



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BAZI KİNON BİLEŞİKLERİNİN NÜKLEOFİLİK
YERDEĞİŞTİRME REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

Pelin BULUT

DANIŞMAN
Prof. Dr. Fatma Serpil GÖKSEL

II. DANIŞMAN
Doç. Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLAK

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

İSTANBUL-2019

Bu çalışma 25.06.2019 Tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı,
Organik Kimya Programı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

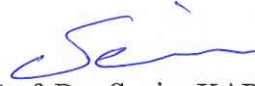
TEZ JÜRİSİ



Prof. Dr. Fatma Serpil GÖKSEL
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Mihal ONUL
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Sevim KARATAŐ
Marmara Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 36241 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca engin deneyim ve bilgileriyle bana önderlik eden saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Fatma Serpil GÖKSEL'e; her koşulda yardımlarını ve tüm desteğini hissettiren ikinci danışman hocam Doç. Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Bana her zaman inanan ve desteklerini hissettiğim değerli aileme gönülden teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2019

Pelin BULUT

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ.....	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	2
2.1 KİNONLAR	2
2.1.1. Kinonlar Hakkında Genel Bilgi	2
2.1.2. Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	6
2.1.3. Kinonların Reaksiyonları.....	7
2.1.4. Kinonlar ve Naftakinonların Kullanım Alanları	9
2.2 TİYOLLER	10
2.2.1. Tiyoller Hakkında Genel Bilgi.....	10
2.2.2. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	10
2.2.3. Tiyollerin Reaksiyonları	11
2.2.4. Tiyollerin Kullanım Alanları	13
2.3 AMİNLER.....	14
2.3.1. Aminler Hakkında Genel Bilgi	14
2.3.2. Aminlerin Reaksiyonları.....	14
2.3.3. Aminlerin Kullanım Alanları	16
2.4. ALKOLLER	16
2.4.1. Alkoller Hakkında Genel Bilgi	16
2.4.2. Alkollerin reaksiyonları	17
2.4.3. Alkollerin Kullanım Alanları.....	18
2.5. SENTEZLERDE KULLANILAN KİNONLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	19
2.5.1. 2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon	19

2.5.2. <i>p</i> -Bromanil (2,3,5,6-tetrabromo-1,4-benzokinon).....	19
2.5.3. <i>p</i> -Kloranil (2,3,5,6-Tetrakloro-1,4-benzokinon).....	20
2.6. SENTEZLERDE KULLANILAN TİYOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	
.....	20
2.6.1. 1-Bütantiyol	20
2.6.2. 1-Propantiyol.....	20
2.6.3. 4-Florotiyofenol	21
2.6.4. Metil-3-merkaptopropiyonat.....	21
2.6.5. 1-Dekantiyol.....	21
2.6.6. 1-Fenil-1H-Tetrazol-5-Tiyol.....	22
2.6.7. 2-Merkapto-2-tiyazolin.....	22
2.7. SENTEZLERDE KULLANILAN AMİNLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	23
2.7.1. Piperonil amin	23
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	24
3.1. 2,3-DİKLOORO-1,4-NAFTAKİNON BİLEŞİĞİNİN TİYOLLER VE AMİNLER İLE REAKSİYONLARI	24
3.1.1. 2,3-Dikloro-1,4-naftokinon Bileşığının Piperonil amin ile Reaksiyonu	24
3.1.2. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3) ^[65] bileşığının 1-Bütantiyol ile Reaksiyonu	28
3.1.3. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3) ^[65] bileşığının 4-Florotiyofenol ile Reaksiyonu	32
3.1.4. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3) ^[65] bileşığının 1-Propantiyol ile Reaksiyonu.....	36
3.1.5. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3) ^[65] bileşığının Metil-3-Merkaptopropiyonat ile Reaksiyonu	40
3.1.6. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3) ^[65] bileşığının 1-Dekantiyol ile Reaksiyonu.....	44
3.2. <i>P</i>-BROMANİL BİLEŞİĞİNİN TİYOLLER VE AMİNLER İLE REAKSİYONLARI	48
3.2.1. <i>p</i> -Bromanil Bileşığının 1-Bütantiyol ile Reaksiyonu	48
3.3. <i>P</i>-KLORANİL BİLEŞİĞİNİN TİYOLLER VE AMİNLER İLE REAKSİYONLARI	65
3.3.1. <i>p</i> -Kloranil Bileşığının Piperonil Amin ile Reaksiyonu	65
3.3.2. <i>p</i> -Kloranil Bileşığının 1-Fenil-1H-Tetrazol-5-Tiyol ile Reaksiyonu	74
3.3.3. <i>p</i> -Kloranil Bileşığının 2-Merkapto-2-tiyazolin ile Reaksiyonu	79
4. BULGULAR.....	84
4.1. ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER	84

4.2 GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ	84
4.2.1 Sentez Yöntemi 1	84
4.2.2 Sentez Yöntemi 2	84
4.2.3 Sentez Yöntemi 3	85
4.3 SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER	85
4.3.1. Deneme 1: 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3) ^[65]	85
4.3.2. Deneme 2: 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(bütiltiyo)naftalen-1,4-dion (5)	86
4.3.3. Deneme 3: 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-((4-florofenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (7)	86
4.3.4. Deneme 4: 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(propiltiyo)naftalen-1,4-dion (9)	87
4.3.5. Deneme 5: Metil 3-((3-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-1,4-dioksol-1,4-dihidronaftalen-2-il)tiyo)propanoat (11)	87
4.3.6. Deneme 6: 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion (13)	88
4.3.7. Deneme 7: 2,3,5,6-tetrakis(bütiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (15) ^[66] , 2,3,5-tribromo-6-(bütiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (16), 2,5-bis(bütiltiyo)-3,6-dietoksi-siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (17) ^[55] , 2-bromo-3,5,6-tris(bütiltiyo) siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (18)	88
4.3.8. Deneme 8: 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3,5,6-triklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (20), 2,5-bis((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3,6-diklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (21)	90
4.3.9. Deneme 9: 2,5-dikloro-3,6-bis((1-fenil-1H-tetrazol-5-il)tiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (23)	90
4.3.10. Deneme 10: 2,5-dikloro-3,6-bis((4,5-dihidrotiyazol-2-il)tiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (25)	91
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	92
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN BİRARADA SUNUMU	102
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	108

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1 : Kinik Asit'ten Kinon oluşumu	2
Şekil 2.2 : p-Benzokinon ve o-Benzokinon'un yapısı.....	3
Şekil 2.3 : 1,2-Naftakinon, 1,4-Naftakinon ve 2,6-Naftakinon'un yapısı	3
Şekil 2.4 : Hidrokinon ile p-Benzokinon arasındaki tersinir tepkime	4
Şekil 2.5 : 1,4-Naftakinon ve K ₁ Vitamini'nin yapısı	4
Şekil 2.6 : Juglon, Hİpersin ve Lavson 'un Yapısı.....	5
Şekil 2.7 : Bazı tiyollere örnekler.....	10
Şekil 2.8 : Amonyak, Primer amin, Sekonder amin ve Tersiyer amin'in yapısı	14
Şekil 2.9 : Etil alkol, İsopropil alkol ve Tersiyer bütül alkol'ün yapısı	16
Şekil 2.10 : 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon'un yapısı	19
Şekil 2.11 : p-Bromanil(2,3,5,6-Tetrabromo-1,4-benzokinon)'in yapısı	19
Şekil 2.12 : p-Kloranil (2,3,5,6-Tetrakloro-1,4-benzokinon)'in yapısı.....	20
Şekil 2.13 : 1-Bütantiyol'ün yapısı.....	20
Şekil 2.14 : 1-Propantiyol'ün yapısı.	21
Şekil 2.15 : 4-Florotiyofenol'ün yapısı.....	21
Şekil 2.16 : Metil-3-Merkaptopropiyonat yapısı.	21
Şekil 2.17 : 1-Dekantiyol'ün yapısı.....	22
Şekil 2.18 : 1-Fenil-1H-Tetrazol-5-Tiyol'ün yapısı	22
Şekil 2.19 : 2-Merkapto-2-tiyazolin'in yapısı.....	22
Şekil 2.20 : Piperonil amin'in yapısı	23
Şekil 3.1 : 3 Bileşiği'nin sentezi.....	24
Şekil 3.2 : 3 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu	25
Şekil 3.3 : 3 Bileşiği'nin ¹ H-NMR spektrumu	26
Şekil 3.4 : 3 Bileşiği'nin ¹³ C-NMR spektrumu	27
Şekil 3.5 : 3 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu	28
Şekil 3.6 : 5 Bileşiği'nin sentezi.....	28
Şekil 3.7 : 5 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu	29
Şekil 3.8 : 5 Bileşiği'nin ¹ H-NMR spektrumu	30
Şekil 3.9 : 5 Bileşiği'nin ¹³ C-NMR spektrumu	31

Şekil 3.10 : 5 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu	32
Şekil 3.11 : 7 Bileşiği'nin sentezi.....	33
Şekil 3.12 : 7 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu	33
Şekil 3.13 : 7 Bileşiği'nin ¹ H-NMR spektrumu	34
Şekil 3.14 : 7 Bileşiği'nin ¹³ C-NMR spektrumu	35
Şekil 3.15 : 7 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu	36
Şekil 3.16 : 9 Bileşiği'nin sentezi.....	36
Şekil 3.17 : 9 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu	37
Şekil 3.18 : 9 Bileşiği'nin ¹ H-NMR spektrumu	38
Şekil 3.19 : 9 Bileşiği'nin ¹³ C-NMR spektrumu	39
Şekil 3.20 : 9 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu	40
Şekil 3.21 : 11 Bileşiği'nin sentezi.....	40
Şekil 3.22 : 11 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 3.23 : 11 Bileşiği'nin ¹ H-NMR spektrumu	42
Şekil 3.24 : 11 Bileşiği'nin ¹³ C-NMR spektrumu	43
Şekil 3.25 : 11 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu	44
Şekil 3.26 : 13 Bileşiği'nin sentezi.....	45
Şekil 3.27 : 13 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 3.28 : 13 Bileşiği'nin ¹ H-NMR spektrumu	46
Şekil 3.29 : 13 Bileşiği'nin ¹³ C-NMR spektrumu	47
Şekil 3.30 : 13 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu	48
Şekil 3.31 : 15, 16, 17 ve 18 Bileşikleri'nin sentez şeması	49
Şekil 3.32 : 15 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu.....	50
Şekil 3.33 : 15 Bileşiği'nin ¹ H-NMR spektrumu	51
Şekil 3.34 : 15 Bileşiği'nin ¹³ C-NMR spektrumu	52
Şekil 3.35 : 15 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu	53
Şekil 3.36 : 16 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 3.37 : 16 Bileşiği'nin ¹ H-NMR spektrumu	55
Şekil 3.38 : 16 Bileşiği'nin ¹³ C-NMR spektrumu	56
Şekil 3.39 : 16 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu	57
Şekil 3.40 : 17 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu.....	58
Şekil 3.41 : 17 Bileşiği'nin ¹ H-NMR spektrumu	59
Şekil 3.42 : 17 Bileşiği'nin ¹³ C-NMR spektrumu	60

Şekil 3.43 : 17 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu	61
Şekil 3.44 : 18 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu.....	62
Şekil 3.45 : 18 Bileşiği'nin ¹ H-NMR spektrumu	63
Şekil 3.46 : 18 Bileşiği'nin ¹³ C-NMR spektrumu	64
Şekil 3.47 : 18 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu	65
Şekil 3.48 : 20 ve 21 Bileşikleri'nin sentez şeması.....	66
Şekil 3.49 : 20 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu.....	67
Şekil 3.50 : 20 Bileşiği'nin ¹ H-NMR spektrumu	68
Şekil 3.51 : 20 Bileşiği'nin ¹³ C-NMR spektrumu	69
Şekil 3.52 : 20 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu	70
Şekil 3.53 : 21 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu.....	71
Şekil 3.54 : 21 Bileşiği'nin ¹ H-NMR spektrumu	72
Şekil 3.55 : 21 Bileşiği'nin ¹³ C-NMR spektrumu	73
Şekil 3.56 : 21 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu	74
Şekil 3.57 : 23 Bileşiği'nin sentezi.....	75
Şekil 3.58 : 23 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu.....	76
Şekil 3.59 : 23 Bileşiği'nin ¹ H-NMR spektrumu	77
Şekil 3.60 : 23 Bileşiği'nin ¹³ C-NMR spektrumu	78
Şekil 3.61 : 23 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu	79
Şekil 3.62 : 25 Bileşiği'nin sentezi.....	80
Şekil 3.63 : 25 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu.....	80
Şekil 3.64 : 25 Bileşiği'nin ¹³ C-NMR spektrumu	82
Şekil 3.65 : 25 Bileşiği'nin MS (ESI) spektrumu	83

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 : Bazı Tiyol'lerin Fiziksel Özellikleri.....	11
Tablo 2.2 : Bazı Tiyol ve Alkol'lerin Kaynama Noktalarının Karşılaştırılması	11



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
δ	: Kimyasal Kayma
ν	: Dalga Sayısı
M_A	: Molekül Ağırlığı

Kısaltmalar	Açıklama
IR	: Kızılötesi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
ESI	: Elektrosprey iyonizasyon

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI KİNON BİLEŞİKLERİNİN NÜKLEOFİLİK YERDEĞİŞTİRME REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Pelin BULUT

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Fatma Serpil GÖKSEL

II. Danışman : Doç. Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLAK

Bu çalışmada başlangıç maddeleri olarak 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**1**), *p*-Bromanil (**14**) ve *p*-Kloranil (**19**) bileşikleri kullanılmış, -S, -N nükleofil grupları içeren çeşitli tiyol ve aminler ile reaksiyonları incelenerek çeşitli kinon türevleri sentezlenmiştir.

2,3-Dikloro-1,4-naftokinon (**1**) Piperonil amin (**2**) bileşiği ile sentez yönemi 1'e göre reaksiyona girerek, bilinen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**3**)^[65] bileşiği elde edilmiştir. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**3**)^[65] bileşiği 1-Bütantiyol (**4**) ile sentez yönemi 2'ye göre reaksiyona girerek, bilinmeyen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(butiltiyo)naftalen-1,4-dion (**5**) bileşiği elde edilmiştir. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**3**)^[65] bileşiği 4-Florotiyofenol (**6**) ile sentez yönemi 2'ye göre reaksiyona girerek, bilinmeyen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-((4-florofenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (**7**) bileşiği elde edilmiştir. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**3**)^[65] bileşiği 1-Propantiyol (**8**) ile sentez yönemi 2'ye göre reaksiyona girerek, bilinmeyen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(propiltiyo)naftalen-1,4-dion (**9**) bileşiği elde edilmiştir. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**3**)^[65] bileşiği Metil-3-merkaptopropiyonat (**10**) ile sentez yönemi 2'ye göre reaksiyona girerek, bilinmeyen Metil 3-((3-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-1,4-diokso-1,4-dihidronaftalen-2-yl)tiyo)propanoat (**11**) bileşiği elde edilmiştir. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**3**)^[65] bileşiği 1-Dekantiyol (**12**) ile sentez yönemi 2'ye göre reaksiyona girerek, bilinmeyen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion (**13**) bileşiği elde edilmiştir. *p*-Bromanil (**14**) bileşiği 1-Bütantiyol (**4**) ile sentez yönemi 2'ye göre reaksiyona girerek bilinen 2,3,5,6-tetrakis(bütiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**15**)^[66], bilinmeyen 2,3,5-tribromo-6-(butiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**16**), bilinen 2,5-bis(butiltiyo)-3,6-dietoksi-siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**17**)^[55], bilinmeyen

2-bromo-3,5,6-tris(butiltiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**18**) bileşikleri elde edilmiştir. *p*-Kloranil (**19**) bileşiği Piperonil amin (**2**) ile sentez yöntemi 1'e göre reaksiyona girerek, bilinmeyen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3,5,6-triklorocikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**20**) ve bilinmeyen 2,5-bis((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3,6-diklorosikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**21**) bileşikleri elde edilmiştir. *p*-Kloranil (**19**) bileşiği 1-Fenil-1H-tetrazol-5-tiyol (**22**) ile sentez yöntemi 2'ye göre reaksiyona girerek, bilinmeyen 2,5-dikloro-3,6-bis((1-fenil-1H-tetrazol-5-yl)tiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**23**) bileşiği elde edilmiştir. *p*-Kloranil (**19**) bileşiği 2-Merkapto-2-tiyazolin (**24**) ile sentez yöntemi 3'e göre reaksiyona girerek, bilinmeyen 2,5-dikloro-3,6-bis((4,5-dihidrotyazol-2-il)tiyo)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**25**) bileşiği elde edilmiştir.

Sentezlenen bu bileşikler kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılarak, yapısal özellikleri çeşitli spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) aydınlatılmıştır.

Mayıs 2019, 108 sayfa.

Anahtar kelimeler: 2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon, *p*-Bromanil, *p*-Kloranil, Tiyokinon

SUMMARY

THE INVESTIGATION OF NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION REACTIONS OF SOME QUINONE COMPOUNDS

M.Sc. THESIS

Pelin BULUT

Istanbul University-Cerrahpasa
Institute of Graduate Studies
Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Fatma Serpil GOKSEL

Co-Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLA

In this study, 2,3-Dichloro-1,4-naphthaquinone (**1**), *p*-Bromanil (**14**) and *p*-Chloranil (**19**) compounds have been used as starting materials, various quinone derivatives were synthesized by their reactions with some thiols and amines containing -S, N- nucleophile groups. The known compound 2-((Benzo[d][1,3]dioxol-5-yl-methyl)amino)-3-chloronaphtalene-1,4-dione (**3**)^[65] compound was synthesized by the reaction of 2,3-Dichloro-1,4-naphtaquinone (**1**) with Piperonyl amine (**2**) according to synthesis method 1. New 2-((Benzo[d][1,3]dioxol-5-yl-methyl)amino)-3-(buthylthio)naphtalene-1,4-dione (**5**) compound was synthesized by the reaction of 2-((Benzo[d][1,3]dioxol-5-yl-methyl)amino)-3-chloronaphtalene-1,4-dione (**3**)^[65] with 1-Butanethiol (**4**) according to synthesis method 2. New 2-((Benzo[d][1,3]dioxol-5-yl-methyl)amino)-3-((4-fluorophenyl)thio) naphtalene-1,4-dione (**7**) compound was synthesized by the reaction of 2-((Benzo[d][1,3]dioxol-5-yl-methyl)amino)-3-chloronaphtalene-1,4-dione (**3**)^[65] with Fluorothiophenol (**6**) according to synthesis method 2. New 2-((Benzo[d][1,3]dioxol-5-yl-methyl)amino)-3-(propilthio)naphtalene-1,4-dione (**9**) compound was synthesized by the reaction of 2-((Benzo[d][1,3]dioxol-5-yl-methyl)amino)-3-chloronaphtalene-1,4-dione (**3**)^[65] with 1-Propanethiol (**8**) according to synthesis method 2. New Methyl 3-((3-((Benzo[d][1,3]dioxol-5-yl-methyl)amino)-1,4-dioxo-1,4-dihidronaphtalene-2yl)thio)propanoate (**11**) compound was synthesized by the reaction of 2-((Benzo[d][1,3]dioxol-5-yl-methyl)amino)-3-chloronaphtalene-1,4-dione (**3**)^[65] with 1-Methyl-3-mercaptopropionate (**10**) according to synthesis method 2. New 2-((Benzo[d][1,3]dioxol-5-yl-methyl)amino)-3-(ethylethio) naphtalene-1,4-dione (**13**) compound was synthesized by the reaction of 2-((Benzo[d][1,3]dioxol-5-yl-methyl)amino)-3-chloronaphtalene-1,4-dione (**3**)^[65] with 1-Decanethiol (**12**) according to synthesis method 2. The known 2,3,5,6-tetrakis(buthylthio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**15**)^[66], the new 2,3,5-

Tribromo-6-(buthylthio) cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**16**), the known 2,5-bis(buthylthio)-3,6-diethoxy-cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**17**)^[55] and the new 2-Bromo-3,5,6-tris(buthylthio) cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**18**) compounds were synthesized by the reaction of *p*-Bromanil (**14**) with 1-Buthanethiol (**4**) according to synthesis method 2. New 2-((Benzo[d][1,3]dioxol-5-yl-methyl)amino)-3,5,6-trichlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**20**) and new 2,5-bis((Benzo[d][1,3]dioxol-5-yl-methyl)amino)-3,6-dichlorocyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**21**) compounds were synthesized by the reaction of *p*-Chloranil (**19**) with Piperonyl amine (**2**) according to synthesis method 1. New 2,5-dichloro-3,6-bis((1-phenyl-1H-tetrazole-5-yl)thio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**23**) compound was synthesized by the reaction of *p*-Chloranil (**19**) with 1-Phenyl-1H-tetrazole-5-thiol (**22**) according to synthesis method 3. New 2,5-Dichoro-3,6-bis((4,5-dihydrothiazol-2-yl)thio)cyclohexa-2,5-diene-1,4-dione (**25**) compound was synthesized by the reaction of *p*-Chloranil (**19**) with 2-Mercapto-2-thiazoline (**24**) according to synthesis method 3.

These synthesized compounds were purified by column chromatography and their structural properties were determined by various spectroscopic methods (FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS).

May 2019, 108 pages.

Keywords: 2,3-Dichloro-1,4-Naphtakinon, *p*-Bromanil, *p*-Chloranil, Thioquinone

1. GİRİŞ

Tiyollerin belirli koşullar altında, kinon bileşikleri ile raksiyona girmesi sonucu tiyokinon bileşikleri meydana gelmektedir. Tiyoller, sahip oldukları –SH grubunun kuvvetli nükleofil özellik göstermesinden dolayı protik ya da aprotik çözücü ortamında –OH ile nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi gerçekleştirmektedir. Bu şekilde mono-,bis-, tris- ve tetrakis- süstitüe olmuş tiyokinon bileşikleri oluşabilmektedir [1,2].

Bu tez çalışmasında başlangıç maddeleri olarak; 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**1**), *p*-Bromanil (**14**) ve *p*-Kloranil (**19**) maddeleri kullanılmıştır. İlk kısımda bu maddelerle ilgili bilimsel araştırmalar incelenmiş, konuyla ilgili genel bilgiler verilmiştir. Benzokinon ve naftokinon bileşiklerinin sentezi tıbbi alanda biyolojik olarak aktif olmaları nedeniyle kimyada oldukça dikkat çekmektedir [3-8]. Bu maddelerin genel özellikleri, çeşitli bileşenler ile tepkimeleri, kullanım alanları ve biyolojik aktiviteleri araştırılmış ve derlenmiştir.

Çalışmanın ilerleyen kısımlarında ise 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**1**), *p*-Bromanil (**14**) ve *p*-Kloranil (**19**) maddelerinin alifatik ve aromatik tiyollerle, çeşitli amin bileşikleriyle, protik yada aprotik çözücü ortamlarındaki reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlar sonucu bilinen ve bilinmeyen tiyokinon ve amino kinon türevleri elde edilmiştir.

Elde edilen bileşikler kolon kromatografisi metodu kullanılarak saflaştırılmış ve bu maddelerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemler ile (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve MS) yapıları aydınlatılmıştır.

Tiyosüstitüe kinon bileşiklerinin bir kısmının, süper iletkenlik için yeni elektron alıcıları olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bu bileşikler biyolojik aktivite göstermesi ve geniş bir kullanım alanına sahip olması sebebiyle de değer kazanmaktadır [9,10].

Çalışmamızda sentezlenen bileşiklerin, pek çok kullanım alanı bulacağını ve kimya literatürüne hem farklı bir bakış açısı hem de yararlı bileşikler kazandıracağını ummaktayız.

2. GENEL KISIMLAR

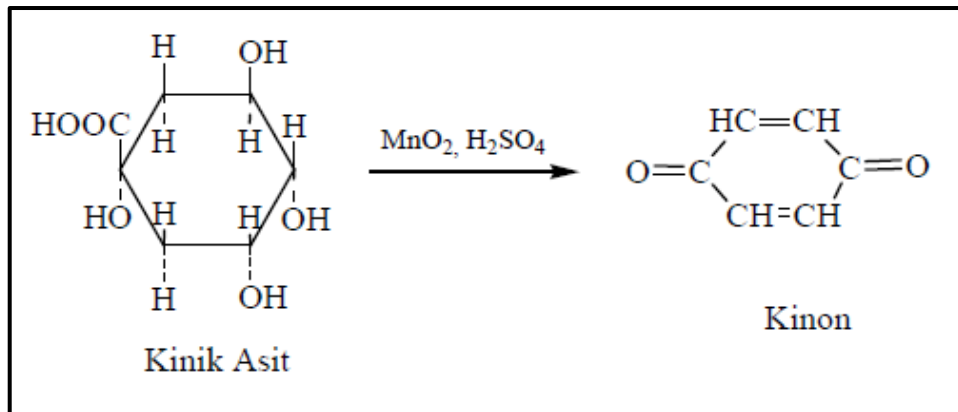
Bu bölümde kinon bileşikleri, tiyoller, aminler ve alkoller hakkında genel bilgilere yer verilmiştir. Bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, tepkimeleri ve kullanım alanlarından bahsedilmiştir.

2.1 KİNONLAR

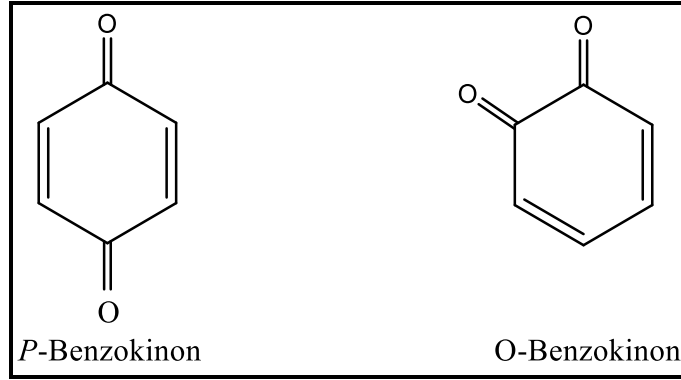
2.1.1. Kinonlar Hakkında Genel Bilgi

Kinonlar, doğal ve sentetik olarak sınıflandırılan ve birçok yararlı etkileri bulunan bileşiklerdir. Fotosentezde eletron taşıyıcı rol oynarlar. Vitamin sınıfına da giren bu bileşikler, osteoporoz ve kardiyovasküler hastalıkların önlenmesi ve daha pek çok hastalığın tedavi edilmesinde önemli bir bölümü temsil etmektedir. Kinonlar, antioksidan aktiviteleri ile genel sağlık koşullarını iyileştirmektedir. Kansere karşı geliştirilen klinik olarak onaylanmış ya da klinik çalışmaları devam eden ilaçların pek çoğu kinon türevi bileşiklerdir. Kinonlar, hızlı redoks bağlayıcı moleküllerdir ve tiyol, amin ve hidroksil gruplarıyla bağlanma potansiyelleri bulunmaktadır [11].

İlk olarak Kinonlar 1838 yılında Liebig tarafından Kinik asit'in H_2SO_4 ve MnO_2 ile tepkimeye girmesi sonucunda elde edilmiştir (Şekil 2.1). Bu reaksiyon sonucunda en temel kinon birimi olan *p*-Benzokinon yapısı meydana gelmektedir [2].

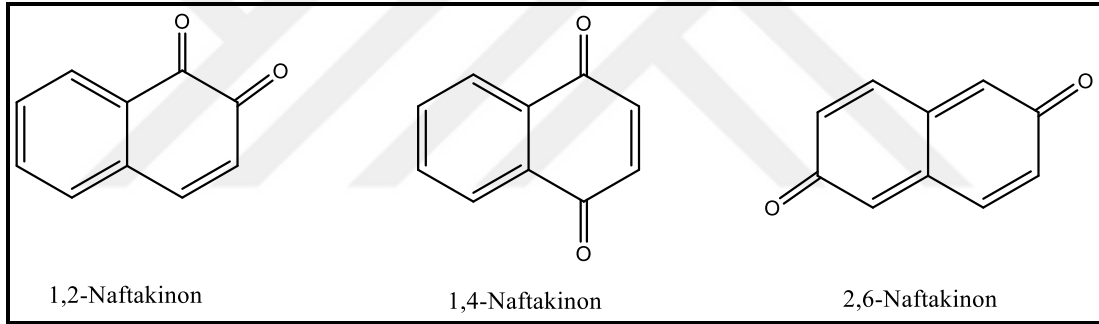


Şekil 2.1 : Kinik Asit'ten Kinon oluşumu



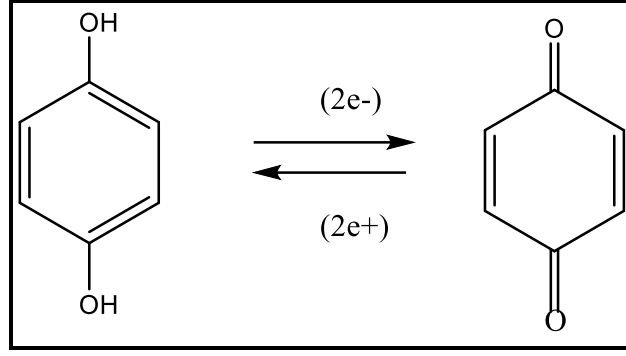
Şekil 2.2 : p-Benzokinin ve o-Benzokinin'un yapısı

Kinonlar, sahip oldukları yapıyı oluşturan atomatik gruba göre isimlendirilirler. Benzen halkasından oluşan kinonlara o- ya da p- benzokinin, naftalin halka sisteminden oluşan kinonlara ise naftakinon adı verilir (Şekil 2.2 ve 2.3).



Şekil 2.3 : 1,2-Naftakinon, 1,4-Naftakinon ve 2,6-Naftakinon'un yapısı

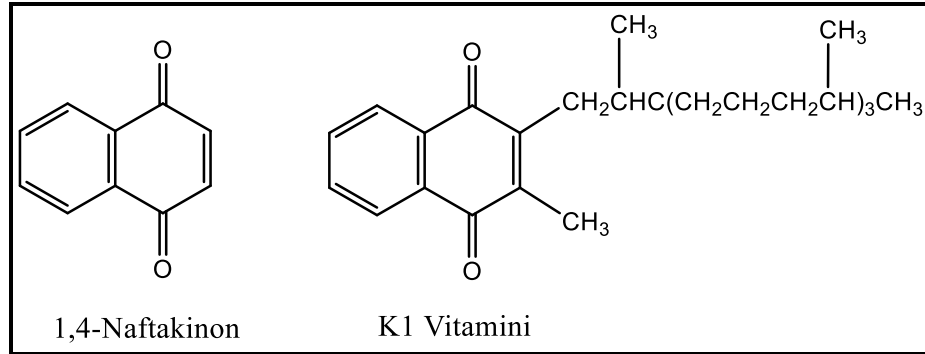
Hidrokinon'un (1,4-benzendiol) yükseltgenmesi, p-benzokinin olarak bilinen yapıyı vermektedir. Yükseltgenme işlemi ılıman yükseltgenlerle yapılır. İlıman yükseltgenler hidrokinondan bir elektron çifti ($2e^-$) ve proton çıkarır. (Bu yükseltgenmeyi bir hidrojen molekülü, H:H, çıkarılması olarak da tanımlayabiliriz.)



Şekil 2.4 : Hidrokinon ile p-Benzokinon arasındaki tersinir tepkime

Bu tepkime tersinirdir; p-benzokinon indirgenlerle kolayca hidrokinona indirgenir. Doğada bu tip tersinir indirgenme-yükseltgenme tepkimelerine çok sık rastlanır. Enzim katalizli tepkimelerde bir bileşikten diğerine bir elektron çifti aktarılır. Bu önemli bileşiklere ubikinonlar denir. Ubikinonlara koenzim Q(CoQ) da denir.

Kanın pıhtılaşma özelliklerini düzenleyen ve gıdalarla dışardan alınması gereken K₁ vitamini, 1,4-naftakinon yapısı içerir [12] (Şekil 2.5).

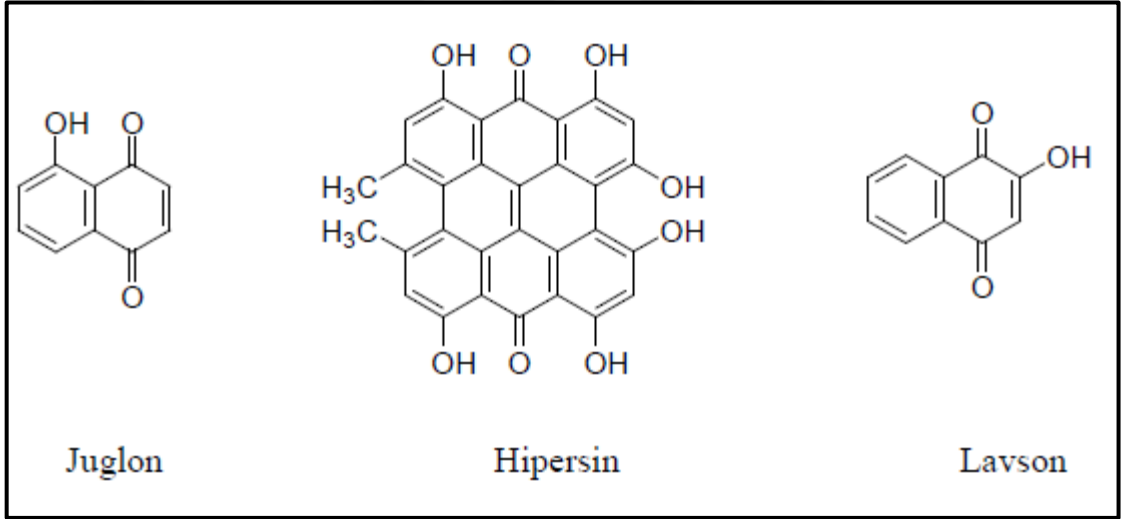


Şekil 2.5 : 1,4-Naftakinon ve K₁ Vitamini'nin yapısı

Kinon türevleri yaygın olarak Phloquinone (Vitamin K1), Plumbagin (5-hidroksi-2-metil-1,4-naftokinon), juglon, menadion, Lawson ve CoQ10 gibi doğal veya sentetik bileşiklerde ortaya çıkar. Bu bileşiklerin sentezlenmesinin önemi, birçoğunun pekçok mikroorganizmaya karşı etkinlik gösterme özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bazı heterosiklik kısımların

değiştirilmesi ile kinon yapısının modifiye edilmesi sonucunda biyolojik aktivite özelliklerinde artış meydana gelmektedir. Heteroatomlara sahip olan kinonların antimalarial, antifungal, antibakteriyel ve antitümör gibi biyolojik aktivite özellikleri gösterdikleri raporlanmıştır. Değişken şekillerde sübtitüe olan kinonların biyolojik özellikleri “reaktif oksijen türleri” (ROS) üreten redoks döngüsüne bağlıdır [13].

Kinonlar sebze ve meyveler kesildiğinde kararma meydana gelmesine sebep olurlar. Kına, hidroksinaftakinon sınıfındandır ve Lavson, Arap yarımadasında yetişen bir çalının yapraklarının öğütülmesinden elde edilmektedir. Juglon ise cevizin kabuğunda bulunmaktadır. Bir antrakinon yapısında olan Hipersin, bakteriostatik olarak etki etmektedir ancak antidepresant olarak bilinmektedir [12,14] (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 : Juglon, Hipersin ve Lavson ‘un Yapısı

Kinonlar, kiniminler ve ilişkili α - β doymamış aldehit ve ketonlar yaygın olarak biyokimyasallarda ve çevresel ajanlarda ortaya çıkarak endojen bir çok doğal üründe bulunurlar. Bu nedenle bu maddelere uzun süre mazuziyet durumlarında çeşitli toksisite durumları oluşabilir. Kinonların etkileşimi kemik iliğindeki glutatyonda (GSH) miyelotoksisiteye ve hematolojik bozukluklara neden olabilmektedir [15, 16].

Kinonlar, kükürt dioksit veya askorbik asit, tiyoller, amino asitler ve çok sayıda polifenol gibi çeşitli nükleofillerle (şarap antioksidanları) reaksiyona girebilen elektrofilik türlerdir. Bu

reaksiyonlar şarap yaşlanmasında çok önemlidir, çünkü hem üretim hem de şişedeki yaşlanma evreleri sırasındaki oksijen reaksiyonlarına aracılık ederler [17].

Yeni N- ve N, S- sübtitüe naftokinon türevleri, Mantar *Candida tenuis* VKM Y-70 ve *Aspergillus niger*'e karşı antifungal aktiviteleri F-1119 difüzyon yöntemi (Murray ve ark. 1995) ve seri seyreltme yöntemine göre Klinik Laboratuvar Standardı Komitesi (1998) tarafından antifungal aktivitede gösteren geniş spektrumlu ajanları geliştirilmesi ile değerlendirilmektedir [18].

2.1.2. Kinonların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kinonlar çoğunlukla bitkilerden izole edilirler. Organizmalarda gerçekleşen yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinde kinonlar önemli rol almaktadır [19].

p-Benzokinon'un erime noktası 115-116 °C 'dir, sarı kristallerden oluşan bir yapıdadır. Kolaylıkla süblimleşir, öksürten ve tuhaf kokulu bir yapısı vardır, suda, alkolde, eter ve diğer organik çözücülerde çözünür [20]. Naftakinon'un erime noktası 125-128 °C'dir ve genellikle sarı renkli organik yapılardır. Polar organik çözücüler ile daha rahat çözünür [21].

Kinon halkası yalnızca iki adet çiftli bağ içerir ve aromatik değildir. Kinonlar açık zincirli α,β -doymamış ketonlara benzerler; fakat çok daha fazla reaktiftirler. Çeşitli reaktiflerle indirgenerek hidrokinonları oluştururlar.

Kinonlar fazla konjuge olmaları nedeniyle renklidir. Örneğin; p-benzokinonlar sarı renkli, o-benzokinonlar ise kırmızı renkli ve kararlı yapıdadırlar.

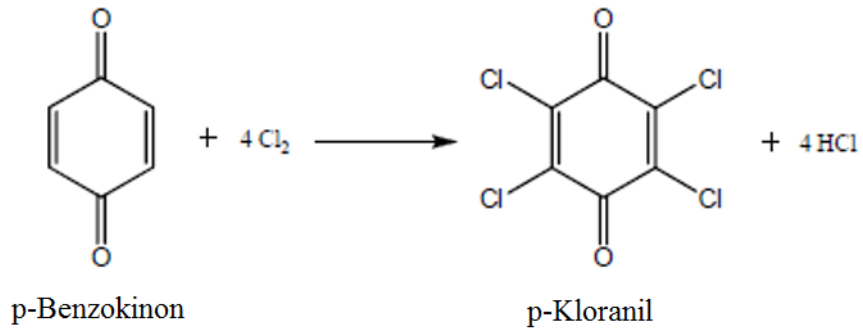
Kinonların analitik olarak tayinlerinde kullanılmak üzere çeşitli HPLC-UV metotları geliştirilmiştir, çünkü pek çok kinon bileşiği UV bölgesinde absorpsiyon gösterir. Bununla birlikte, UV tespitinin duyarlılığı, kinonların izini belirlemek için yetersizdir. Aynı zamanda UV tespitinin seçiciliği genellikle düşüktür, çünkü beraberinde mevcut olan UV absorbe edici bileşikler, kinonların tespitini engelleyebilir. Düşük duyarlılık ve seçicilik olsa da, HPLC-UV, kinonların ve diğer bileşiklerin eş zamanlı belirlenmesi için sıklıkla kullanılmaktadır. Örnek

olarak, K vitamini ve Ubikinon, retinol (vitamin A gibi diğerk yağda çözünen vitaminlerle önceden belirlenmiştir) verilebilir [22].

2.1.3. Kinonların Reaksiyonları

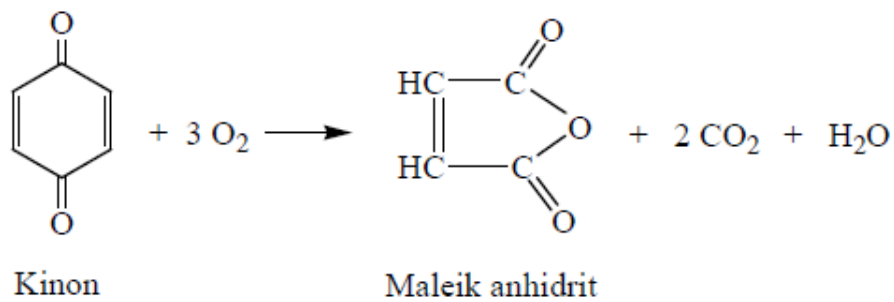
S-, O- ve N- sübtitüe olmuş naftakinon veya benzokinon türevlerinin elde edilmesi literatürde büyük dikkat çekmektedir. [23-26].

Kinonlar, halojenler ile katılma reaksiyonu verirler. *p*-Benzokinon bileşğine klor katılması ile *p*-Kloranil bileşğimeydana gelmektedir.



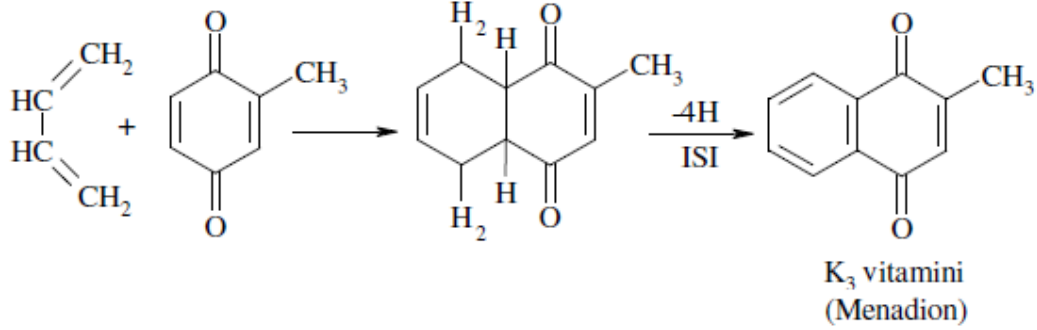
(2.1)

Kinonların oksidasyona uğramasıyla halka yapısı bozulur; böylelikle maleik anhidrit oluşur. Bu tepkime Benzen'in aynı bileşği veren oksidasyonuna benzer.



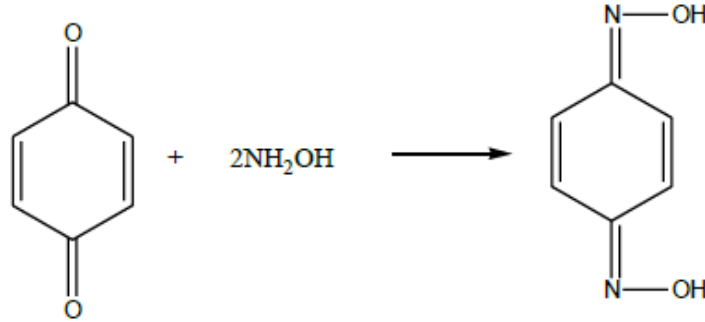
(2.2)

Kinonlar'ın Diels Alder katılma reaksiyonlarıyla konjuge diolefinlerle birlebilirler. Örneğin; Tolukinon Butadienle birleserek 2-metil-1,4-naftokinonu yani K₃ vitaminini meydana getirir.



(2.3)

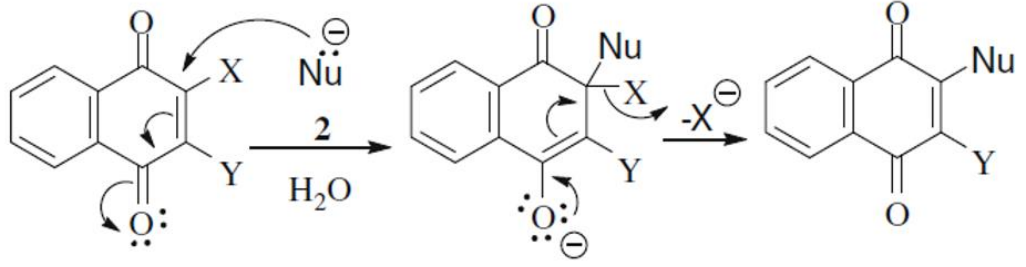
p-Benzokinon bileşiminin Hidroksilaminle reaksiyonunda dioksim elde edilir.



(2.4)

2,3-Dikloro-1,4-naftokinon'un nükleofilik katılma reaksiyonları, kimyada sentetik olarak geniş ölçüde çalışılmıştır [27-30].

2,3-Dikloro-1,4-naftokinonun ve 2,3-Dibromo-1,4-naftokinonun susuz ortamda çeşitli nükleofillerle yapılan çalışmalarında çeşitli ürün karışımları meydana gelmektedir [31].



(2.5.)

2.1.4. Kinonlar ve Naftakinonların Kullanım Alanları

K vitamini naftakinon yapısına sahip olup, aynı zamanda kanın pıhtılaşmasında rol oynamaktadır. Yağda iyi çözünen K vitaminleri bitkilerden elde edilir ve sıcaklığa dayanıklıdır [32].

Kinonların bununla birlikte boyar madde olarak kullanımları da yaygındır. Kinonların fotoğrafçılıkta kullanımları eskiye dayanmaktadır. Kinon çözeltilerinin gümüş ile reaksiyonu sonucu indirgenme gerçekleşir ve fotoğraf banyosunda negatif tonlama sağlar. Bu özelliği fotoğrafçılıkta önemli bir yer edinmesini sağlamıştır [33].

Kinonlar önemli biyolojik etkilere sahiptir. Klinik olarak onaylanan ilaçların birçoğu kinon tipi ilaç sistemlerinden geliştirilmektedir [34-38]. Anti bakteriyal özellikleri tıbbi amaçlarla da kullanılabilirler. Akciğer, beyin, böbrek ve kalp gibi organların tedavi edilmesinde kullanılır. Eczacılıkta bazı ilaç komplekslerinde kullanılan kinon bileşikleri tıbbi alanda yararlı bileşiklerdir [39]. 1,4-naftakinon farmakoforu streptonigrin, mitomisin ve aktinomisin gibi bazı ilaçlarda antikanser aktivitesi göstermektedir [40-43].

Poli (aminokinon) (PAQ) türevleri, korozyon önleyici kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Poliaminokinon polimer güçlü bir afiniteye sahiptir demir yüzeyini koruyucu etkisi olan bir kaplama malzemesidir. Amino kinon polimerlerinin metaller için korozyon inhibisyonu, d- orbitalleri ile reaksiyona girebilen azot atomu üzerinde paylaşılmayan elektronların varlığından kaynaklanmaktadır. [44].

2.2 TİYOLLER

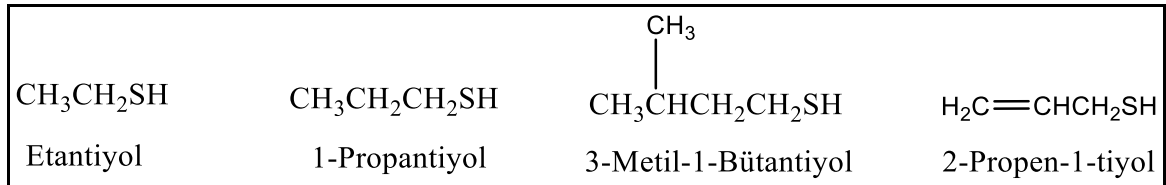
2.2.1. Tiyoller Hakkında Genel Bilgi

Bir alkolün kükürt karşılığı tiyol ya da merkaptan olarak adlandırılır [20]. İlk elde edilen tiyol bileşiği olan etantiyol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$), 1834 yılında Danimarkalı kimyacı Zeise tarafından sentezlenmiştir [45]. Tiyollerin genel formülleri R-SH olarak tanımlanmaktadır.

Düşük moleküler ağırlıklı tiyoller; reaktif oksijen türlerinin, reaktif azot türlerinin ve diğer serbest radikallerinin detoksifikasyonlarını sağlayan fonksiyonel bir sülfhidril grubuna sahip moleküllerdir. İmmün sistemi, DNA ve diğer çeşitli proteinleri oksidatif, nitrosatif ve asidik strese karşı korumada önemli rolleri vardır [46].

Tiyollerin birçok proteinin hücredeki savunma mekanizmalarında ve hücrenin redoks durumunu korumada ve düzenlemede rolü büyüktür [47].

Tiyoller kötü kokulu bileşiklerdir. Sarımsaktaki 2-propen-1-tiyol ve soğandaki 1-propantiyolün varlığı buna örnektir. Doğal gazlarda, metantiyol ve etantiyol de bu yapılardandır. Kötü koku molekül ağırlığı arttıkça azalmaktadır [20].



Şekil 2.7 : Bazı tiyollere örnekler

2.2.2. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tiyoller, renksiz sıvılardır. Kaynama noktalarını alkoller ile kıyasladığımızda daha düşük olduğunu görürüz. Alkoller gibi suda iyi çözünmezler. Bunun nedeni tiyollerin hidrojen bağlarının alkollere göre daha zayıf olmasındandır.

Tiyollerin K_a asitlik sabitleri, $\sim 10^{-11}$, alkollerinki ise $\sim 10^{-16}$ civarındadır. Buna göre tiyoller alkollerden daha asidiktirler. Alkali hidroksitlerle alkoller tuz meydana getiremezken tiyoller oluşturabilirler. Aşağıdaki Tablo 2.1'de bazı tiyollerin fiziksel özellikleri verilmiştir [48].

IUPAC Adı	Formülü	E.N.(°C)	K.N.(°C)
Metil Merkaptan	CH ₃ SH	-123	6
Etil Merkaptan	CH ₃ CH ₂ SH	-144	37
n-Propil Merkaptan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ SH	-113	67.5
2-Propantiyol	CH ₃ CH(SH)CH ₃	-131	58
n-Butil Merkaptan	C ₄ H ₉ SH	-116	98
2-Butantiyol	CH ₃ CH ₂ CH(SH)CH ₃	-165	84.5
1,2-Etanditiyol	HSCH ₂ CH ₂ SH	-41	146

Tablo 2.1 : Bazı Tiyol'lerin Fiziksel Özellikleri

Tiyoller ile alkoller arasındaki kaynama noktaları karşılaştırıldığında; tiyollerin moleküller arası hidrojen bağlarının alkollerinkinden daha zayıf olmasında dolayı tiyollerin kaynama noktaları alkollere göre daha düşüktür (Tablo 2.2). Bu nedenle molekül ağırlığı arttıkça, alkoller ile tiyoller arasında kaynama noktası farkı azalır [49].

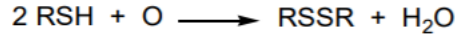
Tiyoller	K.N.(°C)	Alkoller	K.N.(°C)
CH ₃ SH	5.8	CH ₃ OH	64.7
C ₂ H ₅ SH	36	C ₂ H ₅ OH	78.3
<i>n</i> -C ₄ H ₉ SH	98	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	117.7
HSH	-61.8	HOH	100

Tablo 2.2 : Bazı Tiyol ve Alkol'lerin Kaynama Noktalarının Karşılaştırılması

2.2.3. Tiyollerin Reaksiyonları

Tiyollerin karakteristik bir reaksiyonu, yükseltgenerek disülfidlere dönüşmeleridir. Bu dönüşüm, sulu alkali varlığında, düşük sıcaklıkta ve moleküler oksijen yardımıyla gerçekleşir. Tiyoller, metaller, metal şelatları ve aminler tarafından katalizlenirler [9]. Tiyollerin çözünürlüğünün de reaksiyon hızına etkisi vardır. Alkil zinciri ne kadar uzun olursa yükseltgenme de o kadar zor olacaktır [20,50].

Tiyoller hava oksijeni veya hidrojen peroksit gibi ılımlı yükseltgenlerle yavaşça disülfidlere yükseltgenebilir. Hava ile oksidasyon alkali çözeltilerde oldukça kolay gerçekleşmektedir [51].



(2.6)



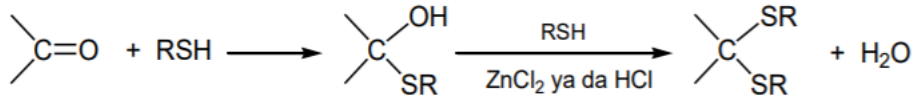
(2.7)

Yüksek molekül ağırlıklı merkaptanlar suda az çözünürler ve bu nedenle denge sola kaymaktadır. Bu durumda tiyoller sulu alkalilerde çözünmezler [52].



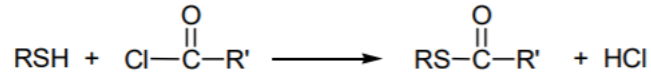
(2.8)

Tiyoller, hidroklorik asit ya da çinko klorür içeren ortamda, aldehit ve ketonlar ile kolayca reaksiyon vererek tiyoasetaller meydana gelir. Aldehitlerden oluşan tiyoller, ‘merkaptal’, ketonlardan oluşan tiyoller ise ‘merkaptol’ olarak adlandırılmaktadır [53].



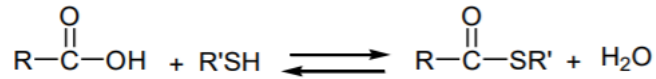
(2.9)

Tiyoller, açıl halojenürler ile reaksiyon vererek tiyoesterleri oluştururlar [54].



(2.10)

Tiyoller ve tiyofenoller karboksilik asitler ile reaksiyonlara girerek, tiyoester ve su oluştururlar [54].



(2.11)

2.2.4. Tiyollerin Kullanım Alanları

Tiyollerin antioksidan ve inhibitör olarak kullanımları mevcuttur. Genel olarak oksidasyon sırasında bakır tuzlarının katalitik etkisini inhibe ederler [50]. Düşük molekül ağırlığa sahip alkantiyoller, çeşitli ilaç ve tarım kimyasallarının sentezi için ara madde olarak kullanılır [20]. Merkaptasetik asit ve merkaptoglikoasitler, saçta dalga veren perma kimyasalında kullanılır. Ara madde olarak 2- metil-2-propantiyol içeren alkantiyol karışımları gaz endüstrisinde koku verici olarak kullanılır. Gaz sızıntısı, patlama, yangın ve diğer tehlikelere karşı ikaz maddesidirler [11].

Sistein (Cys), glutatyon (GSH) ve homosistein (Hcy) dahil olmak üzere hücre içi tiyoller biyolojik sistemlerde redoks dengesinin düzenlenmesinde temel rol oynar. Karaciğer hasarı, yavaşlama, cilt lezyonları ve ödem gibi çeşitli hastalıklarla ilişkili Cys eksikliği buna örnektir. Hcy değişikliği, böbrek hastalıkları, homosistinüri, gebelik komplikasyonları ve venöz tromboembolizm ile ilgilidir. Bir anormal düzeydeki GSH yaşlanma, HIV enfeksiyonu, kalp problemleri, kanser ve diğer rahatsızlıklara yol açabilir. Sonuç olarak, bu tiyollerin seviyelerinin değerlendirilmesi hastalık durumlarının erken teşhisine yardımcı olabilmektedir [55].

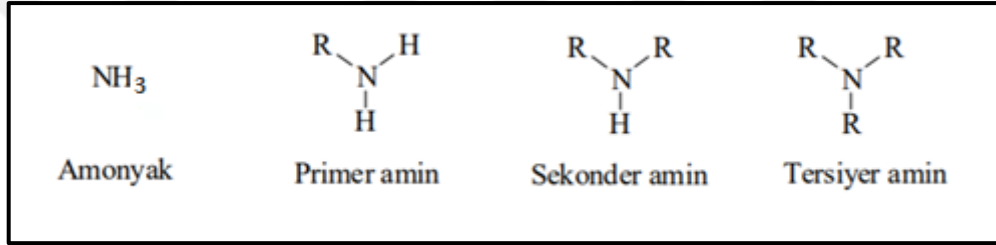
II. Dünya savaşı yıllarında tiyoller için tuz oluşturacak şekilde bir uygulama geliştirilmiştir. 2,3-Dimerkapto-1-propanol bileşiği, diğer savaş gazlarının neden olduğu arsenik

zehirlenmelerinde panzehir olarak kullanılmıştır. BAL (British AntiLewisite) olarak tanınan bu bileşikte –SH grubunun varlığı onu etkili yapmaktadır. Bunun yanında; Arsenik ile kompleks tuz oluşturarak 2,3-Dimerkapto-1-propanol bileşiğinin hayvan organizmalarına karşı zehirsiz olmasını sağlamaktadır [56].

2.3 AMİNLER

2.3.1. Aminler Hakkında Genel Bilgi

Aminler, amonyaktaki hidrojenin yerine tek değerli hidrokarbonların birleşmesiyle oluşmuş bileşiklerdir. Ya da bir diğer şekilde amonyağın organik türevleridir.



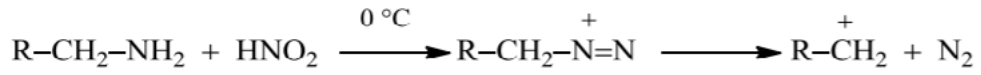
Şekil 2.8 : Amonyak, Primer amin, Sekonder amin ve Tersiyer amin'in yapısı

Amonyaktaki hidrojenlerin yerine bir, iki ya da üç adet aril grubu bağlanabilir ve böylelikle primer aminler (R-NH_2), sekonder aminler (R_2NH), tersiyer aminler (R_3N) meydana gelir.

Aminler zayıf baz yapıdadırlar. Aromatik aminler alifatik aminlere göre daha zayıf baz yapısındadırlar. Aromatik amin bileşiklerinin, alifatik amin bileşiklerine göre daha zayıf baz olmalarının sebebi fenil grubunun elektron çekme etkisidir. Fenil halkasındaki karbon atomları sp^2 hibritleşme gösterir ve alkil gruplarının sp^3 hibritleşme gösteren karbon atomlarına göre elektron çekme güçleri fazladır, diğer bir deyişle elektronegatiflikleri fazladır.

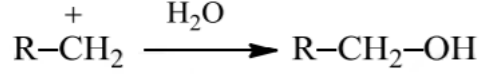
2.3.2. Aminlerin Reaksiyonları

Aminler bazik bileşiklerdir. Primer ve sekonder aminler nitröz asitle reaksiyon verirler. Primer aminler asitlerle primer alkolleri oluştururken, sekonder aminler ise nitrozaminleri meydana getirirler. Tersiyer aminler ise reaksiyona girmezler [14].



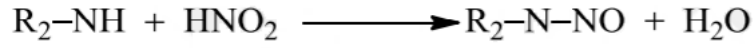
Primer amin

(2.12)



Alkol

(2.13)

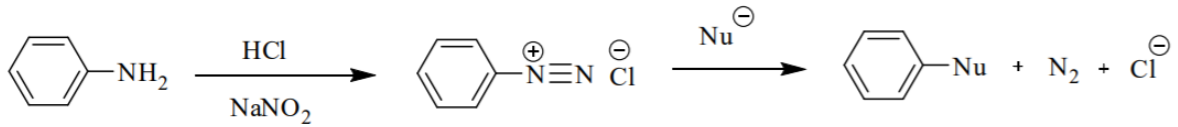


Sekonder Amin

Nitroz Amin

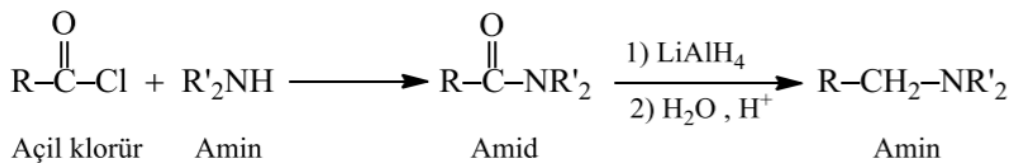
(2.14)

Primer aril aminlerin nitroz asidi ile reaksiyonlarından kararlı yapıdaki aren diazonyum tuzları meydana gelmektedir. Arendiazonyum tuzları oldukça çok yaygın kullanılan bir bileşiktir. Bunun sebebi diazonyum grubu, pek çok farklı nükleofil ile yer değiştirme tepkimesi verebilmektedir [57].



(2.15)

Primer ve sekonder aminlerin en yaygın olarak bilinen reaksiyonlarından biri de açılme reaksiyonlarıdır. Bazı reaktifler uygun koşullar altında kolayca amino grupları ile reaksiyon vermektedir. [58].



2.3.3. Aminlerin Kullanım Alanları

Aminler, nörolojik olarak etkin bileşiklerdir. Amfetamin bilinen bir uyarıcıdır [59]. Klor içeren alkilaminler kanser tedavisinde kullanılan ve hücre bölünmesini engelleyen ilaçların yapısında mevcut olan önemli bileşiklerdir.

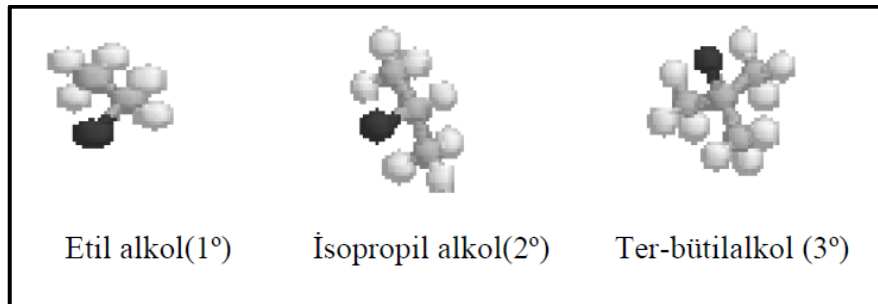
Tekstil alanında da oldukça yaygın olarak kullanılan amin bileşikleri, çekmez yün, elastanın hafif kararlılığı, statik koruma ve güveye karşı dayanıklılık gibi çeşitli uygulamada kullanılmaktadır. Heksametilendiamin ($H_2N-(CH_2)_6-NH_2$), naylon sanayiide kullanılan önemli bir diamindir [60].

2.4. ALKOLLER

2.4.1. Alkoller Hakkında Genel Bilgi

Alkoller, yapılarında doymuş bir karbon atomuna bağlı hidroksil (-OH) grubu içeren bileşiklerdir. Genel gösterimleri ROH'tır , R yerine herhangi bir alkil grubu ya da süstitüe alkil grubu gelebilir. Bu grup, açık zincirli ya da halkalı yapı, bir çifte bağ ya da bir aromatik halka da olabilir [12,19].

Alkoller yapılarında bulunan -OH sayılarına göre mono ve poli alkoller olmak üzere iki bölüme ayrılır. Mono alkollerdeki -OH yapısı 1, 2, ya da 3. karbon atomuna bağlanma pozisyonuna göre primer, sekonder veya tersiyer olarak sınıflandırılır (Şekil 2.9).



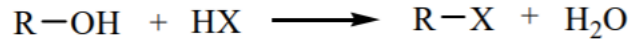
Şekil 2.9: Etil alkol, İsopropil alkol ve Tersiyer bütillalkol'ün yapısı

Moleküler yapılarında birden çok sayıda -OH grubu içeren alkollere poli alkoller denir. Yapılarında iki hidroksil grubuna sahip alkollere dioller (glikoller), üç hidroksil grubuna sahip alkollere trioller denir [61].

Saf alkol, 5 % oranda su içerir. Su ve alkol karışımları pekçok defa damıtılır ve 95% lik alkol elde edilir. Bu ürün alkol ve suyun meydana getirdiği bir azeotropik karışımdır. Bir çok kimyasal reaksiyonda ise susuz yani mutlak alkol gereklidir. Bu da alkolden suyun çeşitli yöntemlerle uzaklaştırılmasıyla gerçekleşir.

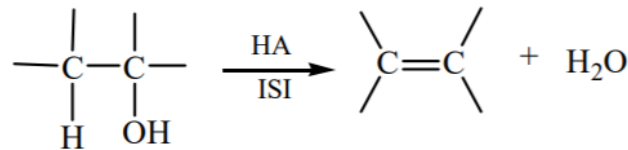
2.4.2. Alkollerin reaksiyonları

Alkoller, hidrojen halojenürle yer değiştirme reaksiyonu meydana getirerek alkil halojenür ve su oluştururlar.



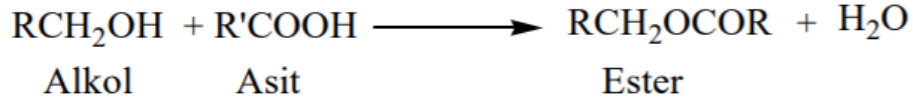
(2.17)

Alkollerin bir asitle ısıtılması (H_2SO_4 , H_3PO_4), bir mol su kaybetmesine sebep olur ve bir alken oluşur. Bu tepkime yüksek sıcaklıkta meydana gelir ve bir ayrılma tepkimesidir.



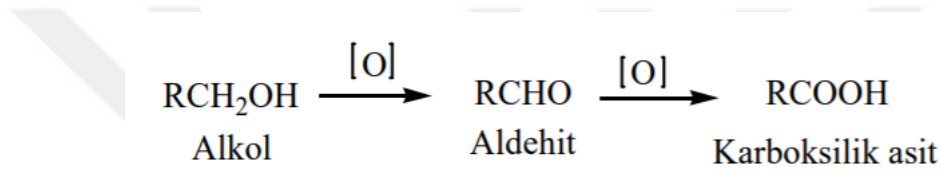
(2.18)

Alkoller, organik asitlerle esterleri oluştururlar. Genellikle sülfürik asit, hidroklorik asit, fosforik asit ve p-toluensulfonik asit gibi katalizörler karşısında, sıcakta meydana gelir. Bu tepkimede alkolün hidrojeniyle asidin hidroksili birleşerek su oluşturur. Bu reaksiyon aynı zamanda Fischer esterifikasyonu olarak bilinir [61,62,63].



(2.19)

Alkoller asit varlığında KCr_2O_7 ve KMnO_4 ile, baz varlığında ise KMnO_4 ile yükseltgenirler. Alkolün yükseltgenme basamağı, birincil, ikincil veya üçüncül alkol yapılarına bağlıdır. Primer alkollerden aldehitler meydana gelirken, daha ileri oksidasyon (yükseltgenme) basamağında karboksilli asitler meydana gelir; sekonder alkollerden ise ketonlar oluşur.



(2.20)

2.4.3. Alkollerin Kullanım Alanları

Tıpta alkol, dermal yolla mikroptan arındırıcı dezenfekte edici olarak kullanılır. İçildiğinde çok çabuk emilir; mideden kana karışır ve hızla ciğerlere gelerek dışarı atılır.

Çalışma esnasında alınan alkolün, kas çalışması sonucunda yakıldığını düşünmemek gerekir; aksine fiziksel ve zihinsel fonksiyonları yavaşlatır.

Stearil Alkol ise kozmetik sektöründe yağ/su tipi emülsiyonlarında viskozite artırıcı olarak, bunun yanında losyon ve el kremi olarak ayrıca saç bakımında kullanılmaktadır. Kozmetik ürünlerinde yaygın kullanım alanı mevcut olan alkollerden fenil etanol gül yağında bulunur. Ester haline dönüştürülerek parfümeride kullanılır.

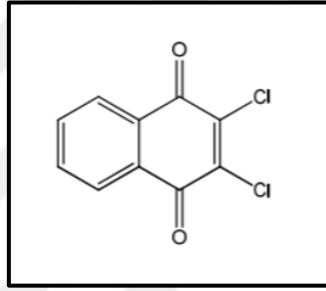
Boya, tekstil, deri, ilaç endüstrisinde kullanılan bir diğer alkol türü de izo propil alkoldür. Temizlik maddelerinde sıkça kullanılır. Ancak zehirli olmasından ötürü gıda sanayiinde kullanılmaz.

Termometrelerin içerisindeki sıvı da kırmızı ya da maviye boyanmış etil alkoldür. Alkolün donma noktası -117°C 'dir. Bu nedenle bu tip termometreler özellikle kutup araştırmalarında çok yararlıdır.

2.5. SENTEZLERDE KULLANILAN KİNONLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.5.1. 2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon

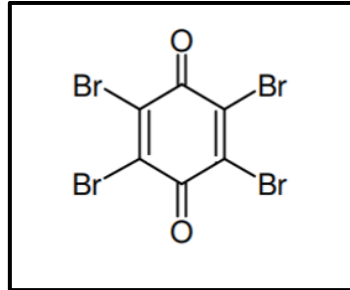
Kapalı formülü: $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$. Molekül ağırlığı: 227.04 g/mol. Cas No: 117-80-6. Sarı renkli, genelde kristal yapıda bulunan organik bileşiktir. Erime Noktası: $192-195^{\circ}\text{C}$. Soğuk suda az çözünür. Organik solventler içerisinde kolaylıkla çözünebilir [64].



Şekil 2.8 : 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon'un yapısı

2.5.2. *p*-Bromanil (2,3,5,6-tetrabromo-1,4-benzokinon)

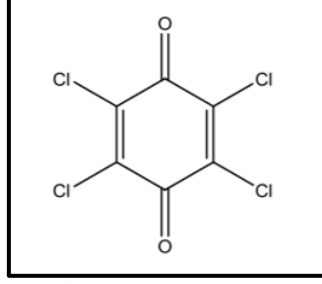
Kapalı formülü: $\text{C}_6\text{Br}_4\text{O}_2$. Molekül ağırlığı: 423.68 g/mol. Cas No: 488-48-2. Erime Noktası: 297°C . Sarı toz halinde bir maddedir. Erime noktası 297°C . Suda ve soğuk alkolde çözünmez. Organik çözücülerde iyi çözünür. Eterde çok iyi çözünür.



Şekil 2.9 : *p*-Bromanil(2,3,5,6-Tetrabromo-1,4-benzokinon)'in yapısı

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

Kapalı formülü: $C_6Cl_4O_2$, molekül ağırlığı: 245.88 g/mol, Cas No: 118-75-2. Sarı toz halinde bir maddedir. Erime noktası $290^{\circ}C$, Suda ve soğuk alkolde çözünmez. Organik çözücülerde iyi çözünür. Eterde çok iyi çözünür.



Şekil 2.10 : *p*-Kloranil (2,3,5,6-Tetrakloro-1,4-benzokinon)'ün yapısı

2.6. SENTEZLERDE KULLANILAN TİYOLLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.6.1. 1-Bütantiyol

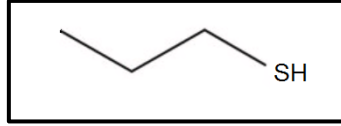
Kapalı formülü: $CH_3CH_2CH_2CH_2SH$, molekül ağırlığı: 90.19 g/mol, Cas No: 109-79-5. Renksiz sıvı. Kaynama noktası: $98^{\circ}C$. Yoğunluk: 0.84 g / cm^3 .



Şekil 2.11 : 1-Bütantiyol'ün yapısı.

2.6.2. 1-Propantiyol

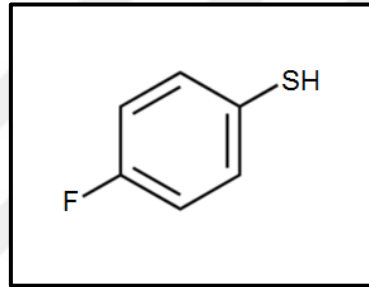
Kapalı formülü: $CH_3CH_2CH_2SH$, molekül ağırlığı: 76.16 g/mol, Cas No: 107-03-9. Renksiz kötü kokulu sıvı. Kaynama noktası: $67-68^{\circ}C$. Yoğunluk: 0.82 g / cm^3 .



Şekil 2.12 : 1-Propantiyol'ün yapısı.

2.6.3. 4-Florotiyofenol

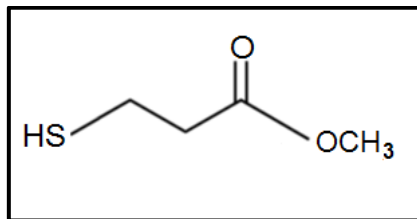
Kapalı formülü: $\text{FC}_6\text{H}_4\text{SH}$, molekül ağırlığı: 128.17 g/mol, Cas No: 371-42-6. Renksiz kötü kokulu sıvı. Kaynama noktası: 164-168°C. Yoğunluk: 1.23 g / cm^3 .



Şekil 2.13 : 4-Florotiyofenol'ün yapısı.

2.6.4. Metil-3-merkaptopropiyonat

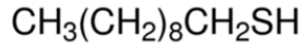
Kapalı formülü: $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, molekül ağırlığı: 120.17 g/mol, Cas No: 2935-90-2. Renksiz sıvı. Kaynama noktası: 54-55°C. Yoğunluk: 1.085 g / cm^3 .



Şekil 2.14 : Metil-3-Merkaptopropiyonat yapısı.

2.6.5. 1-Dekantiyol

Kapalı formülü: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$, molekül ağırlığı: 174.35 g/mol, Cas No: 143-10-2. Renksiz sıvı. Erime noktası: -26°C. Yoğunluk: 0.824 g / cm^3 .

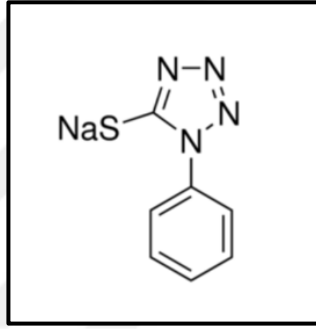


Şekil 2.15 : 1-Dekantiyol'ün yapısı

2.6.6. 1-Fenil-1H-Tetrazol-5-Tiyol

Kapalı formülü: $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{NaS}$, molekül ağırlığı: 200.20 g/mol, Cas No: 15052-19-4. Beyaz katı.

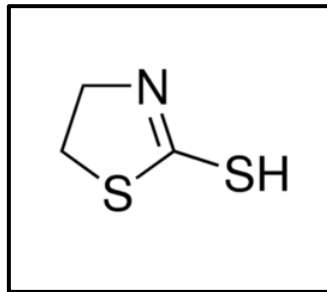
Erime noktası: 145°C. Yoğunluk: 1.305 g / cm³.



Şekil 2.16 : 1-Fenil-1H-Tetrazol-5-Tiyol'ün yapısı

2.6.7. 2-Merkapto-2-tiyazolin

Kapalı formülü: $\text{C}_3\text{H}_5\text{NS}_2$, molekül ağırlığı: 119.21 g/mol, Cas No: 96-53-7. Açık sarı kristal katı. Erime noktası: 100-105°C.

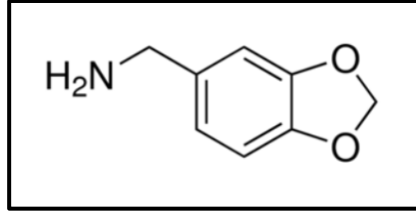


Şekil 2.17 : 2-Merkapto-2-tiyazolin'in yapısı

2.7. SENTEZLERDE KULLANILAN AMİNLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.7.1. Piperonil amin

Kapalı formülü: $C_8H_9NO_2$, molekül ağırlığı: 151.16 g/mol, Cas No: 2620-50-0. Renksiz koyu sarı sıvı. Kaynama noktası: 138-139°C. Yoğunluk: 1.214 g / cm³.



Şekil 2.18 : Piperonil amin'in yapısı

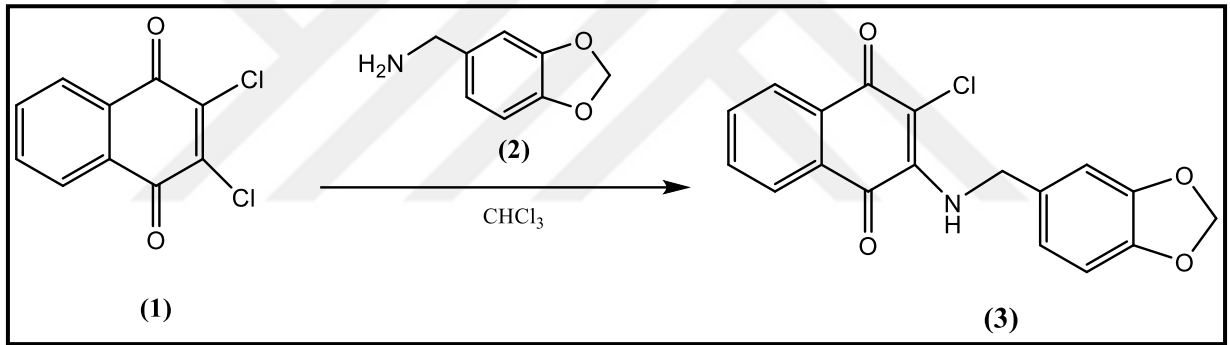
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. 2,3-DİKLORO-1,4-NAFTAKİNON BİLEŞİĞİNİN TİYOLLER VE AMİNLER İLE REAKSİYONLARI

Bu bölümde sentez çalışmalarından elde edilen ürünlerin spektroskopik verileri ve bu yapıları destekleyen analiz sonuçları (FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS) verilmektedir.

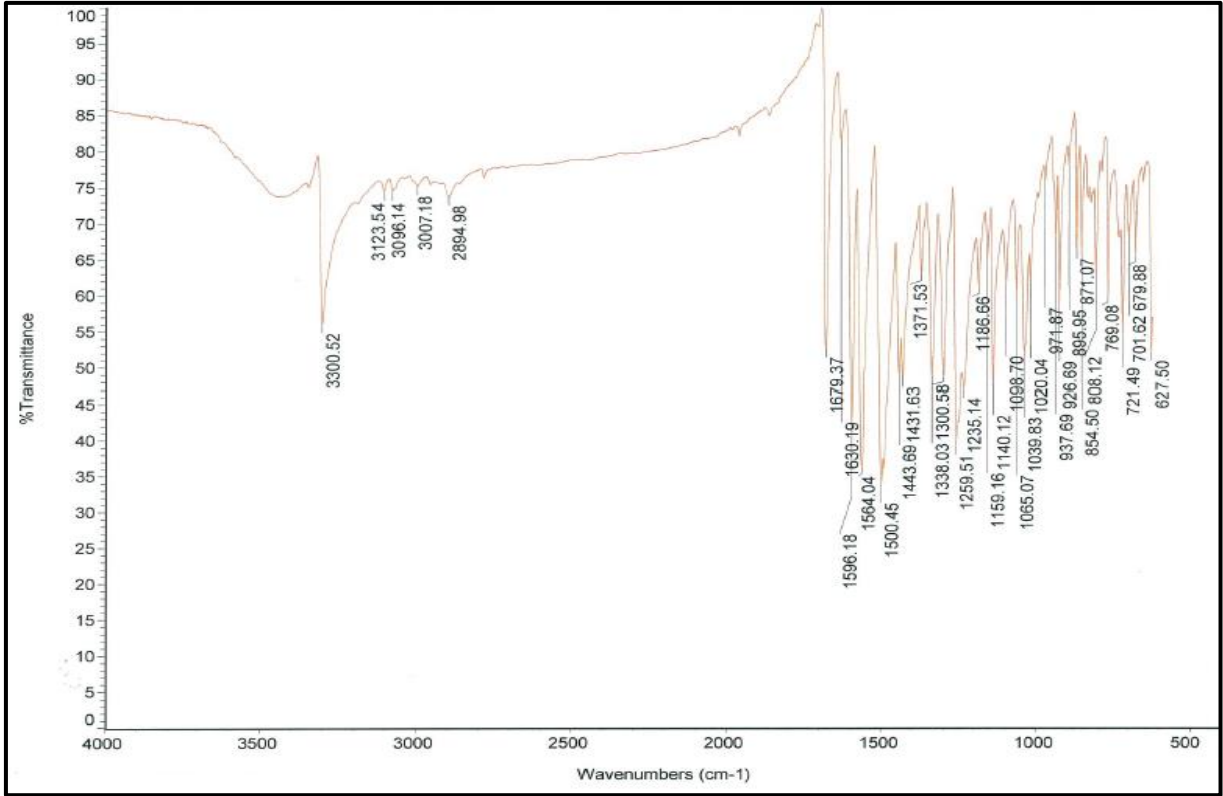
3.1.1. 2,3-Dikloro-1,4-naftokinon Bileşiğinin Piperonil amin ile Reaksiyonu

2,3-Dikloro-1,4-naftokinon (1)'un Piperonil amin (2) bileşiği ile kloroform varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan kapalı formülü $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ClNO}_4$ bilinen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3)^[65] bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşik kolon çözücüsü olan CHCl_3 kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır.



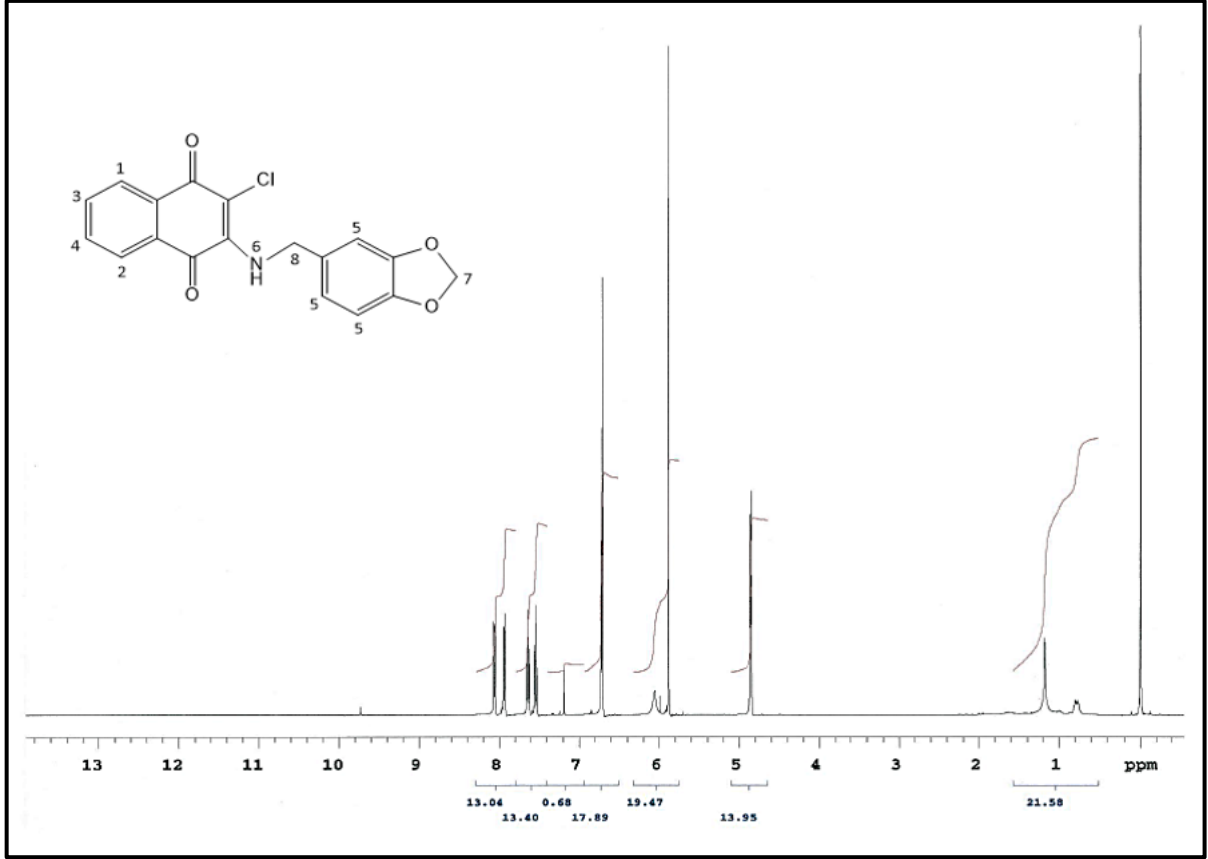
Şekil 3.1 : 3 Bileşiği'nin sentezi

(3)^[65] bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3300\text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilmesi), $\nu=3124\text{ cm}^{-1}$ ile $\nu=3007\text{ cm}^{-1}$ aralığında (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2895\text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1679\text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1564\text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir (Şekil 3.2).



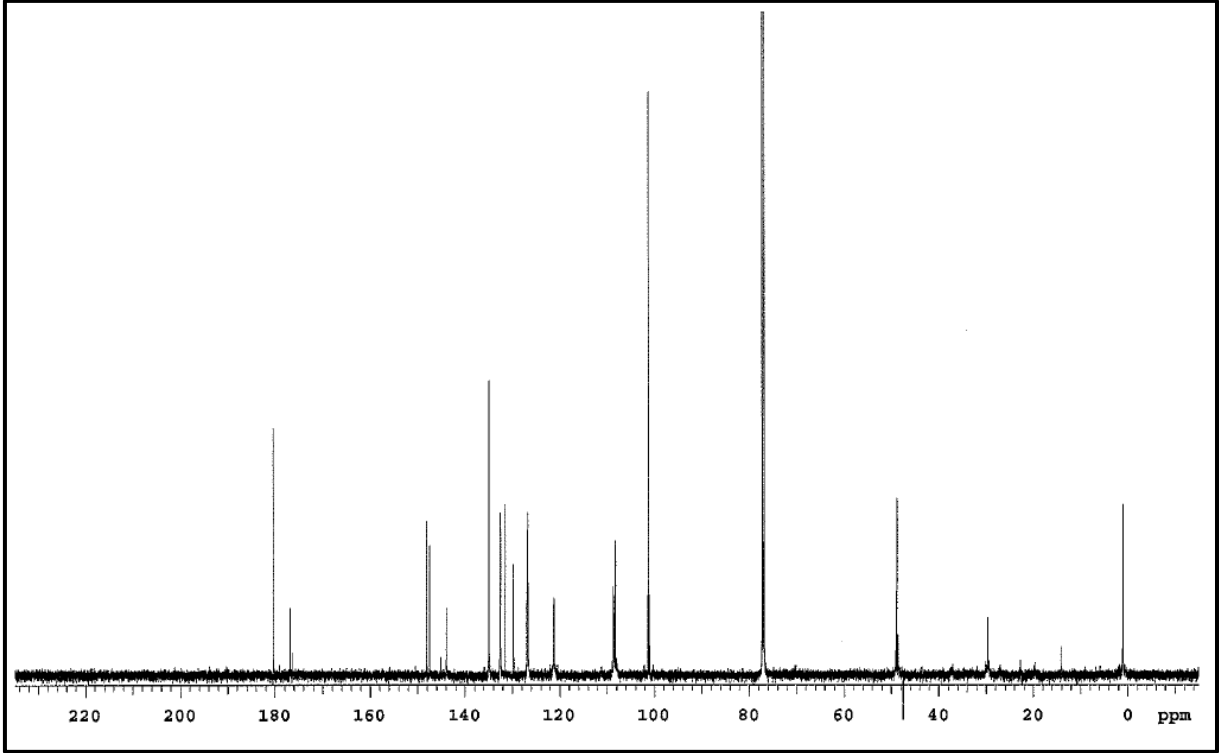
Şekil 3.2 : 3 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu

(3)^[65] bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda; δ=8.067 ile 7.189 ppm aralığındaki 1, 2, 3 ve 4 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona karşılık gelmektedir. δ=6.726 ile 6.056 ppm aralığındaki 5 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 3 protona karşılık gelmektedir. 6 numaralı N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri δ=6.056 ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 7 numaralı alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri δ=5.885 - 5.879 ppm'de gözlenmiş olup 2 protona karşılık gelmektedir. 8 numaralı alifatik protonlarına (-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise δ=4.863 ile 4.853 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir (Şekil 3.3).



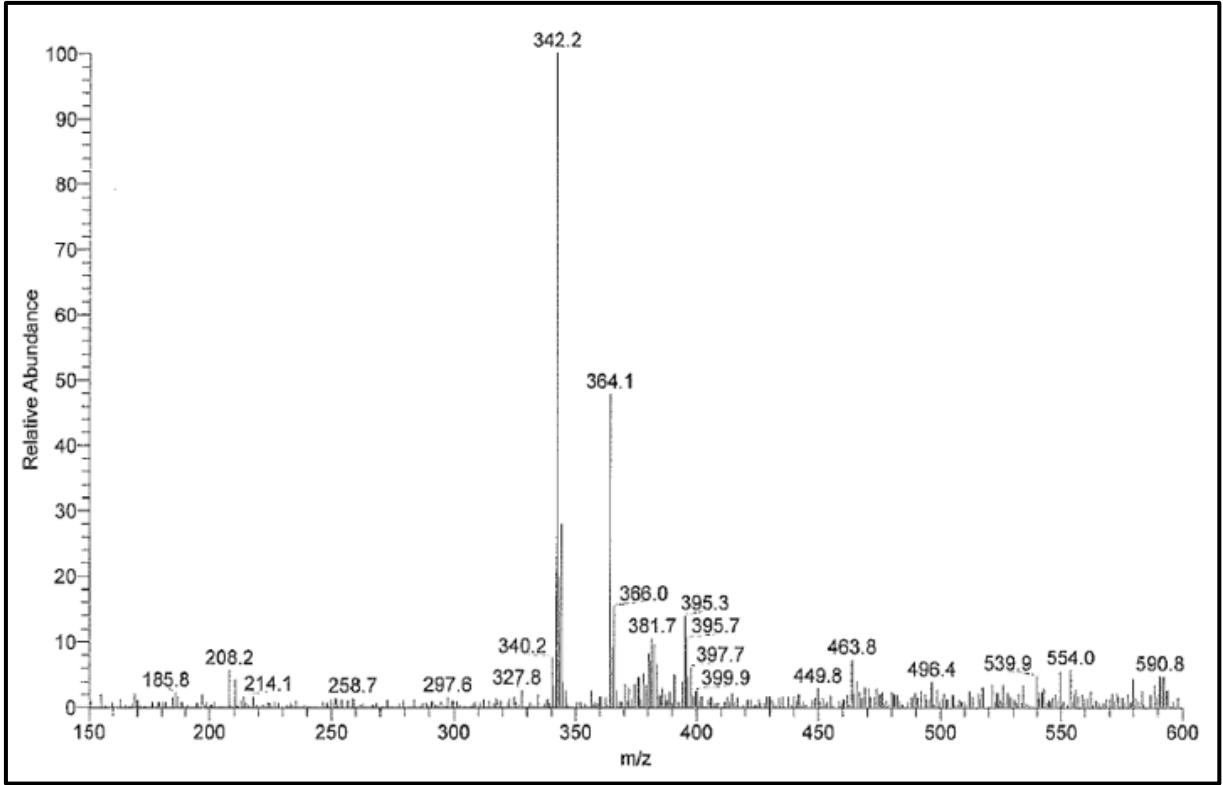
Şekil 3.3 : 3 Bileşiği'nin ¹H-NMR spektrumu

(3)^[65] bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; δ=48.65 ppm'de (-NCH₂), 101.26 ppm'de (-OCH₂), δ = 148.19, 147.46, 134.95, 132.61, 132.54, 132.52, 132.51, 131.56, 126.91, 126.88, 126.82, 108.62, 108.29, 108.18 ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise (C=O_{kinon}) δ=179.60 ve 180.39 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 : 3 Bileşiği'nin ^{13}C -NMR spektrumu

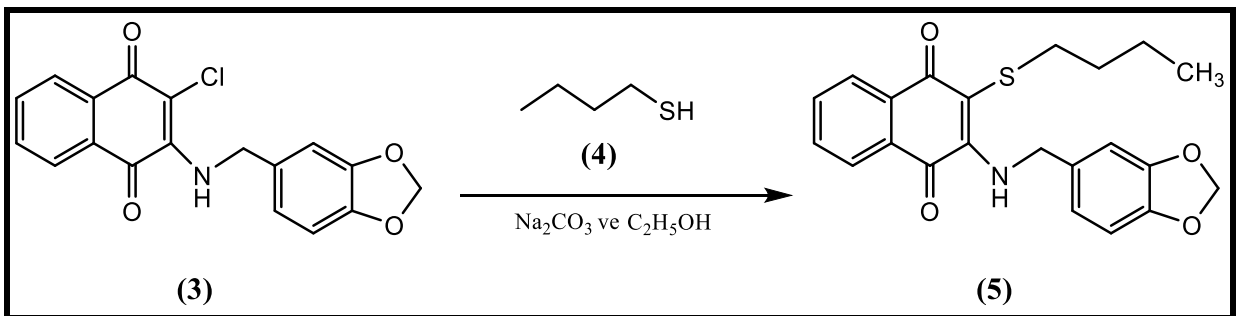
Kapalı formülü $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ClNO}_4$ ($M_A=341.75$ g/mol) olan (3)^[65] bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spekturumu alınmıştır. Alınan spektruma göre m/z: 342.2'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ molekül iyon piki ve 364.1'de $[\text{M}+\text{Na}]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün olduğunu göstermektedir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 : 3 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu

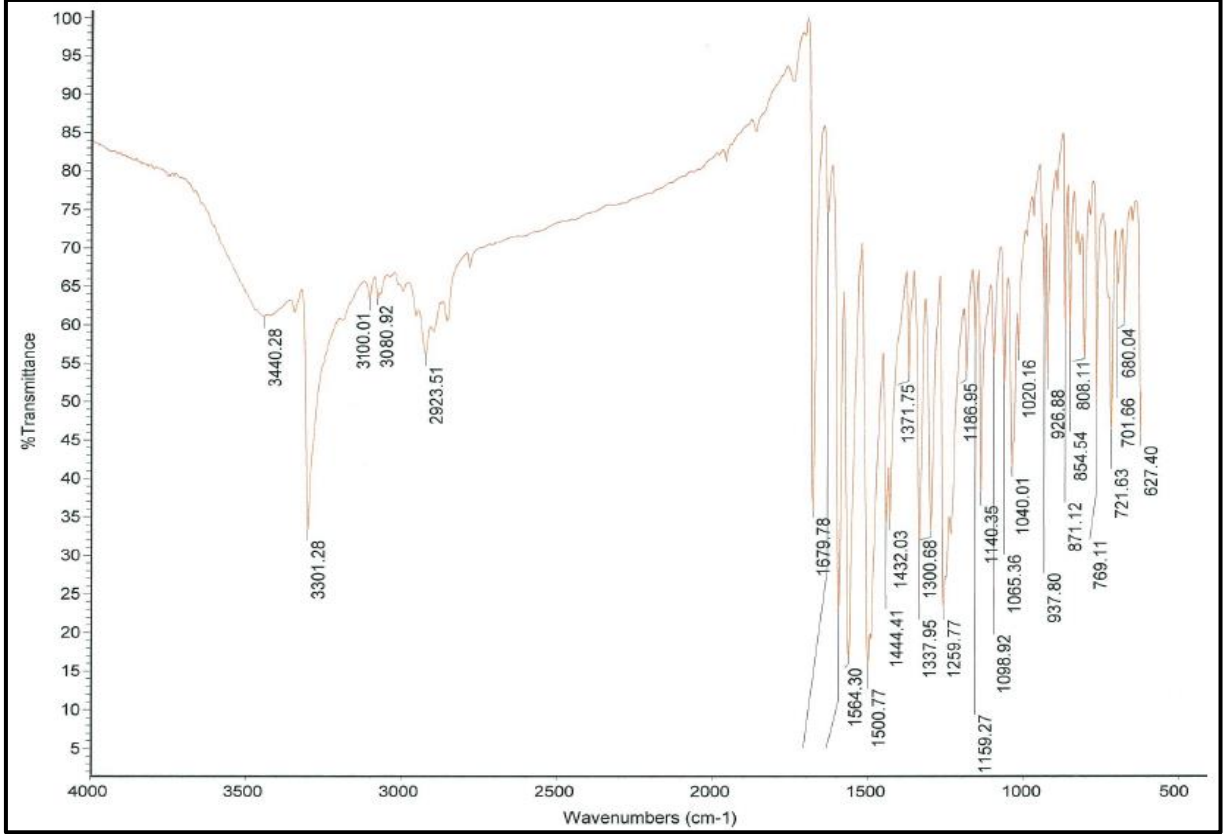
3.1.2. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3)^[65] bileşiğinin 1-Bütantiyol ile Reaksiyonu

2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3)^[65] bileşiğinin 1-Bütantiyol (4) ile etanol varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan kapalı formülü $C_{22}H_{21}NO_4S$ bilinmeyen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(butiltiyo)naftalen-1,4-dion (5) numaralı bileşik elde edilmiştir. Bu bileşik kolon çözücüsü olan $CHCl_3$ kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır.



Şekil 3.6 : 5 Bileşiği'nin sentezi

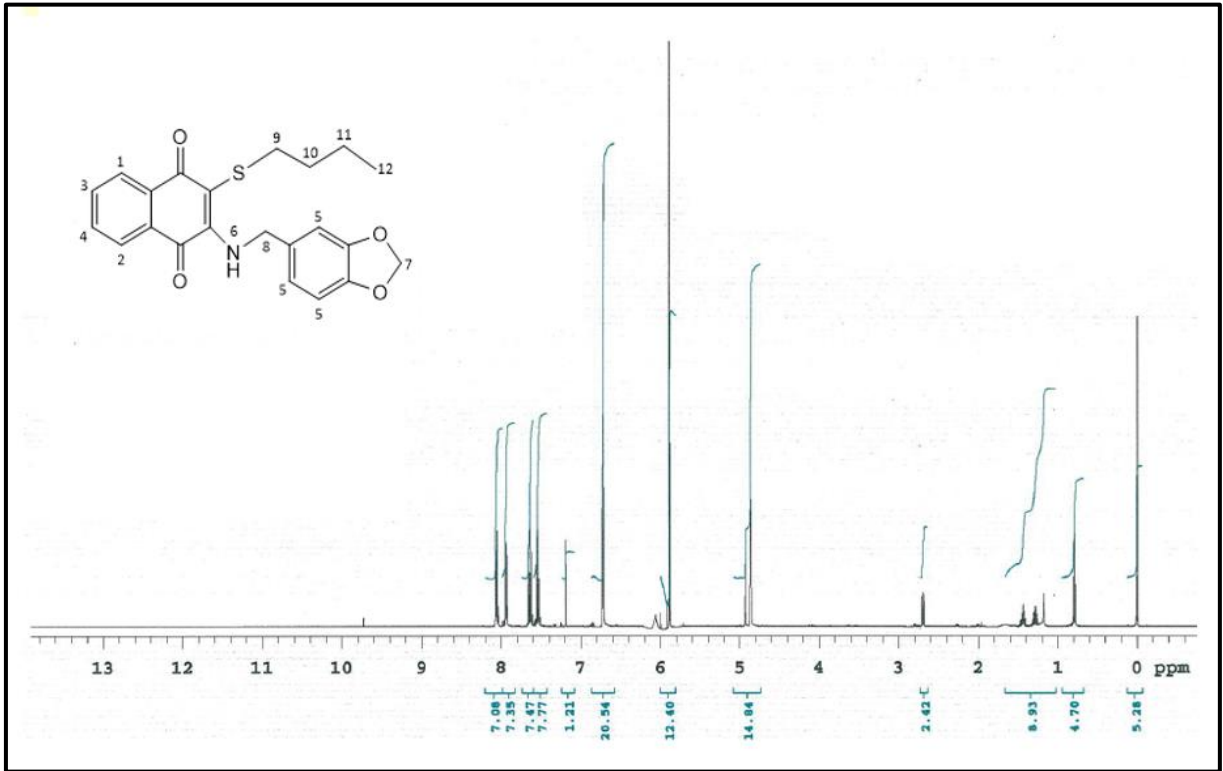
5 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3301\text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilmesi), $\nu=3100$ ile 3083 cm^{-1} aralığında (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2923\text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1679\text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1564\text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 : 5 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu

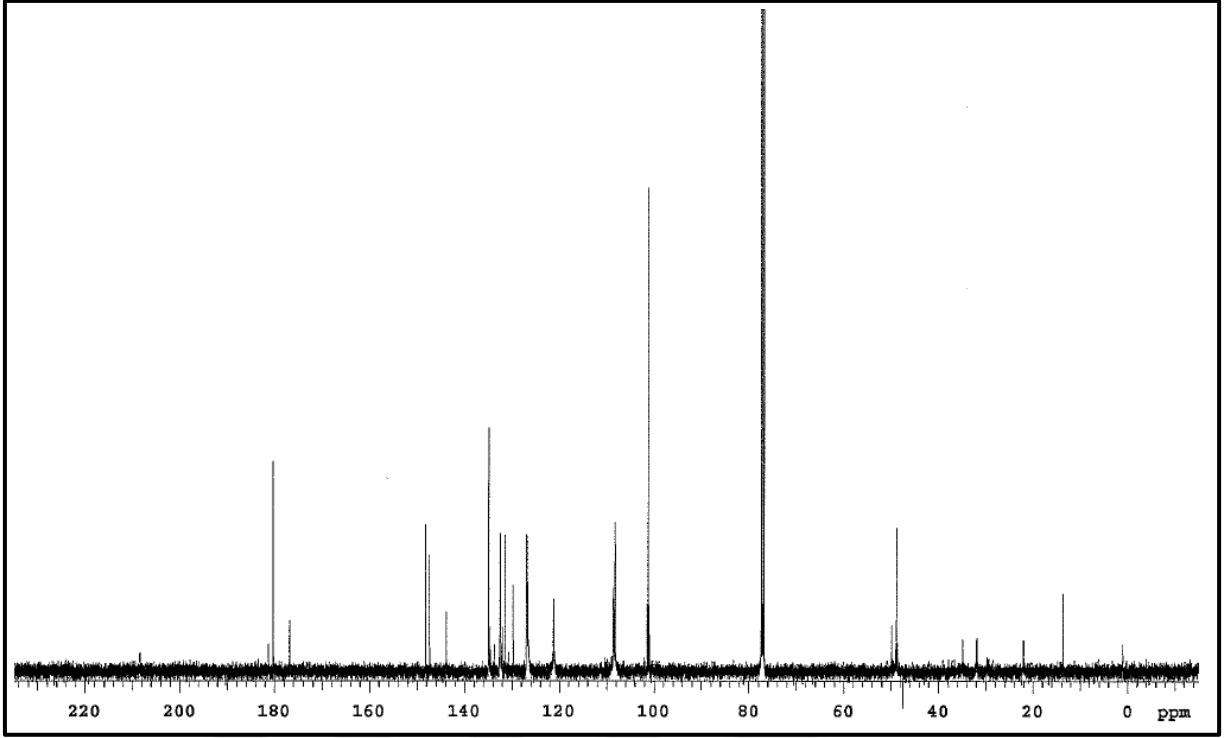
5 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, $\delta=8.079$ ile 7.531 ppm aralığındaki 1, 2, 3 ve 4 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona karşılık gelmektedir. $\delta=6.731$ ile 6.728 ppm aralığındaki 5 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 3 protona karşılık gelmektedir. 6 numaralı N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri $\delta=6.062$ ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 7 numaralı alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=5.889$ ile 5.884 ppm aralığında gözlenmiş olup 2 protona karşılık gelmektedir. 8 numaralı alifatik protonlarına (- CH_2) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=4.928$ ile 4.857 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. 9 numaralı alifatik protonlarına (S- CH_2) ait kimyasal kayma değeri $\delta=2.699$

ppm'de triplet olarak 2 protona karşılık, 10 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değeri $\delta=1.470$ ile 1.410 ppm aralığında multipler olarak 2 protona karşılık, 11 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değeri $\delta=1.323$ ile 1.249 ppm aralığında multipler olarak 2 protona karşılık ve 12 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) ait kimyasal kayma değeri ise $\delta=0.792$ ppm'de triplet olarak 3 protona karşılık gelmektedir. **5** numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.8).



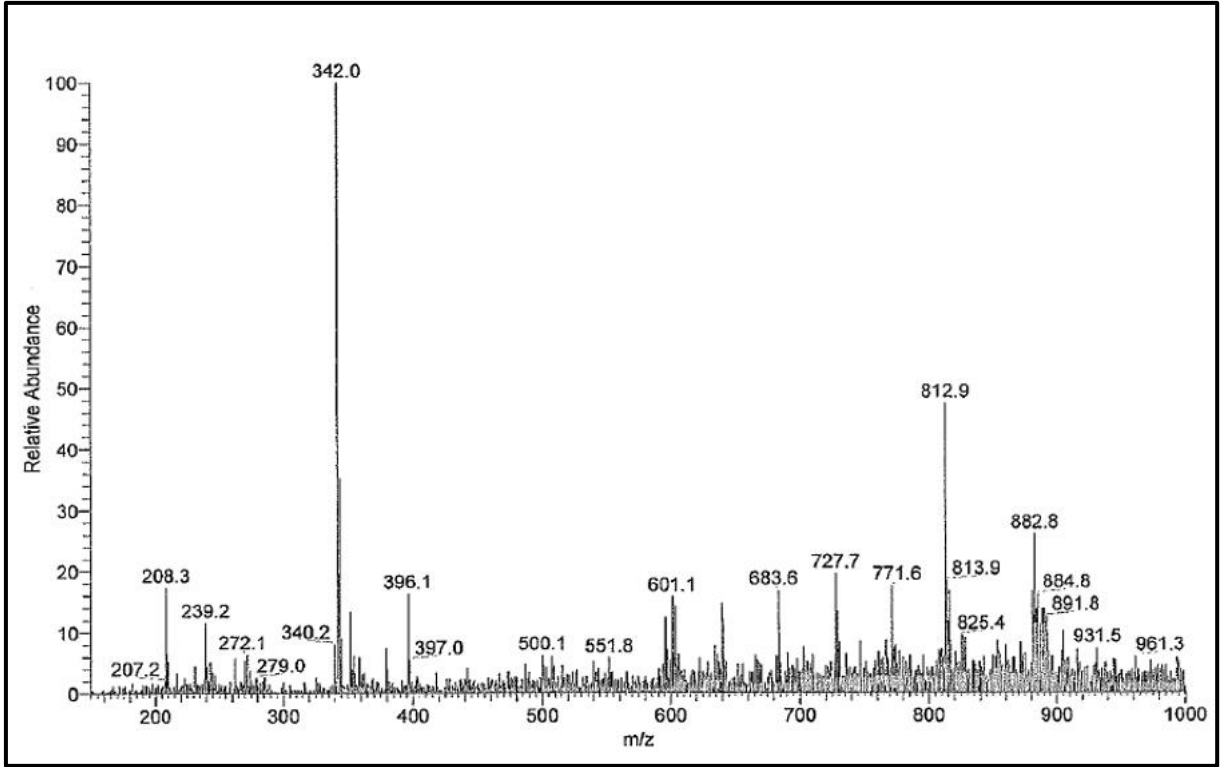
Şekil 3.8 : **5** Bileşiği'nin ¹H-NMR spektrumu

5 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; $\delta = 48.64$ ppm'de (-NCH₂), 34.88 ppm'de (-SCH₂), 101.26 ppm'de (-OCH₂), $\delta=148.18, 148.11, 147.45, 134.94, 134.60, 132.61, 132.54, 132.51, 132.50, 131.57, 126.82, 121.29, 121.44, 108.29$ ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), $\delta=13.68, 22.05, 31.91$ ppm'de -CH₃, -CH₂ karbonları, aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise (C=O_{kinon}) $\delta=181.32$ ve 180.39 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.9).



Şekil 3.9 : 5 Bileşiği'nin ^{13}C -NMR spektrumu

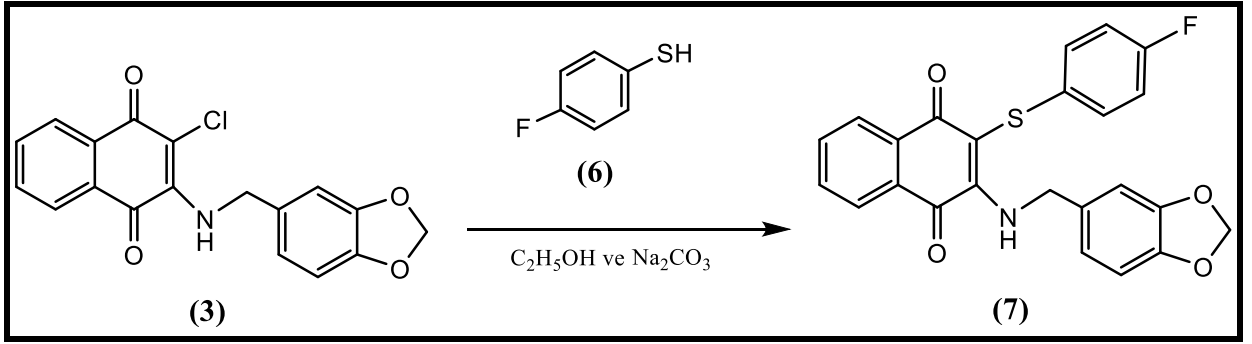
Kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$ ($M_A=395.47$ g/mol) olan **5** numaralı bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spekturumu alınmıştır. Alınan spektruma göre m/z: 396.1'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün olduğunu göstermektedir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 : 5 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu

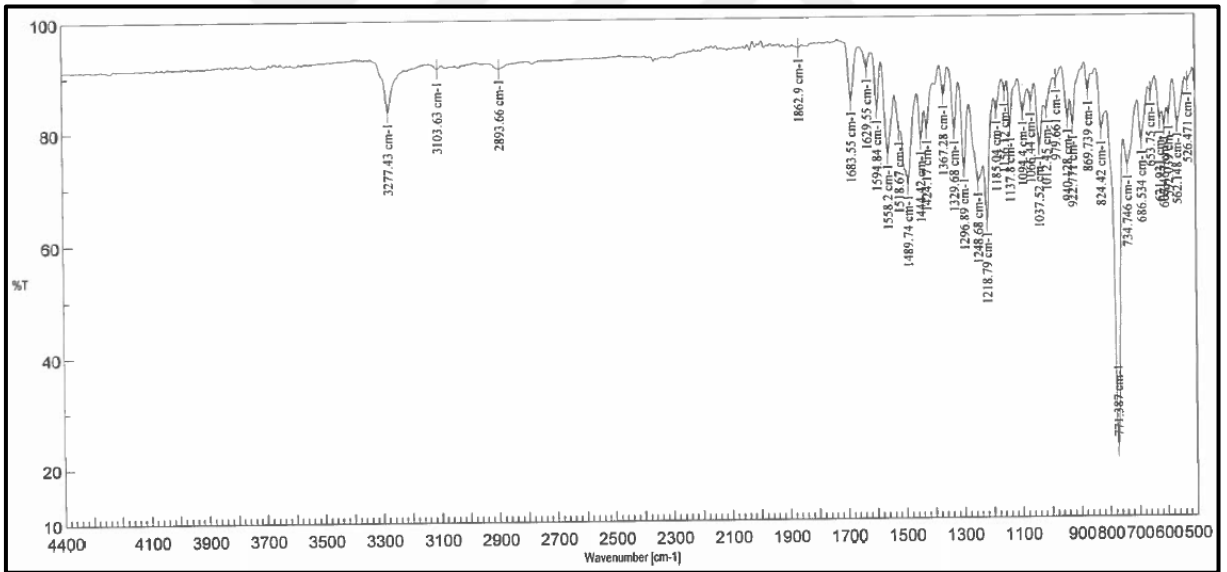
3.1.3. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-klornaftalen-1,4-dion (3)^[65] bileşiğinin 4-Florotiyofenol ile Reaksiyonu

2-((benzo[d][1,3]dioksol-5-yl-metil)amino)-3-klornaftalen-1,4-dion (3)^[65] bileşiğinin 4-Florotiyofenol (6) ile etanol varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan kapalı formülü $C_{24}H_{16}FNO_4S$ bilinmeyen 2-((benzo[d][1,3]dioksol-5-yl-metil)amino)-3-((4-florofenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (7) numaralı bileşik elde edilmiştir. Bu bileşik kolon çözücüsü olan $CHCl_3$ kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır.



Şekil 3.11 : 7 Bileşiği'nin sentezi

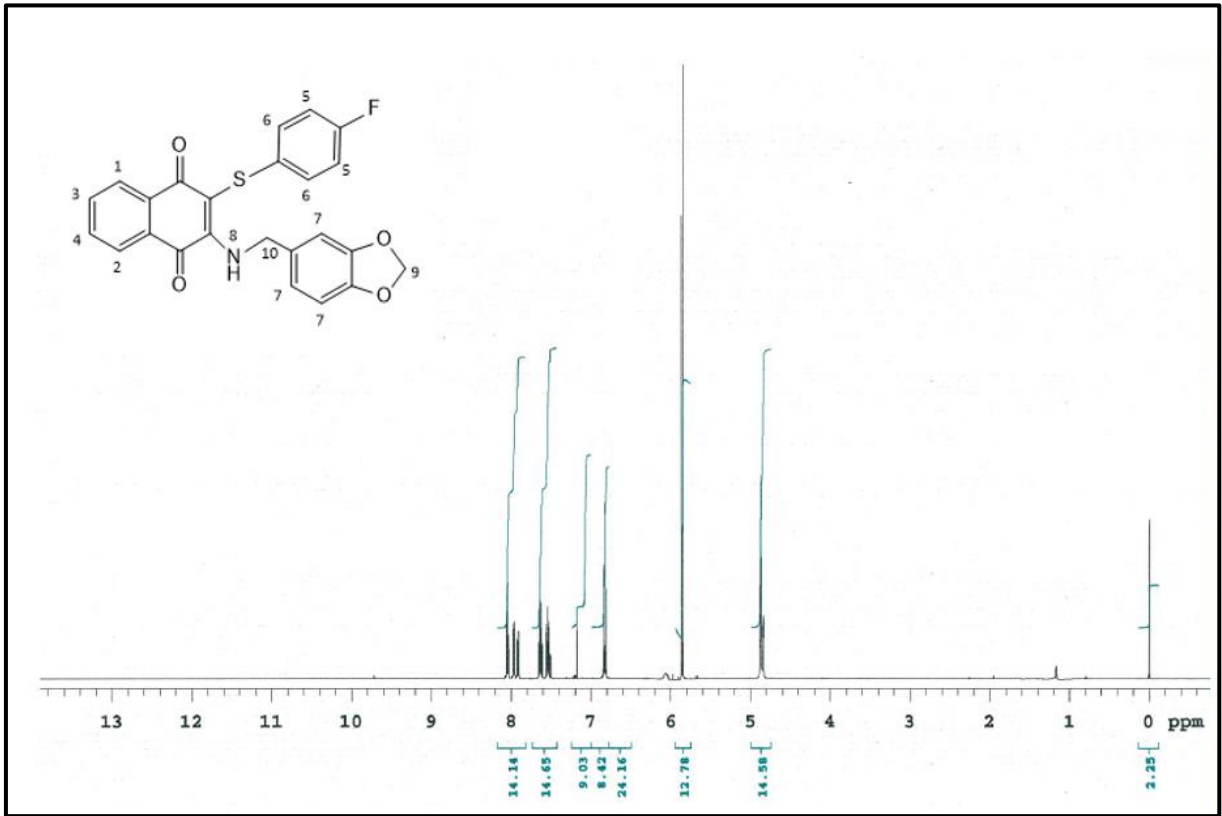
7 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3277 \text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilmesi), $\nu=3103 \text{ cm}^{-1}$ (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2893 \text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1683 \text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1558 \text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12 : 7 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu

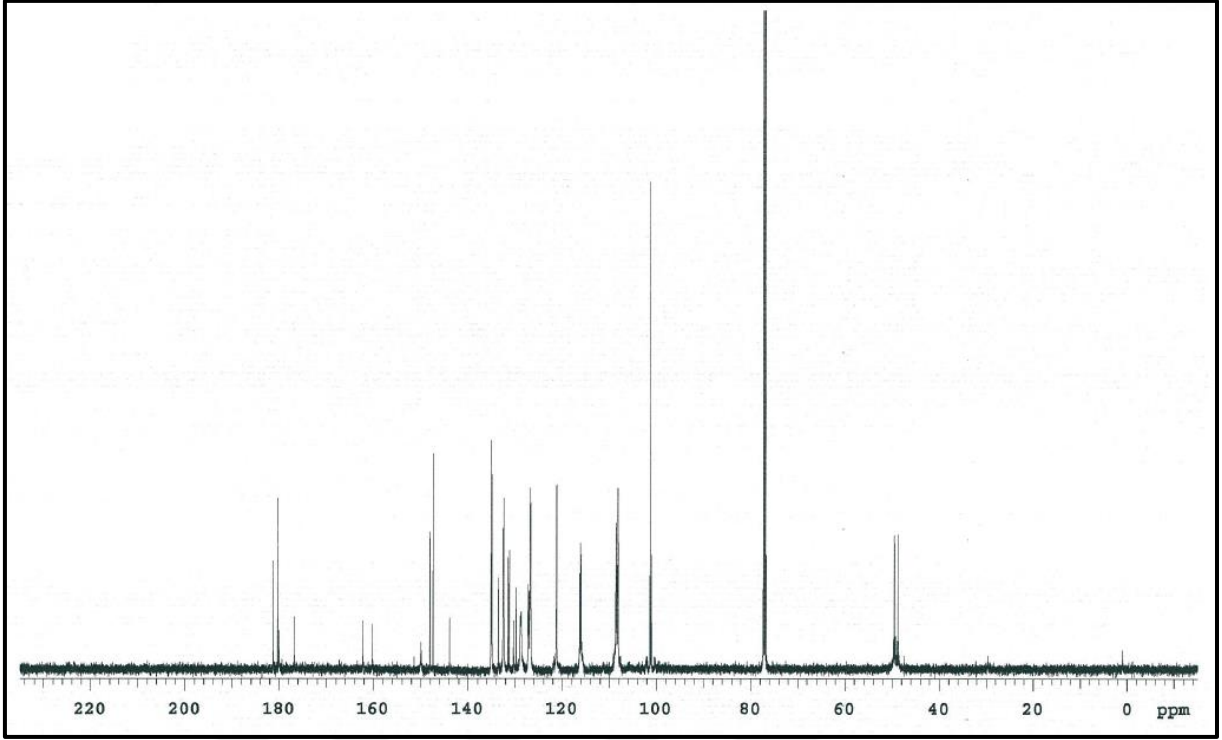
7 bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, $\delta=8.064 - 7.928$ ppm aralığındaki 1, 2, 3 ve 4 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona karşılık gelmektedir. $\delta=7.926 - 7.533$ ppm aralığındaki 5 ve 6 numaralı F bağlı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona karşılık gelmektedir. $\delta=7.086 - 7.066$ ppm aralığındaki 7 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 3 protona karşılık gelmektedir. 8 numaralı N-H protonuna ait

kimyasal kayma değeri $\delta=6.071$ ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 9 numaralı alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=5.869$ - 5.846 ppm'de gözlenmiş olup 2 protona karşılık gelmektedir. 10 numaralı alifatik protonlarına (-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=4.876$ - 4.849 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. **7** numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.13).



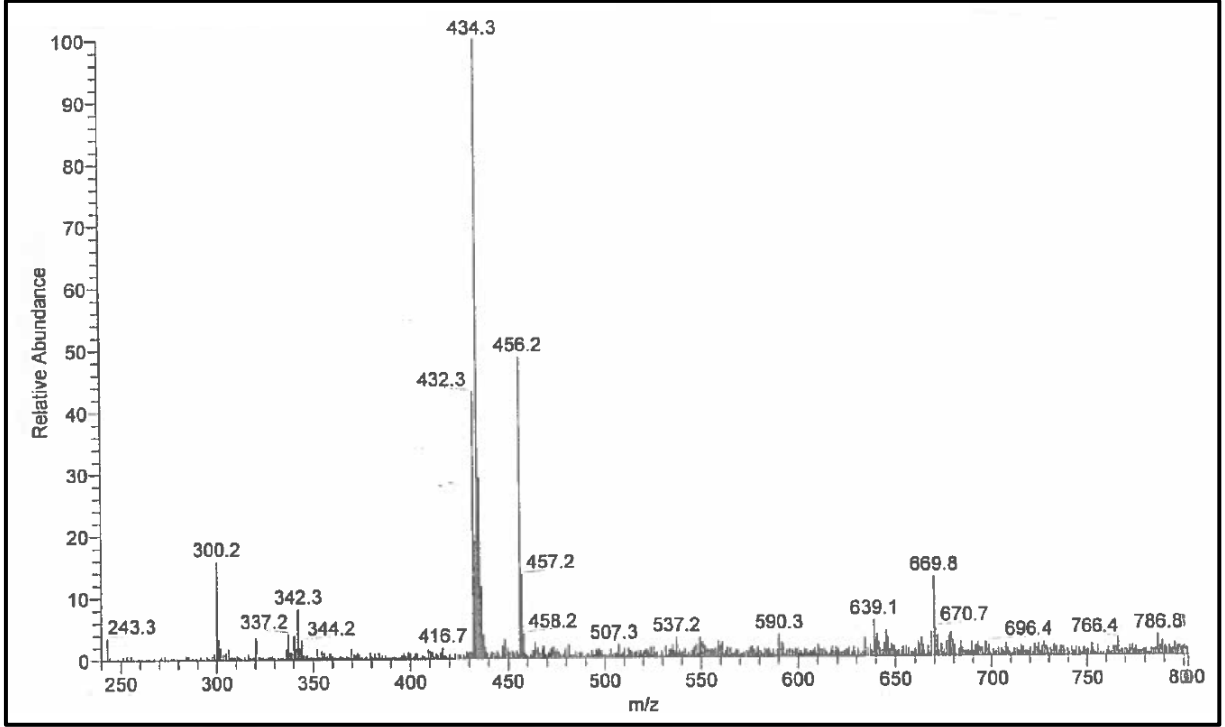
Şekil 3.13 : **7** Bileşiği'nin ¹H-NMR spektrumu

7 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; $\delta=48.61$ ppm'de (-NCH₂), 101.26 ppm'de (-OCH₂), $\delta=148.17$, 148.11 , 147.44 , 147.38 , 143.91 , 135.11 , 134.93 , 133.56 , 132.59 , 132.54 , 132.48 , 132.42 , 132.38 , 131.22 , 127.20 , 121.22 , 121.20 , 116.28 , 116.10 , 115.97 ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise (C=O_{kinon}) $\delta=181.27$ ve 180.36 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 : 7 Bileşiği'nin ^{13}C -NMR spektrumu

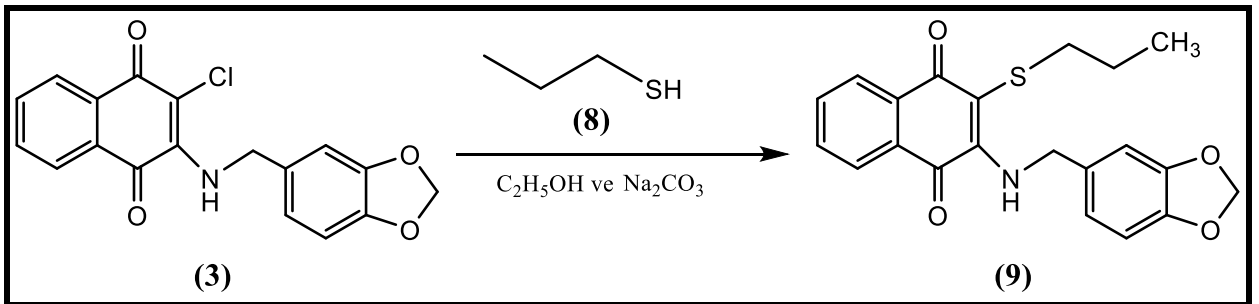
Kapalı formülü $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{FNO}_4\text{S}$ ($M_A=433.45$ g/mol) olan 7 numaralı bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spekturumu alınmıştır. Alınan spektruma göre m/z : 434.3'da $[\text{M}+\text{H}]^+$ ve 456.2'de $[\text{M}+\text{Na}]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.15).



Şekil 3.15 : 7 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu

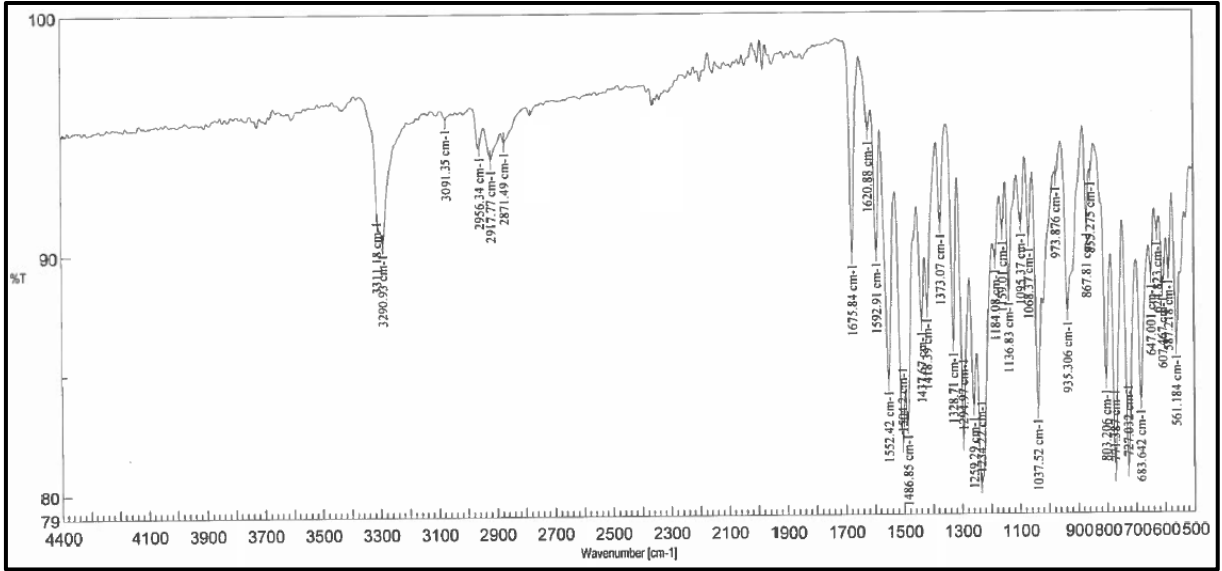
3.1.4. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3)^[65] bileşiğinin 1-Propantiyol ile Reaksiyonu

2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3)^[65] bileşiğinin 1-Propantiyol (8) ile etanol varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan kapalı formülü $C_{21}H_{19}NO_4S$ bilinen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(propiltiyo)naftalen-1,4-dion (9) numaralı bileşik elde edilmiştir. Bu bileşik kolon çözücüsü olan $CHCl_3$ kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır.



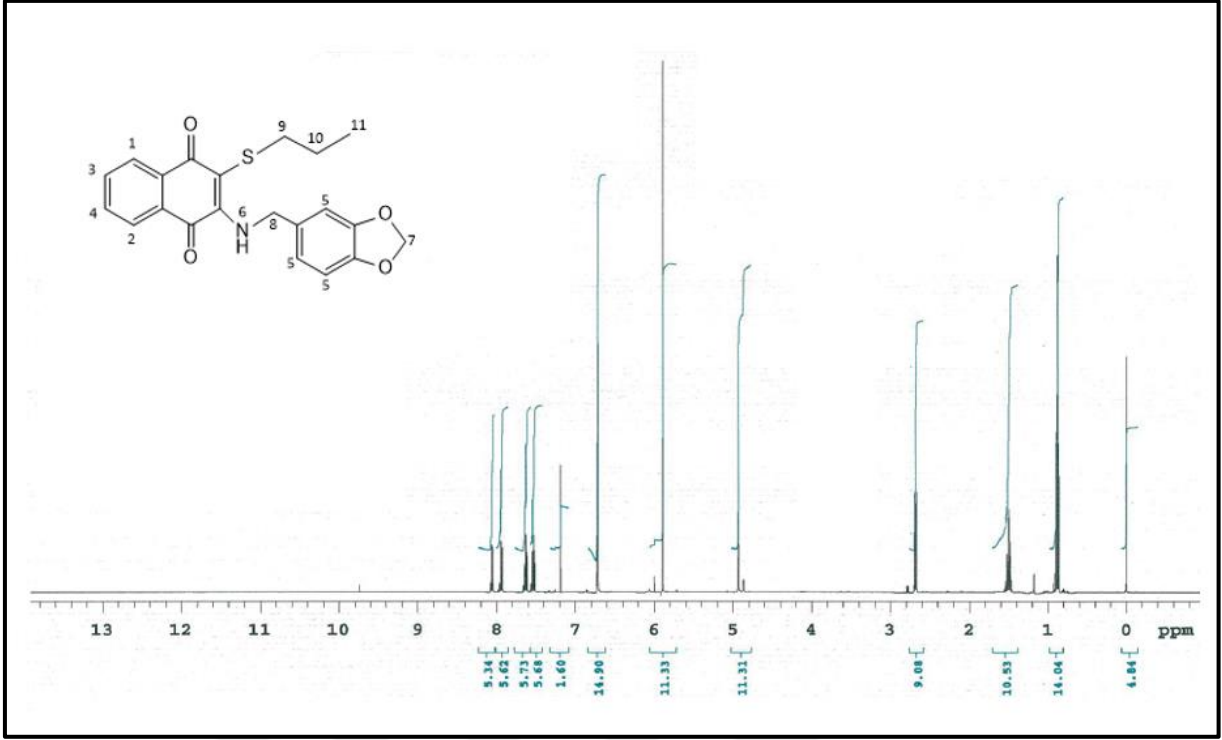
Şekil 3.16 : 9 Bileşiği'nin sentezi

9 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3291 \text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilmesi), $\nu=3091 \text{ cm}^{-1}$ (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2956 \text{ cm}^{-1} - 2871 \text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1675 \text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1552 \text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir (Şekil 3.17).



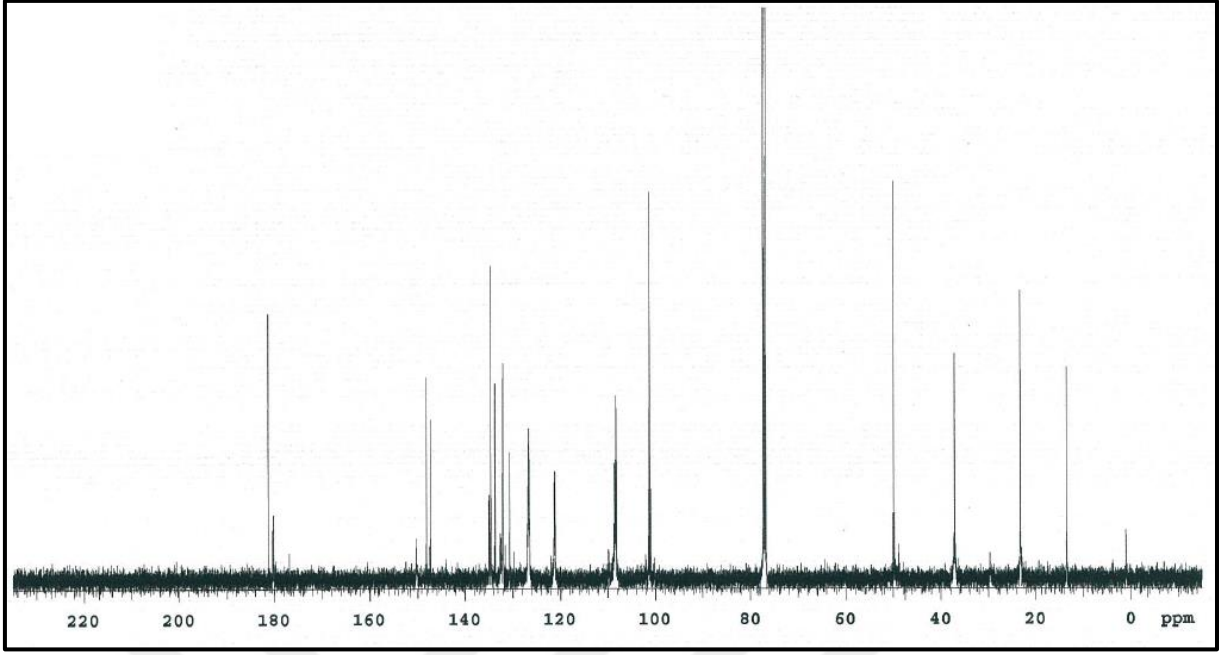
Şekil 3.17 : **9** Bileşiği'nin FT-IR spektrumu

9 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, $\delta=8.066 - 7.514$ ppm aralığındaki 1, 2, 3 ve 4 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona karşılık gelmektedir. $\delta=6.736 - 6.719$ ppm aralığındaki 5 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 3 protona karşılık gelmektedir. 6 numaralı N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri $\delta=6.043$ ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 7 numaralı alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=5.896 - 5.891$ ppm'de gözlenmiş olup 2 protona karşılık gelmektedir. 8 numaralı alifatik protonlarına ($-\text{CH}_2$) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=4.933$ ppm'de gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. 9 numaralı alifatik protonlarına (S-CH_2) ait kimyasal kayma değeri $\delta=2.699 - 2.680$ ppm aralığında multipler olarak 2 protona karşılık, 10 numaralı alifatik protonlarına ($\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$) ait kimyasal kayma değeri $\delta=1.520 - 1.475$ ppm aralığında multipler olarak 2 protona karşılık ve 11 numaralı alifatik protonlarına ($\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) ait kimyasal kayma değeri ise $\delta=0.895$ ppm'de triplet olarak 3 protona karşılık gelmektedir. **9** numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.18).



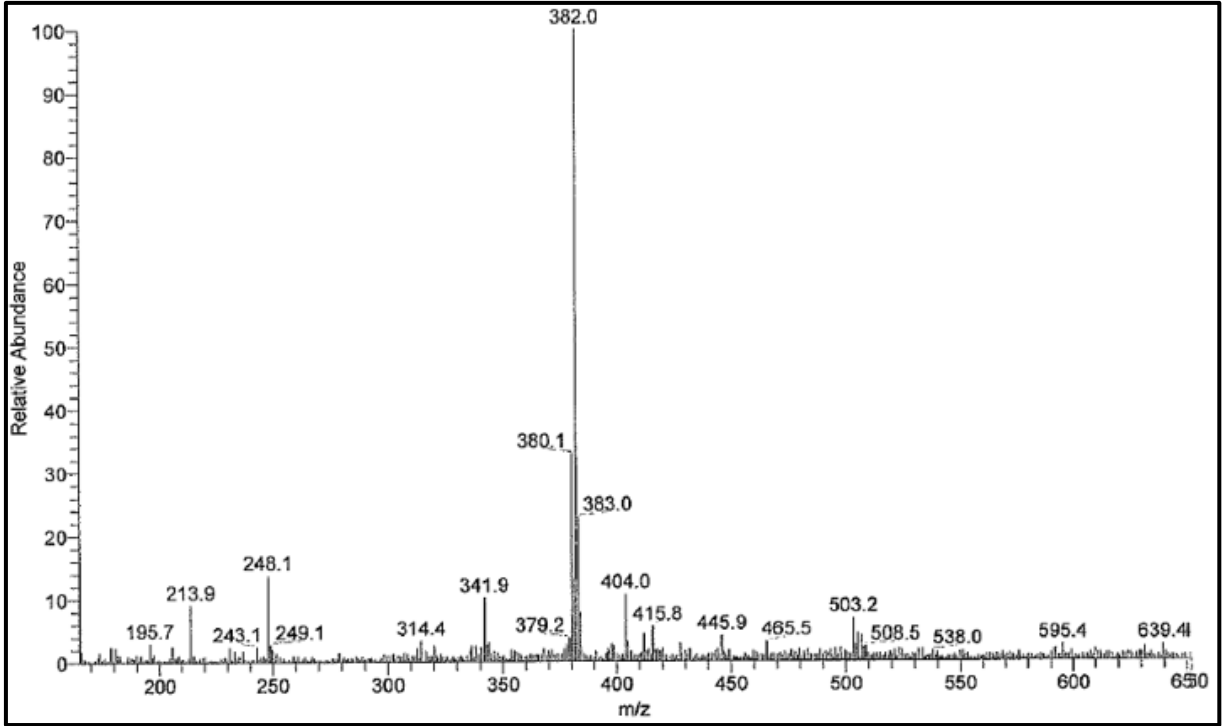
Şekil 3.18 : 9 Bileşiği'nin ¹H-NMR spektrumu

9 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; δ=48.84 ppm'de (-NCH₂), 37.12 ppm'de (-SCH₂), 101.26 ppm'de (-OCH₂), δ=148.11, 147.29, 134.95, 134.60, 133.73, 132.54, 132.15, 132.09, 132.00, 130.66, 126.70, 126.51, 108.32 ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), δ=29.68, 23.22 ppm'de -CH₃, -CH₂ karbonları, aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise (C=O_{kinon}) δ=181.32 ve 180.40 ppm'de gözlemlendi (Şekil 3.19).



Şekil 3.20 : 9 Bileşiği'nin ^{13}C -NMR spektrumu

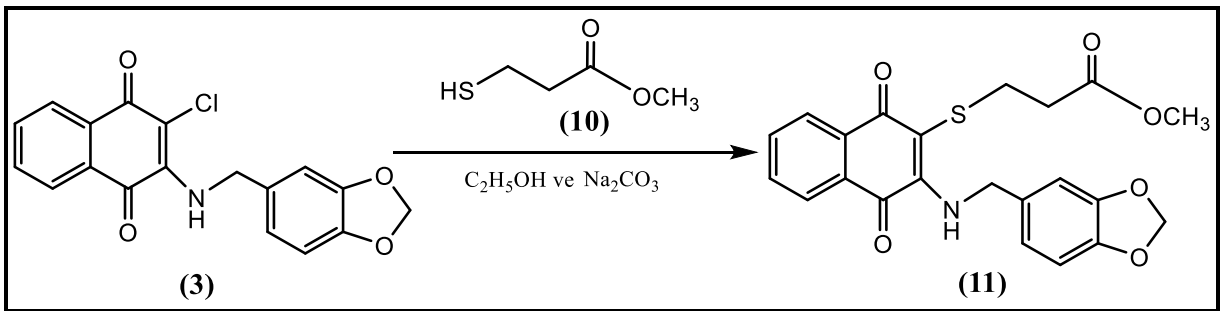
Kapalı formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$ ($M_A=381.45$ g/mol) olan **9** numaralı bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spekturumu alınmıştır. Alınan spektruma göre m/z: 382.0'da $[\text{M}+\text{H}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün olduğunu göstermektedir (Şekil 3.20).



Şekil 3.21 : 9 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu

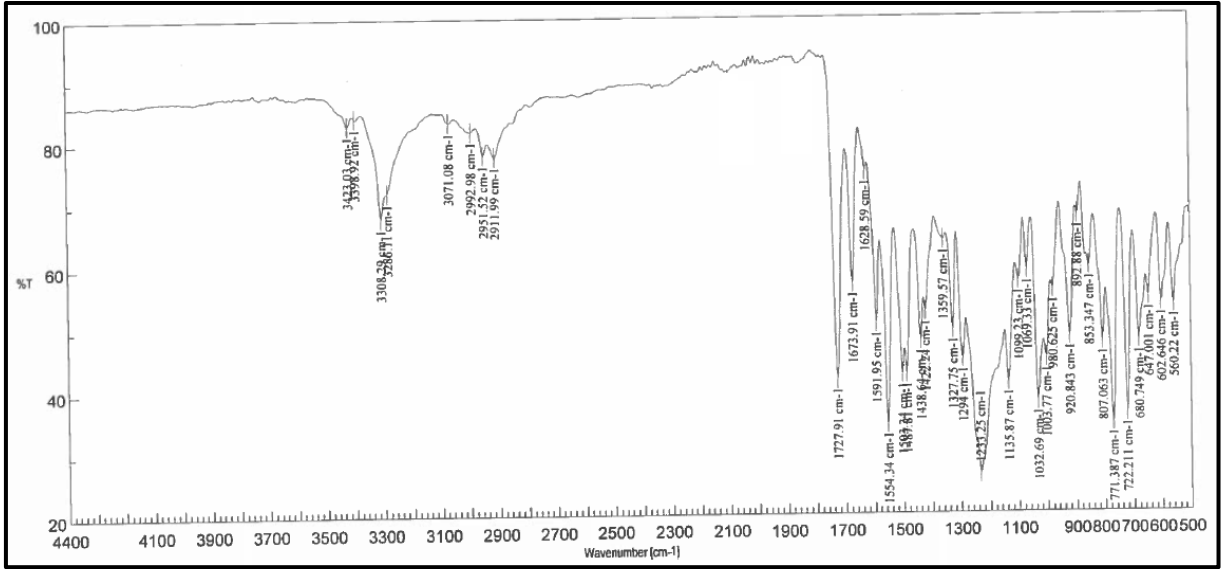
3.1.5. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3)^[65] bileşiğinin Metil-3-Merkaptopropiyonat ile Reaksiyonu

2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3)^[65] bileşiğinin Metil-3-Merkaptopropiyonat (10) ile etanol varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan kapalı formülü $C_{22}H_{19}NO_6S$ bilinmeyen Metil 3-((3-((Benzo[d][1,3]diksol-5-il-metil)amino)-1,4-diokso-1,4-dihidronaftalen-2-yl)tiyo)propanoat (11) numaralı bileşik elde edilmiştir. Bu bileşik kolon çözücüsü olan $CHCl_3$ kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır.



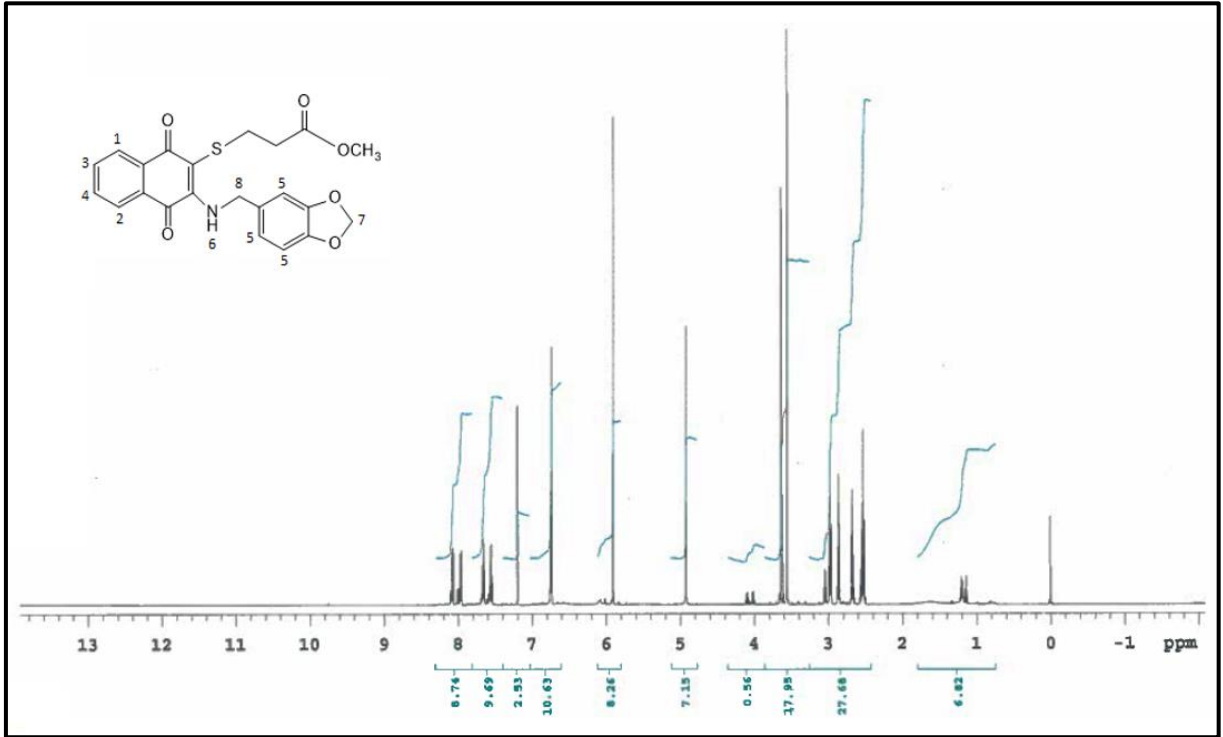
Şekil 3.22 : 11 Bileşiği'nin sentezi

11 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3308\text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilmesi), $\nu=3071\text{ cm}^{-1}$ (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2993\text{ cm}^{-1} - 2912\text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1673\text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1554\text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir (Şekil 3.22).



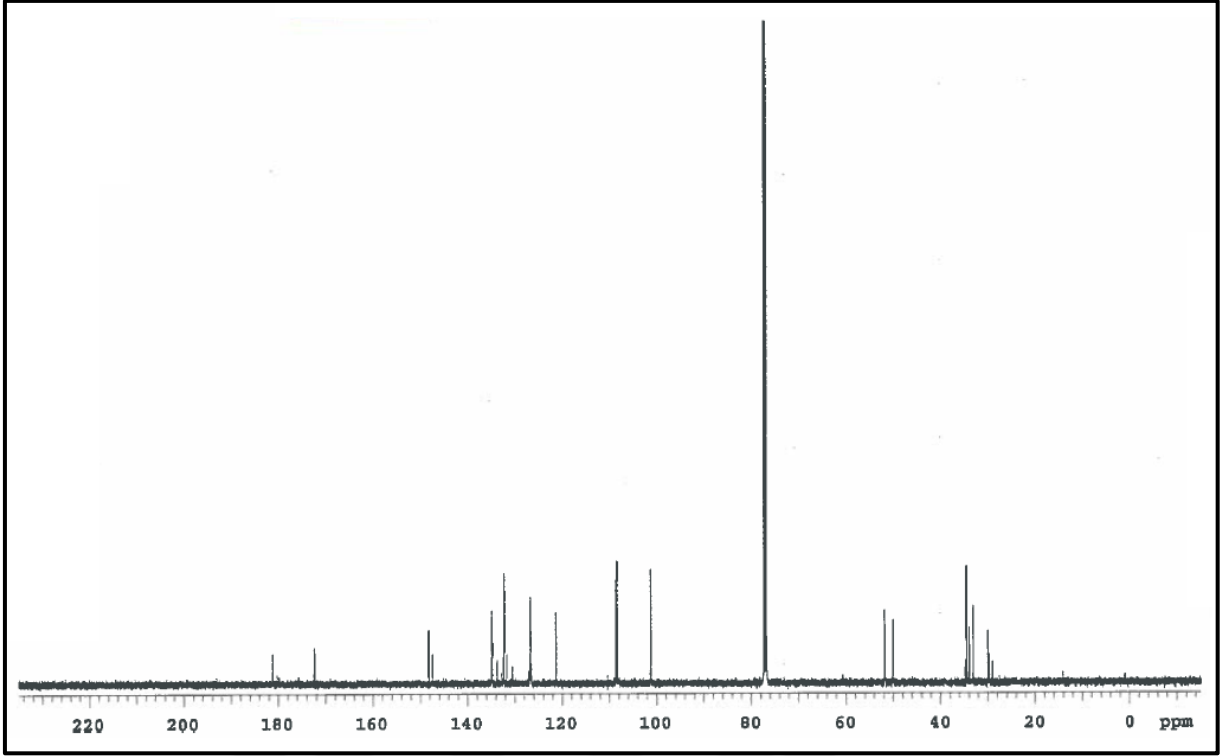
Şekil 3.23 : **11** Bileşiği'nin FT-IR spektrumu

11 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, $\delta=8.086 - 7.959$ ppm aralığındaki 1, 2, 3 ve 4 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona karşılık gelmektedir. $\delta=6.772 - 6.740$ ppm aralığındaki 5 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 3 protona karşılık gelmektedir. 6 numaralı N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri $\delta=6.079$ ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 7 numaralı alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=5.935 - 5.920$ ppm aralığında gözlenmiş olup 2 protona karşılık gelmektedir. 8 numaralı alifatik protonlarına ($-\text{CH}_2$) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=4.926$ ppm'de gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. 9 numaralı alifatik protonlarına ($\text{O}-\text{CH}_3$) ait kimyasal kayma değeri $\delta=3.563$ ppm'de singlet olarak 3 protona karşılık, 10 numaralı alifatik protonlarına ($\text{S}-\text{CH}_2$) ait kimyasal kayma değeri $\delta=2.982$ ppm'de triplet olarak 2 protona karşılık ve 11 numaralı alifatik protonlarına ($\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$) ait kimyasal kayma değeri ise $\delta=2.683$ ppm'de triplet olarak 2 protona karşılık gelmektedir. **11** numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.23).



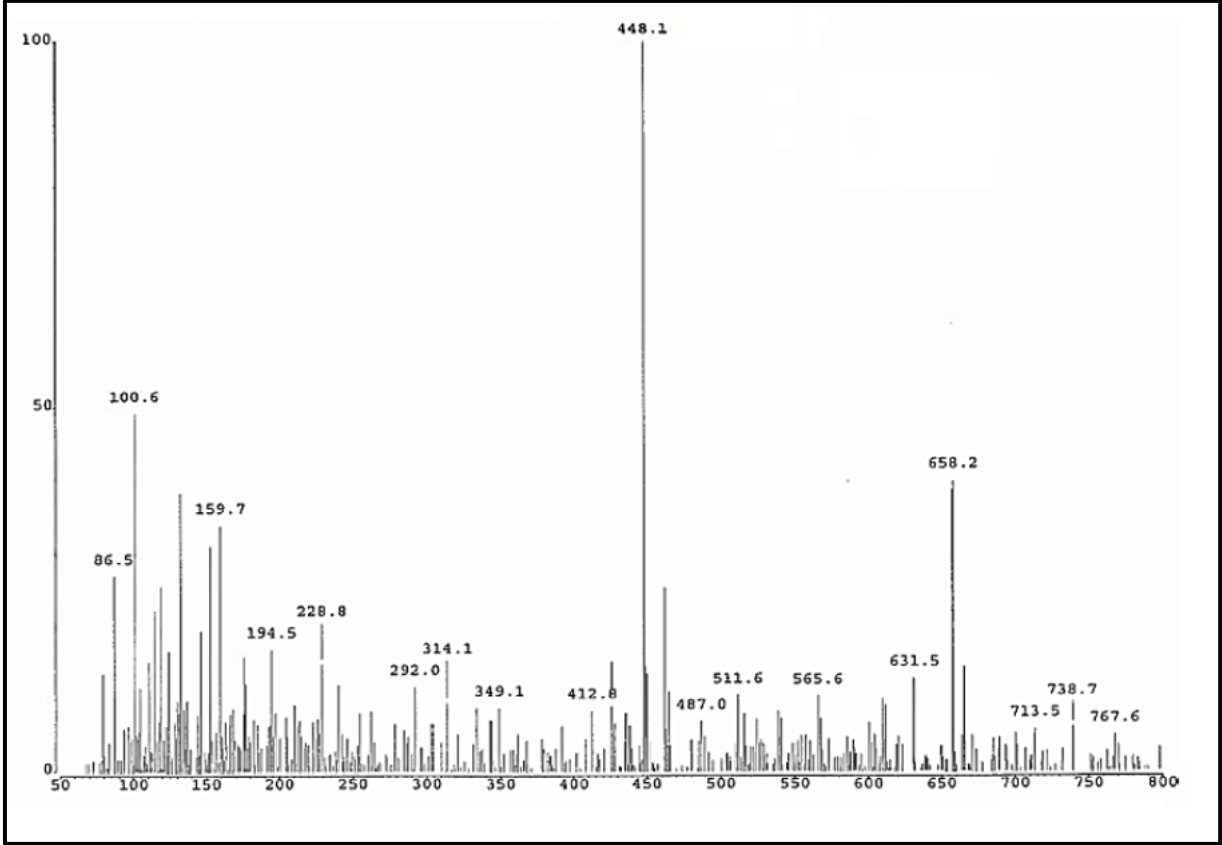
Şekil 3.24 : 11 Bileşiği'nin ¹H-NMR spektrumu

11 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; δ=51.88 ppm'de (-NCH₂), 34.51 ppm'de (-SCH₂), 101.22 ppm'de (-OCH₂), δ=148.15, 147.36, 134.91, 134.86, 134.76, 132.38, 132.23, 131.73, 130.56, 126.94, 126.74, 126.61, 126.45, 121.26 ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), δ=29.91, 29.02 ppm'de -CH₃-CH₂ karbonları, aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise (C=O_{kinon}) δ=181.19, 172.32 ve 172.12 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.24).



Şekil 3.25 : **11** Bileşiği'nin ^{13}C -NMR spektrumu

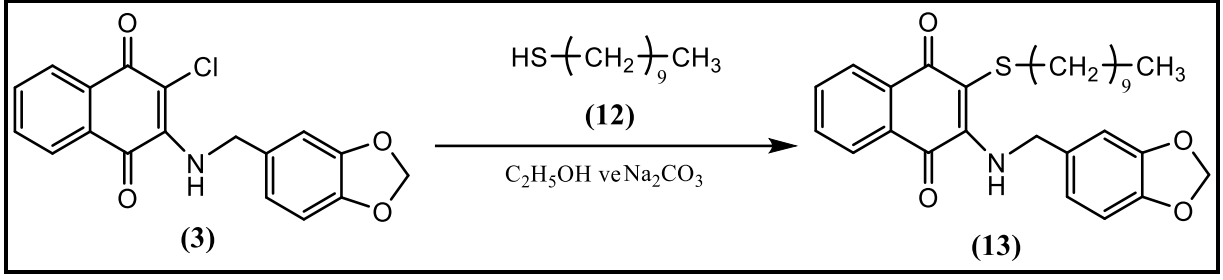
Kapalı formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}$ ($M_A=425.45$ g/mol) olan **11** numaralı bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spekturumu alınmıştır. Alınan spektruma göre m/z : 448.1'de $[\text{M}+\text{Na}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.25).



Şekil 3.26 : 11 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu

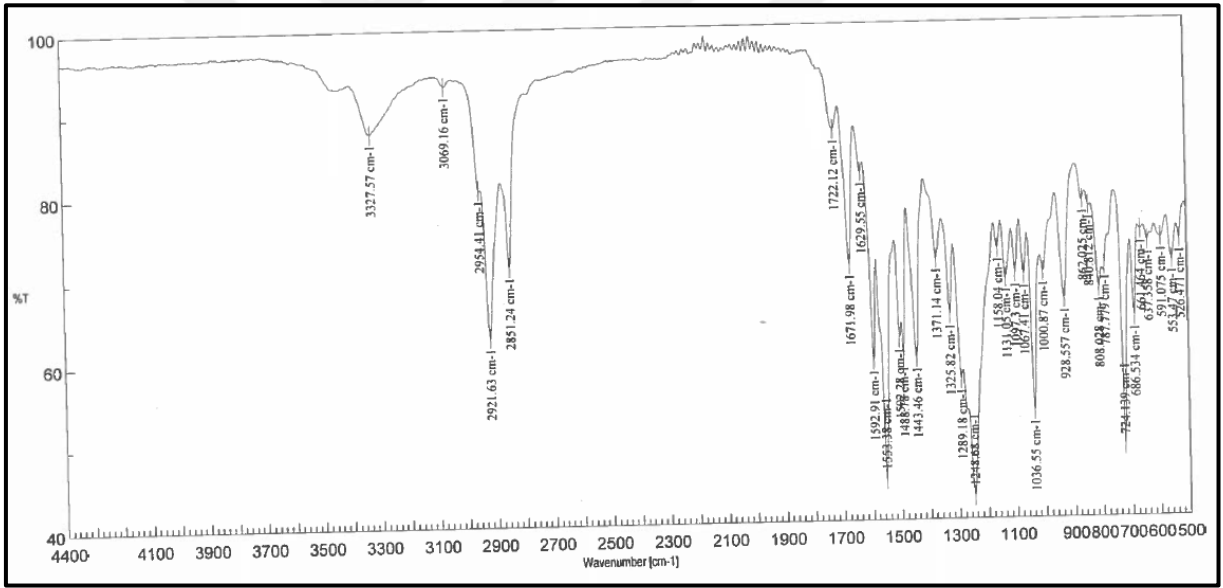
3.1.6. 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3)^[65] bileşiğinin 1-Dekantiyol ile Reaksiyonu

2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3)^[65] bileşiğinin 1-Dekantiyol (12) ile etanol varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan kapalı formülü $C_{28}H_{33}NO_4S$ bilinmeyen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion (13) numaralı bileşik elde edilmiştir. Bu bileşik kolon çözücüsü olan $CHCl_3$ kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır.



Şekil 3.27 : 13 Bileşiği'nin sentezi

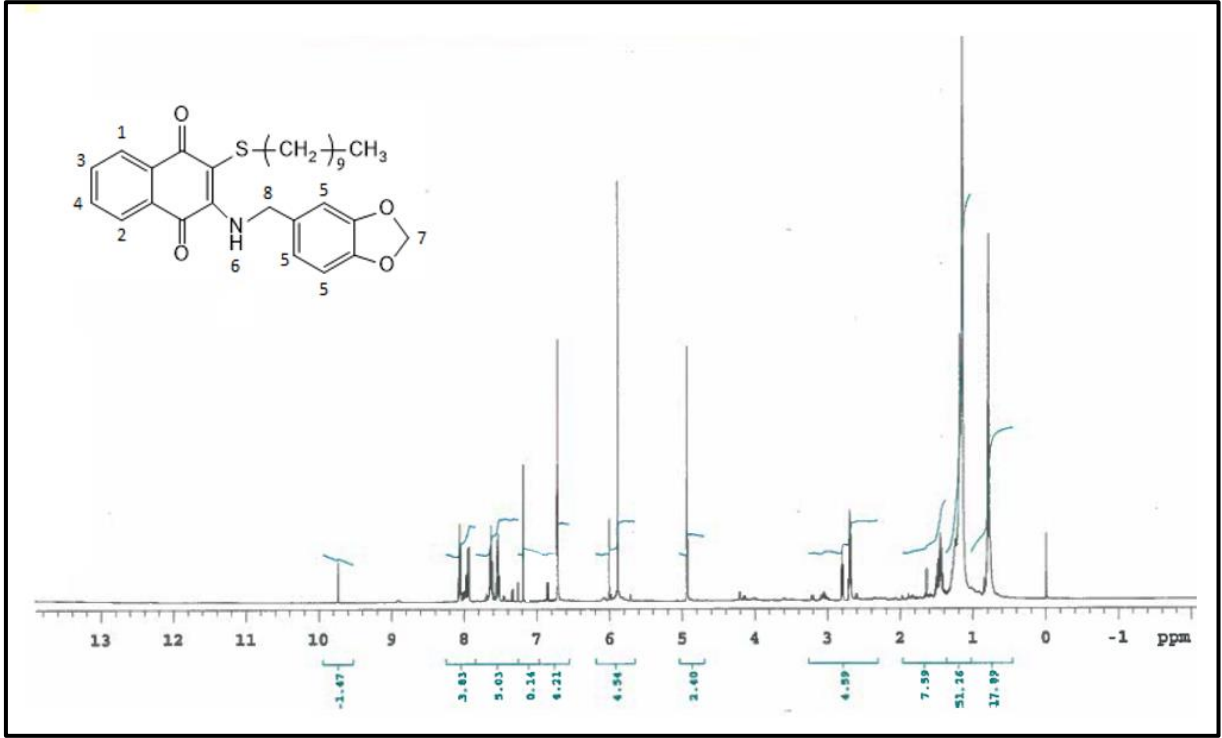
13 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3327 \text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilmesi), $\nu=3069 \text{ cm}^{-1}$ (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2954 \text{ cm}^{-1} - 2851 \text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1671 \text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1593 \text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir (Şekil 3.27).



Şekil 3.28 : 13 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu

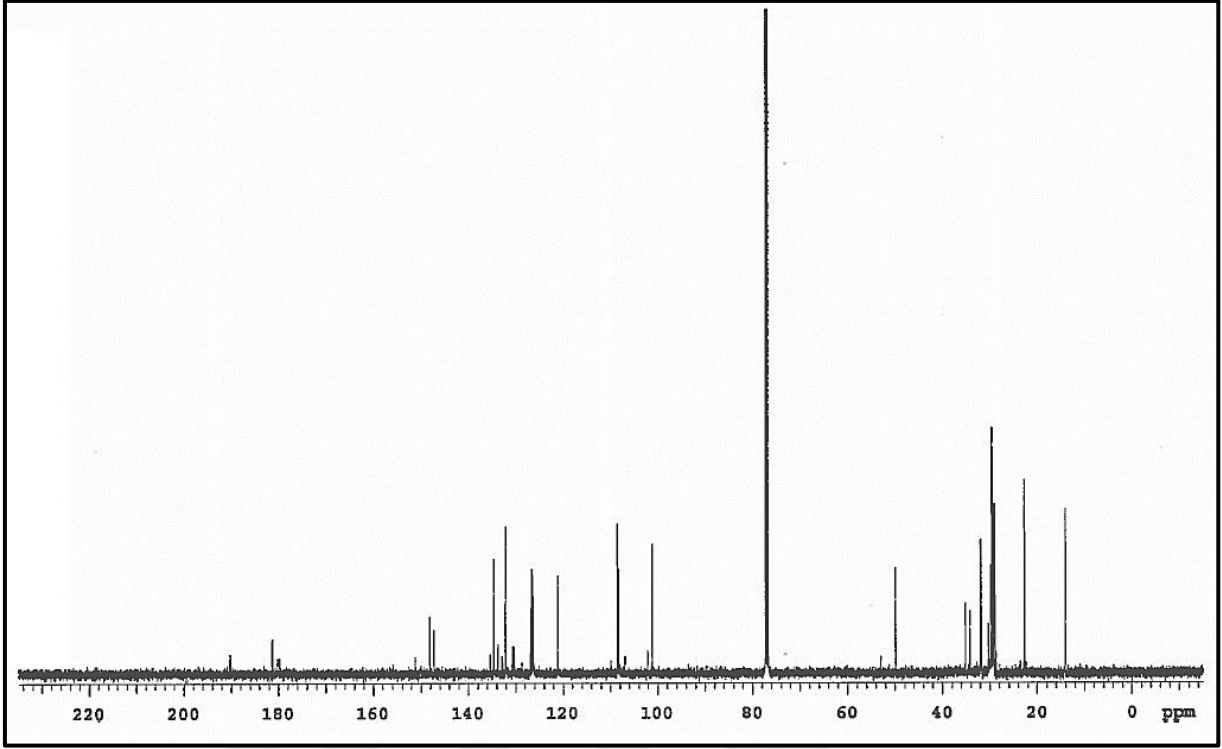
13 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, $\delta=8.079 - 7.538 \text{ ppm}$ aralığındaki 1, 2, 3 ve 4 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona karşılık gelmektedir. $\delta=6.848 - 6.715 \text{ ppm}$ aralığındaki 5 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 3 protona karşılık gelmektedir. 6 numaralı N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri $\delta=6.058 \text{ ppm}$ 'de tek bir pik gözlenmiştir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 7 numaralı alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=5.888 - 5.872 \text{ ppm}$ 'de gözlenmiş olup 2 protona karşılık gelmektedir. 8 numaralı alifatik protonlarına ($-\text{CH}_2$) ait kimyasal kayma

değerleri ise $\delta=4.933$ ppm'de gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. 9 ve 10 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değeri $\delta=2.812 - 2.679$ ppm aralığında multipler olarak 4 protona karşılık, alifatik protonlarına ((-CH₂-)₇-CH₃) ait kimyasal kayma değeri $\delta=1.525 - 1.404$ ppm aralığında multipler olarak 17 protona karşılık gelmektedir. **13** numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.28).



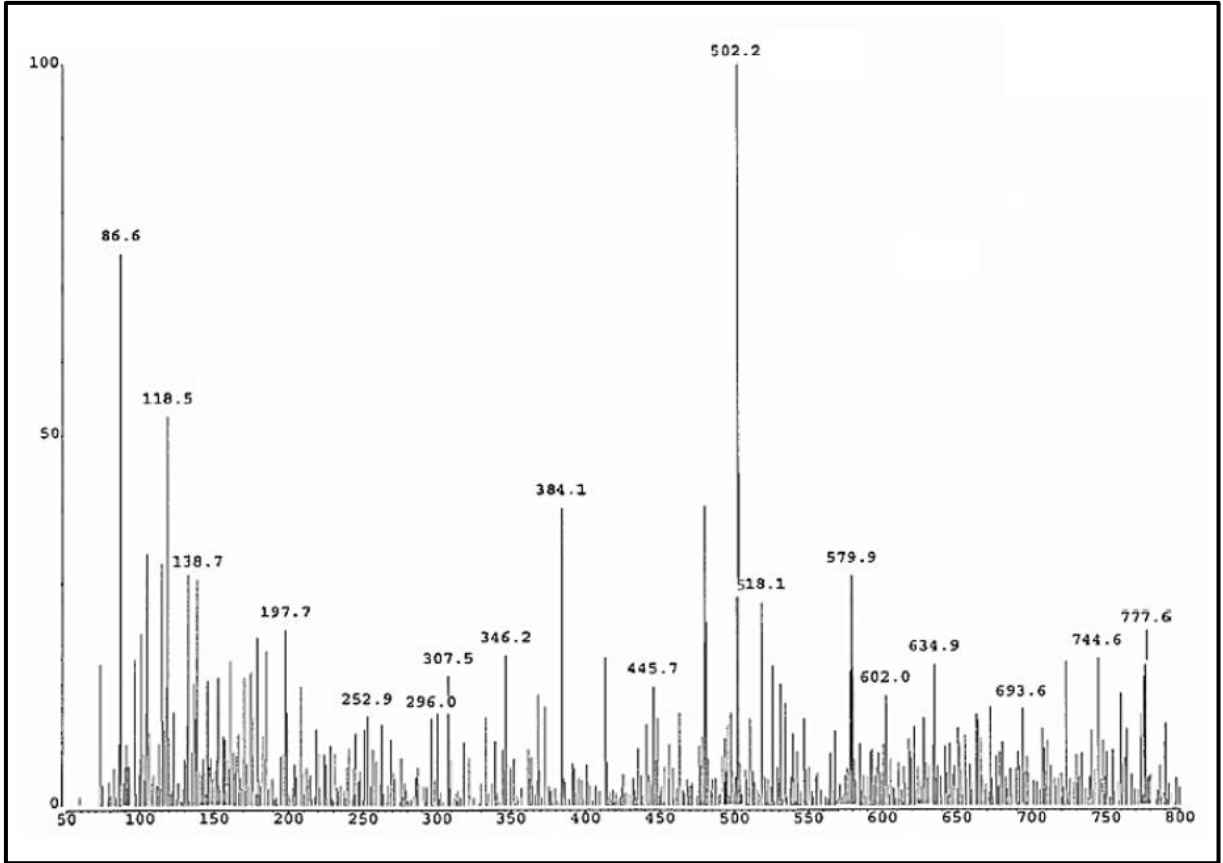
Şekil 3.29 : **13** Bileşiği'nin ¹H-NMR spektrumu

13 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; $\delta=49.88$ ppm'de (-NCH₂), 35.16 ppm'de (-SCH₂), 101.19 ppm'de (-OCH₂), $\delta=151.22, 148.12, 147.28, 135.40, 134.70, 134.60, 133.83, 132.82, 132.28, 132.13, 132.02, 130.66, 130.43, 126.86, 126.67, 126.50, 126.33, 121.12, 108.55, 108.23, 106.94, 102.11, 101.19$ ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), $\delta=29.91, 29.02$ ppm'de -CH₃-CH₂ karbonları, aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise (C=O_{kinon}) $\delta=181.33$ ve 180.23 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.24).



Şekil 3.30 : **13** Bileşiği'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{S}$ ($M_A=479.63$ g/mol) olan **13** numaralı bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spekturumu alınmıştır. Alınan spektruma göre m/z: 502.2'de $[\text{M}+\text{Na}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.30).

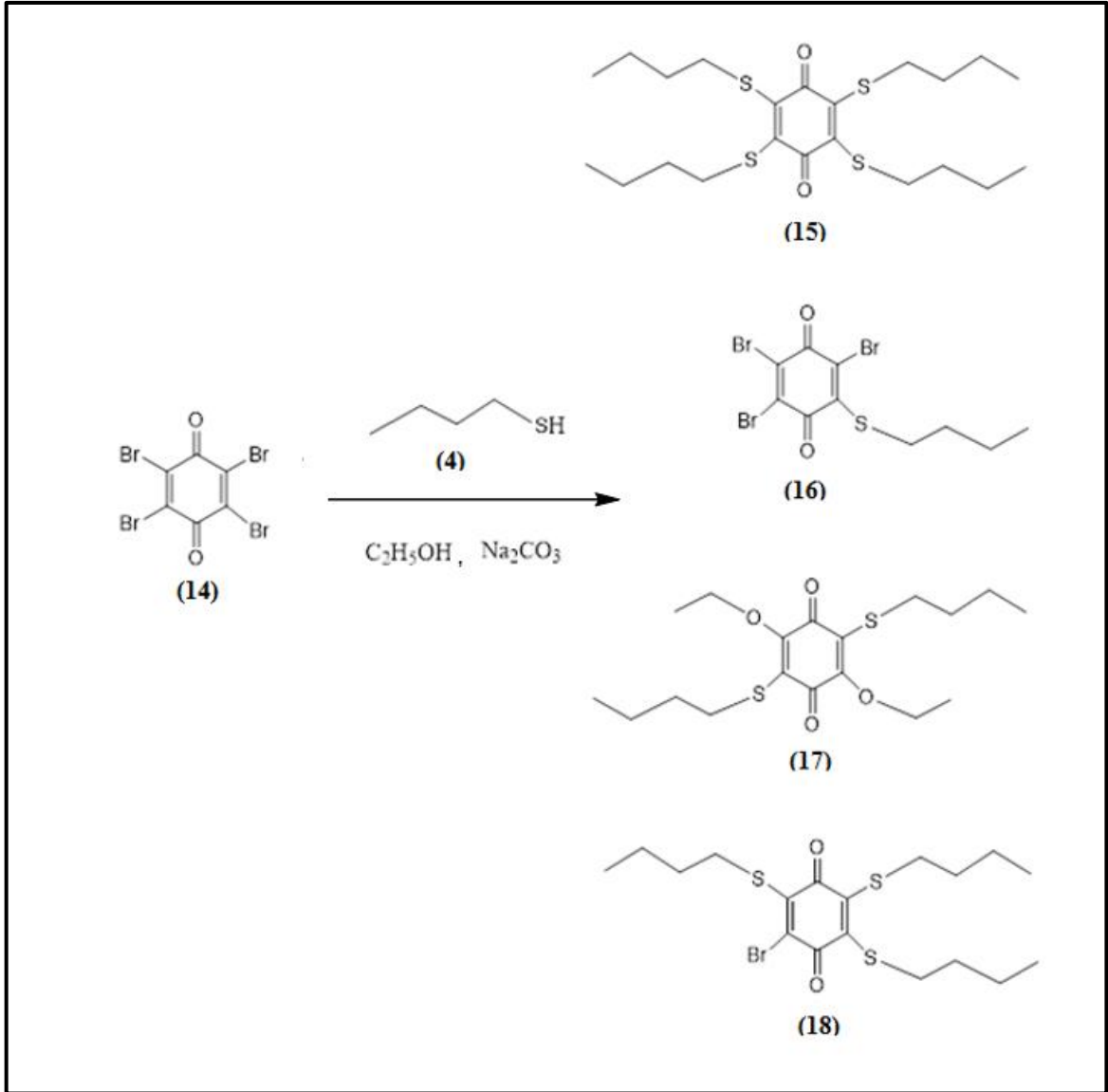


Şekil 3.31 : 13 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu

3.2. *p*-BROMANİL BİLEŞİĞİNİN TİYOLLER VE AMİNLER İLE REAKSİYONLARI

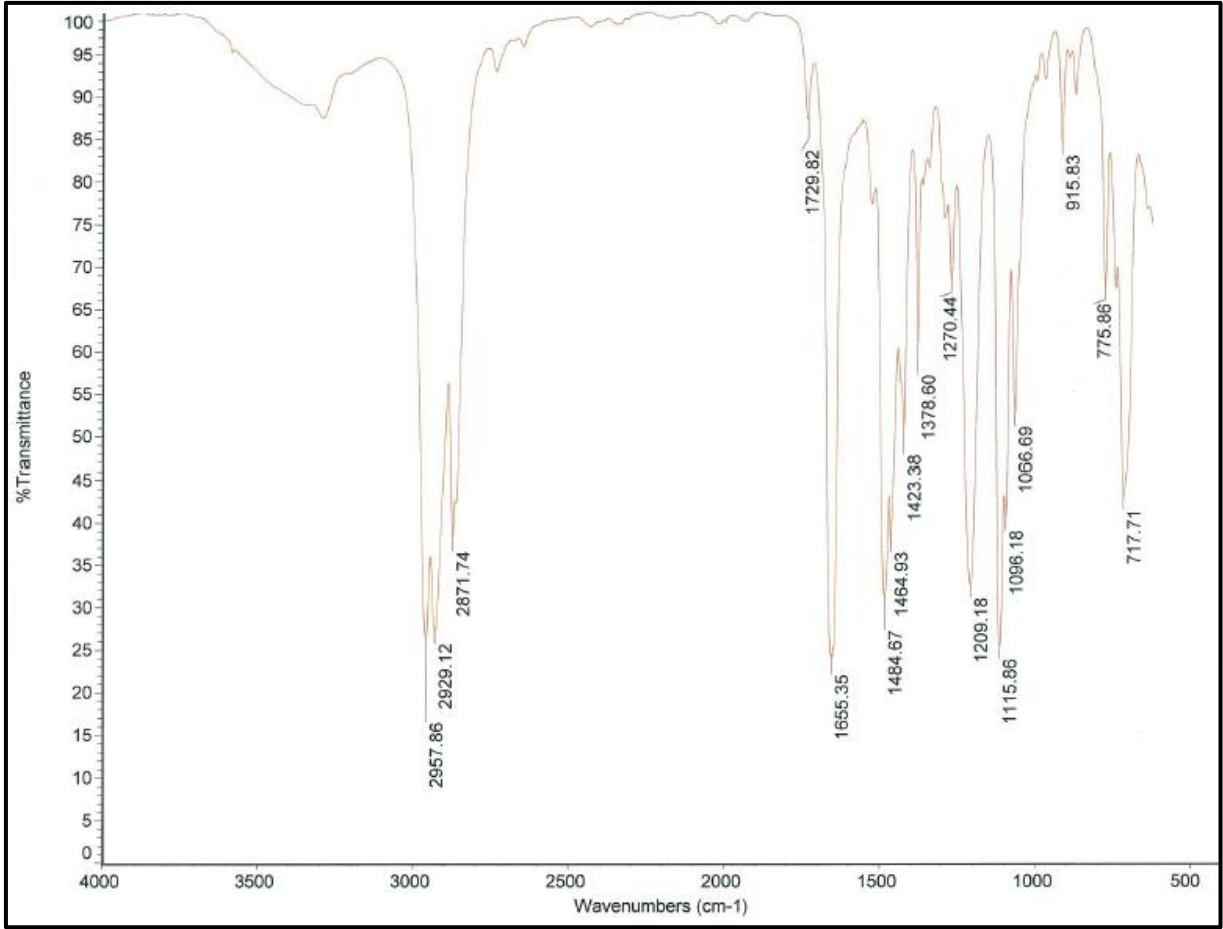
3.2.1. *p*-Bromanil Bileşiğinin 1-Bütantiyol ile Reaksiyonu

p-Bromanil (**14**) bileşiğinin 1-Bütantiyol (**4**) ile etanol varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan sırasıyla; kapalı formülü $C_{22}H_{36}O_2S_4$ olan 2,3,5,6-tetrakis(butiltiyol)siklohekza-2,5-dien-1,4-dione (**15**)^[66] numaralı bileşik, kapalı formülü $C_{10}H_9Br_3O_2S$ olan 2,3,5-tribromo-6-(butiltiyol)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**16**) numaralı bileşik, kapalı formülü $C_{18}H_{28}O_4S_2$ olan 2,5-bis(butiltiyol)-3,6-dietoksi-siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**17**)^[55] numaralı bileşik ve kapalı formülü $C_{18}H_{27}BrO_2S_3$ olan 2-bromo-3,5,6-tris(butiltiyol)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**18**) numaralı bileşik elde edilmiştir. Bu bileşikler kolon çözücü karışımı kloroform:petroleteri (2:1) kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır.



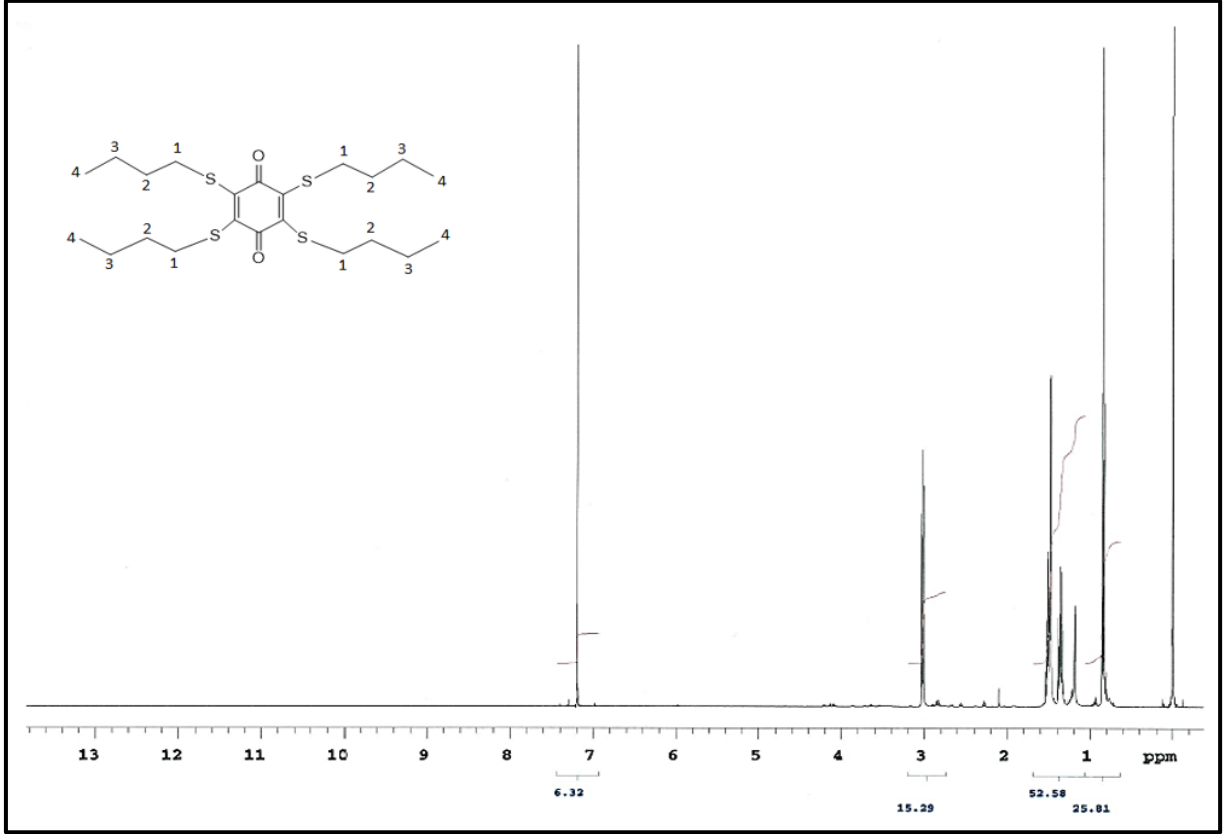
Şekil 3.32 : 15, 16, 17 ve 18 Bileşikleri'nin sentez şeması

(15)^[66] bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=2957 - 2871 \text{ cm}^{-1}$ aralığında (Alifatik-CH gerilmesi) ve $\nu=1655 \text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir (Şekil 3.32).



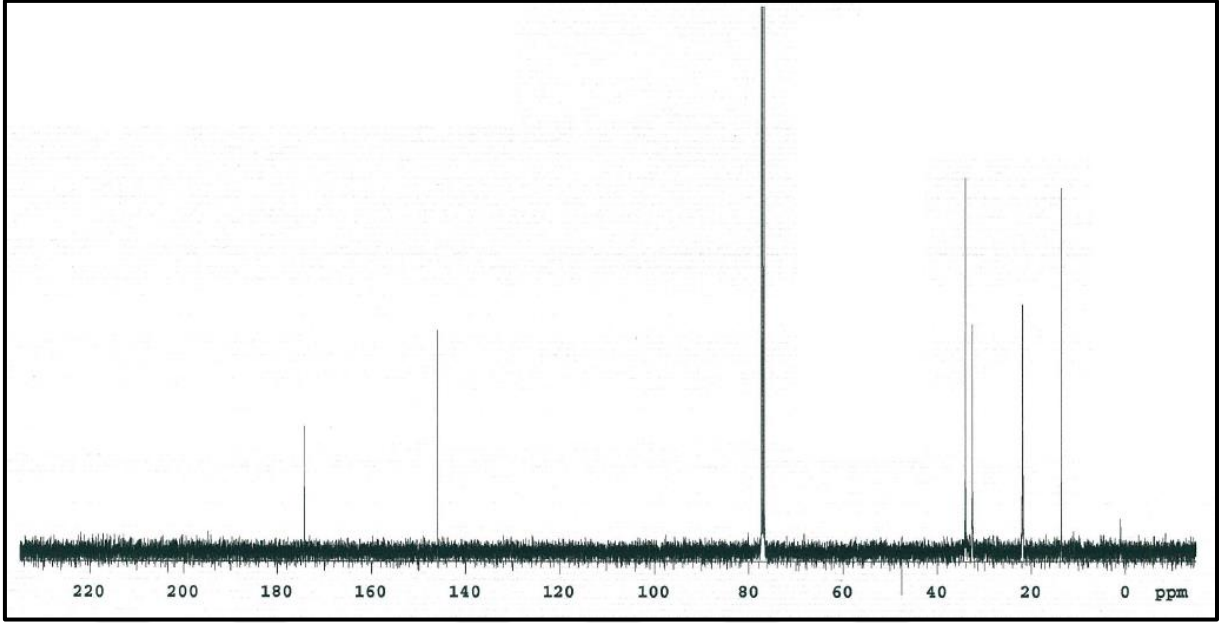
Şekil 3.33 : 15 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu

(15)^[66] bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, elektronegatifliği yüksek olan kükürt atomuna yakın olan 1 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂) ait kimyasal kayma değeri δ=3.023 ppm'de triplet olarak gözlenmiş olup 8 protona karşılık gelmektedir. 2 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise δ=1.537 - 1.453 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup integrali 8 protona karşılık gelmektedir. 3 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değeri δ=1.398 - 1.324 ppm aralığında multipler olarak 8 protona karşılık gelmektedir. 4 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) ait kimyasal kayma değeri ise δ=0.847 ppm'de triplet olarak 12 protona karşılık gelmektedir. (15)^[66] numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.33).



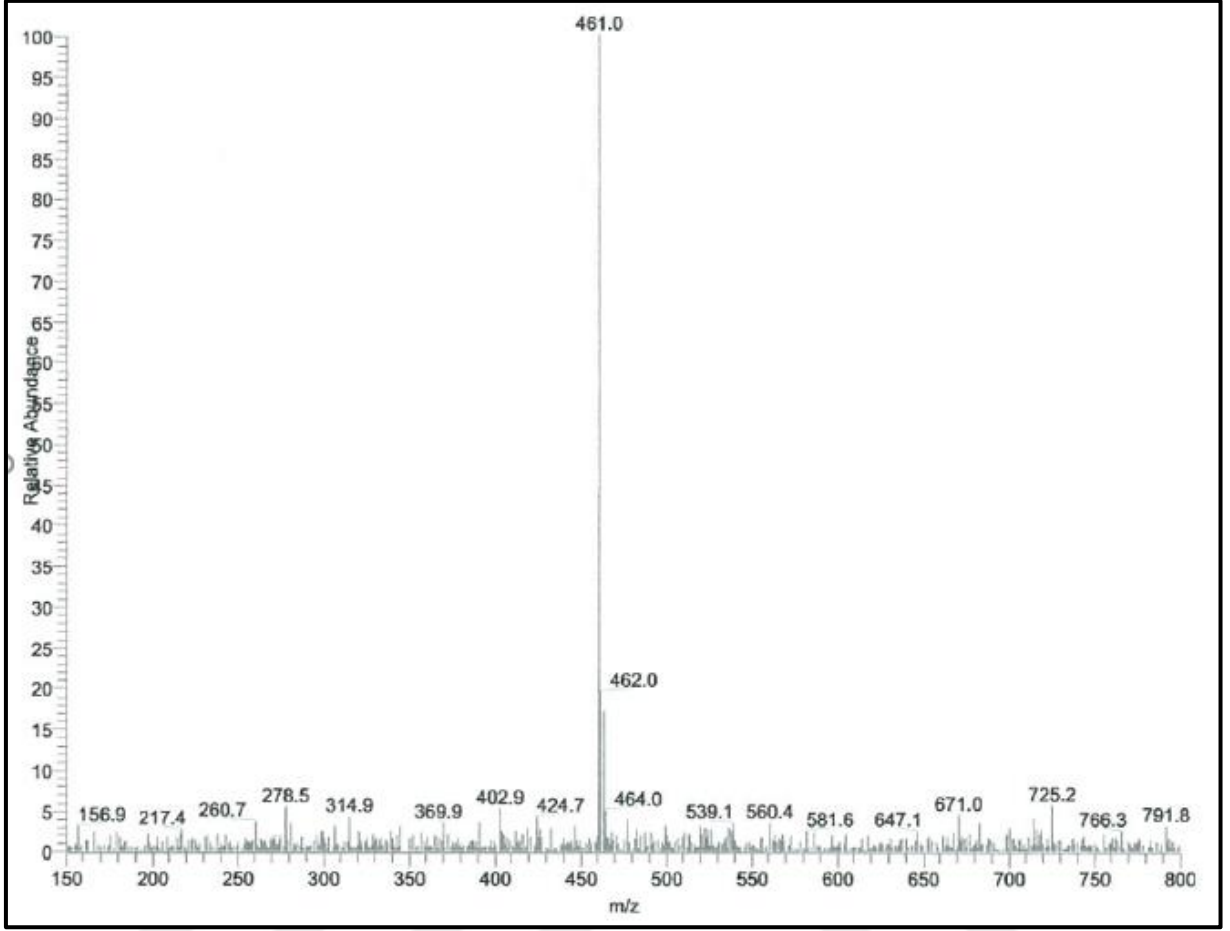
Şekil 3.34 : 15 Bileşiği'nin ¹H-NMR spektrumu

(15)^[66] bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; 13.61, 21.84, 32.55 ppm'de -CH₃, -CH₂ karbonları, δ=34.15 -SCH₂ karbonları, δ=146.059 ppm'de (C_{arom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise yapının simetrik olmasından ötürü tek pik olarak (C=O_{kinon}) δ=174.237 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.34).



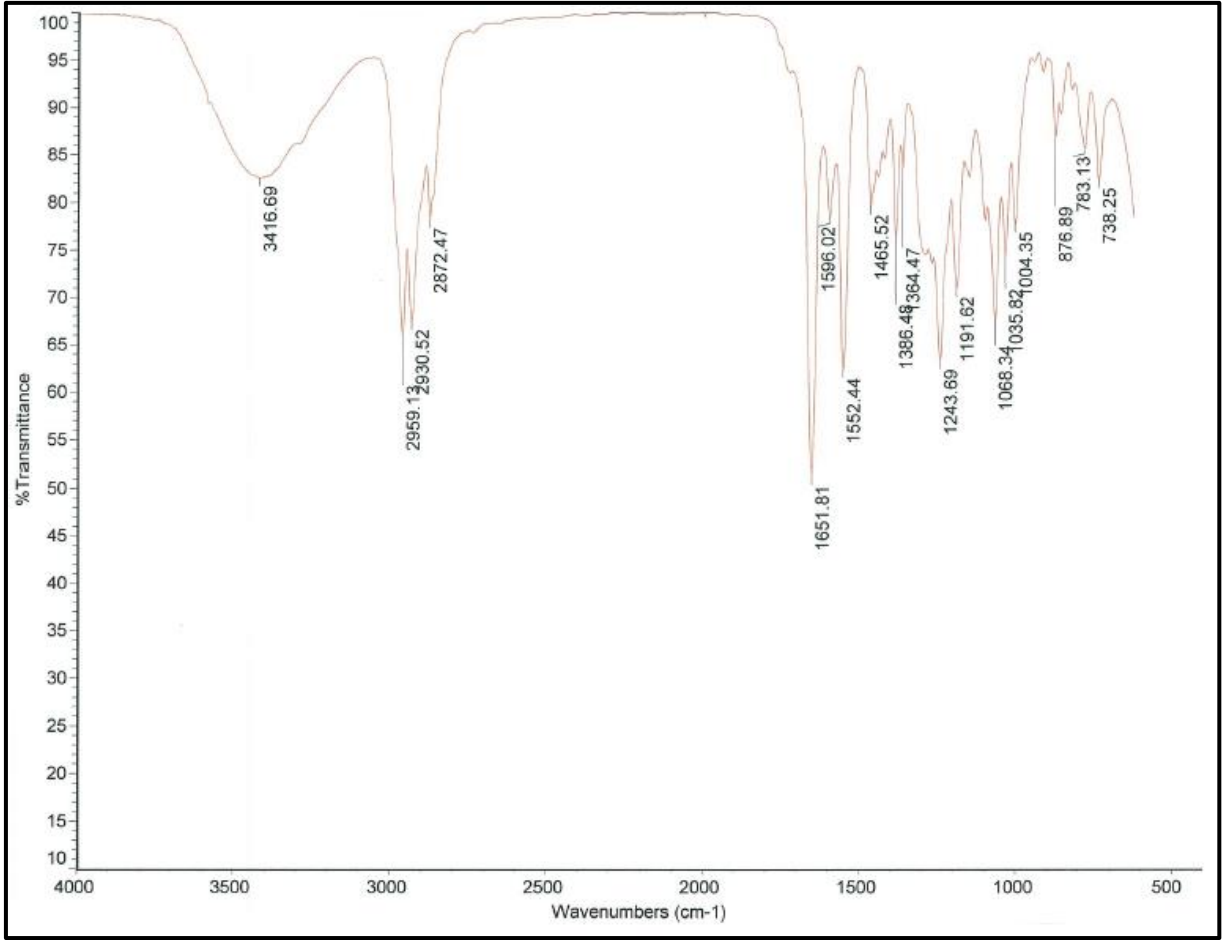
Şekil 3.35 : 15 Bileşiği'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}_4$ ($M_A=460.77$ g/mol) olan (15)^[66] numaralı bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spekturumu alınmıştır. Alınan spektruma göre m/z: 461.0'da $[\text{M}+\text{H}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün olduğunu göstermektedir (Şekil 3.35).



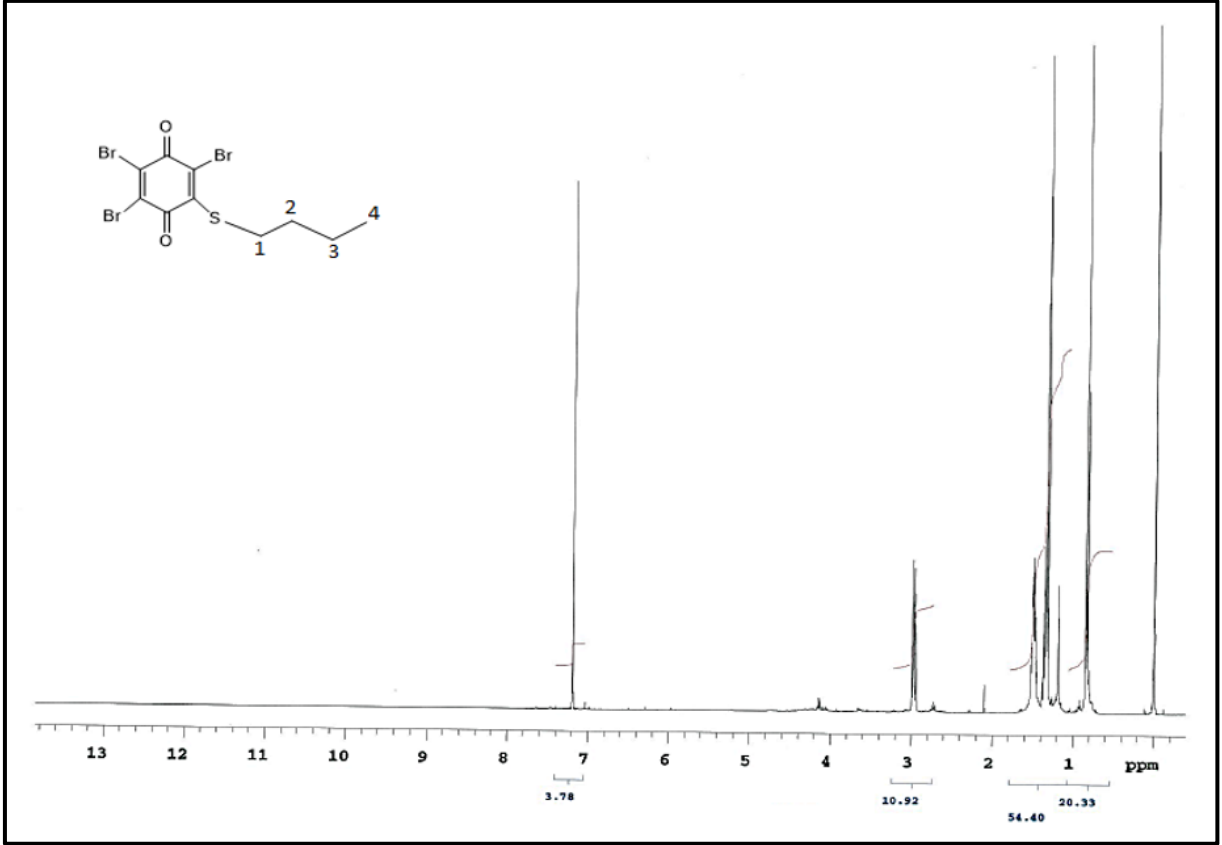
Şekil 3.36 : 15 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu

16 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=2959 - 2872 \text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi) ve $\nu=1651 \text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir (Şekil 3.36).



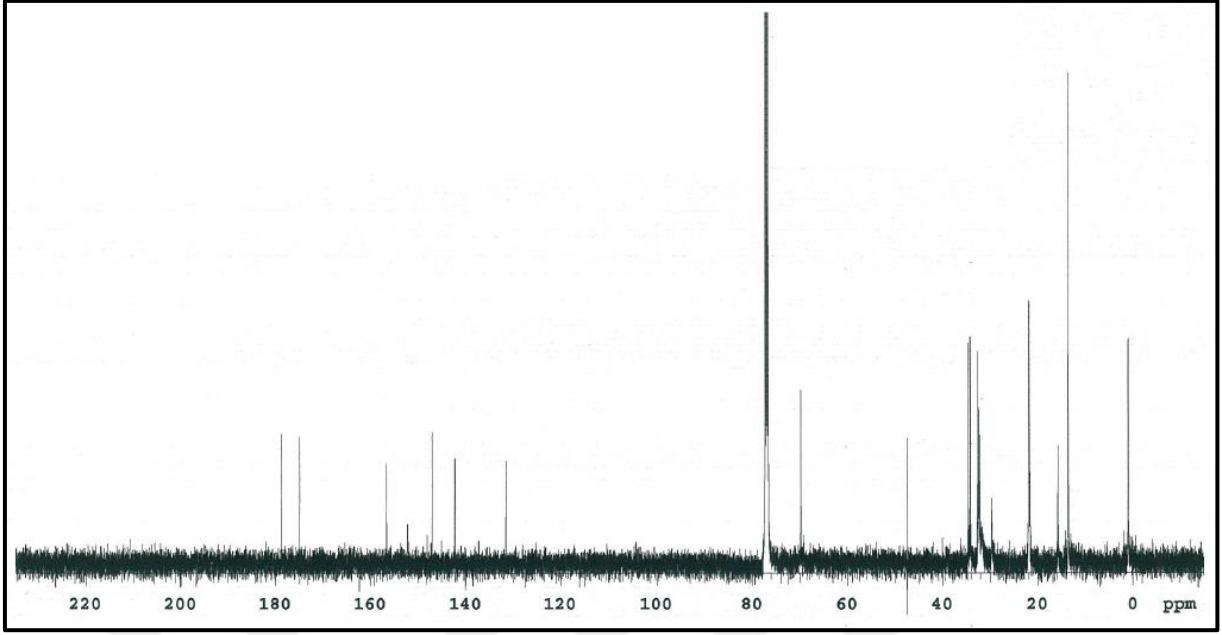
Şekil 3.37 : 16 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu

16 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, elektronegatifliği yüksek olan kükürt atomuna yakın olan 1 numaralı alifatik protonlarına (S-CH_2) ait kimyasal kayma değeri $\delta=2.999 - 2.947$ ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup 2 protona karşılık gelmektedir. 2 numaralı alifatik protonlarına ($\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=1.524 - 1.459$ ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. 3 numaralı alifatik protonlarına ($\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) ait kimyasal kayma değeri $\delta=1.385 - 1.314$ ppm aralığında multipler olarak 2 protona karşılık gelmektedir. 4 numaralı alifatik protonlarına ($\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) ait kimyasal kayma değeri ise $\delta=0.854 - 0.797$ ppm aralığında multipler olarak 3 protona karşılık gelmektedir. 8 numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.37).



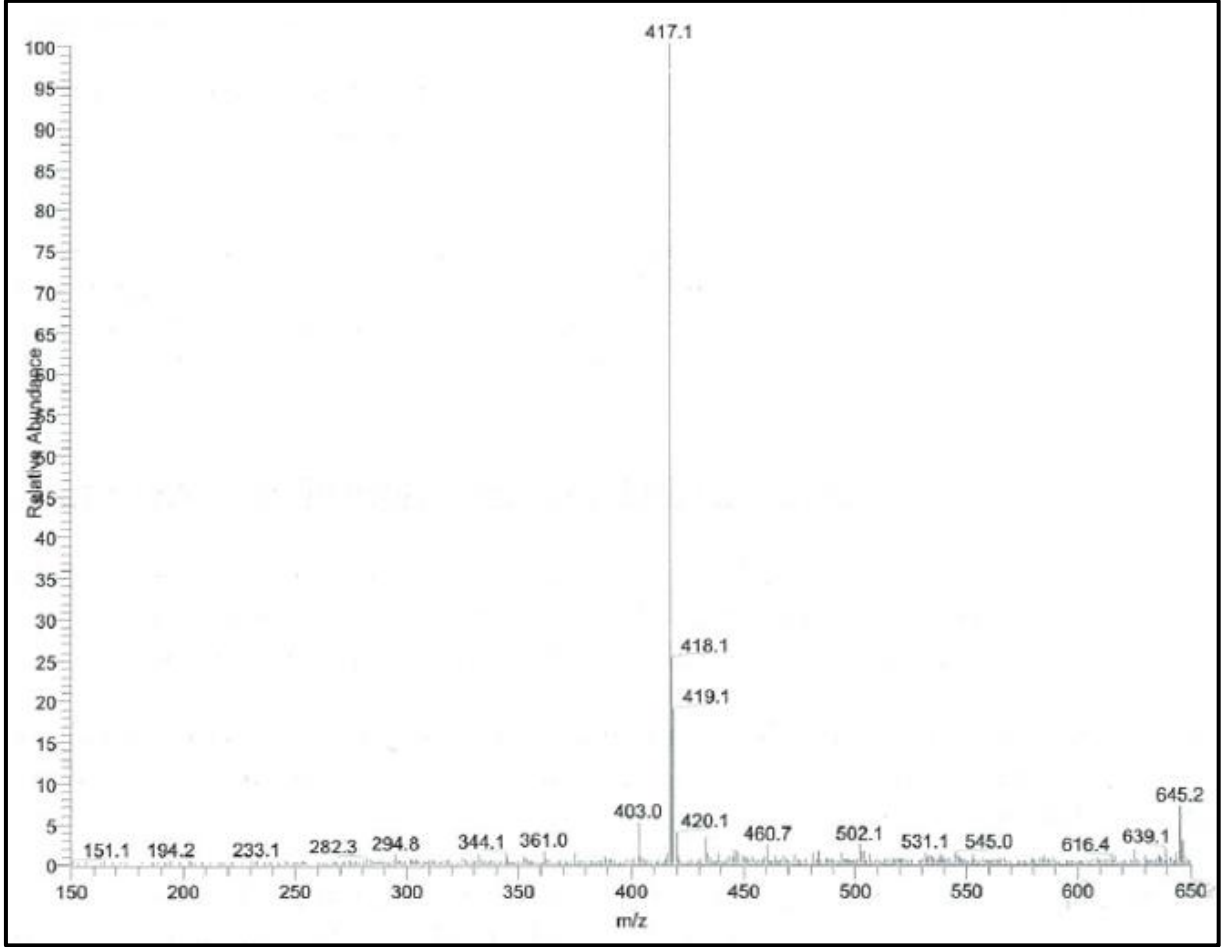
Şekil 3.38 : 16 Bileşiği'nin ^1H -NMR spektrumu

16 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; 13.61, 15.74, 21.82 ppm'de $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ karbonları, $\delta=34.58$ $-\text{SCH}_2$ karbonları, $\delta = 156.69, 147.13, 142.33, 131.60$ ppm'de (C_{arom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) $\delta=174.96$ ve 178.71 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.38).



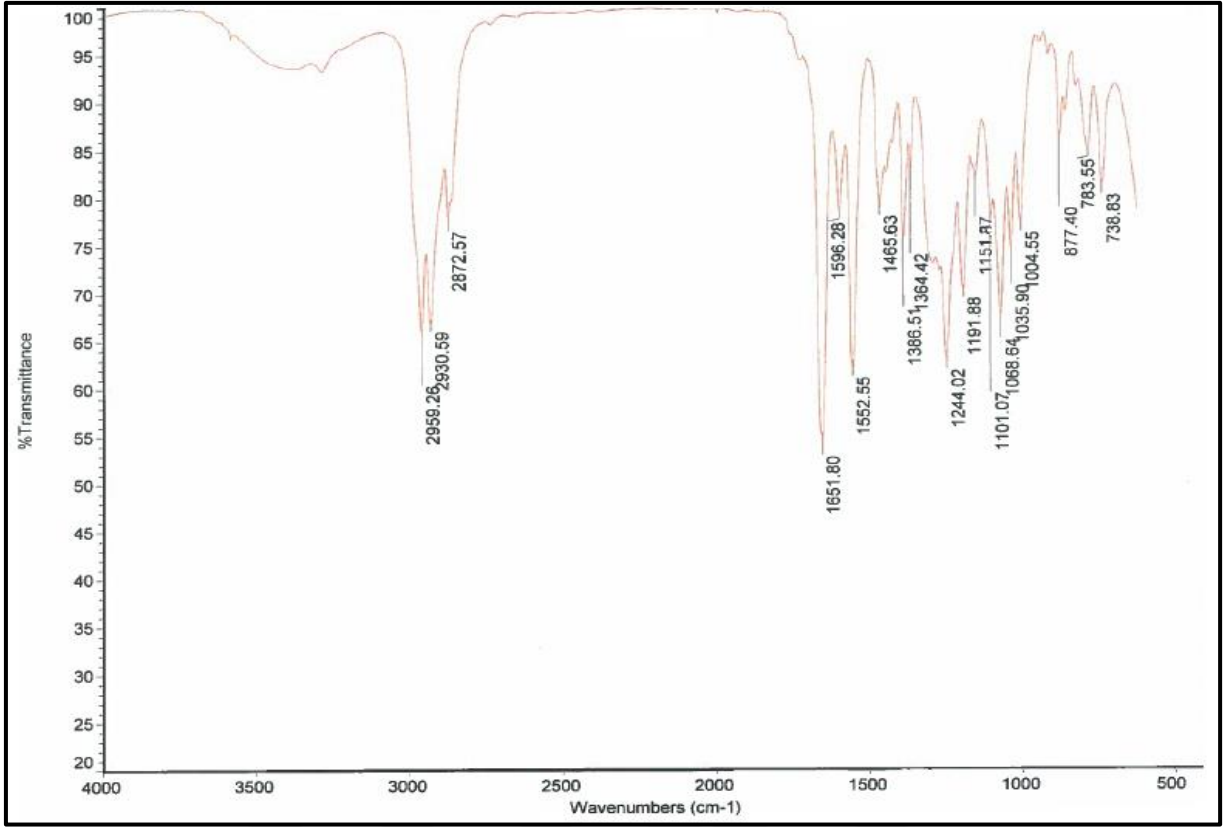
Şekil 3.39 : **16** Bileşiği'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{SBr}_3$ ($M_A=432.95$ g/mol) olan **16** numaralı bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spekturumu alınmıştır. Alınan spektruma göre m/z: 417.1'de $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.39).



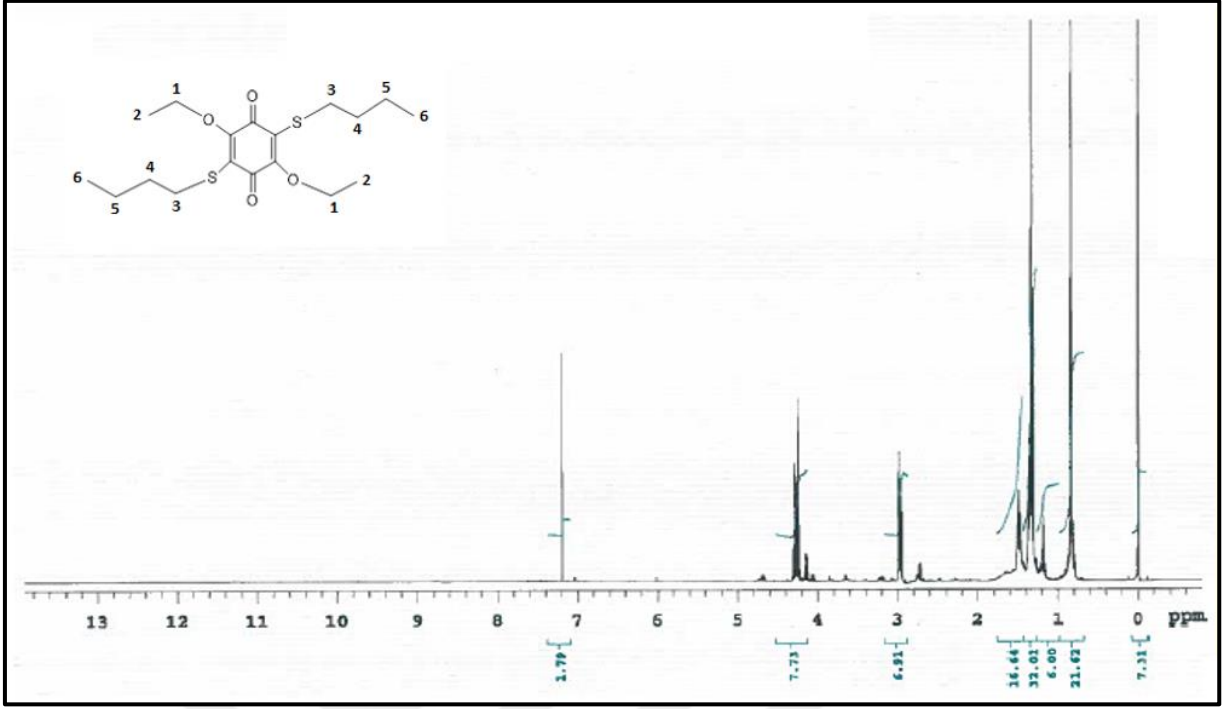
Şekil 3.40 : 16 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu

(17)^[55] bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=2959 - 2872 \text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi) ve $\nu=1651 \text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir (Şekil 3.40).



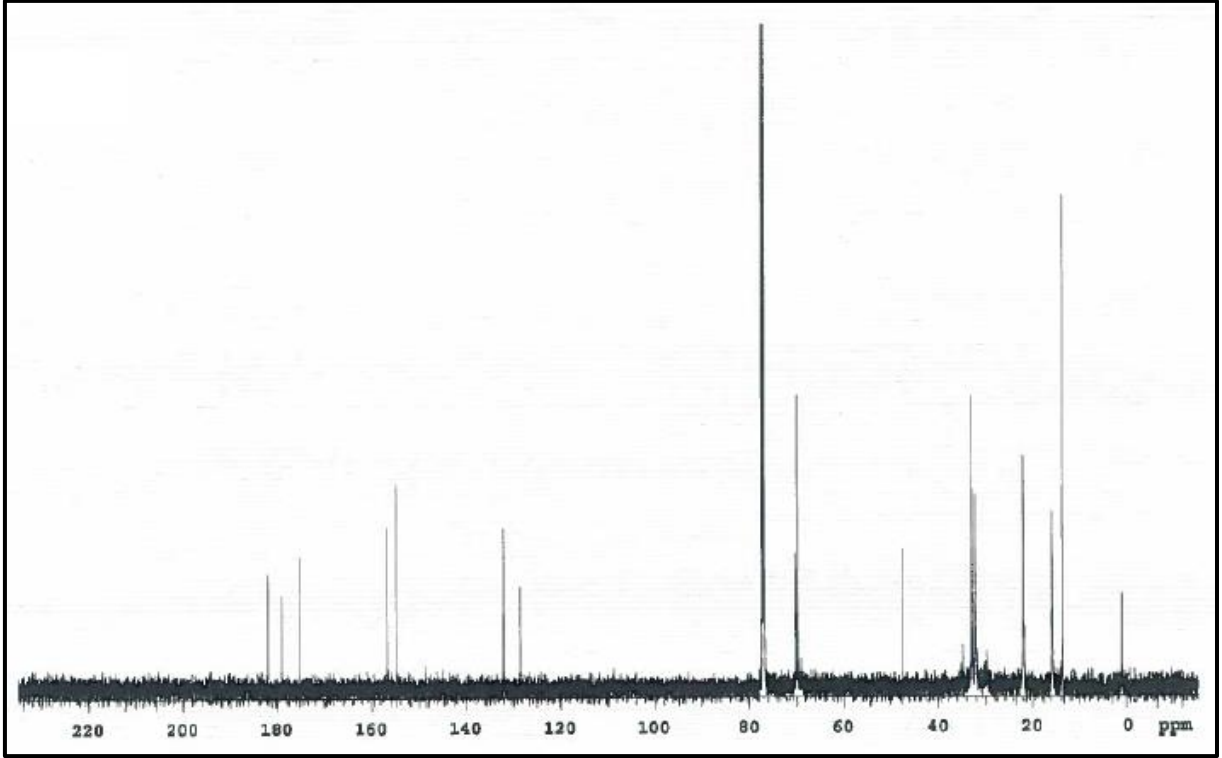
Şekil 3.41 : 17 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu

(17)^[55] bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, Oksijen atomu kükürtten daha elektronegatif olduğu için oksijen atomuna yakın olan 1 ve 2 numaralı alifatik protonlarına (O-CH₂-CH₃) ait kimyasal kayma değeri δ=4.304 – 4.224 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup 10 protona karşılık gelmektedir. 3 numaralı elektronegatifliği yüksek olan kükürt atomuna yakın olan alifatik protonlarına (S-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise δ=2.908 - 2.947 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup integrali 4 protona karşılık gelmektedir. 4 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise δ=1.523 - 1.475 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup integrali 4 protona karşılık gelmektedir. 5 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değeri δ=1.489 - 1.373 ppm aralığında multipler olarak 4 protona karşılık gelmektedir. 4 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) ait kimyasal kayma değeri ise δ=0.881 - 0.829 ppm aralığında multipler olarak 6 protona karşılık gelmektedir. (17)^[55] numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.41).



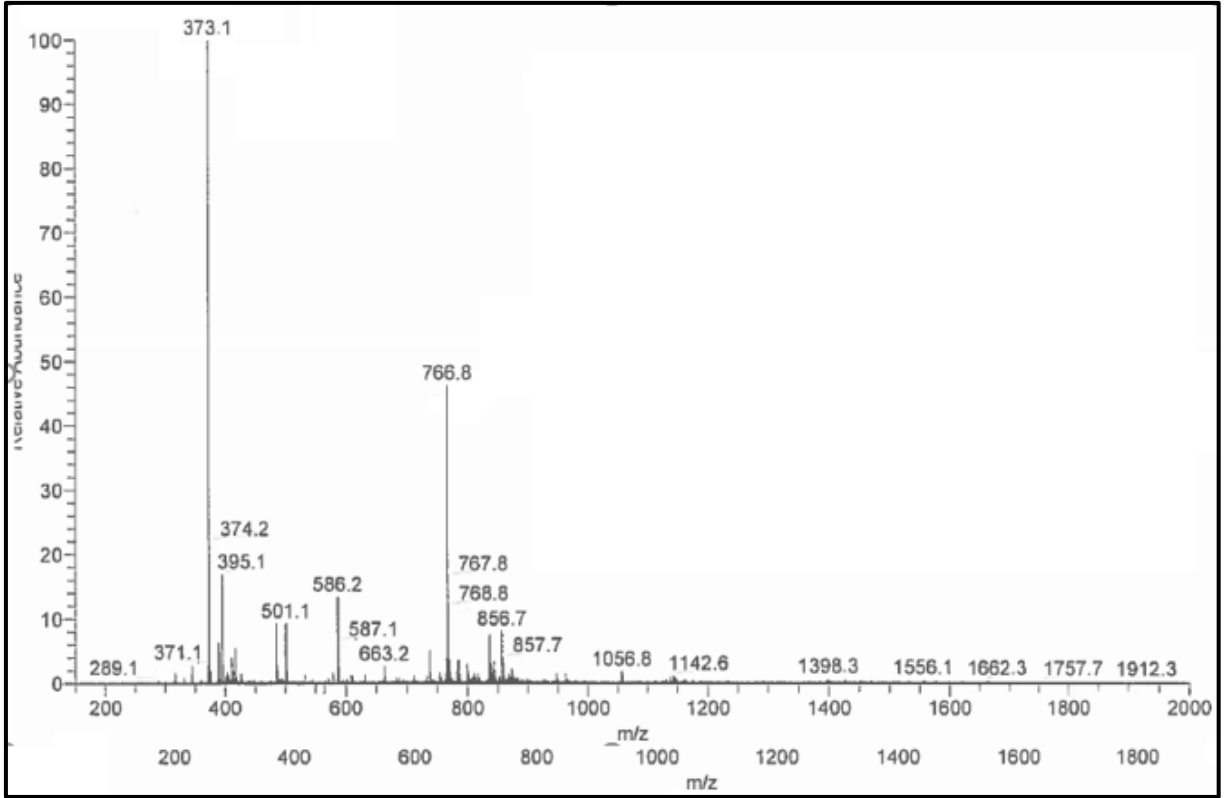
Şekil 3.42 : 17 Bileşiği'nin ¹H-NMR spektrumu

(17)^[55] bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; 13.71, 15.80, 21.82, 32.20 ppm de -CH₃, -CH₂ karbonları, δ=33.01 -SCH₂ karbonları, δ=69.81 -OCH₂ karbonları, δ=156.76, 154.78, 132.06, 128.53 ppm'de (C_{arom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise yapının simetrik olmasından ötürü tek pik olarak (C=O_{kinon}) δ = 179.211 ve 182.01 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.42).



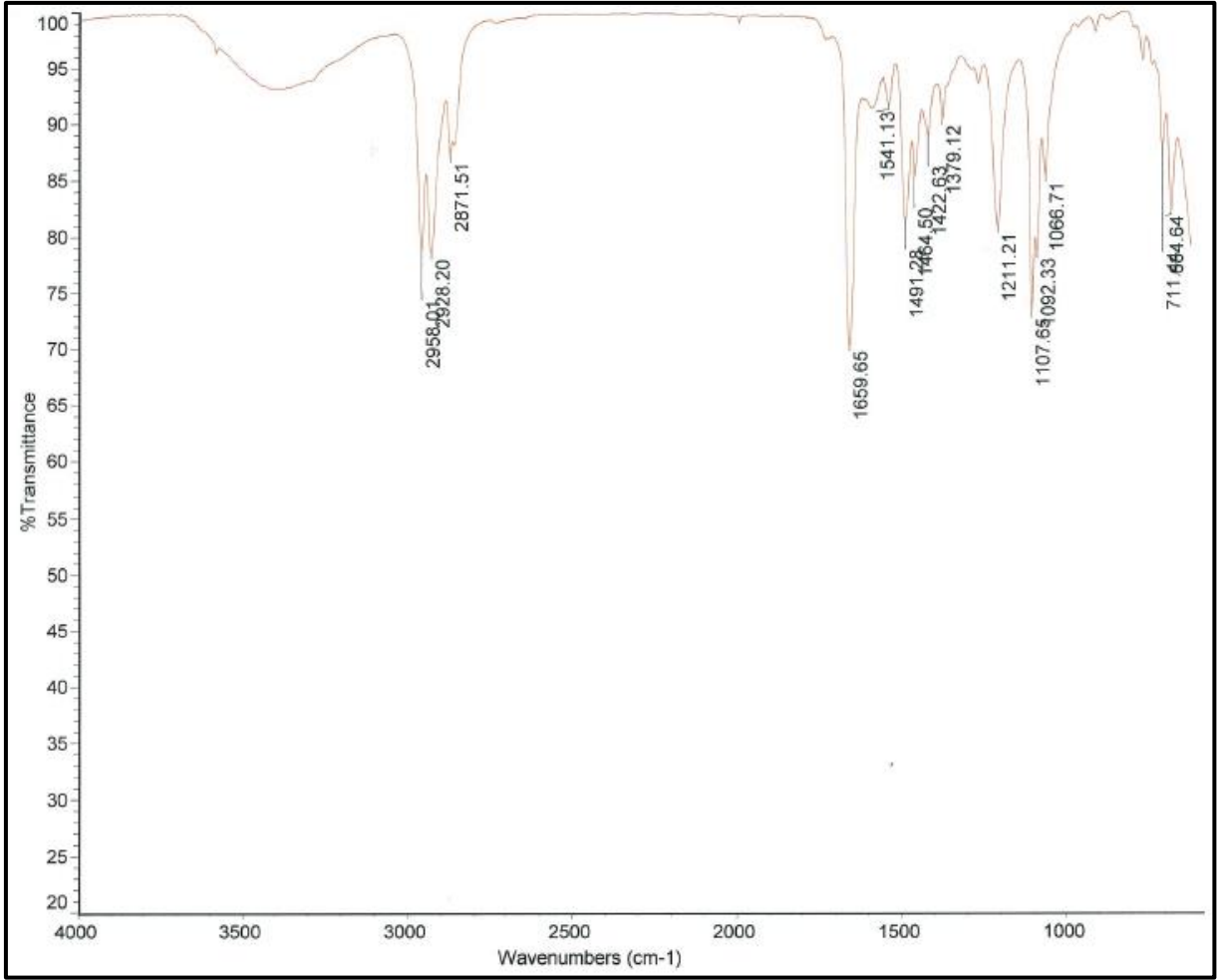
Şekil 3.43 : 17 Bileşiği'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2$ ($M_A=372.54$ g/mol) olan (17)^[55] numaralı bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spekturumu alınmıştır. Alınan spektruma göre m/z: 373.1'de $[\text{M}+\text{H}]^+$ moleköl iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.43).



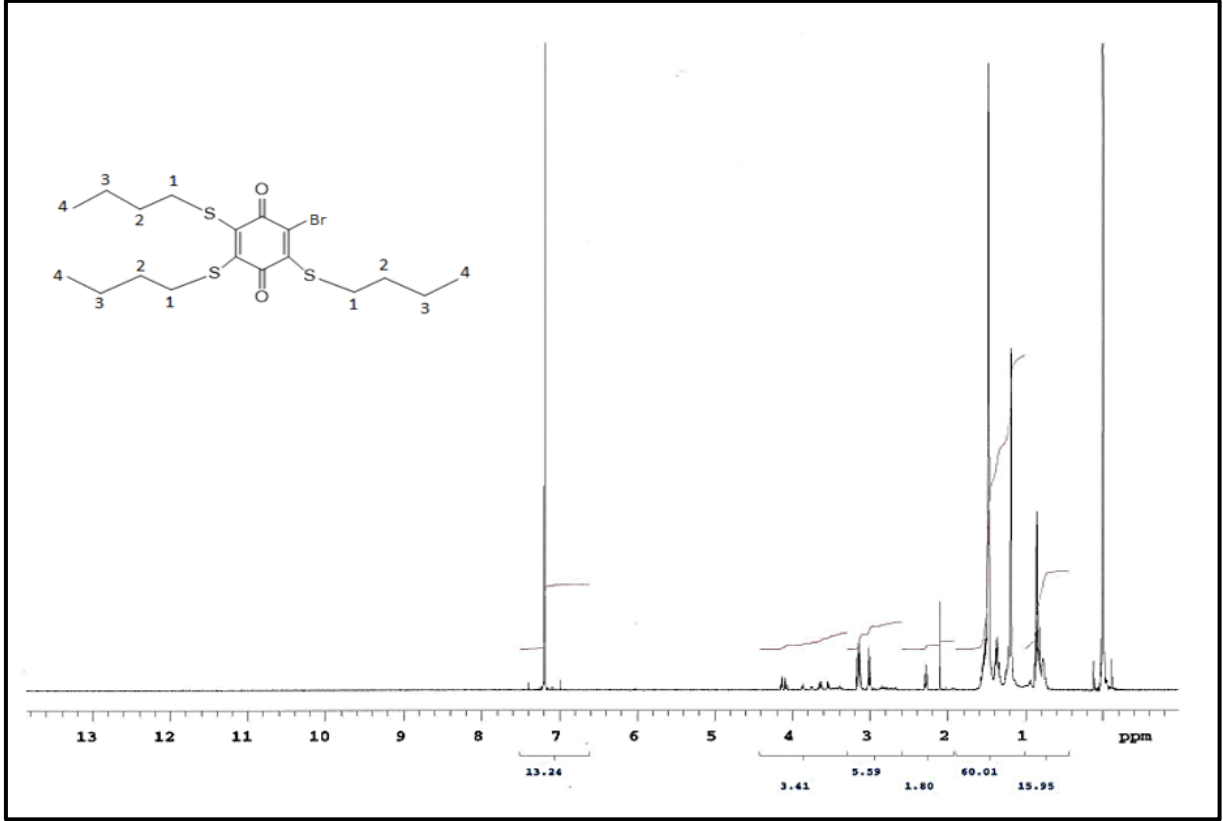
Şekil 3.44 : 17 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu

18 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=2958 - 2871 \text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi) ve $\nu=1659 \text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk göstermektedir (Şekil 3.44).



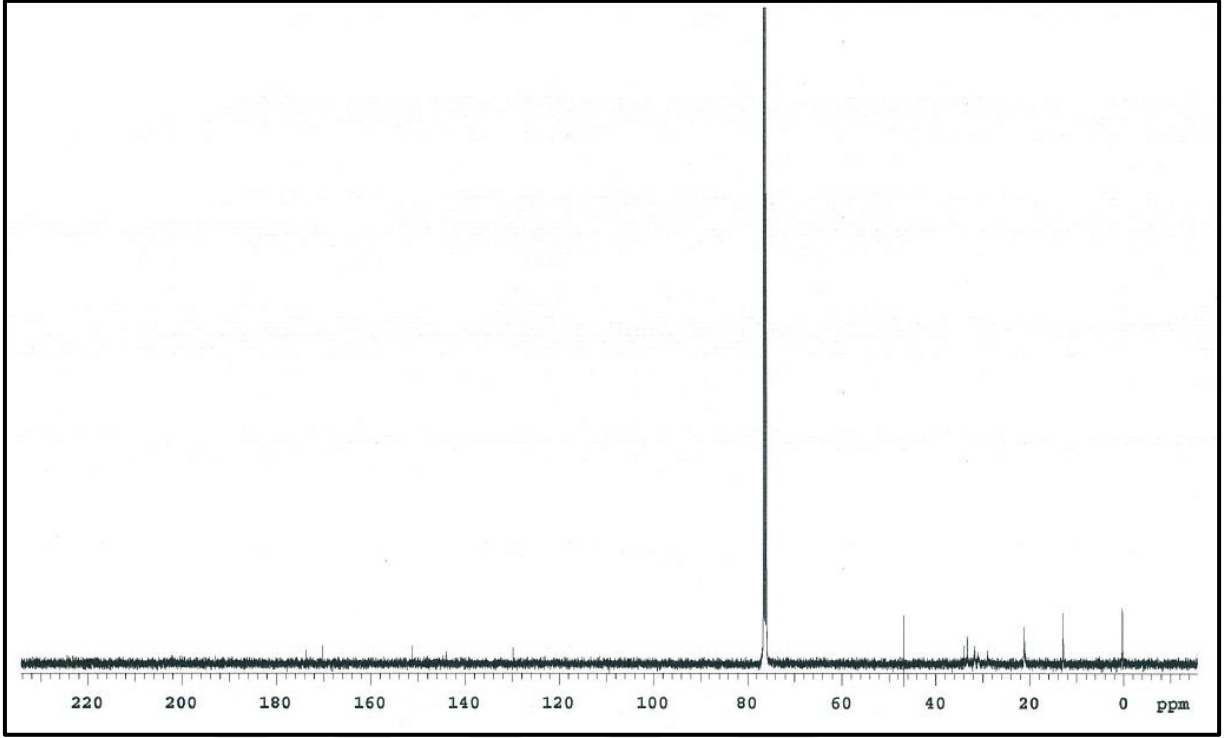
Şekil 3.45 : 18 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu

18 bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, elektronegatifliği yüksek olan kükürt atomuna yakın olan 1 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂) ait kimyasal kayma değeri 3.171 - 3.119 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup 6 protona karşılık gelmektedir. 2 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise 1.572 - 1.507 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup integrali 6 protona karşılık gelmektedir. 3 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değeri 1.479 - 1.332 ppm aralığında multipler olarak 6 protona karşılık gelmektedir. 4 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) ait kimyasal kayma değeri ise 0.879 - 0.812 ppm aralığında multipler olarak 9 protona karşılık gelmektedir. **18** numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.45).



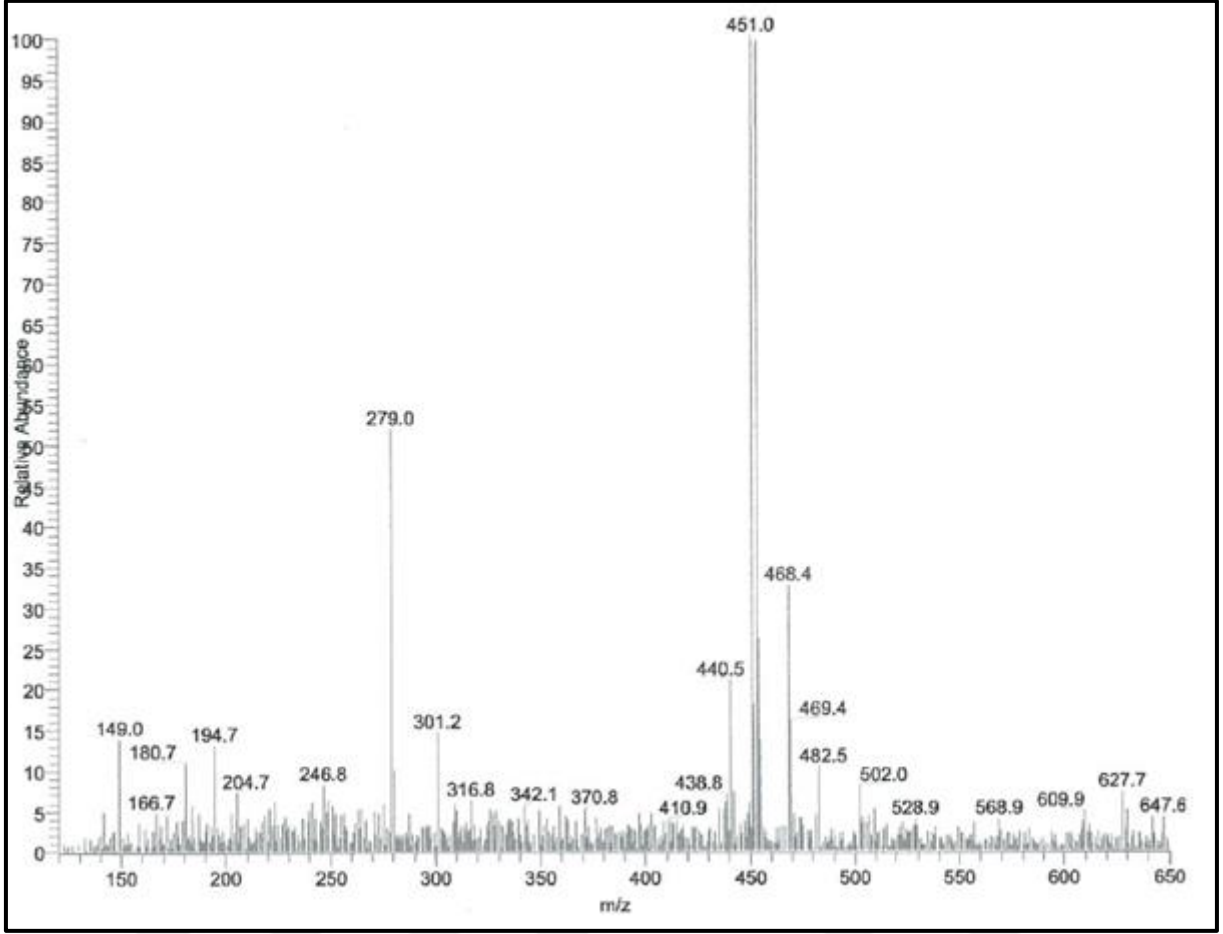
Şekil 3.46 : 18 Bileşiği'nin ¹H-NMR spektrumu

18 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; 12.90, 21.14 ve 28.98 ppm de -CH₃, -CH₂-CH₂ karbonları yapının simetrik olmasından dolayı tek pik olarak, δ = 34.06, 33.42 ve 33.34 ppm'de (-SCH₂) karbonları, yapının simetrik olmasından dolayı aromatik halkadaki karbonlar tek pik olarak, δ=151.17 ppm'de (C_{arom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar (C=O_{kinon}) δ = 173.75 ve 170.35 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.46).



Şekil 3.47 : **18** Bileşiği'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BrO}_2\text{S}_3$ ($M_A=451.50$ g/mol) olan **18** numaralı bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spekturumu alınmıştır. Alınan spektruma göre m/z: 451.0'da $[\text{M}+\text{H}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.47).

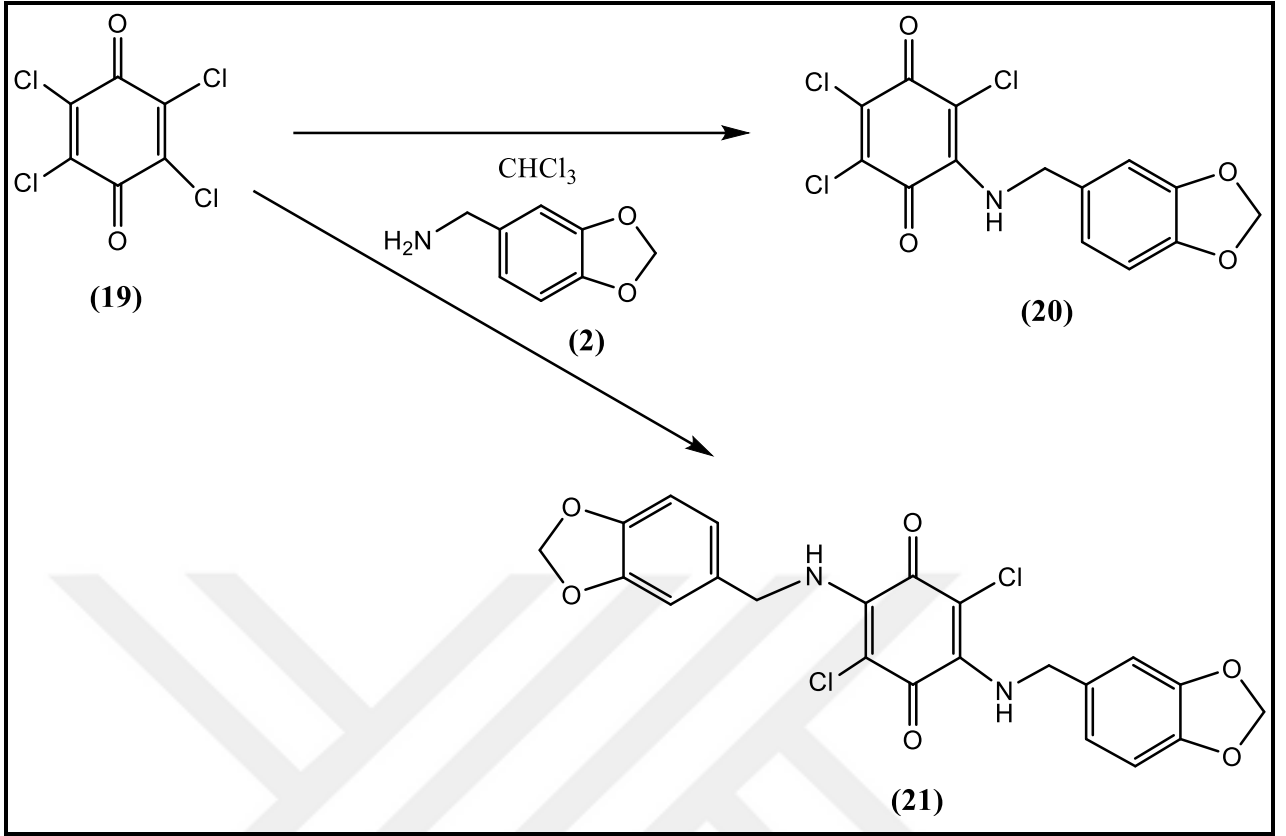


Şekil 3.48 : 18 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu

3.3. *p*-KLORANİL BİLEŞİĞİNİN TİYOLLER VE AMİNER İLE REAKSİYONLARI

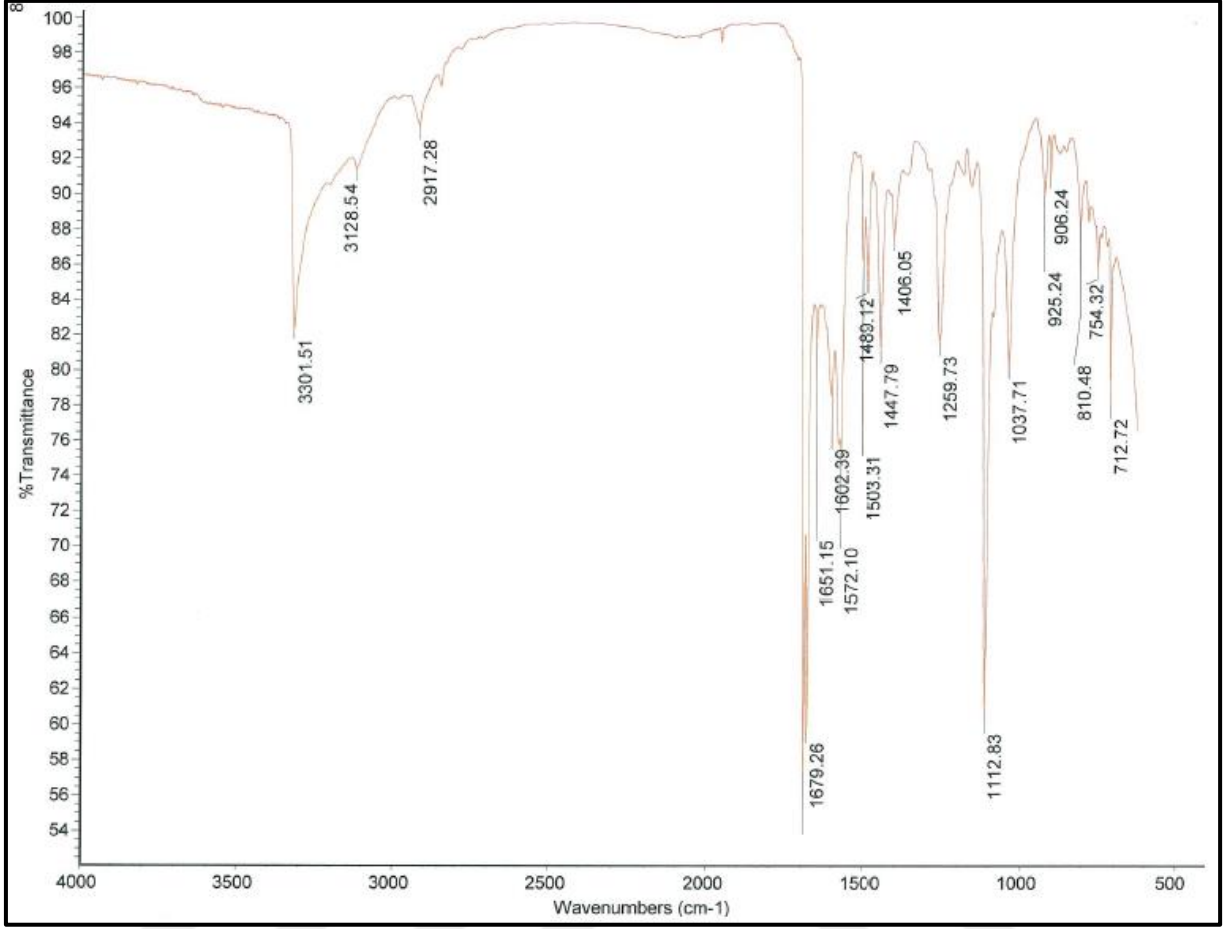
3.3.1. *p*-Kloranil Bileşiğinin Piperonil Amin ile Reaksiyonu

p-kloranil (**19**) bileşiğinin Piperonil Amin (**2**) bileşiği ile kloroform varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan sırasıyla; kapalı formülü $C_{14}H_8Cl_3NO_4$ olan 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3,5,6-triklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**20**) numaralı bileşik ve kapalı formülü $C_{22}H_{16}Cl_2N_2O_6$ olan 2,5-bis((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3,6-diklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**21**) numaralı bileşik elde edilmiştir. Bu bileşikler kolon çözücüsü olan kloroform kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır.



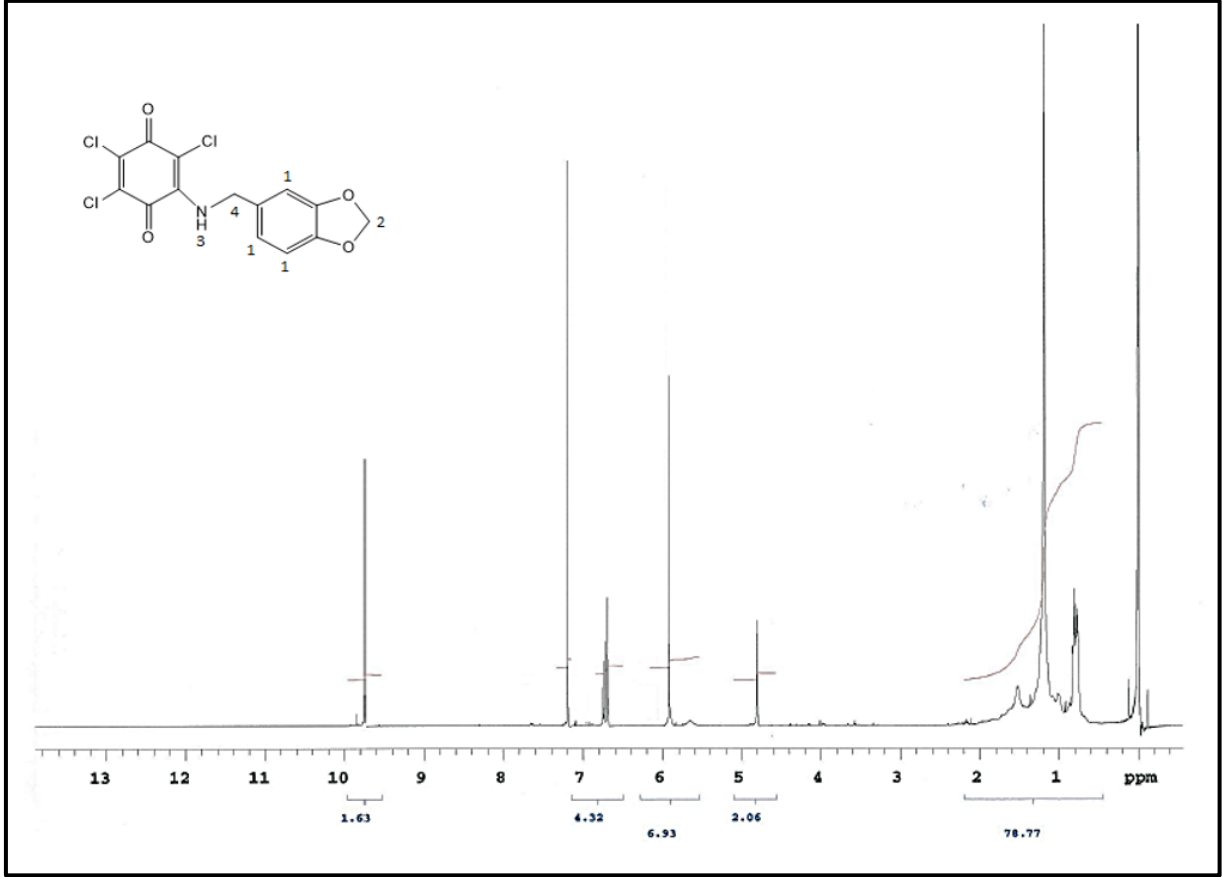
Şekil 3.49 : 20 ve 21 Bileşikleri'nin sentez şeması

20 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3301 \text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilmesi), $\nu=3128 \text{ cm}^{-1}$ (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2917 \text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1679 \text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1572 \text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk gösterir (Şekil 3.49).



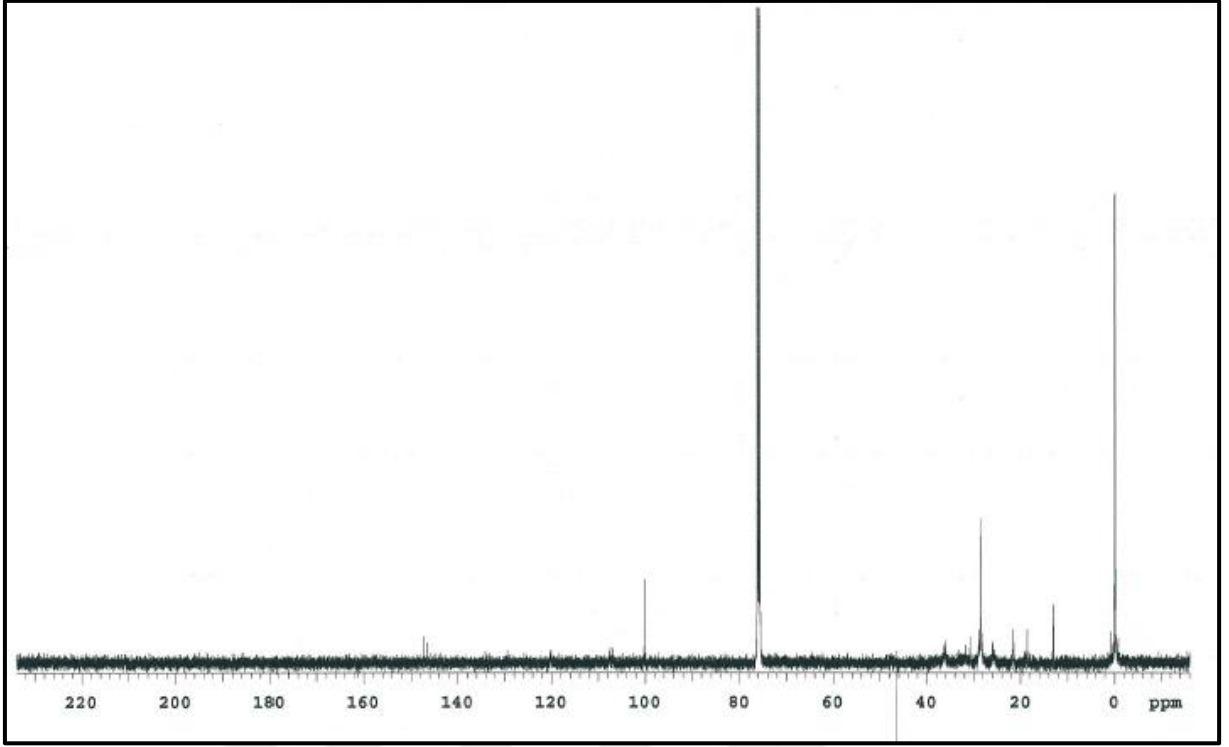
Şekil 3.50 : 20 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu

20 bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, δ = 6.746 – 6.683 ppm aralığında 1 numaralı aromatik halka protonlarına ait pik toplam 3 protona karşılık gelmektedir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 2 numaralı alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri δ =5.917 – 5.911 ppm aralığında gözlenmiş olup 2 protona karşılık gelmektedir. 3 numaralı N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri δ =5.641 ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. 4 numaralı alifatik protonlarına (-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise δ = 4.811 - 4.799 ppm'de gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. 20 numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.50).



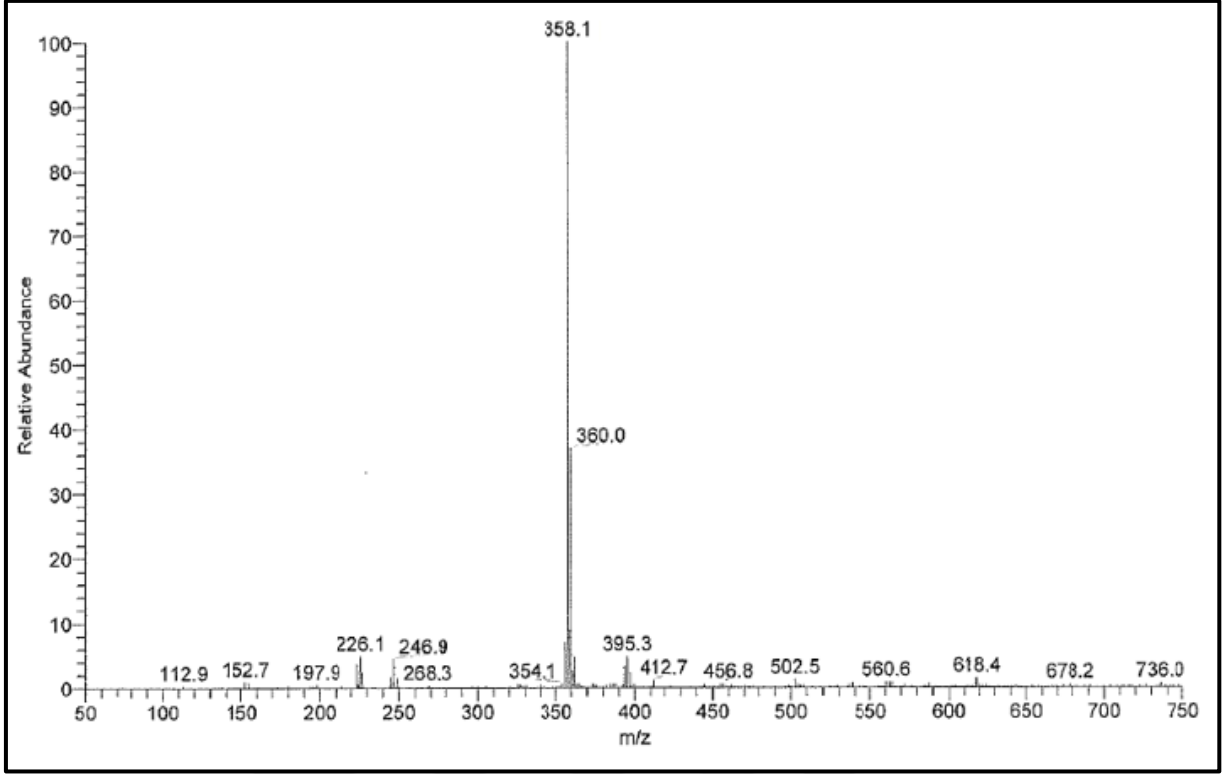
Şekil 3.51 : 20 Bileşiği'nin ¹H-NMR spektrumu

20 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; $\delta = 46.40$ ppm'de ($-NCH_2$) karbonları, $\delta = 100.21$ ($-OCH_2$) karbonları, $\delta = 146.52, 129.46, 120.18, 107.53, 107.16, 100.21, 76.15, 76.00, 75.90, 75.64$ ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), ($C=O_{kinon}$) $\delta = 161.19$ ve 147.16 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.51).



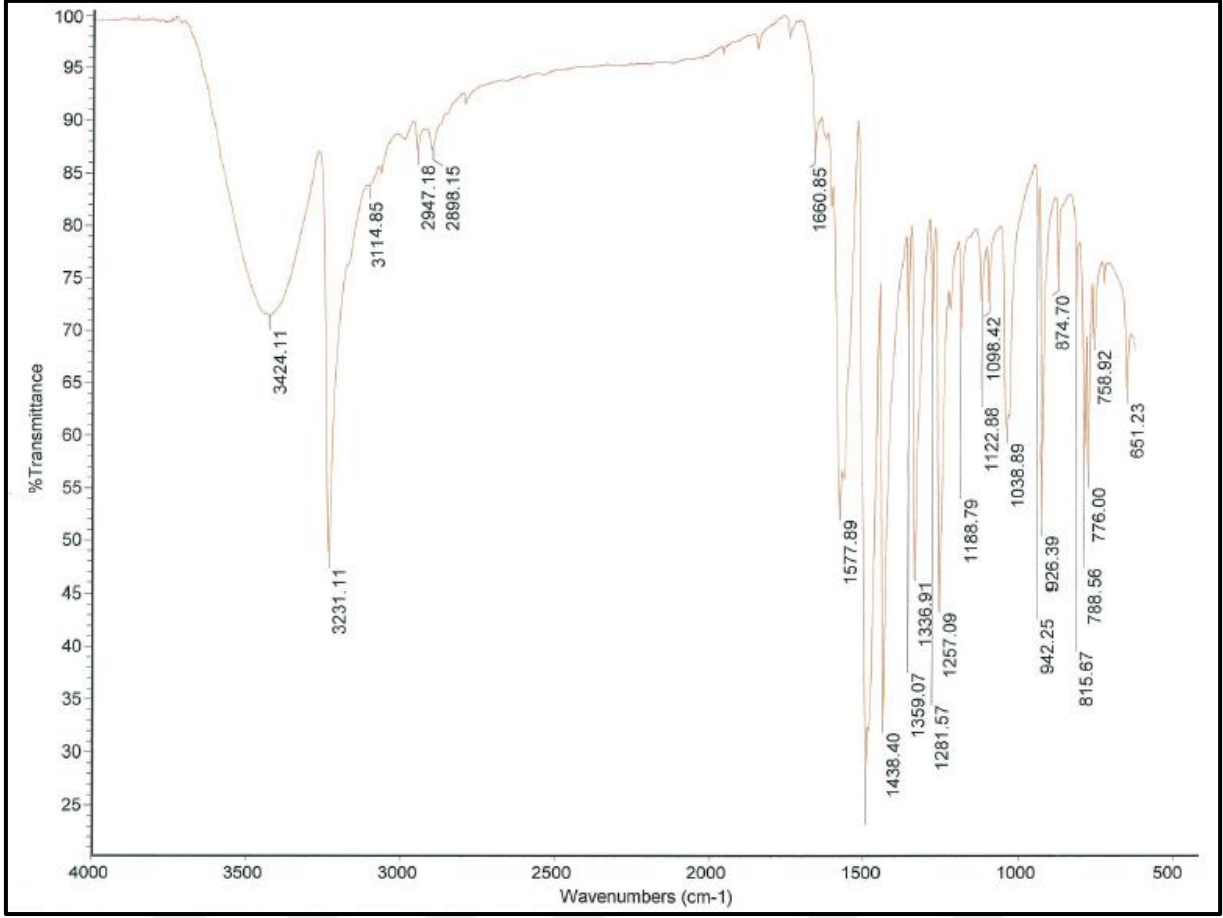
Şekil 3.52 : **20** Bileşiği'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_4$ ($M_A=360.57$ g/mol) olan **20** numaralı bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spekturumu alınmıştır. Alınan spektruma göre m/z: 358.1'de $[\text{M}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.52).



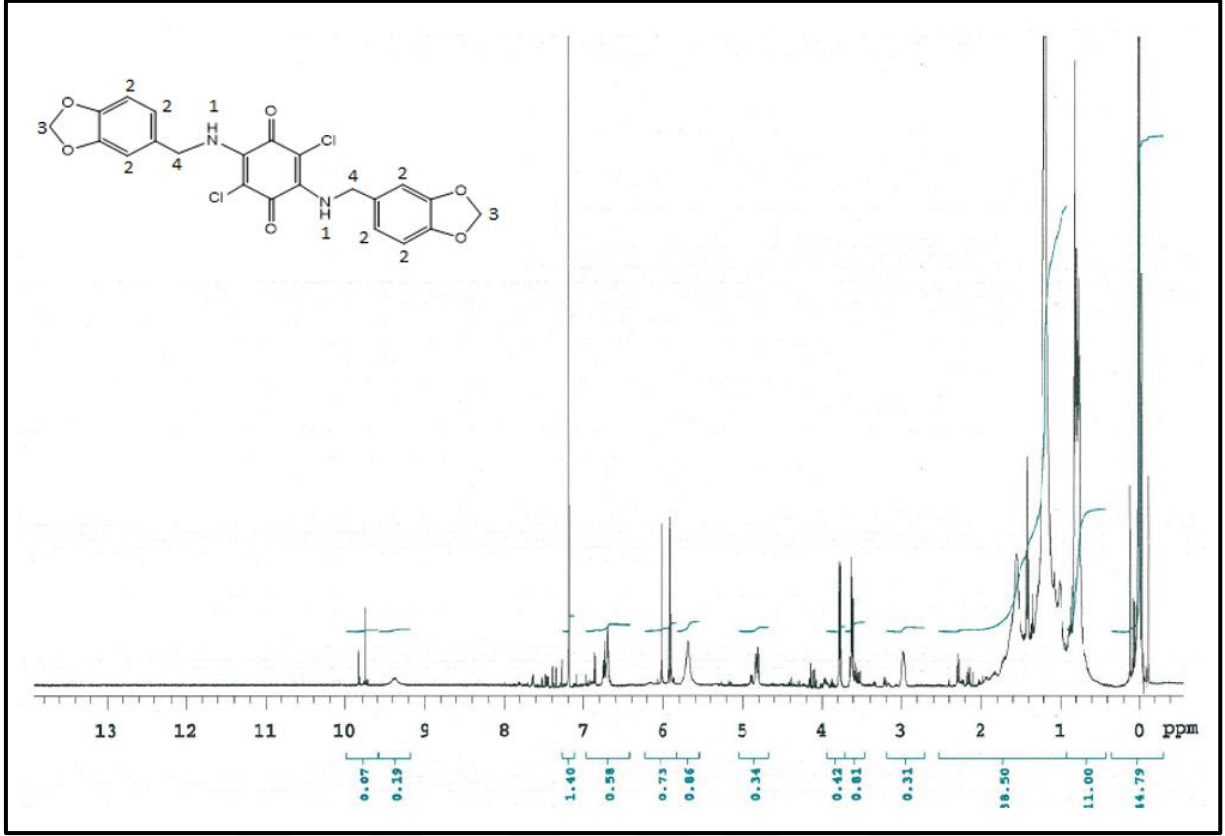
Şekil 3.53 : 20 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu

21 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3231 \text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilmesi), $\nu=3114 \text{ cm}^{-1}$ (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2947 - 2898 \text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1660 \text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1577 \text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk gösterir (Şekil 3.43).



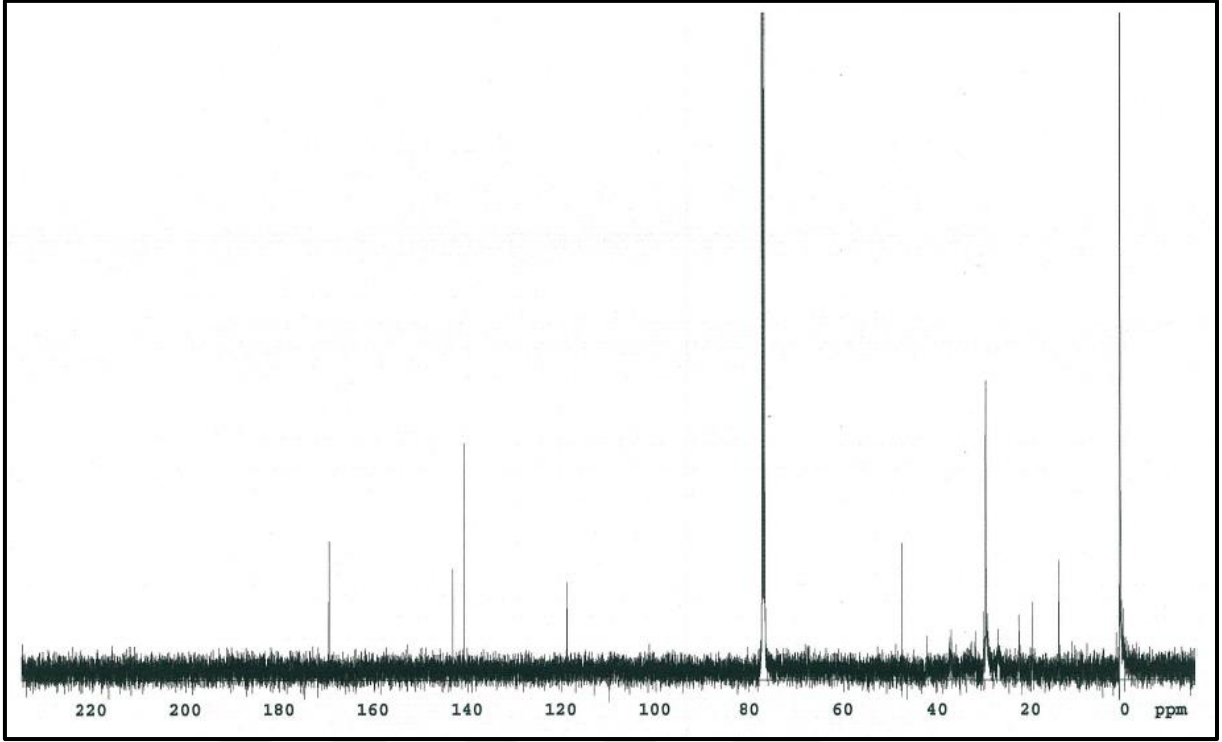
Şekil 3.54 : 21 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu

21 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, 1 numaralı N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri 6.979 ppm'de 2 protona karşılık gelerek tek bir pik olarak gözlenmiştir. $\delta = 6.738 - 6.680$ ppm aralığında 2 numaralı aromatik halka protonlarına ait pik toplam 6 protona karşılık gelmektedir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 3 numaralı alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta = 5.924 - 5.904$ ppm aralığında gözlenmiş olup 4 protona karşılık gelmektedir. 4 numaralı alifatik protonlarına ($-\text{CH}_2$) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta = 4.891 - 4.879$ ppm'de gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. 21 numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.54).



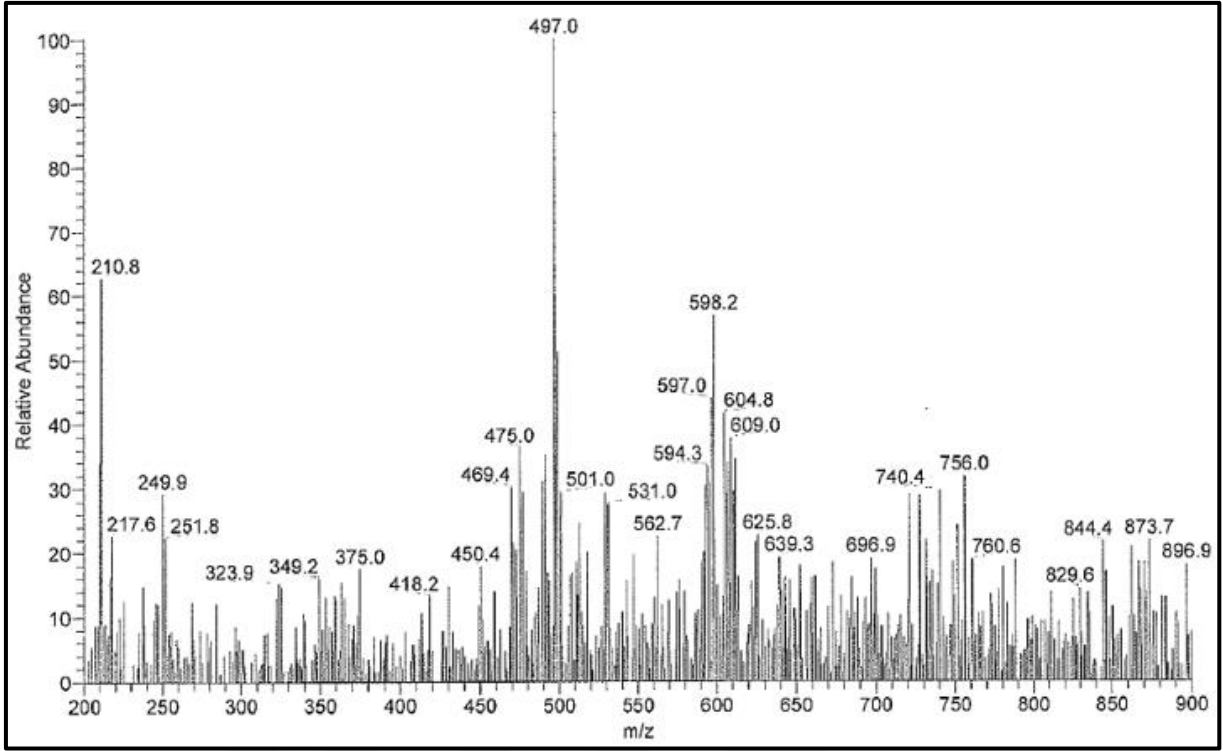
Şekil 3.55 : **21** Bileşiği'nin ¹H-NMR spektrumu

21 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; δ=47.52 (–SCH₂) karbonları tek bir pik, δ=76.76 (–OCH₂) karbonları tek bir pik, δ=143.25, 140.82, 77.26, 77.01 ppm'de (C_{arom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise yapının simetrik olmasından ötürü tek pik olarak (C=O_{kinon}) δ = 169.59 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.42).



Şekil 3.56 : **21** Bileşiği'nin ^{13}C -NMR spektrumu

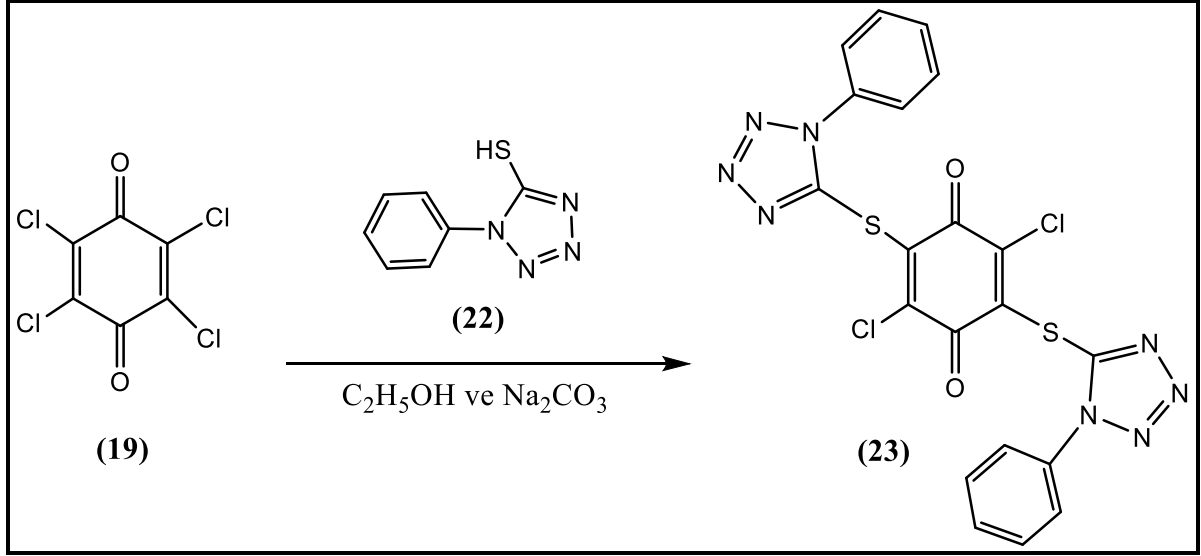
Kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$ ($M_A=475.28$ g/mol) olan **21** numaralı bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spekturumu alınmıştır. Alınan spektruma göre m/z: 475.0'da $[\text{M}+\text{H}]^+$ molekül iyon piki ve 497.0'da $[\text{M}+\text{Na}]^+$ molekül iyon piki gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.56).



Şekil 3.57 : 21 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu

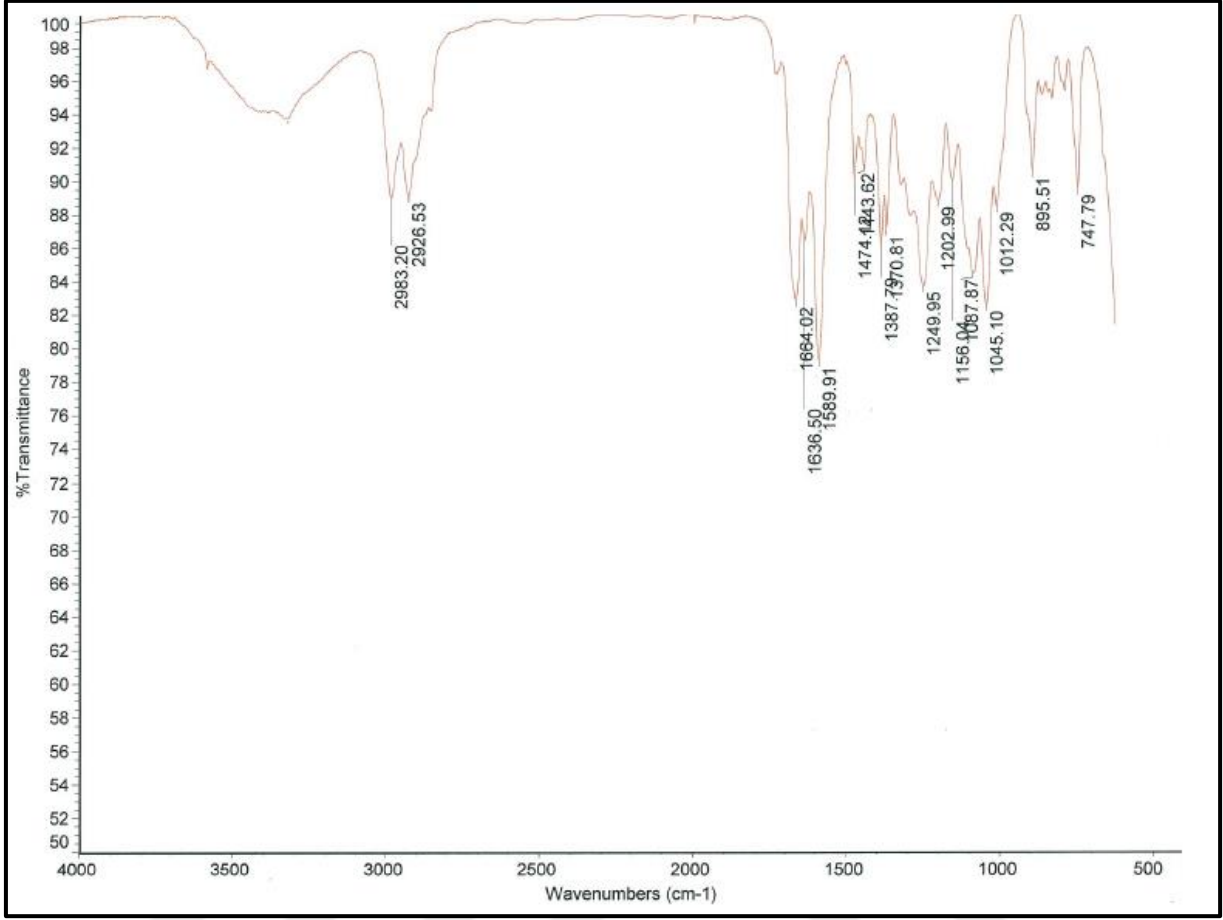
3.3.2. *p*-Kloranil Bileşiğinin 1-Fenil-1H-Tetrazol-5-Tiyol ile Reaksiyonu

p-kloranil (**19**) bileşiğinin 1-Fenil-1H-Tetrazol-5-Tiyol (**22**) ile etanol varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan; kapalı formülü $C_{20}H_{10}Cl_2N_8O_2S_2$ olan 2,5-dikloro-3,6-bis((1-fenil-1H-tetrazol-5-yl)tiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**23**) numaralı bileşik elde edilmiştir. Bu bileşik kolon çözücü karışımı olan kloroform:petroleteri (1:1) kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır.



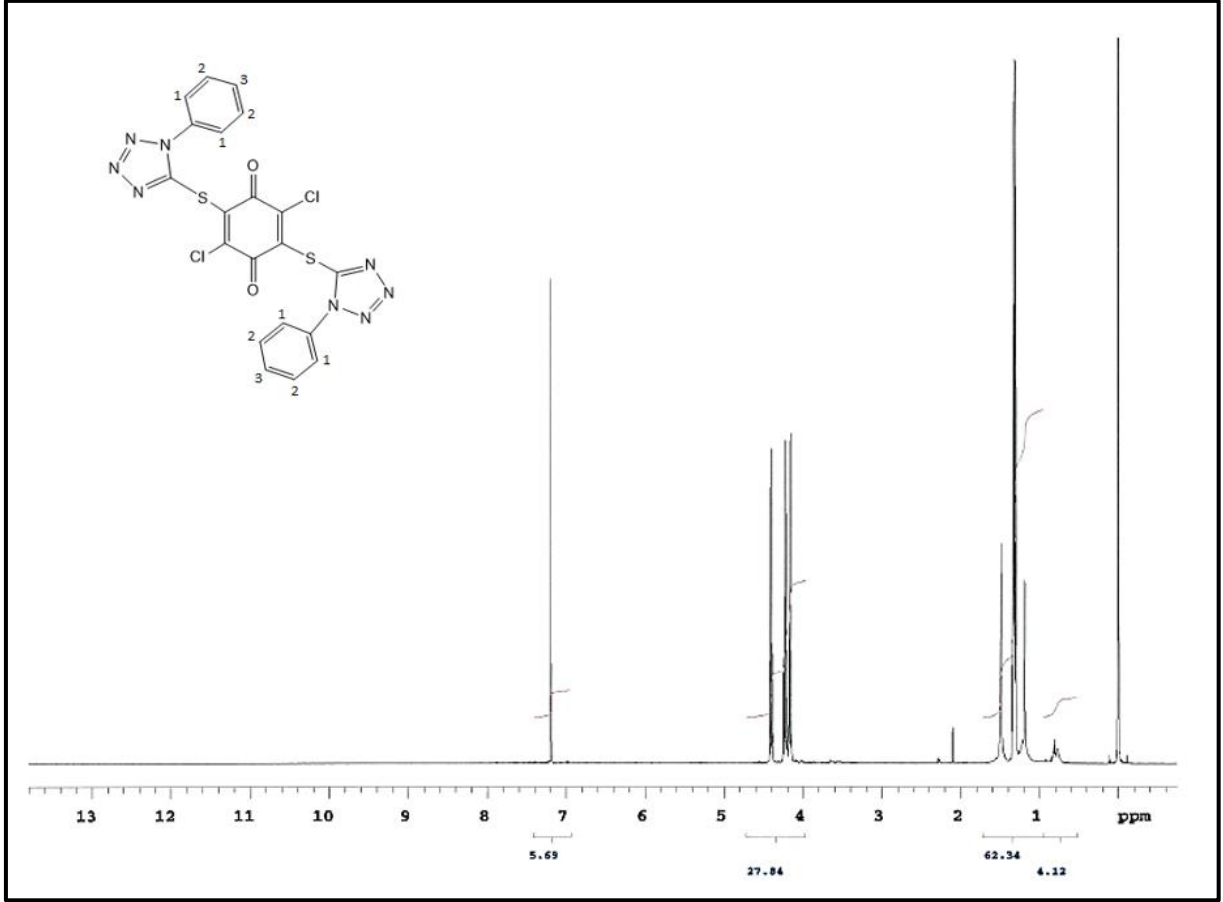
Şekil 3.58 : 23 Bileşiği'nin sentezi

23 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=2983 - 2926 \text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1664 \text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1589 \text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk gösterir (Şekil 3.58).



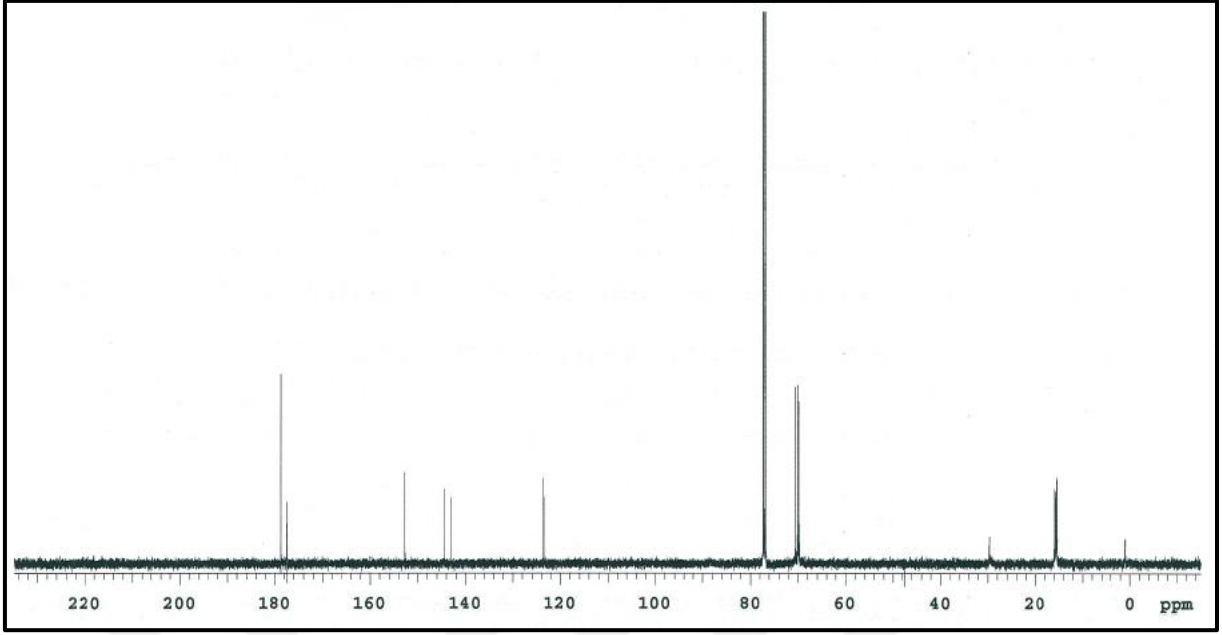
Şekil 3.59 : 23 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu

23 bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, azot atomu elektronegatif bir atom olduğu için azot atomuna daha yakın olan 1 numaralı aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=4.429 - 4.386$ ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup 4 protona karşılık gelmektedir. $\delta=4.250 - 4.207$ ppm aralığındaki 2 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona karşılık gelmektedir. $\delta=4.191 - 4.148$ ppm aralığındaki 3 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler ise toplam 2 protona karşılık gelmektedir. 23 numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.59).



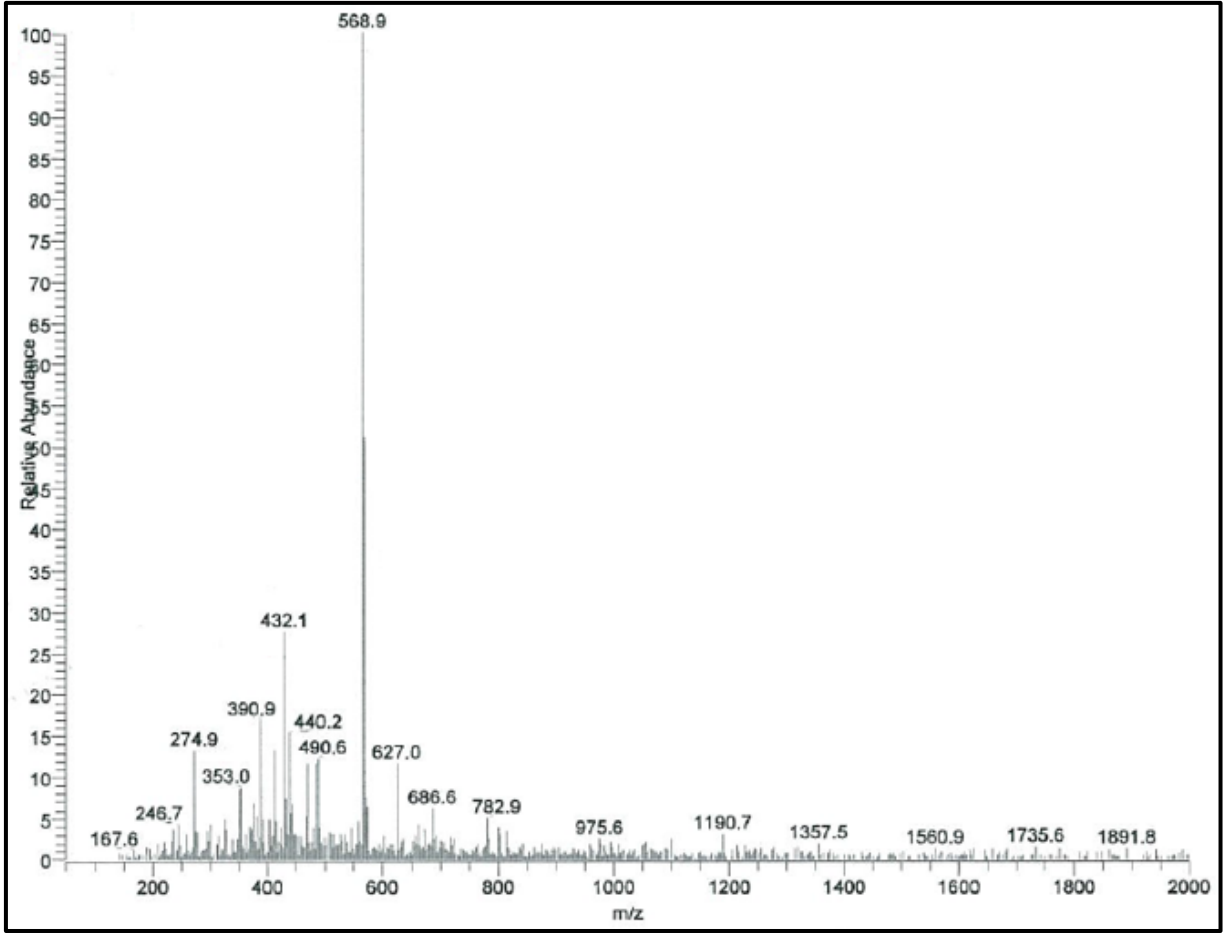
Şekil 3.60 : 23 Bileşiği'nin ¹H-NMR spektrumu

23 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; $\delta = 152.79, 144.34, 123.62, 77.27, 77.02, 76.77, 70.61, 70.10, 69.86$, ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise yapının simetrik olmasından aynı yerde çıkmıştır, ($C=O_{\text{kinon}}$) $\delta = 178.73$ ve 177.49 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.60).



Şekil 3.61 : 23 Bileşiği'nin ^{13}C -NMR spektrumu

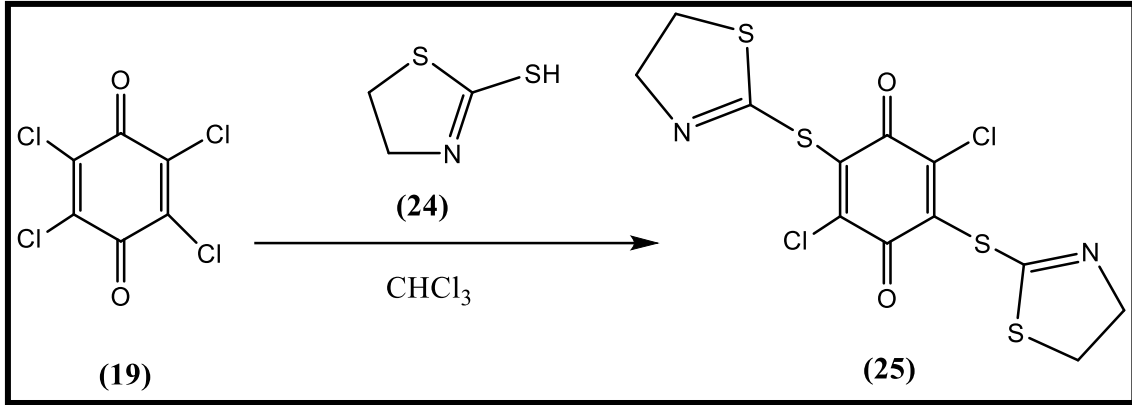
Kapalı formülü $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_2$ ($M_A=529.37$ g/mol) olan **23** numaralı bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spekturumu alınmıştır. Alınan spektruma göre m/z: 568.9'da $[\text{M}+\text{K}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün olduğunu göstermektedir (Şekil 3.61).



Şekil 3.62 : 23 Bileşiği'nin MS (+ESI) spektrumu

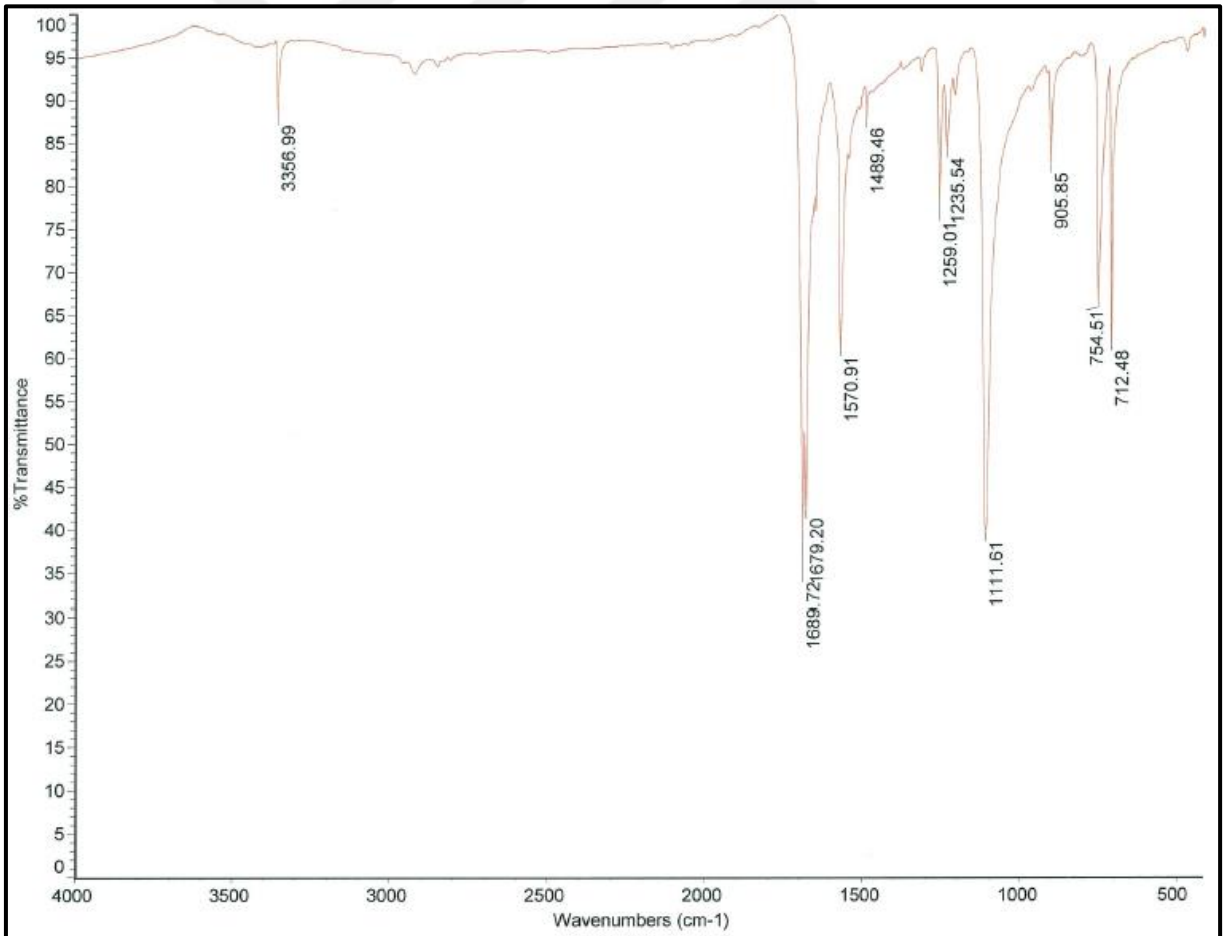
3.3.3. *p*-Kloranil Bileşiğinin 2-Merkapto-2-tiyazolin ile Reaksiyonu

p-Kloranil (**19**) bileşiğinin 2-Merkapto-2-tiyazolin (**24**) ile kloroform varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan; kapalı formülü $C_{12}H_8Cl_2N_2O_2S_4$ olan 2,5-dikloro-3,6-bis((4,5-dihidrotyazol-2-il)tiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**25**) numaralı bileşik elde edilmiştir. Bu bileşik kolon çözücü karışımı olan kloroform:petroleteri (1:2) kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır.



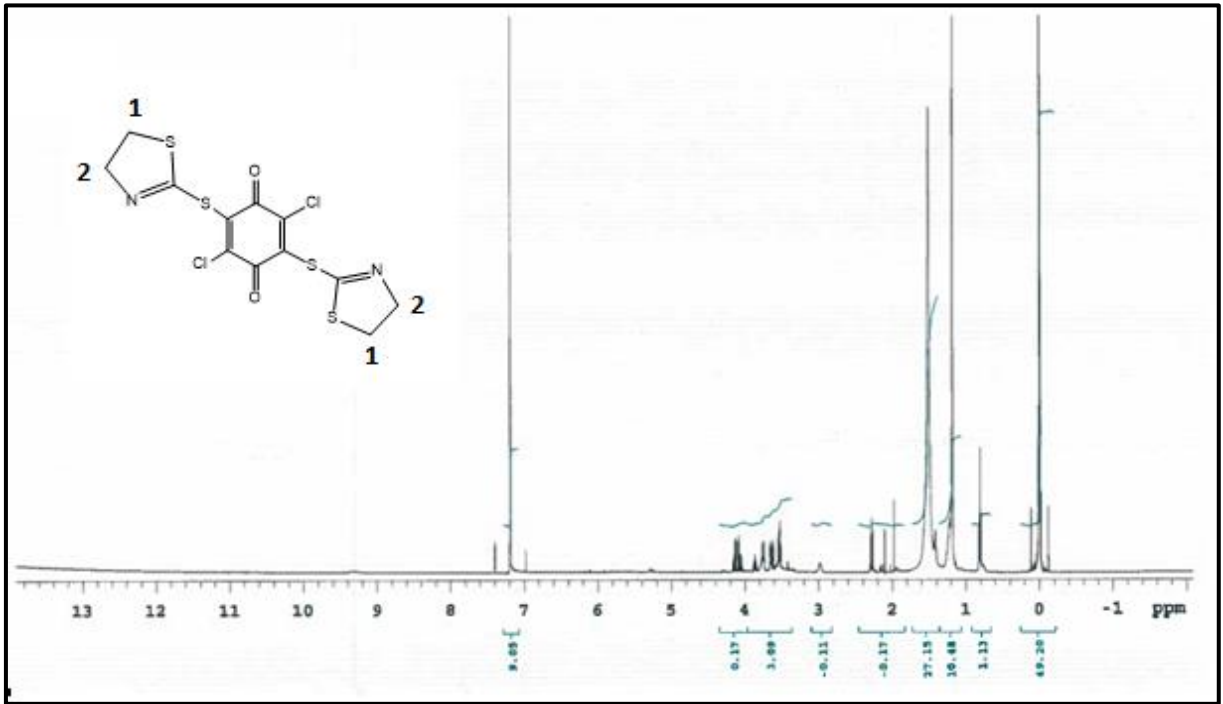
Şekil 3.63 : 25 Bileşiği'nin sentezi

25 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=1679 \text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1570 \text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi) piklerinin bulunması beklenen yapı ile uyumluluk gösterir (Şekil 3.63).



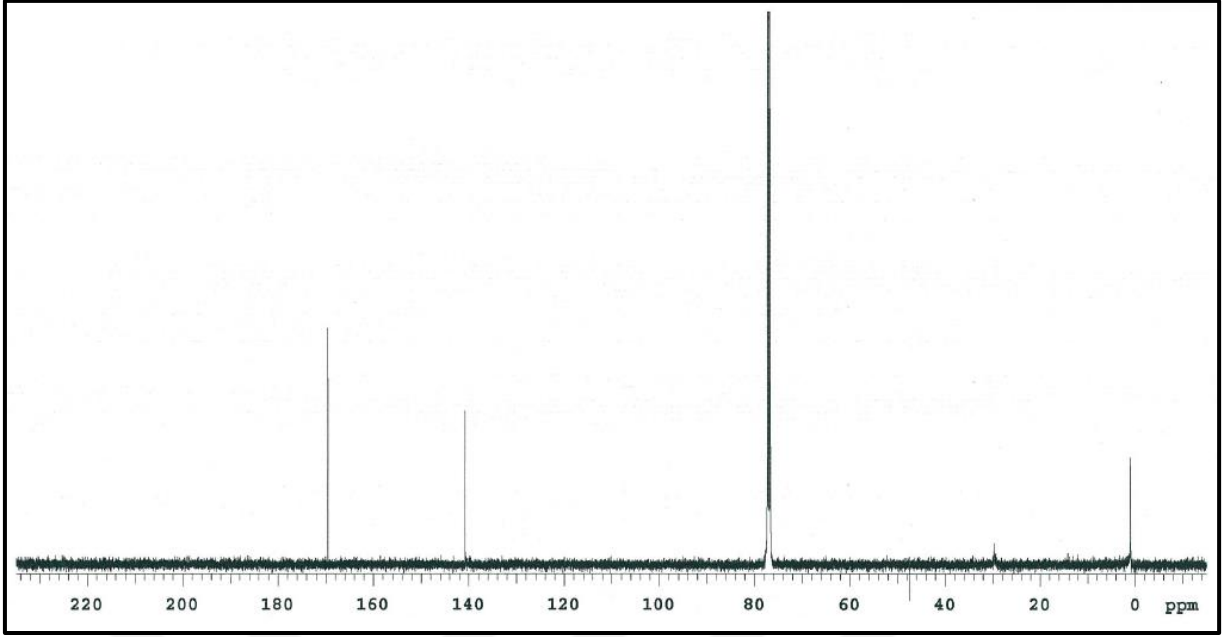
Şekil 3.64 : 25 Bileşiği'nin FT-IR spektrumu

25 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, Azot atomuna yakın olan 4 numaralı halka protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=3.85 - 3.76$ ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup 4 protona karşılık gelmektedir. Kükürt atomu daha elektronegatif bir atom olduğu için bu atoma daha yakın olan 1 numaralı halka protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=3.76 - 3.64$ ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup 4 protona karşılık gelmektedir. **25** numaralı bileşik için elde edilen bu bulgular önerilen yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.64).



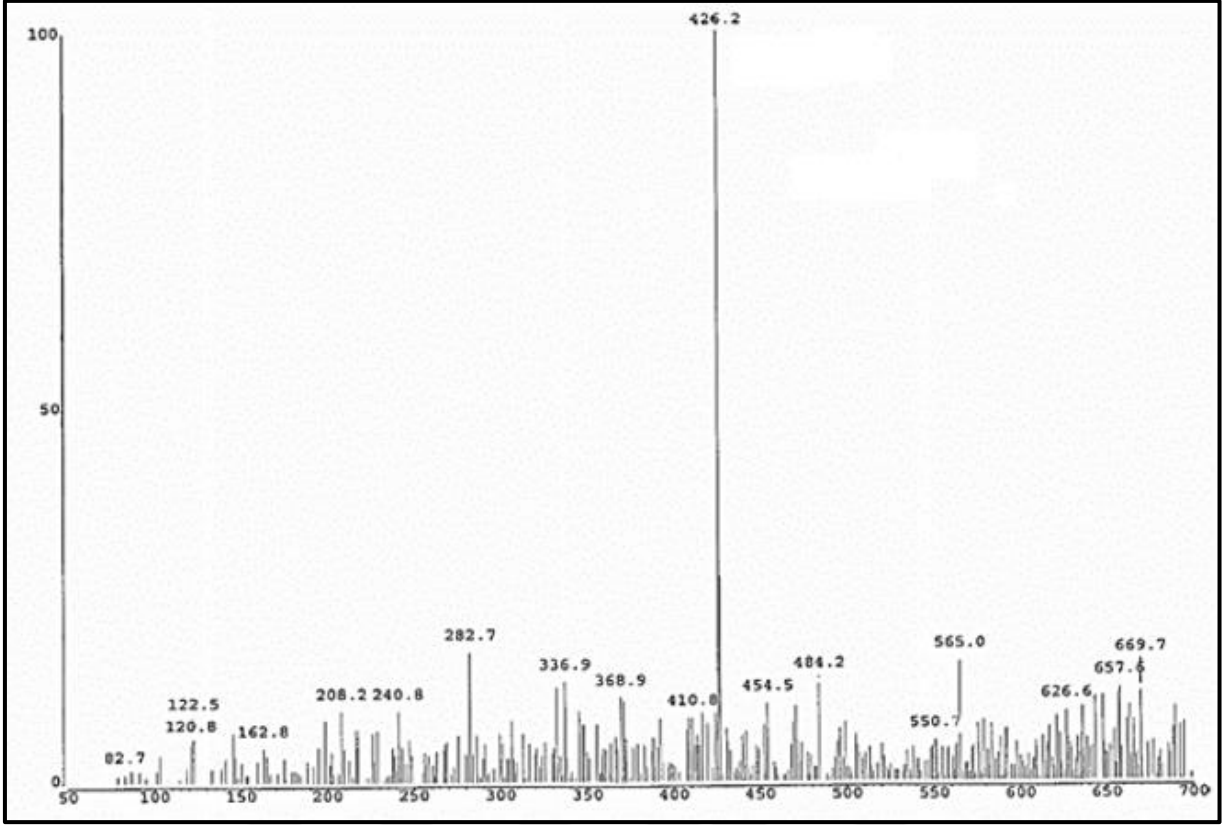
Şekil 3.64 : **25** Bileşiği'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

25 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 77.26, 77.01, 76.76$ ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise yapının simetrik olmasından ötürü tek pik olarak ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) $\delta = 169.59$ ve 140.82 ppm'de gözlenmiştir (Şekil 3.65).



Şekil 3.65 : **25** Bileşiği'nin ^{13}C -NMR spektrumu

Kapalı formülü $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$ ($M_A=411.35$ g/mol) olan **25** numaralı bileşiğinin ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spekturumu alınmıştır. Alınan spektruma göre m/z: 426.2'de $[\text{M}+\text{OH}]^-$ molekül iyon piki gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.66).



Şekil 3.66 : 25 Bileşiği'nin MS (ESI) spektrumu

4. BULGULAR

Bu bölümde tez çalışmalarında kullanılan enstrümanlar ve kimyasal maddeler, sentez yöntemleri ve sentezlenen maddelerin verileri incelenmiştir.

4.1. ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER

Kolon kromatografisi ile saflaştırma amacıyla; Silika Jel (Merck silica gel 60, partikül boyutu 63 kullanılmıştır. İnce tabaka kromatografisi; DC- Alufolien Kieselgel 60 F254, (20x20 cm, Merck) kullanılmıştır. Rotavapor; Büchi Heating Bath B-49 kullanılmıştır. Infrared spektrumları (IR) Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR Spektrometre cihazıyla çekilmiştir. ¹H – NMR ve ¹³C -NMR 500 MHz'de CDCl₃ kullanılarak Varian UNITY INOVA cihazında alınmıştır. Kütle spektrumlarının belirlenmesinde ise farklı iyonlaştırma teknikleriyle ESI (Electrospray Ionization)) Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS cihazı kullanılmıştır.

Reaksiyonlarda ve kolon çözücüsü olarak kullanılan Kloroform, Etil Asetat, Petrol Eteri, Diklorometan ve Metil Alkol teknik saflıkta olduklarından destile edilerek saflaştırılmıştır. Etil Alkol (Merck), Na₂SO₄(Merck), Trietil Amin (Merck) saflıkta kullanılmıştır.

4.2 GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

4.2.1 Sentez Yöntemi 1

(**1**, **14**, **19**) numaralı kinon bileşikleri, 100 mL'lik reaksiyon balonuna tartılır. Yaklaşık 65 mL kloroform ile çözülür, trietil amin içermeyen ortamda üzerine nükleofil grupları içeren (N-, S-, O-) maddeler farklı mol miktarlarında ilave edilir ve oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografi (TLC) yöntemi ile takip edilerek (**1**, **14**, **19**) numaralı başlangıç bileşiğinin bittiği görülünce reaksiyon durdurulur. Tüm reaksiyon karışımı saf su ile ekstrakte edildikten sonra susuz Na₂SO₄ ile kurutulup solventinden evaporatör ile uzaklaştırılır ve kurutulur.

4.2.2 Sentez Yöntemi 2

(**1**, **14**, **19**) numaralı kinon bileşikleri, 100 mL'lik reaksiyon balonuna tartılır. Yaklaşık 65 mL etanol ile çözülür, 1.5 g Na₂CO₃ varlığında üzerine nükleofil grupları içeren (N-, S-, O-)

maddeler farklı mol miktarlarında ilave edilir ve oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografi (TLC) yöntemi ile takip edilerek (**1, 14, 19**) numaralı başlangıç bileşiğinin bittiği görülünce reaksiyon durdurulur. Tüm reaksiyon karışımı kloroform ile ekstrakte edildikten sonra susuz Na₂SO₄ ile kurutulup solventinden evaporatör ile uzaklaştırılır ve kurutulur.

4.2.3 Sentez Yöntemi 3

(**1, 14, 19**) numaralı kinon bileşikleri, 100 mL'lik reaksiyon balonuna tartılır. Yaklaşık 65 mL kloroform ile çözülür, trietil amin varlığında üzerine nükleofil grupları içeren (N-, S-, O-) maddeler farklı mol miktarlarında ilave edilir ve oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografi (TLC) yöntemi ile takip edilerek (**1, 14, 19**) numaralı başlangıç bileşiğinin bittiği görülünce reaksiyon durdurulur. Tüm reaksiyon karışımı saf su ile ekstrakte edildikten sonra susuz Na₂SO₄ ile kurutulup solventinden evaporatör ile uzaklaştırılır ve kurutulur.

4.3 SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER

4.3.1. Deneme 1: 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**3**)^[65]

2,3-Dikloro-1,4-Naftokinon (**1**) (2.9 g, 8.5 mmol) bileşiği ve Piperonil Amin (**2**) (2.0 mL, 8.5 mmol) bileşiğinin sentez yöntemi 1 ile bilinen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-i-lmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**3**)^[65] bileşiği meydana gelmiştir.

Bileşik 3 : Kırmızı katı. Verim: 2.8371 g (% 52). R_f: 0.47 [CHCl₃]. IR (KBr): ν = 3124, 3007 (Ar-H), 2895 (C-H), 1679 (C=O), 1564 (C=C); ¹H-NMR (499.73 MHz, CDCl₃): δ = 8.06 - 6.05 (m, 7H, CH_{arom}); δ = 6.05 (m, 1H, -N-H), δ = 5.89-5.87 (m, 2H, -O-CH₂-); δ = 4.86-4.85 (m, 2H, -CH₂-); ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 48.65, N-CH₂), δ = 101.2 (-O-CH₂), δ = 148.19, 147.46, 134.95, 132.61, 132.54, 132.52, 132.51, 131.56, 126.91, 126.88, 126.82, 108.62, 108.29, 108.18 (C_{arom}., C_{Harom}), δ =179.60, 180.39 (C=O_{kinon}); MS (+ESI): m/z 342.2 [M+H]⁺, 364.1 [M+Na]⁺, Elementel analiz: C₁₈H₁₂ClNO₄ (M, 341.75) = Hesaplanan C, 63.26; H, 3.54; Cl, 10.37; N, 4.10; O, 18.73 %.

4.3.2. Deneme 2: 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(bütiltiyo)naftalen-1,4-dion (5)

2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3)^[65] (0.50 g, 1.46 mmol) bileşiği ve 1-Bütantiyol (4) (0.155 mL, 1.46 mmol) bileşiğinin sentez yöntemi 2 ile bilinmeyen yeni 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(bütiltiyo)naftalen-1,4-dion (5) bileşiği meydana gelmiştir.

Bileşik 5 : Koyu kırmızı katı. Verim: 0.4157 g (% 72). R_f: 0.73 [CHCl₃]. IR (KBr): ν = 3301 (N-H), 3100, 3083 (Ar-H), 2923 (C-H), 1679 (C=O), 1564 (C=C); ¹H-NMR (499.73 MHz, CDCl₃): δ = 8.07 - 6.72(m, 7H, CH_{arom}); δ = 6.06 (m, 1H, -N-H), δ = 5.89-5.88 (m, 2H, -O-CH₂-), δ = 4.92-4.85 (m, 2H, -CH₂-), δ = 2.69-0.79 (m, 9H, -S-CH₂-); ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 48.64, N-CH₂), δ = 101.26 (-O-CH₂), δ = 148.18, 148.11, 147.45, 134.94, 134.60, 132.61, 132.54, 132.51, 132.50, 131.57, 126.82, 121.29, 121.44, 108.29 (C_{arom.}, C_{Harom}), δ =13.68, 22.05, 31.91 (C-H₂), δ =181.32, 180.39 (C=O_{kinon}); MS (+ESI): m/z 396.1[M+H]⁺, Elementel analiz: C₂₂H₂₁NO₄S (M, 395.47) = Hesaplanan C, 66.82; H, 5.35; N, 3.54; O, 16.18; S, 8.11 %.

4.3.3. Deneme 3: 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-((4-florofenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (7)

2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3)^[65] (0.50 g, 1.46 mmol) bileşiği ve 4-Florotiyofenol (6) (0.155 mL, 1.46 mmol) bileşiğinin sentez yöntemi 2 ile bilinmeyen yeni 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-((4-florofenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (7) bileşiği meydana gelmiştir.

Bileşik 7 : Kırmızı katı. Verim: 0.2911 g (% 46). R_f: 0.63 [CHCl₃]. IR (KBr): ν = 3277 (N-H), 3103 (Ar-H), 2893 (C-H), 1683 (C=O), 1558 (C=C); ¹H-NMR (499.73 MHz, CDCl₃): δ = 8.06 - 7.06 (m, 11H, CH_{arom}), δ = 6.07 (m, 1H, -N-H), δ = 5.86-5.84 (m, 2H, -O-CH₂-), δ = 4.87-4.84 (m, 2H, -CH₂-); ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 48.61, N-CH₂), δ = 101.26 (-O-CH₂), δ = 148.17, 148.11, 147.44, 147.38, 143.91, 135.11, 134.93, 133.56, 132.59, 132.54, 132.48, 132.42, 132.38, 131.22, 127.20, 121.22, 121.20, 116.28, 116.10, 115.97 (C_{arom.}, C_{Harom}), δ =181.27, 180.36 (C=O_{kinon}); MS (+ESI): m/z 434.3 [M+H]⁺, m/z 456.2 [M+Na]⁺, Elementel

analiz: C₂₄H₁₆FNO₄S (M, 433.45) = Hesaplanan C, 66.50; H, 3.72; F, 4.38; N, 3.23; O, 14.76; S, 7.40 %.

4.3.4. Deneme 4: 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(propiltiyo)naftalen-1,4-dion (9)

2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3)^[65] (0.50 g, 1.46 mmol) bileşiği ve 1-Propantiyol (8) (0.155 mL, 1.46 mmol) bileşiğinin sentez yöntemi 2 ile bilinmeyen yeni 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(propiltiyo)naftalen-1,4-dion (9) bileşiği meydana gelmiştir.

Bileşik 9: Kırmızı katı. Verim: 0.3620 g (% 65). R_f: 0.66 [CHCl₃]. IR (KBr): ν = 3291 (N-H), 3091 (Ar-H), 2956 - 2871 (C-H), 1675 (C=O), 1552 (C=C); ¹H-NMR (499.73 MHz, CDCl₃): δ = 8.06 - 6.71 (m, 7H, CH_{arom}); δ = 6.04 (m, 1H, -N-H), δ = 5.90-5.89 (m, 2H, -O-CH₂-), δ = 4.93 (m, 2H, -CH₂-), δ = 2.69-0.89 (m, 7H, -S-CH₂-); ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 48.84 (N-CH₂), δ = 101.26 (-O-CH₂), δ = 148.11, 147.29, 134.95, 134.60, 133.73, 132.54, 132.15, 132.09, 132.00, 130.66, 126.70, 126.51, 108.32 (C_{arom}, C_{Harom}), δ = 29.68, 23.22 (C-H₂), δ = 181.32, 180.40 (C=O_{kinon}); MS (+ESI): *m/z* 382.0 [M+H]⁺, Elementel analiz: C₂₁H₁₉NO₄S (M, 381.45) = Hesaplanan C, 66.12; H, 5.02; N, 3.67; O, 16.78; S, 8.40 %.

4.3.5. Deneme 5: Metil 3-((3-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-1,4-diokso-1,4-dihidronaftalen-2-il)tiyo)propanoat (11)

2-((benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3)^[65] (0.50 g, 1.46 mmol) bileşiği ve Metil-3-Merkaptopropiyonat (10) (0.155 mL, 1.46 mmol) bileşiğinin sentez yöntemi 2 ile bilinmeyen yeni Metil 3-((3-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-1,4-diokso-1,4-dihidronaftalen-2-il)tiyo)propanoat (11) numaralı bileşik meydana gelmiştir.

Bileşik 11: Turuncu katı. Verim: 0.2671 g (% 43). R_f: 0.82 [CHCl₃]. IR (KBr): ν = 3301 (N-H), 3071 (Ar-H), 2993 - 2912 (C-H), 1728 (C=O), 1554 (C=C); ¹H-NMR (499.73 MHz, CDCl₃): δ = 8.08 - 6.74 (m, 7H, CH_{arom}); δ = 6.07 (m, 1H, -N-H), δ = 5.93-5.892 (m, 2H, -O-CH₂-), δ = 4.92 (m, 2H, -CH₂-), δ = 3.56 (m, 3H, -O-CH₃), δ = 2.98-2.68 (m, 4H, -S-CH₂) ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 51.88 (-NCH₂), 34.51 (-SCH₂), 101.22 (-OCH₂), δ = 148.15, 147.36, 134.91, 134.86, 134.76, 132.38, 132.23, 131.73, 130.56, 126.94, 126.74, 126.61, 126.45, 121.26 (C_{arom}

ve C_{Harom}), $\delta=29.91, 29.02$ ($-CH_2-CH_3$) ($C=O_{kinon}$) $\delta=181.19, 172.32$ ve 172.12); MS (+ESI): m/z 448.1 $[M+Na]^+$, Elementel analiz: $C_{22}H_{19}NO_6S$ (M, 425.45) = Hesaplanan C, 62.11; H, 4.50; N, 3.29; O, 22.56; S, 7.54 %.

4.3.6. Deneme 6: 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion (13)

2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (3)^[65] (0.50 g, 1.46 mmol) bileşiği ve 1-Dekantiyol (12) (0.155 mL, 1.46 mmol) bileşiğinin sentez yöntemi 2 ile bilinmeyen yeni 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(etiltiyo)naftalen-1,4-dion (13) bileşiği meydana gelmiştir.

Bileşik 13: Turuncu katı. Verim: 0.4762 g (% 68). R_f : 0.76 $[CHCl_3]$. IR (KBr): $\nu = 3327$ (N-H), 3069 (Ar-H), 2954 – 2851 (C-H), 1671 (C=O), 1593 (C=C); 1H -NMR (499.73 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 8.07- 6.71$ (m, 7H, CH_{arom}); $\delta = 6.05$ (m, 1H, -N-H), $\delta = 5.88-5.87$ (m, 2H, -O- CH_2 -), $\delta = 4.93$ (m, 2H, - CH_2 -), $\delta = 2.81-2.67$ (m, 4H, -S- CH_2-CH_2), $\delta = 1.52-1.40$ (m, 17H, (- CH_2)₇- CH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$); $\delta=49.88$ (-N CH_2), 35.16 (-S CH_2), 101.19 (-O CH_2), $\delta=151.22, 148.12, 147.28, 135.40, 134.70, 134.60, 133.83, 132.82, 132.28, 132.13, 132.02, 130.66, 130.43, 126.86, 126.67, 126.50, 126.33, 121.12, 108.55, 108.23, 106.94, 102.11, 101.19$ (C_{arom} ve C_{Harom}), $\delta=29.91, 29.02$ ($-CH_2-CH_3$) $\delta=181.33$ ve 180.23 ($C=O_{kinon}$), MS (+ESI): m/z 502.2 $[M+Na]^+$, Elementel analiz: $C_{28}H_{33}NO_4S$ (M, 479.63) = Hesaplanan C, 70.12; H, 6.94; N, 2.92; O, 13.34; S, 6.68 %.

4.3.7. Deneme 7: 2,3,5,6-tetrakis(butiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (15)^[66], 2,3,5-tribromo-6-(butiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (16), 2,5-bis(butiltiyo)-3,6-dietoksi-siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (17)^[55], 2-bromo-3,5,6-tris(butiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (18)

p-Bromanil (14) (0.50 g, 1.18 mmol) bileşiği ve 1-Bütantiyol (4) (0.52 mL, 4.72 mmol) bileşiğinin, sentez yöntemi 2 ile bilinen 2,3,5,6-tetrakis(butiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (15)^[66], bilinmeyen yeni 2,3,5-tribromo-6-(butiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (16), bilinen 2,5-bis(butiltiyo)-3,6-dietoksi-siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (17)^[55], bilinmeyen yeni 2-bromo-3,5,6-tris(butiltiyo) siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (18) bileşikleri meydana gelmiştir.

Bileşik 15: Turuncu katı. Verim: 0.1142 g (% 21). R_f : 0.83 [CHCl_3 : PET (2:1)]. IR (KBr): $\nu = 2957 - 2871$ (C-H), 1655 (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (499.73 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.02$ (m, 8H, -S- CH_2), $\delta = 1.53 - 1.45$ (m, 8H, -S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -), $\delta = 1.39 - 1.32$ (m, 8H, -S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ -), $\delta = 0.84$ (m, 12H, -S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.059$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $\delta = 13.61, 21.84, 32.55$ (C- H_2), $\delta = 174.23$ (C=O $_{\text{kinon}}$); MS (+ESI): m/z 361.0'da $[\text{M}]^+$, m/z 461.0'da $[\text{M}+\text{H}]^+$, Elementel analiz: $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}_4$ (M, 460.77) = Hesaplanan C, 57.35; H, 7.88; O, 6.94; S, 27.83 %.

Bileşik 16: Koyu kırmızı katı. Verim: 0.0920 g (% 18). R_f : 0.70 [CHCl_3 : PET (2:1)]. IR (KBr): $\nu = 2959 - 2872$ (C-H), 1651 (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (499.73 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.99-1.31$ (m, 6H, -S- CH_2 -), $\delta = 0.85-1.31$ (m, 3H, - CH_3), $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 48.84$ (N- CH_2), $\delta = 34.58$ (-S- CH_2), $\delta = 156.69, 147.13, 142.33, 131.60$ ($\text{C}_{\text{arom.}}$), $\delta = 174.96, 180.40$ (C=O $_{\text{kinon}}$); MS (+ESI): m/z 417.1'de $[\text{M-CH}_3]^+$, Elementel analiz: $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_3\text{O}_2\text{S}$ (M, 432.95) = Hesaplanan C, 27.74; H, 2.10; Br, 55.37; O, 7.39; S, 7.40 %.

Bileşik 17: Koyu kırmızı katı. Verim: 0.0967 g (% 22). R_f : 0.65 [CHCl_3 : PET (2:1)]. IR (KBr): $\nu = 2959 - 2872$ (C-H), 1651 (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (499.73 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.30 - 4.22$ (m, 10H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); $\delta = 2.90-1.47$ (m, 12H, -S- CH_2 -), $\delta = 1.48-1.37$ (m, 6H, - CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.01$ (-S CH_2) $\delta = 69.81$ (-O- CH_2), 156.76, 154.78, 132.06, 128.53 ppm'de (C_{arom}) $\delta = 179.21, 182.01$ (C=O $_{\text{kinon}}$); MS (+ESI): m/z 373.1'de $[\text{M}]^+$, Elementel analiz: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2$ (M, 372.54) = Hesaplanan C, 58.03; H, 7.58; O, 17.18; S, 17.21 %.

Bileşik 18: Koyu kırmızı katı. Verim: 0.1279 g (% 24). R_f : 0.51 [CHCl_3 : PET (2:1)]. IR (KBr): $\nu = 2958 - 2871$ (C-H), 1659 (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (499.73 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.17 - 1.33$ (m, 18H, -S- CH_2 -); $\delta = 0.879 - 0.812$ (m, 6H, - CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): 12.90, 21.14 ve 28.98 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), $\delta = 34.06, 33.42, 33.34$ (-S CH_2), $\delta = 151.17$ (C_{arom}), $\delta = 173.75, 170.35$ (C=O $_{\text{kinon}}$); MS (+ESI): m/z 451.0'da $[\text{M}]^+$, Elementel analiz: $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BrO}_2\text{S}_3$ (M, 451.50) = Hesaplanan C, 47.88; H, 6.03; Br, 17.70; O, 7.09; S, 21.30 %.

4.3.8. Deneme 8: 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3,5,6-triklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (20), 2,5-bis((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3,6-diklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (21)

p-Kloranil (**19**) (0.50 g, 2 mmol) bileşiği ve Piperonil Amin (**2**) (0.25 mL, 2 mmol) bileşiğinin sentez yöntemi 1 ile bilinmeyen yeni 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3,5,6-triklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**20**) ve bilinmeyen yeni 2,5-bis((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3,6-diklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**21**) bileşikleri meydana gelmiştir.

Bileşik 20: Koyu kırmızı katı. Verim: 0.3707 g (% 39). R_f : 0.71 [CHCl_3]. IR (KBr): $\nu=3301$ (N-H) $\nu=3128$ (Ar-H), 2917 (C-H), 1679 (C=O), 1572 (C=C); $^1\text{H-NMR}$ (499.73 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.74 - 6.68$ (m, 3H, CH_{arom}); $\delta = 5.91 - 5.91$ (m, 2H, -O- CH_2 -); $\delta = 5.641$ (m, 1H, -N-H), $\delta = 4.81 - 4.79$ (m, 2H, - CH_2 -); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3) $\delta = 46.40$ (-N CH_2), $\delta = 100.21$ (-O CH_2), $\delta = 146.52, 129.46, 120.18, 107.53, 107.16, 100.21, 76.15, 76.00, 75.90, 75.64$ ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), $\delta = 161.19, 147.16$ (C=O $_{kinon}$); MS (+ESI): m/z 358.1'de $[\text{M}]^+$, Elementel analiz: $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_4$ (M, 360.57) = Hesaplanan C, 46.64; H, 2.24; Cl, 29.49; N, 3.88; O, 17.75 %.

Bileşik 21: Koyu kırmızı katı. Verim: 0.3992 g (% 42). R_f : 0.57 [CHCl_3]. IR (KBr): $\nu=3231$ (N-H) $\nu=3114$ (Ar-H), 2947 - 2898 (C-H), 1660 (C=O), 1577 (C=C); $^1\text{H-NMR}$ (499.73 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.979$ (m, 2H, -N-H), $\delta = 6.738 - 6.680$ (m, 6H, CH_{arom}); $\delta = 5.92 - 5.90$ (m, 4H, -O- CH_2 -); $\delta = 4.89 - 4.87$ (m, 2H, - CH_2 -); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.66 MHz, CDCl_3): $\delta=47.52$ (-S CH_2), $\delta=76.76$ (-O CH_2), $\delta=143.25, 140.82, 77.26, 77.01$ (C_{arom}), $\delta = 169.59, 143.25$ (C=O $_{kinon}$); MS (+ESI): m/z 475.0'da $[\text{M}+\text{H}]^+$, m/z 497.0'da $[\text{M}+\text{Na}]^+$, Elementel analiz: $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$ (M, 475.28) = Hesaplanan C, 55.60; H, 3.39; Cl, 14.92; N, 5.89; O, 20.20 %.

4.3.9. Deneme 9: 2,5-dikloro-3,6-bis((1-fenil-1H-tetrazol-5-il)tiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (23)

p-Kloranil (**19**) (1.0 g, 4.067 mmol) bileşiği ve 1-Fenil-1H-tetrazol-5-Tiyol (**22**) (0.72g, 4.067 mmol) bileşiğinin sentez yöntemi 2 ile bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3,6-bis((1-fenil-1H-tetrazol-5-il)tiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**23**) bileşiği meydana gelmiştir.

Bileşik 23: Turuncu katı. Verim: 1.0980 g (% 51). R_f : 0.66 [CHCl_3 : PET (1:1)]. IR (KBr): $\nu=2983 - 2926$ (C-H), 1664 (C=O), 1589 (C=C); $^1\text{H-NMR}$ (499.73 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.738 -$

6.680 (m, 10H, CH_{arom}); ^{13}C -NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 152.79, 144.34, 123.62, 77.27, 77.02, 76.77, 70.61, 70.10, 69.86, (C_{arom}$ ve $C_{Harom})$, $\delta = 178.73$ ve 177.49 ($C=O_{kinon}$); MS (+ESI): m/z 568.9'da $[M+K]^+$, Elementel analiz: $C_{20}H_{10}Cl_2N_8O_2S_2$ (M, 529.37) = Hesaplanan C, 45.38; H, 1.90; Cl, 13.39; N, 21.17; O, 6.04; S, 12.11 %.

4.3.10. Deneme 10: 2,5-dikloro-3,6-bis((4,5-dihidrotiyazol-2-il)tiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (25)

p-Kloranil (19) (1.0 g, 4.067 mmol) bileşiği ve 2-Merkapto-2-tiyazolin (24) (0.72g, 4.067 mmol) bileşiğinin sentez yöntemi 2 ile bilinmeyen yeni 2,5-dikloro-3,6-bis((4,5-dihidrotiyazol-2-yl)tiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (25) bileşiği meydana gelmiştir.

Bileşik 25: Yeşil katı. Verim: 0.6525 g (% 39). R_f : 0.80 [$CHCl_3$: PET (1:2)]. IR (KBr): $\nu = 1679$ ($C=O$), 1570 ($C=C$); 1H -NMR (499.73 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.85 - 3.76$ (m, 4H, $-N-CH_2$), $\delta = 3.76 - 3.64$ (m, 4H, $-S-CH_2$); ^{13}C -NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 77.26, 77.01, 76.76$ (C_{arom} , C_{Harom}), $\delta = 169.59$ ve 140.82 ($C=O_{kinon}$); MS (+ESI): m/z : 426.2'de $[M+OH]$, Elementel analiz: $C_{12}H_8Cl_2N_2O_2S_4$ (M, 411.35) = Hesaplanan C, 35.04; H, 1.96; Cl, 14.24; N, 6.81; O, 7.78; S, 31.18 %.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında farklı kinon bileşiklerinin çeşitli tiyol ve amin grupları içeren bileşikler ile reaksiyonlarından tiyokinon ve aminokinon türevleri sentezlenmiştir, saflaştırma çalışmaları sonucunda elde edilen moleküller çeşitli spektroskopik yöntemler ile yapıları aydınlatılmıştır. Deneysel bölümlerde başlangıç maddeleri olarak; 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (**1**), *p*-Bromanil (**14**) ve *p*-Kloranil (**19**) kinon bileşikleri kullanılmıştır.

2,3-Dikloro-1,4-naftokinon (**1**)'un piperonil amin (**2**) bileşiği ile gerçekleşen reaksiyonundan bilinen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**3**)^[65] bileşiği elde edilmiştir. IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3300\text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilmesi), $\nu=3124\text{ cm}^{-1}$ ile $\nu=3007\text{ cm}^{-1}$ aralığında (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2895\text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1679\text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1564\text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi); ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda $\delta=8.067$ ile 7.189 ppm aralığındaki aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona, $\delta=6.726$ ile 6.056 ppm aralığındaki aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 3 protona, N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri $\delta=6.056\text{ ppm}$ 'de tek bir pik gözlenmiştir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=5.885 - 5.879\text{ ppm}$ 'de 2 protona, alifatik protonlarına (-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=4.863$ ile 4.853 ppm aralığında gözlenmiştir. ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; $\delta=48.65\text{ ppm}$ 'de (-NCH₂), 101.26 ppm 'de (-OCH₂), $\delta = 148.19, 147.46, 134.95, 132.61, 132.54, 132.52, 132.51, 131.56, 126.91, 126.88, 126.82, 108.62, 108.29, 108.18\text{ ppm}$ 'de (C_{arom} ve C_{Harom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise (C=O_{kinon}) $\delta=179.60$ ve 180.39 ppm 'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin +ESI (Electrospray Ionization) kütle spektrumunda; $m/z: 342.2$ 'de [M+H]⁺ molekül iyon piki ve 364.1 'de [M+Na]⁺ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**3**)^[65] bileşiğinin 1-Bütantiyol (**4**) ile etanol varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan kapalı formülü C₂₂H₂₁NO₄S bilinmeyen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(butiltiyo)naftalen-1,4-dion (**5**) numaralı bileşik elde edilmiştir. IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3301\text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilmesi), $\nu=3100$ ile 3083 cm^{-1} aralığında (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2923\text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1679\text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1564\text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi); ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda $\delta=8.079$ ile 7.531 ppm aralığındaki 1, 2, 3 ve 4

numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona, $\delta=6.731$ ile 6.728 ppm aralığındaki 5 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 3 protona karşılık gelmektedir. 6 numaralı N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri $\delta=6.062$ ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 7 numaralı alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=5.889$ ile 5.884 ppm aralığında gözlenmiş olup 2 protona, 8 numaralı alifatik protonlarına (-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=4.928$ ile 4.857 ppm aralığında gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. 9 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂) ait kimyasal kayma değeri $\delta=2.699$ ppm'de triplet olarak 2 protona karşılık, 10 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değeri $\delta=1.470$ ile 1.410 ppm aralığında multipler olarak 2 protona karşılık, 11 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değeri $\delta=1.323$ ile 1.249 ppm aralığında multipler olarak 2 protona karşılık ve 12 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) ait kimyasal kayma değeri ise $\delta=0.792$ ppm'de triplet olarak 3 protona karşılık gelmektedir. ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; $\delta = 48.64$ ppm'de (-NCH₂), 34.88 ppm'de (-SCH₂), 101.26 ppm'de (-OCH₂), $\delta=148.18, 148.11, 147.45, 134.94, 134.60, 132.61, 132.54, 132.51, 132.50, 131.57, 126.82, 121.29, 121.44, 108.29$ ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), $\delta=13.68, 22.05, 31.91$ ppm'de -CH₃, -CH₂ karbonları, aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise (C=O_{kinon}) $\delta=181.32$ ve 180.39 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin +ESI (Electrospray Ionization) kütle spektrumunda; m/z: 396.1'de [M+H]⁺ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**3**)^[65] bileşiğinin 4-Florotiyofenol (**6**) ile etanol varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan kapalı formülü C₂₄H₁₆FNO₄S bilinmeyen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-((4-florofenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (**7**) numaralı bileşik elde edilmiştir. Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3277$ cm⁻¹ (N-H gerilmesi), $\nu=3103$ cm⁻¹ (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2893$ cm⁻¹ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1683$ cm⁻¹ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1558$ cm⁻¹ (C=C gerilmesi), ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, $\delta=8.064 - 7.928$ ppm aralığındaki 1, 2, 3 ve 4 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona, $\delta=7.926 - 7.533$ ppm aralığındaki 5 ve 6 numaralı F bağlı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona, $\delta=7.086 - 7.066$ ppm aralığındaki 7 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 3 protona karşılık gelmektedir. 8 numaralı N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri $\delta=6.071$ ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 9 numaralı alifatik

protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=5.869 - 5.846$ ppm'de gözlenmiş olup 2 protona karşılık gelmektedir. 10 numaralı alifatik protonlarına ($-\text{CH}_2$) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=4.876 - 4.849$ ppm aralığında gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta=48.61$ ppm'de ($-\text{NCH}_2$), 101.26 ppm'de ($-\text{OCH}_2$), $\delta=148.17$, 148.11 , 147.44 , 147.38 , 143.91 , 135.11 , 134.93 , 133.56 , 132.59 , 132.54 , 132.48 , 132.42 , 132.38 , 131.22 , 127.20 , 121.22 , 121.20 , 116.28 , 116.10 , 115.97 ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) $\delta=181.27$ ve 180.36 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin +ESI (Electrospray Ionization) kütle spektrumunda; göre m/z: 434.3 'da $[\text{M}+\text{H}]^+$ ve 456.2 'de $[\text{M}+\text{Na}]^+$ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**3**)^[65] bileşiğinin 1-Propantiyol (**8**) ile etanol varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan kapalı formülü $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$ bilinen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-(propiltiyonaftalen-1,4-dion (**9**) numaralı bileşik elde edilmiştir. IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3291$ cm^{-1} (N-H gerilmesi), $\nu=3091$ cm^{-1} (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2956$ $\text{cm}^{-1} - 2871$ cm^{-1} (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1675$ cm^{-1} (C=O gerilmesi) ve $\nu=1552$ cm^{-1} (C=C gerilmesi), ^1H -NMR (CDCl_3) spektrumunda $\delta=8.066 - 7.514$ ppm aralığındaki 1, 2, 3 ve 4 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona, $\delta=6.736 - 6.719$ ppm aralığındaki 5 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 3 protona karşılık gelmektedir. 6 numaralı N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri $\delta=6.043$ ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 7 numaralı alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=5.896 - 5.891$ ppm'de gözlenmiş olup 2 protona karşılık gelmektedir. 8 numaralı alifatik protonlarına ($-\text{CH}_2$) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=4.933$ ppm'de gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. 9 numaralı alifatik protonlarına (S-**CH**₂) ait kimyasal kayma değeri $\delta=2.699 - 2.680$ ppm aralığında multipler olarak 2 protona karşılık, 10 numaralı alifatik protonlarına (S-**CH**₂-**CH**₂) ait kimyasal kayma değeri $\delta=1.520 - 1.475$ ppm aralığında multipler olarak 2 protona karşılık ve 11 numaralı alifatik protonlarına (S-**CH**₂-**CH**₂-**CH**₃) ait kimyasal kayma değeri ise $\delta=0.895$ ppm'de triplet olarak 3 protona karşılık gelmektedir. ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $\delta=48.84$ ppm'de ($-\text{NCH}_2$), 37.12 ppm'de ($-\text{SCH}_2$), 101.26 ppm'de ($-\text{OCH}_2$), $\delta=148.11$, 147.29 , 134.95 , 134.60 , 133.73 , 132.54 , 132.15 , 132.09 , 132.00 , 130.66 , 126.70 , 126.51 , 108.32 ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), $\delta=29.68$, 23.22 ppm'de $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ karbonları, aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise

(C=O_{kinon}) δ =181.32 ve 180.40 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin +ESI (Electrospray Ionization) kütle spektrumunda; m/z: 382.0'da [M+H]⁺ molekül pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**3**)^[65] bileşiğinin Metil-3-Merkaptopropiyonat (**10**) ile etanol varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan kapalı formülü C₂₂H₁₉NO₆S bilinmeyen Metil 3-((3-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-1,4-diokso-1,4-dihidronaftalen-2-yl)tiyo)propanoat (**11**) numaralı bileşik elde edilmiştir. IR (KBr) spektrumunda; ν =3308 cm⁻¹ (N-H gerilmesi), ν =3071 cm⁻¹ (Aromatik-CH gerilmesi), ν =2993 cm⁻¹ – 2912 cm⁻¹ (Alifatik-CH gerilmesi), ν =1728 cm⁻¹ (C=O gerilmesi) ve ν =1554 cm⁻¹ (C=C gerilmesi), ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, δ =8.086 - 7.959 ppm aralığındaki 1, 2, 3 ve 4 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona, =6.772 - 6.740 ppm aralığındaki 5 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 3 protona karşılık gelmektedir. 6 numaralı N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri δ =6.079 ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 7 numaralı alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri δ =5.935 - 5.920 ppm aralığında gözlenmiş olup 2 protona karşılık gelmektedir. 8 numaralı alifatik protonlarına (-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise δ =4.926 ppm'de gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. 9 numaralı alifatik protonlarına (O-CH₃) ait kimyasal kayma değeri δ =3.563 ppm'de singlet olarak 3 protona karşılık, 10 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂) ait kimyasal kayma değeri δ =2.982 ppm'de triplet olarak 2 protona karşılık ve 11 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değeri ise δ =2.683 ppm'de triplet olarak 2 protona karşılık gelmektedir. ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; δ =51.88 ppm'de (-NCH₂), 34.51 ppm'de (-SCH₂), 101.22 ppm'de (-OCH₂), δ =148.15, 147.36, 134.91, 134.86, 134.76, 132.38, 132.23, 131.73, 130.56, 126.94, 126.74, 126.61, 126.45, 121.26 ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), δ =29.91, 29.02 ppm'de -CH₃-CH₂ karbonları, aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise (C=O_{kinon}) δ =181.19, 172.32 ve 172.12 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin +ESI (Electrospray Ionization) kütle spektrumunda; m/z: 448.1'de [M+Na]⁺ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**3**)^[65] bileşiğinin 1-Dekantiyol (**12**) ile etanol varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan kapalı formülü C₂₈H₃₃NO₄S bilinmeyen 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3-

(etiltiyo)naftalen-1,4-dion (**13**) numaralı bileşik elde edilmiştir. IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3327 \text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilmesi), $\nu=3069 \text{ cm}^{-1}$ (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2954 \text{ cm}^{-1} - 2851 \text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1671 \text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1593 \text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta=8.079 - 7.538$ ppm aralığındaki 1, 2, 3 ve 4 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona, $\delta=6.848 - 6.715$ ppm aralığındaki 5 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 3 protona karşılık gelmektedir. 6 numaralı N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri $\delta=6.058$ ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 7 numaralı alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=5.888 - 5.872$ ppm'de gözlenmiş olup 2 protona karşılık gelmektedir. 8 numaralı alifatik protonlarına ($-\text{CH}_2$) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=4.933$ ppm'de gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. 9 ve 10 numaralı alifatik protonlarına ($\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$) ait kimyasal kayma değeri $\delta=2.812 - 2.679$ ppm aralığında multipler olarak 4 protona karşılık, 11 numaralı alifatik protonlarına ($(-\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$) ait kimyasal kayma değeri $\delta=1.525 - 1.404$ ppm aralığında multipler olarak 17 protona karşılık gelmektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta=49.88$ ppm'de ($-\text{NCH}_2$), 35.16 ppm'de ($-\text{SCH}_2$), 101.19 ppm'de ($-\text{OCH}_2$), $\delta=151.22, 148.12, 147.28, 135.40, 134.70, 134.60, 133.83, 132.82, 132.28, 132.13, 132.02, 130.66, 130.43, 126.86, 126.67, 126.50, 126.33, 121.12, 108.55, 108.23, 106.94, 102.11, 101.19$ ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), $\delta=29.91, 29.02$ ppm'de $-\text{CH}_3\text{-CH}_2$ karbonları, aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) $\delta=181.33$ ve 180.23 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin +ESI (Electrospray Ionization) kütle spektrumunda; $m/z: 502.2$ 'de $[\text{M}+\text{Na}]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

p-Bromanil (**14**) bileşiğinin 1-Bütantiyol (**4**) ile etanol varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan sırasıyla; kapalı formülü $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}_4$ olan 2,3,5,6-tetrakis(butiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dione (**15**)^[66] numaralı bileşik, kapalı formülü $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_3\text{O}_2\text{S}$ olan 2,3,5-tribromo-6-(butiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**16**) numaralı bileşik, kapalı formülü $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_2$ olan 2,5-bis(butiltiyo)-3,6-dietoksi-siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**17**)^[55] numaralı bileşik ve kapalı formülü $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BrO}_2\text{S}_3$ olan 2-bromo-3,5,6-tris(butiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**18**) numaralı bileşik elde edilmiştir.

(**15**)^[66] bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=2957 - 2871 \text{ cm}^{-1}$ aralığında (Alifatik-CH gerilmesi) ve $\nu=1655 \text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, elektronegatifliği yüksek olan kükürt atomuna yakın olan 1 numaralı alifatik protonlarına (S-

CH₂) ait kimyasal kayma değeri $\delta=3.023$ ppm'de triplet olarak gözlenmiş olup 8 protona, 2 numaralı alifatik protonlarına (**S-CH₂-CH₂**) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=1.537 - 1.453$ ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup integrali 8 protona karşılık gelmektedir. 3 numaralı alifatik protonlarına (**S-CH₂-CH₂-CH₂**) ait kimyasal kayma değeri $\delta=1.398 - 1.324$ ppm aralığında multipler olarak 8 protona karşılık gelmektedir. 4 numaralı alifatik protonlarına (**S-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃**) ait kimyasal kayma değeri ise $\delta=0.847$ ppm'de triplet olarak 12 protona karşılık gelmektedir. ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; 13.61, 21.84, 32.55 ppm'de -CH₃, -CH₂ karbonları, $\delta=34.15$ -SCH₂ karbonları, $\delta=146.059$ ppm'de (C_{arom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise yapının simetrik olmasından ötürü tek pik olarak (C=O_{kinon}) $\delta=174.237$ ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin +ESI (Electrospray Ionization) kütle spektrumunda, m/z: 461.0'da [M+H]⁺ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

16 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=2959 - 2872$ cm⁻¹ (Alifatik-CH gerilmesi) ve $\nu=1651$ cm⁻¹ (C=O gerilmesi), ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, elektronegatifliği yüksek olan kükürt atomuna yakın olan 1 numaralı alifatik protonlarına (**S-CH₂**) ait kimyasal kayma değeri $\delta=2.999 - 2.947$ ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup 2 protona karşılık gelmektedir. 2 numaralı alifatik protonlarına (**S-CH₂-CH₂**) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=1.524 - 1.459$ ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. 3 numaralı alifatik protonlarına (**S-CH₂-CH₂-CH₂**) ait kimyasal kayma değeri $\delta=1.385 - 1.314$ ppm aralığında multipler olarak 2 protona karşılık gelmektedir. 4 numaralı alifatik protonlarına (**S-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃**) ait kimyasal kayma değeri ise $\delta=0.854 - 0.797$ ppm aralığında multipler olarak 3 protona karşılık gelmektedir. ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; 13.61, 15.74, 21.82 ppm'de -CH₃, -CH₂ karbonları, $\delta=34.58$ -SCH₂ karbonları, $\delta = 156.69, 147.13, 142.33, 131.60$ ppm'de (C_{arom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise (C=O_{kinon}) $\delta=174.96$ ve 178.71 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin +ESI (Electrospray Ionization) kütle spektrumunda; m/z: 417.1'de [M-CH₃]⁺ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

(17)^[55] bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=2959 - 2872$ cm⁻¹ (Alifatik-CH gerilmesi) ve $\nu=1651$ cm⁻¹ (C=O gerilmesi), ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, oksijen atomu kükürttten daha elektronegatif olduğu için oksijen atomuna yakın olan 1 ve 2 numaralı alifatik protonlarına (**O-CH₂-CH₃**) ait kimyasal kayma değeri $\delta=4.304 - 4.224$ ppm aralığında multipler olarak

gözlenmiş olup 10 protona karşılık gelmektedir. 3 numaralı elektronegatifliği yüksek olan kükürt atomuna yakın olan alifatik protonlarına (S-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=2.908 - 2.947$ ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup integrali 4 protona karşılık gelmektedir. 4 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=1.523 - 1.475$ ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup integrali 4 protona karşılık gelmektedir. 5 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değeri $\delta=1.489 - 1.373$ ppm aralığında multipler olarak 4 protona karşılık gelmektedir. 4 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) ait kimyasal kayma değeri ise $\delta=0.881 - 0.829$ ppm aralığında multipler olarak 6 protona karşılık gelmektedir. ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; 13.71, 15.80, 21.82, 32.20 ppm de -CH₃, -CH₂ karbonları, $\delta=33.01$ -SCH₂ karbonları, $\delta=69.81$ -OCH₂ karbonları, $\delta=156.76, 154.78, 132.06, 128.53$ ppm'de (C_{arom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise yapının simetrik olmasından ötürü tek pik olarak (C=O_{kinon}) $\delta = 179.211$ ve 182.01 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin +ESI (Electrospray Ionization) kütle spektrumunda; m/z: 373.1'de [M+H]⁺ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

18 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=2958 - 2871$ cm⁻¹ (Alifatik-CH gerilmesi) ve $\nu=1659$ cm⁻¹ (C=O gerilmesi), ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, elektronegatifliği yüksek olan kükürt atomuna yakın olan 1 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂) ait kimyasal kayma değeri 3.171 - 3.119 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup 6 protona karşılık gelmektedir. 2 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise 1.572 - 1.507 ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup integrali 6 protona karşılık gelmektedir. 3 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂-CH₂) ait kimyasal kayma değeri 1.479 - 1.332 ppm aralığında multipler olarak 6 protona karşılık gelmektedir. 4 numaralı alifatik protonlarına (S-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) ait kimyasal kayma değeri ise 0.879 - 0.812 ppm aralığında multipler olarak 9 protona karşılık gelmektedir. ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; 12.90, 21.14 ve 28.98 ppm de -CH₃, -CH₂-CH₂ karbonları yapının simetrik olmasından dolayı tek pik olarak, $\delta = 34.06, 33.42$ ve 33.34 ppm'de (-SCH₂) karbonları, yapının simetrik olmasından dolayı aromatik halkadaki karbonlar tek pik olarak, $\delta=151.17$ ppm'de (C_{arom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar (C=O_{kinon}) $\delta = 173.75$ ve 170.35 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin +ESI (Electrospray Ionization) kütle spektrumunda; m/z: 451.0'da [M+H]⁺ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

p-Kloranil (**19**) bileşiğinin Piperonil amin (**2**) bileşiği ile kloroform varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan sırasıyla; kapalı formülü $C_{14}H_8Cl_3NO_4$ olan 2-((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3,5,6-triklorociklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**20**) numaralı bileşik ve kapalı formülü $C_{22}H_{16}Cl_2N_2O_6$ olan 2,5-bis((Benzo[d][1,3]dioksol-5-il-metil)amino)-3,6-diklorosiklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**21**) numaralı bileşik elde edilmiştir.

20 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3301\text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilmesi), $\nu=3128\text{ cm}^{-1}$ (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2917\text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1679\text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1572\text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, $\delta= 6.746 - 6.683$ ppm aralığında 1 numaralı aromatik halka protonlarına ait pik toplam 3 protona karşılık gelmektedir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 2 numaralı alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=5.917 - 5.911$ ppm aralığında gözlenmiş olup 2 protona karşılık gelmektedir. 3 numaralı N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri $\delta=5.641$ ppm'de tek bir pik gözlenmiştir. 4 numaralı alifatik protonlarına (-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta= 4.811 - 4.799$ ppm'de gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta = 46.40$ ppm'de (-NCH₂) karbonları, $\delta = 100.21$ (-OCH₂) karbonları, $\delta = 146.52, 129.46, 120.18, 107.53, 107.16, 100.21, 76.15, 76.00, 75.90, 75.64$ ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), (C=O_{kinon}) $\delta = 161.19$ ve 147.16 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin +ESI (Electrospray Ionization) kütle spektrumunda; $m/z: 358.1$ 'de $[M]^+$ molekül iyon pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

21 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=3231\text{ cm}^{-1}$ (N-H gerilmesi), $\nu=3114\text{ cm}^{-1}$ (Aromatik-CH gerilmesi), $\nu=2947 - 2898\text{ cm}^{-1}$ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1660\text{ cm}^{-1}$ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1577\text{ cm}^{-1}$ (C=C gerilmesi), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda, 1 numaralı N-H protonuna ait kimyasal kayma değeri 6.979 ppm'de 2 protona karşılık gelerek tek bir pik olarak gözlenmiştir. $\delta= 6.738 - 6.680$ ppm aralığında 2 numaralı aromatik halka protonlarına ait pik toplam 6 protona karşılık gelmektedir. Elektronegatifliği yüksek olan oksijen atomuna yakın olan 3 numaralı alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta= 5.924 - 5.904$ ppm aralığında gözlenmiş olup 4 protona karşılık gelmektedir. 4 numaralı alifatik protonlarına (-CH₂) ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta= 4.891 - 4.879$ ppm'de gözlenmiş olup integrali 2 protona karşılık gelmektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; $\delta=47.52$ (-SCH₂) karbonları tek bir pik, $\delta=76.76$ (-OCH₂) karbonları tek bir pik, $\delta=143.25, 140.82, 77.26, 77.01$ ppm'de (C_{arom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise yapının simetrik olmasından ötürü tek

pik olarak (C=O_{kinon}) $\delta = 169.59, 143.25$ ppm'de gözlenmiştir. . Bu bileşiğin +ESI (Electrospray Ionization) kütle spektrumunda; m/z: 475.0'da [M+H]⁺ molekül iyon piki ve 497.0'da [M+Na]⁺ molekül iyon piki gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

p-Kloranil (**19**) bileşiğinin 1-Fenil-1H-Tetrazol-5-Tiyol (**22**) ile etanol varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan sırasıyla; kapalı formülü C₂₀H₁₀Cl₂N₈O₂S₂ olan 2,5-dikloro-3,6-bis((1-fenil-1H-tetrazol-5-yl)tiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**23**) numaralı bileşik elde edilmiştir. **23** bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; $\nu=2983 - 2926$ cm⁻¹ (Alifatik-CH gerilmesi), $\nu=1664$ cm⁻¹ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1589$ cm⁻¹ (C=C gerilmesi), ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, azot atomu elektronegatif bir atom olduğu için azot atomuna daha yakın olan 1 numaralı aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=4.429 - 4.386$ ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup 4 protona karşılık gelmektedir. $\delta=4.250 - 4.207$ ppm aralığındaki 2 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler toplam 4 protona karşılık gelmektedir. $\delta=4.191 - 4.148$ ppm aralığındaki 3 numaralı aromatik halka protonlarına ait pikler ise toplam 2 protona karşılık gelmektedir. ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; $\delta = 152.79, 144.34, 123.62, 77.27, 77.02, 76.77, 70.61, 70.10, 69.86$, ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise yapının simetrik olmasından aynı yerde çıkmıştır, (C=O_{kinon}) $\delta = 178.73$ ve 177.49 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin +ESI (Electrospray Ionization) kütle spektrumunda; m/z: 568.9'da [M+K]⁺ molekül iyon piki ve 364.1'de [M+Na]⁺ pikinin gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

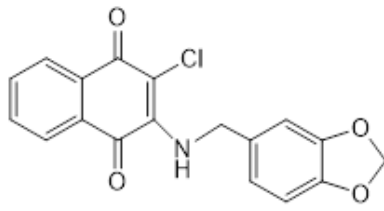
p-Kloranil (**19**) bileşiğinin 2-Merkapto-2-tiyazolin (**24**) ile kloroform varlığında oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonundan sırasıyla; kapalı formülü C₁₂H₈Cl₂N₂O₂S₄ olan 2,5-dikloro-3,6-bis((4,5-dihidrotiyazol-2-il)tiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**25**) numaralı bileşik elde edilmiştir. IR (KBr) spektrumunda; $\nu=1679$ cm⁻¹ (C=O gerilmesi) ve $\nu=1570$ cm⁻¹ (C=C gerilmesi), ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda, azot atomuna yakın olan 4 numaralı halka protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=3.85 - 3.76$ ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup 4 protona karşılık gelmektedir. Kükürt atomu daha elektronegatif bir atom olduğu için bu atoma daha yakın olan 1 numaralı halka protonlarına ait kimyasal kayma değeri $\delta=3.76 - 3.64$ ppm aralığında multipler olarak gözlenmiş olup 4 protona karşılık gelmektedir. ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; $\delta = 77.26, 77.01, 76.76$ ppm'de (C_{arom} ve C_{Harom}), aromatik halkadaki karbonil grubuna ait karbonlar ise yapının simetrik olmasından ötürü tek pik olarak (C=O_{kinon}) $\delta = 169.59$ ve 140.82 ppm'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin +ESI (Electrospray

Ionization) kütle spektrumunda; m/z: 426.2'de $[M+OH]^+$ molekül iyon piki gözlenmesi beklenen ürünün oluştuğunu göstermektedir.

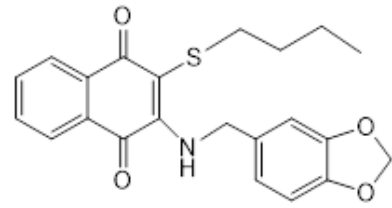
Bu çalışmalar doğrultusunda, sentezlenen bu bileşiklerin organik kimya anabilim dalı literatürü açısından önemli bir kazanım olacağını ve kimya endüstrisinde uygulama bulacağını umuyoruz.



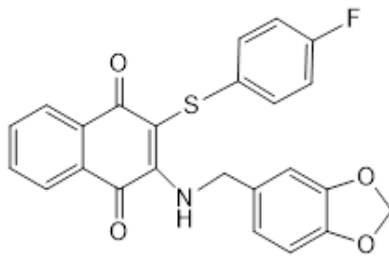
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN BİRARADA SUNUMU



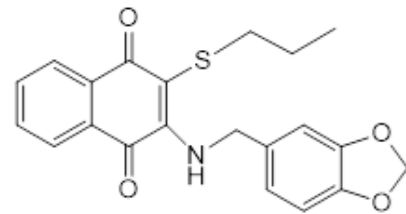
(3)



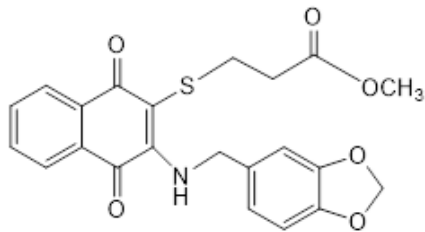
(5)



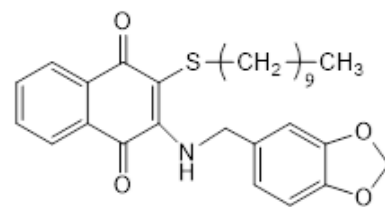
(7)



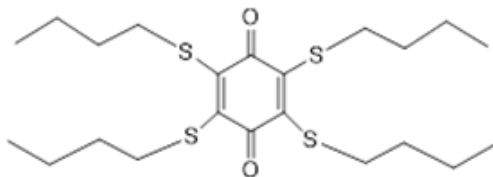
(9)



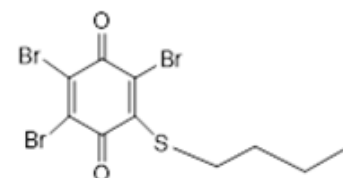
(11)



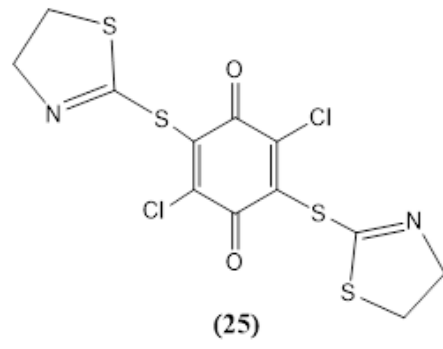
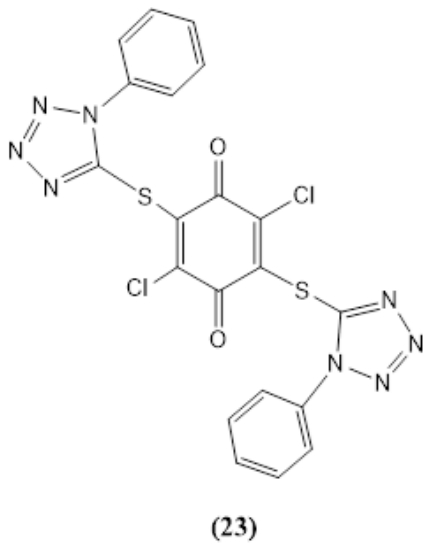
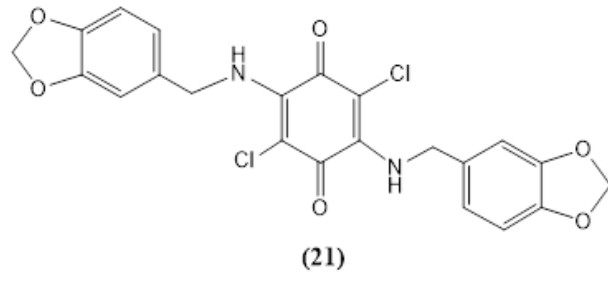
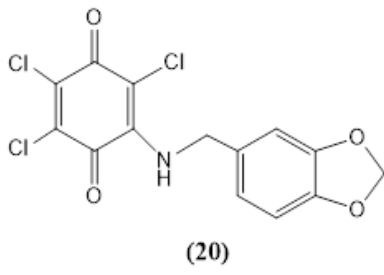
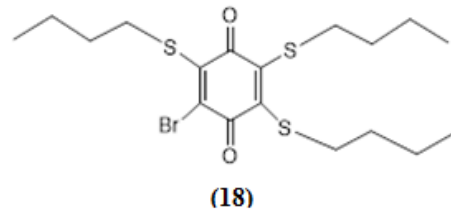
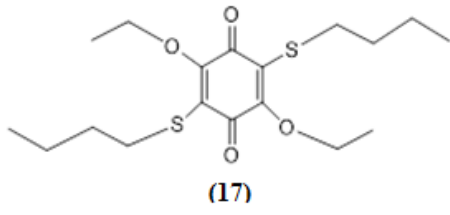
(13)



(15)



(16)



KAYNAKLAR

- [1]. (A. A. Kuttyrev, V. V. Moskva, 1991, Nucleophilic reactions of quinones Russian Chemical Reviews, 60(1), 72-88.)
- [2]. Fieser, L.F., Fieser, M., 1967, Reagents for organic synthesis, J. Wiley & Sons, Inc., Newyork., 92-113.
- [3]. İbiş C., Şahinler Ayla S., Cakan K., "The Synthesis, Spectral, and Electrochemical Characterization of Novel Alkoxybenzoquinone Derivatives", JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY, vol.53, pp.748-753, 2016
- [4]. Georgiadis, M. P.; Couladouros, E. A.; Delitheos, A. K. J Pharm Sci 1992, 81, 1126.
- [5]. Mital, A.; Negi, V. S.; Ramachandran, U. Arkivoc 2008, 15, 176.
- [6]. Huang, S. T.; Kuo, H. S.; Hsiao, C. L.; Lin, Y. L. Bioorg Med Chem 2002, 10, 1947.
- [7]. Tjepkema, J. J. U.S. Patent 2,691,661, October, 1954.
- [8]. Opitz, W., et al. U.S. Patent 4,628,062, December, 1986.
- [9]. Elbert, C.L., Merlin, P.H., 1947, U.S.Pat: 2,430,722.
- [10]. 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.
- [11]. Kirk - Othmer Encyclopedia OF Chemicals Techology, Turk S. D., 1963 "Thiols", 8, Interscience Publishers, a *division of John WILEY & SONS.*, Inc., Newyork 858-867.
- [12]. Solomons, G., Fryhle C., (Çeviri Editörleri: OKAY, G., YILDIRIR, Y.),2002, Organik kimya, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 975-8431-87-0.
- [13]. İbiş C., Şahinler Ayla S., Yavuz Ş., "Reactions of quinones with some aryl phenols and synthesis of new quinone derivatives", SYNTHETIC COMMUNICATIONS, vol.49, pp.202-211, 2019.
- [14]. Tuzun, C., 1997, Organik Kimya Palme Yayın Dağıtım, Ankara, 97, 314-315.
- [15]. S.S. Lau, C.L. Kuhlman, S.B. Bratton, T.J. Monks, Role of hydroquinone–thiol conjugates in benzene-mediated toxicity, Chem. Biol. Interact. 184 (1) (2010) 212–217.
- [16]. Nan Shu, Lasse G. Lorentzen, Michael J. Davies, 2019, Reaction of quinones with proteins: Kinetics of adduct formation, effects on enzymatic activity and protein structure, and potential reversibility of modifications, 169-180.

- [17]. Carla M. Oliveira , António S. Barros , António C.S. Ferreira , Artur M.S. Silva, 2016, Study of quinones reactions with wine nucleophiles by cyclic voltammetry, Food Chemistry 211 (2016) 1–7.
- [18]. İbiş C., Şahinler Ayla S., Bahar H., Stasevych M.V., Komarovska-Porokhnyavets O., Novikov V., "SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF NOVEL PIPERIDINOLYL-, PIPERIDINYL-, AND PIPERAZINYL-SUBSTITUTED NAPHTHOQUINONE COMPOUNDS AND THEIR REACTIONS WITH SOME THIOLS", PHOSPHORUS SULFUR AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS, vol.190, pp.1422-1433, 2015.
- [19]. Morrison, Boyd, 1992, Organic Chemistry, Sixth Edition Prentice- Hall, Inc, 684-685.
- [20]. Kirk, R.E., Othmer, D.F., 1969, *Encyclopedia of chemical technology*, John & Wiley Sons, Inc., Newyork, 430-445.
- [21]. Hart, H., Hart, J.D., Craine, E.L., (Çeviri Editörü: UYAR, T.), 1998, Organik kimya, Palme Yayıncılık, Ankara, 975-7477-37-0.
- [22]. Kishikawa, N., Kuroda, N., 2013, Analytical techniques for the determination of biologically active quinones in biological and environmental samples, Nagasaki 852-8521.
- [23]. Mital, A.; Negi, V. S.; Ramachandran, U. Arkivoc 2008, 15, 176–192.
- [24]. İbis, C.; SahinlerAyla, S. Phosphorous, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2011, 186, 2350–2356.
- [25]. İbis, C. O.; Gunes, Z. Dyes Pigm. 2008, 77, 39
- [26]. İbis, C.; SahinlerAyla, S.; Cakan, K. J. Heterocycl. Chem. 2012, in press.
- [27]. Ryu, C.-K.; Chae, M. J. Archiv. Pharm. Re 2005, 28, 750–755.
- [28]. Kim, B. H.; Yoo, J.; Park, S.-H.; Jung, J.-K.; Cho, H.; Chung, Y. J. Archiv. Pharm. Res. 2006, 29, 123–130.
- [29]. Lien, J.-C.; Huang, L.-J.; Wang, J.-P.; Teng, C.-M. Chem. Pharm. Bull. 1996, 44, 1181–1187.
- [30]. İbiş C., Şahinler Ayla S., Özkök F., Bahar H., "SYNTHESIS OF NEW PIPERAZINYL AND PIPERIDINOLYL SUBSTITUTED p-CHLORANIL DERIVATIVES AND THEIR REACTIONS WITH THIOLS", PHOSPHORUS SULFUR AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS, vol.190, pp.2273-2282, 2015.
- [31]. Tandon, V. , K., Maurya, H., K., 2009, 'On water': unprecedented nucleophilic substitution and addition reactions with 1,4-quinones in aqueous suspension, 5896–5902.
- [32]. Patrizia, D.N., Paolo, M., Graziano, Z., 2006, Effect of vitamin K-3 on plasma membrane - bound H + -ATP ase and reductase activities in plants, Plant Science, 170, 936- 941.

- [33]. M. Matsuoka, S. H. Kim, T. Kitao, 1985, Novel syntheses of quinone-type IR dyes for optical recording media, *Journal of the Chemical Society*, (17)[55], 1195- 1196.
- [34]. M. C. Celli, N. Tran, R. Knox, A. K. Jaiswal, *Biochem. Pharmacol.* 72 (2006) 366.
- [35]. F. Prati, M. Bartolini, E. Simoni, A. De Simoni, A. Pinto, V. Andrisano, M. L. Bolognesi, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 23 (2013) 6254
- [36]. T. Takeya, H. Kondo, T. Otsuka, K. Tomita, I. Okamoto, O. Tamura, *Org. Lett.* 9 (2007) 2807
- [37]. E. B. T. Diogo, G. G. Dias, B. L. Rodrigues, T. T. Guimaraes, W. O. Valença, C. A. Camara, R. N. Oliveira, M. G. Da Silva, V. F. Ferreira, Y. G. De Paiva, M. O. F. Goulart, R. F. S. Menna-Barreto, S. L. De Castro, E. N. J. Da Silva, *Bioorg. Med. Chem.* 21 (2013) 6337
- [38]. İbiş C., Shntaif A.H., Bahar H., Şahinler Ayla S., "An investigation of nucleophilic substitution reactions of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone with various nucleophilic reagents", *JOURNAL OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY*, vol.80, pp.731-738, 2015.
- [39]. Shinji, T., Kohei, N., 1992, U.S. Pat: 5,106, 858.
- [40]. McBride, T. J.; Oleson, J. J.; Woolf, D. *Cancer Res.* 1966, 26, 727–732
- [41]. Reich, E.; Goldberg, I. H.; Rabinowitz, M. *Nature* 1962, 196, 743–748.
- [42]. Keyes, S. R.; Loomis, R.; DiGiovanna, M. P.; Pritros, C. A.; Rockwell, S.; Sartorelli, A. *C. Cancer Comm.* 1991, 3, 351–356.
- [43]. İbiş C., Şahinler Ayla S., "Synthesis And Spectroscopic Evaluation Of Novel N-,S- And O- Substituted 1,4-Naphthoquinone Derivatives", *Phosphorous, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, vol.186, pp.2350-2356, 2011.
- [44]. Şahinler Ayla S., Bahar H., Yavuz Ş., Hazer B., İbiş C., "The synthesis and characterization of novel quinone-amine polymers from the reactions of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone and polyoxypropylenediamines", *PHOSPHORUS SULFUR AND SILICON AND THE RELATED ELEMENTS*, vol.191, pp.438-443, 2016.
- [45]. Ullman, F., Forrst, W., 1995, *Encyclopedia of industrial chemistry*, VCH Verlag chemie gmbh, Germany, 3-527-20126-2.
- [46]. C. Sao Emania, J.L. Gallanta, I.J. Wiida, B. Bakera, *The role of low molecular weight thiols in Mycobacterium tuberculosis*, *Tuberculosis* 116 (2019) 44–55.
- [47]. Valérie Delorme-Hinouxa, Sajid A.K. Bangashc, Andreas J. Meyerc, Jean-Philippe Reichhelda, 2015, Nuclear thiol redox systems in plants, *Plant Science* 243 (2016) 84–95.
- [48]. Rodd's *Chemistry of Carbon Compounds*, 1964, Second Edition.

- [49]. Young L., Maw G. A., 1958, *The Metabolism of Sulfur Compounds*, John Wiley&Sons, Inc., New York.
- [50]. Reid, E.E., 1960, *Organic chemistry of bivalent sulfur*, Chemical Publishing Co., USA.
- [51]. Xan J., Wilson E. A., Roberts L. D., Harton N. H., 1941, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1139.
- [52]. Yabroff D.L., 1940, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 257.
- [53]. Gilman H., 1943, *Organic Chemistry: An advanced treatise*, John Wiley&Sons, Inc., New York.
- [54]. Noller R. C., 1957, *Chemistry of Organic Compounds Second edition*, W. B. Saunders Company, London.
- [55]. Goksel, F., S., Bayrak N., Ibis, C., 2014, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, *Synthesis of Novel S, O-Substituted 1,4-benzoquinones*, 113-123.
- [56]. English and Cassidy, *Principles of Organic Chemistry*, Second Edition.
- [57]. Bruice, P.Y., 2007, *Organic Chemistry*, 5th ed., Prentice Hall, New Jersey, 0131963163.
- [58]. Ol'dekop, Yu. A., Kaberdin, R.V., Potkin, V. I., 1979, *Crystal and Molecular Structure of 3-(Trichloromethyl)-4-chloro-5-isopropoxyisothiazole*, *Zh. Org. Khim.*, 15 (5), 1099-1100.
- [59]. Clayden, J.P., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P.D., 2001, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 0-19-850346-6.
- [60]. OL.Dekop, Yu.A.; Kaberdin, R.V., Potkin, V.I.; Shingel, I. A., 1979, *Zh. Org. Khim.*, 15 (1), 46-50.
- [61]. Vollhardt, P., Schore, N., 2011, *Organic Chemistry Structure and Function*, sixth edition, West Campus, 97-108.
- [62]. McMurry, J., 2008, *Organic Chemistry*, Thomson Brooks/cole, Australia, 2006938700.
- [63]. Wade, L., G., *Organic Chemistry*, 2002, 5th Edition, Prentice Hall, 9780130338327, 258-265.
- [64]. Montgomery, J.H., 1997, *Agrochemicals Desk Reference*, Second Edition, CRC Press Co, 1-56670-167-9.
- [65]. Cho, Hun., 2014, *Korean Konkae Taeho Knogbo*, *Composition contg. Naphthoquinones for controlling microalgae*, KR 201410541.
- [66]. Tjepkema, J. J., 1952, *Preparation of alkylthio-substituted 1,4-naphthoquinones and p-benzoquinones*, 853-6.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Pelin Bulut
Doğum Yeri	Balıkesir
Doğum Tarihi	20.06.1988
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	-
E-Posta Adresi	bulutpelin88@gmail.com
Web Adresi	-



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Ege Üniversitesi
Fakülte	Fen Fakültesi
Bölümü	Kimya Bölümü
Mezuniyet Yılı	2011

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Anabilim Dalı
Programı	Organik Kimya

Makale ve Bildiriler	
F. Serpil GÖKSEL, Sibel ŞAHİNLER AYLAK, Pelin BULUT; ‘‘Synthesis of Novel Bromanil and Naphthoquinone Derivatives’’ 1 st INTERNATIONAL BALKAN CHEMISTRY CONGRESS, 17-19 September 2018, Edirne Turkey, M24-PS4-20042.	