C), 1223 cm⁻¹ (Ar-F). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 335 (3.22), 273 (3.24), 246 (3.48) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 395 (3.51), 335 (3.84), 242 (4.23) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 4.43 (s, 4H, S-CH₂), 6.88-6.92 (m, 4H, CH_{arom}), 7.12-7.14 ppm (m, 4H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 37.6 (S-CH₂), 114.7 (d, J = 21.6 Hz, CH_{arom}), 129.8 (d, J = 8.2 Hz, CH_{arom}), 131.3 (d, J = 3.4 Hz, C_{arom}), 139.9, 143.4 (S-C-C=O, Cl-C-C=O), 161.2 (d, J = 247.3 Hz, F-C_{arom}), 171.0, 172.3 ppm (S-C-CO-C-S, Cl-C-CO-C-Cl). MS (-ESI): m/z 455.95 (M-H)⁻, MS/MS (-ESI): m/z 346.88 (M-CH₂-C₆H₄-F)⁻. Mikro analiz: C₂₀H₁₂Cl₂F₂O₂S₂ (M, 457.35) = Hesaplanan C, 52.53; H, 2.64; S, 14.02%. Bulunan C, 52.72; H, 2.5; S, 14.81%.

4.3.6. Deneme 2: 2-kloro-3,5,6-tris(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (2)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile 4-florobenzil merkaptan (0.99 mL, 8.136 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2-kloro-3,5,6-tris(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **2** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 2: Kahverengi katı. Verim: 0.2 g (%9). E.n.: 106-107 °C. R_f : 0.67 [Petrol eteri/CH₂Cl₂(1:1)]. IR (KBr): ν = 3041 (Ar-H), 2961, 2926, 2851 (C-H), 1661, 1650 (C=O), 1597 (C=C), 1214 cm⁻¹ (Ar-F). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 406 (3.84), 247 (4.26) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 400 (3.95), 247 (4.31) nm. Mikro analiz: C₂₇H₁₈ClF₃O₂S₃ (M, 563.08) = Hesaplanan C, 57.59; H, 3.22; S, 17.08%. Bulunan C, 57.43; H, 3.24; S, 17.82%.

4.3.7. Deneme 2: 2,3,5,6-tetrakis(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (3)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile 4-florobenzil merkaptan (0.99 mL, 8.136 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,3,5,6-tetrakis(4-florobenziltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **3** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 3: Siyah kristal. Verim: 0.2 g (%7). E.n.: 169-171 °C. R_f : 0.6 [Petrol eteri/CH₂Cl₂(1:1)]. IR (KBr): $\nu = 3055$ (Ar-H), 2997 (C-H), 1652 (C=O), 1600, 1506 (C=C), 1219 cm⁻¹ (Ar-F). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 410 (4.09), 245 (4.42) nm, UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 407 (3.99), 243 (4.28) nm. Mikro analiz: C₃₄H₂₄F₄O₂S₄ (M, 668.82) = Hesaplanan C, 61.06; H, 3.62; S, 19.18%. Bulunan C, 61.34; H, 3.45; S, 19.02%.

4.3.8. Deneme 3: 6H,6H-dibenzo[1,2-b:4,5-e]bis[1,4]oksatiefin-6,14(8H,16H)-dion (7)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile 2-merkaptobenzil alkol (1.14 g, 8.134 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 6H,6H-dibenzo[1,2-b:4,5-e]bis[1,4]oksatiefin-6,14(8H,16H)-dion **7** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 7: Koyu sarı katı. Verim: 0.36 g (%23). E.n.: 269.9-272.5 °C. R_f: 0.48 (CH₂Cl₂). IR (KBr): $\nu = 3057$ (Ar-H), 1646 (C=O), 1568 cm⁻¹ (C=C). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 410 (3.32), 282 (3.88), 244 (3.85) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 394 (3.77), 278 (4.07), 241 (4.04) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.50$ (s, 4H, O-CH₂), 7.24-7.30 (m, 6H, CH_{arom}), 7.38-7.41 ppm (m, 2H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): $\delta = 72.0$ (O-CH₂), 116.9, 127.8, 129.1, 129.2, 130.0, 134.0 (CH_{arom}, C_{arom}), 136.6, 153.6 (S-C-C=O, O-C-C=O), 176.7 ppm (S-C-CO-C-O). MS (+ESI): *m/z* 380.93 (M)⁺, MS/MS (+ESI): *m/z* 362.96 (M-OH)⁺. Mikro analiz: C₂₀H₁₂O₄S₂ (M, 380.44) = Hesaplanan C, 63.14; H, 3.18; S, 16.86%. Bulunan C, 63.10; H, 3.21; S, 16.21%.

4.3.9. Deneme 3: 6H,6H-dibenzo[1,2-b:5,4-e]bis[1,4]oksatiefin-6,14(12H,16H)-dion (8)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile 2-merkaptobenzil alkol (1.14 g, 8.134 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 6H,6H-dibenzo[1,2-b:5,4-e]bis[1,4]oksatiefin-6,14(12H,16H)-dion **8** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 8: Koyu yeşil katı. Verim: 0.28 g (%18). E.n.: 281.2-283 °C. R_f : 0.45 (CH_2Cl_2). IR (KBr): $\nu = 3070$ (Ar-H), 1676, 1630 (C=O), 1605, 1565 cm^{-1} (C=C). UV-vis[CHCl_3 , $\lambda(\log\epsilon)$]: 414 (3.60), 281 (4.11), 246 (4.20) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 398 (3.63), 279 (4.16), 242 (4.26) nm. $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.46$ (s, 4H, O- CH_2), 7.19-7.29 (m, 6H, CH_{arom}), 7.40-7.43 ppm (m, 2H, CH_{arom}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 72.0$ (O- CH_2), 119.5, 127.8, 129.1, 130.0, 134.0 (CH_{arom} , C_{arom}), 136.7, 152.3 (S-C-C=O, O-C-C=O), 171.8, 181.1 ppm (S-C-CO-C-S, O-C-CO-C-O). MS (+ESI): m/z 380.89 (M) $^+$, MS/MS (+ESI): m/z 362.97 (M-OH) $^+$. Mikro analiz: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_2$ (M, 380.44) = Hesaplanan C, 63.14; H, 3.18; S, 16.86%. Bulunan C, 63.21; H, 3.32; S, 16.98%.

4.3.10. Deneme 3: 2-etoksi-3,5,6-tris(2-(hidroksimetil)feniltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (9)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile 2-merkaptobenzil alkol (1.14 g, 8.134 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-etoksi-3,5,6-tris(2-(hidroksimetil)feniltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **9** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 9: Koyu kahverengi katı. Verim: 0.17 g (%8). E.n.: 136.9-137.7 °C. R_f : 0.3 (CH_2Cl_2). IR (KBr): $\nu = 3403$ (OH), 3076 (Ar-H), 2963 (C-H), 1665 (C=O), 1605, 1566 cm^{-1} (C=C). UV-vis[CHCl_3 , $\lambda(\log\epsilon)$]: 401 (3.78), 278 (4.34), 245 (4.53) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 393 (3.54), 242 (4.34) nm. $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.08$ (t, 3H, CH_3), 4.15 (m, 2H, O- CH_2), 4.80 (s, 3H, HO), 5.46 (s, 6H, HO- CH_2), 7.22-7.31 (m, 10H, CH_{arom}), 7.37-7.39 ppm (m, 2H, CH_{arom}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.5$ (O- CH_2 - CH_3), 63.0, 69.5, 71.9, 72.0 (O- CH_2 - CH_3 , HO- CH_2), 119.5, 120.2, 127.5, 127.6, 127.7, 127.8, 127.82, 127.9, 128.0, 128.2, 128.3, 129.0, 129.1, 130.0, 131.0, 132.4, 134.0 (CH_{arom} , C_{arom}), 136.7, 141.4, 152.7, 154.8 (S-C-C=O, O-C-C=O), 173.3, 181.6 ppm (S-C-CO-C-S, O-C-CO-C-S). Mikro analiz: $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{S}_3$ (M, 566.72) = Hesaplanan C, 61.46; H, 4.62; S, 16.97%. Bulunan C, 61.32; H, 4.85; S, 17.01%.

4.3.11. Deneme 4: 3,4,9,10-tetrahidro-2*H*,8*H*-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1,4]oksatiefin-6,12-dion (10)

p-Kloranil **1a** (0.5 g, 2.034) bileşiği ile 3-merkaptol-1-propanol (0.7 mL, 4.067 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 3,4,9,10-tetrahidro-2*H*,8*H*-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1,4]oksatiefin-6,12-dion **10** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 10: Koyu kırmızı katı. Verim: 0.2 g (%34). E.n.: 285-287 °C. R_f : 0.7 (CH₂Cl₂). IR (KBr): ν = 2969, 2951, 2887 (C-H), 1643 (C=O), 1559 cm⁻¹ (C=C). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 389 (3.69), 261 (3.86) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 381 (3.90), 258 (4.08) nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 2.12-2.17 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 3.18 (t, J = 6.4 Hz, 4H, S-CH₂), 4.69 ppm (t, J = 5.9 Hz, 4H, O-CH₂). ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 27.8, 30.3 (S-CH₂-CH₂, O-CH₂-CH₂), 72.2 (O-CH₂), 124.7 (S-C-C=O), 154.5 (O-C-C=O), 178.7 ppm (S-C-CO-C-O). MS (+ESI): m/z 285.18 (M+H)⁺. Mikro analiz: C₁₂H₁₂O₄S₂ (M, 284.35) = Hesaplanan C, 50.69; H, 4.25; S, 22.55%. Bulunan C, 50.42; H, 4.34; S, 23.01%.

4.3.12. Deneme 4: 3,4,9,10-tetrahidro-2*H*,8*H*-benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1,4]oksatiefin-6,12-dion (11)

p-Kloranil **1a** (0.5 g, 2.034) bileşiği ile 3-merkaptol-1-propanol (0.7 mL, 4.067 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 3,4,9,10-tetrahidro-2*H*,8*H*-benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1,4]oksatiefin-6,12-dion **11** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 11: Koyu mavi katı. Verim: 0.15 g (%26). E.n.: 276.2-277 °C. R_f : 0.6 (CH₂Cl₂). IR (KBr): 2951, 2924, 2853 (C-H), 1659, 1633 (C=O), 1598, 1556 cm⁻¹ (C=C). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 391 (2.80), 281 (2.70), 248 (2.92) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 383 (3.87), 290 (3.61), 248 (4.02) nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 2.14-2.17 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), 3.19 (t, J = 6.4 Hz, 4H, S-CH₂), 4.68-4.70 ppm (m, 4H, O-CH₂). ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 26.5, 29.1 (S-CH₂-CH₂, O-CH₂-CH₂), 70.9 (O-CH₂), 125.6, 152.1 (S-C-C=O, O-C-C=O), 172.8, 181.5 ppm (S-C-CO-C-S, O-C-CO-C-O). MS (+ESI): m/z 285.43 (M+H)⁺. Mikro analiz: C₁₂H₁₂O₄S₂ (M, 284.35) = Hesaplanan C, 50.69; H, 4.25; S, 22.55%. Bulunan C, 50.47; H, 4.34; S, 22.98%.

4.3.13. Deneme 4: 2-kloro-3,5,6-tris(3-hidroksipropiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (12)

p-Kloranil **1a** (0.5 g, 2.034) bileşiği ile 3-merkaptio-1-propanol (0.7 mL, 4.067 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-kloro-3,5,6-tris(3-hidroksipropiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **12** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 12: Kahverengi yağ. Verim: 0.04 g (%5). R_f : 0.35 (CH₂Cl₂). IR (KBr): 3340 (OH), 2934, 2880 (C-H), 1644 (C=O), 1583 cm⁻¹ (C=C). UV-vis[CHCl₃, λ(logε)]: 396 (3.49), 334 (3.91), 283 (3.86), 246 (4.17) nm. UV-vis[Dioksan, λ(logε)]: 394 (3.37), 283 (3.73), 246 (4.04) nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.75-1.84 (m, 6H, CH₂-CH₂-CH₂), 3.17 (t, J = 6.8 Hz, 2H, S-CH₂), 3.22-3.27 (m, 4H, S-CH₂), 3.88-3.73 (m, 6H, O-CH₂), 6.83, 7.10 ppm (s, 3H, OH). ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 29.2, 30.2, 30.7, 31.7, 32.0, 32.3 (S-CH₂, HO-CH₂-CH₂), 59.5, 59.8, 60.0 (OH-CH₂), 126.9, 142.2, 146.7, 147.4 (S-C-C=O, Cl-C-C=O), 170.1, 173.9 ppm (S-C-CO-C-S, Cl-C-CO-C-S). MS (-ESI): m/z 413.37 (M)⁻. Mikro analiz: C₁₅H₂₁ClO₅S₃ (M, 412.98) = Hesaplanan C, 43.63; H, 5.13; S, 23.29%. Bulunan C, 43.26; H, 5.17; S, 23.65%.

4.3.14. Deneme 5: 10,11-dikloro-2,3,4,5,6,7-hekzahidrobenzo[b][1,4]ditiesin-9,12-dion (13)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile 1,6-hekzanditiyol (0.615 mL, 4.067 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 10,11-dikloro-2,3,4,5,6,7-hekzahidrobenzo[b][1,4]ditiesin-9,12-dion **13** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 13: Kahverengi katı. Verim: 0.24 g (%18). E.n.: 88.1-90.2 °C. R_f : 0.6 [Petrol eteri/CH₂Cl₂ (1:1)]. IR (KBr): 2932, 2851 (C-H), 1666 (C=O), 1515 cm⁻¹ (C=C). UV-vis[CHCl₃, λ(logε)]: 522 (3.57), 326 (4.06), 251 (4.39) nm. UV-vis[Dioksan, λ(logε)]: 289 (3.80), 245 (3.84) nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.22-1.29 (m, 4H, CH₂), 1.68-1.70 (m, 4H, S-CH₂-CH₂), 3.23 ppm (t, J = 6.3 Hz, 4H, S-CH₂). ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 23.7, 24.0 (CH₂), 33.4 (S-CH₂), 140.8, 148.7 (Cl-C-C=O, S-C-C=O), 172.3 ppm (S-C-CO-C-Cl). MS (-ESI): m/z 322.14 (M-H)⁻. Mikro analiz: C₁₂H₁₂Cl₂O₂S₂ (M, 323.26) = Hesaplanan C, 44.59; H, 3.74; S, 19.84%. Bulunan C, 44.39; H, 3.54; S, 19.13%.

4.3.15. Deneme 6: 2,3,4,5,6,7,8,9,13,14,15,16,17,18,19,20-hekzadekahidrobenzo[1,2-b:4,5-b']bis[1,4]ditiasklododesin-11,22-dion (14)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile 1,8-oktanditiyol (1.51 mL, 8.134 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,4,5,6,7,8,9,13,14,15,16,17,18,19,20-hekzadekahidrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1,4]ditiasklododesin-11,22-dion **14** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 14: Kahverengi katı. Verim: 0.21 g (%11). E.n.: 116.8-117.4 °C. R_f : 0.58 [Petrol eteri/CH₂Cl₂ (1:1)]. IR (KBr): 2920, 2848 (C-H), 1660 (C=O), 1578 cm⁻¹ (C=C). UV-vis[CHCl₃, λ(logε)]: 407 (3.58), 281 (3.58), 252 (3.88) nm. UV-vis[Dioksan, λ(logε)]: 401 (3.60), 292 (3.70), 246 (3.94) nm. ¹H NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.18-1.30 (m, 4H, CH₂), 1.53-1.63 (m, 8H, CH₂), 2.95-3.02 ppm (m, 4H, S-CH₂). ¹³C NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 21.7, 24.5, 27.1, 34.6 (CH₂), 149.0 (S-C-C=O), 173.8 ppm (C=O). MS (-ESI): *m/z* 455.37 (M-H)⁻, 311.06 [M-S-(CH₂)₈]⁻. Mikro analiz: C₂₂H₃₂O₂S₄ (M, 456.76) = Hesaplanan C, 57.85; H, 7.06; S, 28.08%. Bulunan C, 57.32; H, 7.11; S, 27.69%.

4.3.16. Deneme 7: 2-kloro-3,5,6-tris(siklopentiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (15)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile siklopentil merkaptan (1.74 mL, 16.268 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-kloro-3,5,6-tris(siklopentiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **15** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 15: Kahverengi yağ. Verim: 0.22 g (%12). R_f : 0.68 [Petrol eteri/CHCl₃(1:1)]. IR (KBr): ν = 2956, 2867 (C-H), 1660 (C=O), 1539 cm⁻¹ (C=C). UV-vis[CHCl₃, λ(logε)]: 408 (4.20), 253 (4.52) nm. UV-vis[Dioksan, λ(logε)]: 399 (4.42), 250 (4.72) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.46-1.59 (m, 12H, CH₂), 1.69-1.77 (m, 6H, CH₂), 1.87-2.00 (m, 6H, CH₂), 4.05-4.08 (m, 1H, S-CH), 4.18-4.23 (m, 1H, S-CH), 4.24-4.29 ppm (m, 1H, S-CH). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 23.8, 23.85, 23.9, 23.94, 33.2, 33.4, 33.6 (CH₂), 45.0, 45.9, 46.2 (S-CH), 136.5, 145.1, 145.6, 147.2 (S-C-C=O, Cl-C-C=O), 170.7, 174.6 ppm (S-C-CO-C-S, Cl-C-CO-C-S). MS (+ESI): *m/z* 443.56 (M)⁺, MS/MS(+ESI): *m/z* 374.85 (M-sikloC₅H₉)⁺, 340.96 (M-S-sikloC₅H₉)⁺, 306.85 (M-2sikloC₅H₉)⁺. Mikro analiz:

$C_{21}H_{27}ClO_2S_3$ (M, 443.09) = Hesaplanan C, 56.93; H, 6.14; S, 21.71%. Bulunan C, 57.21; H, 6.18; S, 22.56%.

4.3.17. Deneme 7: 2-kloro-3,6-bis(siklopentiltiyi)-5-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (16)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile siklopentil merkaptan (1.74 mL, 16.268 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-kloro-3,6-bis(siklopentiltiyi)-5-etoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **16** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 16: Kahverengi yağ. Verim: 0.15 g (%10). R_f : 0.52 [Petrol eteri/ $CHCl_3$ (1:1)]. IR (KBr): $\nu = 2956, 2868$ (C-H), 1663 (C=O), 1609 cm^{-1} (C=C). UV-vis[$CHCl_3$, $\lambda(\log\epsilon)$]: 345 (2.26), 248 (2.49) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 344 (4.19), 245 (4.40) nm. 1H -NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.35$ (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3), 1.46-1.57 (m, 8H, CH_2), 1.70-1.76 (m, 4H, CH_2), 1.87-1.98 (m, 4H, CH_2), 4.09-4.12 (m, 1H, S-CH), 4.21-4.24 (m, 1H, S-CH), 4.40 ppm (q, $J = 6.8$ Hz, 2H, O- CH_2). ^{13}C -NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 14.9$ (CH_3), 23.8, 23.9, 33.2, 33.4 (CH_2), 45.9, 46.5 (S-CH), 69.5 (O- CH_2), 124.7, 141.9, 146.1, 154.2 (S-C-C=O, Cl-C-C=O, O-C-C=O), 174.2, 174.8 ppm (Cl-C-CO-C-S, O-C-CO-C-S). MS (+ESI): m/z 387.11 (M) $^+$, MS/MS (+ESI): m/z 318.92 (M-siklo C_5H_9) $^+$. Mikro analiz: $C_{18}H_{23}ClO_3S_2$ (M, 386.96) = Hesaplanan C, 55.87; H, 5.99; S, 16.57%. Bulunan C, 56.41; H, 6.21; S, 17.56%.

4.3.18. Deneme 7: 2,3,5,6-tetrakis(siklopentiltiyi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (17)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile siklopentil merkaptan (1.74 mL, 16.268 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5,6-tetrakis(siklopentiltiyi)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **17** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 17: Kahverengi katı. Verim: 0.56 g (%27). E.n.: 173.1-174.8 °C. R_f : 0.44 [Petrol eteri/ $CHCl_3$ (1:1)]. IR (KBr): $\nu = 2947, 2864$ (C-H), 1658 (C=O), 1487 cm^{-1} (C=C). UV-vis[$CHCl_3$, $\lambda(\log\epsilon)$]: 409 (4.01), 255 (4.24) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 404 (4.07), 252 (4.29) nm. 1H -NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.47$ -1.56 (m, 16H, CH_2), 1.70-1.76 (m, 8H, CH_2), 1.87-1.94 (m, 8H, CH_2), 4.06-4.11 ppm (m, 4H, S-CH). ^{13}C -NMR (125.66 MHz,

CDCl₃): δ = 23.8, 33.3 (CH₂), 45.7 (S-CH), 146.2 (S-C-C=O), 174.0 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 508.47 (M)⁻, MS/MS (-ESI): m/z 439.12 (M-sikloC₅H₉)⁻. Mikro analiz: C₂₆H₃₆O₂S₄ (M, 508.83) = Hesaplanan C, 61.37; H, 7.13; S, 25.21%. Bulunan C, 61.61; H, 7.35; S, 26.43%.

4.3.19. Deneme 7: 2,5-bis(siklopentiltiyo)-3,6-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (18)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile siklopentil merkaptan (1.74 mL, 16.268 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,5-bis(siklopentiltiyo)-3,6-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **18** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 18: Kahverengi yağ. Verim: 0.22 g (%14). R_f: 0.24 [Petrol eteri/CHCl₃(1:1)]. IR (KBr): ν = 2975, 2960, 2868 (C-H), 1659 (C=O), 1557 cm⁻¹ (C=C). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 300 (4.18), 244 (4.00) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 295 (4.41), 245 (4.23) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.31-1.34 (m, 6H, CH₃), 1.44-1.55 (m, 8H, CH₂), 1.69-1.73 (m, 4H, CH₂), 1.88-1.95 (m, 4H, CH₂), 3.95-4.10 (m, 2H, S-CH), 4.33-4.44 ppm (m, 4H, O-CH₂). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 16.1 (CH₃), 25.1, 34.4, 34.5 (CH₂), 45.4, 45.6 (S-CH), 70.2, 71.0 (O-CH₂), 126.1, 132.7, 153.3 (S-C-C=O, O-C-C=O), 176.5 (S-C-CO-C-O). MS (+ESI): m/z 397.29 (M+H)⁺, MS/MS (+ESI): m/z 328.89 (M-sikloC₅H₉)⁺, 294.97 (M-S-sikloC₅H₉)⁺, 260.79 (M-2sikloC₅H₉)⁺. Mikro analiz: C₂₀H₂₈O₄S₂ (M, 396.57) = Hesaplanan C, 60.57; H, 7.12; S, 16.17%. Bulunan C, 40.41; H, 7.81; S, 17.56%.

4.3.20. Deneme 7: 2,6-bis(siklopentiltiyo)-3,5-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (19)

p-Kloranil **1a** (1 g, 4.067 mmol) bileşiği ile siklopentil merkaptan (1.74 mL, 16.268 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,6-bis(siklopentiltiyo)-3,5-dietoksisiklohekza-2,5-dien-1,4-dion **19** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 19: Kahverengi katı. Verim: 0.24 g (%15). E.n.: 39.9-43.0 °C. R_f: 0.16 [Petrol eteri/CHCl₃(1:1)]. IR (KBr): ν = 2956, 2867 (C-H), 1654 (C=O), 1594, 1550 cm⁻¹ (C=C). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 401 (4.53), 248 (5.07) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 394 (3.60), 246 (4.08) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (t, J = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.44-1.55 (m, 8H, CH₂), 1.68-1.72 (m, 4H, CH₂), 1.87-1.93 (m, 4H, CH₂), 3.96-4.01 (m, 2H, S-

CH), 4.25 (q, $J = 6.8$ Hz, 2H, O-CH₂), 4.29 ppm (q, $J = 7.3$ Hz, 2H, O-CH₂). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.8$ (CH₃), 23.8, 33.2 (CH₂), 44.0, 44.2 (S-CH), 68.8, 69.1 (O-CH₂), 127.9, 131.5, 154.0, 156.0 (S-C-C=O, O-C-C=O), 178.4, 181.2 ppm (S-C-CO-C-S, O-C-CO-C-O). MS (+ESI): m/z 397.66 (M+H)⁺, MS/MS (+ESI): m/z 328.85 (M-sikloC₅H₉)⁺, 260.77 (M-2sikloC₅H₉)⁺. Mikro analiz: C₂₀H₂₈O₄S₂ (M, 396.57) = Hesaplanan C, 60.57; H, 7.12, 16.17%. Bulunan C, 40.64; H, 7.38; S, 17.25%.

4.3.21. Deneme 8: 2,3,5-trikloro-6-(siklopentiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (20)

p-Kloranil **1a** (0.5 g, 2.034 mmol) bileşiği ile siklopentil merkaptan (0.87 mL, 8.134 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,3,5-trikloro-6-(siklopentiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **20** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 20: Kahverengi yağ. Verim: 0.16 g (%25). R_f : 0.52 [Petrol eteri/CHCl₃(3:1)]. IR (KBr): $\nu = 2956, 2868$ (C-H), 1667 (C=O), 1591 cm⁻¹ (C=C). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 321 (3.77), 243 (3.94) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 321 (4.94), 285 (4.92), 244 (5.11) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.46-1.62$ (m, 4H, CH₂), 1.68-1.78 (m, 2H, CH₂), 2.00-2.08 (m, 2H, CH₂), 4.32-4.36 ppm (m, 1H, S-CH). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): $\delta = 25.2, 35.0$ (CH₂), 47.0 (S-CH), 136.4, 140.8, 141.2, 147.8 (S-C-C=O, Cl-C-C=O), 169.0, 173.1 ppm (Cl-C-CO-C-Cl, Cl-C-CO-C-S). MS (-ESI): m/z 310.32 (M-H)⁻, MS/MS (-ESI): m/z 241.08 (M-sikloC₅H₉)⁻. Mikro analiz: C₁₁H₉Cl₃O₂S (M, 311.62) = Hesaplanan C, 42.40; H, 2.91; S, 10.29%. Bulunan C, 43.21; H, 2.18; S, 12.56%.

4.3.22. Deneme 8: 2,5-dikloro-3,6-bis(siklopentiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (21)

p-Kloranil **1a** (0.5 g, 2.034 mmol) bileşiği ile siklopentil merkaptan (0.87 mL, 8.134 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3,6-bis(siklopentiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **21** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 21: Kahverengi yağ. Verim: 0.14 g (%18). R_f : 0.4 [Petrol eteri/CHCl₃(3:1)]. IR (KBr): $\nu = 2957, 2868$ (C-H), 1677, 1664 (C=O), 1590 cm⁻¹ (C=C). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 325 (3.83), 248 (4.05) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 517 (4.11), 323 (4.65), 251 (4.87) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.46-1.59$ (m, 8H, CH₂), 1.69-1.77 (m, 4H,

CH_2), 1.92-1.99 (m, 4H, CH_2), 4.18-4.23 ppm (m, 2H, S-CH). ^{13}C -NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.9, 33.4 (CH_2), 46.5 (S-CH), 140.0, 144.7 (S-C-C=O, Cl-C-C=O), 171.2 ppm (Cl-C-CO-C-S). MS (-ESI): m/z 376.45 (M-H) $^-$, MS/MS (-ESI): m/z 307.01 (M-siklo C_5H_9) $^-$. Mikro analiz: $C_{16}H_{18}Cl_2O_2S_2$ (M, 377.35) = Hesaplanan C, 50.93; H, 4.81; S, 16.99%. Bulunan C, 51.41; H, 5.14; S, 17.64%.

4.3.23. Deneme 8: 2-kloro-3,5,6-tris(siklopentiltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (15)

p-Kloranil **1a** (0.5 g, 2.034 mmol) bileşiği ile siklopentil merkaptan (0.87 mL, 8.134 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2-kloro-3,5,6-tris(siklopentiltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion **15** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 15: Kahverengi yağ. Verim: 0.09 g (%10). R_f : 0.68 [Petrol eteri/ $CHCl_3$ (1:1)]. IR (KBr): ν = 2955, 2866 (C-H), 1657 (C=O), 1541 cm^{-1} (C=C). UV-vis[$CHCl_3$, $\lambda(\log\epsilon)$]: 408 (4.82), 253 (5.14) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 400 (5.06), 251 (5.36) nm.

4.3.24. Deneme 8: 2,3,5,6-tetrakis(siklopentiltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (17)

p-Kloranil **1a** (0.5 g, 2.034 mmol) bileşiği ile siklopentil merkaptan (0.87 mL, 8.134 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, bilinmeyen yeni 2,3,5,6-tetrakis(siklopentiltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion **17** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 17: Kahverengi katı. Verim: 0.22 g (%21). E.n.: 173.6-174.2°C. R_f : 0.44 [Petrol eteri/ $CHCl_3$ (1:1)]. IR (KBr): ν = 2946, 2864 (C-H), 1658, 1652 (C=O), 1486 cm^{-1} (C=C). UV-vis[$CHCl_3$, $\lambda(\log\epsilon)$]: 408 (3.94), 255 (4.25) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 405 (3.92), 252 (4.13) nm.

4.3.25. Deneme 9: 2,3,5,6-tetrakis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (22)

p-Kloranil **1a** (0.5 g, 2.034 mmol) bileşiği ile 2,3,5,6-tetrafloro benzeniyol (1.48 g, 8.134 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,3,5,6-tetrakis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion **22** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 22: Turuncu katı. Verim: 0.81 g (%48). E.n.: 237.5-240.1 °C. R_f : 0.66 [Petrol eteri/CH₂Cl₂(1:1)]. IR (KBr): ν = 3081 (Ar-H), 1670 (C=O), 1514 (C=C), 1232, 1207 cm⁻¹ (Ar-F). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 382 (4.26), 275 (4.70) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 377 (4.09), 272 (3.49) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, DMSO): δ = 8.02 ppm (s, 4H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 106.3 (t, J = 23 Hz, CH_{arom}), 110.1-110.5, 143.7-145.8 (m, C_{arom}), 126.2 (S-C-C=O), 172.4 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 828.38 (M)⁻, MS/MS (-ESI): m/z 646.83 (M-S-C₆H-F₄)⁻, 627.01 (M-S-C₆H-F₄, -F)⁻. Mikro analiz: C₃₀H₄F₁₆O₂S₄ (M, 828.60) = Hesaplanan C, 43.49; H, 0.49; S, 15.48%. Bulunan C, 43.17; H, 0.80; S, 17.81%.

4.3.26. Deneme 9: 2,6-dietoksi-3,5-bis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (23)

p-Kloranil **1a** (0.5 g, 2.034 mmol) bileşiği ile 2,3,5,6-tetrafloro benzeniyol (1.48 g, 8.134 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,6-dietoksi-3,5-bis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion **23** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 23: Kırmızı yağ. Verim: 0.14 g (%10). R_f : 0.46 [Petrol eteri/CH₂Cl₂(1:1)]. IR (KBr): ν = 3083 (Ar-H), 2927 (C-H), 1675 (C=O), 1606, 1564 (C=C), 1258, 1234 cm⁻¹ (Ar-F). UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 367 (3.51), 266 (4.00), 245 (4.02) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (t, J = 7.3 Hz, 6H, CH_3), 4.30 (q, J = 7.3 Hz, 4H, O- CH_2), 6.93-6.99 ppm (m, 2H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 14.6 (O- CH_2 - CH_3), 69.6 (O- CH_2 - CH_3), 105.2 (t, J = 23 Hz, CH_{arom}), 111.8-112.1, 143.7-145.9 (m, C_{arom}), 124.8, 154.0 (S-C-C=O, O-C-C=O), 174.0, 177.3 ppm (S-C-CO-C-S, O-C-CO-C-O). MS (-ESI): m/z 556.08 (M)⁻, MS/MS (-ESI): m/z 535.97 (M-F)⁻, 527.00 (M-C₂H₅)⁻, 358.87 (M-S-C₆H-F₄, -F)⁻. Mikro analiz: C₂₂H₁₂F₈O₄S₂ (M, 556.45) = Hesaplanan C, 47.49; H, 2.17; S, 11.52%. Bulunan C, 47.75; H, 2.11; S, 13.45%.

4.3.27. Deneme 10: 2,3-bis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)naftalen-1,4-dion (24)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1b** (0.5 g, 2.2 mmol) bileşiği ile 2,3,5,6-tetrafloro benzeniyol (0.8 g, 4.4 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,3-bis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)naftalen-1,4-dion **24** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 24: Sarı katı. Verim: 0.53 g (%47). E.n.: 264.4-266.7 °C. R_f : 0.65 [Petrol eteri/ CHCl_3 (2:1)]. IR (KBr): $\nu = 3073$ (Ar-H), 1684, 1669 (C=O), 1590, 1511 (C=C), 1270 cm^{-1} (Ar-F). UV-vis[CHCl_3 , $\lambda(\log\epsilon)$]: 429 (3.88), 263 (4.86) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 416 (2.99), 260 (3.92) nm. $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.03$ -7.08 (m, 2H, CH_{arom}), 7.63-7.65 (m, 2H, CH_{arom}), 7.90-7.92 ppm (m, 2H, CH_{arom}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 105.9$ (t, $J = 23$ Hz, CH_{arom}), 111.1-111.9, 143.9-145.9 (m, C_{arom}), 126.5, 131.0, 133.3 (CH_{arom} , C_{arom}), 128.6 (S-C-C=O), 176.1 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 518.27 (M^-), MS/MS (-ESI): m/z 337.05 ($\text{M-S-C}_6\text{H-F}_4$) $^-$, 181.23 ($\text{M-S-C}_6\text{H-F}_4$, $-\text{C}_6\text{H-F}_4$) $^-$. Mikro analiz: $\text{C}_{22}\text{H}_6\text{F}_8\text{O}_2\text{S}_2$ (M, 518.41) = Hesaplanan C, 50.97; H, 1.17; S, 12.37%. Bulunan C, 50.39; H, 1.01; S, 14.45%.

4.3.28. Deneme 10: 2-etoksi-3-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)naftalen-1,4-dion (25)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1b** (0.5 g, 2.2 mmol) bileşiği ile 2,3,5,6-tetrafloro benzeniyol (0.8 g, 4.4 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-etoksi-3-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)naftalen-1,4-dion **25** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 25: Sarı katı. Verim: 0.13 g (%16). E.n.: 89.1-91.4 °C. R_f : 0.5 [Petrol eteri/ CHCl_3 (2:1)]. IR (KBr): $\nu = 3071$ (Ar-H), 2986, 2917 (C-H), 1668 (C=O), 1592, 1556 (C=C), 1252 cm^{-1} (Ar-F). UV-vis[CHCl_3 , $\lambda(\log\epsilon)$]: 427 (3.28), 271 (4.28) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 413 (3.44), 267 (4.41) nm. $^1\text{H-NMR}$ (499.74 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22$ (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH_3), 4.46 (q, $J = 6.8$ Hz, 2H, O- CH_2), 6.96-7.02 (m, 1H, CH_{arom}), 7.63-7.65 (m, 2H, CH_{arom}), 7.94-7.99 ppm (m, 2H, CH_{arom}). $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.6$ (O- CH_2 - CH_3), 69.6 (O- CH_2), 105.0 (t, $J = 23$ Hz, CH_{arom}), 111.8-112.6, 143.8-146.3 (m, C_{arom}), 125.7, 125.8, 130.3, 130.8, 132.8, 133.1 (CH_{arom} , C_{arom}), 127.2, 157.1 (S-C-C=O, O-C-C=O), 178.1, 179.9 ppm (S-C-C=O, O-C-C=O). MS (-ESI): m/z 382.11 (M^-). Mikro analiz: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{O}_3\text{S}$ (M, 382.34) = Hesaplanan C, 56.55; H, 2.64; S, 8.39%. Bulunan C, 55.79; H, 2.06; S, 10.51%.

4.3.29. Deneme 11: 2,3-bis(siklopentiltiyo)naftalen-1,4-dion (26)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1b** (1 g, 4.4 mmol) bileşiği ile siklopentil merkaptan (0.94 mL, 8.8 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,3-bis(siklopentiltiyo)naftalen-1,4-dion **26** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 26: Kırmızı katı. Verim: 0.97 g (%61). E.n.: 81.1-83.8 °C. R_f : 0.60 (CHCl₃). IR (KBr): ν = 2955, 2940, 2861 (C-H), 1663 (C=O), 1591, 1572 cm⁻¹ (C=C). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 475 (3.18), 280 (3.84), 248 (3.82) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 467 (3.62), 280 (4.25), 245 (4.21) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.53 (d, J = 2.0 Hz, 8H, CH₂), 1.73 (s, 4H, CH₂), 1.95 (d, J = 5.4 Hz, 4H, CH₂), 4.29-4.32 (m, 2H, S-CH), 7.61 (dd, J = 5.4, 5.4 Hz, 2H, CH_{arom}), 7.98 ppm (dd, J = 5.4, 5.4 Hz, 2H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 23.9, 33.4 (CH₂), 46.1 (S-CH), 125.8, 132.1, 132.4 (CH_{arom}, C_{arom}), 147.9 (S-C-C=O), 178.3 ppm (C=O). MS (+ESI): m/z 359.58 (M+H)⁺, MS/MS (+ESI): m/z 290.87 (M-sikloC₅H₉)⁺, 257.04 (M-S-sikloC₅H₉)⁺. Mikro analiz: C₂₀H₂₂O₂S₂ (M, 358.53) = Hesaplanan C, 67.00; H, 6.19; S, 17.89%. Bulunan C, 66.39; H, 6.71; S, 19.45%.

4.3.30. Deneme 11: 2-etoksi-3-(siklopentiltiyo)naftalen-1,4-dion (27)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1b** (1 g, 4.4 mmol) bileşiği ile siklopentil merkaptan (0.94 mL, 8.8 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-etoksi-3-(siklopentiltiyo)naftalen-1,4-dion **27** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 27: Kırmızı yağ. Verim: 0.36 g (%25). R_f : 0.48 (CHCl₃). IR (KBr): ν = 2956, 2867 (C-H), 1660 (C=O), 1592, 1543 cm⁻¹ (C=C). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 462 (3.39), 280 (4.32), 247 (4.25) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 457 (3.36), 277 (4.29), 246 (4.20) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH₃), 1.46-1.55 (m, 4H, CH₂), 1.66-1.74 (m, 2H, CH₂), 1.91-1.97 (m, 2H, CH₂), 4.14-4.19 (m, 1H, S-CH), 4.39 (q, J = 6.8 Hz, 2H, O-CH₂), 7.57-7.62 (m, 2H, CH_{arom}), 7.93-7.98 ppm (m, 2H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 16.1 (O-CH₂-CH₃), 25.1, 34.6 (CH₂), 45.2 (S-CH), 70.1 (O-CH₂), 126.5, 126.8, 131.7, 132.7, 133.7, 133.8 (CH_{arom}, C_{arom}), 135.5, 158.1 (S-C-C=O, O-C-C=O), 179.2, 183.1 ppm (S-C-C=O, O-C-C=O). MS (+ESI): m/z 303.01 (M+H)⁺,

MS/MS (+ESI): m/z 234.93 (M-sikloC₅H₉)⁺. Mikro analiz: C₁₇H₁₈O₃S (M, 302.40) = Hesaplanan C, 67.52; H, 6.00; S, 10.60%. Bulunan C, 67.79; H, 6.96; S, 12.51%.

4.3.31. Deneme 12: 2,3-bis(4-florobenziltiyo)naftalen-1,4-dion (28)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1b** (0.5 g, 2.2 mmol) bileşiği ile 4-florobenzil merkaptan (0.55 mL, 4.4 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2,3-bis(4-florobenziltiyo)naftalen-1,4-dion **28** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 28: Turuncu katı. Verim: 0.37 g (%49). E.n.: 164.8-168.8 °C. R_f : 0.76 [Petrol eteri/CHCl₃(1:4)]. IR (KBr): ν = 3056 (Ar-H), 1649 (C=O), 1597 (C=C), 1276 cm⁻¹ (Ar-F). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 467 (3.62), 282 (4.25), 244 (4.30) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 457 (3.89), 282 (4.52), 242 (4.53) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 4.37 (s, 4H, S-CH₂), 6.84-6.88 (m, 4H, CH_{arom}), 7.15-7.19 (m, 4H, CH_{arom}), 7.59-7.62 (m, 2H, CH_{arom}), 7.91-7.93 ppm (m, 2H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 37.4 (S-CH₂), 114.4 (d, J = 21.6 Hz, CH_{arom}), 129.8 (d, J = 8.2 Hz, CH_{arom}), 132.0 (d, J = 3.4 Hz, C_{arom}), 125.8, 131.8, 132.6 (CH_{arom}, C_{arom}), 146.4 (S-C-C=O), 161.5 (d, J = 246.4 Hz, F-C_{arom}), 178.0 ppm (C=O). MS (-ESI): m/z 437.33 (M-H)⁻, MS/MS (-ESI): m/z 328.02 (M-CH₂-C₆H₄-F)⁻, 297.18 (M-S-CH₂-C₆H₄-F)⁻. Mikro analiz: C₂₄H₁₆F₂O₂S₂ (M, 438.52) = Hesaplanan C, 65.74; H, 3.68; S, 14.62%. Bulunan C, 66.39; H, 3.01; S, 15.45%.

4.3.32. Deneme 12: 2-kloro-3-(4-florobenziltiyo)naftalen-1,4-dion (29)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1b** (0.5 g, 2.2 mmol) bileşiği ile 4-florobenzil merkaptan (0.55 mL, 4.4 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-kloro-3-(4-florobenziltiyo)naftalen-1,4-dion **29** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 29: Turuncu yağ. Verim: 0.17 g (%23). R_f : 0.68 [Petrol eteri/CHCl₃(1:4)]. IR (KBr): ν = 3053 (Ar-H), 2963 (C-H), 1671, 1658 (C=O), 1590 (C=C), 1260 cm⁻¹ (Ar-F). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 439 (3.51), 310 (3.80), 267 (4.32) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 427 (3.46), 265 (4.24) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 4.53 (s, 2H, S-CH₂), 6.88-6.93 (m, 2H, CH_{arom}), 7.24-7.27 (m, 2H, CH_{arom}), 7.65-7.67 (m, 2H, CH_{arom}), 7.99-8.01 (m, 1H, CH_{arom}), 8.03-8.05 ppm (m, 1H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 36.8 (S-

CH₂), 114.7 (d, $J = 21.6$ Hz, CH_{arom}), 129.9 (d, $J = 8.2$ Hz, CH_{arom}), 131.3 (d, $J = 3.4$ Hz, C_{arom}), 126.3, 130.2, 131.5, 132.9, 133.2 (CH_{arom} , C_{arom}), 139.6, 147.2 (S-C-C=O, Cl-C-C=O), 161.2 (d, $J = 246.8$ Hz, F- C_{arom}), 174.1, 178.9 ppm (S-C-CO-C-S, Cl-C-CO-C-S). MS (-ESI): m/z 332.09 (M)⁻. Mikro analiz: C₁₇H₁₀ClFO₂S (M, 332.78) = Hesaplanan C, 61.36; H, 3.03; S, 9.64%. Bulunan C, 62.09; H, 3.11; S, 12.64%.

4.3.33. Deneme 12: 2-etoksi-3-(4-florobenziltiyo)naftalen-1,4-dion (30)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1b** (0.5 g, 2.2 mmol) bileşiği ile 4-florobenzil merkaptan (0.55 mL, 4.4 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-etoksi-3-(4-florobenziltiyo)naftalen-1,4-dion **30** bileşiği sentezlendi.

Bileşik 30: Turuncu yağ. Verim: 0.1 g (%13). R_f : 0.52 [Petrol eteri/CHCl₃(1:4)]. IR (KBr): $\nu = 3072$ (Ar-H), 2963 (C-H), 1666 (C=O), 1591, 1556 (C=C), 1259 cm⁻¹ (Ar-F). UV-vis[CHCl₃, $\lambda(\log\epsilon)$]: 418 (3.12), 258 (4.14) nm. UV-vis[Dioksan, $\lambda(\log\epsilon)$]: 407 (2.93), 257 (3.88) nm. ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.35$ (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, CH₃), 4.29 (s, 2H, S-CH₂), 4.37 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H, O-CH₂), 6.85-6.87 (m, 2H, CH_{arom}), 7.20-7.23 (m, 2H, CH_{arom}), 7.61-7.63 (m, 2H, CH_{arom}), 7.94-7.96 (m, 1H, CH_{arom}), 7.98-8.00 ppm (m, 1H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.9$ (O-CH₂-CH₃), 35.6 (S-CH₂), 69.2 (O-CH₂), 114.4 (d, $J = 21.6$ Hz, CH_{arom}), 129.8 (d, $J = 8.2$ Hz, CH_{arom}), 132.3 (d, $J = 3.4$ Hz, C_{arom}), 125.5, 130.4, 131.9, 132.7, 133.4 (CH_{arom} , C_{arom}), 125.6, 157.6 (S-C-C=O, O-C-C=O), 161.1 (d, $J = 246.3$ Hz, F- C_{arom}), 178.0, 181.7 ppm (S-C-C=O, O-C-C=O). MS (+ESI): m/z 343.76 (M+H)⁺. Mikro analiz: C₁₉H₁₅FO₃S (M, 342.39) = Hesaplanan C, 66.65; H, 4.42; S, 9.36%. Bulunan C, 65.79; H, 4.26; S, 11.54%.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Kinonlar belli şartlar altında tiyoller ile reaksiyon verirler. *p*-Kloranil (**1a**) ve 2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**1b**) bileşikleri içerdikleri klor atomlarından ve 2 karbonil grubundan dolayı oldukça reaktiftir. Bu bileşikler S-, O- gibi nükleofilik gruplar içeren tiyol ve alkol bileşikleriyle kolayca reaksiyon verebilir. Sözü edilen reaksiyonlar sonucu tiyosüstitüe kinon bileşikleri meydana gelmektedir.

Bu çalışmada amaçlandığı gibi, halokinon bileşiklerinin S-, O- nükleofilleri ile reaksiyonlarından bazı yeni tiyosüstitüe kinon bileşikleri sentezlenmiştir. Yeni kinon bileşiklerinin sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak *p*-kloranil (**1a**) ve 2,3-dikloro-1,4-naftakinon (**1b**) bileşikleri kullanılmıştır. Ayrıca daha önceden yapılmış çalışmalardan da; monotiyo-, ditiyo-, tritiyo- ve tetratiyo- türevi veya halka oluşumu ile sonuçlanacak şekilde tiyollerin kinonlara katılabildiği bilinmektedir [3-10].

Bu çalışmanın deneysel aşamasında başlangıç maddesi olarak kullanılan *p*-kloranil'in (**1a**) 4-florobenzil merkaptan, 2-merkaptobenzil alkol, 3-merkaptopropanol, 1,6-hekanditiyol, 1,8-oktanditiyol, siklopentil merkaptan, 2,3,5,6-tetrafloro benzentiyol ile, ve 2,3-dikloro-1,4-naftakinon'un (**1b**) 2,3,5,6-tetrafloro benzentiyol, siklopentil merkaptan, 4-florobenzil merkaptan bileşikleriyle farklı ortam ve mol oranlarında ki reaksiyonlarından bilinmeyen yeni tiyosüstitüe kinon bileşikleri (**2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29** ve **30**) sentezlendi. Elde edilen bileşikler kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı ve yapıları; mikroanaliz ve spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS, UV) aydınlatıldı. **3** Bileşiğinin tek kristal yapısı, birim hücre parametreleri ve kristalografik değerleri X-Işını tek kristal kırınımı yöntemi kullanılarak belirlendi.

p-Kloranil (**1a**) bileşiğinin 4-florobenzil merkaptan ile etanolde ve sodyum karbonat varlığında **1:4** (kinon/tiyol) mol oranında reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2-kloro-3,5,6-tris(4-florobenziltiyosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**2**), 2,3,5,6-tetrakis(4-florobenziltiyosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**3**) ve 2-etoksi-3,5,6-tris(4-florobenziltiyosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**4**) bileşikleri sentezlenmiştir. Bu reaksiyonda beklenildiği gibi başlıca tetrasüstitüe- ürün (**3**) oluşmuş, bunun yanısıra klor bağlı (**2**) ve reaksiyon ortamını oluşturan çözücü etanolden gelen etoksi bağlı (**4**) trisüstitüe- ürünlerde meydana gelmiştir. Bu bileşiklerin MS spektrumları incelendiğinde; mol piki **2** bileşiği için 562.21 (M-H)⁻, **3** bileşiği için 668.02 (M)⁻, **4** bileşiği için 572.96 (M)⁺ olarak gözlendi.

p-Kloranil (**1a**) bileşiğinin 4-florobenzil merkaptan ile kloroformda trietilamin varlığında **1:2** (kinon/tiyol) mol oranında reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3,6-bis(4-florobenziltiyosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**5**), 2,6-dikloro-3,5-bis(4-florobenziltiyosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**6**), 2-kloro-3,5,6-tris(4-florobenziltiyosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**2**) ve 2,3,5,6-tetrakis(4-florobenziltiyosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**3**) bileşikleri sentezlenmiştir. Bu reaksiyonda reaksiyon ortamı değiştirilerek çözücünden etkilenmeyen disüstitüe kinon bileşikleri **5** ve **6** elde edilmiştir. Bu bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde; karbonil (C=O) grubuna ait karbonlar **5** bileşiği için δ = 171.3 ppm'de, **6** bileşiği için δ = 171.0, 173.2 ppm'de gözlendi.

p-Kloranil (**1a**) bileşiğinin 2-merkaptobenzil alkol ile etanolde ve sodyum karbonat varlığında **1:2** (kinon/tiyol) mol oranında reaksiyonundan bilinmeyen yeni 6*H*,6*H*-dibenzo[1,2-*b*:4,5-*e*]bis[1,4]oksatiefin-6,14(8*H*,16*H*)-dion (**7**), 6*H*,6*H*-dibenzo[1,2-*b*:5,4-*e*]bis[1,4]oksatiefin-6,14(12*H*,16*H*)-dion (**8**) ve 2-etoksi-3,5,6-tris(2-(hidroksimetil)feniltiyosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**9**) bileşikleri sentezlenmiştir. Bu reaksiyonda amaçlandığı gibi O-,S- süstitüe heterosiklik izomer kinon bileşikleri **7**, **8** ve etoksi bağlı trisüstitüe-ürün **9** bileşiği elde edilmiştir. **7**, **8** ve **9** Bileşiklerinin ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde; karbonil (C=O) grubuna ait karbonlar **7** bileşiği için δ = 176.7 ppm'de, **8** bileşiği için δ = 171.8, 181.1 ppm'de ve **9** bileşiği için δ = 173.3, 181.6 ppm'de gözlendi.

p-Kloranil (**1a**) bileşiğinin 3-merkaptopropanol ile etanolde ve sodyum karbonat varlığında **1:2** (kinon/tiyol) mol oranında reaksiyonundan bilinmeyen yeni 3,4,9,10-

tetrahidro-2*H*,8*H*-benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1,4]oksatiefin-6,12-dion (**10**), 3,4,9,10-tetrahidro-2*H*,8*H*-benzo[1,2-*b*:5,4-*b'*]bis[1,4]oksatiefin-6,12-dion (**11**) ve 2-kloro-3,5,6-tris(3-hidroksi propiltiyosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**12**) bileşikleri sentezlendi. Bu reaksiyonda amaçlandığı gibi O-,S- süstitüe heterosiklik izomer kinon bileşikleri **10**, **11** ve trisüstitüe-ürün **12** bileşiği elde edilmiştir. **10**, **11** ve **12** Bileşiklerinin ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde; karbonil (C=O) grubuna ait karbonlar **10** bileşiği için $\delta = 178.7$ ppm'de, **11** bileşiği için $\delta = 172.8, 181.5$ ppm'de ve **12** bileşiği için $\delta = 170.1, 173.9$ ppm'de gözlemlendi.

p-Kloranil (**1a**) bileşiğinin 1,6-hekzanditiyol ile etanolde ve sodyum karbonat varlığında **1:1** (kinon/tiyol) mol oranında reaksiyonundan bilinmeyen yeni 10,11-dikloro-2,3,4,5,6,7-hekzahidrobenzo[*b*][1,4]ditiesin-9,12-dion (**13**) bileşiği sentezlendi. Bu reaksiyonda S- süstitüe heterosiklik kinon bileşiği **13** elde edilmiştir. Bu bileşiğin MS spektrumu incelendiğinde; mol piki 322.14 (M-H)⁻ olarak gözlemlendi.

p-Kloranil (**1a**) bileşiğinin 1,8-oktanditiyol ile etanolde ve sodyum karbonat varlığında **1:2** (kinon/tiyol) mol oranında reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,3,4,5,6,7,8,9,13,14,15,16,17,18,19,20-hekzadekahidrobenzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1,4]ditiasiklododesin-11,22-dion (**14**) bileşiği sentezlendi. Bu reaksiyonda S- süstitüe heterosiklik kinon bileşiği **14** elde edilmiştir. Bileşiğin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; karbonil (C=O) grubuna ait karbonlar $\delta = 173.8$ ppm'de gözlemlendi.

p-Kloranil (**1a**) bileşiğinin siklopentil merkaptan ile etanolde ve sodyum karbonat varlığında **1:4** (kinon/tiyol) mol oranında reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2-kloro-3,5,6-tris(siklopentiltiyosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**15**), 2-kloro-3,6-bis(siklopentiltiyosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**16**), 2,3,5,6-tetrakis(siklopentiltiyosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**17**), 2,5-bis(siklopentiltiyosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**18**) ve 2,6-bis(siklopentiltiyosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**19**) bileşiklerini sentezlendi. Bu reaksiyonda beklenildiği gibi başlıca tetrasüstitüe-ürün (**17**) oluşmuş, bunun yanısıra trisüstitüe-ürün (**15**), reaksiyon ortamını oluşturan çözücü etanolden gelen 1 etoksi ve 1 klor bağlı disüstitüe ürün (**16**) ve 2 etoksi bağlı disüstitüe izomer ürünler (**18**, **19**) meydana gelmiştir. Bu bileşiklerin MS spektrumları incelendiğinde; mol piki **15**

bileşiği için 443.56 (M)⁺, **16** bileşiği için 387.11 (M)⁺, **17** bileşiği için 508.47 (M)⁻, **18** bileşiği için 397.29572.96 (M+H)⁺ ve **19** bileşiği için 397.66 (M+H)⁺ olarak gözlemlendi.

p-Kloranil (**1a**) bileşiğinin siklopentil merkaptan ile kloroformda trietilamin varlığında **1:4** (kinon/tiyol) mol oranında reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,3,5-trikloro-6-(siklopentil tiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**20**), 2,5-dikloro-3,6-bis (siklopentiltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**21**), 2-kloro-3,5,6-tris(siklopentiltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**15**) ve 2,3,5,6-tetrakis(siklopentiltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**17**) bileşikleri sentezlendi. Bu reaksiyonda reaksiyon ortamı değiştirilerek çözücünden etkilenmeyen monosüstitüe, disüstitüe, trisüstitüe ve tetrasüstitüe kinon bileşikleri **20**, **21**, **15** ve **17** elde edilmiştir. Bu bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde; karbonil grubuna ait gerilme bantları **20** bileşiği için 1667 cm⁻¹, **21** bileşiği için 1677, 1664 cm⁻¹ olarak gözlemlendi.

p-Kloranil (**1a**) bileşiğinin 2,3,5,6-tetrafloro benzentiyol ile etanolde ve sodyum karbonat varlığında **1:4** (kinon/tiyol) mol oranında reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,3,5,6-tetrakis (2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**22**) ve 2,6-dietoksi-3,5-bis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**23**) bileşikleri sentezlendi. Bu reaksiyonda beklenildiği gibi başlıca tetrasüstitüe- ürün (**22**) oluşmuş, bunun yanısıra reaksiyon ortamını oluşturan çözücü etanolden gelen 2 etoksi bağlı ürün (**23**) meydana gelmiştir. **22**, **23** Bileşiklerinin ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde; karbonil (C=O) grubuna ait karbonlar **22** bileşiği için δ = 172.4 ppm'de, **23** bileşiği için δ = 174.0, 177.3 ppm'de gözlemlendi.

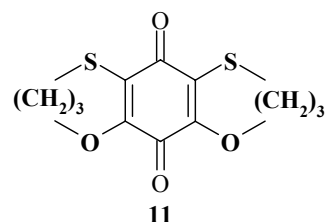
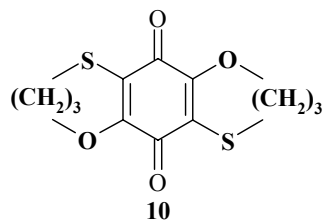
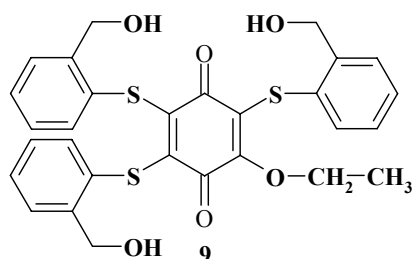
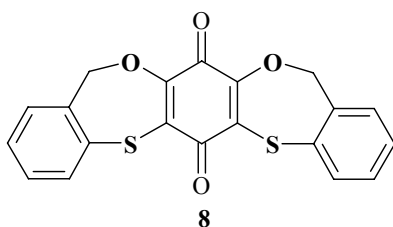
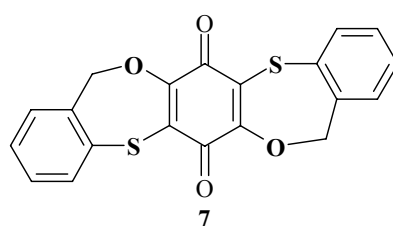
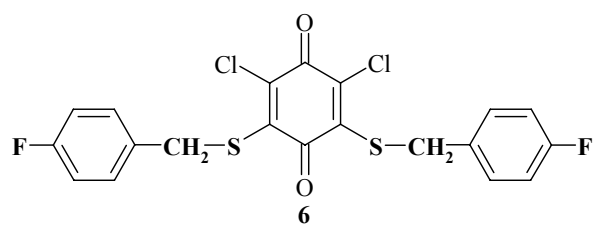
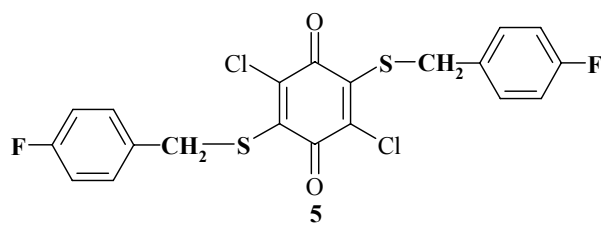
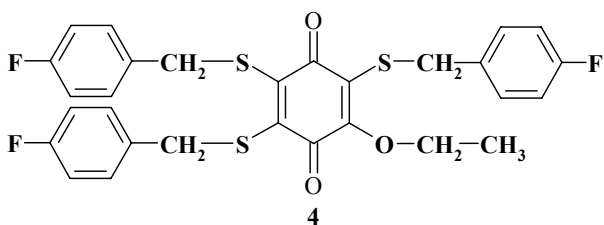
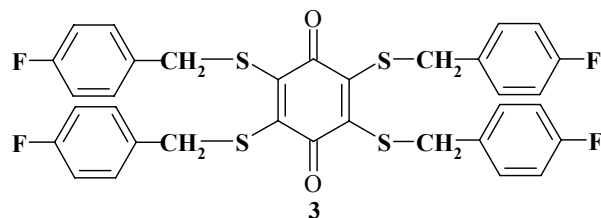
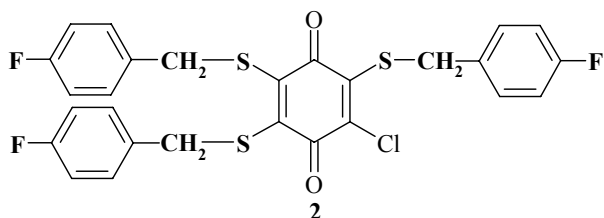
2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**1b**) bileşiğinin 2,3,5,6-tetrafloro benzentiyol ile etanolde ve sodyum karbonat varlığında **1:2** (kinon/tiyol) mol oranında reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,3-bis(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)naftalen-1,4-dion (**24**) ve 2-etoksi-3-(2,3,5,6-tetraflorofeniltiyo)naftalen-1,4-dion (**25**) bileşikleri sentezlendi. Bu reaksiyonda başlıca disüstitüe- ürün (**24**) oluşmuş ve 1 etoksi bağlı monosüstitüe ürün (**25**) meydana gelmiştir. Bu bileşiklerin MS spektrumları incelendiğinde; mol piki **24** bileşiği için 518.27 (M)⁻, **25** bileşiği için 382.11 (M)⁻ olarak gözlemlendi.

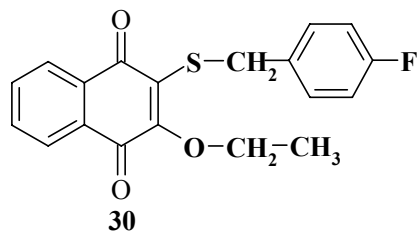
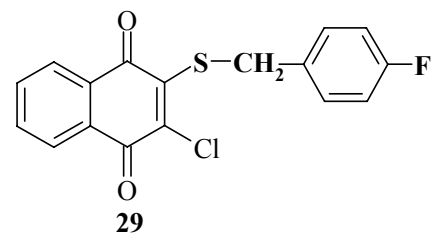
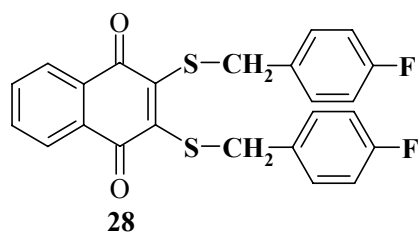
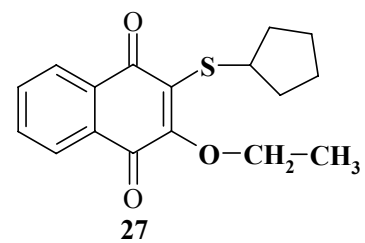
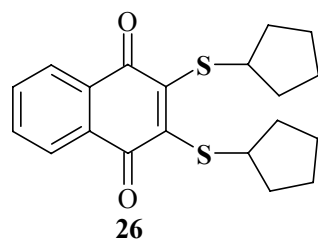
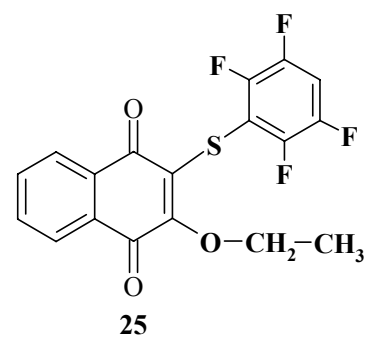
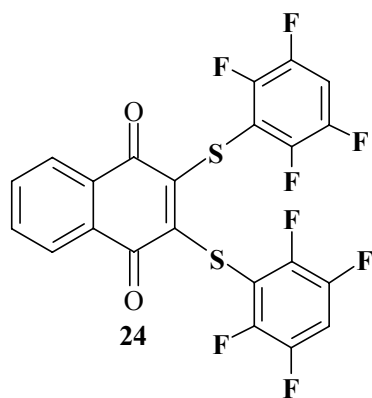
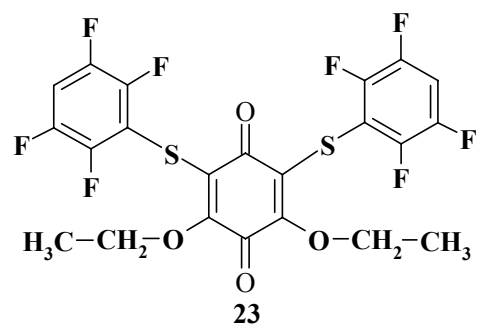
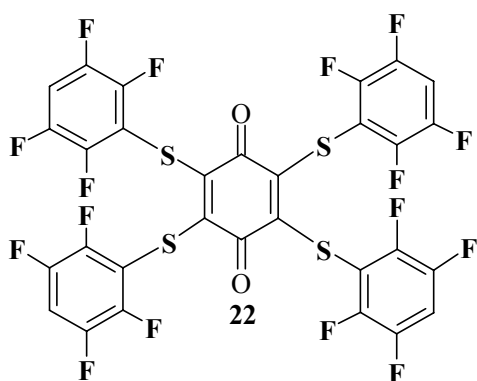
2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**1b**) bileşiğinin siklopentil merkaptan ile etanolde ve sodyum karbonat varlığında **1:2** (kinon/tiyol) mol oranında reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,3-bis (siklopentiltiyonaftalen-1,4-dion (**26**) ve 2-etoksi-3-(siklopentiltiyonaftalen-1,4-dion (**27**) bileşikler sentezlendi. Bu bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde; karbonil (C=O) grubuna ait karbonlar **26** bileşiği için $\delta = 178.3$ ppm'de, **27** bileşiği için $\delta = 179.2$, 183.1 ppm'de gözlemlendi.

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**1b**) bileşiğinin 4-florobenzil merkaptan ile etanolde ve sodyum karbonat varlığında **1:2** (kinon/tiyol) mol oranında reaksiyonundan bilinmeyen yeni 2,3-bis (4-florobenziltiyonaftalen-1,4-dion (**28**), 2-kloro-3-(4-florobenziltiyonaftalen-1,4-dion (**29**) ve 2-etoksi-3-(4-florobenziltiyonaftalen-1,4-dion (**30**) bileşikler sentezlendi. Bu reaksiyonda başlıca disüstitüe- ürün (**28**) oluşmuş, 1 klor ve 1 etoksi bağlı monosüstitüe ürünler (**29,30**) meydana gelmiştir. Bu bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde; karbonil grubuna ait gerilme bantları **28** bileşiği için 1649 cm^{-1} , **29** bileşiği için 1671 , 1658 cm^{-1} , **30** bileşiği için 1666 cm^{-1} olarak gözlemlendi.

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





6. KAYNAKLAR

1. COTTON, F.A., WILKINSON, G., 1988, *Advanced inorganic chemistry*, 5th ed., Wiley, New York, 978-0-471-84997-9.
2. KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1969, *Encyclopedia of chemical technology*, John & Wiley Sons, Inc., Newyork.
3. 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.
4. GÖKSEL, F.S., İBİŞ, C., BAYRAK, N.A., 2005, New bis(thio)-, tris(thio)- and tetrakis(thio)- substituted quinones from the reactions of p-chloranil with some thiols and dithiols, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 180, 1961-1965.
5. IBIS, C., GUNES, Z.O., 2008, The synthesis and spectral properties of novel thioquinone dyes, *Dyes and Pigments*, 77, 39-42.
6. IBIS, C., OZSOY-GUNES, Z, 2010, The Synthesis of New Cyclic Thioquinone Derivatives, *Heteroatom Chemistry*, doi: 10.1002/hc.20634.
7. IBIS, C., YILDIZ, M., SAYIL, C., 2009, The synthesis of novel mono(alkoxy)-, tris(thio)- and tetrakis(thio)-substituted quinones from the reactions of p-chloranil with various s-nucleophiles, *Bull.Korean Chem.Soc.*, 30, 2381-2386.
8. 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.
9. TJEPKEMA, J.J., 1952, The preparation of alkylthio substituted naphthoquinones-1,4 and benzoquinones-1,4, *Recueil*, 71, 853-856.

10. 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.
11. ELBERT, C.L., MERLIN, P.H., 1947, U.S.Pat: 2,430,722.
12. EVANS, E.A., 1945, U.S.Pat:2,367,344.
13. SCHLICHT, R.C., 1973, Brit.Pat:1,404,567, U.S.Pat:3,764,535.
14. CREMLYN, R.J.V., 1996, *An Introduction to organosulfur chemistry*, J. Wiley & Sons Ltd. Chichester, England, 978-0-471-95512-4.
15. OAE, S., OKUYAMA, T., 1992, *Organic sulfur chemistry: Biochemical aspects*, 1st ed., CRC Pres, Boca Raton, FL, 978-0-849-34740-8.
16. REID, E.E., 1960, *Organic chemistry of bivalent sulfur*, Chemical Publishing Co., USA.
17. 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.
18. HINDS, G.D., 1962, *Proc.Am.Petrol.Inst.Sect.*, VIII, 42, 18.
19. RODD, E.H., 1964, *Rodd's chemistry of carbon compounds*, 2st ed., Elsevier Publishing Company, Netherlands.
20. YOUNG, L., MAW, G.A., 1958, *The metabolism of sulfur compounds*, J. Wiley & Sons, Inc., Newyork.
21. OVERMAN, L.E., SMOOT, J., OVERMAN, J.D., 1974, The reduction of aryl disulfides with triphenylphosphine and water, *Synthesis*, 59-60.
22. WARDELL, J.L., 1974, *The chemistry of the thiol group*, J. Wiley & Sons, I, 211-215.
23. DANEHY, J.P., HUNTER, W.E., 1967, The alkaline decomposition at organic disulfides. 11. alternative pathways as determined by structure, *J.Org.Chem.*, 32, 2047-2053.

24. ULLMAN, F., FOERST, W., 1983, *Encyclopedia of industrial chemistry*, VCH Verlag chemie gmbh, Germany, 3-527-20023-1.
25. KOVAL, I.V., 2007, Reactions of thiols, *Russ. J.Org.Chem.*, 43(3), 319-346.
26. HERRON, D.K., GOODSON, T., BOLLINGER, N.G., SWANSON-BEAN, D., WRIGHT, I.G., STATEN, G.S., THOMPSON, A.R., FROELICH, L.L., JACKSON, W.T., 1992, Leukotriene B4 receptor antagonists: the LY255283 series of hydroxyacetophenones, *J.Med.Chem.*, 35(10), 1818-1828.
27. STACEY, F.W., HARRIS, J.F., 1963, *Organic reactions*, J. Wiley & Sons, Inc., Newyork.
28. FRYLING, C.F., 1954, *Synthetic rubber*, J. Wiley & Sons, Inc., Newyork.
29. CAMERON, G.H., DUKE, A.J., 1967, U.S.Pat.3,352,810.
30. IPATIEFF, V.N., PINES, H.N., FRIEDMAN, B.S., 1938, Reaction of aliphatic olefins with thiophenol, *J.Am.Chem.Soc.*, 60, 2731-2734.
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. GOSHORN, R.H., ALBERT, H.E., BUCHHOLZ, B., 1965, U.S.Pat.3,188,304.
34. CONNOR, R., 1943, *Organic sulfur compounds organic chem.*, 2nd ed., J. Wiley & Sons, Inc., Newyork.
35. ROSS, J., 1934, The action of sodium ethoxide upon phenyl thiocyanate, *J.Am.Soc.*, 56, 727-729.
36. BEYER, H., 1963, *Organic chemistry*, The Institut For Organic Chemistry, Ernst-Moritz-Arndt University Greifs waid VEB Edition, Leipzig, 104-107.
37. SEZEN, Ü., 1980, *Organik kimya alifatik ve aromatik bileşikler*, İTÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları:135, İstanbul.

38. SNELL, F.D., ETTRE, L.S., 1971, *Encyclopedia of industrial chemical analysis*, J. Wiley & Sons, Inc., USA, 9780471810032.
39. SOLOMONS, G., FRYHLE, C., (Çeviri Editörleri: OKAY, G., YILDIRIR, Y.), 2002, *Organik kimya*, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 975-8431-87-0.
40. MULLER, E., BAYER, O., 1979, *Methoden der organischen chemie*, (Houben Weyl), Thime, Stuttgart, 978-3132064041.
41. FESSENDEN, J.R., FESSENDEN, S.J., LOGUE, W.M., (Çeviri Editörü: UYAR, T.), 2001, *Organik kimya*, Güneş Kitabevi, Ankara, 975-8531-01-8.
42. MORRISON, R.T., BOYD, R.N., 1992, *Organic Chemistry*, 6th ed., Prentice-Hall, Inc., USA. 0-13-643669-2.
43. HART, H., HART, J.D., CRAINE, E.L., (Çeviri Editörü: UYAR, T.), 1998, *Organik kimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 975-7477-37-0.
44. ENGLISH, J., CASSIDY, H.G., 1956, *Principles of organic chemistry*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, USA.
45. HASSAN, A.A., MOHAMED, N.K., EL-TAMANY, E.H., ALİ, B.A., MOURAD, A.E., 1995, Chemical interactions between 2-mercaptobenzazoles and π -acceptors, *Monatsh.Chem.*, 126, 653-662.
46. YAMASHITA, Y., SUZUKI, T., SAITO, G., MUKAI, T., 1986, Novel quinone-type acceptors fused with sulphur heterocycles and their highly conductive complexes with electron donors, *J.Chem.Soc., Chem.Commun*, 19, 1489-1491.
47. ASTREITWIESER, A., HEATCOCK, C.H., 1976, *Introduction to organic chemisrty*, Collier Mac Millan International Editions USA, 0024180106.
48. JINDAPRASERT, A., SPRINGOB, K., SCHMIDT, J., De-EKNAMKUL, W., KUTCHAN, T.M., 2008, Pyrone polyketides synthesized by a type III polyketide synthase from *Drosophyllum lusitanicum*, *Phytochemistry* 69, 3043-3053
49. SPRINGOB, K., SAMAPPITO, S., JINDAPRASERT, A., SCHMIDT, J., PAGE, J.E., De-EKNAMKUL, W., KUTCHAN T.M., 2006, A polyketide synthase of

- Plumbago indica that catalyzes the formation of hexaketide pyrones, *FEBS J.*, 274(2), 406-417.
50. FIESER, L.F., FIESER, M., 1967, *Reagents for organic synthesis*, J. Wiley & Sons, Inc., Newyork.
 51. NOLLER, C. R., 1966, *Chemistry of organic compounds*, 3th ed., W.B.Saunders Company, USA.
 52. YU, D., MATTERN, D.L., 1999, Convenient preparations of the three 2,3-dihalo-1,4- benzoquinones, *Synth.Commun.*, 29, 821-825.
 53. SNELL, J.M., WEISSBERGER, A., 1939, The reaction of thiol compounds with quinones, *J.Am.Chem.Soc.*, 61, 450-453.
 54. 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.
 55. RAGIMOV, A.V., SADYKH-ZADE, S.I., 1973, Polyquinones, U.S.S.R., 376,410.
 56. WALLENFELLS, K., DRABER, W., 1957, Fluoroquinones I synthesis of fluoranil by halogen Exchange, *Chem.ber.*, 90, 2819-2832.
 57. BERLIN, A.Y., MAKAROVA, A.N.,1960, Reaction of ethoxychloroquinones with amines. Reaction of diethoxydichloro-1,4-benzoquinones, *Zh.Obshch.khim.*, 30, 1411.
 58. SHINJI, T., KOHEI, N., 1992, U.S.Pat: 5,106,858.
 59. PORTER, T.H., KISHI, T., KISHI, H., FOLKERS, K., 1978, Synthesis, enzyme inhibition, and antitumor activity of new 1,4-benzoquinone analogs of coenzyme Q10, *Bioorg.Chem.*, 7(3), 333-350.
 60. RYU, C.K., KIM, D.H., 1992, The Synthesis and antimicrobial activities of some 1,4-naphthoquinones, *Arch.Pharm.Res.*, 15(3), 263-268.

61. 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.
62. SCHERBAK, N., STRID, A., ERIKSSON, L.A., 2005, Non-enzymatic oxidation of NADH by quinones, *Chem.Phys.Lett.*, 414, 243-247.
63. WIN, T., BITTNER, S., 2005, Novel 2-amino-3-(2,4-dinitrophenylamino) derivatives of 1,4-naphthoquinone, *Tetrahedron Letters*, 46, 3229-3231.
64. BAYTOP, T., 1983, *Farmasötik Botanik, İstanbul Üniversitesi Yayınları: 3158*, Eczacılık Fakültesi Yayınları, 36, İstanbul.
65. BELLA, S.A., FRAGALA, I.L., RATNER, M.A., MARKS, T.J., 1993, Electron-donor acceptor complexes as potential high-efficiency 2nd-order nonlinear optical-materials-a computational investigation, *J.Am.Chem.Soc.*, 115(2), 682-686.
66. SARAÇOĞLU, A.S., 1977, *Organik Kimyaya Giriş*, İstanbul.
67. KALLMAYER, H.J., FRITZEN, W., 1994, Photoreactivity of some 2-alkylthio/phenylthio-3,5,6-trichloro/bromo-1,4-benzoquinones, *Pharmazie*, 49, 412-415.
68. THOMSON, R.H., WORTHINGTON, R.D., 1980, Sidechain alkylthiolation of methyl-1,4-naphthoquinones, *J.Chem.Soc., Perkin Trans*, 1, 282-288.
69. LADD, C.E., HARVEY, P.M., 1947, U.S.Pat: 2,430,722.
70. MARDER, S.R., 1996, Metal containing materials for nonlinear optics, inorganic materials, D.W.Bruce and D.O'Hare (eds), Wiley, Chichester, 2nd ed., 121-169.
71. TJEPKEMA, J.J., 1954, U.S.Pat: 2,691,661, DUTCH.Pat: 76,835.
72. HUANG, S.T., KUO, H.S., HSIAO, C.L., LIN, Y.L., 2002, Efficient synthesis of 'redox-switched' naphthoquinone thiol-crown ethers and their biological activity evaluation, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 10, 1947-1952.
73. TAKAO, Y., TOMOYUKI, K., MITSUO, Y., 1982, JP.Pat:57,085,366.

74. HU, Y., NIKLES, D.E., 2000, preparation of sulfur-quinone polyurethanes and their use to inhibit the corrosion of iron particles, *Journal of Polimer Science: Part A: Polimer Chemistry*, 38, 3278-3283.
75. STAUB, H., 1926a, Chemistry of normal and poisoned rabbit livers products, *Biochem-Z*, 179, 227-37-43.
76. STAUB, H., 1926b, Metabolic studies on rabbits suffering liver injury from technical chloranil chloranil by products, *Biochem-Z*, 179, 125-143.
77. FISHER, 1932, Volcanization accelerators, *The Navgatuck Chem.Co. Frech*, 740, 978.
78. CRYSTALCLEAR, 2002, Version 1.3.5. Rigaku/MSU, The Woodlands, Texas, USA.
79. ALTOMARE, A., CASCARANO, G., GIACOVAZZO, C., GUAGLIARDI, A., BURLA, M., POLIDORI, G., and CAMALLI, M., 1994, SIR92, *J. Appl. Cryst.*, 27, 435.
80. WATKIN D.J., PROUT C.K., CARRUTHERS J.R., BETTERIDGE J.R., 1996, Crystals Issue 10, P W Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, UK.
81. FARRUGIA, L.J., 1997, Ortep-III, *J. Appl. Cryst.*, 30, 565.

7. ÖZGEÇMİŞ

Zeliha ÖZSOY-GÜNEŞ, 1977 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1995 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne, 1997 yılında başarılı öğrencileri teşvik etmek amacıyla hazırlanan Çift Anadal Programıyla aynı üniversitenin Kimya-Metalürji Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümüne girdi. 1995-1999 Yıllarında Kimya Bölümü lisans eğitimini başarıyla, 1997-2001 yıllarında Gıda Mühendisliği Bölümü lisans eğitimini dereceyle tamamlayarak Kimyager Gıda Mühendisi oldu. 2001-2002 Akademik yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya programında yüksek lisans eğitimine başladı. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Hasan Ali Yücel Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2005 Yılında yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2005-2006 Akademik yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Organik Kimya programında doktora eğitimime başladı. Halen İstanbul Üniversitesi Hasan Ali Yücel Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümünde görevine devam etmektedir. Evli ve bir çocuk annesidir.