



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



DOKTORA TEZİ

DOYMAMIŞ GRUPLU HALOJENLİ BİLEŞİKLER VE ÇEŞİTLİ
NÜKLEOFİLLERDEN YENİ SÜBSTİTUE BİLEŞİKLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Abubaker PATAN

DANIŞMAN
Prof. Dr. F. 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 Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi



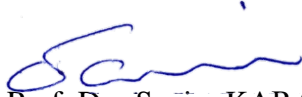
Prof. Dr. F. Serpil GÖKSEL(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. M.Çiğdem SAYIL
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi



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



Prof. Dr. Sevim KARATAŐI
Marmara Üniversitesi
Fen – Edebiyat Fakülte



Prof. Dr. Zuhal TURGUTI
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen – Edebiyat Fakülte



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 Biriminin 29866 numaralı projesi tarafından desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli danışman hocam Prof. Dr. F. Serpil Göksel'e teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez çalışmalarım boyunca her zaman gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Sibel Şahinler Ayla'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca her türlü yardım ve desteklerini hep yanımda gördüğüm kıymetli arkadaşlarım Vahid Hayri'ye ve Fatih Ertürk'e teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi olarak her zaman arkamda duran, tez çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen çok değerli babam Mirwais Patan'a ve annem Humaira Patan'a, abim Omer Patan'a ve kardeşimlerim Mariam wardak'a, Iqbal Patan'a ve Amina Patan'a sonsuz teşekkür ve minnettarlığımı sunarım.

Haziran 2019

Abubaker PATAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	xii
TABLO LİSTESİ.....	xix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xx
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. KİNONLAR.....	3
2.1.1. Benzokinonların Genel Sentez Yöntemleri	7
2.1.2. Benzokinonların Reaksiyonları	8
2.2. NAFTAKİNONLAR	13
2.2.1. Naftokinonların Biyolojik aktivite özellikleri	17
2.2.2. Naftakinonların sentezi.....	21
2.2.3. Naftakinonların Reaksiyonları.....	26
2.2.4. Sentetik naftokinonlar ve doğal naftokinonların türevleri üzerine çalışmalar:.....	29
2.2.4.1. Aminonaftokinonlar.....	29
2.2.4.2. Arilnafto [2,3]oksazol-4,9-dion türevleri	34
2.2.4.3. Aril-1,4-naftokinon-1-oksime Metil Eterler.....	35
2.2.4.4. Azanaftokinon pirolo-halkalı türevler	36
2.2.4.5. Naftokinon amidleri ve esterleri	36
2.2.4.6. Dimerik Naftokinonlar.....	37
2.2.4.7. Dionkokininler ve dionkokinin türevleri	38
2.2.4.8. Juglon ve İlgili 1,4-Naftakinonların Glikosil Edilmiş Türevleri	38
2.2.4.9. Lapakol türevleri.....	39
2.2.4.10. β -Lapakon içeren 1,2,3-triazoller	40
2.2.4.11. Nor- β -lapakon türevleri	41
2.2.4.12. Tiyolat Naftokinonlar	41

2.2.4.13. Tiyol ve Amin içeren Naftokinonlar.....	43
2.2.4.14. Kinon ve naftokinonun önemli türevleri	45
2.2.5. Naftakinon boya ları	47
2.2.6. Kinon, Naftokinon ve türevlerinin kullanım alanları	49
2.3. POLİHALONİTROBUTADİENLER	50
2.3.1.1. Nitrobutadienlerin ve halojen türevlerin sentezi.....	53
2.3.1.2. Nitrobutadienlerin ve halojen türevlerinin dienlerin nitrasyonu ile hazırlanması	54
2.3.1.3. Nitrobutadienlerin ve türevlerinin eliminasyon reaksiyonu ile hazırlanması	56
2.3.1.4. Nitrobutadien bileşiklerinin reaksiyonları	58
2.3.1.5. Katılma reaksiyonları.....	58
2.4. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER.....	67
2.4.1.1. 2,3-Dikloro-1, 4-naftokinon	67
2.4.1.2. Kloranil	67
2.4.1.3. Piperonilamin.....	68
2.4.1.4. 3-piperidin-metanol	68
2.4.1.5. 2-(Aminometil)piperidin.....	68
2.4.1.6. Butil-3-merkaptopropiyonat	69
2.4.1.7. 4-Bromotiyofenol	69
2.4.1.8. 1-Hekzadekantiyol.....	69
2.4.1.9. 2-Butantiyol	69
2.4.1.10. <i>o</i> -tiyokresol	70
2.4.1.11. 4-ter-Bütilbenzil merkaptan.....	70
2.4.1.12. Propan-1,3-ditiyol	70
2.4.1.13. Sikloheksantiyol.....	71
2.4.1.14. 1-Fenil-1 H-tetrazol-5-tiyol	71
2.4.1.15. 4-Metoksitiyofenol	71
2.4.1.16. 1-Heptantiyol	71
2.4.1.17. 2-Tiazolin-2-tiyol.....	72
2.4.1.18. 2-Merkapto-1-metilimidazol.....	72
2.4.1.19. 2-Nitro-4-(triflurometil)benzen-1-tiyol	72
2.4.1.20. 7-Merkapto-4-metilkumarin	72
2.4.1.21. Benzoilperoksit	73
2.4.1.22. Trikloroetilen	73

2.4.1.23. 1,1,3,3,4,4-Hekzakloro-1-buten.....	74
2.4.1.24. 2H-Pentakloro-1,3-butadien	75
2.4.1.25. 2-Nitropentakloro-1,3-butadien	76
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	77
3.1. 2,3-DİKLORO-1,4-NAFTAKİNON'UN TİYOL VE AMİNLER İLE REAKSİYONLARI.....	77
3.1.1. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (1) ile 3-Piperidinmetanol reaksiyonu:.....	77
3.1.2. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 4- tert-Butilbenzil merkaptan'ın reaksiyonu:	80
3.1.3. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 1,3- Propanditiyol reaksiyonu:	83
3.1.4. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 4- Bromotiyofenol reaksiyonu:	87
3.1.5. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion'un (2) ile 1- Hekzadekantiyol reaksiyonu:	91
3.1.6. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 2- Butantiyol reaksiyonu:	94
3.1.7. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile Sikloheksantiyol reaksiyonu:	98
3.1.8. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 2- Merkapto-1-metilimidazol reaksiyonu:.....	101
3.1.9. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile o- tiyokresol reaksiyonu:	104
3.1.10. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 4- Metoksitiyofenol reaksiyonu:	107
3.1.11. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 1- Heptantiyol reaksiyonu:	111
3.1.12. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile Butil-3-merkaptopropiyonat (13) reaksiyonu:	115
3.1.13. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 7- Merkapto-4-metil-kumarin reaksiyonu:	119
3.1.14. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon (1) ile Pipernoylamin reaksiyonu:.....	123
3.1.15. 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) ile Butil-3-merkaptopropiyonat reaksiyonu:	127
3.1.16. 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalin-1,4-dion (15) ile 4-Bromotiyofenol reaksiyonu:	131
3.1.17. 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) ile 1-Hekzadekantiyol reaksiyonu:	135
3.1.18. 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) ile 2-butantiyol reaksiyonu:	139

3.1.19.	2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (14) ile 4-tert-butylbenzilmerkaptan reaksiyonu:	143
3.1.20.	2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) ile 1,3-Propanditiyol reaksiyonu:	147
3.1.21.	2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) ile 4-Metoksitiyofenol reaksiyonu:	151
3.1.22.	2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-naftalen-1,4-dion (15) ile 1-Heptantiyol reaksiyonu:	155
3.1.23.	2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) ile o-tiyokresol reaksiyonu:	159
3.1.24.	2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon (1) ile 2-(Aminometil)piperidin reaksiyonu:	163
3.1.25.	2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon (1) ile o-tiyokresol reaksiyonu:	167
3.1.26.	2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon (1) ile 1-Heptantiyol reaksiyonu:	170
3.1.27.	2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon (1) ile 4-Metoksitiyofenol'ün reaksiyonu:	173
3.1.28.	2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon (1) ile 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyol reaksiyonu:	176
3.1.29.	<i>p</i> -Kloranil (1a) ile 2-(Aminometil)-piperidin reaksiyonu:	181
3.1.30.	<i>p</i> -Kloranil (1a) ile 2-(Aminometil)-piperidin reaksiyonu:	186
3.1.31.	<i>p</i> -Kloranil (1a) ile 1-Heptantiyol reaksiyonu:	193
3.1.32.	<i>p</i> -Kloranil (1a) ile o-tiyokresol reaksiyonu:	196
3.1.33.	<i>p</i> -Kloranil (1a) ile 2-Nitro-4-(trifluromtil)benzen-1-tiyol reaksiyonu: ...	199
3.1.34.	1,1,3,4,4-Pentakloro-2-nitro-buta-1,3-dien (1b) ile 1-Fenil-1H-tetrazol-5-tiyol reaksiyonu:	202
3.1.35.	1,1,3,4,4-Pentakloro-2-nitro-buta-1,3-dien (1b) ile 2-Tiyazolin-2-tiyol reaksiyonu:	205
3.1.36.	1,1,3,4,4-Pentakloro-2-nitro-buta-1,3-dien (1b) ile 2-Merkapto-1-metilimidazol reaksiyonu:	208
3.1.37.	2-Nitro-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (1b) ile Butil-3-merkaptopropiyonat reaksiyonu:	211
3.1.38.	2-Nitro-1,3,4,4-tetrakloro-1-(butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (41) ile Piperonylamin reaksiyonu:	212
3.1.39.	2-Nitro-1,3,4,4-tetrakloro-1-(butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (41) ile 3-Piperidinmetanol reaksiyonu:	215
3.1.40.	1,1,3,4,4-Pentakloro-2-nitro-buta-1,3-dien (1b) ile 2-(Aminometil)piperidin reaksiyonu:	218
3.1.41.	1,1,3,4,4-Pentakloro-2-nitro-buta-1,3-dien (1b) ile propan-1,3-ditiyol reaksiyonu:	221

4. BULGULAR.....	224
4.1. DENEYLERDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ALETLER 224	
4.2. GENEL SENTEZ METODLARI	225
4.2.1. Sentez Yöntemi 1	225
4.2.2. Sentez Yöntemi 2	225
4.2.3. Sentez Yöntemi 3	225
4.3. SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER	226
4.3.1. Deneme 1: 2-Kloro-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) 226	
4.3.2. Deneme 2: 2-((4-tert-butil)benzil)tiyo)-3-(3-hidroksimeti)piperidin-1-il) naftalen-1,4-dion (3).	226
4.3.3. Deneme 3: 2-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-(3-((3-(4-hidroksimetil) piperidin-1-il)-1,4-diokso-1,4-dihidronaftalen-2-il)tiyo)propil)tiyo)naftalen- 1,4-dion (4)	227
4.3.4. Deneme 4: 2-(4-Bromofenil)tiyo-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1- il)naftalen-1,4-dion (5)	227
4.3.5. Deneme 5: 2-(1-Heksadekiltiyo)-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1- il)naftalen-1,4-dion (6)	228
4.3.6. Deneme 6: 2-(sek-Butiltiyo)-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il) naftalen- 1,4-dion (7)	228
4.3.7. Deneme 7: 2-(sikloheksiltiyo)-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1- il)naftalen-1,4-dion (8)	229
4.3.8. Deneme 8: 2-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-((1-metil-1H-imidazol-2- il)tiyo)naftalen-1,4-dion (9)	229
4.3.9. Deneme 9: 2-(3-(hidroksimetil)Piperidin-1-il)-3-(o-toliltiyo)naftalen-1,4- dion (10).....	230
4.3.10. Deneme 10: 2-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-((4-metoksifenil)tiyo) naftalen-1,4-dion (11)	230
4.3.11. Deneme 11: 2-(Heptiltiyo)-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4- dion (12).....	231
4.3.12. Deneme 12: 2-(Butil-3-propiyoniltiyo)-3-((3-(hidroksimetil) piperidin-1- il) naftalen-1,4-dion (13)	231
4.3.13. Deneme 13: 2-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-((4-metil-2-okso-2H- kromen-7-il)tiyo)naftalen-1,4-dion (14)	232
4.3.14. Deneme 14: 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4- dion (15).....	232
4.3.15. Deneme 15: 2-(Butil-3-propiyoniltiyo)-3-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil) amino)naftalen-1,4-dion (16).....	233

4.3.16. Deneme 16: 2-((Benzo[1,3]diokson-5-ilmetil)amino)-3-((4-bromofenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (17)	234
4.3.17. Deneme 17: 2-(Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-(heksadekiltiyo)naftalen-1,4-dione(18)	234
4.3.18. Deneme 18: 2-((Bezo[1,3]dioksol-5-naftalen-1,4ilmetil)amino)-3-(sek-butiltiyo)naftalen-1,4-dion (19)	235
4.3.19. Deneme 19: 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-((4-tert-butil)benzil)tiyo)naftalen-1,4-dion (20).....	235
4.3.20. Deneme 20: 2-(2-((Benzo[1,3]dioxol-5-ilmetil)amino)-3-((3-((benzo[1,3] dioksol-5-ylmetil)amino)-1,4-diokso-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-2-il) thio) propil)tiyo)naftalen-1,4-dion)-3-(pipernoylamin)naftalen-1,4-dion (21)...	236
4.3.21. Deneme 21: 2-((benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-((4-metoksifenil)tiyo) naftalen-1,4-dion (22)	236
4.3.22. Deneme 22: 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-(heptil)naftalen-1,4-dion (23)	237
4.3.23. Deneme 23: 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-(<i>o</i> -toliltiyo)naftalen-1,4-dion (24)	237
4.3.24. Deneme 24: 2-kloro-3-(2(25)-(((1,4idokso-3-((piperidin-2-ilmetil)amino)-1,4-dihidronaftalen-2-il)amino)metil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (25).....	238
4.3.25. Deneme 25: 2,3-bis(<i>o</i> -toliltiyo)naftalen-1,4-dion (26).....	239
4.3.26. Deneme 26: 2,3-bis(1-Heptiltiyo)naftalene-1,4-dion (27).	239
4.3.27. Deneme 27: 2,3-bis((4-Metoksifenil)tiyo)naftalene-1,4-dion (28)	239
4.3.28. Deneme 28: 2-(1-Fenil-1H-tetrazol-5-tiyo)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion (29) 240	
4.3.29. Deneme 29: 2,3-di(1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyo)naftalen-1,4-dion (30)	240
4.3.30. Deneme 30: 7,8,18,19-Trikloro-1,3,4,11,11a,12,13,14,15,21,22,22a-dokeka hidro-2H,9H-dibenzo[e,k]dipyrido[1,2,a:1',2'-g][1,4,7,10] tetraazosiklo dekin-6,9,17,20(10H0-tetron (31).....	241
4.3.31. Deneme 31: 2,3,5-Trikloro-6-(2-(((2,4,5-trikloro-3,6-dioksosikloheksa-1,4-dien-1-il)amino)metil)piperidin-1-il)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (32).	241
4.3.32. Deneme 32: 2,3,4,4a,5,6,10,11,12,12a,13,14-dodekahidropyrido[1,2,1]pyrido[1',2',:1,6]pirazino[2,3-g]kinolksalin-7,15(1H,9H0-dion (33).	242
4.3.33. Deneme 33. 6-(3-kloro-1,4-diokso-1,5,6,6a,7,8,9,10-oktahidro-4H-pyrido[1,2-a]kinokalin-2-il)-2,3,4,4a,5,6,10,11,12,12a,13,14-dodekahidropyrido[1,2-a] pyrido[1',2':1,6]pyrazino[2,3-g]kinoksaline-7,15(1H,9H)-dion (34).....	242
4.3.34. Deneme 34: 2,3,5,6-Tetrakis(heptiltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (35) 243	
4.3.35. Deneme 35: 2,3,5,6-Tetrakis(O-tolyltiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (36). 243	

4.3.36. Deneme 36: 2-kloro-3,5,6-tris((2-nitro-4-(triflorometil)fenil)tiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (37).	243
4.3.37. Deneme 37: 3,4,4-Triklor-2-nitro-1,1-bis(1-fenil-1H-tetrazol-(5)-tiyo)-buta-1,3-dien (38).	244
4.3.38. Deneme 38: 1,3,4,4-Tetraklor-2-nitro-1-(2-tiyazolin-2-tiyo)-buta-1,3-dien (39).....	244
4.3.39. Deneme 39: 4,4-Triklor-2-nitro-1,1,3-tris(2-merkaptio-1-metilimidazolil)-buta-1,3-dien (40)	245
4.3.40. Deneme 40: 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (41)	245
4.3.41. Deneme 41: 1-(Butil-3-propiyoniltiyo)-1- piperonilamino -2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (42)	246
4.3.42. Deneme 42: 1-(Butil-3-propiyoniltiyo)-1-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (43).....	246
4.3.43. Deneme 43: 3-(2,3,3-trikloro-1-nitroalliliden)oktahidroimidazo[1,5-a]pyridin (44).....	247
4.3.44. Deneme 44: 2-((1,3-ditian-2-iliden)(nitro)metil)-3-kloro-6,7-dihidro-5H-1,4-ditiepın (45)	247
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	248
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ	250
KAYNAKLAR.....	256
ÖZGEÇMİŞ	273

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1: 1,4-Naftokinon temel yapısı ve redoks biçimleri.....	14
Şekil 2.2: Nitro bileşiklerin çeşitli sentez reaksiyonları.....	51
Şekil 2.3: Nitro bileşiklerinin çeşitli diğer işlevsel gruplara dönüştürülmesi	52
Şekil 2.4: nitrobutadienlerin Sentez ağacı.....	53
Şekil 3.1: 2 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	77
Şekil 3.2: 2 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	78
Şekil 3.3: 2 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	79
Şekil 3.4: 2 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	79
Şekil 3.5: 3 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	80
Şekil 3.6: 3 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	81
Şekil 3.7: 3 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	82
Şekil 3.8: 3 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	83
Şekil 3.9: 4 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	84
Şekil 3.10: 4 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	85
Şekil 3.11: 4 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	86
Şekil 3.12: 4 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	87
Şekil 3.13: 5 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	88
Şekil 3.14: 5 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	89
Şekil 3.15: 5 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	90
Şekil 3.16: 5 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	91
Şekil 3.17: 6 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	92
Şekil 3.18: 6 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	92
Şekil 3.19: 6 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	93

Şekil 3.20: 6 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	94
Şekil 3.21: 7 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	95
Şekil 3.22: 7 Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.....	96
Şekil 3.23: 7 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	97
Şekil 3.24: 7 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	97
Şekil 3.25: 8 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	98
Şekil 3.26: 8 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	99
Şekil 3.27: 8 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	100
Şekil 3.28: 8 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	100
Şekil 3.29: 9 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	101
Şekil 3.30: 9 Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.....	102
Şekil 3.31: 9 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	103
Şekil 3.32: 9 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	104
Şekil 3.33: 10 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	105
Şekil 3.34: 10 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	105
Şekil 3.35: 10 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	106
Şekil 3.36: 10 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	107
Şekil 3.37: 11 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	108
Şekil 3.38: 11 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	109
Şekil 3.39: 11 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	110
Şekil 3.40: 11 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	111
Şekil 3.41: 12 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	112
Şekil 3.42: 12 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	113
Şekil 3.43: 12 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	114
Şekil 3.44: 12 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	115
Şekil 3.45: 13 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	116
Şekil 3.46: 13 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	117

Şekil 3.47: 13 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	118
Şekil 3.48: 13 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	119
Şekil 3.49: 14 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	120
Şekil 3.50: 14 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	121
Şekil 3.51: 14 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	122
Şekil 3.52: 14 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	123
Şekil 3.53: 15 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	124
Şekil 3.54: 15 bileşiğinin MS(+ESI) Spektrumu.	125
Şekil 3.55: 15 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	126
Şekil 3.56: 15 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	127
Şekil 3.57: 16 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	128
Şekil 3.58: 16 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	129
Şekil 3.59: 16 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	130
Şekil 3.60: 16 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	131
Şekil 3.61: 17 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	132
Şekil 3.62: 17 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	133
Şekil 3.63: 17 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	134
Şekil 3.64: 17 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	135
Şekil 3.65: 18 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	136
Şekil 3.66: 18 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	137
Şekil 3.67: 18 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	138
Şekil 3.68: 18 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	139
Şekil 3.69: 19 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	140
Şekil 3.70: 19 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	141
Şekil 3.71: 19 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	142
Şekil 3.72: 19 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	143
Şekil 3.73: 20 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	144

Şekil 3.74: 20 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	145
Şekil 3.75: 20 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	146
Şekil 3.76: 20 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	147
Şekil 3.77: 21 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	148
Şekil 3.78: 21 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	149
Şekil 3.79: 21 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	150
Şekil 3.80: 21 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	151
Şekil 3.81: 22 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	152
Şekil 3.82: 22 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	153
Şekil 3.83: 22 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	154
Şekil 3.84: 22 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	155
Şekil 3.85: 23 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	156
Şekil 3.86: 23 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	157
Şekil 3.87: 23 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	158
Şekil 3.88: 23 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	159
Şekil 3.89: 24 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	160
Şekil 3.90: 24 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	161
Şekil 3.91: 24 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	162
Şekil 3.92: 24 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	163
Şekil 3.93: 25 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	164
Şekil 3.94: 25 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	165
Şekil 3.95: 25 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	166
Şekil 3.96: 25 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	167
Şekil 3.97: 26 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	168
Şekil 3.98: 26 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	168
Şekil 3.99: 26 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	169
Şekil 3.100: 26 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	170

Şekil 3.101: 27 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	171
Şekil 3.102: 27 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	171
Şekil 3.103: 27 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	172
Şekil 3.104: 27 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	173
Şekil 3.105: 28 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	174
Şekil 3.106: 28 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	174
Şekil 3.107: 28 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	175
Şekil 3.108: 28 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	176
Şekil 3.109: 29 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	177
Şekil 3.110: 29 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	177
Şekil 3.111: 29 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	178
Şekil 3.112: 29 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	178
Şekil 3.113: 30 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	179
Şekil 3.114: 30 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	179
Şekil 3.115: 30 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	180
Şekil 3.116: 30 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	180
Şekil 3.117: 31 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	182
Şekil 3.118: 31 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	182
Şekil 3.119: 31 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	183
Şekil 3.120: 31 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	183
Şekil 3.121: 32 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	184
Şekil 3.122: 32 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	185
Şekil 3.123: 32 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	185
Şekil 3.124: 32 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	186
Şekil 3.125: 33 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	187
Şekil 3.126: 33 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	188
Şekil 3.127: 33 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	189

Şekil 3.128: 33 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	189
Şekil 3.129: 34 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	190
Şekil 3.130: 34 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	191
Şekil 3.131: 34 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	192
Şekil 3.132: 34 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	192
Şekil 3.133: 35 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	193
Şekil 3.134: 35 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	194
Şekil 3.135: 35 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	195
Şekil 3.136: 35 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	195
Şekil 3.137: 36 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	196
Şekil 3.138: 36 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	197
Şekil 3.139: 36 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	198
Şekil 3.140: 36 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	198
Şekil 3.141: 37 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	199
Şekil 3.142: 37 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	200
Şekil 3.143: 37 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	201
Şekil 3.144: 37 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	201
Şekil 3.145: 38 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	202
Şekil 3.146: 38 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	203
Şekil 3.147: 38 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	204
Şekil 3.148: 38 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	204
Şekil 3.149: 39 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	205
Şekil 3.150: 39 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	206
Şekil 3.151: 39 Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	207
Şekil 3.152: 39 Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu (CDCl ₃).....	207
Şekil 3.153: 40 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	208
Şekil 3.154: 40 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	209

Şekil 3.155: 40 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).....	210
Şekil 3.156: 40 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).....	210
Şekil 3.157: 41 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	211
Şekil 3.158: 42 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	212
Şekil 3.159: 42 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.....	213
Şekil 3.160: 42 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).....	214
Şekil 3.161: 42 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).....	215
Şekil 3.162: 43 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	216
Şekil 3.163: 43 Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.....	216
Şekil 3.164: 43 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).....	217
Şekil 3.165: 43 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).....	218
Şekil 3.166: 44 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	219
Şekil 3.167: 44 Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.....	219
Şekil 3.168: 44 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).....	220
Şekil 3.169: 44 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).....	221
Şekil 3.170: 45 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).	222
Şekil 3.171: 45 Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.....	222
Şekil 3.172: 45 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).....	223
Şekil 3.173: 45 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).....	223

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1: Bazı kinonların fiziksel özellikleri	5
Tablo 2.2: Bahçe bitkileri tarafından üretilen başlıca 1,4-naftokinon doğal ürünler Türler.	16
Tablo 2.3: Doğal kaynaklardan antibakteriyel aktivite gösteren naftokinonlar.	17
Tablo 2.4: antibakteriyel aktiviteye sahip naftokinonlar türevleri.....	18
Tablo 2.5: Aminonaftokinonların Sentezi	32
Tablo 2.6: Aminonaftokinonların lakkazla katalizli sentez.....	33
Tablo 2.7: Fenilaminonaftokinonların sentezi.....	33

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ



ÖZET

DOKTORA TEZİ

DOYMAMIŞ GRUPLU HALOJENLİ BİLEŞİKLER VE ÇEŞİTLİ NÜKLEOFİLLERDEN YENİ SÜBSTİTUE BİLEŞİKLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Abubaker PATAN

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. F. Serpil GÖKSEL

II. Danışman : Doç. Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLAK

Birçok çalışma nafokinonların, p-kloranilin, 1,1,3,4,4-pentakloro-2-nitro-1,3-bütadienin ve bunların türevlerinin sentezinin önemini bildirmiş ve ilginç biyolojik profilleri sayesinde bu bileşikler ve türevleriyle yapılan çalışmaların devam etmesine sebep olmuştur.

Bu çalışmada 2,3-dikloro-1,4-naftokinonun (**1**), 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinonun (**1a**) ve 1,1,3,4,4-pentakloro-2-nitro-1,3-bütadienin (**1b**) reaksiyonları çeşitli nükleofillerle farklı reaksiyon ortamlarında incelenmiş ve yeni bileşikler sentezlenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında 2,3-dikloro-1,4-naftokinon (**1**) ile 3-piperidin metanol ve piperonil amin bileşikleri etanol içerisinde sodyum karbonat varlığında reaksiyona sokularak yeni bilinmeyen 2-kloro-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalin-1,4-dion (**2**) ve bilinen 2-((benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**15**) bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen yeni ve literatürde bilinmeyen amino substitue bileşik 2-kloro-3-(3-hidroksimetil)

piperidin-1-1)naftalen-1,4-dion (**2**) başlangıç maddesi olarak kullanıldı ve çeşitli S-, nükleofiller ile farklı mol oranlarında reaksiyona sokuldu ve yeni naftakinon türevleri (**3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14**) sentezlendi.

Ardından, sentezlediğimiz 2-((benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino]-3-kloronaftalen-1,4-dion (**15**) bileşiği bir başlangıç maddesi olarak kullanıldı ve farklı S-, nükleofillerle reaksiyona sokuldu ve yeni N-, S-, substitute naftokinon türevleri dizisi (**16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24**) sentezlendi.

Yeni N, N- ve S, S- substitue naftokinon türevlerini sentezlemek için; 2,3-dikloro-1,4-naftokinon (**1**), çeşitli reaksiyon ortamlarında bazı amin ve tiyol nükleofilleri ile reaksiyona sokuldu ve yeni bilinmeyen N, N- ve S, S- substitue bileşikleri (**25, 26, 27, 28, 29, 30**) sentezlendi.

Çalışmanın ikinci aşamasında 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (**1a**) bileşiği ile bazı amin ve tiyollerin reaksiyonu sonucunda çeşitli yeni N- ve S- türevlerinin bis-, tris-, tetrakis- substitue (**31, 32, 33, 34, 35, 36, 37**) yapıları elde edildi.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise 1,1,3,4,4-pentakloro-2-nitro-1,3-bütadienin (**1b**) sentezi için trikloretilen ve benzoil peroksit geri soğutucu altında reflüks edilde ve serbest radikal dimerizasyonu ile trikloretilenin dimeri heksakloro-1-buten elde edildi. Daha sonra heksakloro-1-büten birkaç saat etanol içinde KOH ile karıştırıldı ve 2H-pentakloro-1,3-bütadien iyi bir verimle elde edildi. 2H-pentakloro-1,3-bütadien birkaç saat nitrik asit ile reaksiyonundan 1,1,3,4,4-pentakloro-2-nitro-1,3-butadien (**1b**) sentezlendi.

Sentezlenen 1,1,3,4,4-pentakloro-2-nitro-1,3-butadien (**1b**) ile çeşitli amin ve tiyol nükleofillerinin reaksiyonundan yeni N-, S- substitue nitrodien bileşikleri (**38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45**) elde edildi.

Sentezlenen bilinmeyen yeni bileşiklerin saflaştırma işlemleri kromatografik yöntemler ile yapıldı ve yapıları mikroanaliz ile spektroskopik yöntemler (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) kullanılarak aydınlatıldı.

Haziran 2019, 300 sayfa.

Anahtar kelimeler: Kinonlar, Naftakinonlar, Polihalonitrobutadienler, Organik sentez, spektroskopi.



SUMMARY

Ph.D. THESIS

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW SUBSTITUTED COMPOUNDS FROM UNSATURATED HALOGENATED COMPOUNDS AND VARIOUS NUCLEOPHILES

Abubaker PATAN

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. F. Serpil GÖKSEL

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

Many studies have reported the importance of naphthoquinones, p-chloranil, 1,1,3,4,4-pentachloro-2-nitro-1,3-butadiene and their derivatives synthesis. Their interesting biological profile justify continuing studies with these compounds and their derivatives.

In this study, reactions of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (**1**), 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone (**1a**) and 1,1,3,4,4-pentachloro-2-nitro-1,3-butadiene (**1b**) with various nucleophiles, in different reaction mediums, were investigated and various new compounds were synthesized.

In our study, 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (**1**), 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone (**1a**) and 1,1,3,4,4-pentachloro-2-nitro-1,3-butadiene (**1b**) were used as starting materials.

In the first step of this study, 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (**1**) was reacted with 3-piperidinemethanol and piperonylamine in the presence of sodium carbonate in ethanol and novel 2-chloro-3-(3-hydroxymethyl)piperidine-1-yl)naphthalene-1,4-dione (**2**) and known 2-((benzo[1,3]dioxol-5-ylmethyl)amino)-3-chloronaphthalene-1,4-dione (**15**) compounds were synthesized. Then compound 2-chloro-3-(3-hydroxymethyl)piperidine-1-yl)naphthalene-1,4-dione (**2**) was used as a starting material and reacted with *S*-, nucleophiles in similar reaction conditions with various mole ratios and novel naphthoquinone derivatives (**3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14**) were synthesized.

Respectively synthesized 2-((benzo[1,3]dioxol-5-ylmethyl)amino)-3-chloronaphthalene-1,4-dione (**15**) compound was reacted with various *S*-, nucleophiles and series of novel *N*-, *S*-disubstituted naphthoquinone derivatives (**16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24**) were synthesized.

In order to synthesize new *N*, *N*- and *S*, *S*- substituted naphthoquinone derivatives; 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (**1**) was reacted with various amine and thiol nucleophiles in various reaction mediums and new *N*, *N*- and *S*, *S*- substituted compounds (**25, 26, 27, 28, 29, 30**) were synthesized.

In the second step of the study, Novel bis-, tris-, tetrakis-, substituted *N*- and *S*-, derivatives of *p*-chloranil (**31, 32, 33, 34, 35, 36, 37**) were synthesized from reactions of 2,3,5,6-tetrachloro-1,4-benzoquinone (**1a**) with various amines and thiols.

In the third step of the study, Trichloroethylene and benzoyl peroxide were refluxed, through free radical dimerization, dimer of trichloroethylene, hexachloro-1-butene was achieved, then hexachloro-1-butene was stirred for several hours with KOH in an ethanol solvent and 2H-pentachloro-1,3-butadiene was achieved in good yield, finally 2H-pentachloro-1,3-butadiene was refluxed with nitric acid for several hours and 1,1,3,4,4-pentachloro-2-nitro-1,3-butadiene (**1b**) was obtained.

New *N*-, *S*- substituted (**38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45**) compounds were synthesized from reactions of 1,1,3,4,4-pentachloro-2-nitro-1,3-butadiene (**1b**) and various amine and thiol nucleophiles.

Purification of novel compounds was carried out by chromatographic methods and their structures were characterized by microanalyses and spectroscopic data. (IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, MS).

June 2019, 300 pages.

Keywords: Quinones, Naphthoquinones, Polihalonitrobutadienes, Organic synthesis, spectroscopy.



1. GİRİŞ

Kinonlar, iki çift bağ içeren altı karbonlu bir siklik dion yapısından oluşan p-benzokinon, o-benzokinon gibi organik bileşiklerin bir sınıfıdır. Kinonlar farklı kimyasal yapılarına göre, benzokinon, naftokinon, fenantrenkinon ve antrakinonlar gibi kısımlara ayrılırlar.

Kinonlar doğal olarak hayvanlarda, bitkilerde ve mikroorganizmalarda yaygın olarak bulunmaktadır. Kinonlar çeşitli biyolojik etkinlikler sergilemektedir ve bu nedenle çok fazla araştırma konusu olmuşturlar.

1,4-naftokinon türevleri; antialerjik, antibakteriyel, antifungal, anti-inflamatuar, antitrombotik, anti-platelet, antiviral, apoptoz, lipoksigenaz, radikal süpürme ve anti-ringworm gibi çeşitli biyolojik aktiviteler sergilemiştir.

1,4-naftokinonlar için antikanser aktivitesi bildirilmiştir. Bu bileşiklerin ayrıcalıklı farmokolojik yapılar olarak görülmelerinin sebebi özellikle patojenik protozoa ve kanser hücrelerine karşı biyolojik aktiviteleridir. Ayrıca 1,4-naftokinon kanser kemoterapisinde yeni antitümör ajanların geliştirilmesi gibi klinik öneme sahip bir çok araştırmanın gerçekleştirilmesine yol açtı.

Günümüzde özellikle medikal alanda kullanılan ilaçların yapısında kinonlar görülmektedir. Kinonların kullanıldığı başka bir sektörde boya sanayisidir. Konjuge doymamış yapılara sahip kinon bileşikleri ve onun türevleri yoğun renklendirici ajanlardır. Kinon bileşiklerinin yaygın olarak kullanıldığı alanlardan biriside kurutucu endüstrisidir. Bunun yanında optik kuantum jeneratörlerinin yapımında, fotokromik materyallerin üretiminde, fotoğrafçılıkta, bitkilerin büyümesini düzenleyici solüsyonların üretiminde, biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde katalizör olarak kullanılır. Kinonların bazıları bitki öldürücü, böcek öldürücü, mantar öldürücü ve bakteri öldürücü aktivite özellikleri gösterdiği bilinmektedir. Katı hal kimyası incelenen S-süstitüe naftakinon bileşiklerinin elektrolüminesans yayma, organik fotokondüktör ve nonlinear optik gibi fizikokimyasal özelliklere keşfedilmiştir.

1970'ten bu yana, çalışmamızın diğer konusu olan nitro bileşiklerinin kimyası yoğun bir şekilde incelenmiş ve bu bileşiklerin sentezi ve özellikleri hakkında birçok bilimsel makale, derleme

ve monograflar yayınlanmıştır. Nitro bileşiklerine olan ilgi, esas olarak, çeşitli organik bileşiklerin sentezi için benzersiz ara ürünler olmalarından kaynaklanır. Sentez kolaylığı ve nitro bileşiklerinin çeşitli diğer işlevsel gruplara dönüştürülmesi nedeniyle, nitro bileşikleri çok çeşitli organik sentez reaksiyonlarında kullanılabilir.

Polihalonitrobütadien bileşiklerinin antitümör, fungusid, bakterisidal, algisid gibi medikal etkilerinin yanında endüstriyel bazda yalıtım, ısı transfer ve soğutma, yağlama ve topaklama gibi özelliklere sahip olduğu bilinmektedir.

Çalışmamızın ilk bölümünde başlangıç maddelerimiz olan 2,3-diklor-1,4-naftakinon, 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon ve 2-nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-buta-1,3-dien bileşikleri ile ilgili yapılan araştırmalar incelenmiş ve birçok genel bilgi toplanmıştır. İncelenen araştırmalar sayesinde çalışma yöntemleri belirlenmiş ve yeni bileşiklerin sentezi için gerekli reaksiyon şartları sağlanmış ve gerçekleştirilmiştir. Yeni bileşiklerin sentezinde kullanılan çıkış maddelerinin yapısal, fonksiyonel, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden bahsedilmiştir.

Çalışmamızın ikinci bölümünde ise; 2,3-diklor-1,4-naftakinon, *P*-kloranil ve 2-nitro-1,1,3,4,4-pentaklor-buta-1,3-dien bileşiği ile amin ve tiyol nükleofilik bileşiklerinin bazik ortamda gerçekleştirilen reaksiyonları incelenmiş ve yeni amin ve tiyosüstitüe naftakinon, *P*-kloranil ve polihalonitrobutadien bileşikleri elde edilmiştir.

Sentezlenen yeni bileşiklerin saflaştırma işlemi kolon kromatografisi ile yapılmış ve saflaştırılan bileşiklerin yapı analizleri spektroskopik yöntemlerle (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) aydınlatılmıştır.

Çalışmamızda sentezlediğimiz yeni bileşikleri kimya literatürüne kazandırarak, tıp ve kimya endüstrilerinde yapılacak çalışmalara faydalı olacağı inancını taşımaktayız.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.KİNONLAR

Kinoid yapısı olan moleküller, organik kimya bileşiklerinin en ilginç sınıflarından birini oluştururlar. Kinonlar, aromatik bileşiklerin oksitlenmiş homologları olan ve 1,4-diketo-sikloheksa-2,5-dien (p-kinon) ya da 1,2-diketo-sikloheksa-3,5-dien (o-kinon) yapısı ile karakterize edilen oksijen içerikli bileşiklerdir. Doğal olarak oluşan kinonlarda, dion bir aromatik çekirdeğe (benzokinonlar) veya bir kondense edilmiş polisiklik aromatik sistemlere [naftalen (naftokinonlar), antrasen (antrakininonlar), 1,2-benzantrasen (antrasiklinonlar), naftodianthrene (naphroanthronlar), perylene, phenanthrene vb.] konjuge edilmiştir [1].

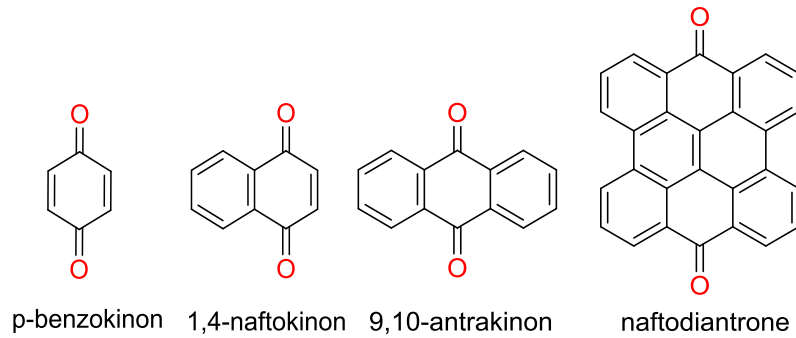
Kinonlar ve türevleri, çeşitli organizmaların metabolik döngülerinde birçok biyolojik fonksiyonları [3,4] ile doğal olarak elde edilen veya laboratuvarında sentezlebilen maddelerdir [2]. Başlıca doğal kaynaklar yüksek bitkiler, eklem bacaklılar, mantarlar, likenler, bakteriler, yosunlar ve virüslerdir. Kinonlar ve türevleri, elektronik ve kimyasal özelliklerinden dolayı yüzyılı aşkın bir süredir incelenmektedir. Kinonların, redoks potansiyelleri ile hem bir hem de iki elektron indirgemelerini sağlayan ve sırasıyla semikinonları ve hidrokinonları oluşturan benzersiz özellik vardır. Onların reaktivitesi ve farmakolojik özellikleri birçok çalışmada belirtildiği gibi farklı yapısal modifikasyonlar sayesinde düzenlenebilir. Kinonların en eski raporları 19. yüzyılın sonlarına kadar uzamasına rağmen; biyomoleküllerin içindeki bollukları 1950'lerde anlaşılmaya başlandı. Bu araştırma alanındaki bir kilometre taşı, 1957 yılında koenzim Q'nun (hayvanlarda ve birçok bakteride yaygın olarak bulunabilen ve mitokondrial elektron taşımada önemli bir rol oynayan) keşfedilmesiydi [5]. O zamandan beri yapılan araştırmalarda, doğal olarak meydana gelen kinonların, memelilerdeki kemik oluşumundan böceklerdeki kendini savunma mekanizmasına kadar birçok biyolojik olayda yer aldığı tespit edildi. Kinon içeren bazı moleküller dikkate değer bir farmakolojik aktivite göstermektedir. Örneğin, bitkilerden izole edilen naftokinon türevi plumbagin'in insan servikal kanser hücrelerinde hücre ölümünü indüklediği keşfedilmiştir [6]. Daha dikkate değer bir örnek, atovakuon (mepron) pnömokistik pnömoni, toksoplazmozis ve sıtma tedavisinde ticari olarak kullanılan bir ilaçtır. Ayrıca, kinonların redoks özellikleri, ön ilaçların hazırlanması da avantaj sağlayabilir. Aslında, kinonların konjugasyonu ile inaktif hale gelen terapötik ajanlar hücre içinde indirgenme reaksiyonları ile aktif hale gelir. Bu kavramı kullanarak yeni benzokinon türevleri olan anti-anjiyojenik biyokinin A ve semaksanib bileşiklerini sentezlendi ve potansiyel

ön ilaç sistemleri olarak değerlendirildi [7]. Bu moleküllerde, benzokinon biriminin indirgenmesi, hedeflenen dokulara aktif ilaçların bırakılmasına neden olur.

Kinonların araştırıldığı bir diğer alan, hücrelerden bütünüyle bozulmamış organizmalara kadar biyolojik sistemlerdeki algılayıcı proseslerin geliştirilmesidir. Kinonların, raman spektroskopisi vasıtasıyla biyolojik ortamlarda redoks potansiyellerinin algılanması için altın nanoparçacıklar ile kombinasyonu mükemmel performans göstermiştir. Örneğin, altın nanosellerinin naftokinon türevleriyle işlevselleştirilmesi, gerçek zamanlı olarak redoks potansiyellerini izlemek için yararlı bir yaklaşım olarak tarif edilmiştir [8].

Yaygın olarak kullanılan analitik araçlardan bir diğeri, floresan algılayıcıların tasarımı ve montajıdır. Floresan algılayıcıların kombinasyonları, uygun optik filtreler kullanıldığında, çoklu biyolojik molekülleri hassas bir şekilde tespit etmemizi sağlar. Floresan bazlı analizler, canlı hücreler ve dokularda gen ifadesinin, protein ifadesinin ve moleküler etkileşimlerin lokasyonu ve dinamikleri dahil hücresel olayları sorgulamak için oldukça hassas bir metodoloji olarak kabul edilmiştir. Kinonlarda benzersiz kimyasal yapılarından dolayı, aktifleştirilebilir floresan algılayıcıların sentezi için mükemmel bileşikler olarak tespit edilmişlerdir [9].

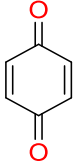
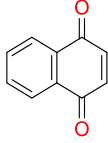
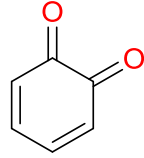
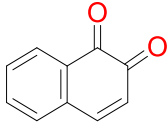
Kinonlar genel olarak, ana aromatik hidrokarbonu belirten bir ön ek (benzen için "benzo-" , naftalin için "nafto-", antrasen için "antra-" vb.) ve "kinon" son eki ile adlandırılır. 4, 6, 8 (vb.) karbonil olduğunda, "-di-", "-tri-", "-tetra-" (vb.) çoğul ekleri kullanılır. Karbonil gruplarının pozisyonu ön ek öncesinde ("1,4,5,8-naftodikinon" da olduğu gibi) veya sonrasında ("antra-1,4-kinon") gösterilebilir. Yapılarında bulunan aromatik sisteme göre sınıflandırılırlar.



Kinon yapısı, kimyasal yapı ve renk teorilerinde önemli bir rol oynamaktadır. Kinonlar bakteri, mantar ve bazı yüksek bitkilerde pigmentler olarak oluştuğundan dolayı, kinon içeren hayvanlar onları yediği bitkilerden elde eder. Keskin bir kokuya sahip olan kinonlar renkli kristaller halinde elde edilir. Örneğin; erime noktası 116 °C olan para-benzokinon, ve erime noktası 128.5

°C olan 1,4-naftokinon sarı renkliyken, erime noktası 70°-80 °C (dekompozisyon ile)olan orto benzokinon ve antrakinon kırmızı renklidir.

Tablo 2.1: Bazı kinonların fiziksel özellikleri

Kinon	IUPAC ismi	E.N (°C)	Renk
	1,4-benzokinon	118°C	Sarı
	1,4-naftakinon	129°C	Sarı
	1,2-benzokinon	70°C	Kırmızı
	1,2-naftakinon	146°C	Sarımsı Kırmızı

Kinonoid bileşikleri bazı hayvan ve bitki hücrelerinde başlıca ikincil metabolit olarak yaygın şekilde bulunurlar. Bu kinonların bazıları, onların doğal ev sahipliği ile (hosts) enerji üretim biyokimyasında önemli roller oynayan elektron taşıma zincirinde hayati bağlantılar yaparken, diğerleri ise istilacı patojenlere karşı kendilerini ev sahiplerine (hosts) tanıtmaya olanak veren sitotoksik ve alerjik eylemler gösterir. Kinonların kimyası büyük oranda bitişik halkalar üzerindeki sübstütientlere bağlıdır. Bu özellik, başlıca heterosiklik kinonlarda kimyasal reaktiviteye yansımaktadır [13].

Bazı doğal kinonoidlerin sentetik analogları, kolay redoks döngü kapasiteleri sayesinde önemli antitümör aktiviteye sahiptirler.

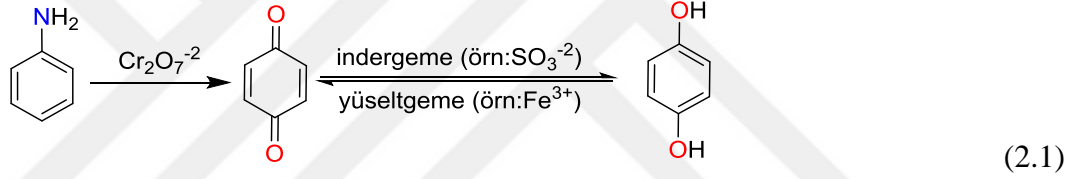
Şuanda kullanımda olan antrasiklin antibiyotiklerine dayalı danomisin grubu ilaçlar gibi kinonoidler tümörlere karşı en büyük ajanlar sınıfından birini oluşturmaktadır. [14]. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, bu ilacın apoptoz yoluyla tümör hücrelerini öldürdüğü

görüldü ve kanser tedavisi için bir hedef olarak kabul edildi. Sinek mantarında boya maddesi olan muscapharin gibi pigmentler, doğada bulunan kinon türevlerine örnektir.[15].

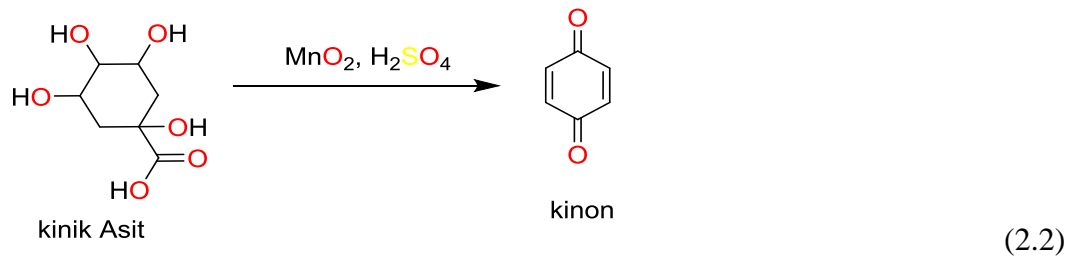
Kinonlar ve türevleri, boyaların üretiminde ara ürünlerdir. Bunlar ayrıca fungusitler, insektisitler ve tabaklama maddeleri olarak kullanılırlar. 2-Metil-1, 4-naftokinon, K vitamini grubunun bir vitamini dir. K vitaminleri naftokinonlardır.

Kinon terimi genelde spesifik olarak para-benzokinon ($C_6H_4O_2$) 'yi belirtir; keskin bir kokuya sahip, parlak sarı bir katıdır. Ayrıca boyalar ile fungusidler in üretiminde ve fotoğraflarda kullanılır. Kinonlerin meta izomerinin mevcut olmadığı da bilinmektedir [16].

Kinonlar, aromatik hidrokarbonların hidroksi veya amino türevlerinin oksidasyonu dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle elde edilir. Örneğin, anilin in oksidasyonu ile kinonlar elde edilebilir.



Kinon bileşiklerin en basit üyesinin sentezi 1,3,4,5 tetraoksiheksahidro benzoik asidin (Kinik asid) MnO_2 ve H_2SO_4 varlığında oksitlenmesi ile 1838 yılında Liebig'in laboratuvarında yapılmış ve elde edilen kinona "kinoil" ismi verilmiştir. Bugün kullanılan kinon adı sonradan Berzelius tarafından konulmuştur. Kinik asidin kinona dönüşümü sırasında dehidrasyon, dekarboksilasyon ve oksidasyon reaksiyonları gerçekleşmektedir [17].

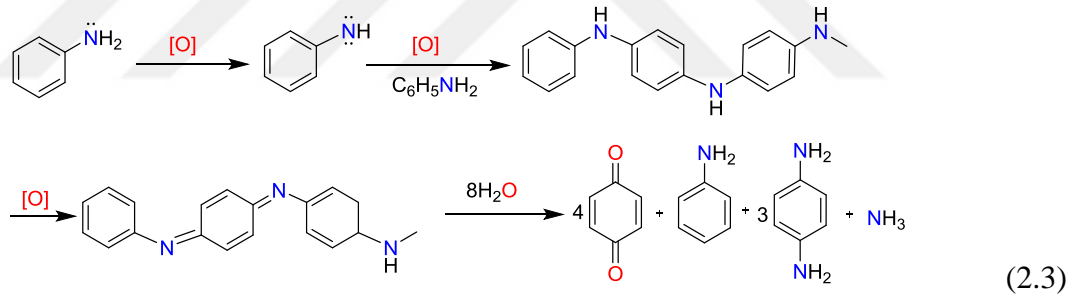


2.1.1. Benzokinonların Genel Sentez Yöntemleri

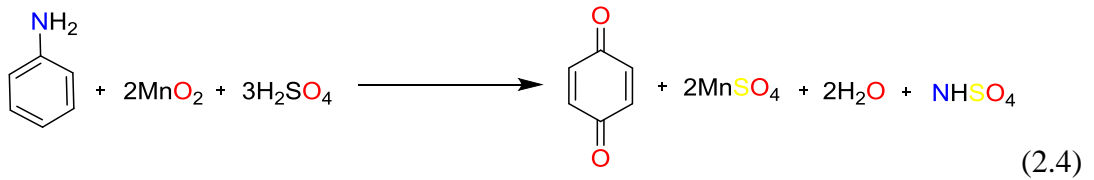
Kinonların sentezlenmesi için farklı yöntemler vardır, en önemli yöntem yükseltgenme reaksiyonlarıdır. Siklo katılma reaksiyonları ve elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları da bu yöntemler arasında kullanılanlardır [18,19].

Kinonları, yükseltgenme yöntemi ile elde etmek için, kinon türüne karşılık gelen benzen türevinin oksitlenmesi reaksiyonu yapılır. Bu oksidasyon, o- ve p-hidroksi ve amino (difenoller, aminofenoller ve diaminler) gruplarını içeren bileşiklerle kolaylıkla gerçekleştirilebilen reaksiyonlardır. Moleküldeki çift bağlar, dehidrojenlenme reaksiyonları sonucunda kinoid yapısına dönüşürler.

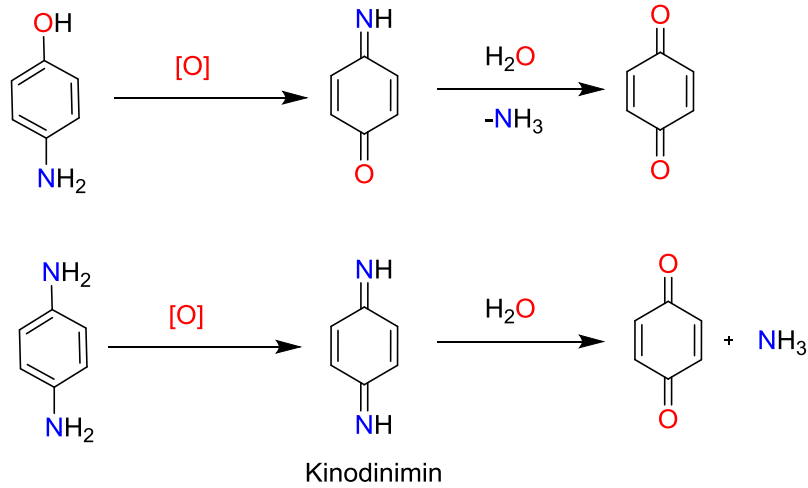
Anilinin asidik dikromat (VI) çözeltisi içerisinde meydana getirdiği serbest radikalik yükseltgenme tepkimesi sonucunda kinon bileşikleri elde edilebilir. Bu oksidasyon tepkimesi sırasında öncelikle anilin siyahı diye adlandırılan ve pamuk boyamasında kullanılan bir ara ürün elde edilir. Bu ara ürünün tekrardan yükseltgenmesi ve hidrolizi ile p-benzokinon bileşiği elde edilir [20].



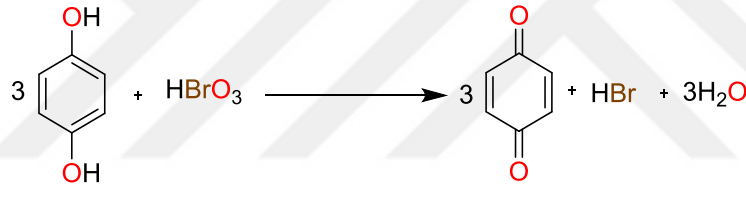
Ayrıca anilinin, sülfürik asit ve mangandioksit varlığında oksidasyon reaksiyonu ile de p-benzokinon bileşiğini elde edebilmek mümkündür.



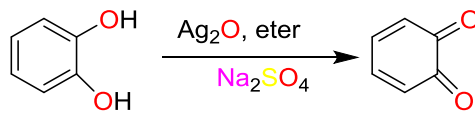
Asidik dikromat (VI), permanganat varlığında aminofenollerin ve diaminlerin oksidasyonu ile kinonimin ve kinondiimin ara ürünleri elde edilir. Daha sonra bu ara ürünlerin hidrolizi ile kinon bileşiği elde edilebilir.



Hidrokinondan kinon elde etmek için gerçekleştirilen oksitlenme reaksiyonlarında demir (III) klorür, vanadyum pentaoksit/sodyum klorat, sodyum dikromat, potasyum dikromat, hidrojen peroksit ve bromik asit gibi yükseltgenler kullanılır.



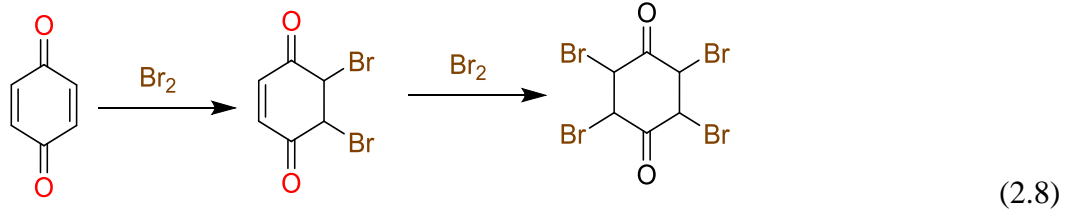
Orto veya para konumunda fonksiyonel grup olarak hidroksil bulunduran polihidrik fenollerin oksitlenmesi ile kinoliler elde edilebilir. Yükseltgeme reaksiyonu ile ortaya çıkan suyu uzaklaştırmak için sodyum sülfat veya magnezyum sülfat kurutucuları kullanılmaktadır [21].



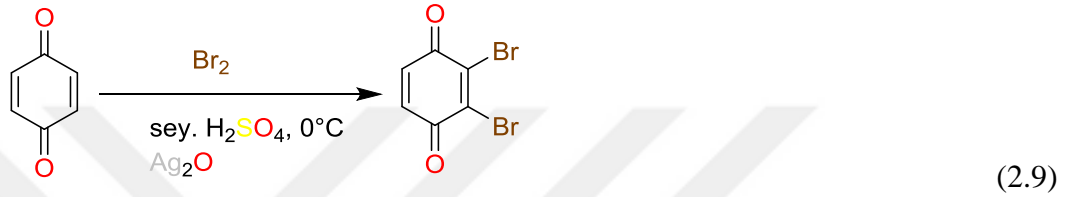
2.1.2. Benzokinonların Reaksiyonları

Kinonlar aromatik bir bileşik özelliğini değil, α,β -doymamış ketonların özelliklerini taşır. Bunun nedeni, çünkü kinonlar halkalarında dört adet π elektron barındırır. Ancak kinonlar α,β -doymamış ketonlardan daha kolay indirgenirler. Kinonların karbonil grupları indirgenme tepkimeleri verirken alfa-beta doymamış sistemleri çeşitli katılma tepkimelerini verirler.

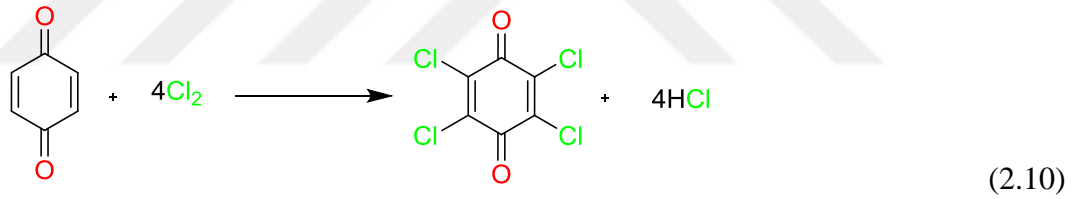
Kinonların, α,β -doymamış konjuge yapıları sayesinde tepkime hızları oldukça fazladır.[22]. p-Benzokinon'a bromun katılması tepkimesi aşağıda gösterilmiştir [23].



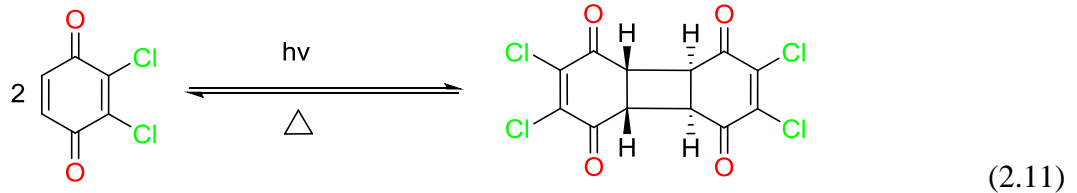
Asidik ortamda ve gümüş (II) oksit katalizörlüğünde p-Benzokinona ile brom arasındaki yer değiştirme reaksiyonu sonucunda 2,3-dibromo-1,4-benzokinon bileşiği sentezlenir [24].



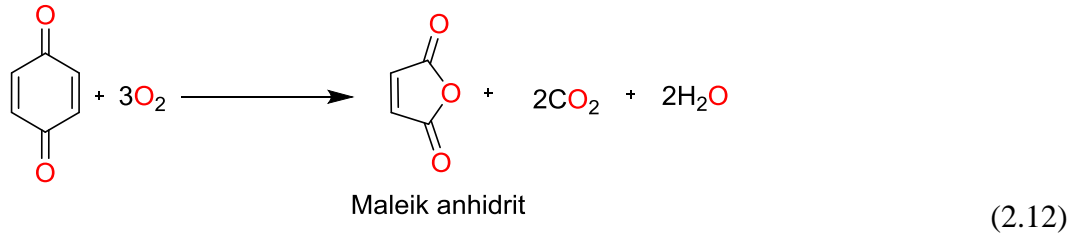
p-Benzokinonun klor molekülü ile yaptığı yer değiştirme reaksiyonu sonucunda süstitüent kloranil bileşiği oluşur.



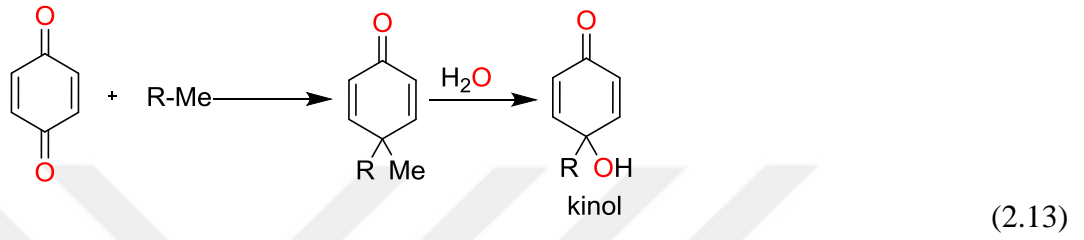
Kinonlar ışık hassasiyete sahiptir ve kolaylıkla fotokimyasal reaksiyonlara girebilirler. Mesela iki molekül 2,3-diklorobenzokinonun moleküller arası reaksiyonu aşağıdaki denklemde gösterilmiştir.



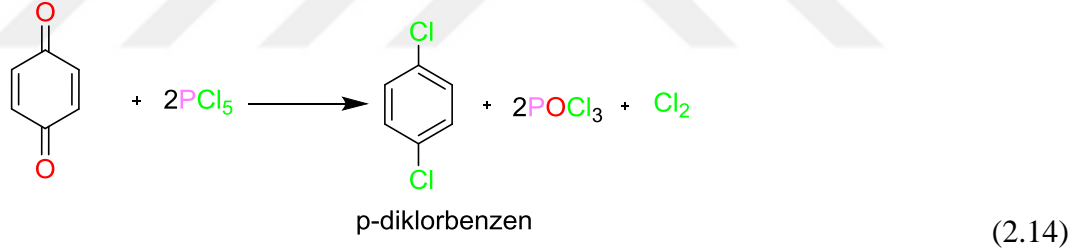
Kinonların, benzen molekülünde olduğu gibi halka yapısının oksidasyonla bozulması sonucunda maleik anhidrit oluşur [22].



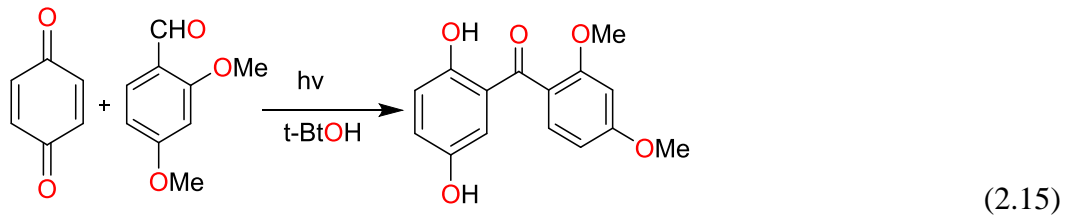
Kinonlar, grignard reaktifleri ile katılma reaksiyonlar yapar ve kinoller sentezlenir [25].



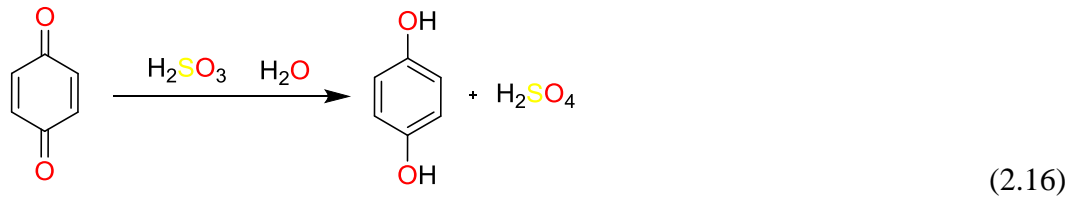
Kinonlar, PCl_5 ile reaksiyona girer ve karbonil oksijen atomu bir klor atomu ile yer değiştirir ve *p*-diklorbenzen oluşur. Sonuç olarak kinoid sistemden bir benzenoid sistem elde edilir.



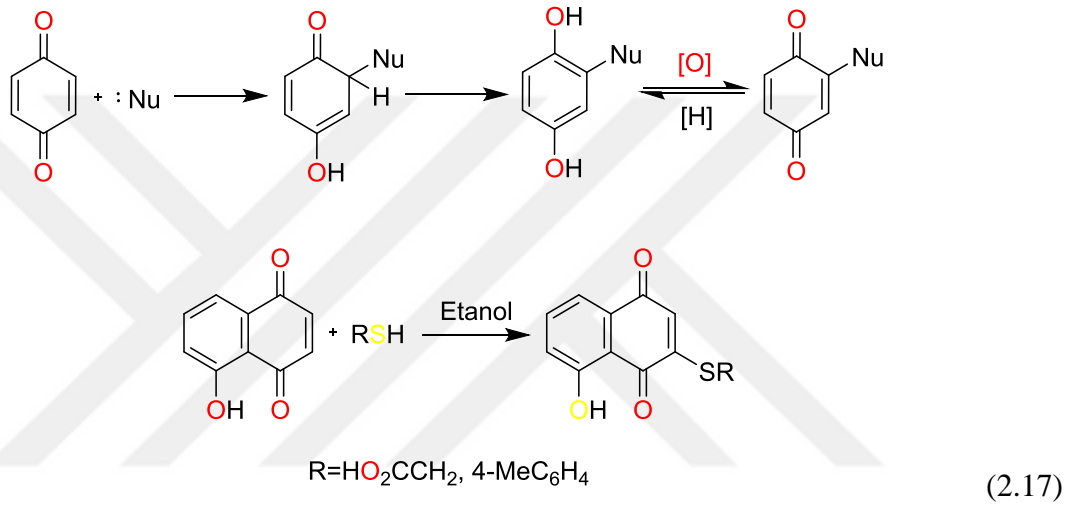
1,4-benzokininon ile aromatik bir aldehit fotokimyasal Friedel-Crafts reaksiyonu verebilir.



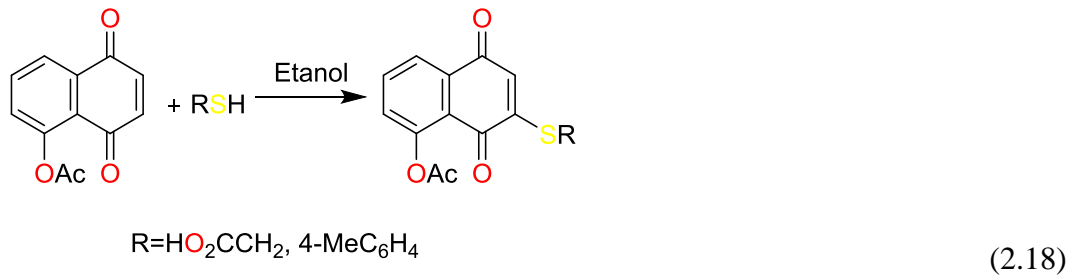
Kinonlar kükürtdioksit (SO_2) çözeltisiyle indirgenme tepkimesine girerler ve sonuç olarak dihidroksifenol yani hidrokinon oluşturur.

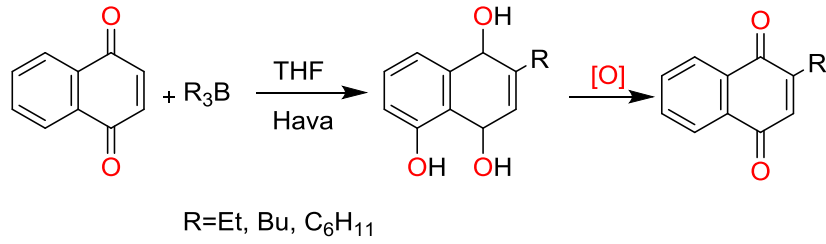


Kinonların kimyası açık zincirli alfa beta doymamış ketonlara benzemektedir ama onlardan daha reaktifler ve Micheal tipi 1,4-indirgeyici katılma tepkimesi gerçekleşir.



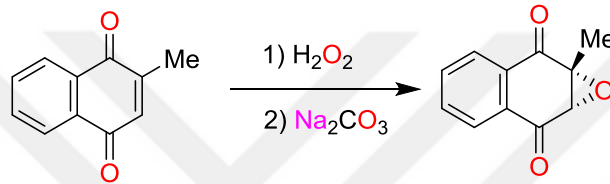
Ayrıca, p-kinonlar serbest radikal katılma ve yer değişirme tepkimeleri verine eğilimindedir. Trialkilboranların kullanımındaki radikal alkilasyon 1,4-katılma mekanizmasını izlemektedir. İyonik katılda, juglon üzerindeki substitisyon 3 konumunda oluşurken radikal katılmasında, juglon asetat üzerindeki substitisyon 2 konumunda meydana gelir [26].



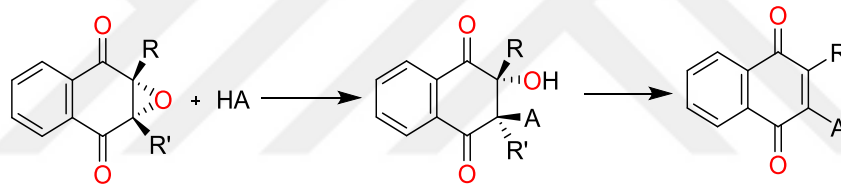


(2.19)

Çift bağlar sulu dioksan içerisinde, % 30 peroksit veya sodyum hipoklorit ile epoksitlenebilir [26]. Bu epoksit kinon, 2,3-disubstitüe edilmiş naftakinonların sentezi sırasında oldukça kullanışlı bir ara üründür.

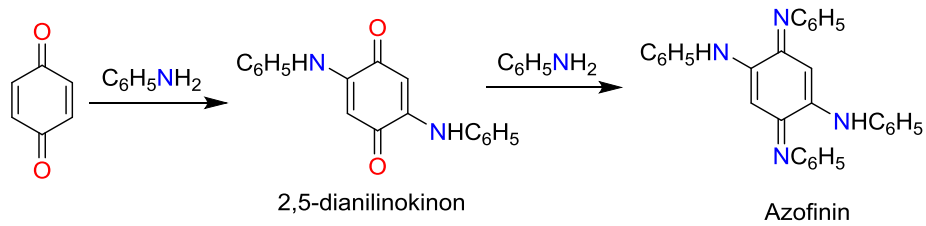


(2.19)



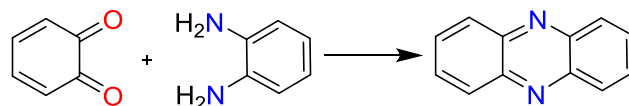
(2.20)

Kinon ve anilin arasında gerçekleşen tepkime neticesinde önce 2,5-dianilinokinon ve sonra 2,5-dianilinokinon dianil (azofenin) sentezlenir.



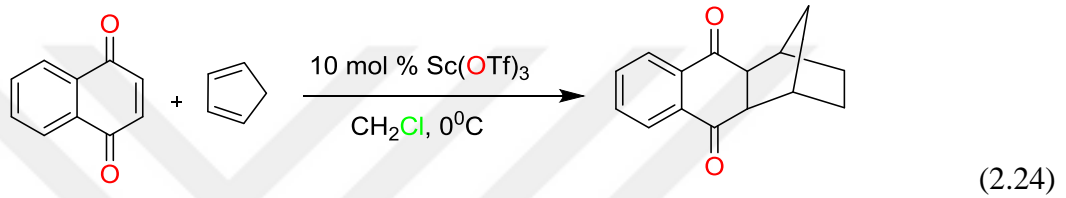
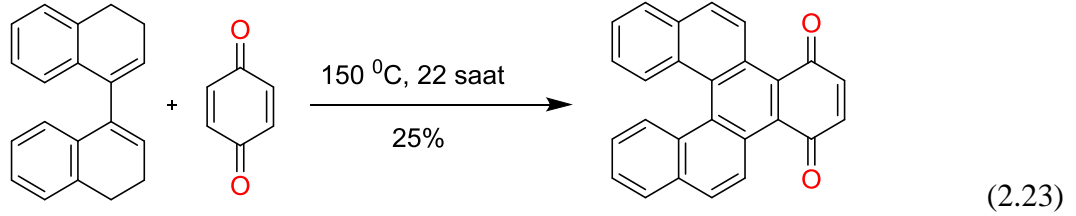
(2.21)

1,2-kinonlar, o-Fenilen diamin ile reaksiyona girmesine ve fanazin türevlerini oluşturmasına rağmen 1,4-kinonlar böyle bir reaksiyon oluşturmaz. Bu özellikten dolayı, bu reaksiyon 1,2- ve 1,4-kinonların birbirinden ayırt edilmesinde kullanılır.



(2.22)

Kinonların diels elder reaksiyonları kullanışlı bir sentetik yoldur ve çoğu araştırmalar göstermiştir ki, kinon diels alder katılma çoğu doğal ürünlerin sentezi için önemli başlangıç maddelerindedir. aşağıda kinon diels alder reaksiyonunun katalizör örnekler verilmiştir [27].



2.2.NAFTAKİNONLAR

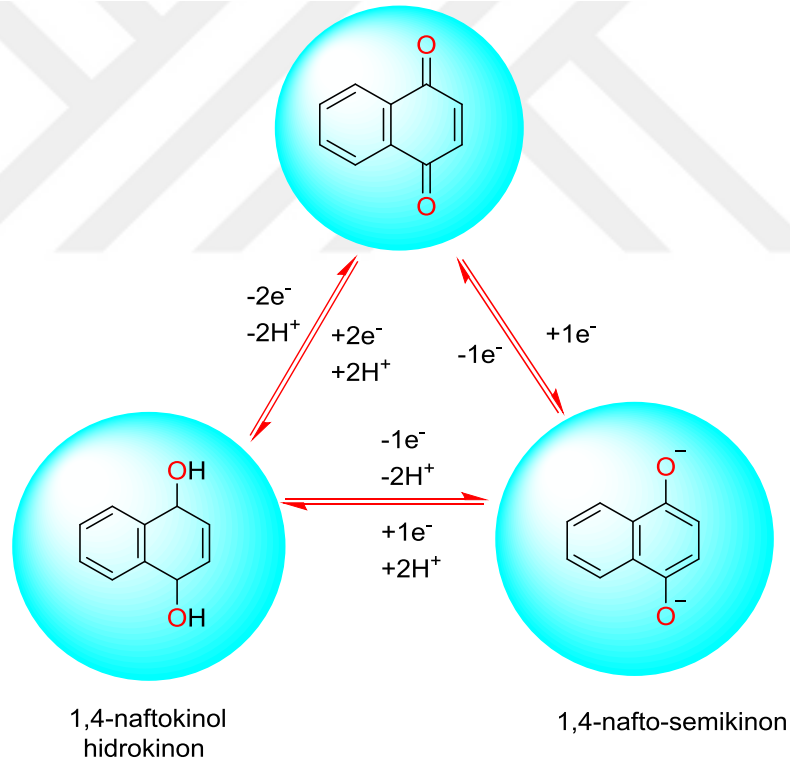
Kinonlar çeşitli biyolojik etkinlikler sergilemektedir ve bu nedenle çok fazla araştırma konusu olmuştur [28, 29]. Ulusal Kanser Enstitüsü (NCI-USA) tarafından yürütülen çeşitli sentetik ve doğal kinonlar üzerine yapılan çalışmalar yıllar önce bu bileşiklerin antikanser etkinliğe sahip olduğunu gösterdi [30]. Hem doğal kinonlar hem de bunların analogları, sitotoksik bileşiklerin yaşamsal kaynaklarıdır [31-34]. Antrasiklin antibiyotikleri (daunorubisin, doksorubisin, idarubisin ve mitoksantron), bleomisinler, daktinomisin ve mitomisin-C klinik olarak kanser kemoterapisi için kullanılan kinonlara örnektir [35-39].

Kinon ailesindeki en önemli ve en yaygın kimyasal sınıf, 1,4-naphthoquinone'lardır. Naftokinonlar yapısal olarak naftalin ile ilişkilidir. 1,4 ve 1,2 pozisyonda düşük insidansa sahip iki karbonil grubunun mevcudiyeti ile karakterize olup, sırasıyla 1,4-naftokinonlar ve 1,2-naftokinonlar olarak adlandırılır. Naftokinonlar, biyolojik faaliyetleri ve yapısal özelliklerinden dolayı tıbbi kimyada ayrıcalıklı bileşikler olarak kabul edilirler [40]. Çeşitli bitkiler metabolizmasında bulunurlar ve metabolik yoldaki elektron taşıma zincirlerinde yaşamsal bağlantılar oluşturmakla birlikte birden fazla biyolojik oksidasyon sürecine katılırlar [41,42].

1,4- naftokinon türevleri; antialerjik, antibakteriyel [45-46], antifungal [45-48], anti-inflamatuar [42-48], antitrombotik [49,50], anti-platelet [42,44,51,54], antiviral [45,50,55,56],

apoptoz [57-59], lipoksigenaz [60,61], radikal süpürme [62] ve anti-ringworm [45] gibi çeşitli biyolojik aktiviteler sergilemiştir.

1,4-naftokinonlar için anti kanser aktivitesi bildirilmiştir [46,47,50,52]. Bu bileşiklerin ayrıcalıklı farmakolojik yapılar olarak görülmelerinin [63] sebebi özellikle patojenik protozoa ve kanser hücrelerine karşı biyolojik aktiviteleridir [64,65]. 1,4-naftokinonun klinik önemi, bu sınıf bileşiklere muazzam bir araştırmaya yolu açtı [66]. Örneğin; kanser kemoterapisinde yeni antitümör ajanlar geliştirilmesi gibi [67,69]. Kinon kimyasının temel özelliği redüksiyon kolaylığı olmasıdır. Dolayısıyla bir oksitleyici veya dehidrojene edici ajan olarak hareket etme kabiliyeti vardır. Bu redoks özelliği, tamamen aromatik bir sistemin oluşumu tarafından yönlendirir [70,71]. Doğal ve sentetik naftokinonların kimyasında redoks ve asit-baz özellikleri önemlidir, Çünkü bu durum sahip oldukları biyolojik özelliklerle doğrudan ilgilidir [72-89].



Şekil 2.1: 1,4-Naftokinon temel yapısı ve redoks biçimleri.

Halk hekimliğinde, naftokinon içeren bitkiler, çeşitli hastalıkların tedavisinde sıklıkla kullanılır [73,74], ve geleneksel tıbbi bitkilerden izole edilen bazı kinonoid bileşiğinin antikanser özellikleri araştırılmaktadır [75]. Canlı organizmalarda ki 1,4-naftokinonlar, sıklıkla bir veya

daha fazla metil, hidroksil ve metoksi sübstituentleri ve bazı moleküllerde ise bir lipozoluble yan zincir taşıyan 1,4-naftalenoid halka içeren doğal ürünlerin bir sınıfını kapsar.

1,4-naftokinon, tüm yaşam boyunca organizmalar tarafından sentezlenir ve hayati metabolik proseslerde yer alırlar veya ekolojik alanlara adaptasyona katkıda bulunurlar [76]. Filamentli mantarlar, onlarca 1,4-naftokinon esaslı bileşik sentezler. Sentezlenen bileşiklerin bazılarının sporokarpların boyanmasından sorumlu olduğu ve ayrıca ultraviyoleye, desikasyona ve böceklere karşı koruma sağladığı düşünülmektedir [77]. Sınırlı sayıda olsa da tenebrionid böcekleri [78] ve belli eklem bacaklılar [79] gibi bazı hayvanlar salgılarında 1,4-naftokinon üretir. Ayrıca, bir deniz kestanesi olan *Strongylocentrotus Purpuratus*, pigment üreten hücrelerinde “*ekinokrom*” olarak adlandırılan kırmızı renkli 1,4-naftokinon üretmektedir [80,81].

Aktinomiset bakterileri oldukça fazla 1,4-naftokinon üretmesinin yanında antimikrobiyal rubromisinlerdeki çekirdekte naftazarinlar olarak adlandırılan 5,8-dihidroksi-1,4-naftokinonlar da üretir [82,83].

Pek çok mevcut arkea ve bakteri, anaerobik solunum elektron taşıma zincirlerinde yer alan prenil edilmiş 1,4-naftokinon olan menakinon (K₂ vitamini) sentezleme kabiliyetine sahiptir [84].

Bazı siyanobakterilerde, rodofitler (kırmızı algler) [85] ve çoğu diatomlarda (protistler) [86], menaquinone; bitkilerde [87], yeşil alglerde [88], birçok siyanobakteride ve bazı öjenolidlerde (örneğin, *Euglena gracilis* [89]) fotosentezde rol alan 1,4-naftokinon olan fillokinonun (K₁ vitamini) rolünü yerine getirir.

1,4-naftokinon'ların belki de en büyük çeşitliliği bahçe bitkileri tarafından sentezlenen doğal ürünler arasında bulunmasıdır. Bu bitkiler birkaç farklı metabolik yol kullanarak, belir antrakinonlar da dahil yüzlerce 1,4-naftokinon, naftazarin ve bunların metabolit türevleri üretirler. Bununla birlikte bu doğal ürünler ekolojik ve farmakolojik rolleri değiştiren, modern bahçecilikte zorlukları çözmek için yeni hedefler sunan ve yeni ilaçlar geliştirmek için katkı sağlayan biyokimyasal özelliklerin bir çoğuna sahiptir.

Tablo 2.2: Bahçe bitkileri tarafından üretilen başlıca 1,4-naftokinon doğal ürünler Türler.

Yaygın isim	Bilimsel adı	Majör 1,4-NQ doğal mevcut ürün (ler)
Tıbbi veya etnobotanik		
Kına	Lawsonia inermis	Lavson
Pau d'arco ağacı	Tabebuia impetiginosa	Lapakol
Mor gromwell (Zi-CaO) Arnebia	Lithospermum erythrorhizon Arnebia ökroması	şikoinler
Alkanet Arizona mısır patlaması çiçek	Alkanna tinctoria Plagiobothrys arizonicus	Alkanninler
Pipsissewa Tek çiçekli keklük üzümü	chimapphila umbellatı Moneses uniflora	çimafilinler
Hint kurşuni	Plumbago indica	Plumbagin
Süs		
Bahçe balsamı	Impatiens balsamina	Lavson
Himalaya balsamı	Impatiens glandulifera	Lavson, 2-metoksi-1,4-naftokinon
Venus sinek tuzağı	Dionaea muscipula	Plumbagin, droseron
Sulama sistemleri	Nepenthes sp.	Plumbagin, droseron, 7-Metiljuglon
Fındık ve tohumlar		
Siyah ceviz	Juglans nigra	Juglon
İngilizce ceviz	Juglans rigia	

Pekkan	Carya illinoensis	Juglon
Susam	Sesamum indicum	Antrasesamonlar

2.2.1. Naftokinonların Biyolojik aktivite özellikleri

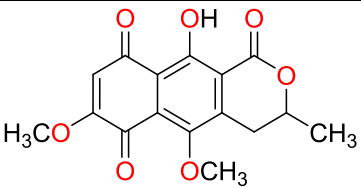
Doğal ve sentetik naftokinon türevleri, antibakteriyel, antifungal, anti-parazitik ve antiviral gibi önemli biyolojik aktiviteler sergileyen bileşiklerdir.

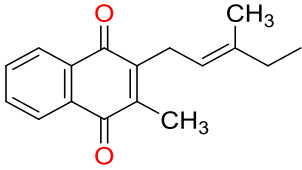
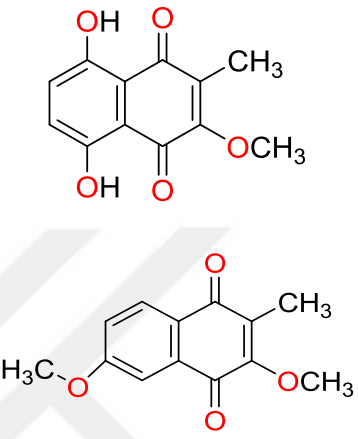
Antibakteriyel özellikleri

Rifamisin, tolpomisin, damavarisin ve manumisin gibi antibiyotiklerde kinon halkasına farmakofordur. Naftokinonların antibakteriyel ajanlar olarak kullanımı birkaç on yıl geriye uzanır, 60'lardan naftakinonlardan sentezlenen antibakteriyel aktiviteye sahip kimyasal bileşiklerin raporları bulunmaktadır [90]. 80'li yıllarda, 2-halo-1,4-naftokinon yapısındaki beleşikler hem gram pozitif hem de gram negatif bakterilerin büyümesini inhibe ettikleri görülmüştür [91]. Bakterilerin inhibe edilmesi, K vitamini ile birlikte 1,4-naftokinon farmakoforumun elektron taşınması sisteminde rekabet etmesinden dolayı olduğu önerilmiştir. Bir diğer öneri ise, ROS ve radikal semikinonun üretimi ile naftakinonun sitotoksite aktivitesinin, mitokondriyel solunum zincirindeki elektron transferlerinin inhibe edilmesi ile açıklanmıştır [92-93].

Tablo 2.3: Helikobakter pilori, mikobakteriyum tüberküloz ve stafilokokkus aureus gibi çeşitli enfeksiyonlara neden olan bakterilere karşı etkinliğe sahip ve şifalı bitkilerden izole edilen farklı naftokinonlar görülmektedir.

Tablo 2.3: Doğal kaynaklardan antibakteriyel aktivite gösteren naftokinonlar.

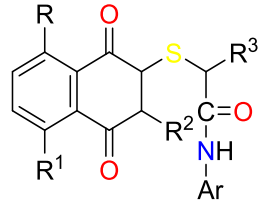
Bileşik adı, kaynağı	Bakteri	Yapı	Ref.
5-metoksi-3,4-dehidroxantomegnin, <i>Paepalantus latipes</i>	H. pilori		94

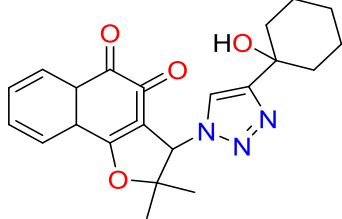
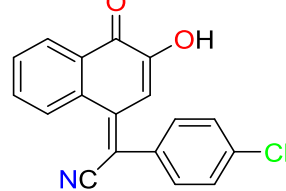
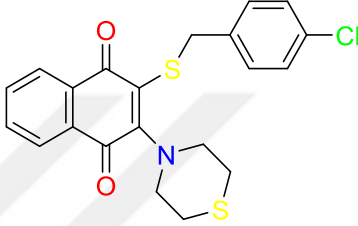
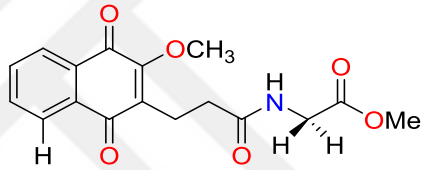
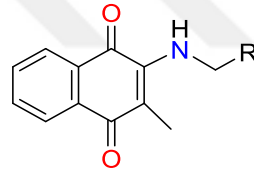
Trigonoheterona, <i>Trigonostemon heterofyllus</i>	<i>S. aureus</i>		95
5-hidroksi-3,6-dimetoksi-2-metilnaftalin-1,4-dion ve 5,8-dihidroksi-3-metoksi-2-metilnaftalin-1,4-dion, <i>Aloe secundiflora</i>	M. tüberküloz		96

Biyolojik aktiviteye sahip doğal naftokinonun bir başka örneği, Afrika'nın güneyinde solunum yolu ve ağız hastalıklarını tedavi etmek için yerli halklar tarafından kullanılan *Euclea natalensis* köklerinde bulunur. Bu köklerden, diospirin, izodiospirin, mamegakinon, 7-metiljuglon, neodiospirin ve shinanolon olarak adlandırılan altı çeşit naftokinon izole etmişlerdir.

Bu bileşikler *M. tuberculosis*'e karşı test edilmiş ve etambutol, izoniazid ve rifampisin gibi bazı antimikrobakteriyel ilaçlarla karşılaştırıldığında iyi performans gösterdiği görülmüştür [97-103].

Tablo 2.4: antibakteriyel aktiviteye sahip naftokinonlar türevleri.

Türevler türü	Bakteri	Yapı	Ref.
1,4-Napftokinon- [3,2-c] -1H-pirazoller ve bunların 1,4-naftohidrokinon türevler p-anisidilo, sigma-anisidil, fenil ve metil	<i>Streptococcus faecalis</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i> y <i>Escherichia coli</i> ,	 <p>R=H, R¹=H, R²=H, R³=H, Ar=p-anisyl</p>	98

arilamin 123-triazol nor-beta- lapakon	Enterococcus faecalis,		99
2-hidroksi-1,4- naftokinon türevleri C-4'te siyan ve 4- klorofenil yarımı ile	S. aureus		100
S-, S, S-, N- ve N, S-1, 4-naftokinon türevleri	E. coli, S. aureus, Mycobacterium luteum		101
Plumbagin, juglone, lawson, menadion, amid türevleri amino asitlerle	S. aureus		102
2-etilamino-3-metil- 1,4-naftokinon	Pseudomonas aeruginosa, S. aureus	 R=H, CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₃ H ₇	103

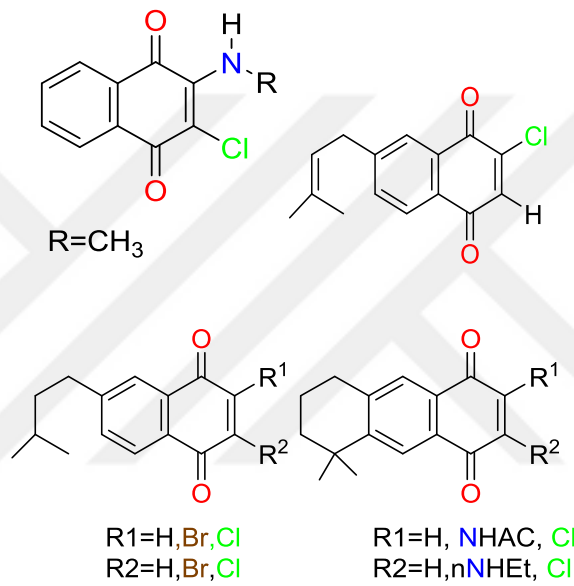
Triazololler ve triazol-kromen hibridleri sentezlenmiş ve M.tuberculosis'e karşı değerlendirilmiştir. Bunlardan 2-(((1-benzil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metil)-4triflorometilfenil amino)]naftalin-1,4-dion bileşiği çoğu Tb-ilaçlardan daha aktiftir. Bu sonuçlara göre anilin halkasındaki klor ve flor sübstütülerinin antimikobakteriyel aktiviteyi artırdığı değerlendirilmiştir. [104].

Yeni bir dizi 1,4-naftokinon türevleri içeren karbazol-6,11-dion parçaları sentezlenmiş ve Gram pozitif ile Gram negatif bakteri karşısında test edilmiştir. N-{4-[4-(1,4-dioxo-1,4-dihydro-naphthalene-2-yl amino)-benzene sulfonyl]-phenyl}-3, 5-dinitro-benzamide bileşiği diğer moleküller arasında en iyi antibakteriyel aktiviteyi göstermiştir. [105].

Antifungal özellikleri

Mantar enfeksiyonları insanlardaki önemli hastalıklardan sorumludur, ve başlıca organ nakli, lösemi veya HIV enfeksiyonu nedeniyle hastalarda zayıf bağışıklık sistemine yol açar [106]. Bu durum, günümüzde yeni antifungal bileşikler keşfetme ihtiyacını artırmaktadır. Literatürdeki birçok rapor, naftokinon gibi yeni bileşiklerin antifungal potansiyelini ortaya koymaktadır.

Senetetik olarak elde edilen aşağıdaki naftokinon türevleri anti-fungal aktiviteye sahiptirler.

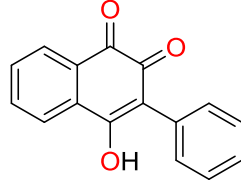


Antiparazitik özellikleri

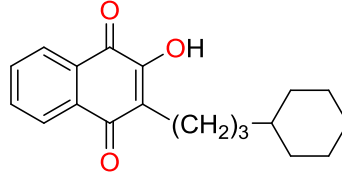
Birkaç araştırma raporu, naftokinonlar ve onların sentetik türevleri, *Toxoplasma gondii*, *Trypanosoma cruzi*, *Plasmodium falciparum*, *Schistosoma mansoni* ve *Leishmania* gibi parazitlerin büyümelerini engelleme kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Plumbagin ve türevi olan 2-metoksi-1, 4-naftoinon anti-leishmania aktivite göstermiştir [107]. Son zamanlarda, epoksi - lapakonun in vitro olarak iki aşamalı promastigot ve amastigot gelişimine karşı aktiviteye sahiptir [108].

Tüm insanlar ve çoğunlukla çocuklar için ölümcül bir hastalık olan sıtma *Plasmodium* cinsi bir protozoan parazitin neden olduğu bir enfeksiyondur. 1950'lerde, araştırmacılar 2-hydroxy-3-phenyl-1,4-naphthoquinone [109], 2-hydroxy-3-[(1-adamantil) alkil]-1,4-naftakinon [110], 2-

hidroksi-3-sikloheksilpropil-1,4-naftakinon [111], 2-alkilamino-3-kloro-1,4-naftokinon [112], ve 2-amino-1,4-naftokinon potansiyel antimalaryal ilaç olduğunu bildirdi.



4-hidroksi-3-fenilnaftalene-1,2-dion



2-hidroksi-3-sikloheksilpropil-1,4-naftakinon

2000'li yıllardan sonra, Glaxo tarafından piyasaya sürülen ve sentezlenen naftakinonların arasında en iyi başarıyı sergileyen atovakuon (2-[*trans*-4-(4'-klorofenil) siklohesil]-3-hidroksi-1,4-naftokinon) sıtma tedavisi için bir ilaç olarak kullanıldı [113]. Günümüzde, araştırmalar yeni antimalaryal ilaçların sentezi için atovakuen yapısı üzerinde odaklanmıştır. Örneğin 36 adet yeni fenilsülfanilmetil-1,4-naftokinon türevleri, çeşitli süstitüe modellere sahip lavson ile aldehit ve tiyoller kapsayan üç bileşenli bir reaksiyonla sentezlendi. Bu bileşikler, anilin türevleri gibi nükleofiller kullanılarak, 1,4-naftokinonun epoksit açma reaksiyonu ile elde edildi [114].

Antiviral özellikleri

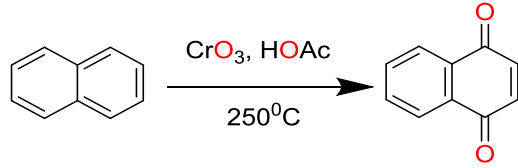
Naftakinonun Antiviral ajan özelliğine sahip olduğunu gösteren birkaç rapor bulunmaktadır. Naftakinon türevlerinin anti-HIV aktivitesine sahip oldukları bildirilmiştir [115]. Örneğin bazı sentezlenen 1,4-naftokinon türevleri ve *Euclea natalensis* köklerinden izole edilen 5-hydroxy-7-methyl-1,4-naftokinon dimerleri HIV-1 aktivitesini inhibisyona uğrattığı bildirilmiştir [116].

2.2.2. Naftakinonların sentezi

Naftakinonların sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntem yükseltgenme reaksiyonları olsada siklo katılma ve elektrofilik reaksiyonlar ile de sentezlenebilirler. Ayrıca biyosentez sayesinde bazı bitkilerden naftakinonların sentezlendiği bilinmektedir [117].

Naftakinonlar; naftalen ve naftalen türevlerinin yükseltgenmesi ile elde edilir. Bu Yükseltgenme reaksiyonları ile naftakinonları sentezlemek zordur. Çünkü naftalenin yapısı kararlı bir yapıdır ve bu reaksiyonun gerçekleşmesini zorlaştırır. Ancak aşağıdaki örnekte

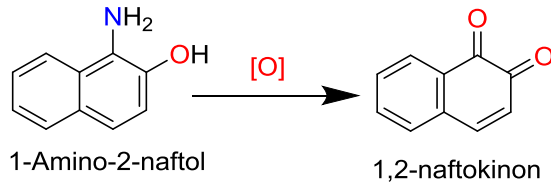
görüldüğü gibi kromat katalizörlüğünde ve asetik asit varlığında bu reaksiyonu gerçekleştirmek mümkündür.



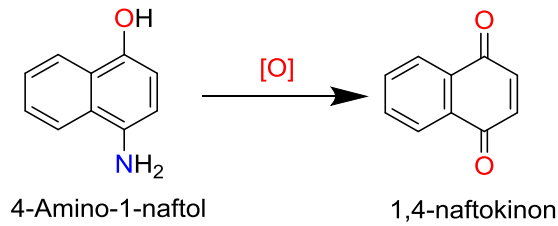
(2.25)

Amino veya hidroksi gibi farklı fonksiyonel grupları bulunan naftalen türevlerinin yükseltgenmesi daha kolaydır. Özellikle naftalen türevlerinde orta ve para konumunda bulunan gruplar meta konumunda bulunan gruplara göre daha kolay yükseltme reaksiyonu verir ve naftakinonların sentezlenmesi daha kolay olur. [118].

$\text{CrO}_3\text{-HOAc}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HOAc}$ varlığında 1-amino-2-naftol ve 4-amino-1-naftol bileşiğinin 1,2-naftokinona ve 1,4-naftakinona oksidasyonu yaygın olarak yapılan bir sentez metodudur. Verimi düşük olan bu metodun en büyük avantajı naftalen türevlerinin kolay bulunabilir olmasıdır.

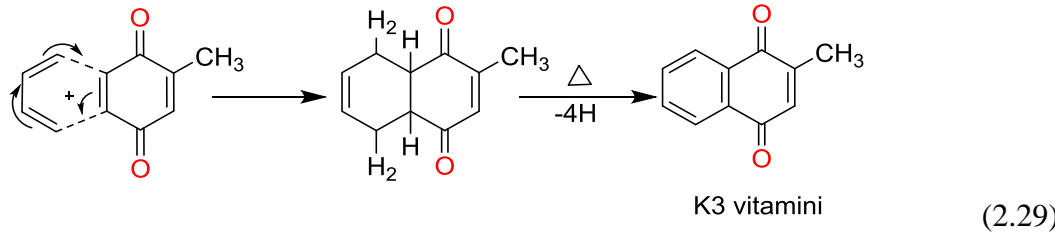
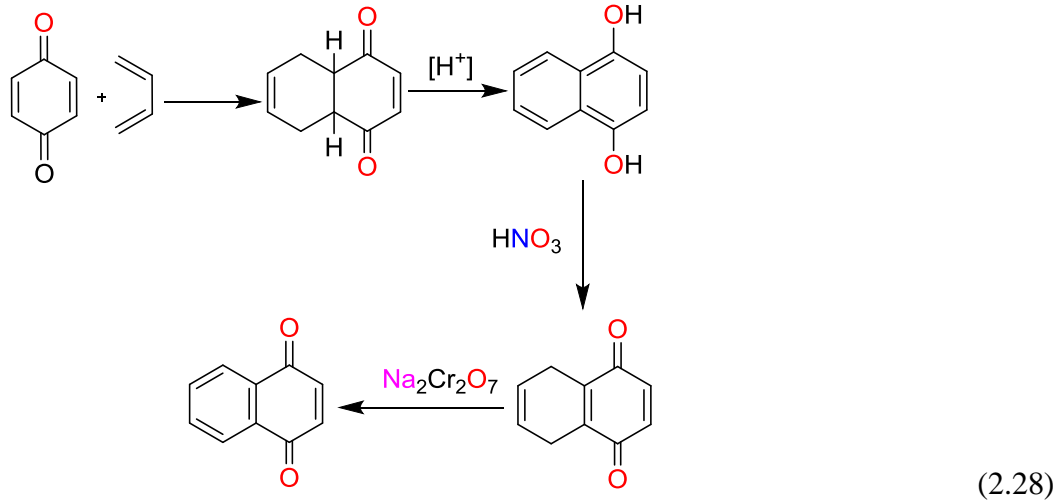


(2.26)

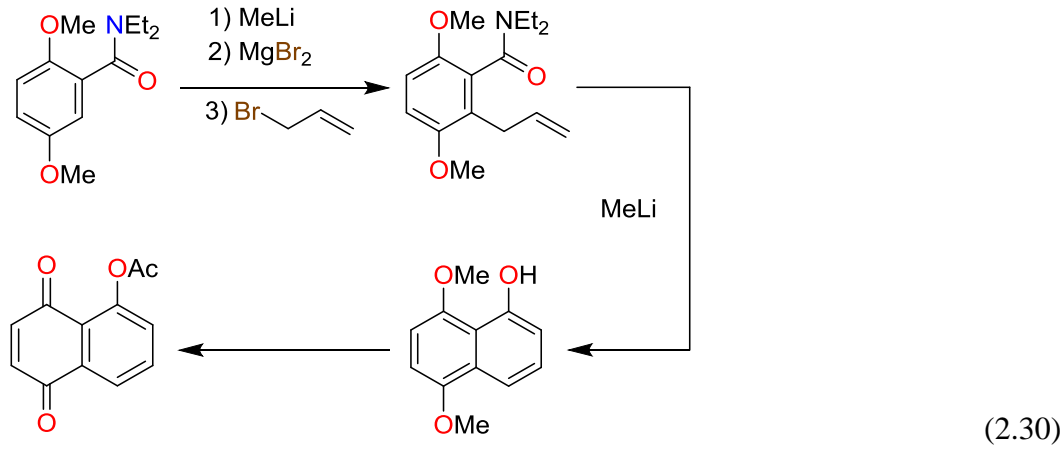


(2.27)

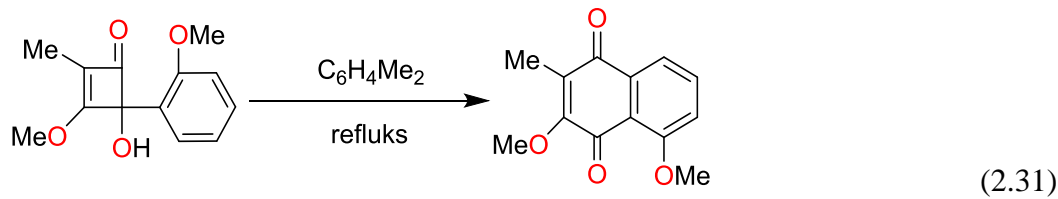
Naftakinonlar 1,4-siklo katılma reaksiyonu ile sentezlenebilirler. Bunun için aşağıda gösterildiği gibi p-benzokinonun ya da türevlerinin ve 1,3-bütadien ile Diels-Alder katılma reaksiyonuna girmesi gerekir [119].



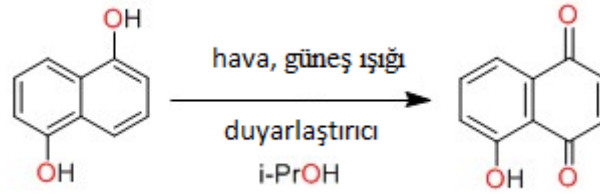
Substitüentleri olan kiononları sentezlemek için çeşitli yöntemler literatürde bulunmaktadır. Örneğin çeşitli bölgesel spesifik mono ve dimetoksinaftol ara ürünleri % 50-60 verimle kinonların sentezlenmesine imkan veriyor. [120].



Bir diğer yöntem ise hidrosiklobutanon türevlerinin düzenlemesi ile gerçekleşir [121].

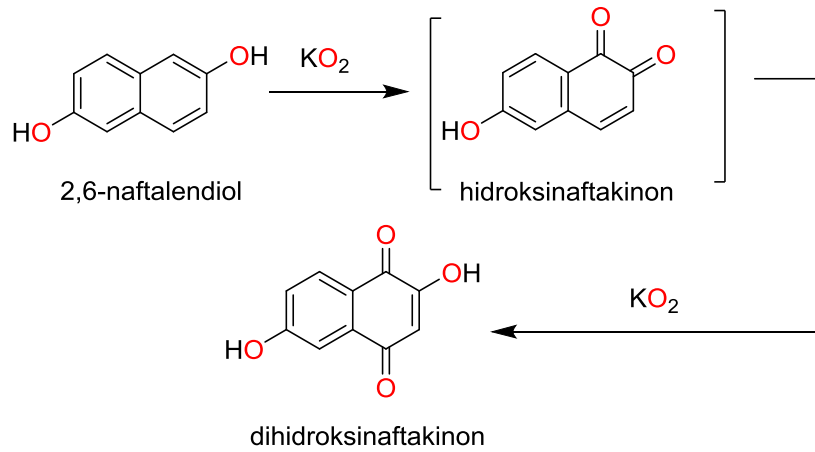


1,5-dihidroksinaftaleninin i-propil alkol duyarlaştırıcısı varlığında fotooksjenasyon reaksiyonu ile 5-hydroxy-1,4-naftokinon (juglone) elde edilir. Bu reaksiyon bir Diels-Alder reaksiyondur ([4+2]-siklo katılma) [122].



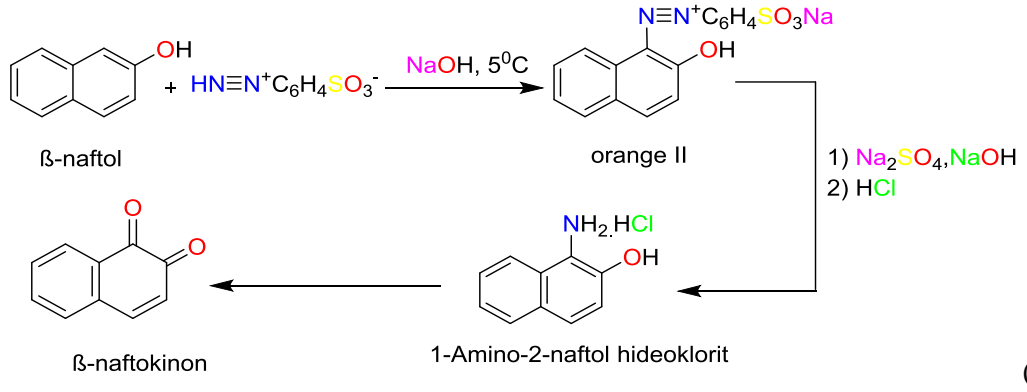
(2.32)

2,6-naftalendiol'den potasyum süperoksit katalizörlüğünde hidroksinaftakinona dönüşür, orto ve para naftakinonlar ise bu reaksiyon başmağından sonraki basamakta sonra elde edilirler [123].

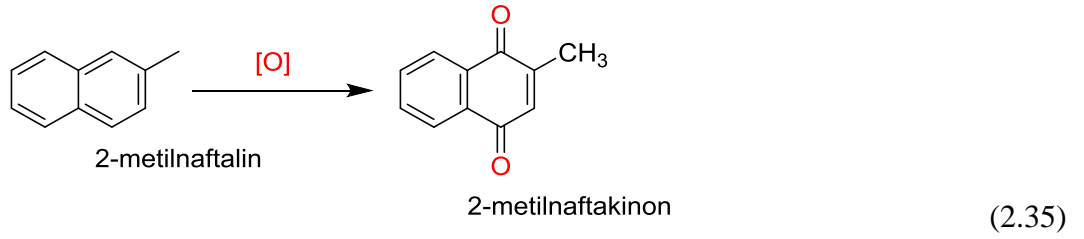


(2.33)

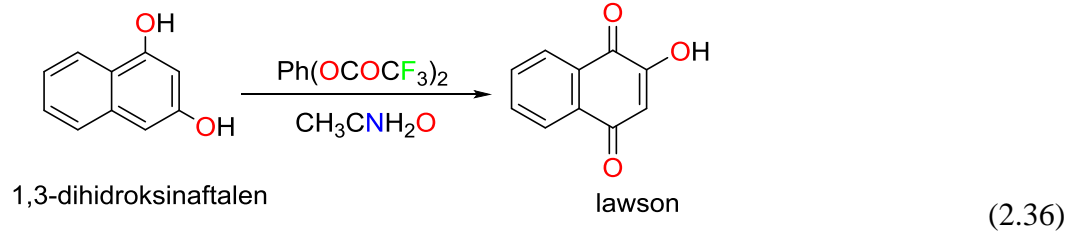
β -naftakinonun elde etmek için β -naftol bileşığı, sodyum oksit varlığında diazot sülfenilik asit ile reaksiyona girer ve azo boyası olarak bilenen orange II oluşur. Orange II bileşığı sodyumhidrosülfid ile indirgenir ve 1-amino-2-naftol hidroklorit bileşığı meydana gelir ve son basamakta aminonaftolun FeCl₃ yükseltgeni ile reaksiyonundan β -naftakinon elde edilir [124].



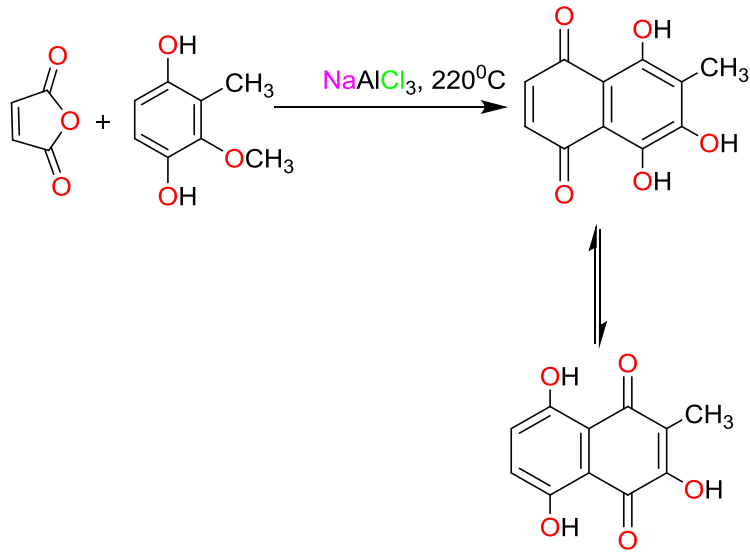
2-metilnaftalen hidrogen peroksit ve asetik asit ile 2-methyl-1,4-naftokinonu verir. Eğer 60°C de sulfürik asit katalizörü kullandığında verim daha yüksek (% 81.3) oranda olur.[125].



Lavson; 1,3-dihidroksinaftalenin oksidasyonundan oluşur.



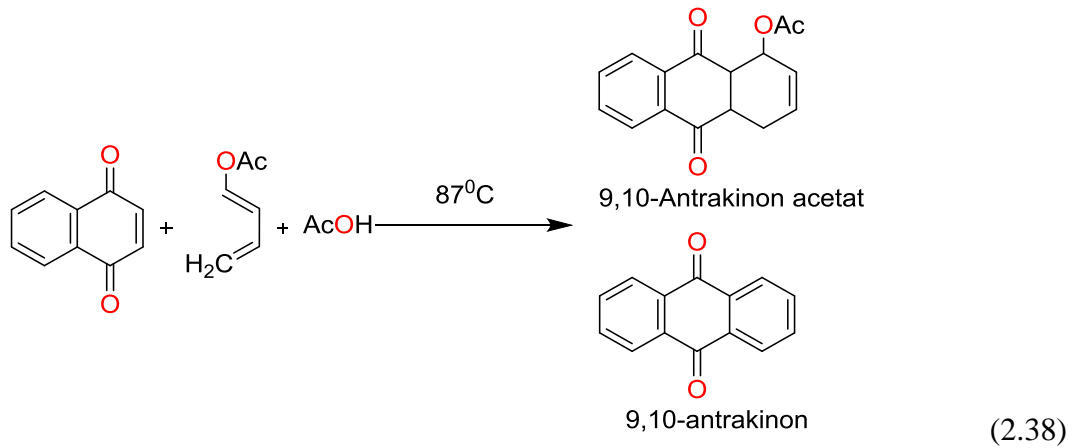
Naftakinonlar ZnCl_2 , H_2SO_4 , AlCl_3 vb. katalizörler varlığında elektrofilik katılma tepkimesi ile oluşturulabilir. Bunun en tipik örneği hidrokinonların, 2,5-furandion ile reaksiyonu neticesinde naftokinon türevleri oluşur [124].



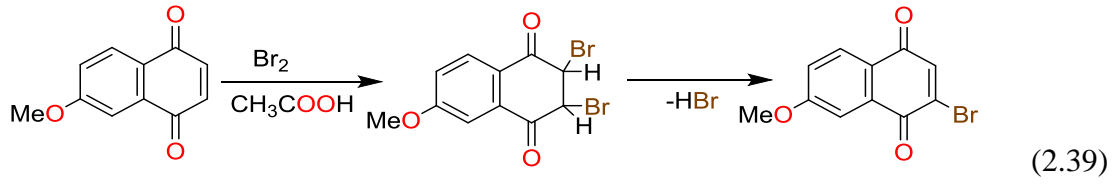
2.2.3. Naftakinonların Reaksiyonları

Naftakinon bileşiklerinin reaksiyonları karbonil gruplarının varlığından dolayı aromatik bileşiklerin reaksiyonlarına benzemez. Naftokinonlar α,β -doymamış bağlarından dolayı alifatik bileşikler gibi katılma tepkimeleri verir. Yani naftakinonların reaksiyon şartlarını ketonlarda olduğu gibi karbonil gruplarının varlığı ve α,β -doymamış bağlar belirler. [124].

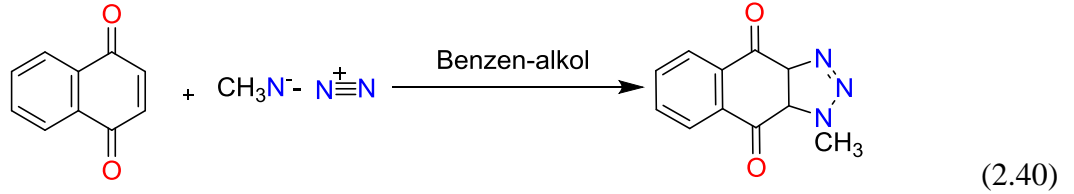
Naftakinonlar Diels-Alder katılma tepkimesini dienler ile çok kolay şekilde verirler. Diels alder katılma ürünleri doğal naftakinon türevlerinin sentezlenmesi için başlangıç maddesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır.



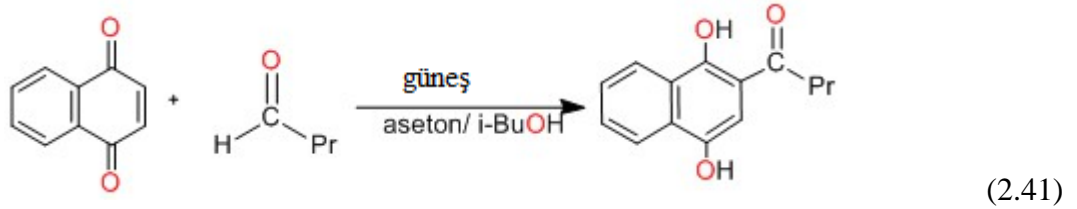
Brom atomları naftakinonların α,β -doymamış gruplarına katılabilir.



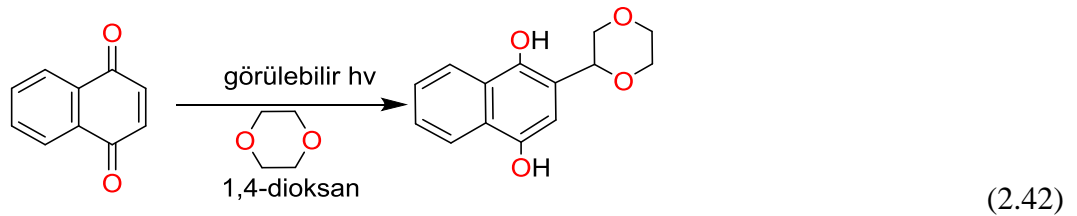
Yaygın olarak kullanılan fenilazit, diazometan, diazoalken gibi diazo bileşiklerinin 1,4-Naftakinon ve türevleri ile reaksiyona girmesi neticesinde doymamış halkalı azot bileşiklerinin bulunduğu yapılar oluşur. 1,4-Naftakinon ile metilazit diazo bileşiğinin reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir [124].



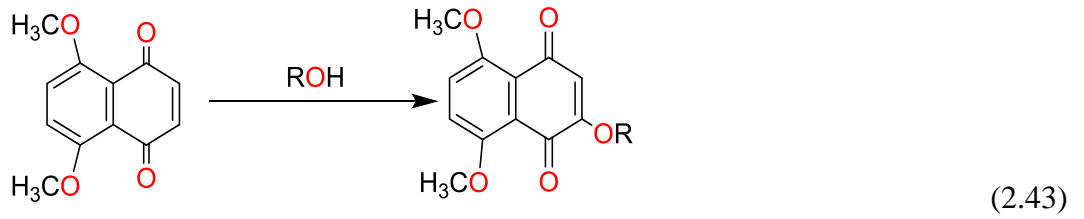
1,4-naftokinon ile butiraldehid bileşiklerinin foto-Friedel-Crafts açılması aşağıda gösterilmiştir.



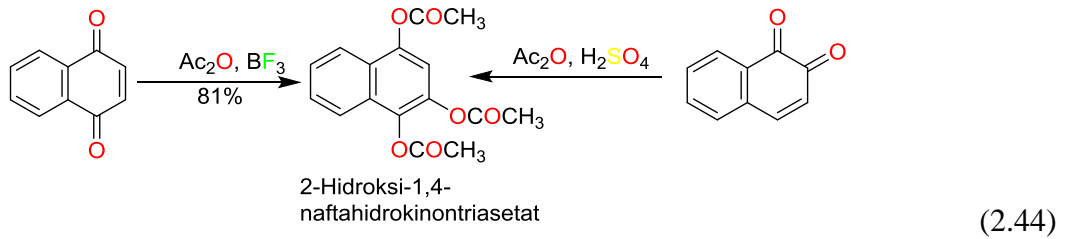
Kinonlar başka bir kinon ile ya da olefinler ile veya hidrojen veren bir bileşik ile kolayca ışık-indüklenme reaksiyonlarına girebilir.



Yapısında elektron verici grup bulunduran p-Naftakinonlar, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve H_2SO_4 gibi katalizörler sayesinde ve o-Naftakinonlar CaCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gibi katalizörler sayesinde alkolle tepkimeye girer ve neticesinde alkoksi naftakinon bileşiklerini oluştururlar [125].



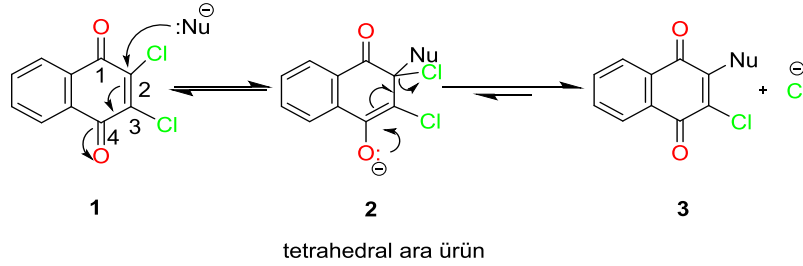
Naftokinonlar asetik anhidrid ile H_2SO_4 ve BF_3 katalizörleri varlığında Thiele katılma reaksiyonuna girerler [124].



Azot, oksijen ve sülfür içeren çeşitli nükleofiller, süstitüe edilmiş türevleri üretmek için 2,3-dikloro-1,4-naftokinon ile yer değiştirme reaksiyonlarında kullanılmıştır. Genellikle, 2-süstitüe ve 2,3-di-süstitüe-1,4-naftokinonlar veya her ikisinin karışımı, nükleofil karakterine ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak klasik yer değiştirme reaksiyonları ile elde edilebilir, [126-132].

Heterosiklik türevler, iki süstitüsyon reaksiyonunun bir dizisinde difonksiyonel nükleofiller kullanılarak da elde edilebilir: ilk önce 2,3-dikloro-1,4-naftokinon ile bir reaksiyon ve daha sonra bir intramoleküler yer değiştirme reaksiyonu [101,133,134]. Bir çözelti içerisinde 2,3-dikloro-1,4-naftokinonun yer değiştirme reaksiyonu için yaygın olarak kabul gören mekanizma C2 ve / veya C3 atomuna nükleofilik saldırı ile başlar ve oksianyon 2 bir tetrahedral ara ürün veya σ -kompleksi olarak meydana gelir. Daha sonra α , β doymamış karbonil grubu yeniden oluşur ve bir klor anyon çıkar [135,136]. Bu tür katılma / ayrılma işlemlerinin, iki aşamalı bir basamak mekanizmada meydana geldiği bilinmektedir [137]. 2-(süstitüe edilmiş)- 3-kloro-1,4-naftokinon türevinin ilk süstitüsyonu ve oluşumundan sonra, ikinci klor atomunun süstitüe edilmesi kinon çekirdeğindeki süstitüentın elektronik etkisine bağlı olarak meydana gelebilir. Eğer amin gibi elektron verici grup C2 atomuna bağlı olduğunda, mono süstitüe edilmiş türlerin reaktivitesi azalır ve eğer elektron çekici bir etki C3 süstitüsyon yeri üzerine ya da yüksek electron verici nükleofiller empose edilirse ikinci yer değiştirme meydana gelebilir. 2,3-

dikloro-1,4-naftokinonun (1) nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu için yaygın kabul gören mekanizma:



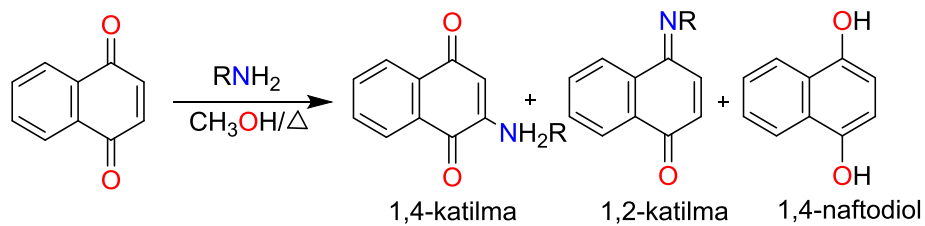
(2.45)

2.2.4. Sentetik naftokinonlar ve doğal naftokinonların türevleri üzerine çalışmalar:

2.2.4.1. Aminonaftokinonlar

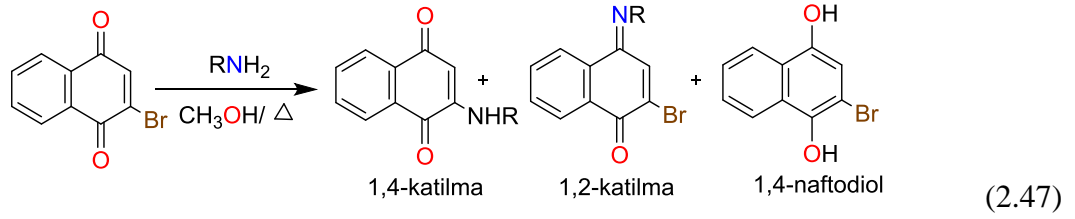
2 konumunda bir amine sahip olan 1,4-naftakinonların uzun yıllardır konu edinilmesinin sebebi, onların anti-tüberküloz, antimalarial, antibakteriyel, antitümör ajan, larvisit ve molluskisit, herbisit ve fungusit gibi çeşitli tıbbi ve biyolojik özellikler sergilemelerindedir [138-141]. Bu konumdaki azot atomu nötr moleküllerin ve bunların indirgenme ara ürünlerinin geometrik modifikasyonuna ve kinon sisteminin elektronik özellikleri üzerinde sübstitüentlerin etkilerinin modülasyonuna imkan verir. Actinomycin [142] ve streptonigrin [142] gibi ticari anti-neoplastik ajanların yanı sıra, mitomisin [143] ve rifamisin, [144] antibiyotikler de bir aminokinon'a dayanmaktadır. Amino grubu mitomisin C, streptonigrin, [142] aktinomisin [144] (ve yapısal olarak aurantinler ile ilişkili [145]) gibi bileşiklerin yanı sıra ansa-antibiyotikleri, rifamisin [145] ve geldanamisin de 2 konumdadır. [146] Bu ilaçlar tarafından sergilenen biyolojik aktivite, aminokinonların sentezi için yeni yollar araştırılmasına ilham kaynağı olmuştur.

2-amino-1, 4-naftokinonların sentezi genel olarak iki metot var; (Metot a), tipik olarak bir Michael katılmasıdır.



(2.46)

İkinci metote ,1,4-naftokinon veya halojenlenmiş 1,4-naftokinon ile bir aminin nükleofilik yer değiştirmesidir (Yöntem b) [147].

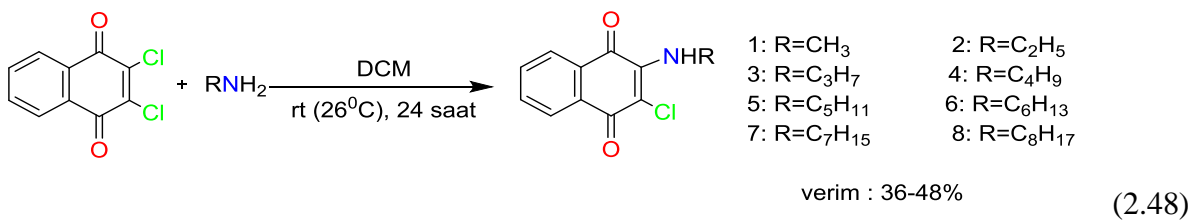


Bununla birlikte, her iki yöntem de pratik değildir. Özellikle birincil aminlerde verim düşüktür ve çok sayıda yan ürün oluşur. Çok sayıda klasik organik reaksiyon ultrasonik ışınlama ile hızlandırılabilir. Ultrasonik ışınlama hızlı reaksiyon oranıyla, kısa tepki süresi, yüksek verim ve iyi seçicilik sağlar. Ultrason ışınlaması, geleneksel yöntemlere kıyasla alternatif bir enerji kaynağı olarak kabul edilir ve sentetik kimya için çok yönlü bir teknik olarak kurulmuştur. Bu teknik, sıvıları ışınlaması ile küçük kabarcıkların oluşmasına, genişlemesi ve tahrip edilmesine dayanır. Bu metot "sıvı akustik kaviteasyon" olarak bilinir ve sıvıların lokalize bölgelerinde yüksek sıcaklık ve basınçlar üreterek birçok organik reaksiyonda hız artışı sağlar [148]. Raporlara göre ultrason ışınlama, alkil / aril amin naftokinon türevlerinin sentezini teşvik eder. Örneğin, kinon halkasının C-2 pozisyonunda aminokarbohidrat zinciri ile yeni naftokinon türevlerinin sentezi, farklı animokarbohidratlarla 1,4-naftokinon / metoksilapakol arasında yumuşak bir reaksiyon ortamı sunar. Bu rapor, ultrason altında yapılan reaksiyonların, katalizör olarak iyotun kullanıldığı reaksiyonlara göre daha yüksek verimlerde olduğunu göstermiştir [149]. Ayrıca 2-alkilamin-1, 4-naftokinon sentezinde oda sıcaklığında karıştırma gibi klasik yöntemler ve ultrason altında yapılan deneyler karşılaştırıldığında, sırasıyla 1,4-naftokinon/benzil ve 1,4-naftokinon/heksilamin arasında gerçekleşen tepkimelerde verimler 2- ve 2,5 kat artış gösterdi. Dahası, reaksiyon süresi ultrason altında 7 günden 5 saate düşürüldü. [150]. Bir başka örnek alternatif bir aktivasyon kaynağı olarak ultrason kullanıldığında 5-hidroksi-1,4-naftokinon ve anilin sübstitüeleri arasındaki reaksiyon ile 2-(anilino)-5-hidroksi-1,4-naftokinon türevlerinin sentezinden bahsedilmiştir. Ultrason kullanımı, naftokinon halkasına 1,4-Michael katılmayı iyi verimlerle sağlar ve reaksiyon süreleri konvensiyonel sentezle karşılaştırıldığında azalır [151]. Organik reaksiyonların mikrodalga ışınlaması, çeşitli sentetik dönüşümleri hızlandırdığı için hızla popülerite kazanmıştır. Katalizatör kullanmadan yapılan mikrodalga uygulama prosedürleri özellikle çevreye zararsızdır. Buna ek olarak, bu protokolün kısa reaksiyon süresi ve yüksek verimi vardır. 2,3-dikloro-1,4-naftokinon ve

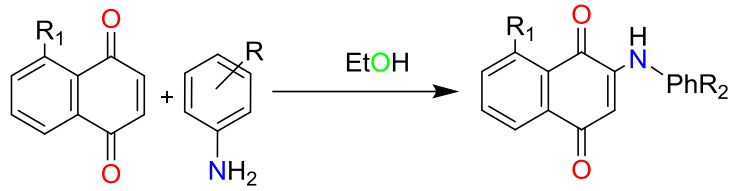
aminopiridinlerin reaksiyonu ile piridilaminonaftokinonların sentezinde mikrodalga ışınlama kullanımı belirtilmiştir. Sonuçlar geleneksel ısıtmayla ile karşılaştırıldığında, reaksiyon sürelerinin azaldığını ve verimin iyileştiğini göstermiştir. Örneğin, 2,3-dikloro-1,4-naftokinon ve p-amin piridin arasındaki reaksiyon sonucu oluşan ürün geleneksel ısıtmada 15 saatlik reaksiyon süresi ile üretilirken, mikrodalga koşullarında 15 dakika süreyle üretilir [152]. Mikrodalga ışınlama kullanılan uygun koşullar altında $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ gibi bir Lewis asidi katalizörü varlığında yeni 2- (floroanilino) -1,4-naftokinonlar üretmek üzere floroanilinlerin ve 1,4- naftokinonun reaksiyonu başka bir çalışmadır. Reaksiyon zamanı geleneksel yöntem ile 4 saatken, mikrodalga yöntemi kullanılarak maksimum 10 dakikaya düşürülmüştür [153].

Sulu ortamda yüksek verimlerde azot 1,4-naftokinon türevlerinin sentezi bildirilmiştir. Su, organik çözücülerde yapılan geleneksel reaksiyonlara kıyasla ekonomik, çevreye zararsız, güvenli ve sosyal avantajlara sahip olduğundan dolayı yeşil kimya ideolojisinin geliştirilmesine katkı yapar [154].

2-kloro-3-(n-alkilamino)-1, 4-naftokinonun (n-alkil: pentil; heksil; heptil; ve oktil) homologlanmış yan zincir türevleri sentezlenerek bazı kanser hücrelerine karşı olan aktiviteleri incelenmiştir. 1 ile 8'in {n-alkil: metil'in; 1, etil; 2, propil; 3 ve bütil; 4} antiproliferatif aktiviteleri XTT tahlilini kullanarak Kolon, beyin ve pankreas hücre hatlarında oluşan kanser hücrelerinin panelinde incelendi. [155]. Bileşik 3'ün kolon hücre hattında çok aktif olduğu raporlanmıştır.



Başka bir çalışmada ise bir dizi süstitüe edilmiş 1,4-naftokinonların yapı-aktivite ilişkilerini araştırmak için, 1,4-naftokinon ve türevini, Jugloneyi, Menadioneyi ve Plumbagini öncü moleküller olarak kullandı. Daha sonra bu bileşiklerin antikanser aktiviteleri incelendi [156]. Sentetik yollar aşağıda gösterilmektedir.



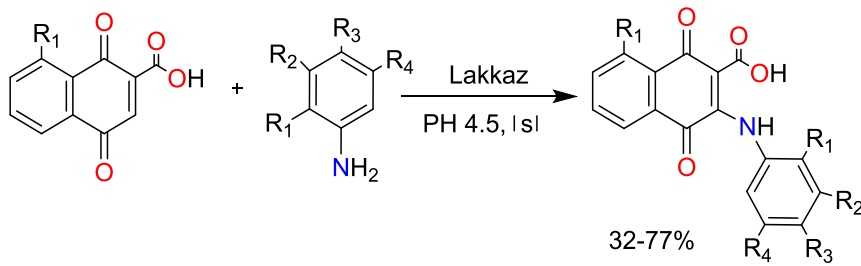
R1=H: 1,4-naftokinon R2=3-O₂Me, 4-O₂Me
 R1=OH, juglon
 R1=SO₂NH₂

(2.49)

Tablo 2.5: Aminonaftokinonların Sentezi

R ₁	R ₂	verim (%)
H	H	32
H	4-O ₂ Me	34
OH	H	30
OH	4-O ₂ Me	28
OH	4-O ₂ Me	27
SO ₂ NH ₂	3-O ₂ Me	20
SO ₂ NH ₂	H	17
SO ₂ NH ₂	4-O ₂ Me	18

Lakkaz kataliz ile bir dizi aminonaftokinon türevlerinin sentezlenerek renal, melanoma, göğüs ve servikal kanser hücre hatlarında incelendi. Bu bileşiklerin büyüme inhibitör aktiviteleri, sulforodamin tahlili ile yapıldı. Hem renal hemde melanoma kanser hücre hattına karşı potansiyel sitotoksik etkiler bu bileşikler tarafından sergilendi [157].

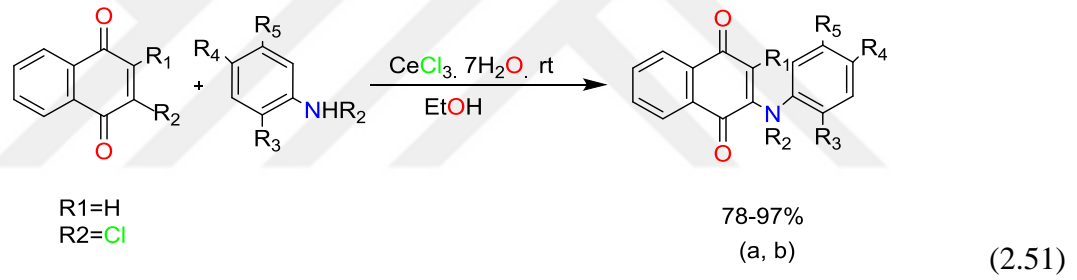


(2.50)

Tablo 2.6: Aminonaftokinonların lakkazla katalizli sentezi.

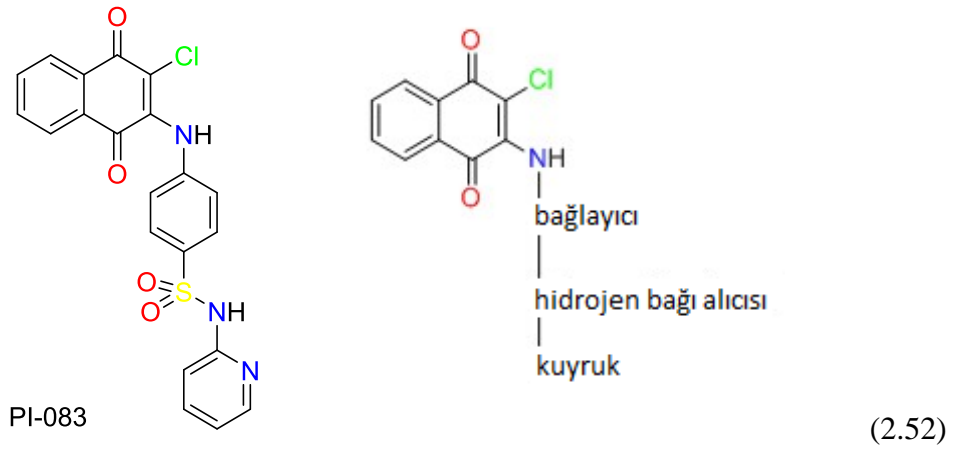
R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	verim (%)
H	H	CH(CH ₃) ₂	H	70
H	CN	H	H	32
H	H	Cl	H	25
H	F	H	H	28
F	H	H	H	40
F	H	Cl	H	31

Yapı-aktivite ilişkilerini (SAR) incelemek için bir dizi fenilamino-1,4-naftokinon türevlerini sentezlendi. Aminonaftokinon serisinin SAR analizinde, donör fenilamino grubun azot atomuna bir metil grubun eklenmesi ve/veya alıcı kinon çekirdeğine klor atomun eklenmesi sitotoksik aktivitede önemli değişikliklere neden olduğu gözlemlenmiştir. Bileşik a ve b aminokinon türevlerinin yüksek güvenlik endeksi sağladığı raporlandı [158].

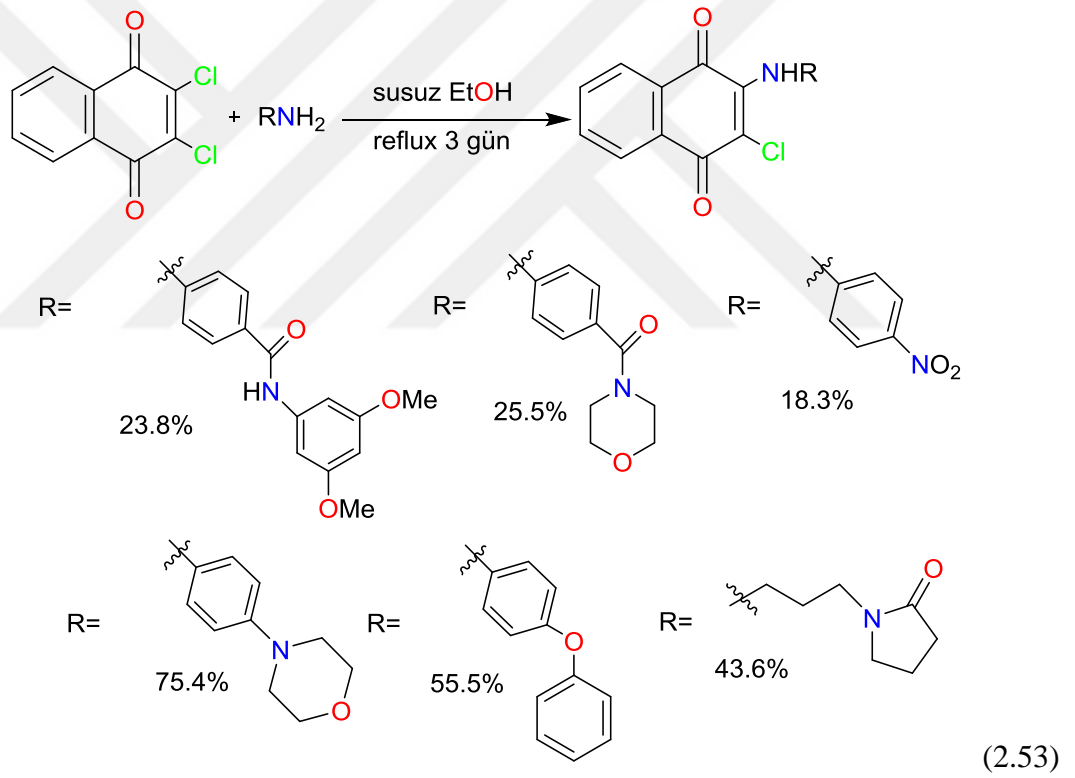
**Tablo 2.7:** Fenilaminonaftokinonların sentezi.

ürüne	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	verim (%)
a	H	H	H	OH	H	92
b	H	H	H	OMe	H	64

Proteazom inhibitörünün (PI-083) analogları olarak dizayn edilmiş olan bir dizi naftokinon türevi sentezlendi. Bu bileşikler, akciğer, prostat, nazofaringeal ve vinkristin-dirençli nazofaringeal kanser hücre hatlarına karşı antiproliferatif aktivitesi açısından incelendi. Aşağıda gösterilmiş bileşikler, PI-083 referans maddesi kadar antiproliferatif aktivite göstermiştir. [159].



Şema 2.1. Aminonaftokinonların sentez yolu Şemada gösterilmektedir.

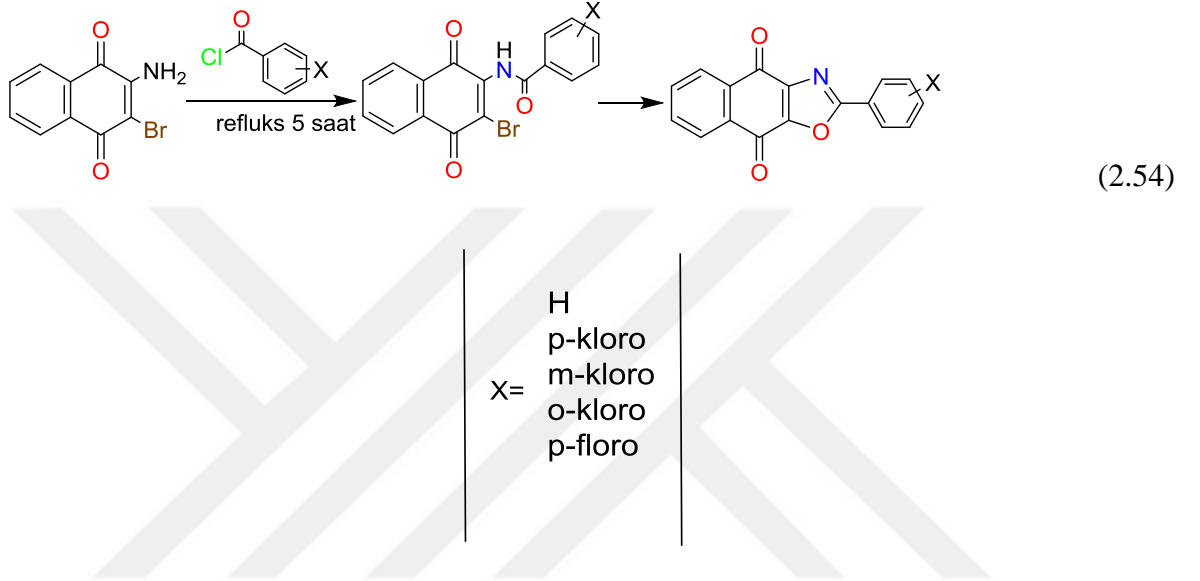


Aminonaftakinonların sentezi - Proteazom inhibitörü PI-083'ün analogları.

2.2.4.2. Arilnafto [2,3]oksazol-4,9-dion türevleri

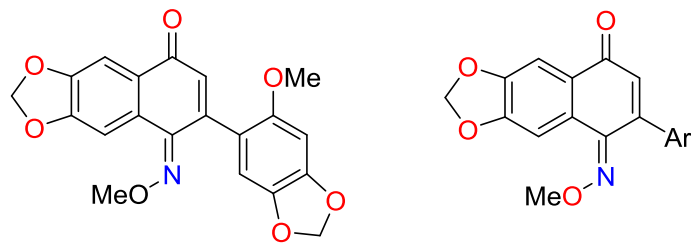
Kaynaştırılmış beş elemanlı halkalara sahip naftokinonların çoklu ilaç direncini azalttığı ve aynı zamanda potansiyel olarak sitotoksiteyi artırttığı gösterilmiştir [160]. Bu, yüksek sıcaklıklarda uygun benzoil klorür analoglar ile 2-amino-3-bromo-1,4-naftokinonun reflüks edilmesiyle elde edilen bileşiklerin sentezini teşvik etmiştir [161]. Reaksiyonun öncelikle 2-

amido-3-bromo-1,4-naftokinon türevini oluşturarak ilerlediği düşünülmektedir. Bu bileşikler, MTT assay metodu kullanılarak androgendependent, LNCaP ve androjenden-indeparent, PC3, insan prostat kanseri hücre hatlarına karşı sitotoksik etkileri açısından in vitro olarak değerlendirildi. Substitüe edilmiş aril oksazolnaftakinonlar hem LNCaP hem de PC3 prostat kanser hücre hatlarına karşı potansiyel sitotoksi etki göstermiştir.



2.2.4.3. Aril-1,4-naftokinon-1-oksım Metil Eterler

Çeşitli kinon monooksım türevlerinin sitotoksitesi, SAR'ları belirlemek için bir başlangıç ekranında bir HeLa S3 hücre hattı karşı değerlendirildi. Bu naftokinon oksımiler farklı kanser hatlarında incelendi ve kanser hücrelerini etkili bir şekilde inhibe etti [162]. Kansere karşı aktivite gösteren bileşikler:

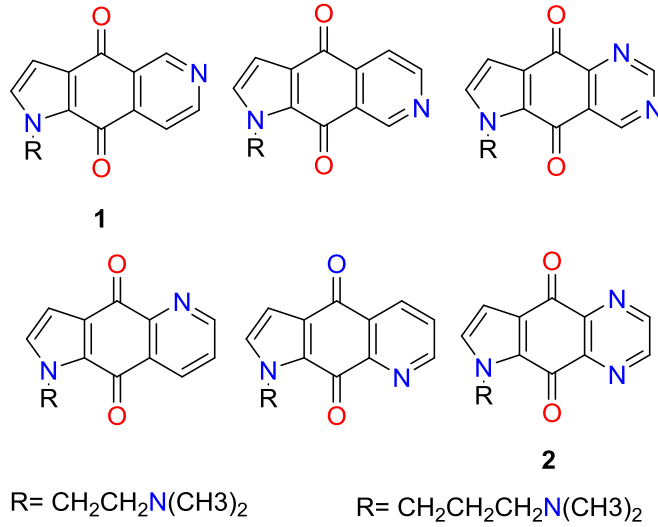


Ar= 7-metoksi-2-metilbenzofuran-4-il

(2.55)

2.2.4.4. Azanaftokinon pirollo-halkalı türevler

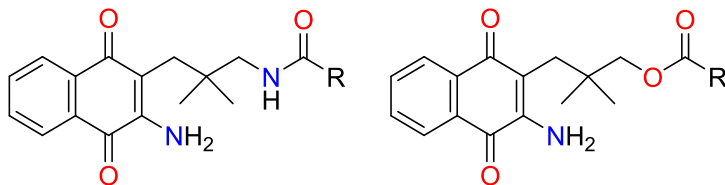
Bir çalışmada temel yan zincirlere sahip bir dizi pirol-halkalı azanaftokinon türevlerinin sentezi yapıldı. Bu bileşikler, servikal karsinom gibi beş farklı kanser hücre hattına karşı değerlendirildi ve çoğu tüm hücre hatlarında yüksek inhibisyon sergiledi [163]. Bileşikler 1 ve 2 önemli antiproliferatif aktivite sergilemektedir.



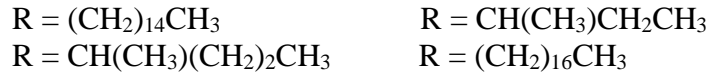
(2.56)

2.2.4.5. Naftokinon amidleri ve esterleri

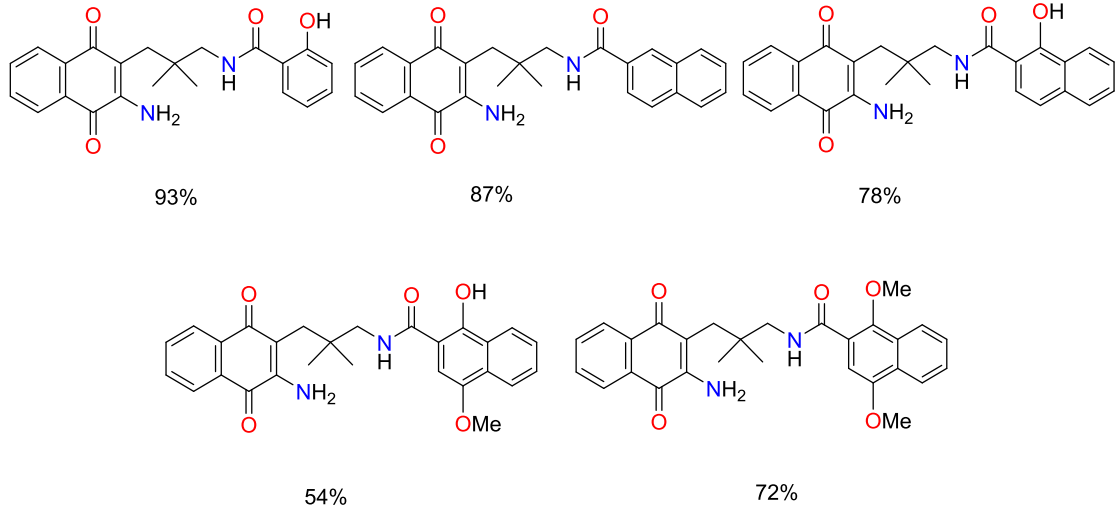
Uzun zincirli rhinakantin için bildirilen antikanser aktivitesinden esinlenerek on dört yeni naftokinon alifatik amid ve on yedi naftokinon alifatik esterlerinin sentezi yapılmıştır. Yapılan bu sentezler,. Bu bileşiklerin, rezasürin mikroplak analizi (REMA) tahlili metodu kullanılarak; ağız boşluğu kanseri (KB) ile küçük hücre akciğer kanserine (NCI-H187) ve yeşil floresant proteinine dayalı (GFP) tahlil metodu kullanılarak; normal Vero hatlarına karşı anti-kanser aktiviteleri değerlendirildi. Sonuç olarak sentezlenen bileşikler kanser hatlarına karşı oldukça iyi aktivite gösterdi [164]. Naftokinon amidleri ve alifatik esterlerin yapıları:



(2.57)



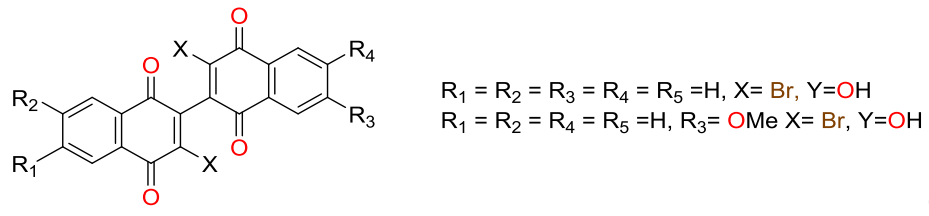
Bir başka çalışmada ise rhinakantin (naftokinon ester) on altı yeni naftokinon aromatik amid analoglarının sentezi yapılmıştır [165]. Naftokinon amidleri, rhinacantin esterinin analogları.



Naftakinon amidlerin antikanser aktiviteleri insan kanser hücre hatlarında incelendi. Bu çalışmada sentezlenen naftokinon amid 53 ve 54'in antikanser ilaç geliştirme için umut verici hedef moleküller olduğu sonucuna varıldı.

2.2.4.6. Dimerik Naftokinonlar

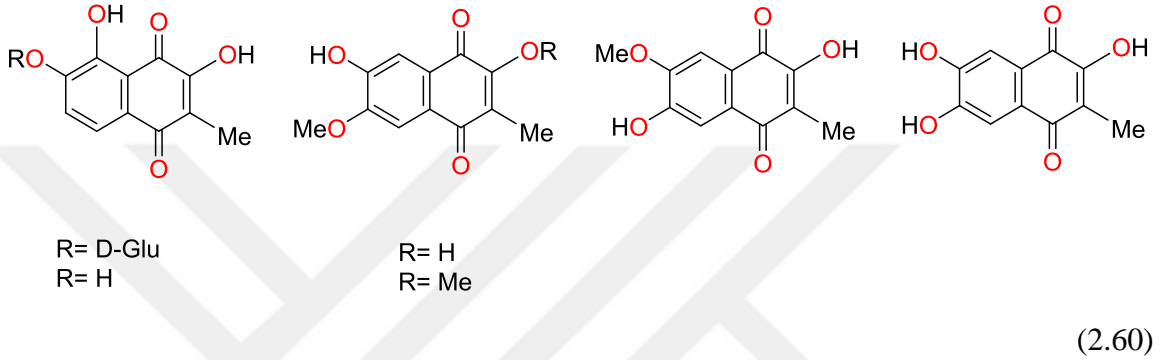
Prostat kanserine karşı yeni bir dizi oniki dimerik naftokinonun antikanser aktivitesi rapor edilmiştir [166-170].



Tüm bileşikler, prostat kanser hücre hattına karşı sitotoksik aktivite göstermiştir.

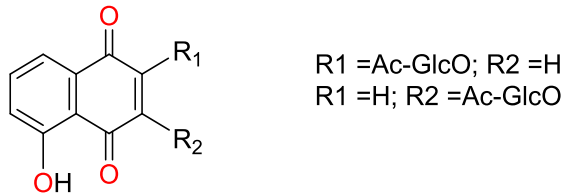
2.2.4.7. Dionkokininler ve dionkokinin türevleri

Dionkokininler, umut verici anti-tümör ve anti-enfektif aktiviteler sergileyen doğal bir naftokinon ailesidir. Bunların arasında aşağıda göstermiş dionkokininleri normal kan hücrelerine karşı düşük toksisiteye sahipken, Leishmania major ve multiple miyeloma hücrelerine karşı oldukça aktiftir [171]. T. peltatum hücre kültürlerinden izole edilen ve daha yüksek oksijenlenmiş naftokinonlar olan bileşik anti kanser aktivitesi sergileyen kinonlar:



2.2.4.8. Juglon ve İlgili 1,4-Naftakinonların Glikosil Edilmiş Türevleri

Antifungal, immünomodülatör ve antitümör özellikler, fizyolojik açıdan aktif doğal bileşik juglonun ve ayrıca ilgili 1,4- naftokinonun glikosilenmiş türevlerinde raporlanmıştır. Bununla birlikte, antilökemik özelliklerine ilişkin herhangi bir rapor yoktur ve onların SAR'ları yeteri kadar çalışılmamıştır. Bu nedenle bir dizi 1,4-naftokinon türevinin antilökemik etkileri değerlendirildi ve bir yapı aktivite araştırmasına (SAR) tabi tutuldu. Bileşikler, hücre canlılığını belirlemek için MTS yöntemini kullanarak insan promiyelositik lösemi hücrelerine karşı incelendi. Bileşikler promiyelositik lösemi hücrelerini çok çeşitli konsantrasyonlarda inhibe etti. [172].



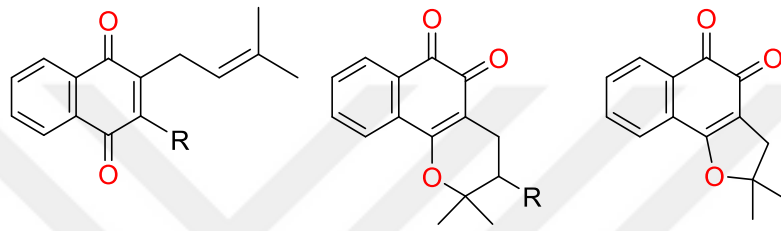
Juglon: R1 = R2 = H

(2.61)

Juglon glikositleri lösemi hücrelerine karşı oldukça etkilidir.

2.2.4.9. Lapakol türevleri

Doğal olarak oluşan bir 1,4-naftokinon olan Lapakol, Brezilya da dahil olmak üzere Batı Yarımküre'de bulunan Bignoniaceae ailesindeki bir kaç ağaç türünde bulunur ve kanser hücre sitotoksite geçmişi vardır [173,174]. İkincil bir metabolit olan β -lapakon, çeşitli kanser molekül hedeflerine karşı antikanser aktivite göstermiştir [174-176]. Bu bileşik, ABD'de ilerlemiş sert tümörlerin tedavisinde faz II klinik çalışmalarda kullanılmıştır [177].



(2.62)

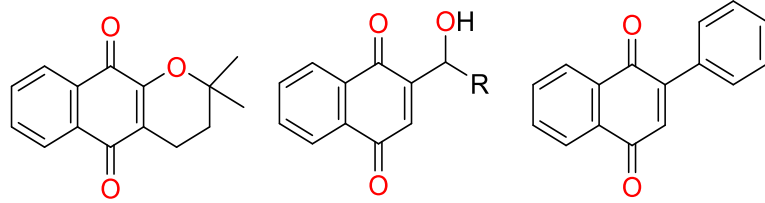
R=OH, lapkol

R= H, β -lapkonnor- β -lapkon

R=H, 2-deoksilapkol

R=OH

R=Br



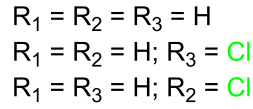
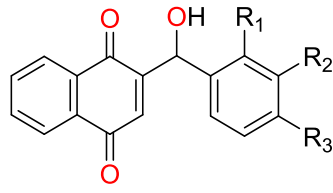
(2.63)

 α -lapkonR=CH=C(Me)₂

R=Me

R=CH=CH₂

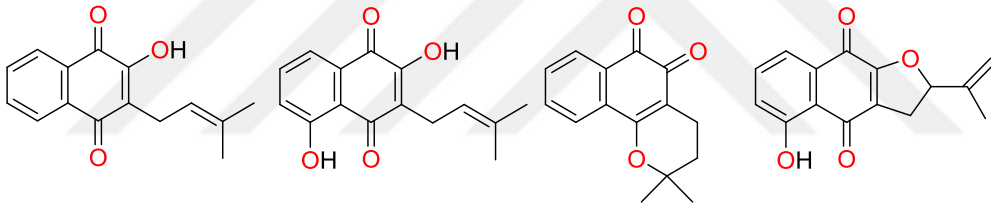
İkincil metabolitler olan lapakol, α - ve β -lapakon ile sentetik 1,4-naftokinonlar dizisi sentezlenmiştir [178]. İkincil metabolitler lapakol, α - ve β -lapakon ve sentetik 1,4-naftokinonlar MTT tahlilini kullanarak özofajiyal kanser hücre hattına karşı tarandı. Bileşiklerin çoğu güçlü bir aktivite sergiledi. Lapakol ve α -ve β -lapakon ile ilgili sentetik 1,4-naftokinonlar:



(2.64)

Doğal naftokinon olan lapakol, başlıca antibakteriyel [178-181], antifungal [182], tripanositik ve anti-kanser aktivitelerinden dolayı özellikle incelenmiştir [183].

Juglonun yüksek aktivitesinden yararlanmak için bir dizi 5-hidroksi-1, 4-naftokinon analogu sentezlendi [183]. Bu bileşiklerin antiproliferatif aktiviteleri, sülfhodamin B (SRB) tayini kullanılarak yumurtalık, göğüs, servikal, küçük hücreli olmayan akciğer ve kolon gibi beş insan kanser hücre hattına karşı değerlendirilmiştir. Bu bileşikler, kanser hücre hattının ilerlemesini inhibe etme yeteneği gösterdi.



(2.65)

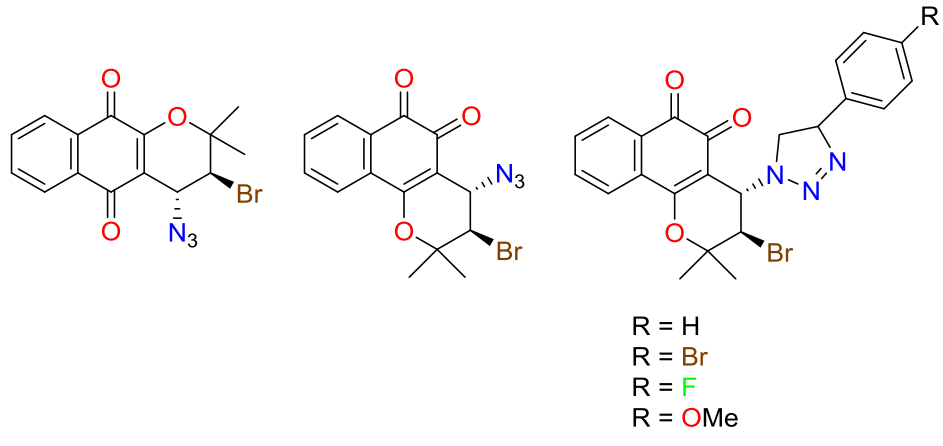
lapakol

hidroksilapakol

 β -lapakon

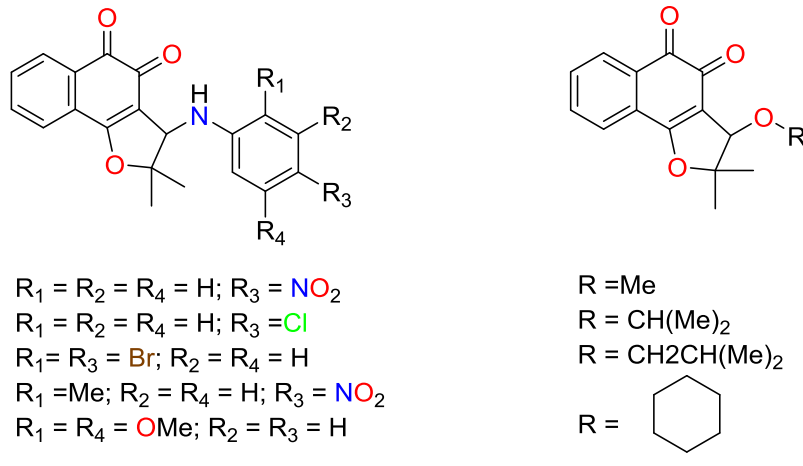
2.2.4.10. β -Lapakon içeren 1,2,3-triazoller

Çeşitli β -Lapakon türevleri, orta ve yüksek verimde farklı metotlarla sentezlendi. Bileşikler, lösemi, melanoma, kolon ve merkezi sinir sistemi kanser hücre hatlarına karşı MTT tahlili kullanarak tarandı. Bileşiklerin bir kısmı oldukça aktif değerler gösterdi [181]. Lapakon türevleri:



2.2.4.11. Nor- β -lapakon türevleri

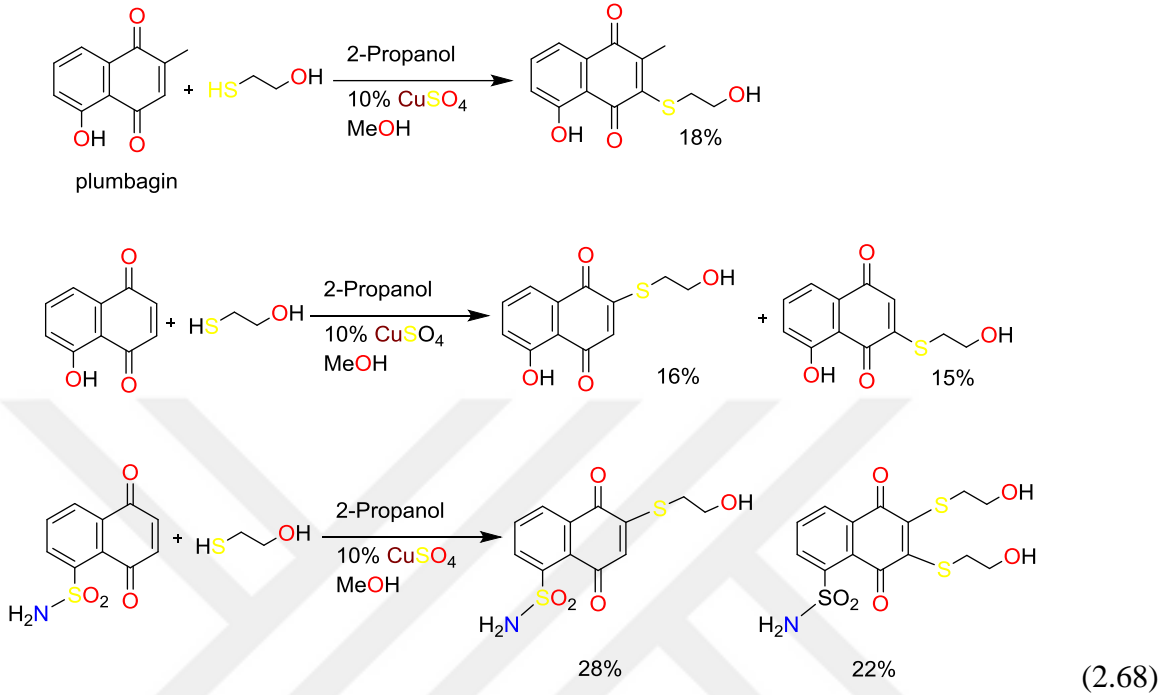
Birkaç 3-arilamino ve 3-alkoksi-nor- β -lapakon türevi, orta ve yüksek Verimlerle sentezlendi [183]. Bu bileşikler, merkezi sinir sistemi, kolon, melanom ve lösemi kanser hücre hatlarına karşı antikanser etkinliği açısından MTT tahlili kullanarak değerlendirildi. Arilamino-nor- β -lapakon türevlerinin çoğu, kanser hücre hatlarının hepsine karşı güçlü bir aktivite sergiledi. Güçlü antikanser etkinliği gösteren bileşikler:



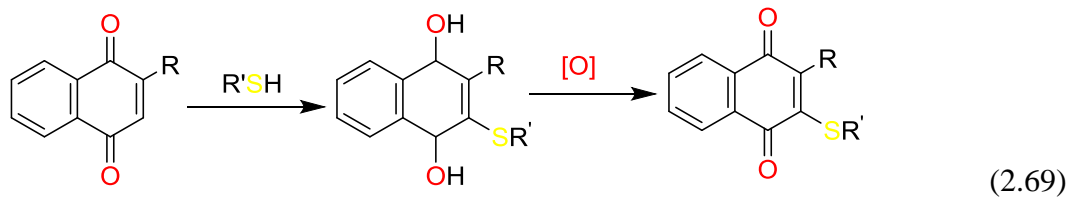
2.2.4.12. Tiyolat Naftokinonlar

Menadion, juglone ve 1,4-naphthoquinone'un tiyolat türevleri, antikanser özelliklerinin yapı-aktivite incelenmesinde kullanılmak üzere sentezlenmiştir [183].

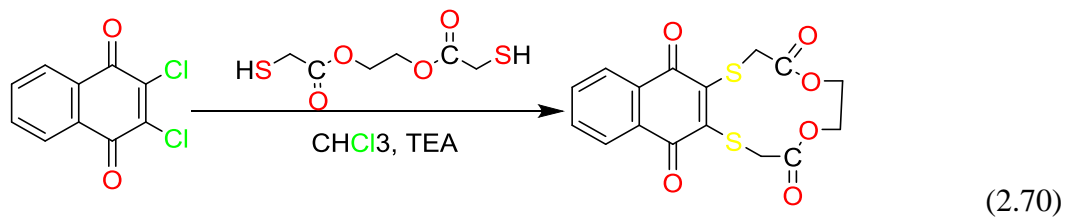
Sentezlenen bu bileşiklerin antiproliferatif aktiviteleri incelendi ve bileşikler yüksek değerlerde aktiviter göstermiştir.



Naftakinonlar ve tiyoller arasında yükseltgenme ve nükleofilik katılma tepkimeleri gerçekleşmesi sonucunda alkil tiyo veya aril tiyokinon (tiyoeter) yapılarına sahip bileşikler oluşturulur.

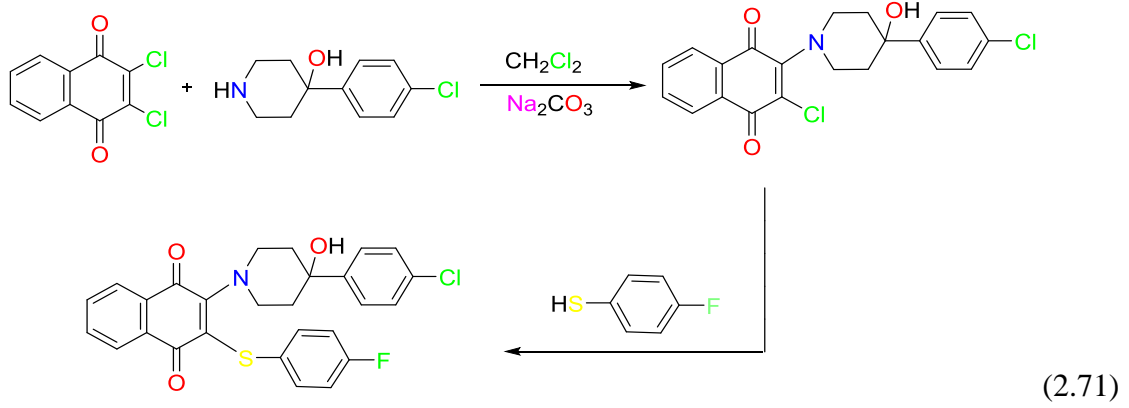


2,3-dikloronaftokinon ve etilen glikol ditioasetat reaksiyonu ilginç bir halka kapanışı sonucunda s,s-sübstüte halkali naftokinon bileşiğini verir [184].

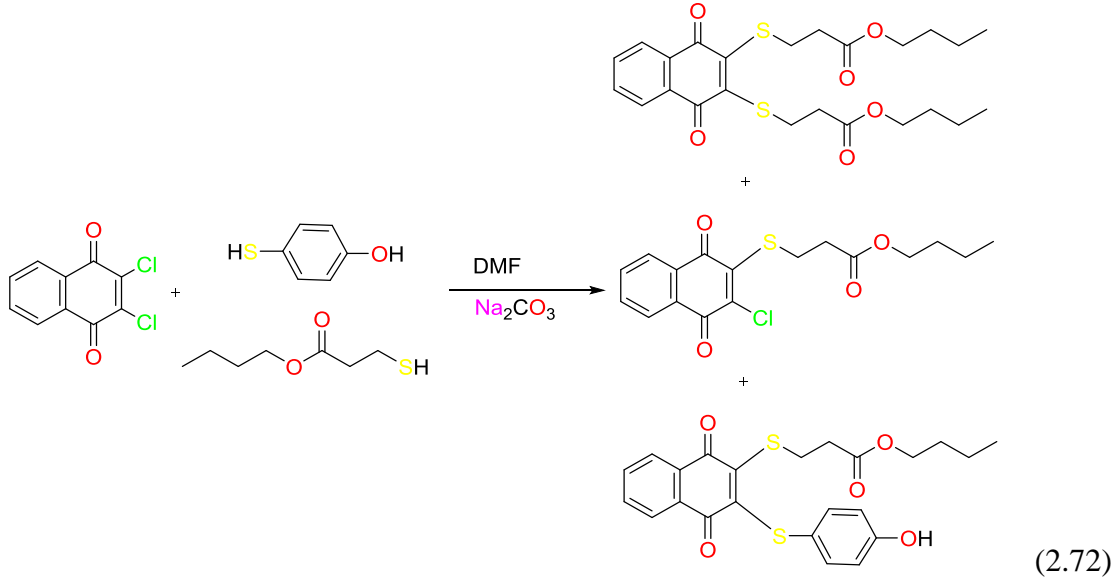


2.2.4.13. Tiyol ve Amin içeren Naftokinonlar

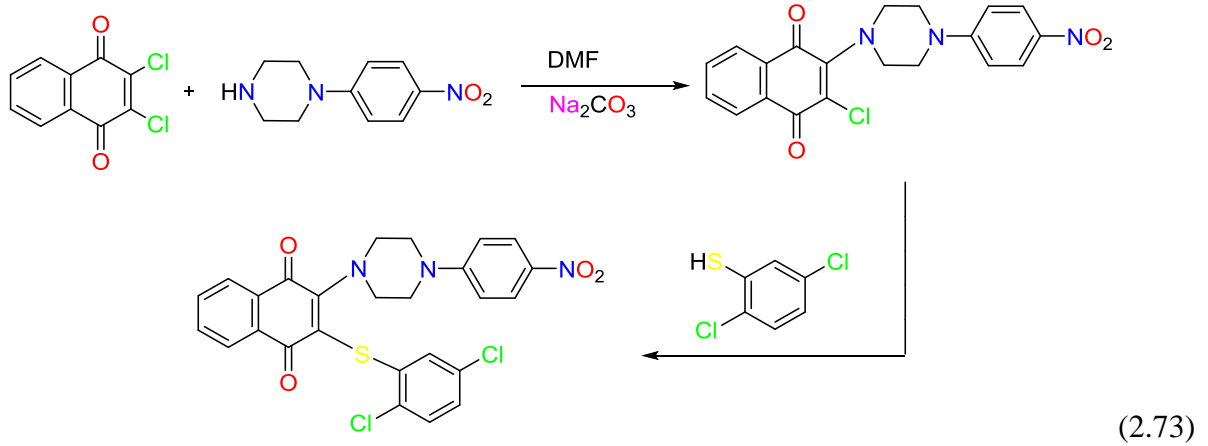
2,3-dikloro-1, 4-naftokinonun nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları, çeşitli piperidinol, piperidin ve piperazin türevleri kullanılarak incelenmiştir. N-süstitüe edilmiş bileşikler bazı tiyollerle muamele edilip ve N, S-süstitüe yeni bileşikler sentezlenmiştir. Yeni bileşikler, antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri açısından değerlendirilmiştir [185].



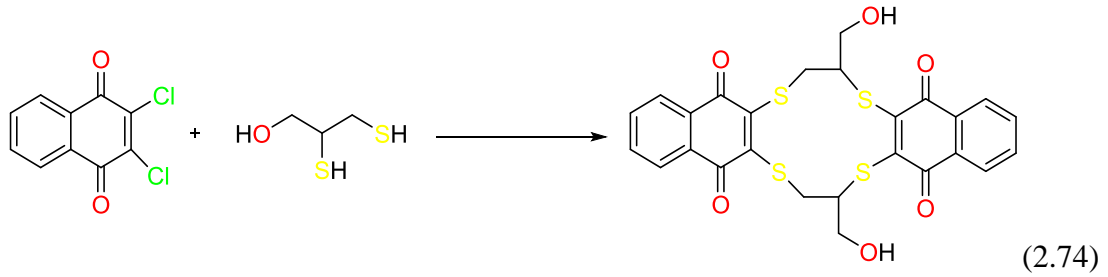
Yeni bir çalışma da S-, S, S-süstitüe 1,4-naftokinon türevlerin dizisi sentezlendi ve antibakteriyel ve antifungal etkinlikleri açısından değerlendirildi ve bu yeni 1,4-naftokinon türevlerinin bazılarının elektrokimyasal özellikleri de siklik voltammetri ile incelenmiştir [101].



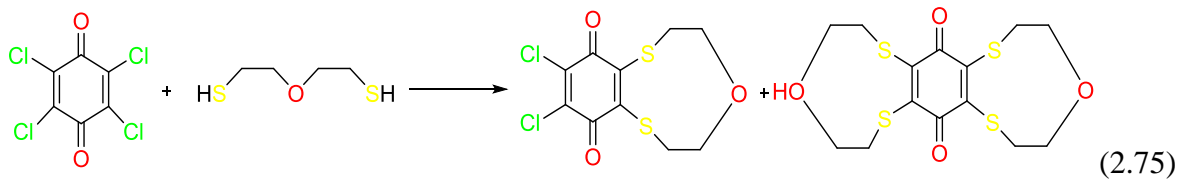
Yukarıda belirtilen çalışmalarda bazı yeni N, S-süstitüe naftokinonlar da sentezlendi ve yeni sentezlenmiş bileşikler antibakteriyel ve antifungal özellikler değerlendirildi [101].



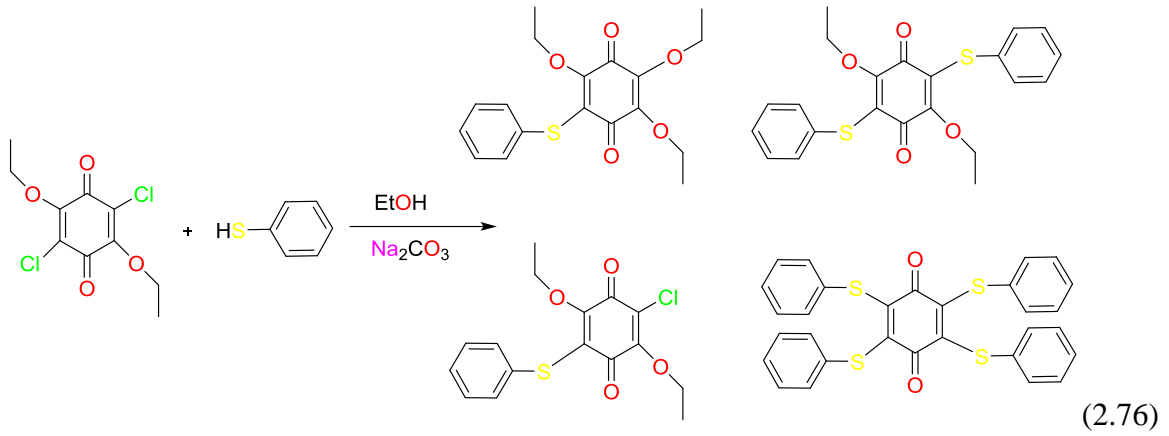
Yeni süstitüe edilmiş 2,3-dikloro-1,4-naftokinon türevleri, sodyum karbonat (Na_2CO_3) etanol çözeltisi, kloroform Et_3N çözeltisi veya potasyum karbonat (K_2CO_3) asetonitril çözeltisi içindeki reaksiyonlarından sentezlendi [134].



p-Kloranil, farklı tiyol bileşikleriyle, mesela oksidietanetiliyol etanolde, Na_2CO_3 mevcudiyetinde ile reaksiyona sokulduğunda S-süstitüe kinon türevlerini verdi [186].

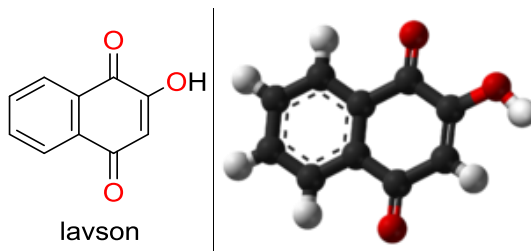


Bu çalışma, 2,5-dietoksi-3,6-dikloro-1,4-benzokinon ve 2,6-dietoksi-3,5-dikloro-1,4-benzokinon ve p-kloranil, bazı alifatik ve aromatik tiollerle reaksiyonlarından elde edilen S, O-süstitüe 1,4-benzokinonların yeni türevlerinin sentezini ve karakterizasyonunu sunmaktadır [197].



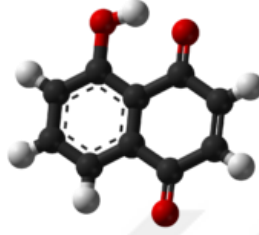
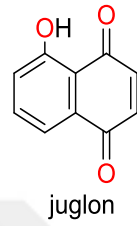
2.2.4.14. Kinon ve naftokinonun önemli türivleri

Hennotannik asit olarak da bilinen Lawsone (2-hidroksi-1,4-naftakinon), kına bitkisinin (*Lawsonia inermis*) yapraklarının yanı sıra su sümbülü (*Eichhornia crassipes*) çiçeğinde de bulunan kırmızı-turuncu bir boyadır [188]. İnsanlar, kanola içeren kına çekirdeklerini saç ve cilt boyları olarak beş bin yılı aşkın bir süredir kullanmıştır. Lawsone, Michael katılma olarak bilinen bir prosesde, deri ve saçta bulunan protein keratiniyle kimyasal olarak tepki verir ve sonuç olarak deri veya saç dökülene kadar güçlü ve kalıcı bir lekeye neden olur. Koyu renkli görünüm daha fazla Lawsone -keratin etkileşiminin ortaya çıkmasına bağlıdır. Lawsone konsantrasyonu azaldığında, kretin ile etkileşim bozulur ve renklerde solma açıkça görülmeye başlar [189]. Lawsone UV ışığını kuvvetle emer ve Lawsone sulu özleri güneş olmadan bronzlaşma sağlar. Ayrıca güneşe karşı cildi koruyucu bir etkisi de vardır.

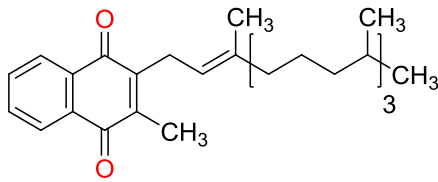


Juglone, 5-hidroksi-1, 4-naftalindion (IUPAC) olarak da adlandırılan, molekül formülü; $C_{10}H_6O_3$ olan bir organik bileşiktir. Benzen içinde çözünmez, ancak dioksan içinde çözünür ve buradan sarı iğneler halinde kristallenir. Kına yaprağındaki boyama bileşeni olan lavsonun bir izomeridir.

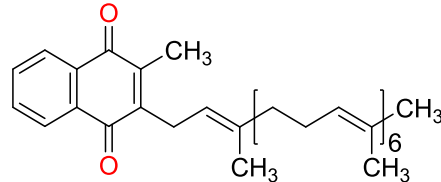
Juglone, Juglandaceae ailesindeki bitkilerin (özellikle de siyah ceviz) yapraklarında, köklerinde, kabuğunda ve meyvelerinde (epikarp) doğal olarak oluşur ve birçok bitki türü için toksik veya büyüme engelleyicidir [190]. Bazen herbisit olarak, kumaş ve mürekkep için boya olarak ve gıdalar ile kozmetik için bir renklendirici ajan olarak kullanılır.



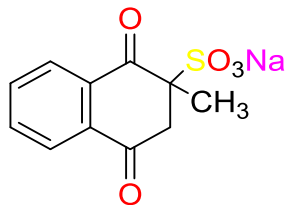
Kinonların birçoğu vitaminlerin yapısında bulunmaktadır ve onların aktivitelerini artırıcı etki yapmaktadır. 2-metil-1,4-naftakinon yapısı içeren ve bitkilerde bulunan K1 vitamini insanlarda, kanın pıhtılaşma özelliklerini sürdürmesinde önemli rol oynar. K1 vitamininin K2 ve K3 gibi çeşitli formları vardır ve bu vitaminlerin yapısında da kinon bulunur [191].



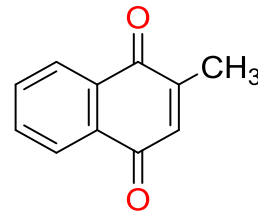
K1 Vitamini



Menakinon -7-Vitamin K2

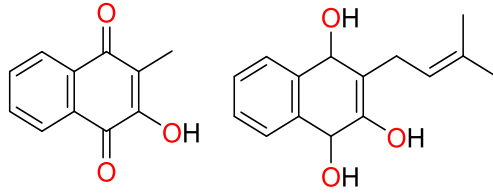


Menadion sodium bisulfit



Menadione-Vitamin K

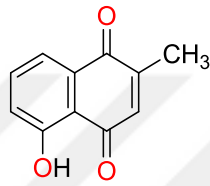
Antibiyotik ilaç olarak kullanılan Fitiyokol (2-hidroksi-3-metil-1,4-naftakinon) ile sıtmaya karşı hidrolapakol maddelerinin yapısında kinon vardır.



Fityokol

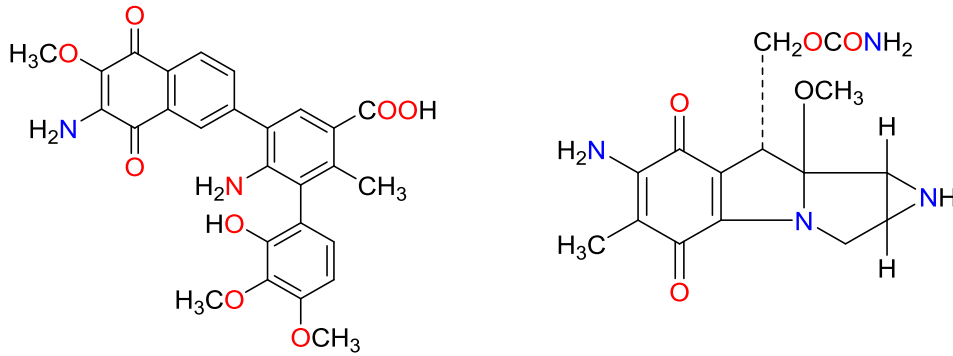
Hidrolapakol

Plumbagin (5-hidroksi-2-metil-1,4-naftakinon) antibakteriyel ve uyarıcı olarak kullanılan kinon türevidir.



Plumbagin

Bazı araştırmalarda naftakinon türevi olan streptonigrinin ve streptomyces caespitosus bakterisinden elde edilen mitomisin antitümör antibiyotik kullanıldığı görülmüştür.



Streptonigrin

Mitomisin

2.2.5. Naftakinon boyları

Alkanet

Eski zamanlardan bu yana bilinen Güneydoğu Avrupa'da ve Küçük Asya'da bulunan Alkanna tinctoria'nın kökü, alkanet olarak adlandırılan kırmızı bir boya verir.



Bu bitkinin köklerinden elde edilebilen kan-kırmızı boyar maddeyi tanıtan Yunan tarihçi Theophrastus (M.Ö. 4.-3. yüzyıl) ve Pliny' dur. Bu kan-kırmızı renklendirici tekstil gıda ve kozmetik ürünlerinde kullanılmıştır. Alkanna'nın ana renklendirici bileşeni, naftokinon alkannindir.

Kına



Kına, *Lawsonia alba*'nın yapraklarından elde edilebilen, kırmızı-turuncu renklendiricidir. Ayrıca *Lawsonia inermis* olarak da bilinir. Geçmiş tarihten bu yana saç ve vücudun renklendirilmesinin yanı sıra tekstil boyası olarak da kullanılmıştır. Kına rengini naftokinonun moleküler sınıfına ait Lawson bileşiginden alır

Ceviz

Yaygın olarak bilinen ceviz veya *Juglans regia*, öncelikle sıcak bölgelerde bulunan yaprak dökken ağaçların önemli türlerini temsil eden ve ticari olarak Amerika Birleşik Devletleri, Güney Batı Amerika, Asya, Orta ve Güney Avrupa'da yetiştirilen en tanınmış üyesidir.



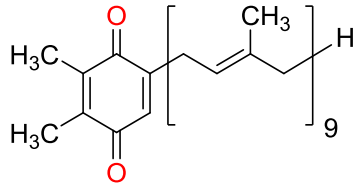
Yaprakların ve kabuğun geleneksel tıpta yoğun olarak kullanılmasının yanı sıra, ceviz kabukları tekstil boyama için kahverengi renklendiriciler ve mürekkep üretimi için kullanılmıştır. Cevizin ana kromoforunun juglone olduğu rapor edilmiştir.

2.2.6. Kinon, Naftokinon ve türevlerinin kullanım alanları

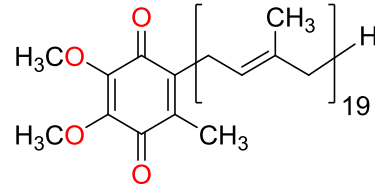
Kinon bileşikleri birçok alanda kullanılır. Günümüzde özellikle medikal alanda kullanılan ilaçların yapısında kinonlar görülmektedir. Kinon ve onun türevleri ilaç kimyasında çokça kullanılmaktadır. Özellikle beyin, kalp ve böbrek hastalıklarının tedavisinde kullanılan bazı ilaçların öncü maddesi olarak kinonlar göze çarpmaktadır [192].

Kinonların kullanıldığı başka bir sektörde boya sanayisidir. Konjuge doymamış yapılara sahip kinon bileşikleri ve onun türevleri yoğun renklendirici ajanlardır. Özellikle naftakinon içeren bileşikler boya sektöründe sıklıkla kullanılmaktadır [193].

Kinon bileşiklerinin yaygın olarak kullanıldığı alanlardan biriside kurutucu endüstrisidir. Bunun yanında optik kuantum jeneratörlerin yapımında, fotokromik materyallerin üretiminde, fotoğrafçılıkta, bitkilerin büyümesini düzenleyici sölüsyonların üretiminde, biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesinde katalizör olarak kullanılır. Koenzim Q10 kinon birimi içeren biyolojik bir katalizördür. Koenzim Q10 bitki, hayvan ve mikroorganizmalarda bazı reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesini sağlar. Ayrıca sentetik reaksiyonların gerçekleşmesinde yükseltgen olarak kimya alanında da sıklıkla kullanılmaktadır [194].



Plastokinon A veya 9



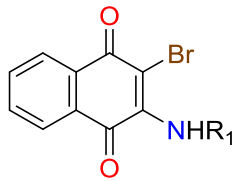
Ubikinon 10 veya Koenzim Q10

Bazı halojenlenmiş kinon türevleri; mesela, bromo ve kloro benzokinon ve naftakinonların biyolojik bazı aktiviteleri incelenmiş ve fungal aktiviteye sahip oldukları gözlenmiştir [195].

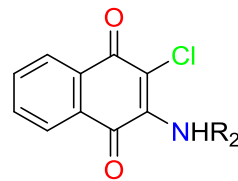
Kinonlar polimer sanayisinde sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Kinonlardan üretilen polimerler suyun saflaştırılmasında ve sudan oksijenin uzaklaştırılmasında kullanılarak daha temiz ve sağlıklı su elde edilir ve kinon polimerleri sayesinde hidrojen peroksit üretimi sağlanır. Tıbbi olarak mide ülserinin tedavisinde gene kinon polimerlerinden yararlanılır [196].

Önemli bir reaktif ajan olan 1,4-Benzokinon; hidrokinon imalatında, jelatini çözünmez hale getirmede, deri tabaklanmasında, hayvan liflerinin kuvvetlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kinonların bazıları bitki öldürücü, böcek öldürücü, mantar öldürücü ve bakteri öldürücü aktivite özellikleri gösterdiği bilinmektedir. Örneğin p-benzokinon dioksim bileşiği biyolojik olarak antifungal aktiviteye sahiptir [197]. Ayrıca 2,3-disüstitüe-1,4-naftakinonun türevleri antifungal aktivite göstermesinin yanında antibakteriyel aktivite de göstermişlerdir [189][198].



R1: 4-aminopiridin, 4-metilpiperidin



R2: 1-(2-hidroksietil)piperizin

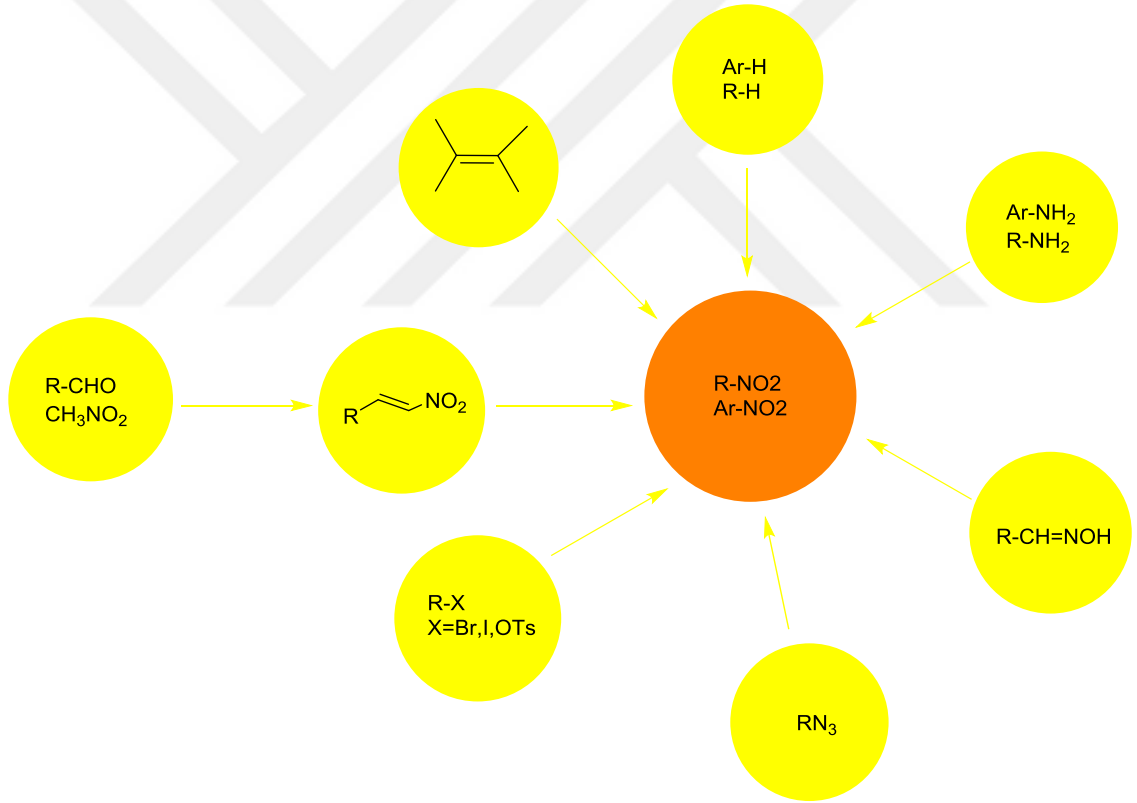
Katı hal kimyası incelenen S-süstitüe naftakinon bileşiklerinin elektrolüminesans yayma, organik fotokondüktör ve nonlineer optik gibi fizikokimyasal özelliklere keşfedilmiştir [197].

2.3.POLİHALONİTROBUTADİENLER

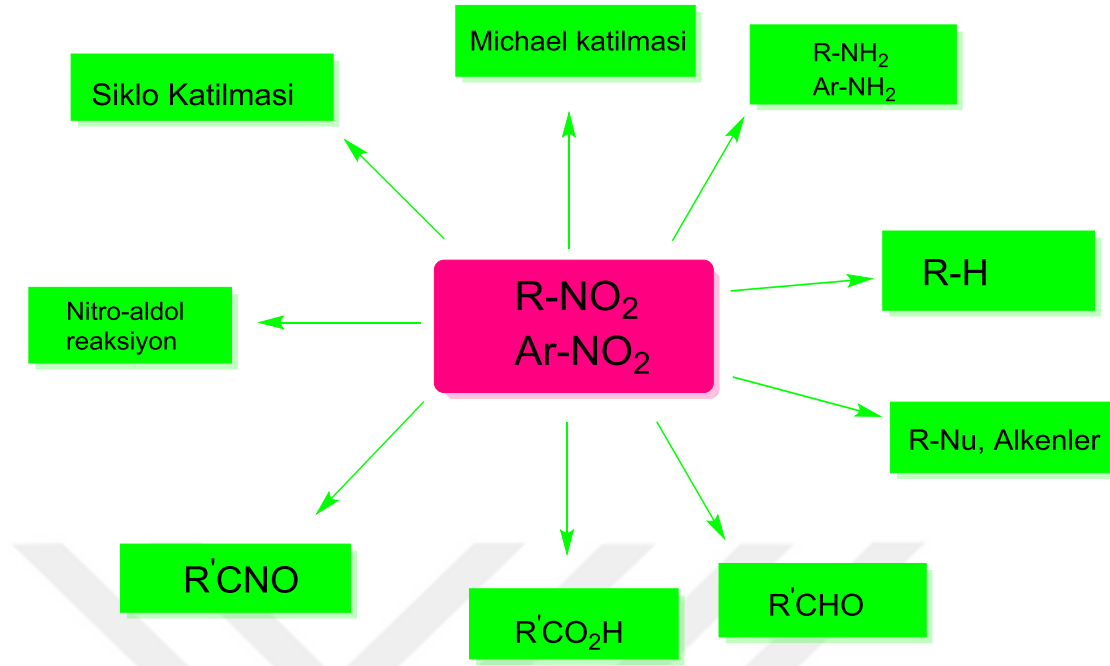
1970'ten bu yana, nitro bileşiklerinin kimyası yoğun bir şekilde incelenmiş ve bu bileşiklerin sentezi ve özellikleri hakkında birçok bilimsel makale, derleme ve monograf yayınlanmıştır

[200-205]. Nitro bileşiklerine olan ilgi, esas olarak, çeşitli organik bileşiklerin sentezi için benzersiz ara ürünler olmalarından kaynaklanır. Oldukça reaktif bu maddeler, daha önce neredeyse hiç erişilemeyen farklı sınıfların karmaşık çok fonksiyonel türevlerinin sentezi için preparatif yöntemler geliştirmede kullanıldı. Böylelikle, 1-nitrobuta-1,3-dienden değerli bir amino asit olan lisinin sentezi için orijinal bir yöntem önerilmiştir. 2-nitropentaklorobuta-1,3-dien ve sülfattan izotiyazol halkası (döngüsü) oluşturmak için uygun bir yol geliştirilmiştir. Nitrobutadienlerin halojen türevleri, nükleofilik vinil sübstitüsyonunun (SNVin) özelliklerinin aydınlatılmasında uygun model olmuştur [206].

Sentez kolaylığı ve nitro bileşiklerinin çeşitli diğer işlevsel gruplara dönüştürülmesi nedeniyle, nitro bileşikleri çok çeşitli organik sentez reaksiyonlarında kullanılabilir.

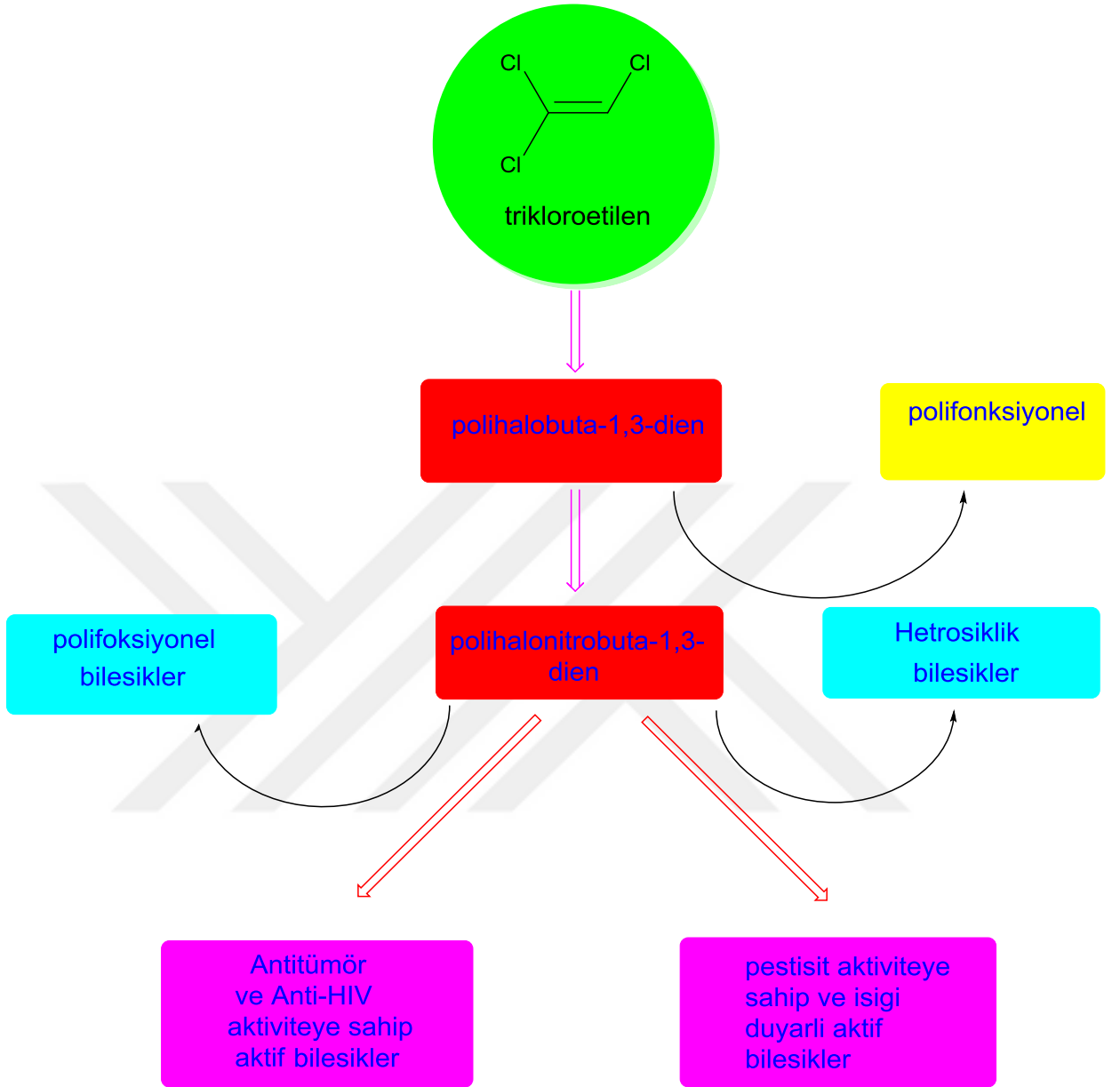


Şekil 2.2: Nitro bileşiklerin çeşitli sentez reaksiyonları



Şekil 2.3: Nitro bileşiklerinin çeşitli diğer işlevsel gruplara dönüştürülmesi

Polihalonitrobütadien bileşiklerinin antitümör, fungusit, bakterisidal, algisit gibi medikal etkilerinin yanında endüstriyel bazda yalıtım, ısı transfer ve soğutma, yağlama ve topaklama gibi özelliklere sahip olduğu bilinmektedir [207,208].



Şekil 2.4: nitrobutadienlerin Sentez ağacı

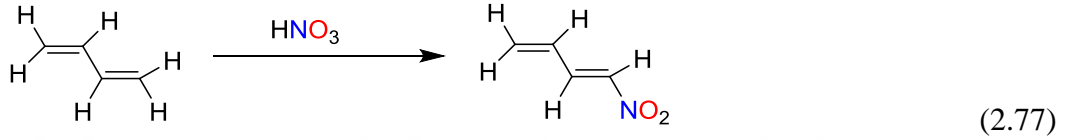
2.3.1.1. Nitrobutadienlerin ve halojen türevlerin sentezi

Temel olarak, halojen türevleri dahil olmak üzere nitrobutadienlerin sentezi için iki ana yöntem kullanılmaktadır: (1) bütadienin ve türevlerinin farklı nitratlama ajanları ile doğrudan nitasyonu; (2) farklı moleküllerin (hidrojen halojenürler, asetik asit, vb.) elimine edilmesiyle daha karmaşık alifatik nitro bileşiklerinden sentezi.

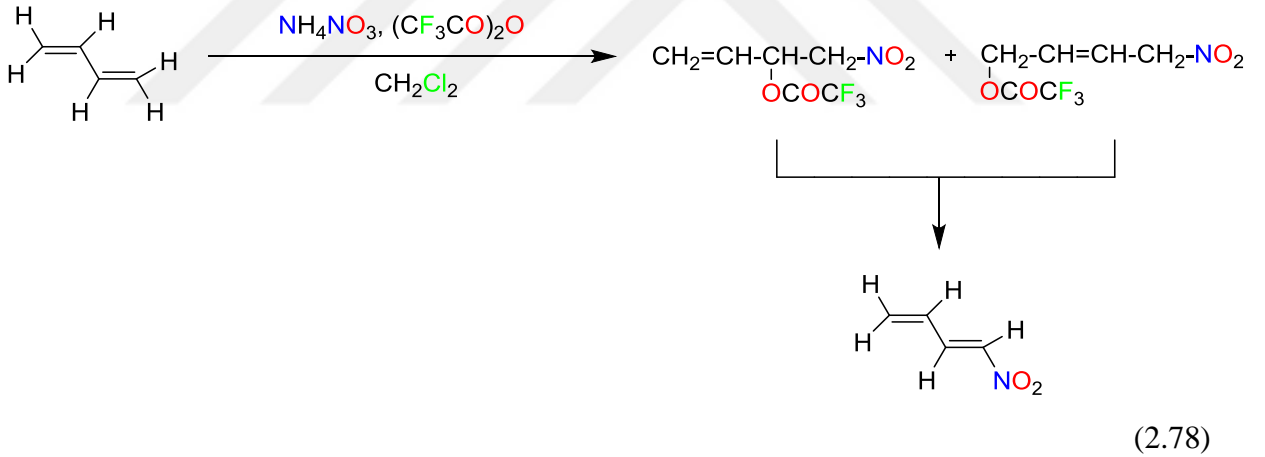
2.3.1.2. Nitrobutadienlerin ve halojen türevlerinin dienlerin nitrasyonu ile hazırlanması

Mononitrobutadienler sentezi

Butadienin nitrik asit ile doğrudan nitrasyonu, 1-nitrobutadien ile sonuçlanır [209,210].

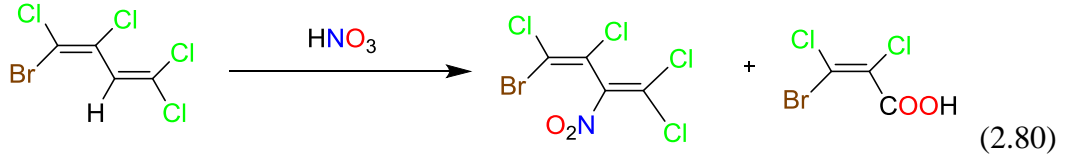
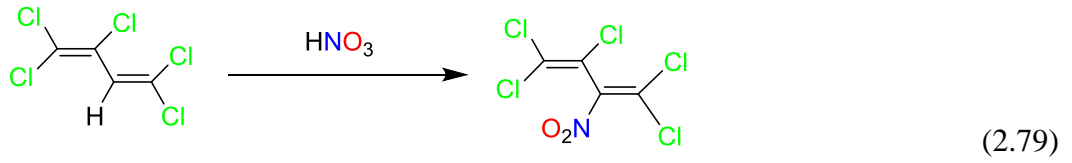


Son zamanlarda, bütadienin trifloroasetil nitrat ile nitrasyonu önerilmiştir. Bu şekilde oluşan 1,2- ve 1,4-nitro-trifloroasetat karışımına eter içinde potasyum asetat ile veya THF içinde sodyum hidrit ile muamele edilerek % 89 verimle nitrodienin bir izomeri oluşturuldu [211,212].



Halojenonitrobutadienlerin sentezi

Uyumlu dienlerin doğrudan nitratlanması çoğunlukla polihalojenonitrobutadienlerin ve onların oksidatif yıkım ürünlerinin hazırlanması için kullanılmaktadır. Konsantre HNO₃ ile 1,1,2,4,4-pentaklorobutadienin nitrasyonu, H atomunun nitro grubu ile elektrofilik substitüe edilmesi ile diklorovinil grubu meydana gelir. % 40'lık bir verimle 2-nitropentaklorobuta-1,3-dien oluşumu ile gerçekleştirilmiş olur. Nitrobutadien verimini 54%, 55% artırmak için HNO₃ ile H₂SO₄ ve HNO₃ ile H₃PO₄ (10:1) katalizörleri varlığında nitrolanması da gerçekleştirilmiştir [212].

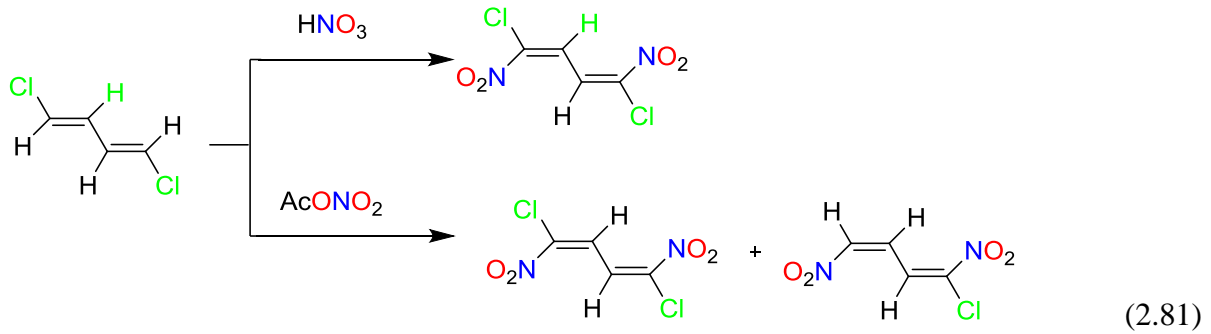


Polinitrobutadienlerin Sentezi

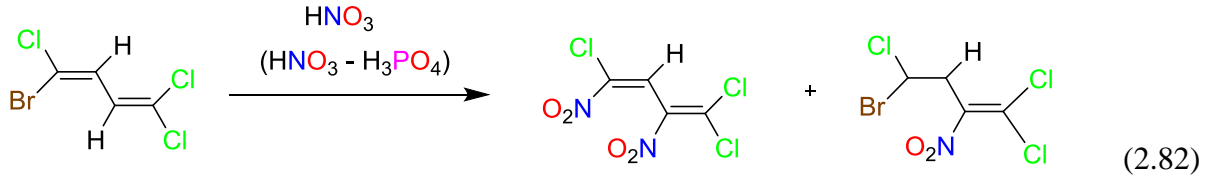
Butadien molekülüne iki veya daha fazla nitro grubunun katılması çok zor bir görevdir, yine de butadien halojen türevlerinin doğrudan nitratlanmasıyla halojenodinitrobutadienlerin hazırlanması için bazı yöntemleri bir dizi yayında tarif edilmiştir. Böylece, 1,4-diklorobüta-1,3-dien'in nitrik asit ile nitrasyonu tarif edilmiştir [213, 214].

1,4-dikloro-1,4-dinitrobuta-1,3-dienin Maksimum verimin (% 7,7) elde edildiği bulunmuştur. Dien'in sadece E, E-formunun nitrasyona uğradığı düşünülürken, diğer izomerler gazlı ürünlere oksitlenir.

Asetik asit içinde asenil nitrat ile dien izomerlerinin bir karışımının muamelesi, % 9 verimle 1-kloro-1,4-dinitrobuta-1,3-dien ile sonuçlanmıştır [213] nitro-butadien verimi % 1,4'ü aştı.

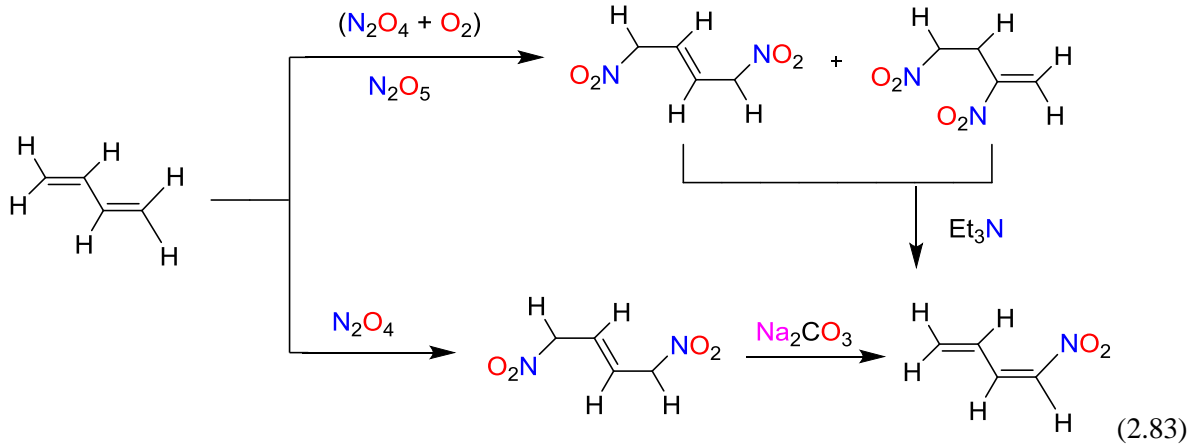


1,4,4-trikloro-1,3-dinitrobuta-1,3-dien, 1-bromo-1,4,4-triklorobüta-1,3-dienin nitrasyonu ile gerçekleştirilmiştir. asit ve nitrasyon karışımları. 4-Bromo-1,1,4-trikloro-3-nitrobut-1-en bu reaksiyonun diğer ürünüdür (% 40) [216].

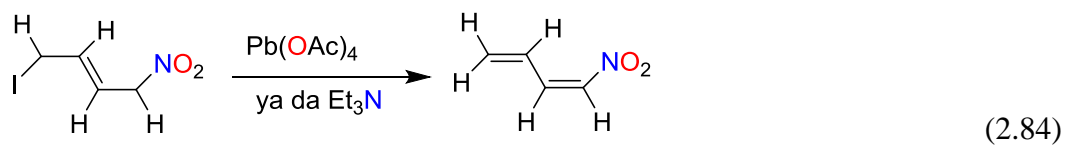


2.3.1.3. Nitrobutadienlerin ve türevlerinin eliminasyon reaksiyonu ile hazırlanması

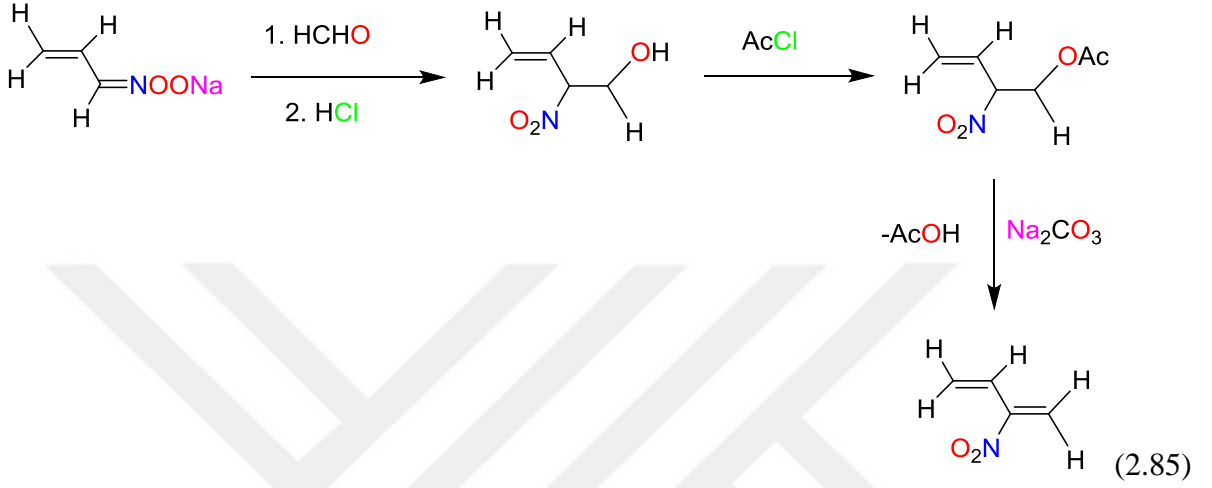
Belli nitrobutenlerin erişilebilirliği, yeni nitrobutadienlerin sentez için, başlangıçtaki bileşiklerden farklı parçaların (hidrojen halojenürler, nitroz asit, vb.) elimine edilmesiyle makul yöntemlerin geliştirilmesine izin vermiştir. Böylece 1-Nitrodien, 1,4-dinitro-but-2-ene (butadiene'e dinitrojen tetroksit ilavesinin ürünü) sodyum karbonat, benzen ortamında maumelesiyle hazırlanmıştır [217] [208]. 1-Nitrodienin sentezin bir başka metodu, eterli bir çözelti içinde trietilamin ile nitro substitute edilmiş butenler (butadienin dinitrojen pentoksit veya N_2O_4 ile bir oksijen akışında reaksiyon ürünleri) karışımının reaksiyonudur [209].



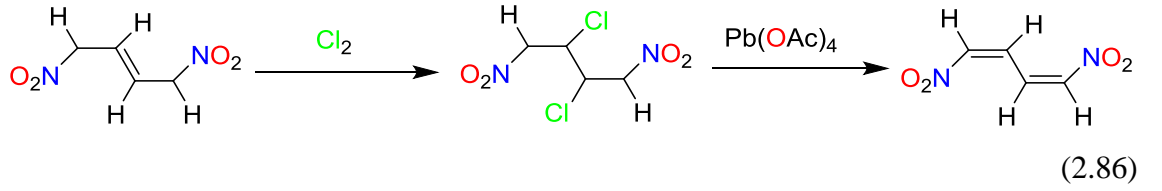
Buzlu asetik asit içinde kurşun asetatın etkisi altında 4-iyodo-1-nitrobut-2-en dehidrodinasyonu ile nitroden'in (maksimum verim% 35) sentezi için bir yöntem daha önce önerilmiştir [219]. Buten'in hidrojenasyonu, trietilamin eter içinde, hedef ürünün polimerizasyonunu önlemek için bir katkı maddesi olarak hidrokinon varlığında yapılmıştır [218].

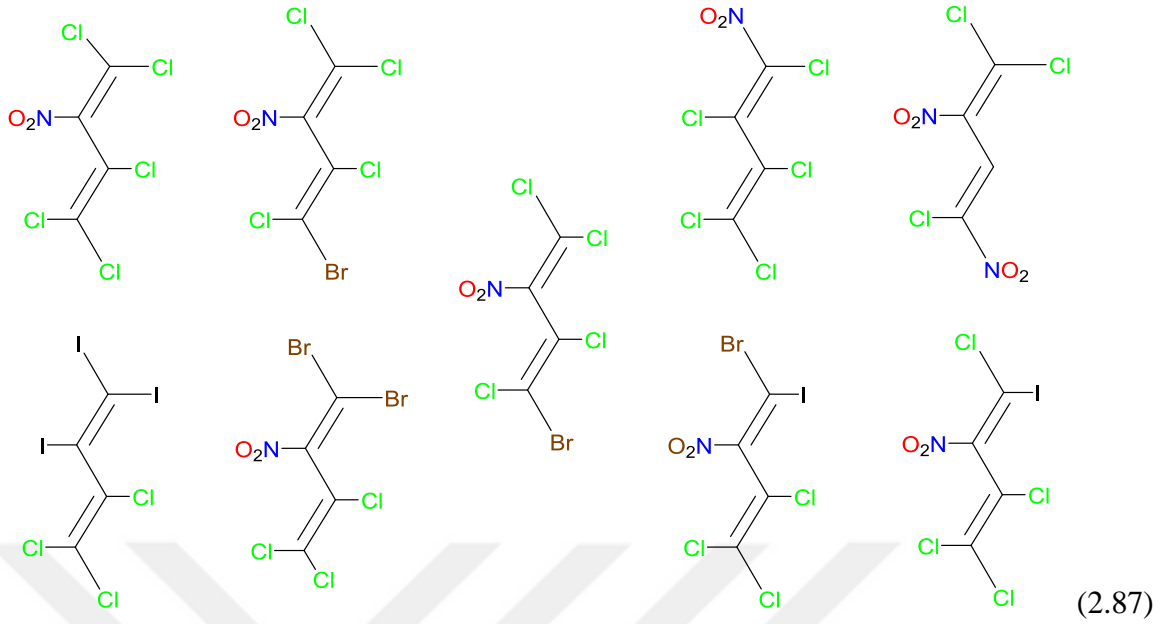


2-Nitrobuta-1,3-dien ilk olarak 3-nitroprop-1-en'inin sodyum türevi yoluyla (% 50 verim) sentezlendi [220]. Formaldehit ile kondensazsuyonu 2-nitrobut-3-en-1-ol oluştu. Öncelikle asetil klorit ile işleme tabi tutuldu ve deasetoksile edildi. Nitrodienin polimerizasyonunu önlemek için, reaksiyon hidrokinonun varlığında gerçekleştirilmiştir.



1,4-dinitrobuta-1,3-dienin sentezi, iki Rus kimyacı grubu tarafından neredeyse eşzamanlı olarak tanıtıldı. Perekalin ve Lerner [221] 2,3-dikloro-1,4-dinitro-bütanın dehidroklorlanmasından sonra 1,4-dinitrobut-2-en'nin klorlanması ile dieni hazırladı.





Gerçekleştirilmiş çalışmalarda elde edilen çeşitli polihalonitrobuta-1,3-dien bileşiklerinin molekül yapıları.

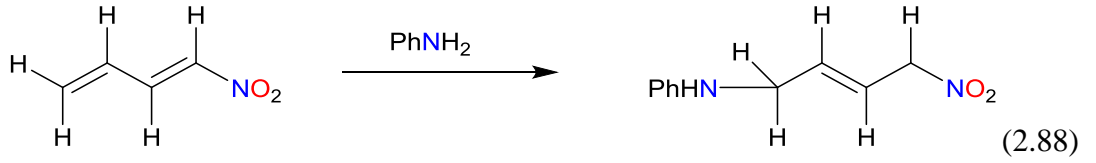
2.3.1.4. Nitrobutadien bileşiklerinin reaksiyonları

Butadienin nitro- ve nitrohalojen türevleri ile ilgili sentezlerine yönelik yöntemlerin geliştirilmesi, birçok kimyasal reaksiyon için başlangıç bileşikleri olarak incelemelerini olumlu yönde artırmıştır.

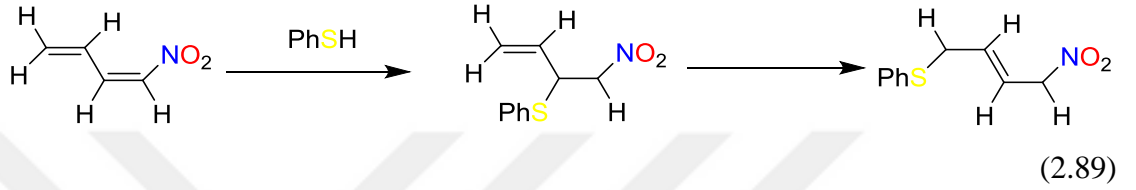
2.3.1.5. Katılma reaksiyonları

Nükleofilik Katılma Reaksiyonları

Nitro grubunun elektron çekici etkisinin bir sonucu olarak nitrobutadienler nükleofilik katılma reaksiyonlarına katılabilirler. Bunun en basit örneği olarak, 1-nitrobutadienin, çeşitli nükleofilik reaktifler ile kolayca reaksiyona girmesidir. Bu reaksiyonların yönü, nükleofilin doğasına bağlıdır. Diene sisteminin hem 1,2 ve hem de 1,4 pozisyonlarında meydana gelebilir. Böylece, Nitro-dien 2'nin anilin ile reaksiyonu, çoğunlukla N-asetat olarak karakterize edilmiş 1-anilino-4-nitrobut-2-ene (% 57) 'yi verir [211].

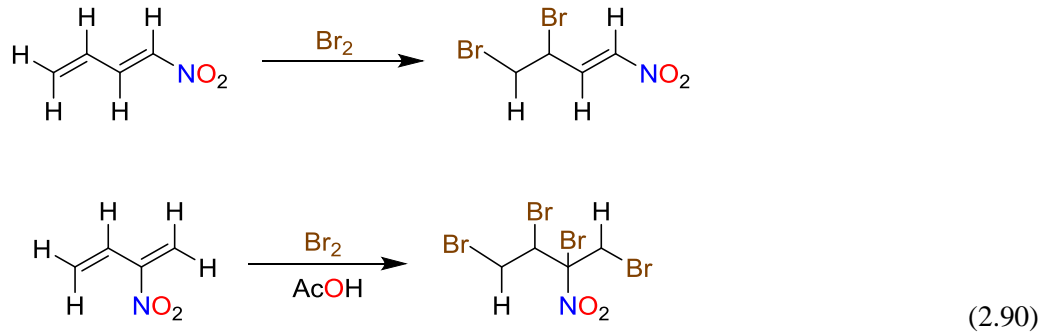


Nitrodienin etanetiyl ile reaksiyonu tercihen nitrovinil grubunda gerçekleşir [229]. Dien, tiyofenol ile reaksiyona girerek% 54'lük 1,2-adüktüğü ve 13%'lük verimle 1,4-adüktünü oluşturur [212].



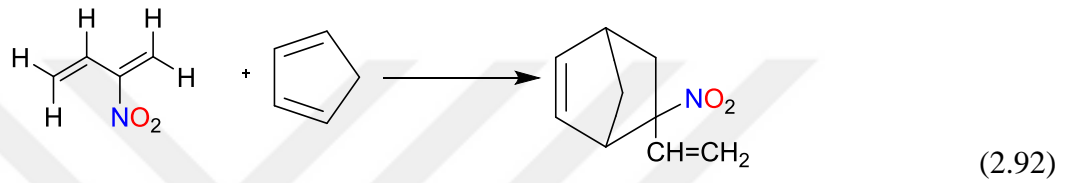
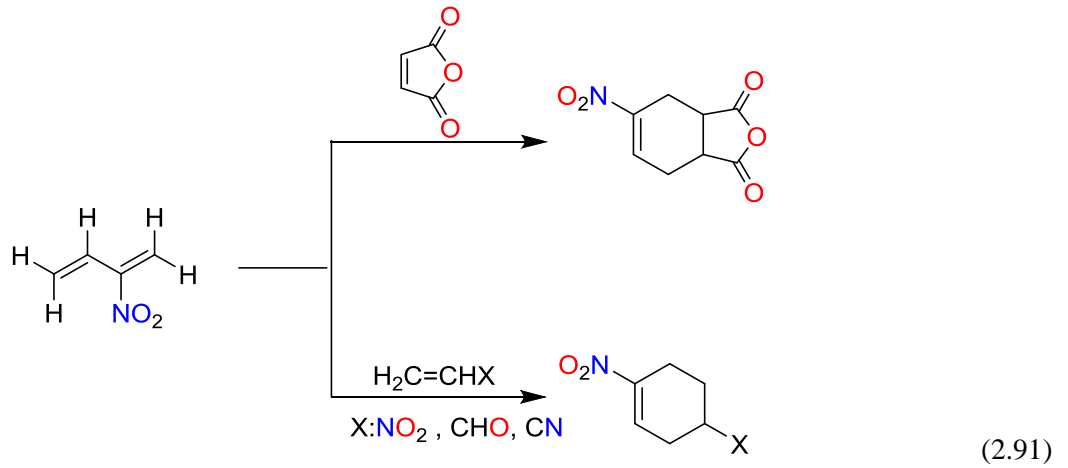
Elektrofilik reaksiyonlar

Nitro grubu dien sistemine belirgin bir elektrofilik karakter kazandırdığından, nitrobutadienler butadien ile kıyasla elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarında çok daha az reaktiftir. Sadece nitrobuta-dienlerin elektrofilik halojenasyon reaksiyonları bilinmektedir. Bu nitrobutadienin, dibormid formasyonu ile vinil grubuna brom katılmasıyla bulunmuştur [210].



Siklokatılma reaksiyonları

Nitrobutadienleri ilgilendiren Diels-Alder reaksiyonu yeterince araştırılmamıştır. 1-nitrodienin maleik anhidrit ile reaksiyona girdiği bilinmesine rağmen, ancak katılmanın verimi sadece % 4'tür [210].

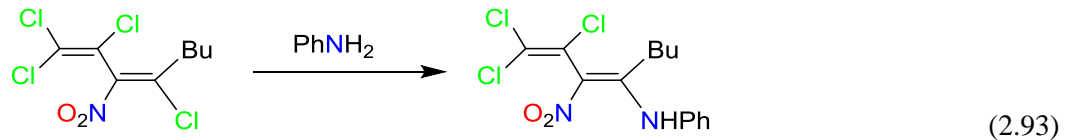


Süstitüsyon Reaksiyonları

Butadienin klorin türevleri serilerinde meydana gelen nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarının oluşumu, önemli ölçüde molekül içindeki Cl atomlarının sayısı ve terminal grubunun doğasına bağlı olduğu ve bazen de zorlu koşullar gerektirdiği bilinmektedir [223].

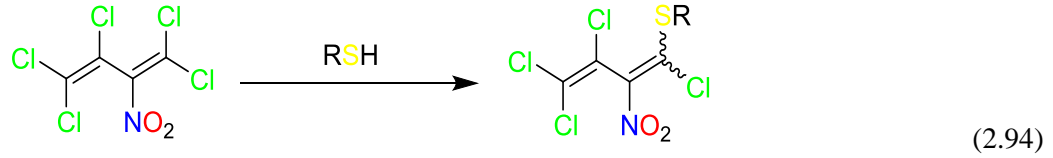
Nitrodien metillityum ile süstitüsyon reaksiyonu yoluyla, 1,1,2-trikloro-4-metil-3-nitropenta-1, 3-dieni verir. Nitrodienin aynı koşullar altında n-bütillityum ile reaksiyonu, di- ve mono-süstitüsyon ürününün bir karışımı, yani 4-butil-1,1,2-trikloro-3-nitrookta-1,3'ün ve -dien ve 1,1,2,4-tetrakloro-3-nitrookta-1, 3-dien oluşumu ile sonuçlanır [224, 252].

Monobütül türevinin nitrovinil grubunda kalan Cl atomu, anilinin etkisi altında kolayca süstitüte edilir ve 4-anilino-1,1,2-trikloro-3-nitro-okta-1,3- dien oluşumu gerçekleşir.

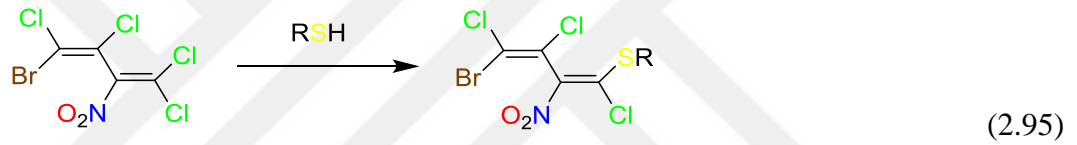


Pearson ölçeğine göre, yumuşak nükleofiller olan tiyoller ile halojenonitrobutadienlerin tepkimeleri, çoğunlukla terminal ve internal nitro grupları ile pentahalojenodenler kullanılarak incelenmiştir.

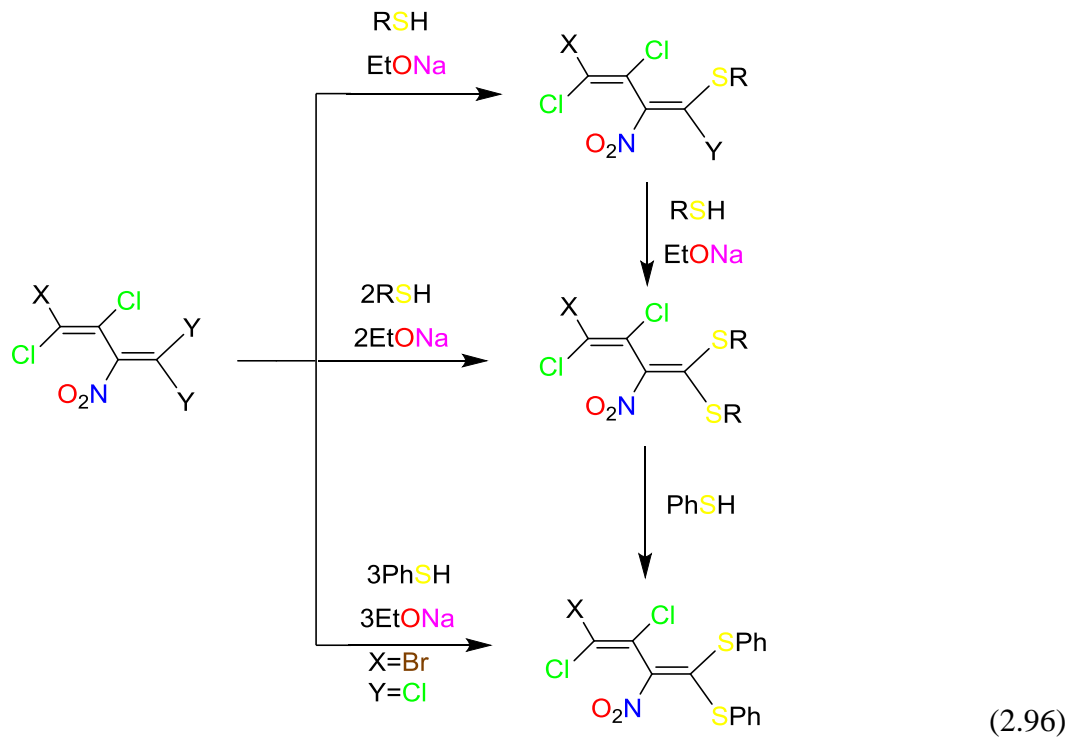
2-nitrodien'in ılımlı şartlar altında farklı tiyoller ile reaksiyonu, 1-alkil (aralkil) -tiyo-1,3,4,4-tetra-kloro-2-nitrobuta-1,3-dien formasyonuna sahip tiyol bileşik ile molekülün nitrodiklorovinil kısmındaki geminal Cl atomunun yer değiştirmesiyle sonuçlandığı gösterilmiştir [222, 226].



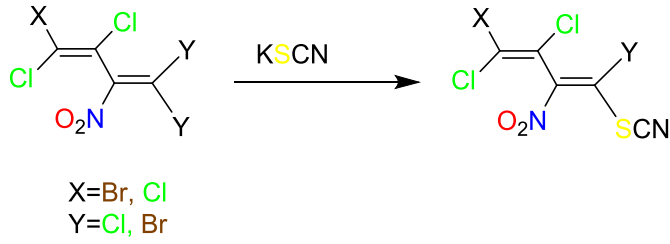
Ayrıca 4-Bromo-1,1,3,4-tetrakloro-2-nitrobuta-1, 3-dien, tiyoller ile reaksiyonlarda monosubstitüsyon ürünleri verir.



Tiyoller sodyum etoksit varlığında dienlerin (oranı 2:2:1) dihalojenonitrovinil kısmındaki her iki halojen atomu ile süstitüe olmuştur.

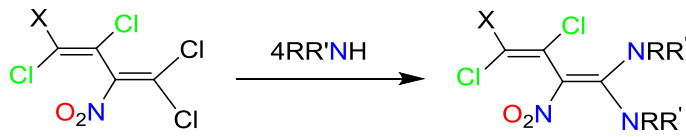


Tiyosiyanat grubu, potasyum tiyosiyanatın reaksiyon ile belirli halojenonitrobutadienlere eklendi. Böylece, nitrodienlerin KSCN ile tepkimesi, tiyosiyanat grubunun nitro grubuna göre β -pozisyonunda bulunan bir halojen atomunun yer değiştirmesi ile 1,3,4,4-tetrahalojen-2-nitro-1-tiyosiyanatobutadienlerin oluşumuna yol açar [227].



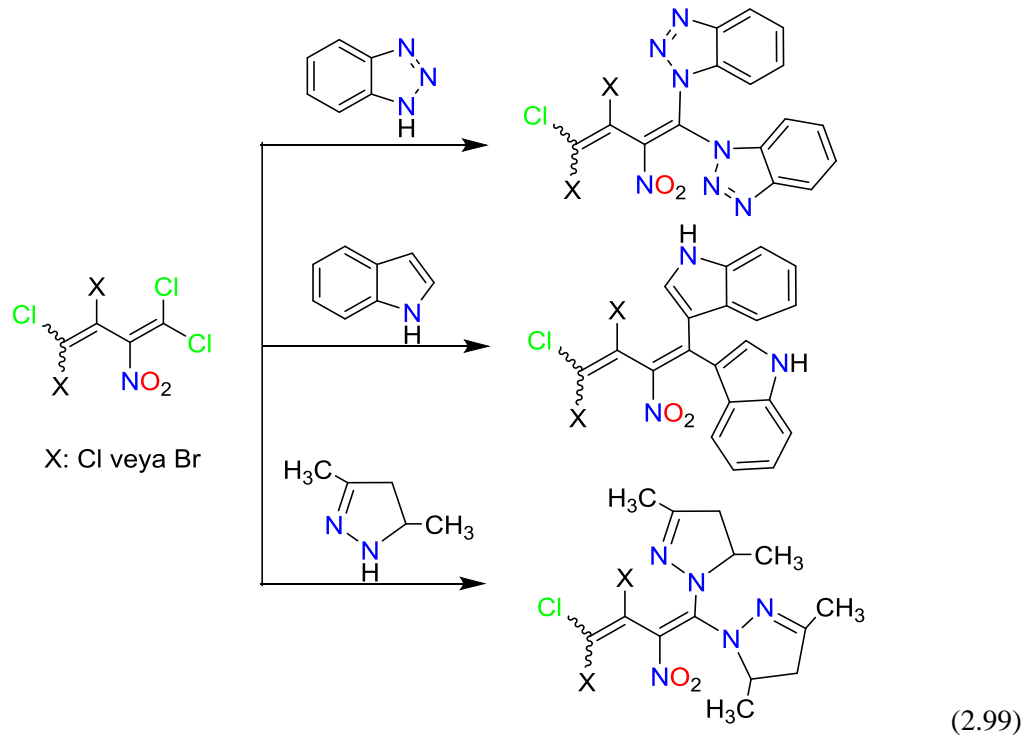
(2.97)

Pentahalojenonitrobutadienes kolayca çeşitli aminler ile reaksiyona girer. Böylece, 2-nitrodienler ile primer ve sekonder aminlerin reaksiyonları yumuşak koşullar altında (eter, etanol veya diklorometan, nitrodien: amin = 1: 4) meydana gelir ve dikloronitrovinil grubundaki her iki Cl atomunun substitusyonu ile karşılık gelen 1,1-diamino-3,4,4-trihalojeno-2-nitrobuta-1,3-di-enes oluşmasına yol açar [227, 228, 229].

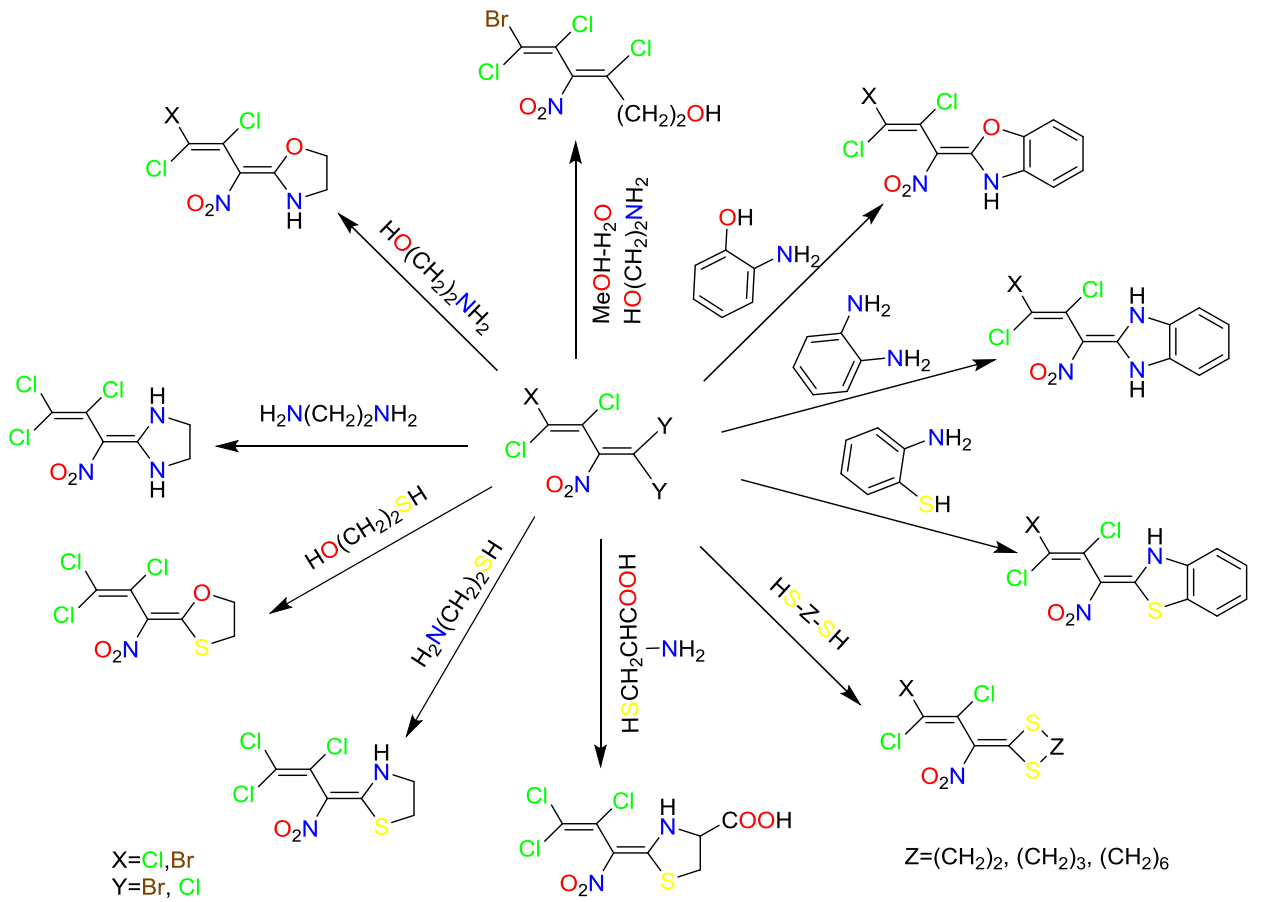


(2.98)

Nitrodienler ile benzo-triazol, 3,5-dimetilpirazol ve indol gibi amfoterik N-nükleofillerin reaksiyonları daha fazla zaman alır ve 1,1-disübstitü türevlerin oluşumuna yol açar [230, 231].

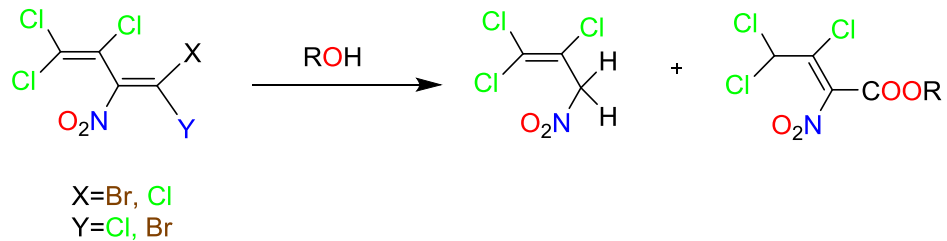


Polyhalojenonitrobutadienler, bir dizi heterosiklik sistemin sentezlenmesine izin veren çeşitli bifonksiyonel nükleofillerle kolayca reaksiyona girer. Daha önce erişilemeyen, yan zincirinde trihalojeno-1-nitropropenilidin radikali içeren heterosiklik bileşiklerin sentezi için nitrodienlere dayalı preparatif yöntemler geliştirilmiştir [232, 233, 234].



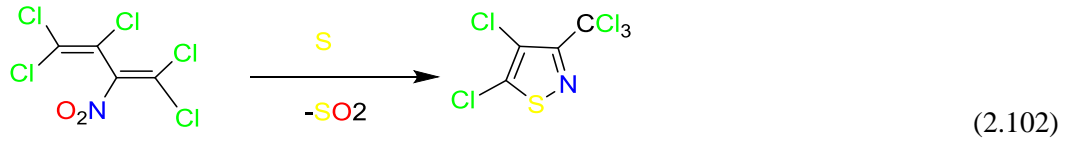
(2.100)

Polihalojenonitrobutadienlerin O-nükleofilleri ile reaksiyonları olağan dışı bir şekilde ortaya çıkar. Yani, 2-nitropentahalobenbutadienlerin güçlü nükleofillere sahip metil, etil ve izopropil alkollerle reaksiyonu, 1,1,2-trikloro-3-nitroprop-1-en ve 3,4,4-trikloro-2-nitrokrotonik asit esterinin oluşmasına yol açar [243, 235].

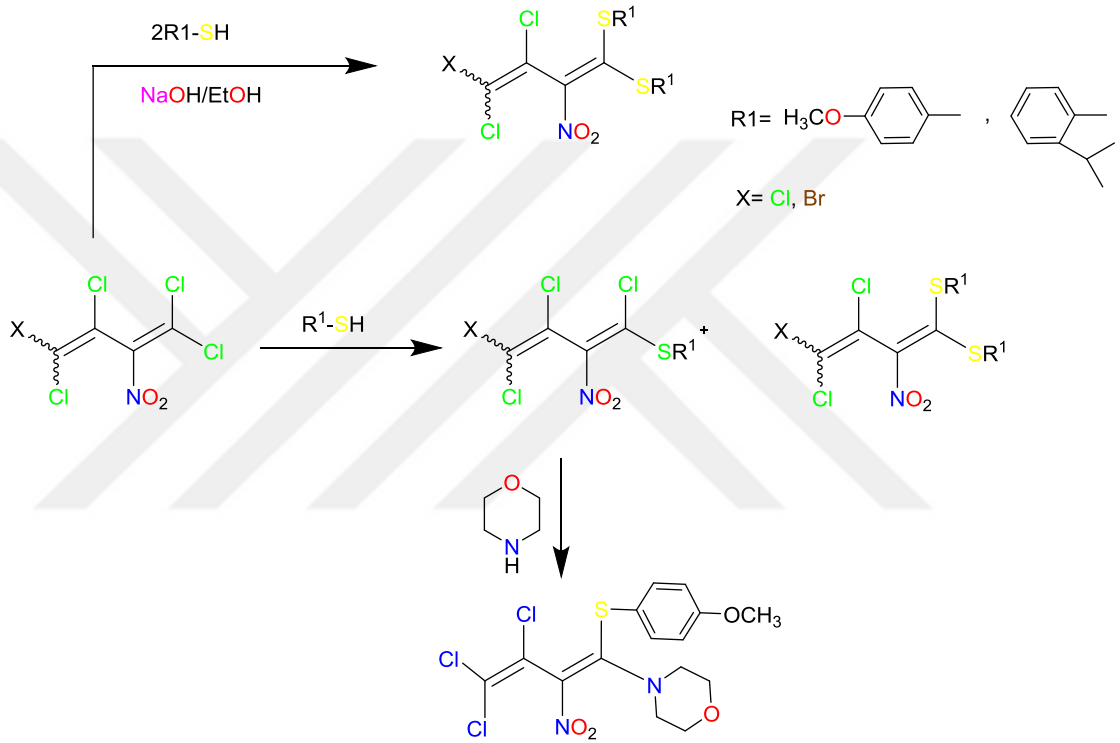


(2.101)

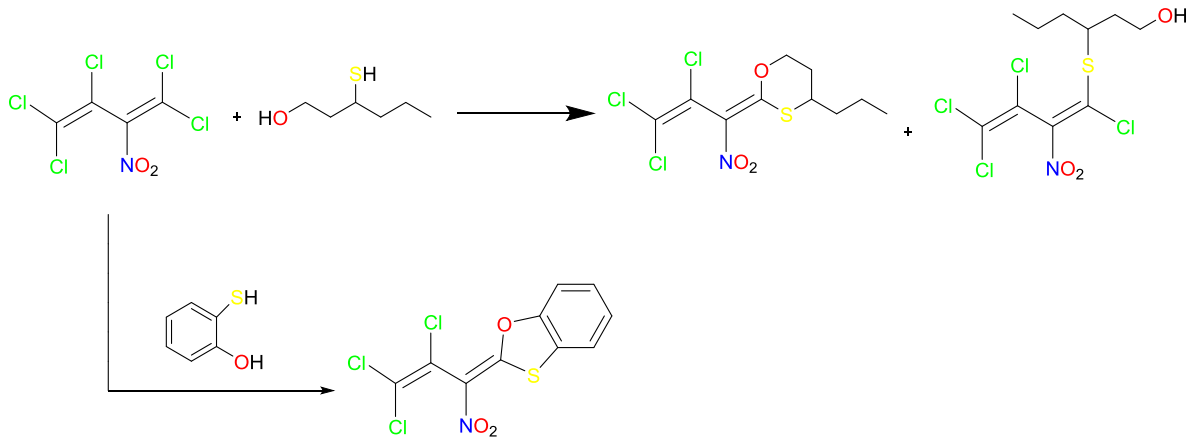
Pentaklorobuta-1,3-dienlerin tetraklorotiyofenleri oluşturmak için sülfür ile reaksiyona girdiği bilinmektedir [237].



Yeni yapılan bir çalışmada S- ve S, S- sübtitüe nitrobutadienler, halo-2-nitrodienlerin tiyollerle reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Yeni N, S-sübtitüe nitrobutadien türevleri, diklorometan içinde mono (tiyo) sübtitüe 1,3-butadienlerin aminlerle reaksiyonu sonucu elde edildi [238].

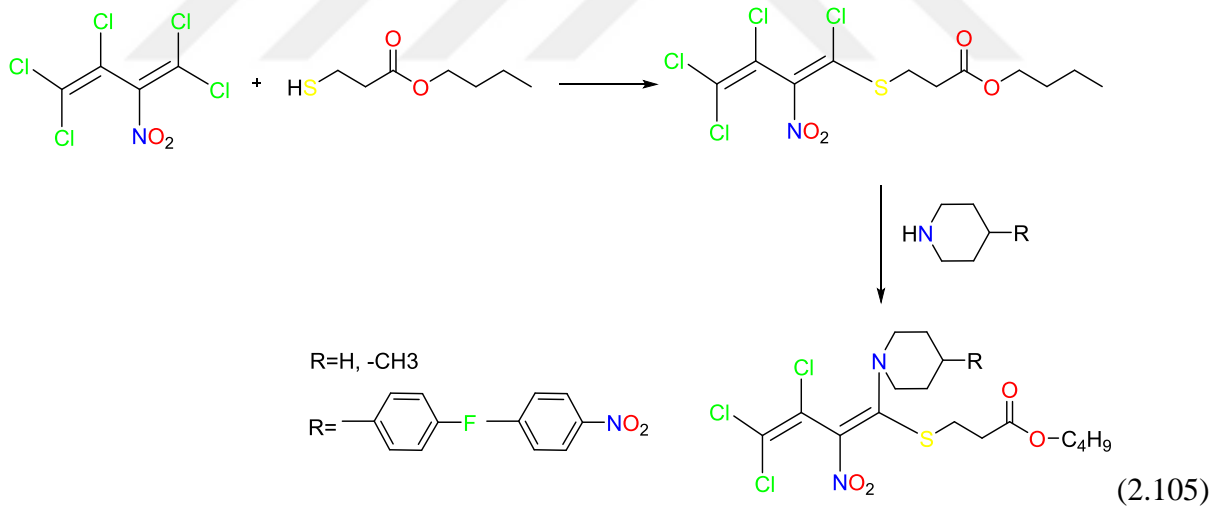


Başka bir çalışmada, S-, S, S- ve S, O-sübtitüe edilmiş yeni nitrodien bileşikleri sentezlenmiştir. Halkalaşma ürünleri, difonksiyonel nükleofiller kullanıldığında oluşturulmuştur [132].



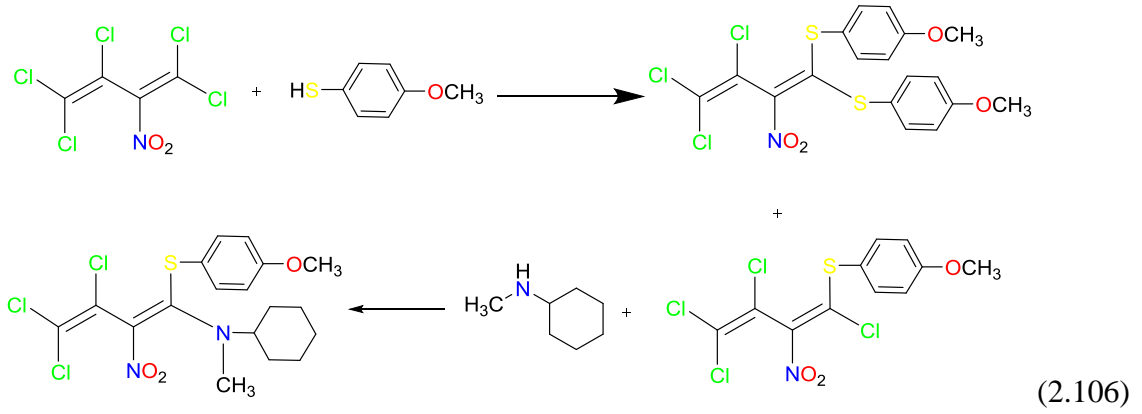
(2.104)

Yeni S-, S, S- ve S, O-süstitüe nitrodien bileşikleri, 2-nitropentakloro-1,3-butadien ve çeşitli tiyollerin farklı solvent ortamlarındaki reaksiyonlarından sentezlenmiştir. Ayrıca N, S ile süstitüe edilmiş nitrodienler, S- süstitüe nitrodienlerin morfolin, piperidin ve piperazin türevleri ile reaksiyonları ile elde edildi [239].



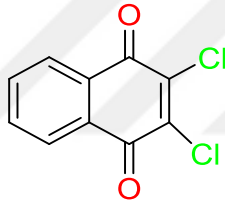
(2.105)

Bir çalışmada, yeni S- ve S,S-süstitüe nitrobutadienler, halo-2-nitrodienlerin tiyoller ile reaksiyonlarından sentezlendi. Yeni N, S-süstitüe nitrobutadien türevleri, diklorometan içinde mono(tiyosüstitüe) 1,3-butadienler, aminler ile reaksiyona sokulmasıyla elde edildi [240].



2.4.SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER

2.4.1.1. 2,3-Dikloro-1, 4-naftokinon

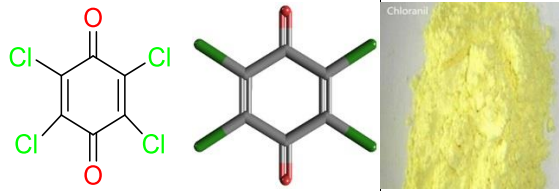


Erime noktası: 194-197°C, Kaynama noktası: 275°C (2 mm-Hg), saklama derecesi. +30 °C'nin altında, Suda Çözünürlük: 0.008 g /L.

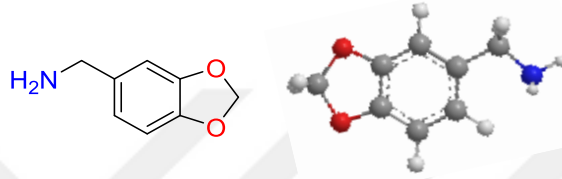
2,3-Dikloro-1,4-naftokinon, suda emülsiyon haline getirilebilen bir sıvı taşıyıcı içinde çözülmüş sarı bir katıdır. Solunması, deri emilimiyle ve/veya yutulmasıyla hastalıklara neden olabilir. Mantar ilacı olarak kullanılır.

2.4.1.2. Kloranil

Kloranil, $C_6Cl_4O_2$ moleküler formülü ve Molar kütlesi $245.86 \text{ g/mol}^{-1}$ olan bir kinondur. Tetrakloro-1,4-benzokinon olarak da bilinir, 295 ila 296°C Erime noktası olan sarı bir katıdır. Pigment menekşe (pigment violet) gibi birçok boyanın ve bir kanser kemoterapötik ajanı olan diazikuone (AZQ) öncüsüdür.

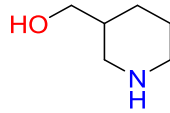


2.4.1.3. Piperonilamin



Piperonilamin, dopamin analoglarının bir metabolitidir. Renksiz ila açık sarı bir sıvıdır. Moleküler Formül: $C_8H_9NO_2$, Formül Ağırlığı: 151.16, Kaynama noktası: 138-139°C, 13 mm-Hg, Yoğunluk: 1.214 g/mL, 25°C'de, kırılma indeksi: n_{20} / D 1.564 (lit.), Suda Çözünürlük: 0.9 g/100 mL, Hassas: Hava Duyarlı.

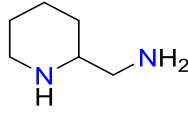
2.4.1.4. 3-piperidin-metanol



Kimyasal Formül: $C_6H_{13}NO$, Moleküler Ağırlık: 115.17, Erime noktası: 106-107 °C, Kaynama noktası: 106-107°C 3.5 mm-Hg, Yoğunluk: 1.026 g/mL, 25°C'de, kırma indeksi: 1.4940, saklama derecesi: Oda sıcaklığı, Form: Sıvı, renk: Berrak, Hassas: Higroskopik.

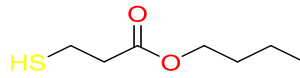
2.4.1.5. 2-(Aminometil)piperidin

Kimyasal Formül: $C_6H_{14}N_2$, Moleküler Ağırlık: 114.19, yoğunluk 0.9406 g/mL at 25°C, piperidinler çok sayıda sentetik protokol dizisinde giderek daha popüler yapı taşları haline geldi.



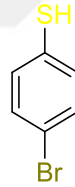
2.4.1.6. Butil-3-merkaptopropiyonat

Kimyasal Formül: $C_7H_{14}O_2S$, Moleküler Ağırlık: 162.25 Kaynama noktası: $101^{\circ}C$, 12 mm-Hg, Yoğunluk: 0.999 g / mL, $25^{\circ}C$ 'de, kırma indisi: n_{20} / D 1.457, Parlama noktası: $200^{\circ} F$.



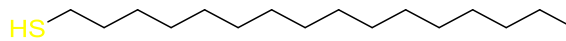
2.4.1.7. 4-Bromotiyofenol

Kimyasal Formül: C_6H_5BrS , Moleküler Ağırlık: 189.07, Erime noktası: $73-76^{\circ}C$ (aydınlık), Kaynama noktası: $239^{\circ}C$, Parlama noktası: $239^{\circ}C$, saklama derecesi: Buzdolabı, Kristaller veya Kristal, Form: Toz , renk Bej bej, Hassas Hava Duyarlı.



2.4.1.8. 1-Hekzadekantiyol

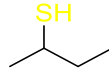
Kimyasal Formül: $C_{16}H_{34}S$, Moleküler Ağırlık: 258.51, Erime noktası: $18-20^{\circ}C$, Kaynama noktası: $184-191^{\circ}C$. Yoğunluk: 0.84 g / mL, $25^{\circ} C$ 'de, kırılma indisi: n_{20} / D 1.462, Parlama noktası: $215^{\circ}F$, saklama derecesi: $2-8^{\circ}C$, Sıvı veya Waks Katı, renk: Saydam renksiz veya beyaz ila soluk sarı, Suda Çözünürlük: yoktur, Hassas: Hava Duyarlı.



2.4.1.9. 2-Butantiyol

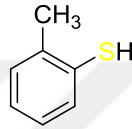
Kimyasal Formül: $C_4H_{10}S$, Moleküler Ağırlık: 90.18, Erime noktası: -165° , Kaynama noktası: $84.6-85.2^{\circ}C$, Yoğunluk: 0.83 g / mL, $25^{\circ}C$ 'de, buhar basıncı: 142 mm-Hg ($37.7^{\circ}C$), kırılma

indisi: n_{20} / D 1.436, Parlama noktası: 70°F, saklama derecesi: +30° C'nin altında, çözünürlük: 1.32 g/l.



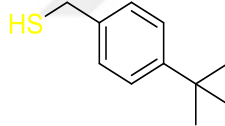
2.4.1.10. *o*-tiyokresol

C_7H_8S formülü olan *o*-tiokresol veya 2-Metilbenzentiylol, renksiz, soluk sarı bir sıvı olup, hoş olmayan bir kokuya sahiptir, erime noktası: 10-12°C ve kaynama noktası: 195°C dir.



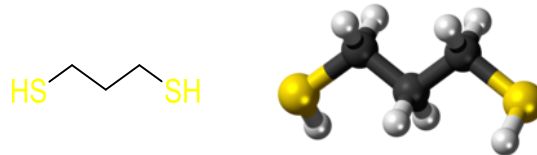
2.4.1.11. 4-ter-Bütilbenzil merkaptan

Kimyasal Formül: $C_{11}H_{16}S$, Moleküler Ağırlık: 180.31, Kaynama noktası: 102-103°C 3.1 mm-Hg, Yoğunluk: 0,966 g/mL 25°C'de, kırılma indeksi: n_{20} / D 1.5430, Parlama noktası: 162°F



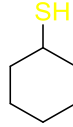
2.4.1.12. Propan-1,3-ditiyol

Kimyasal formül $C_3H_8S_2$, Moleküler Ağırlık: 108.22 g/mol⁻¹, Görünüş: Renksiz sıvı, Yoğunluk: 1.078 g /cm³, Erime noktası: -79°C (-110°F; 194 K), Kaynama noktası: 169°C (336°F; 442 K), sudaki çözünürlük: hafif, Çözücülerde çözünürlük: tüm organik çözücüler, Refraktif indeks: (n_D) 1,539. organik sentez için yararlı bir reaktiftir. Ticari olarak kolayca temin edilebilen bu sıvı, yoğun bir kokusu vardır.



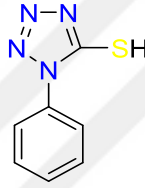
2.4.1.13. Sikloheksanetiyoil

$C_6H_{11}SH$ formülüne sahip bir organosulfür bileşimidir. Kokusu güçlü, renksiz bir sıvıdır. Molar kütle: 116.22, Görünüş: renksiz sıvı, Yoğunluk: 0.95 g/cm^3 , Kaynama noktası: 158 ila 160°C (316 ila 320°F ; 431 ila 433 K), sudaki çözünürlük: düşük.



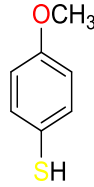
2.4.1.14. 1-Fenil-1 H-tetrazol-5-tiyol

Moleküler Formül: $C_7H_6N_4S$ Moleküler Ağırlık: 178.213 g/mol , Erime noktası yaklaşık 145° dır. Çözünürlük % 5 etanol, su (kısmen), aseton, kloroform ve metanol içinde çözünür.



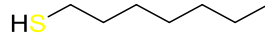
2.4.1.15. 4-Metoksitiyofenol

Moleküler Formül: C_7H_8OS , Moleküler Ağırlık: 140.2 g/mol , Kaynama noktası: $100-103^\circ\text{C}$, Yoğunluk: 1.14 g/mL , 25°C , kırılma indisi: $n_{20}^D 1.5831$, Parlama noktası: 205°F , çözünürlük: karıştırılmaz veya karıştırılması zor, formu: sıvı, açık berrak renksiz ya açık sarı renk ve hassas bir Koku sahiptir.



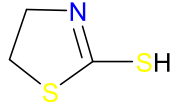
2.4.1.16. 1-Heptantiyoil

Moleküler Formül: $C_7H_{16}S$, Moleküler ağırlık: 132.265 g/mol , 1-Heptantiyoil, hoş olmayan bir kokuya sahip renksiz bir sıvıdır. Erime noktası: -41.3°C ; Kaynama noktası: 177°C . Yoğunluk: $0,84 \text{ g cm}^{-3}$. Suda çözünmez.



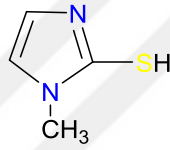
2.4.1.17. 2-Tiazolin-2-tiyol

Moleküler Formül: $C_3H_5S_2$, Moleküler ağırlık: 119.21 g/mol, Erime noktası: 101-106°C, pH: 6-7.



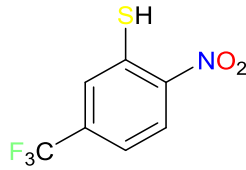
2.4.1.18. 2-Merkapto-1-metilimidazol

Moleküler Formül: $C_4H_6N_2S_2$, Moleküler ağırlık: 114.17, Erime noktası: 144-147°C, Kaynama Noktası: 280°C. Çözünürlük: Suda serbestçe çözünür. Alkolde çözünür, kloroform. Etil, benzen içinde az çözünür.



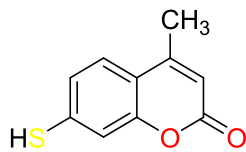
2.4.1.19. 2-Nitro-4-(triflurometil)benzen-1-tiyol

Moleküler Formül: $O_2NC_6H_3(CF_3)SH$, Moleküler ağırlık: 223.17, aynama noktası: 105°C ve erime noktası: 160-162°C.

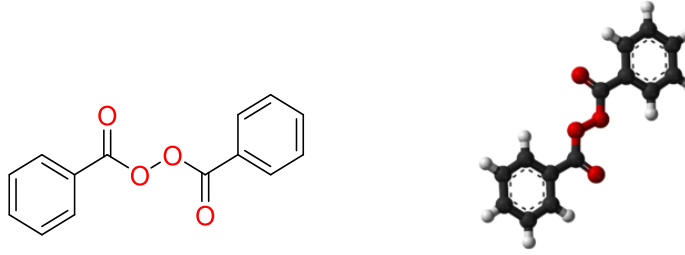


2.4.1.20. 7-Merkapto-4-metilkumarin

Moleküler Formül $C_{10}H_8O$, Moleküler Ağırlığı 192.23, 7-Merkapto-4-metilkoumarin Katı bir tozdur ve Fluorescence özelliği şipdir.

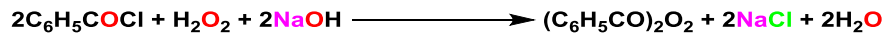


2.4.1.21. Benzoilperoksit

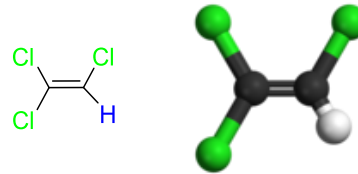


Formül: $C_{14}H_{10}O_4$, Molar kütle: $242.23 \text{ g mol}^{-1}$, Yoğunluk: 1.334 g/cm^3 , Erime noktası: 103 ila 105°C (217 ila 221°F), Sudaki çözünürlük: zayıf mg/mL (20°C). Bir peroksit köprüsü ile köprülenmiş iki benzoil grubundan oluşur. Uygulamalar ve üretim ölçeği bakımından en önemli organik peroksitlerden biridir. Benzoil peroksit ilk olarak 1905 yılında üretildi ve 1930'larda tıbbi kullanıma girdi. Benzoil peroksit (BPO) bir ilaç ve endüstriyel kimyasaldır. Bir ilaç olarak hafif ila orta akne tedavisinde kullanılır. Diğer kullanım alanları ağartma unu, saç ağartma, diş beyazlatma ve tekstil ağartmayı içerir. Plastik endüstrisinde de kullanılır. Konsantre benzoil peroksit, diğer organik peroksitler gibi potansiyel olarak patlayıcıdır ve harici ateşleme olmadan yangınlara neden olabilir.

Benzoil peroksit, genellikle hidrojen peroksitin benzoil klorit ile muamele edilmesiyle hazırlanır.



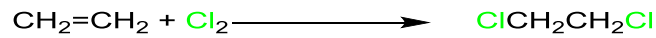
2.4.1.22. Trikloroetilen



Kimyasal formül: C_2HCl_3 , Molar kütle: 131.4 g/mol , Görünüş: Renksiz sıvı, Koku kloroform gibi Yoğunluk: 1.46 g/cm^3 (20°C), Erime noktası: -84.8°C (-120.6°F ; 188.3K), Kaynama noktası: 87.2°C (189.0°F ; 360.3K), sudaki çözünürlük: 1.280 g/L , Çözünürlük: eter, etanol, kloroform. Buhar basıncı: $58 \text{ mm-Hg}/0.076 \text{ atm}$ (20°C), Manyetik duyarlılık: (χ) $-65.8^\circ 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$, Refraktif indeks: (n_D) 19.4°C 'de 1.4777 .

Trikloroetilen, tatlı bir koku ve tatlı, yanan bir tada sahip, renksiz bir sıvı kimyasaldır. Kolayca buharlaşır. Tiorloroetilen, aynı zamanda TCE, etilen triklorür ve trikloroeten olarak da adlandırılır. Geçmişte, bir solvent, bir soğutucu ve kuru temizleme sıvısı olarak trikloroetilen kullanıldı. Günümüzde trikloroetilenin ana kullanımı, gresleri metallere uzaklaştırmak için endüstriyel bir yağ giderici olarak kullanılır.

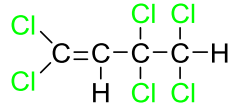
Bugün, trikloroetilenin birçoğu etilenden üretilmektedir. Önce etilen, 1,2-dikloroetan üretmek üzere ferrik klorid katalizörü üzerinde klorlanır.



Ek klor ile yaklaşık 400 °C'ye ısıtıldığında, 1,2-dikloroetan trikloroetilen'e dönüştürülür.

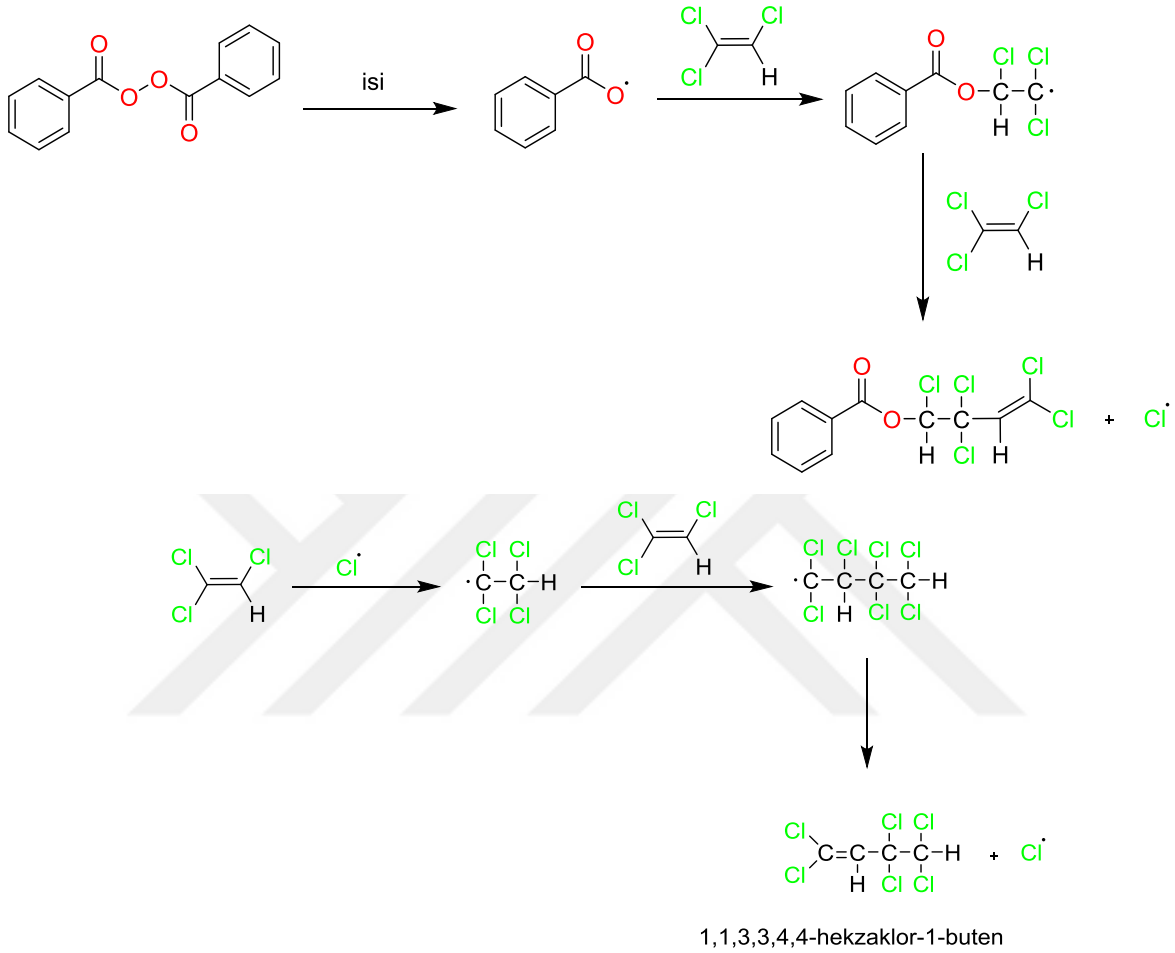


2.4.1.23. 1,1,3,3,4,4-Hekzakloro-1-buten

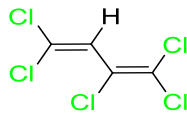


Trikloroetilen 4 mol (358 ml), 20 porsiyon halinde 1.2 mol % (12g) benzoil peroksit eklenerek doksan altı saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır ve trikloroetilen dimeri (Hekzakloro-1-buten) elde edilir. Bu süre zarfında, geri soğutucu çözeltisinin sıcaklığı 87°C den 115 °C'e yükseldi, bu artışın yarısı reaksiyonun son otuz saatte meydana gelir. Reaksiyonun bittikten sonra uçucu kısmı, indirgenmiş basınç altında flasktan buz ile soğutulmuş bir kuru alıcıya distilasyon yapıldı. böylece monomeri ve dimeri daha yüksek polimerik ve peroksit kalıntılarında fraksiyonasyondan önce ayrıldı. Dimer distilasyonu 76°C da yapılır. Bazı doymamış bileşikler polimerizasyon şartlarına göre beklenen yüksek molekül ağırlıklı bileşikler oluşturmak yerine dimer oluştururlar. Trikloroetilen ve dikloroetilen bu tip bileşiklerdir. Dimer/Yüksek Polimer oranı ara dimer radikalının reaktivitesine bağlıdır. Daha reaktif radikaller yüksek molekül ağırlıklı ürünlerin sayısını artırırken, daha düşük reaktiviteli radikaller ise dimer ürün miktarını artırırlar. Dimer/Yüksek Polimer oranını etkileyen bir diğer

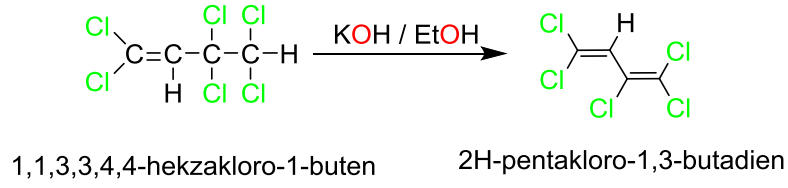
faktör ise sıcaklıktır. Yüksek sıcaklıklar daha yüksek Dimer/Polimer oranı verirler. Çünkü dimer radikalinin stabilitesi azalır [241-243].



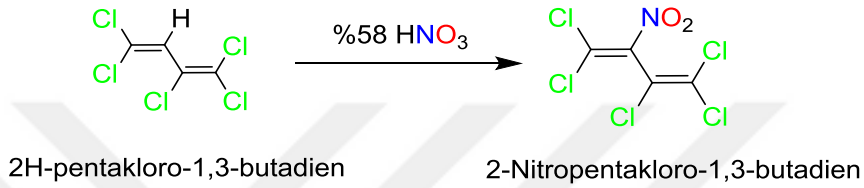
2.4.1.24. 2H-Pentakloro-1,3-butadien



26.3g 1,1,3,3,4,4-hekzakloro-1-büten'e; 50 ml etanol içindeki 5-6g KOH çözeltisi damla damla yavaş yavaş ilave edilir ve reaksiyon 5-6 saat boyunca karıştırılır. Çöken tuzu süzülerek ayırdıktan sonra, süzülen madde su ve kloroform ile ekstrakte edilir ve CaCl₂ organik fazın kurutulması için ilave edilir. Ardından kloroform, rotavaporda buharlaştırılır geri kalan sıvıya vakum destilasyonu uygulanır ve 2H-pentaklor-1, 3-bütadien,% 75'lik bir verimle elde edilir [244].



2.4.1.25. 2-Nitropentakloro-1,3-butadien



22.7g 2H-pentakloro-1, 3-bütadien tartılır ve iki boyunlu bir balona alınır ve 90°C'ye ısıtılır, yarım saat zarfında damla damla 50 ml %58'lik HNO₃ ilave edilir. Reaksiyon yukarıda adı geçen ısıda 12 saat geri soğutucu altında ısıtılır. Daha sonra saf su ve eter ile ekstrakte edilir ve organik faz %3'lük KOH ile iyice yıkanır. Organik faz tekrar saf su ile yıkanır ve Na₂SO₄ ile kurutulur. Çözücü rotavaporda buharlaştırılır ve 2-Nitro-pentaklor-1, 3-bütadien elde edilip vakum destilasyon ile saflaştırılır. 2-Nitropentaklor-1,3-butadien: k.n. 68-70°C (1 mm-Hg), açık sarı renkli sıvıdır, organik çözücülerde çözünür [245].

Nitrodien bileşiği yüksek elektrofilik reaktiviteye sahip olduğundan kolaylıkla nükleofilik katılma reaksiyonları verir. 2-Nitrodien'de, nitrodikloro vinil grubunun C=C bağı yüksek elektrofilik aktiviteye sahip olduğu için bu molekül nükleofillere karşı oldukça ilgilidir.

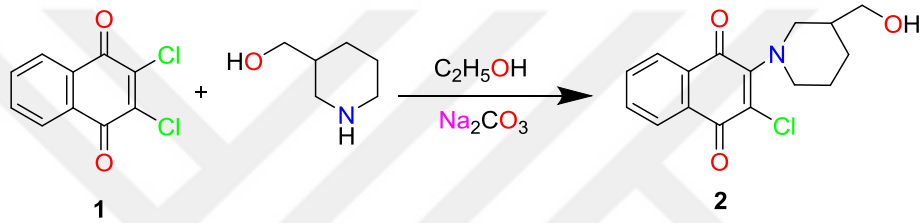
2-Nitropentakloro-1, 3-bütadien'in çeşitli nükleofiller ile reaksiyonundan birçok organik bileşik sentetiz edilmiştir. Bu bileşimin aminler ile çeşitli reaksiyonlar bilinmektedir. Primer aromatik aminler ile olan reaksiyonlardan, 2-nitro-2-trikloro-vinil asetamid türevleri ve alifatik primer aminler ile olan reaksiyonlarından, trans-1,1-diamino-2-nitrodien dipolar bileşikler verir. Dietilamin, piperidin ve morfolin gibi aminler ile iyonik yapıya sahip 2-nitrodien bileşikleri verir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

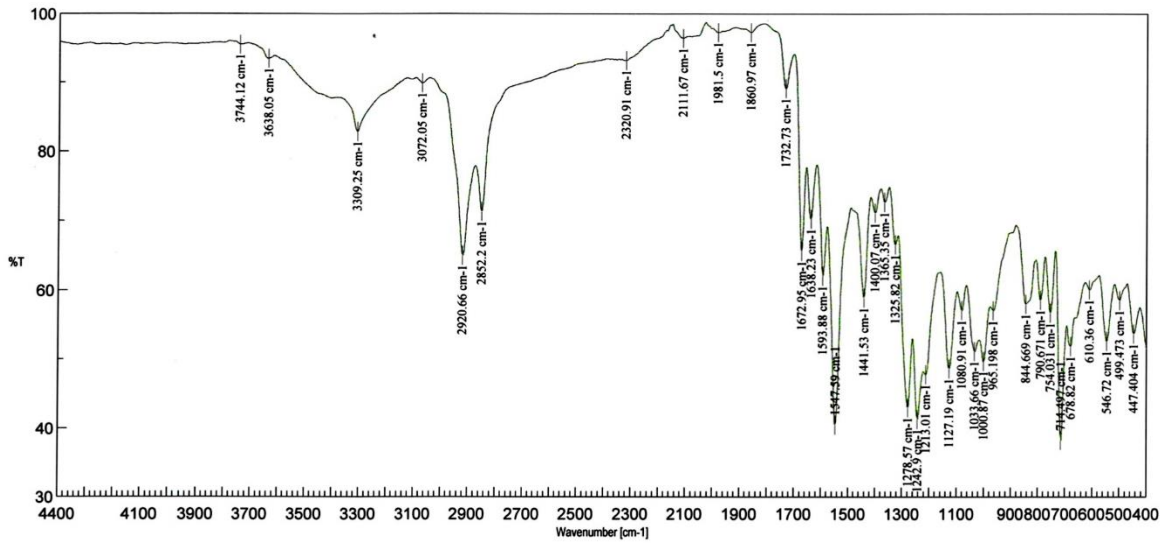
3.1. 2,3-DİKLORO-1,4-NAFTAKİNON'UN TİYOL VE AMİNER İLE REAKSİYONLARI

3.1.1. 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon (1) ile 3-Piperidinmetanol reaksiyonu:

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 3-piperidinmetanol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen N-Süstitüe naftakinon (2) bileşiği elde edildi. Sentezlenen bu bileşik, kolon kromatografisi ile ayrıldı.

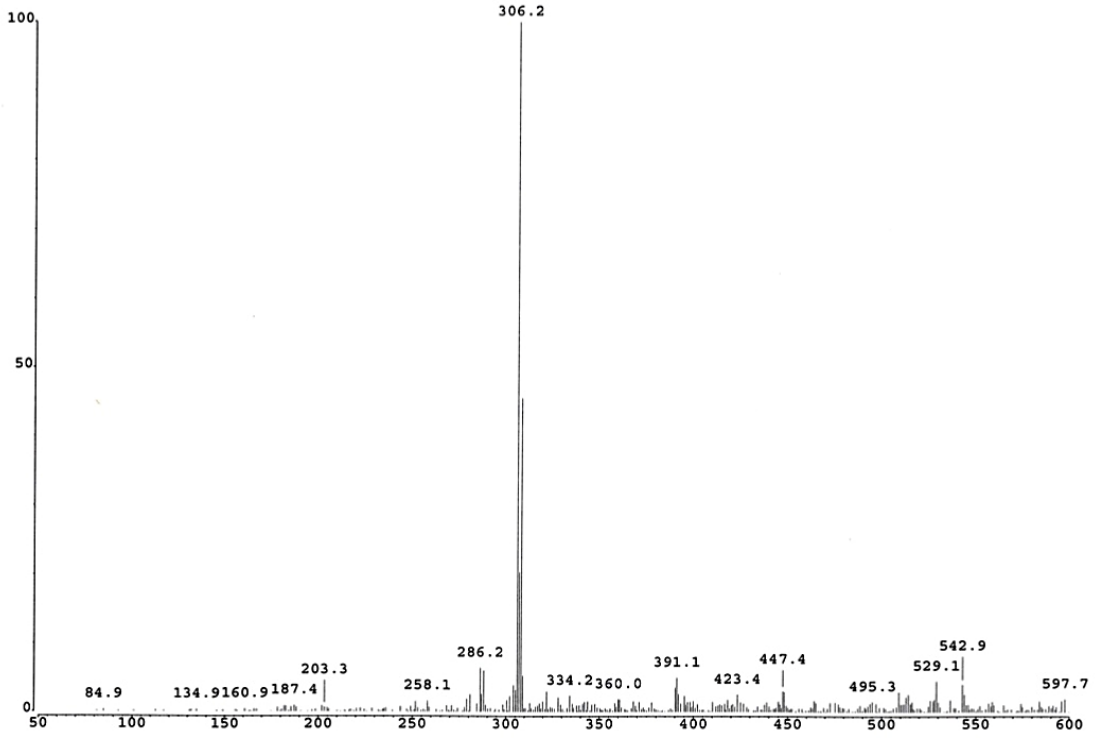


2 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3072 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2920\text{-}2852 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil grubuna ait (C=O) karakteristik gerilme bant $\nu = 1672 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (-OH) grubuna ait gerilme bandı $\nu = 3309 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlendi.



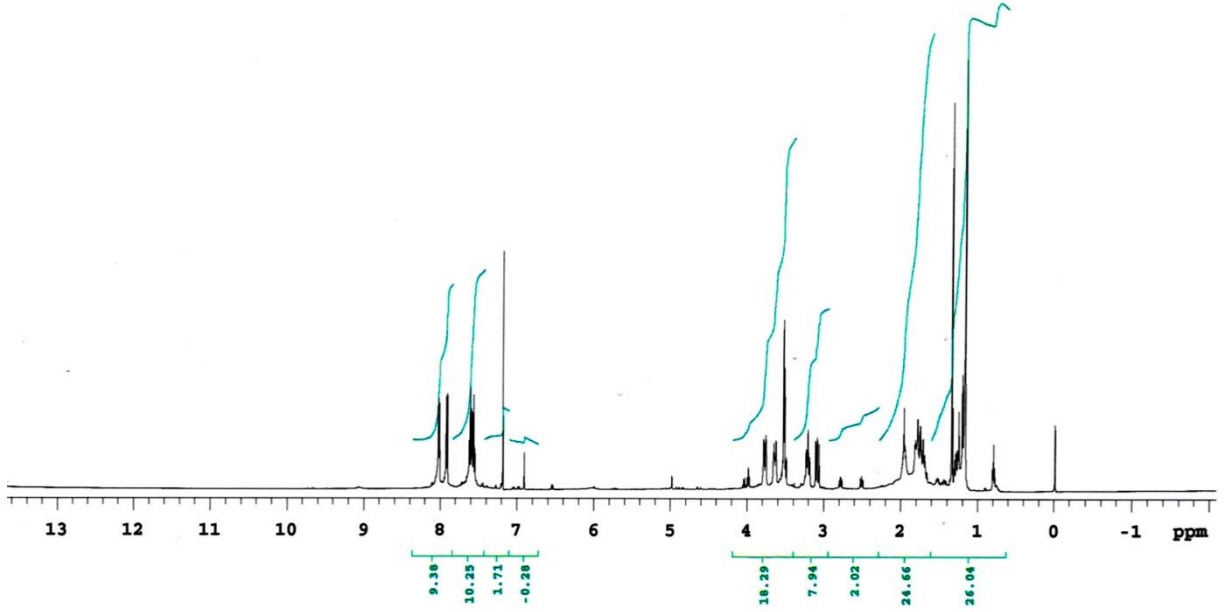
Şekil 3.1: 2 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $C_{16}H_{16}ClNO_3$ ($M_A = 305.76$ g/mol) olan (2) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (2) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 306.2$ $[M+H]^+$ olarak belirlendi.



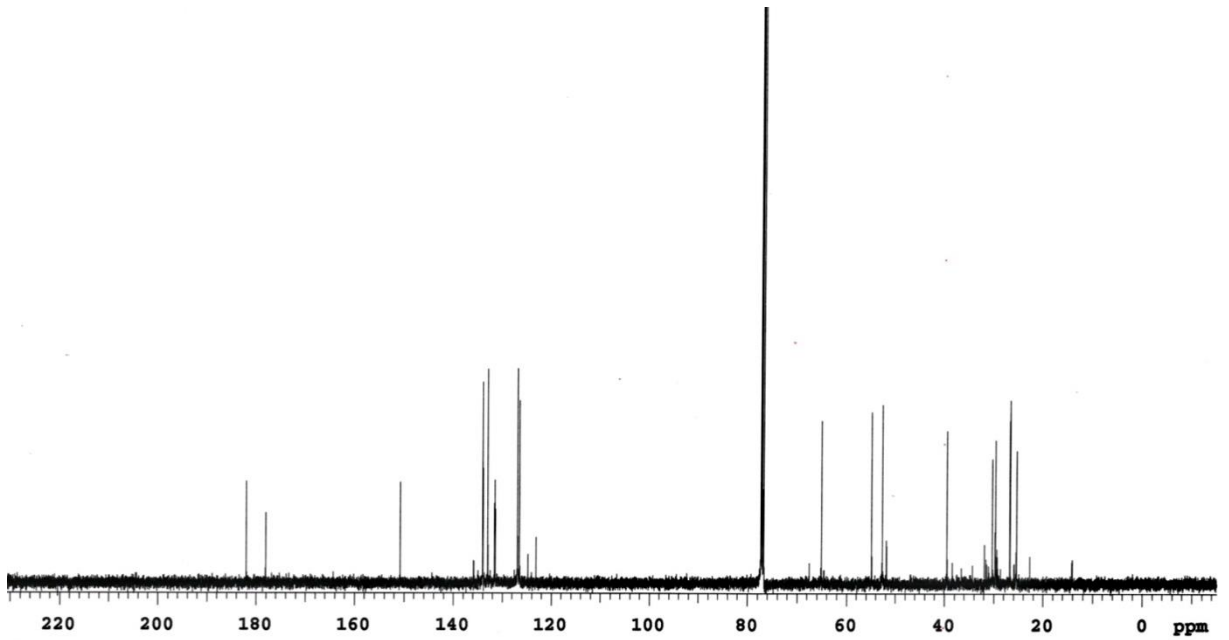
Şekil 3.2: 2 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

2 Bileşiğinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (-CH) $\delta = 7.51-8.10$ ppm'de multipler şeklinde, (-OH) $\delta = 3.51$ ppm'de singlet, (N- CH_2)'ler 2.50-2.78, 3.06-3.23 ppm'de multipler, (O- CH_2) 3.64-3.78 ppm'de multipler, piperidin halkaya ait hidrojenler (- CH_2 , -CH) $\delta = 0.74-1.98$ ppm'de multipler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.3: 2 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

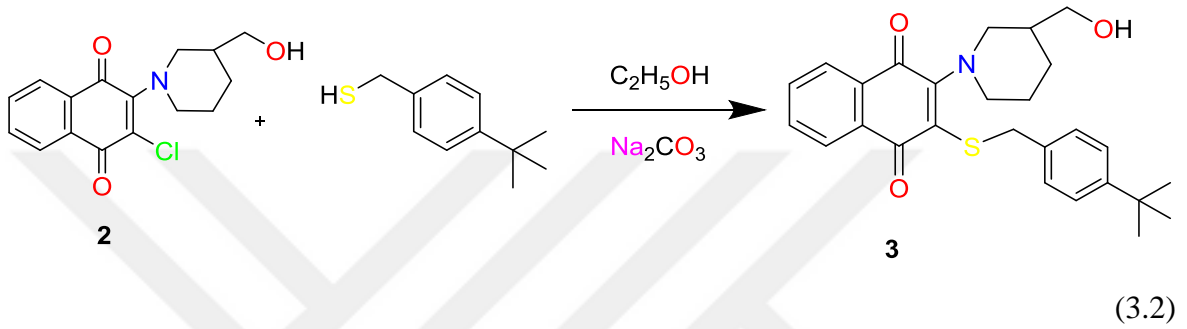
2 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grubları (C=O) $\delta=181.1, 179.1$ ppm'de, aromatik halkadaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta=123.2, 126.83, 126.89, 131.1, 132.6, 135.0, 135.8, 151.2$ ppm'de, (N-CH_2) karbonlar $\delta=52.7, 54.9$, piperidin halkasına ait karbonlar için, $\delta=22.6, 28.6, 39.4$ ppm'de ve ($-\text{OCH}_2-$) $\delta=65.1$ ppm'de, gözlenmiştir.



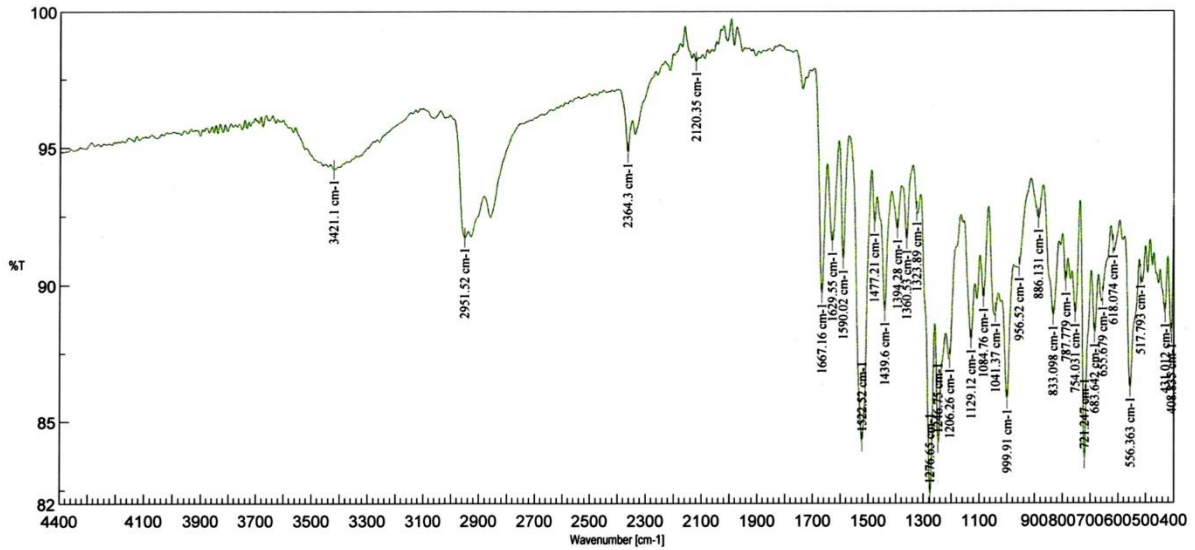
Şekil 3.4: 2 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

3.1.2. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 4-tert-Butilbenzil merkaptan'ın reaksiyonu:

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion'un (2), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 4-tert-butilbenzil merkaptan ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe naftakinon (3) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

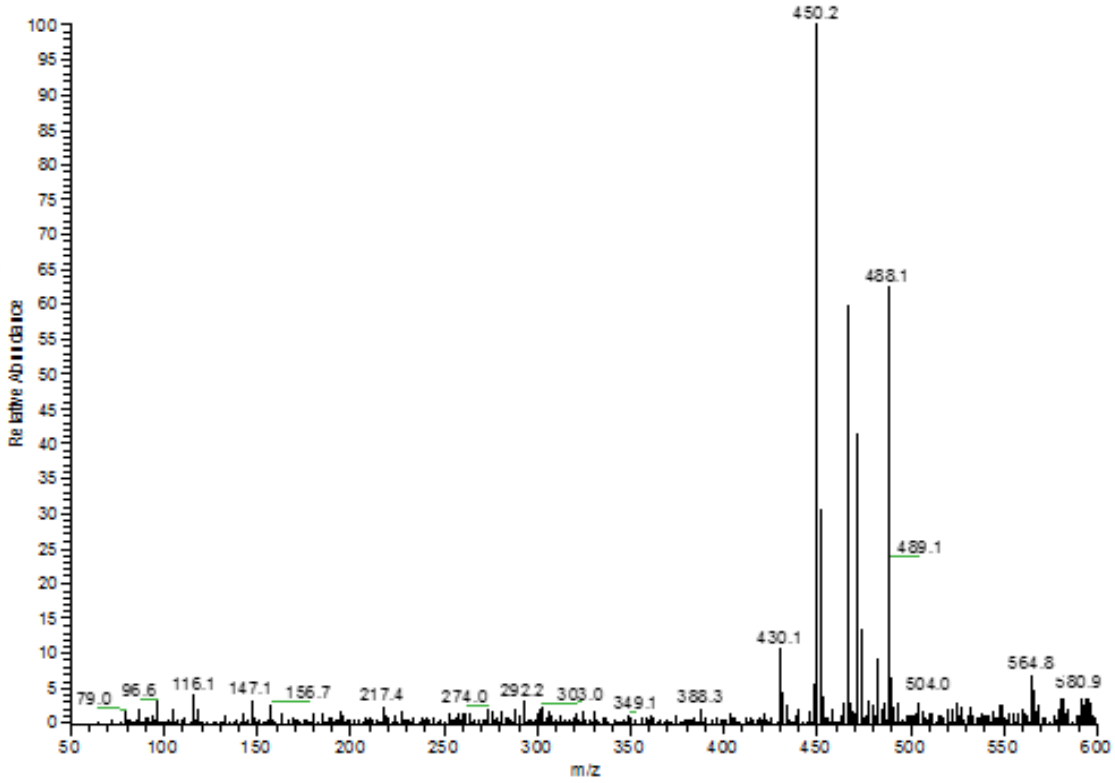


3 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2951 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1667 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1629\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (-OH) grubuna ait gerilme bandı $\nu = 3421 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



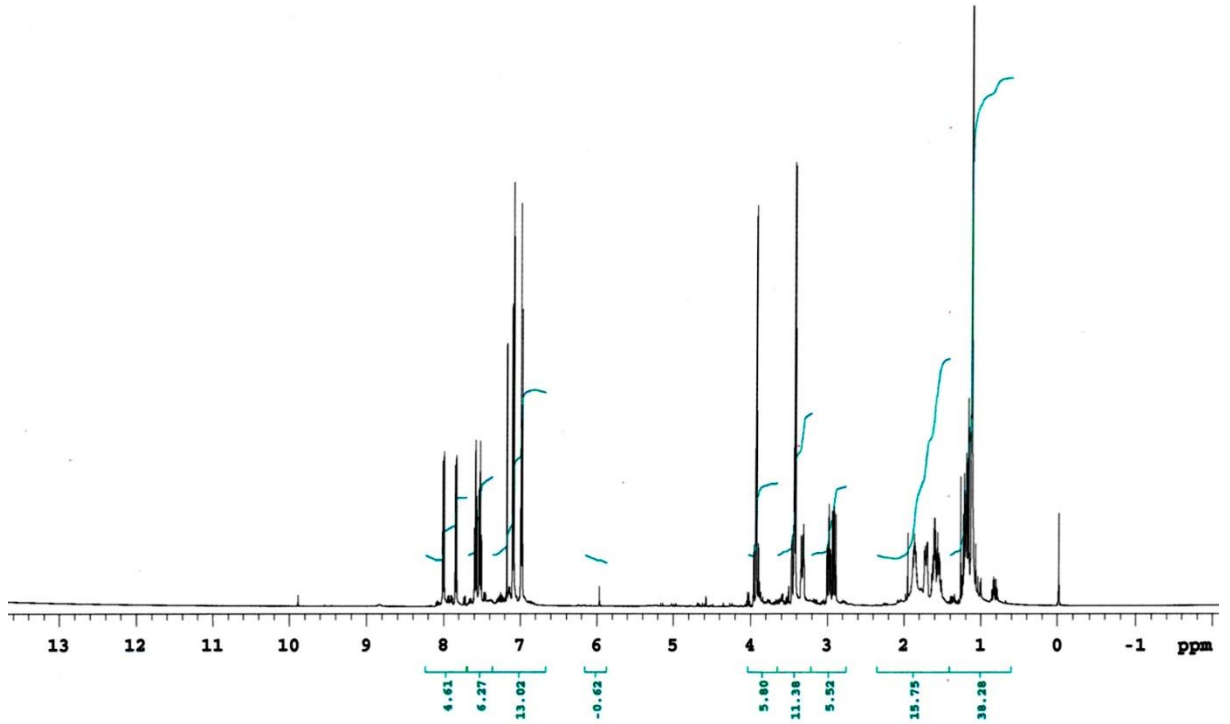
Şekil 3.5: 3 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $C_{27}H_{31}NO_3S$ ($M_A = 449.61$ g/mol) olan (**3**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**3**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 450.2$ $[M+H]^+$ olarak belirlendi.



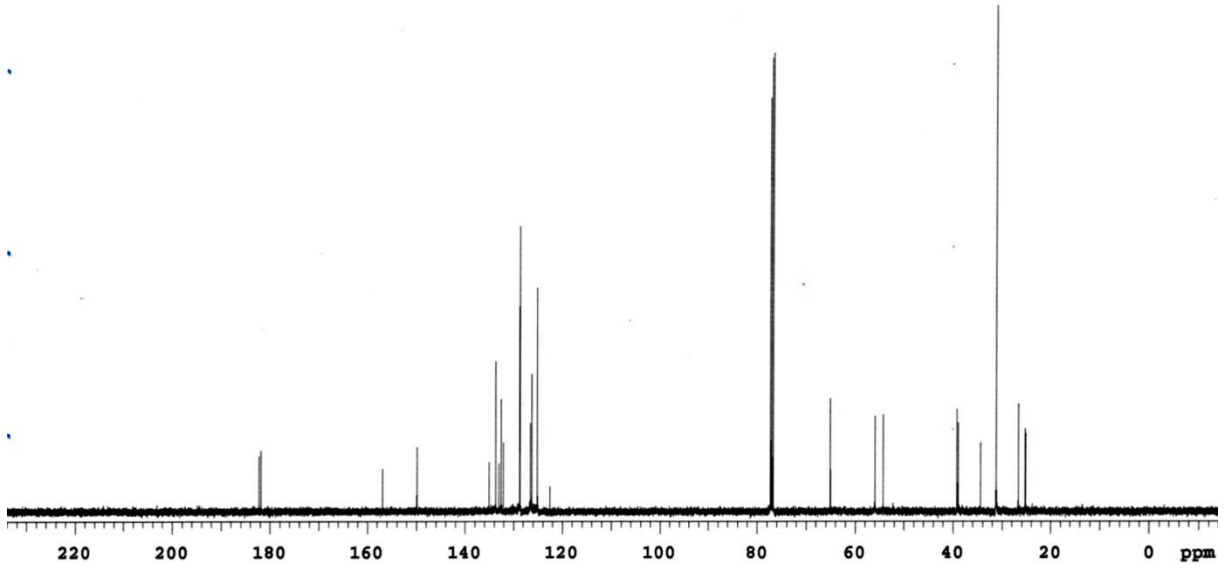
Şekil 3.6: **3** Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

3 Bileşiğinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=6.94-8.04$ ppm'de multipler şeklinde, ($-OH$) $\delta= 3.51$ ppm'de singlet, ($-OCH_2-$) ait hidrojenler $\delta=3.30-3.46$ ppm'de multipler, piperidin halkasındaki ($-N-CH_2-$) ait hidrojenler $\delta= 3.00-3.30$, $2.89-2.98$ ppm'de multipler, ($-S-CH_2-$) ait hidrojenler $\delta=3.95$ ppm'de multipler, piperidin halkasına ait hidrojenler ($-CH_2$, $-CH$) $\delta=0.74-1.73$ ppm'de multipler, (CH_3)'e ait hidrojenler $\delta=1.26$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.7: 3 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

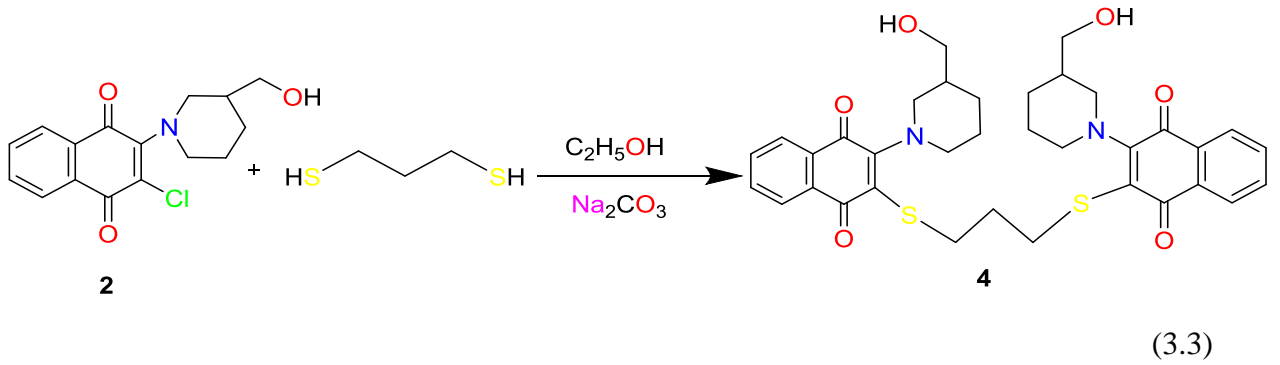
3 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkadaki karbonil grubları (C=O) $\delta=181.8, 182.3$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta=122.5, 125.1, 126.5, 128.7, 132.0, 132.5, 133.0, 133.6, 135.0, 149.8, 156.9$ ppm'de, piperidin halkasındaki (N-CH_2) karbonlar $\delta=54.2, 54.9$, piperidin halkasına ait karbonlar için, $\delta=25.2, 26.7, 39.1$ ppm'de ve piperidin halkasına bağlı alifatik ($-\text{OCH}_2-$) $\delta=65.1$ ppm'de, ($\text{C}, -\text{CH}_3$) karbonlar $\delta=31.3, 34.4$ ppm'de gözlenmiştir.



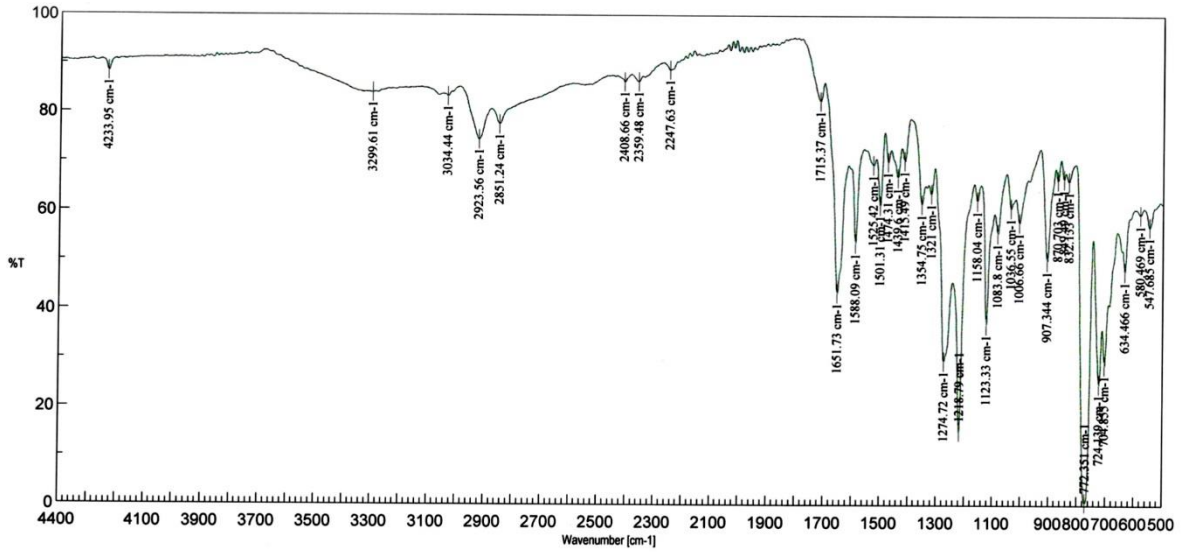
Şekil 3.8: 3 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.3. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 1,3-Propandiyol reaksiyonu:

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion'un (2), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1,3-propandiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni moleküllerarası (4) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi ile saflaştırıldı.

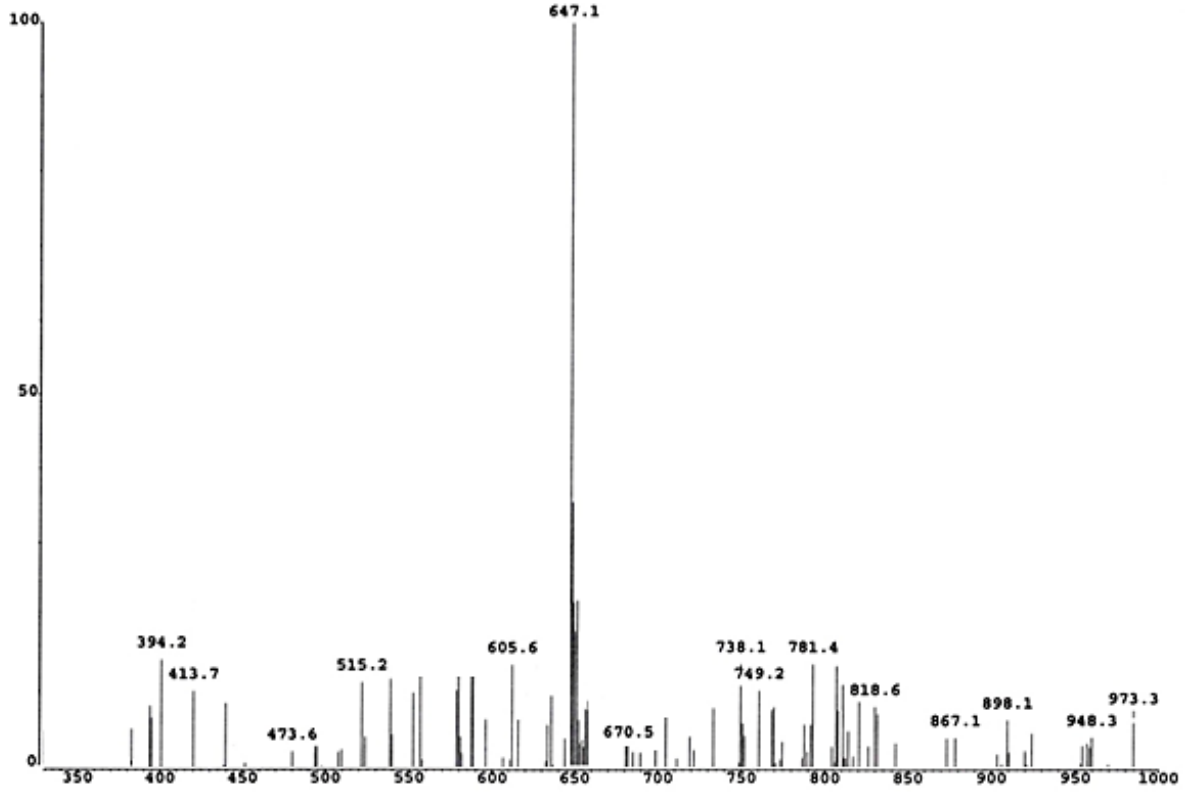


4 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3034 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 2923\text{-}2851 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait ($\text{C}=\text{O}$) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1651 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan ($\text{C}=\text{C}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1588 \text{ cm}^{-1}$ de, (OH) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3299 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



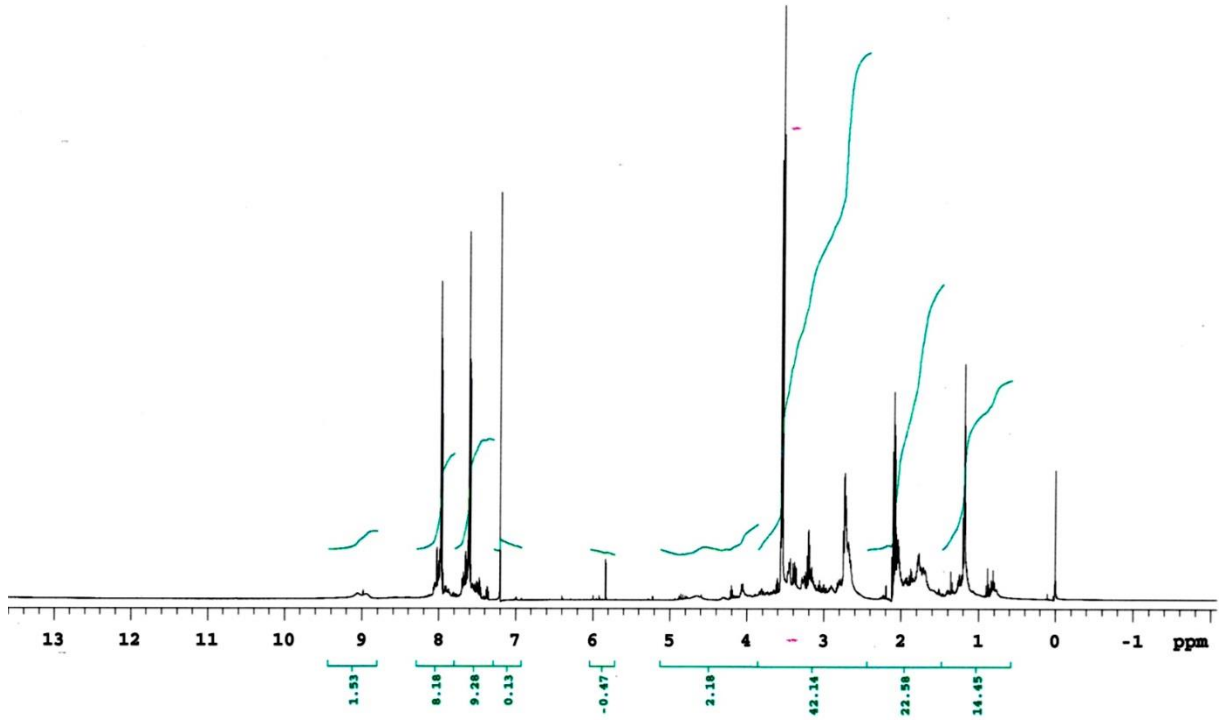
Şekil 3.9: **4** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ ($M_A = 646.82 \text{ g/mol}$) olan (**4**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**4**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 647.1$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak belirlendi.



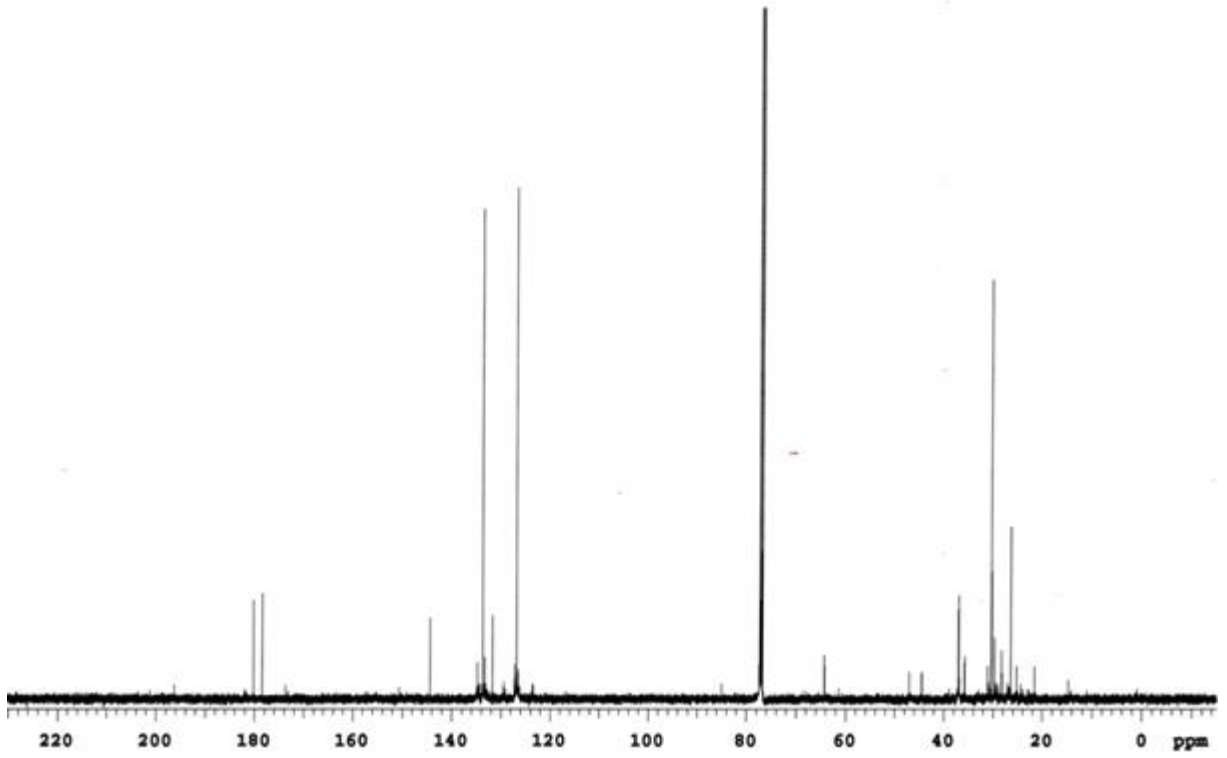
Şekil 3.10: 4 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

4 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=7.50-8.15$ ppm'de multipler şeklinde, süstitüte grubuna ait hidrojenler: ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$) $\delta=2.81, 3.32$ ppm'de multipler, ($-\text{OH}$) $\delta=3.51$ ppm'de singlet, ($-\text{OCH}_2-$) hidrojenler $\delta=3.44-3.72$ ppm'de multipler, piperidin halkasına ait ($-\text{N}-\text{CH}_2-$) hidrojenler $\delta=2.10-2.30, 3.23-3.33$ ppm'de multipler, piperidin halkasına ait hidrojenler ($-\text{CH}_2, -\text{CH}$) $\delta=0.74-1.46$ ppm'de multipler, olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.11: 4 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

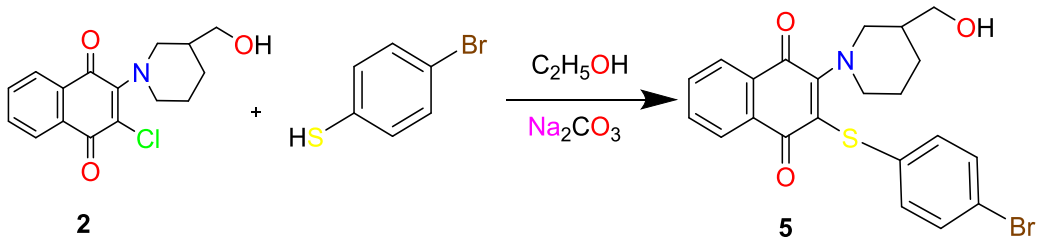
4 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta=180.18, 181.12$ ppm'de, naftakinon kısmındaki (C, CH) karbonları $\delta=126.82, 127.17, 131.29, 131.76, 133.69, 134.80, 144.38$ ppm'de, substitute grubuna ait karbon için, ($-\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$) karbonları $\delta=26.43, 29.68$ ppm'de, piperidin halkasındaki (N-CH_2) karbonlar için $\delta=44.49, 47.00$, piperidin halkasına ait karbonlar için, $\delta=25.19, 31.04, 36.95$ ppm'de ve ($-\text{OCH}_2-$) $\delta=64.00$ ppm'de, gözlenmiştir.



Şekil 3.12: 4 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

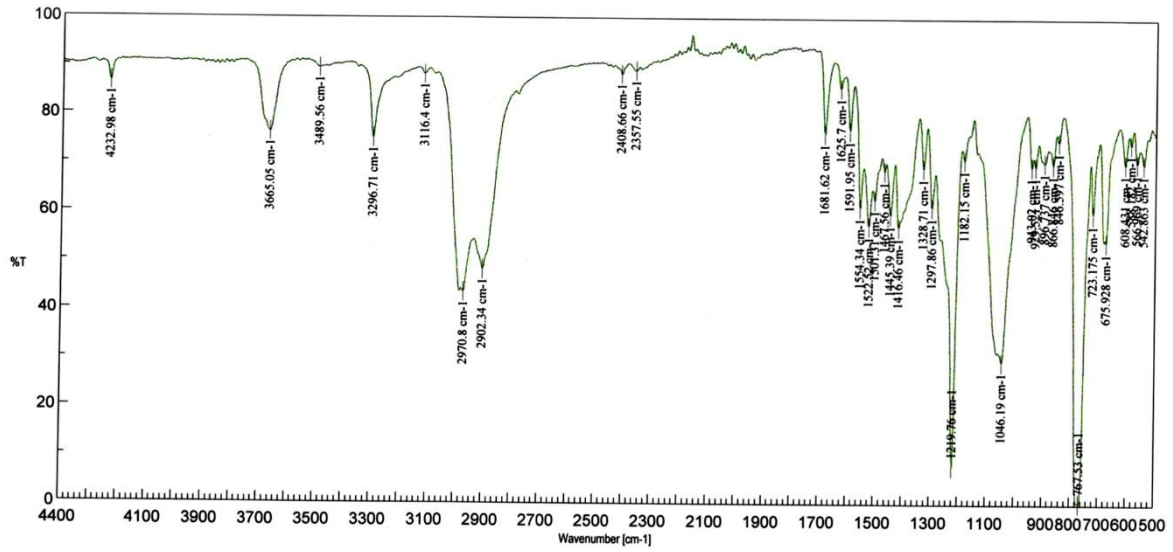
3.1.4. 2-Kloro-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 4-Bromotiyofenol reaksiyonu:

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion'un (2), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 4-bromotiyofenol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe naftakinon (5) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.



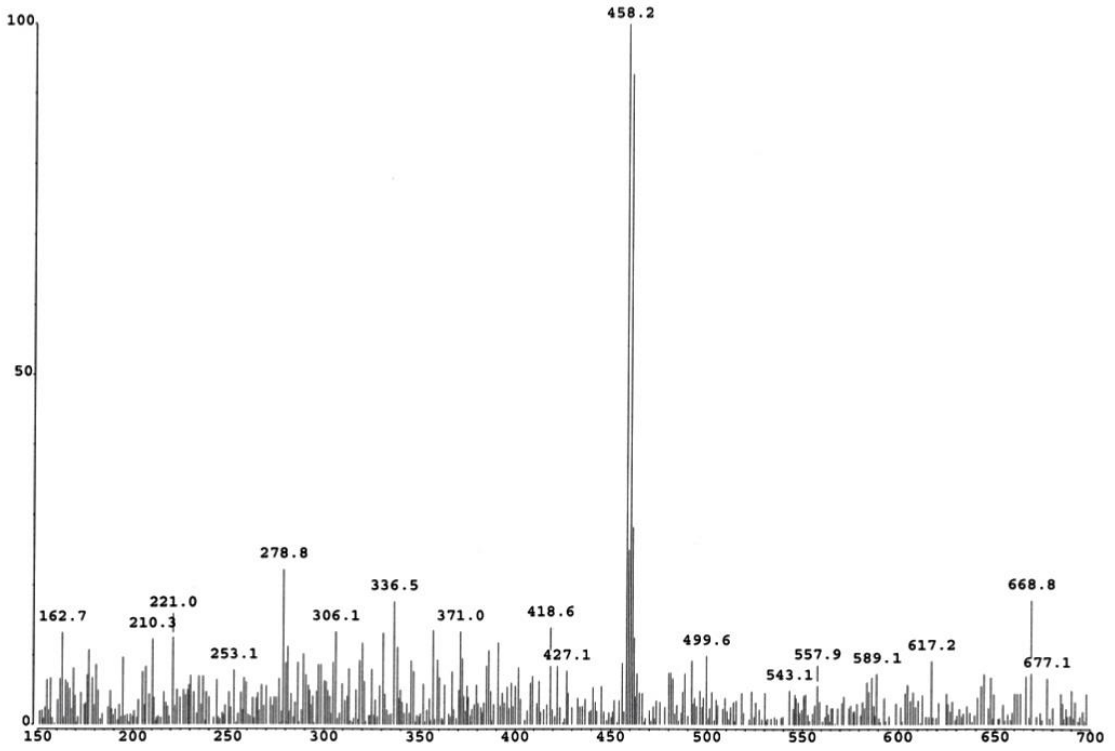
(3.4)

5 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3116 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2970\text{-}2902 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu= 1681 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 1625\text{-}1591 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (-OH) ait gerilme bandı $\nu= 3489 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir.



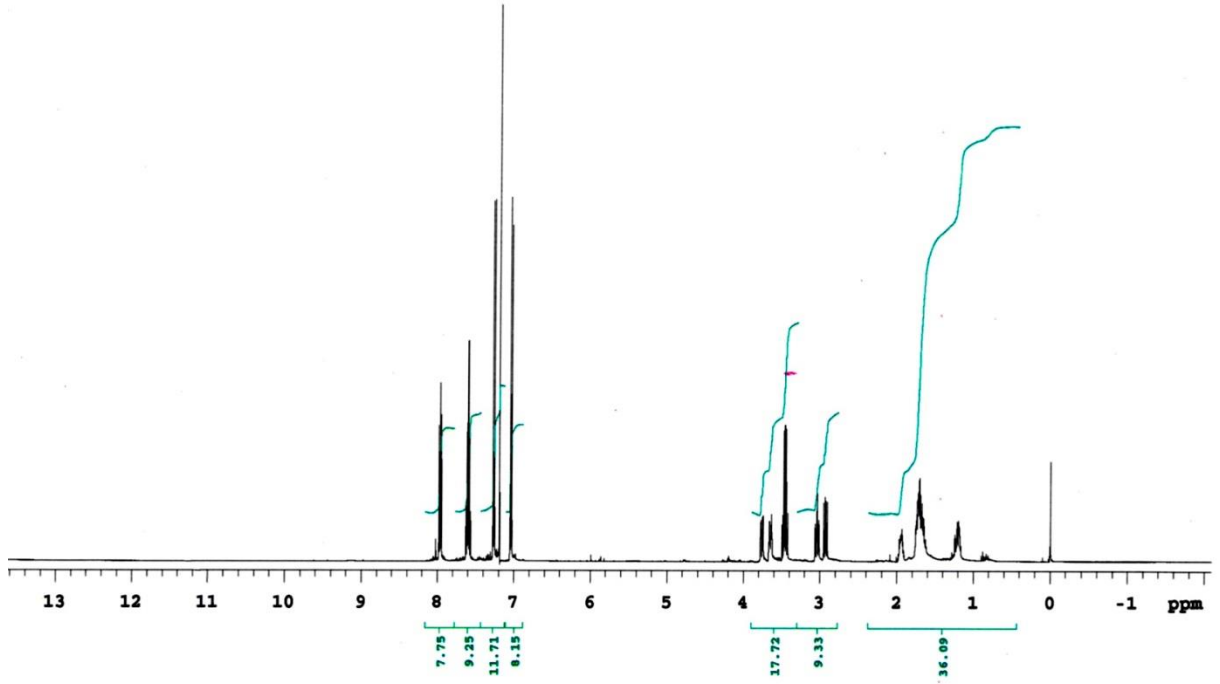
Şekil 3.13: **5** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{BrNO}_3\text{S}$ ($M_A = 458.37 \text{ g/mol}$) olan (**5**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**5**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; $\text{MS}[\text{+ESI}]: m/z = 458.2 \text{ [M]}^+$ olarak belirlendi.



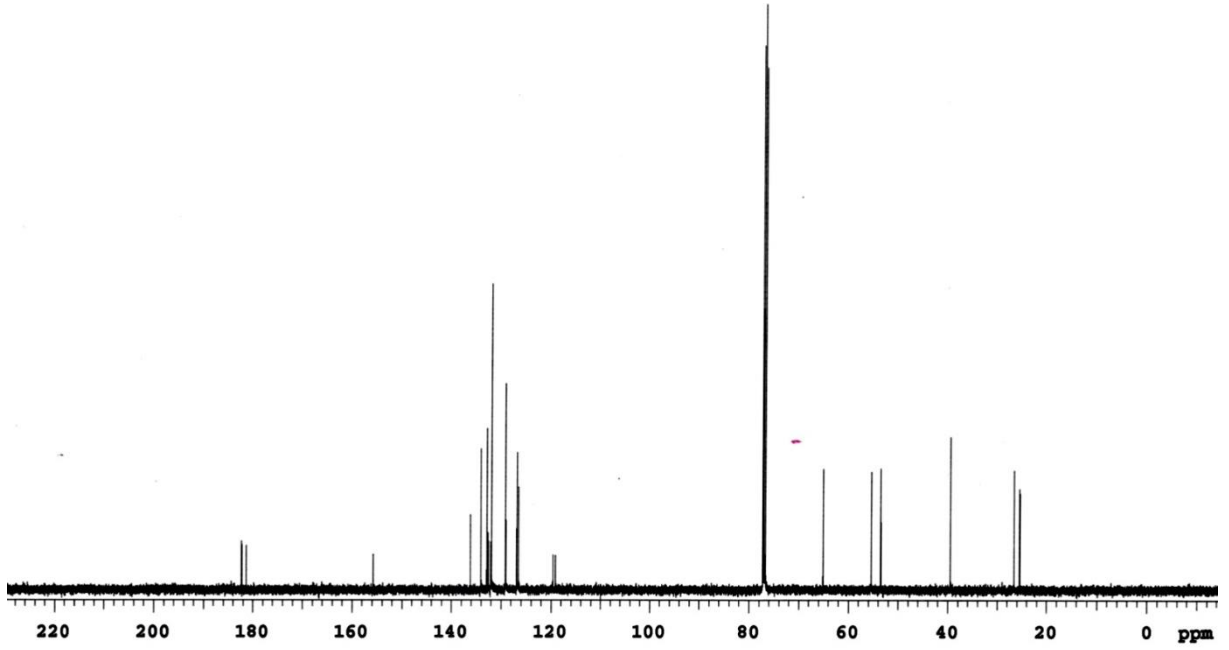
Şekil 3.14: 5 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu

5 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=7.09-8.11$ ppm'de multipler şeklinde, ($-\text{OH}$) $\delta=3.51$ ppm'de singlet, ($-\text{OCH}_2-$) ait hidrojenler $\delta=3.50-3.87$ ppm'de multipler, piperidin halkasındaki iki ($-\text{N-CH}_2-$) ait hidrojenler $\delta=3.09-3.14$, $2.98-3.04$ ppm'de multipler, piperidin halkasına ait hidrojenler ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$) $\delta=0.74-2.13$ ppm'de multipler, olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.15: 5 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

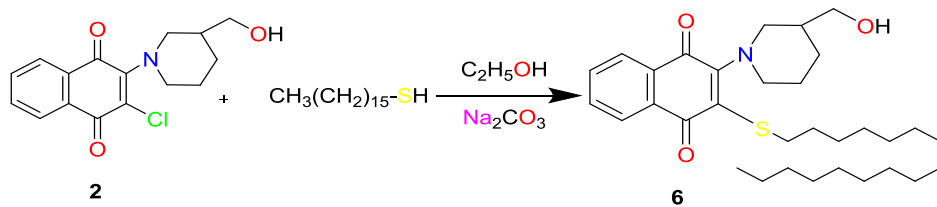
5 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonil grupları (C=O) $\delta=181.3, 182.3$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta=119.07, 119.60, 126.5, 129.0, 131.92, 132.8, 132.13, 132.61, 134.0, 136.1, 155.8$, ppm'de, piperidin halkasındaki iki (N-CH_2) karbonlar için $\delta=53.5, 55.39$, piperidin halkasına ait karbonlar için, $\delta=25.53, 26.62, 39.48$ ppm'de ve ($-\text{OCH}_2-$) $\delta=65.07$ ppm'de, gözlenmiştir.



Şekil 3.16: 5 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.5. 2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion'un (2) ile 1-Heksadekantiyol reaksiyonu:

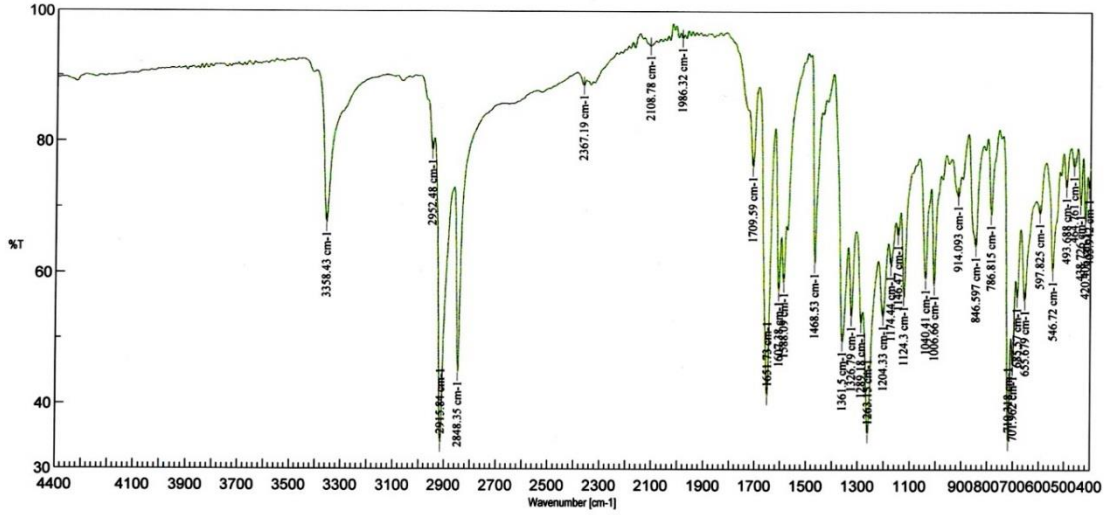
2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion'un (2), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1-heksadekantiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe naftakinon (6) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.



(3.5)

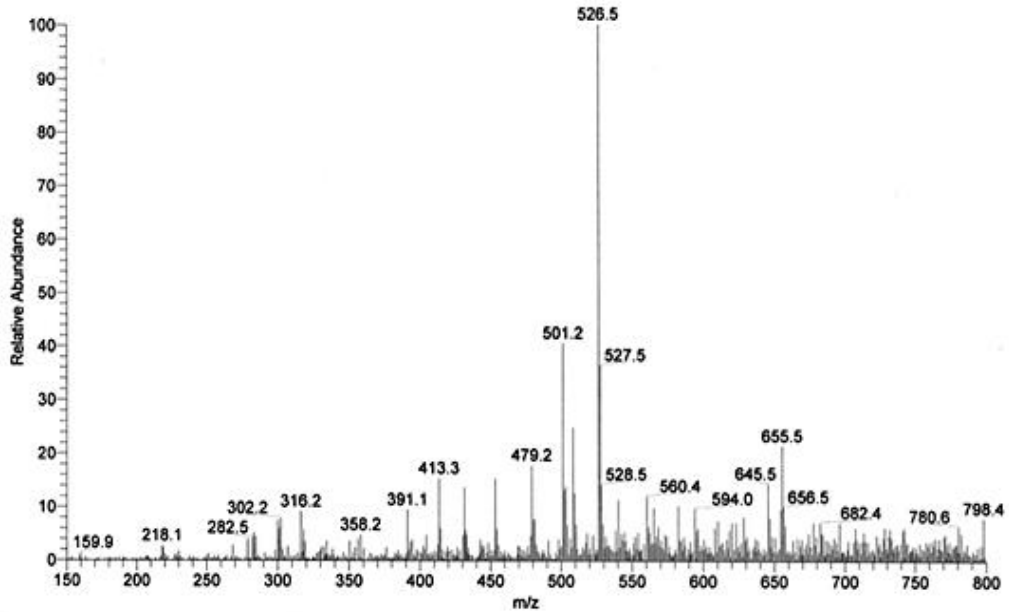
6 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2915\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1651\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve

aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1607-1588 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (-OH) grubuna ait gerilme bantları $\nu = 3358 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



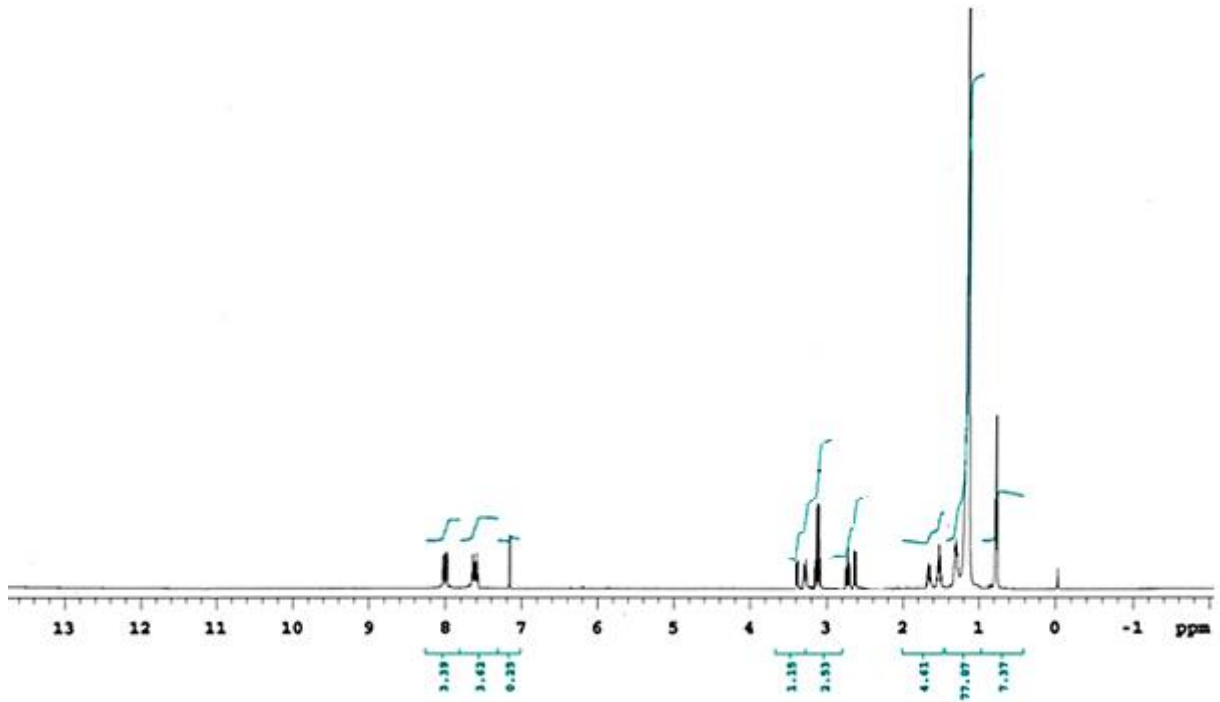
Şekil 3.17: 6 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NO}_3\text{S}$ ($M_A = 527.81 \text{ g/mol}$) olan (6) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (6) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 526.5$ $[\text{M}]^+$ olarak belirlendi.



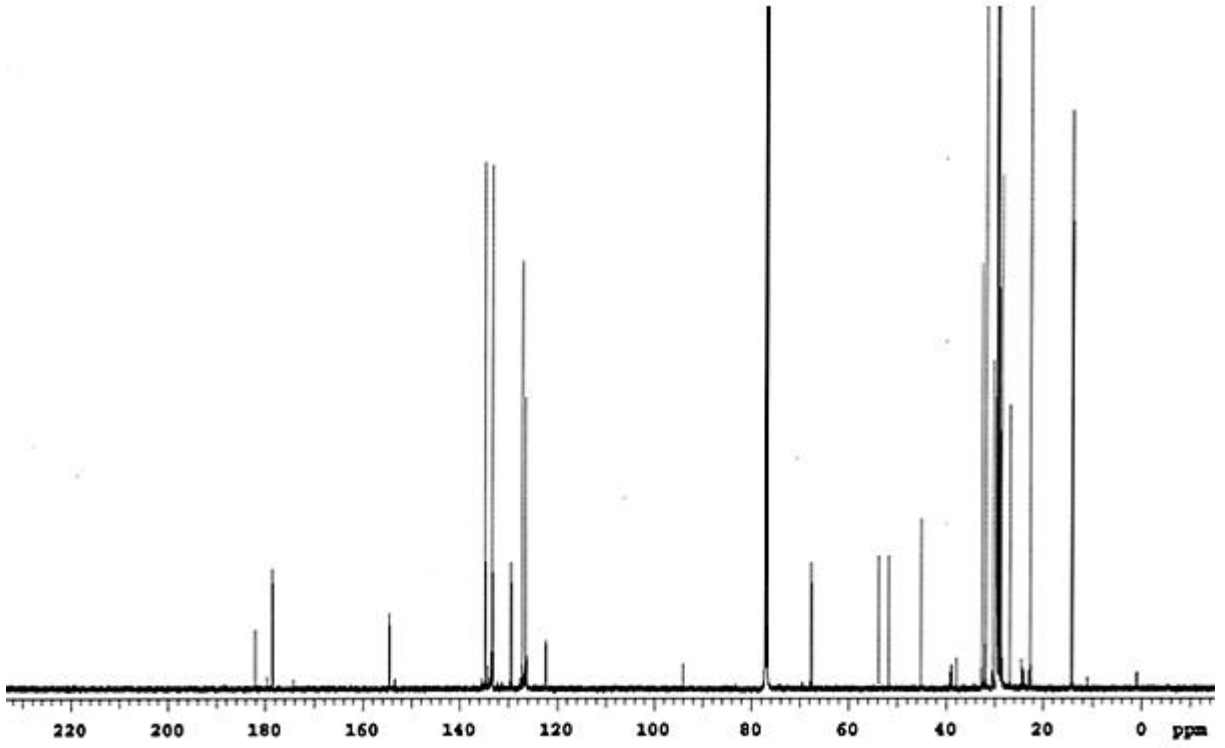
Şekil 3.18: 6 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

6 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=7.53-8.08$ ppm'de multipler şeklinde, ($-\text{OH}$) $\delta=3.51$ ppm'de singlet, ($-\text{OCH}_2-$) ait hidrojenler $\delta=3.41-3.44$ ppm'de multipler, piperidin halkasındaki iki ($-\text{NCH}_2-$) ait hidrojenler $\delta=3.03-3.06$, $2.85-2.96$ ppm'de multipler, piperidin halkasına ait hidrojenler ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$) $\delta=0.74-1.55$ ppm'de multipler, alifatik zincire ait hidrojenler $\delta=0.78-3.05$ ppm arasında multipler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.19: **6** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

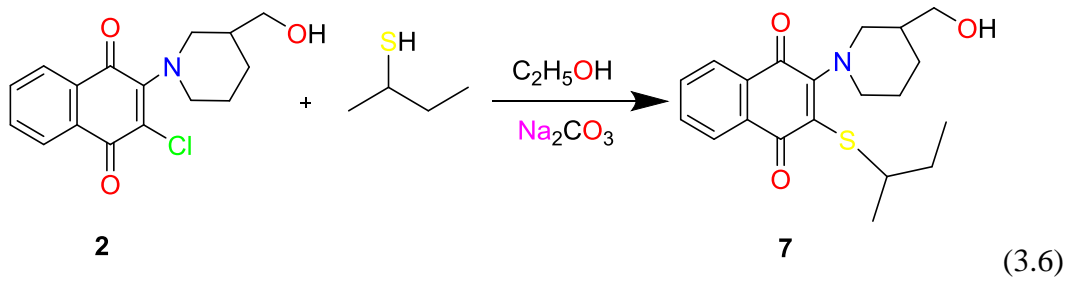
6 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonil grupları ($\text{C}=\text{O}$) $\delta=179.5$, 182.0 ppm'de, aromatik kısmındaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta=126.8$, 129.4 , 129.7 , 131.3 , 134.7 , 135.5 , 154.7 ppm'de, piperidin halkasındaki iki ($-\text{NCH}_2$) karbonlar için $\delta=51.1$, 51.7 , piperidin halkasına ait karbonlar için, $\delta=23.9$, 28.8 , 45.1 ppm'de ($-\text{OCH}_2-$) ait karbonlar için, $\delta=67.7$ ppm'de, 1-heksadekantiyol grubuna ait karbonlar için ($-\text{CH}_2$) ve ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta=14.1$, 22.6 , 29.0 , 29.6 , 29.6 , 29.6 , 29.6 , 29.6 , 29.6 , 29.6 , 29.6 , 29.6 , 29.6 , 29.6 , 29.6 , 29.6 , 29.6 , 29.6 , 29.6 , 30.5 , 31.9 , 32.6 ppm'de, gözlenmiştir.



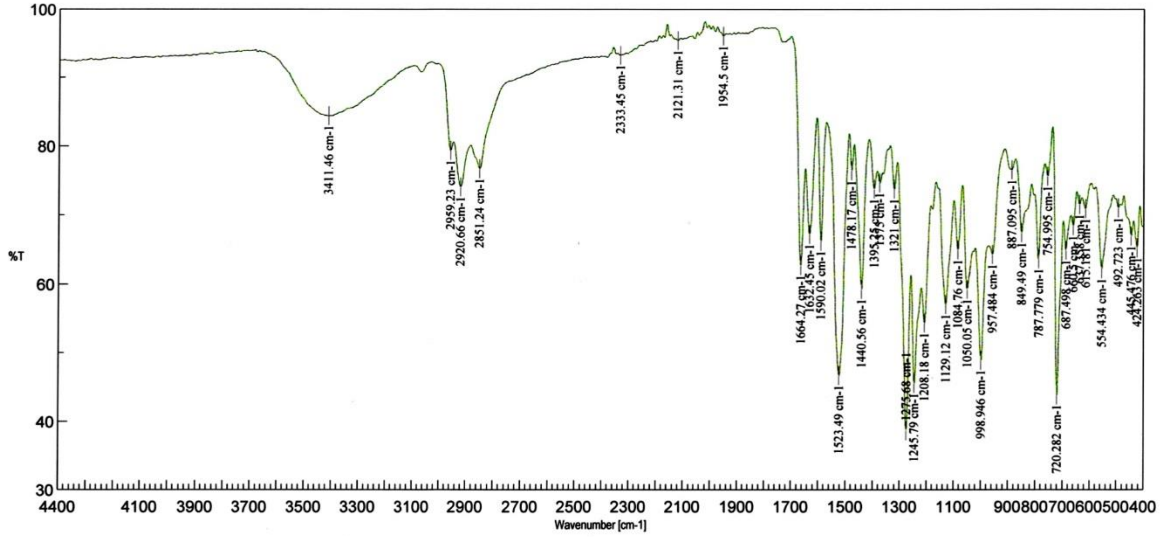
Şekil 3.20: 6 Bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.6. 2-Kloro-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 2-Butantiyol reaksiyonu:

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion'un (2), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 2-butantiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-sübstitüe naftakinon (7) bileşği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

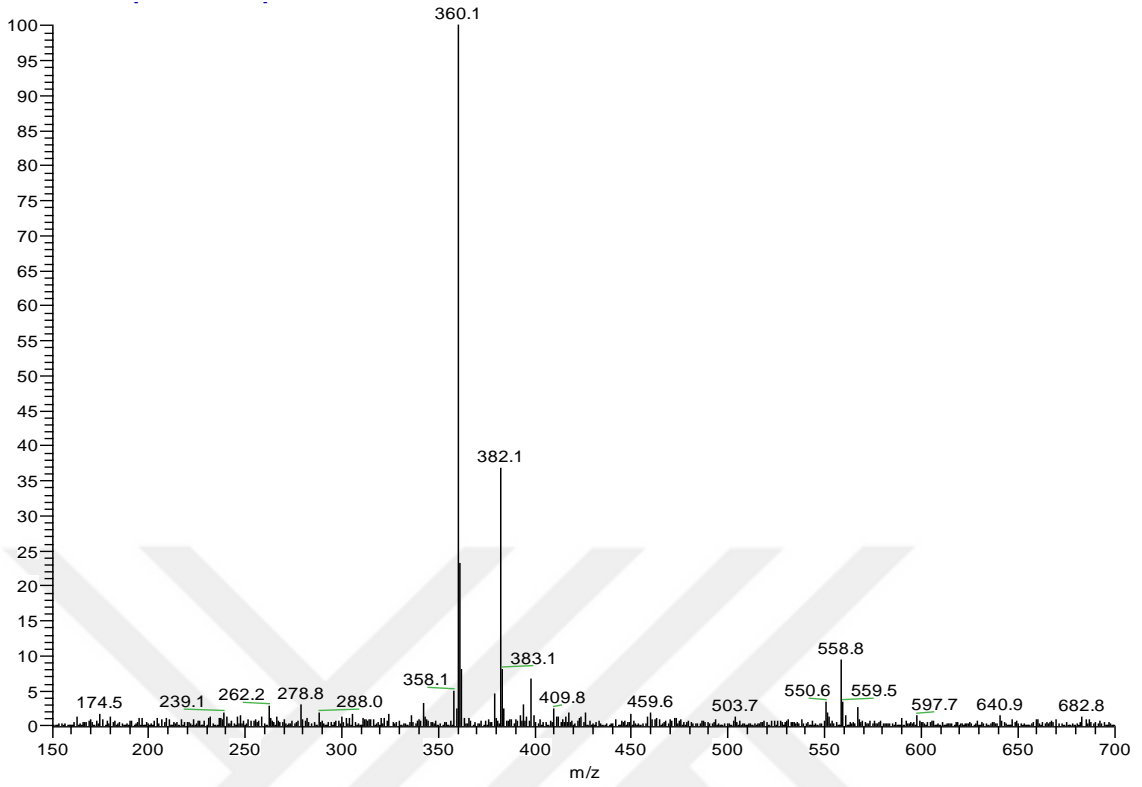


7 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2920\text{-}2851\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1664\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1632\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (-OH) grubuna ait gerilme bantları $\nu = 3411\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



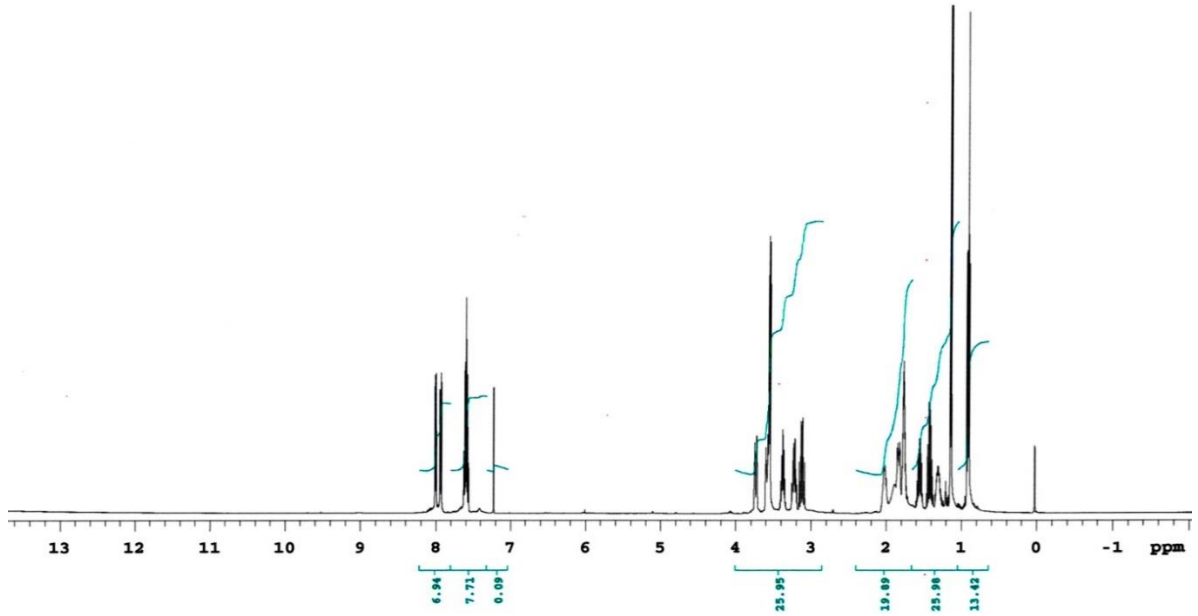
Şekil 3.21: **7** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{S}$ ($M_A = 359.48\text{ g/mol}$) olan (**7**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**7**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 360.1$ $[\text{M}]^+$ olarak belirlendi.



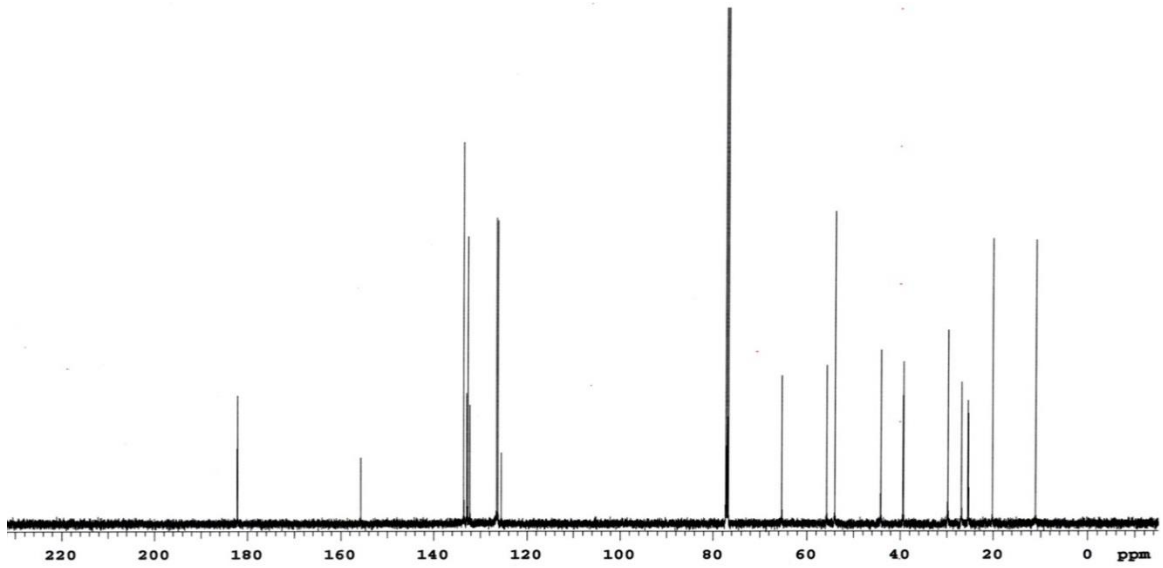
Şekil 3.22: 7 Bileşiğın MS (+ESI) Spektrumu.

7 Bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=7.54-8.11$ ppm'de multipler şeklinde, ($-\text{OH}$) $\delta= 3.51$ ppm'de singlet, ($-\text{OCH}_2-$) ait hidrojenler $\delta=3.57-3.75$ ppm'de multipler, piperidin halkasındaki iki ($-\text{N-CH}_2-$) ait hidrojenler $\delta= 3.35-3.41$, $3.09-3.16$ ppm'de multipler, piperidin halkasına ait hidrojenler ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$) $\delta=0.74-1.53$ ppm'de multipler, alifatik zinciri ait hidrojenler: $0.9-2.02$ ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 3.23: 7 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

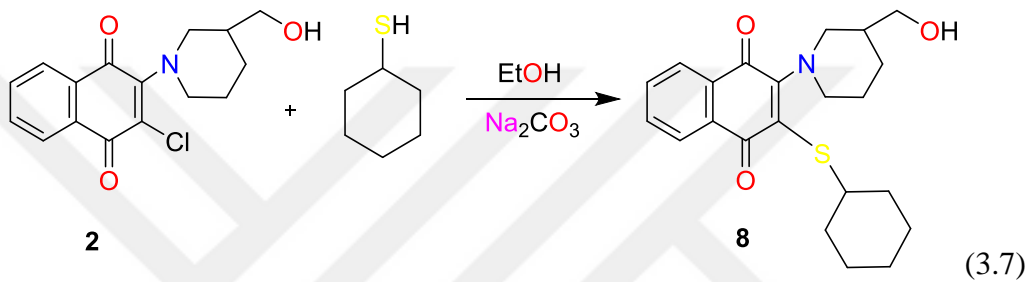
7 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonil grupları (C=O) $\delta=182.1, 182.12$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta=126.5, 132.2, 132.6, 132.7, 132.9, 133.6, 155.7$ ppm'de, piperidin halkasındaki (N-CH_2) $\delta=54.0, 55.7$, piperidin halkasına ait karbonlar için, $\delta=25.3, 29.7, 39.48, 44.1$ ppm'de ve ($-\text{OCH}_2-$) $\delta=65.3$ ppm'de, alifatik zinciri ait karbonları ($-\text{CH}_3, -\text{CH}_2, -\text{CH}$) $\delta=11.9, 20.1, 29.7, 44.1$ ppm'de gözlenmiştir.



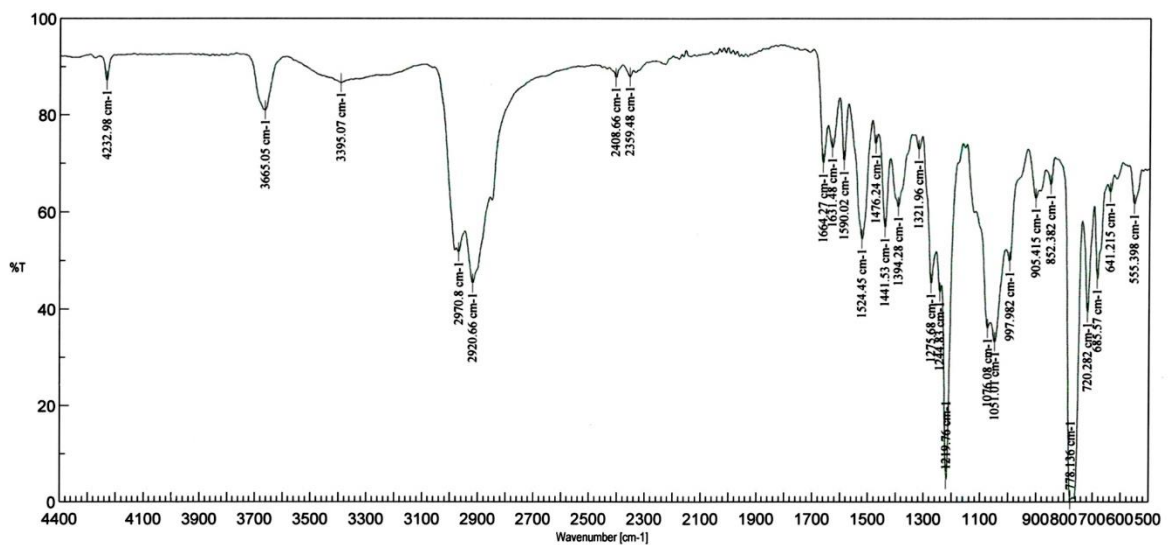
Şekil 3.24: 7 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

3.1.7. 2-Kloro-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile Sikloheksantiyol reaksiyonu:

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion'un (2), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında sikloheksantiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe naftakinon (8) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

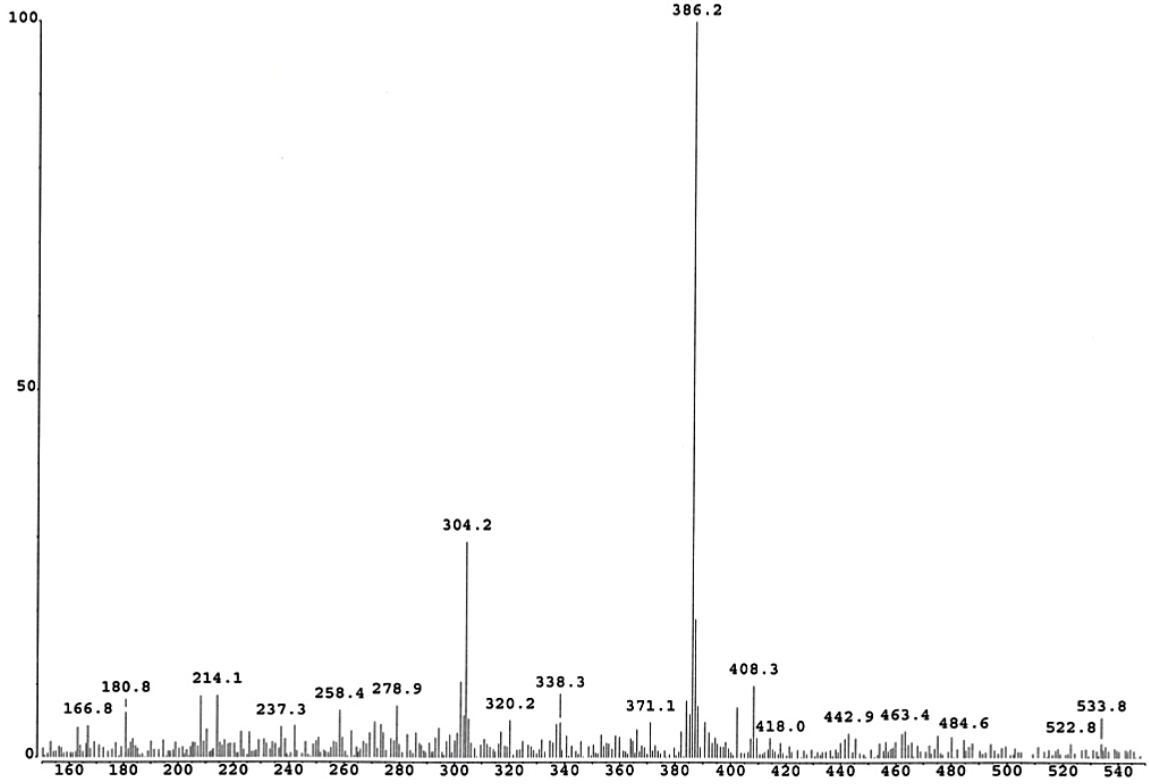


8 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2970\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1664\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1631\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (-OH) grubuna ait gerilme bantları $\nu = 3295\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



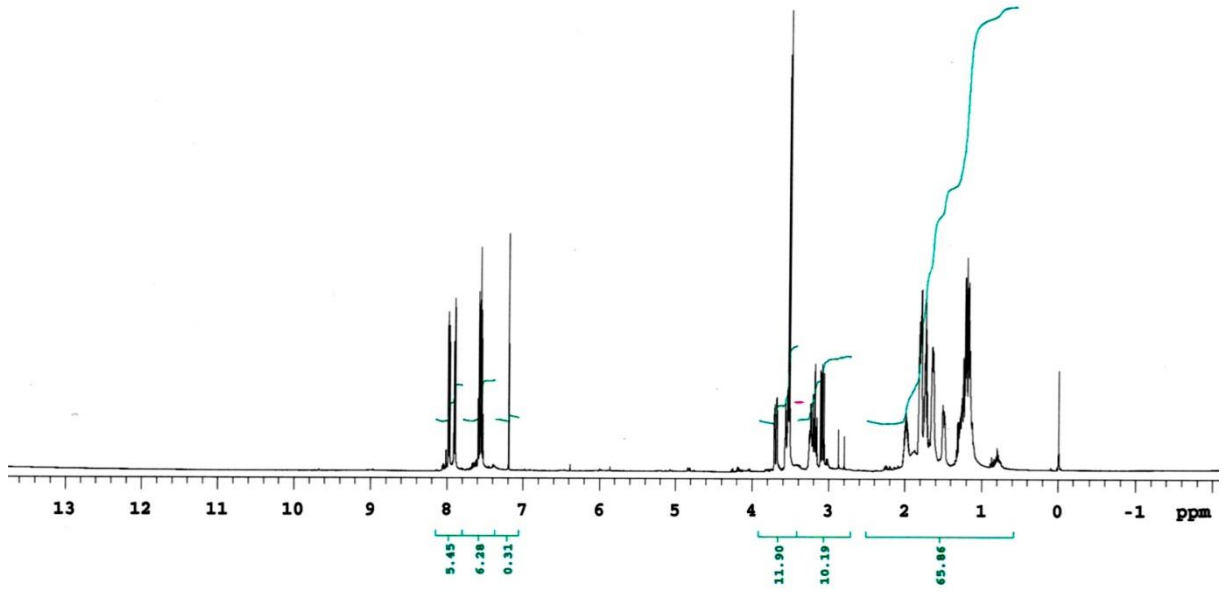
Şekil 3.25: 8 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $C_{22}H_{27}NO_3S$ ($M_A = 385.52$ g/mol) olan **(8)** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **(8)** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 386.2$ $[M+H]^+$ olarak belirlendi.



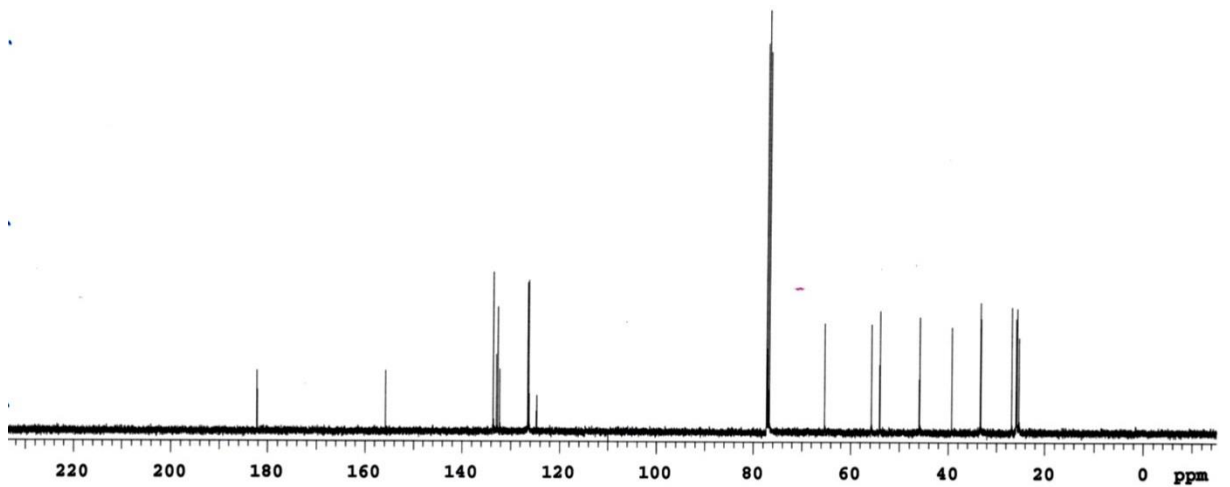
Şekil 3.26: **8** Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

8 Bileşiğinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 7.53-8.02$ ppm'de multipler şeklinde, sikloheksan halkasına ait hidrojenler (CH_{sik}) $\delta = 1.11-2.01$ ppm'de multipler, (-OH) $\delta = 3.51$ ppm'de singlet, (-OCH₂-) ait hidrojenler $\delta = 3.68-3.70$ ppm'de multipler, piperidin halkasındaki iki (-NCH₂-) ait hidrojenler $\delta = 3.51-3.53, 3.54-3.57$ ppm'de multipler, piperidin halkaya ait hidrojenler (-CH₂, -CH) $\delta = 0.74-2.25$ ppm'de multipler, olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.27: 8 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

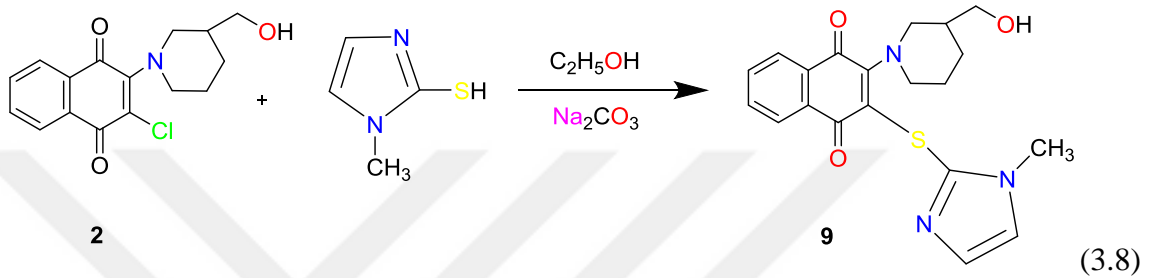
8 Bileşiğinin ^{13}C -NMR(CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonil grupları ($\text{C}=\text{O}$) $\delta=182.19$, 182.20 ppm'de, naftakinon kısmındaki ($\text{C},-\text{CH}$) karbonları $\delta=126.54$, 132.2 , 132.5 , 132.6 , 132.9 , 133.5 , 155.7 ppm'de, sikloheksan grubuna ait ($-\text{CH}_2$), ($-\text{CH}$) karbonları $\delta=25.35$, 25.37 , 25.93 , 45.96 ppm'de, piperidin halkasındaki iki ($-\text{NCH}_2$) karbonlar için $\delta=54.04$, 55.76 , piperidin halkasına ait karbonlar için, $\delta=25.79$, 26.87 , 39.33 , 53.5 ppm'de ($-\text{OCH}_2-$) ait karbonlar için, $\delta=65.32$ ppm'de, gözlenmiştir.



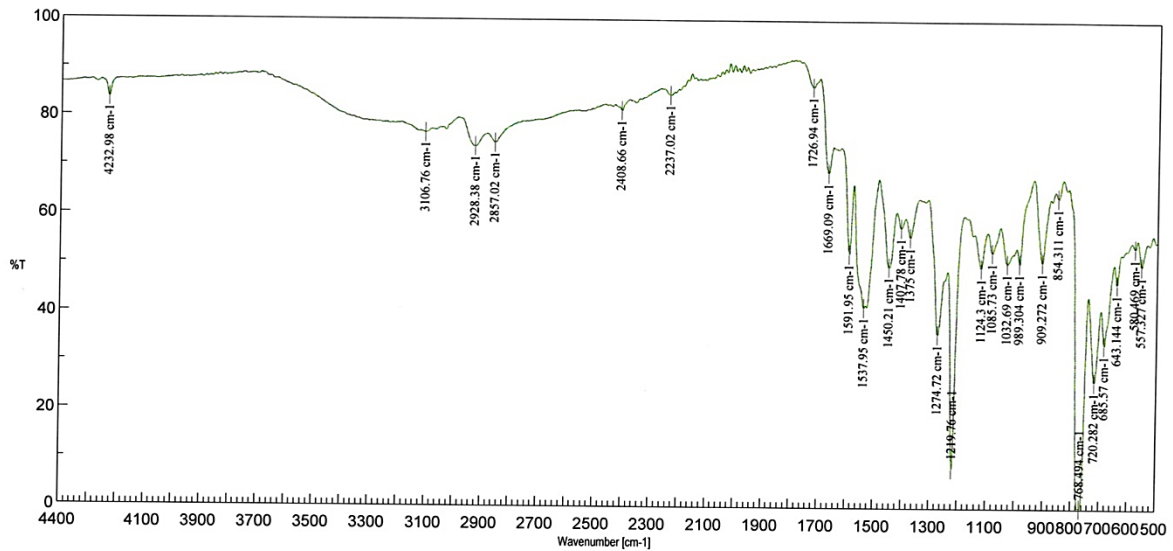
Şekil 3.28: 8 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.8. 2-Kloro-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 2-Merkapto-1-metilimidazol reaksiyonu:

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion'un (2), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 2-merkapto-1-metilimidazol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe naftakinon (9) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

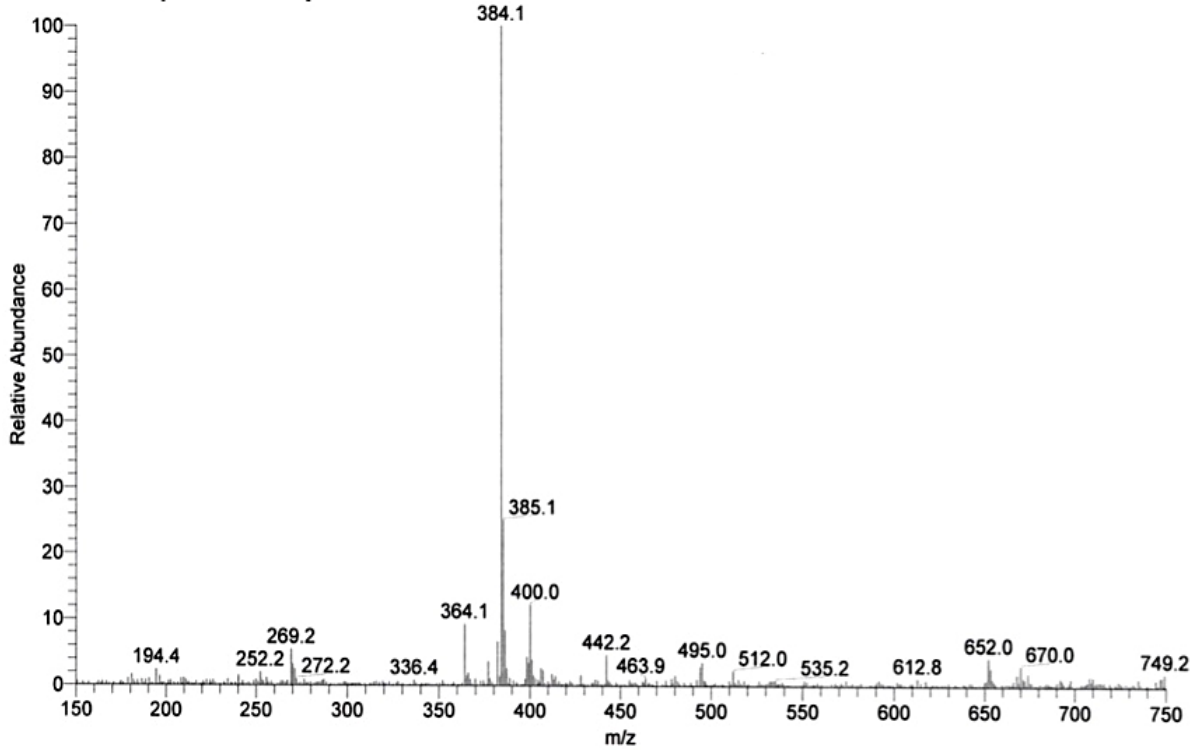


9 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2928-2857 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1669 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1591-1537 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



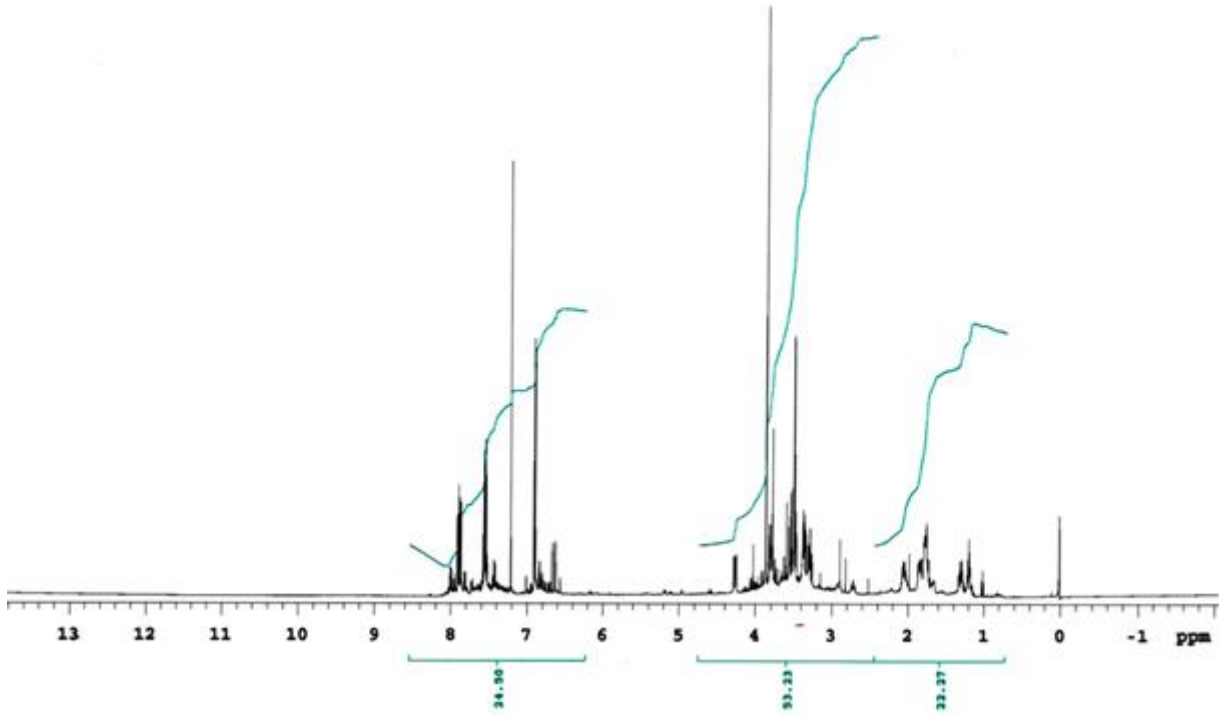
Şekil 3.29: 9 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $C_{20}H_{21}N_3O_3S$ ($M_A = 383.47$ g/mol) olan (**9**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**9**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 384.1$ $[M+H]^+$ olarak belirlendi.



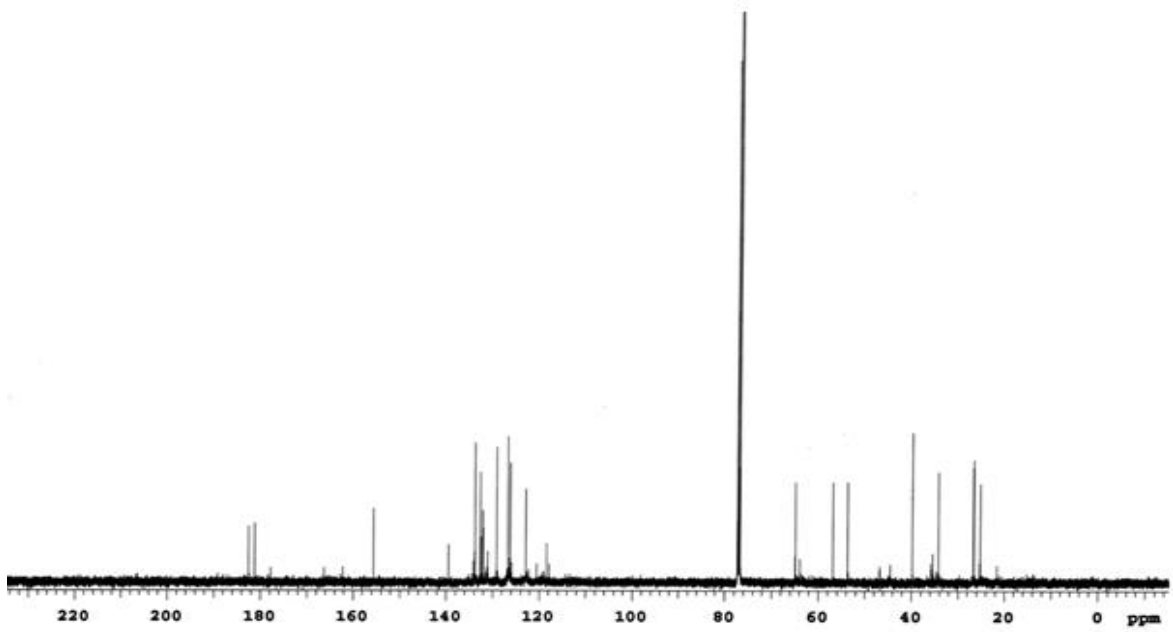
Şekil 3.30: **9** Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

9 Bileşiğinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta = 7.45-8.10$ ppm'de multiplet şeklinde, hetrosiklik halkaya ait hidrojenler (CH_{Hsik}) $\delta = 6.68-6.98$ ppm'de multiplet, (-OH) $\delta = 3.51$ ppm'de singlet, (-CH₂-OH) ait hidrojenler $\delta = 3.75-3.86$ ppm'de multiplet, piperidin halkasındaki iki (-N-CH₂-) ait hidrojenler $\delta = 3.25-3.48, 3.50-3.63$ ppm'de multiplet, (-N-CH₃) $\delta = 3.61$ ppm'de singlet, piperidin halkasına ait hidrojenler (-CH₂-) ve (-CH-) $\delta = 0.74-2.07$ ppm'de multiplet, olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.31: 9 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

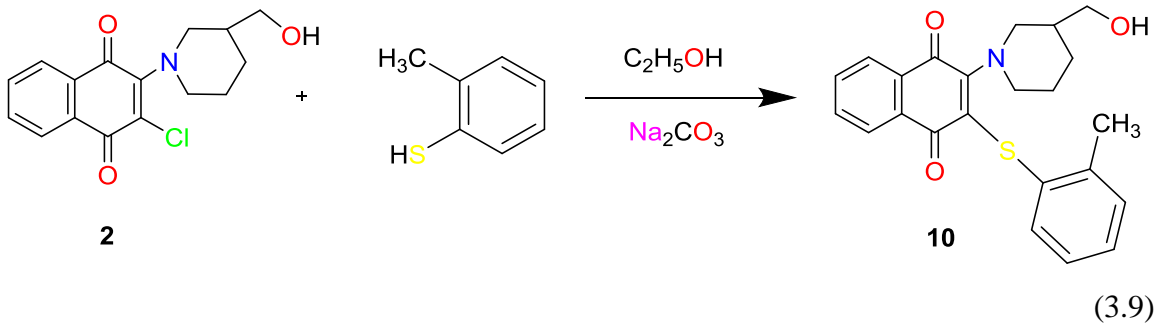
9 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grubları (C=O) $\delta=182.50$ 181.19 ppm'de, naftakinon aromatik kısmındaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta=125.92$, 126.92 , 131.12 , 131.29 , 132.66 , 133.81 , 133.90 , 155.56 ppm'de, hetsiklik grubuna ait karbonlar için ($-\text{CH}-$) karbonları $\delta=122.14$, 129.16 , 134.12 ppm'de, ($-\text{CH}_3$) karbon $\delta=34.24$ ppm'de, piperidin halkasına ait iki (N-CH_2) karbonlar için $\delta=53.70$, 56.87 , piperidin halkasına ait karbonlar için, $\delta=25.21$, 26.65 , 44.43 ppm'de ve ($-\text{OCH}_2-$) ait karbonlar için, $\delta=64.90$ ppm'de, gözlenmiştir.



Şekil 3.32: 9 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

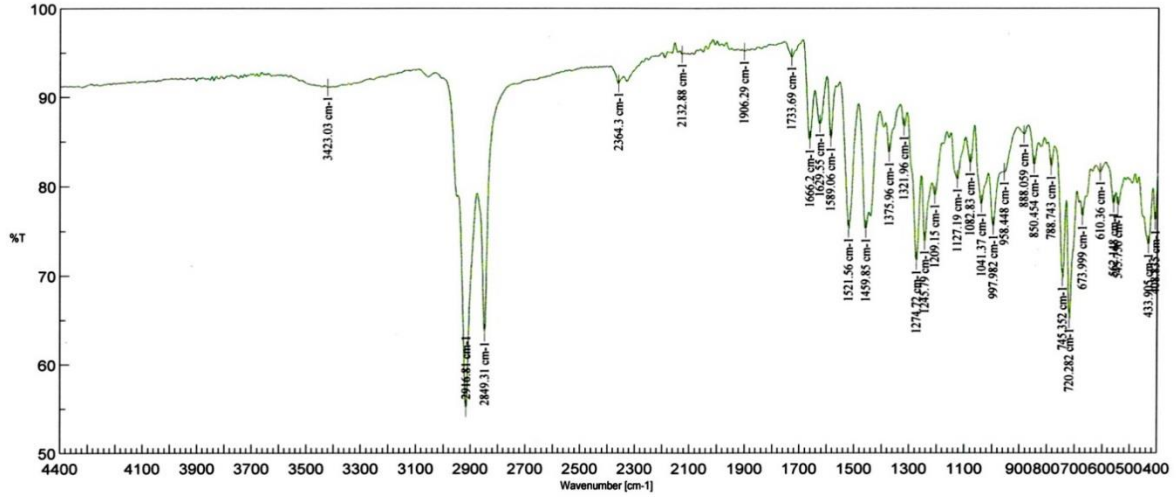
3.1.9. 2-Kloro-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile *o*-tiyokresol reaksiyonu:

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion'un (2), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında *o*-tiyokresol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe naftakinon (10) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.



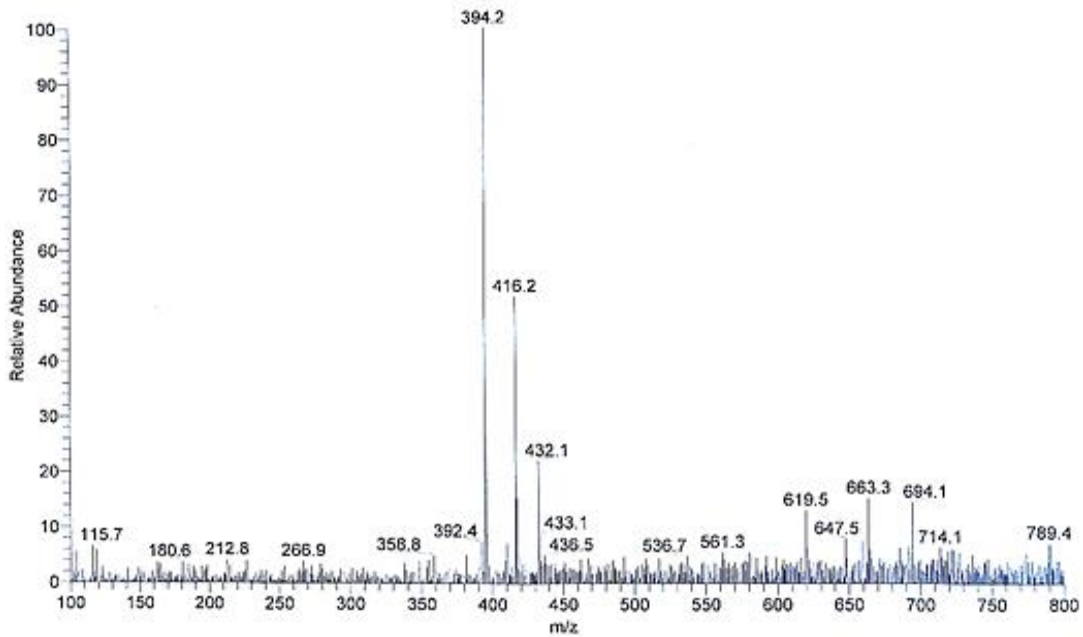
10 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2916\text{-}2849\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu=1666\text{ cm}^{-1}$ de, aromatik

halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1629\text{-}1589\text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (-OH) grubuna ait gerilme bantları $\nu = 3423\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



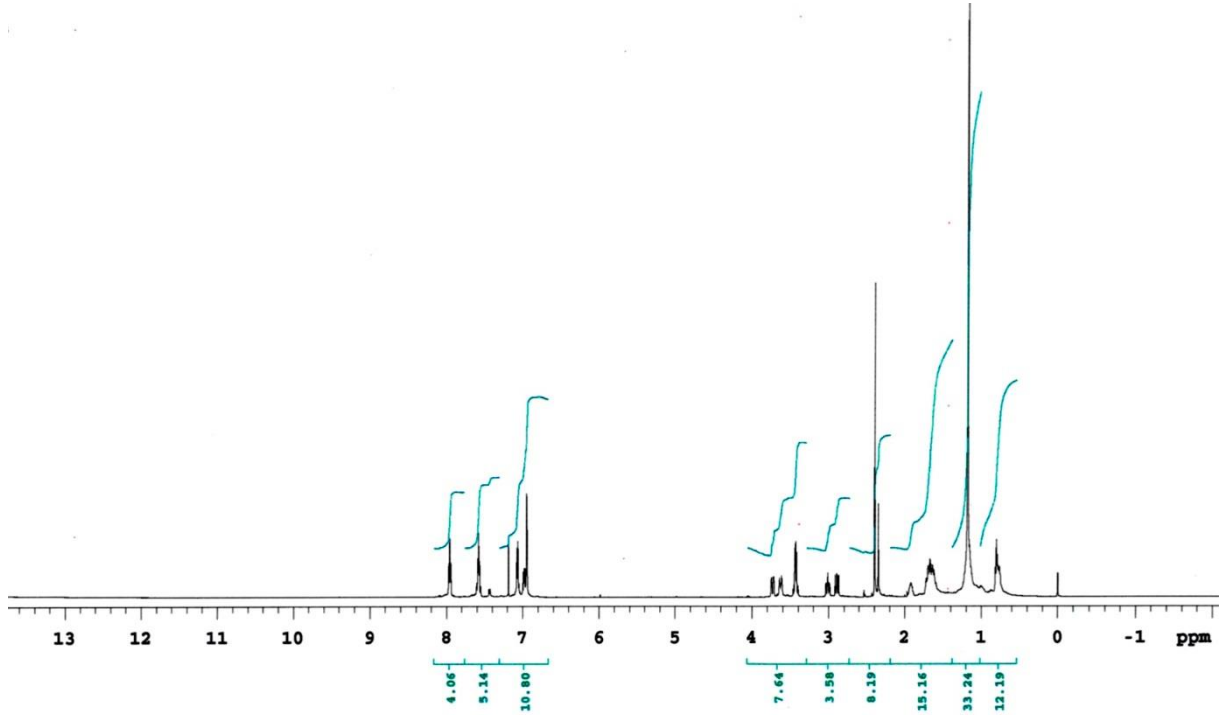
Şekil 3.33: 10 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$ ($M_A = 393.50\text{ g/mol}$) olan (10) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (10) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 394.2\text{ [M+H]}^+$ olarak belirlendi.



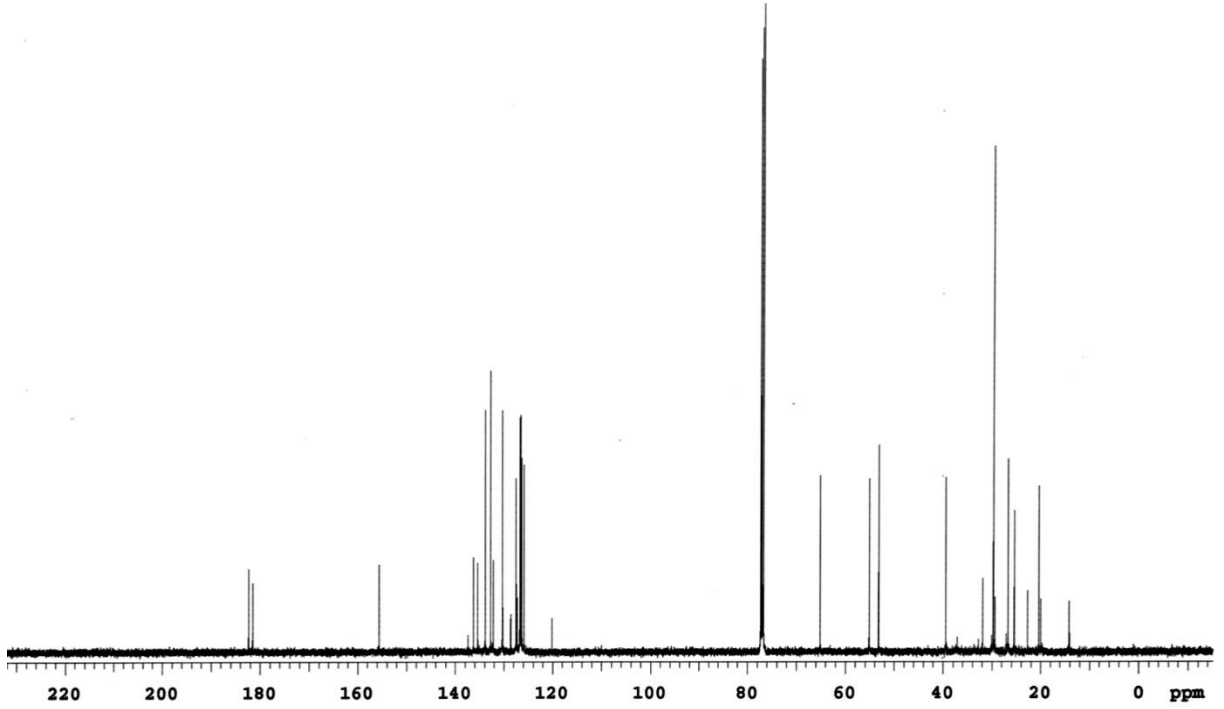
Şekil 3.34: 10 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

10 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=6.90\text{-}8.00$ ppm'de multipler şeklinde, ($-\text{OH}$) ait hidrojenler $\delta= 3.51$ ppm'de singlet, ($-\text{OCH}_2-$) ait hidrojenler $\delta=3.65\text{-}3.85$ ppm'de multipler, piperidin halkasındaki iki ($-\text{N-CH}_2-$) ait hidrojenler $\delta= 3.49\text{-}3.56$, $2.43\text{-}2.51$ ppm'de multipler, piperidin halkasına ait hidrojenler ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$) $\delta=0.74\text{-}1.89$ ppm'de multipler, ($-\text{CH}_3$) hidrojenler $\delta=2.37$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.35: **10** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

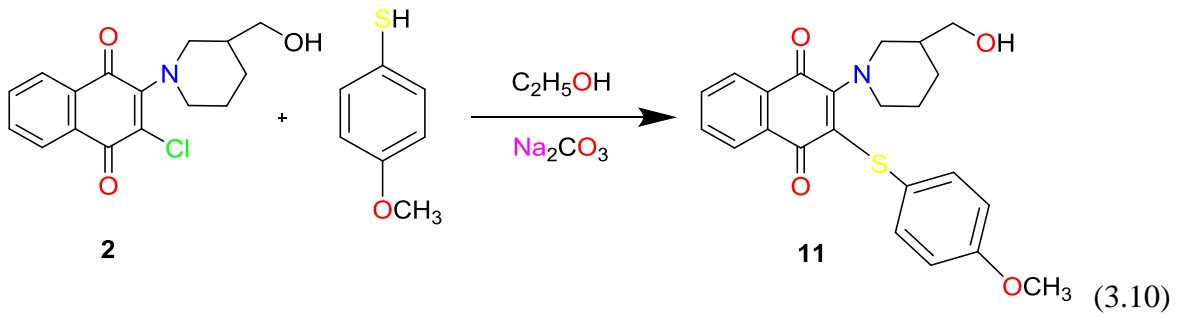
10 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonil grupları (C=O) $\delta=181.5, 182.5$ ppm'de, aromatik kısmındaki (C , $-\text{CH}_{\text{arom}}$) karbonları $\delta=120.1, 125.8, 126.3, 126.7, 127.5, 128.6, 130.3, 132.2, 132.7, 133.8, 135.4, 137.3, 155.6$ ppm'de, piperidin halkasındaki iki (N-CH_2) karbonlar için $\delta=53.2, 55.3$, piperidin halkasına ait karbonlar için, $\delta=25.4, 29.3, 39.4$ ppm'de ve ($-\text{OCH}_2-$) ait karbonlar için, $\delta=65.1$ ppm'de, ($-\text{CH}_3$) ait karbon için, $\delta=20.3$ ppm'de gözlenmiştir.



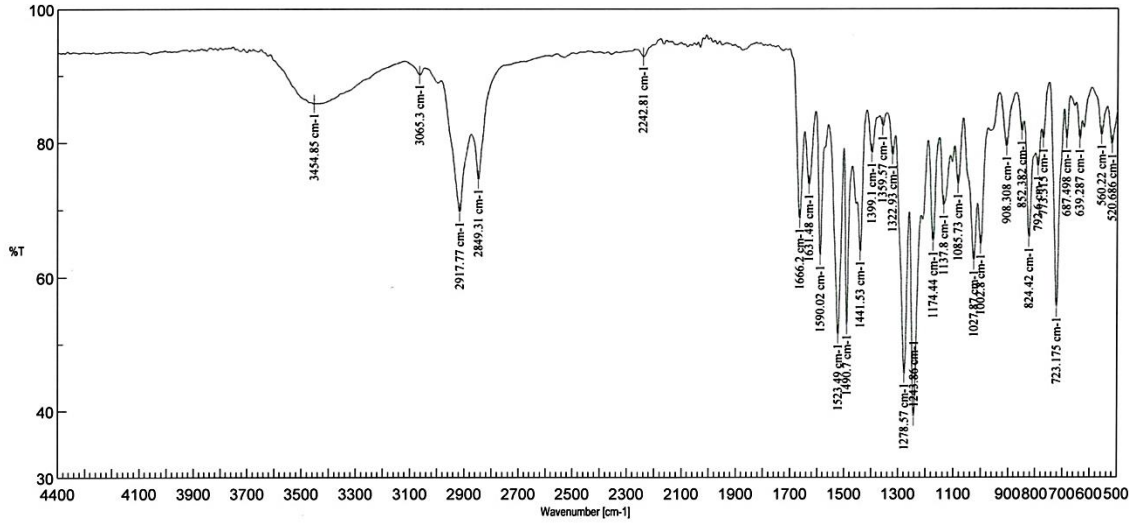
Şekil 3.36: 10 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.10. 2-Kloro-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 4-Metoksitiyofenol reaksiyonu:

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion'un (2), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 4-Metoksitiyofenol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe naftakinon (11) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

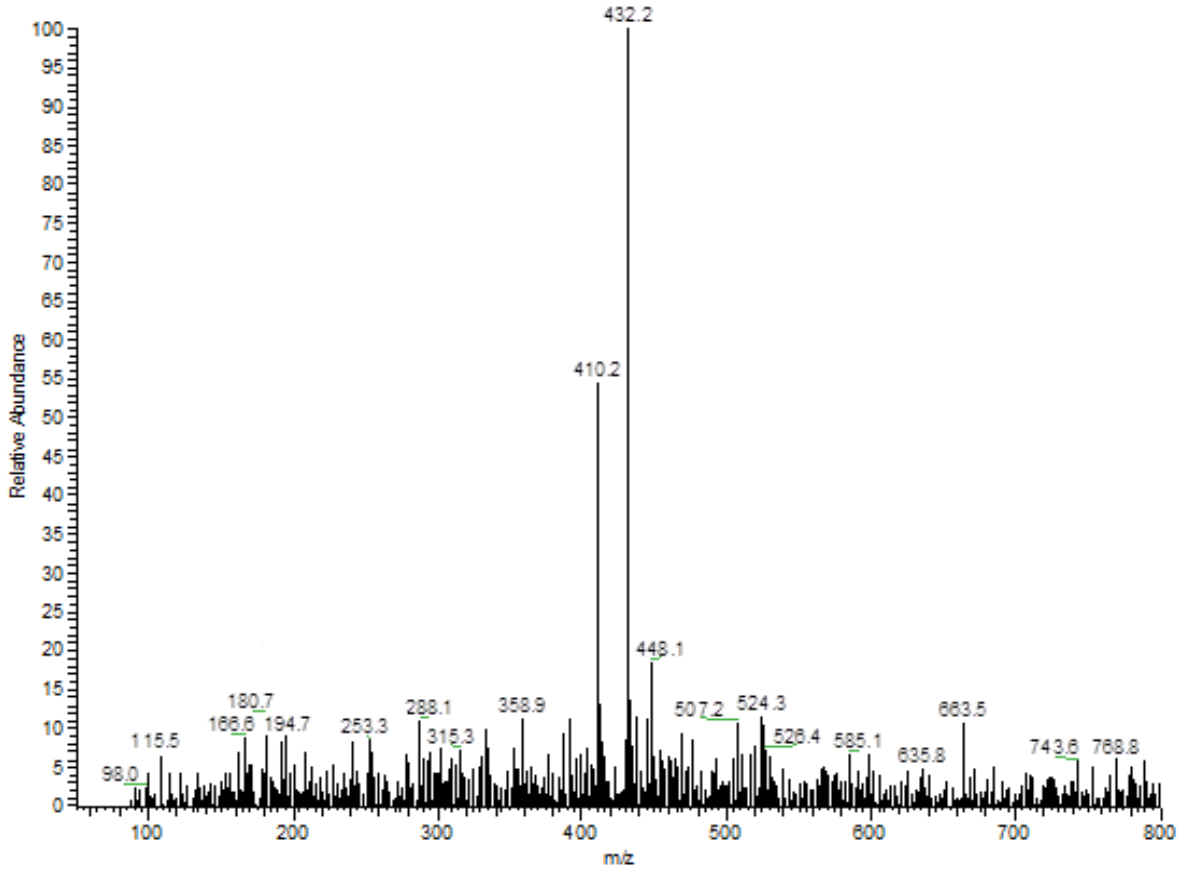


11 Bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3065 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2917\text{-}2849 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) gerilme bandı $\nu= 1666 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 1590 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (-OH) grubuna ait gerilme bantları $\nu= 3454 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



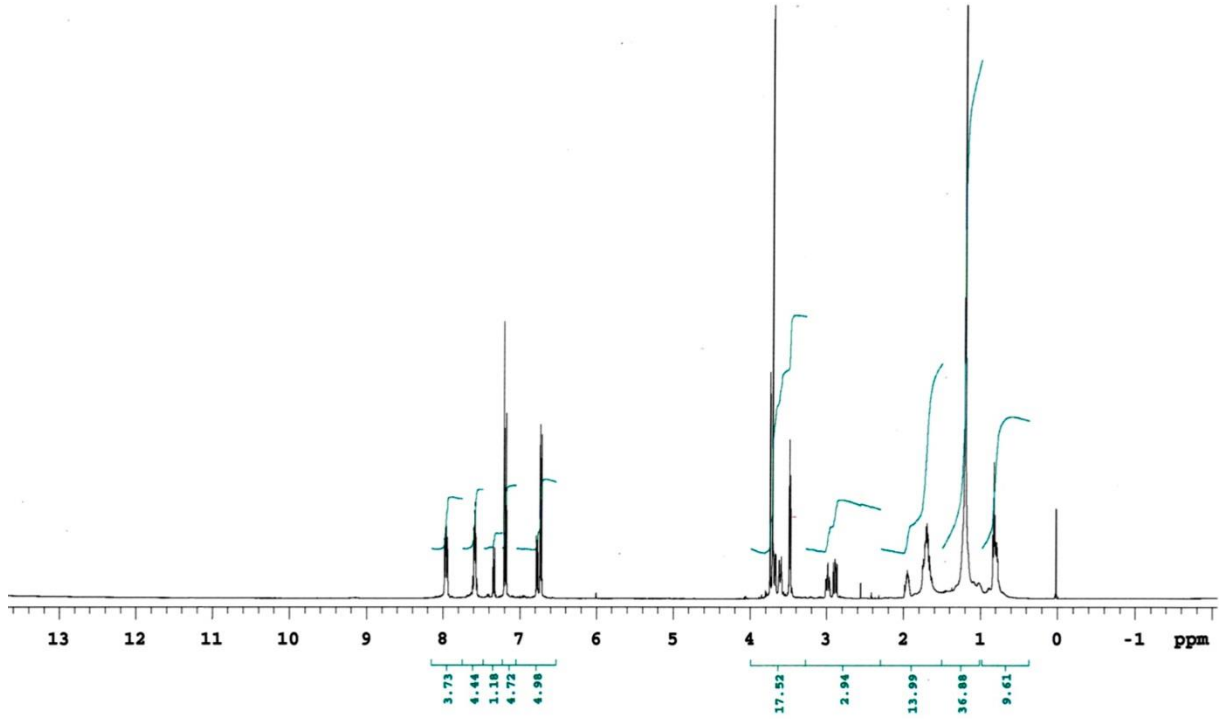
Şekil 3.37: **11** Bileşğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : C₂₃H₂₃NO₄S (M_A = 409.50 g/mol) olan (**11**) bileşğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniğı kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**11**) bileşğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 432.2 [M+Na]^+$ olarak belirlendi.



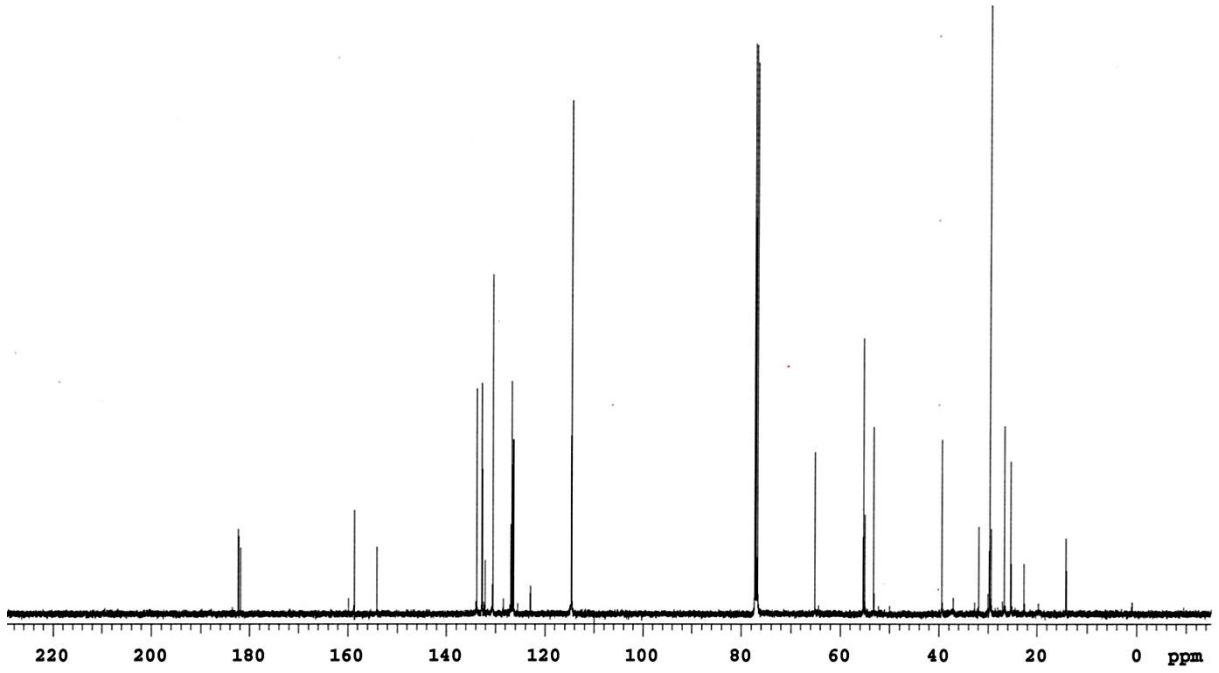
Şekil 3.38: 11 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

11 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon ve aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=6.70\text{-}8.00$ ppm'de multipler şeklinde, ($-\text{OH}$) ait hidrojenler $\delta=3.51$ ppm'de singlet, (O-CH_2-) ait hidrojenler $\delta=3.59\text{-}3.63$ ppm'de multipler, piperidin halkasına ait hidrojenler ($-\text{N-CH}_2-$) $\delta=2.86\text{-}2.96$, $3.47\text{-}3.49$ ppm'de multipler ve ($-\text{CH}_2-$) ve ($-\text{CH}-$) $\delta=0.74\text{-}1.74$ ppm'de multipler, (O-CH_3) ait hidrojenler $\delta=3.74$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.39: 11 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

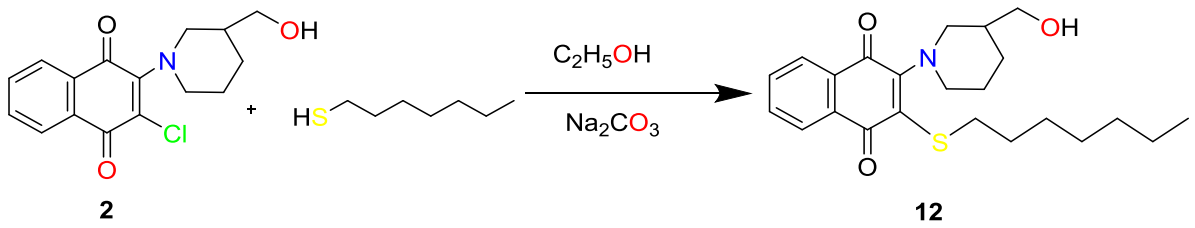
11 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonil grupları (C=O) $\delta=182.2, 181.9$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($\text{C}, -\text{CH}$)_{arom} karbonları $\delta=114.5, 122.9, 125.5, 126.3, 130.5, 132.6, 132.7, 133.9, 154.0, 158.5$ ppm'de, ($-\text{OCH}_3$) ait karbonlar için, $\delta=55.3$ ppm'de, piperidin halkaya ait karbonlar için, $\delta=22.6, 29.6, 39.4, 53.2, 55.2$ ppm'de ve ($-\text{OCH}_2-$) ait karbonlar için, $\delta=65.1$ ppm'de, gözlenmiştir.



Şekil 3.40: 11 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

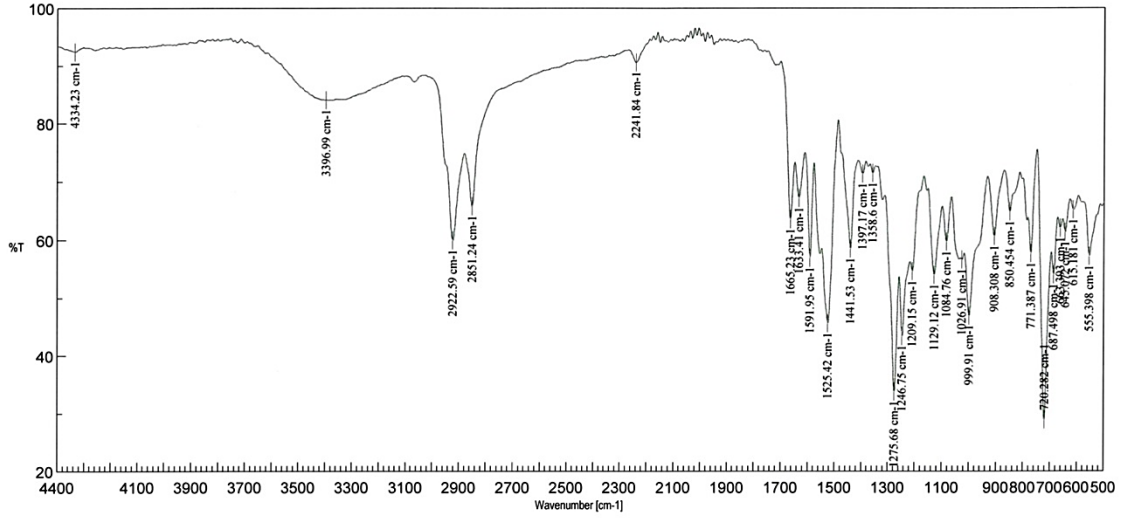
3.1.11. 2-Kloro-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 1-Heptantiyol reaksiyonu:

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion'un (2), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1-heptantiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe naftakinon (12) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.



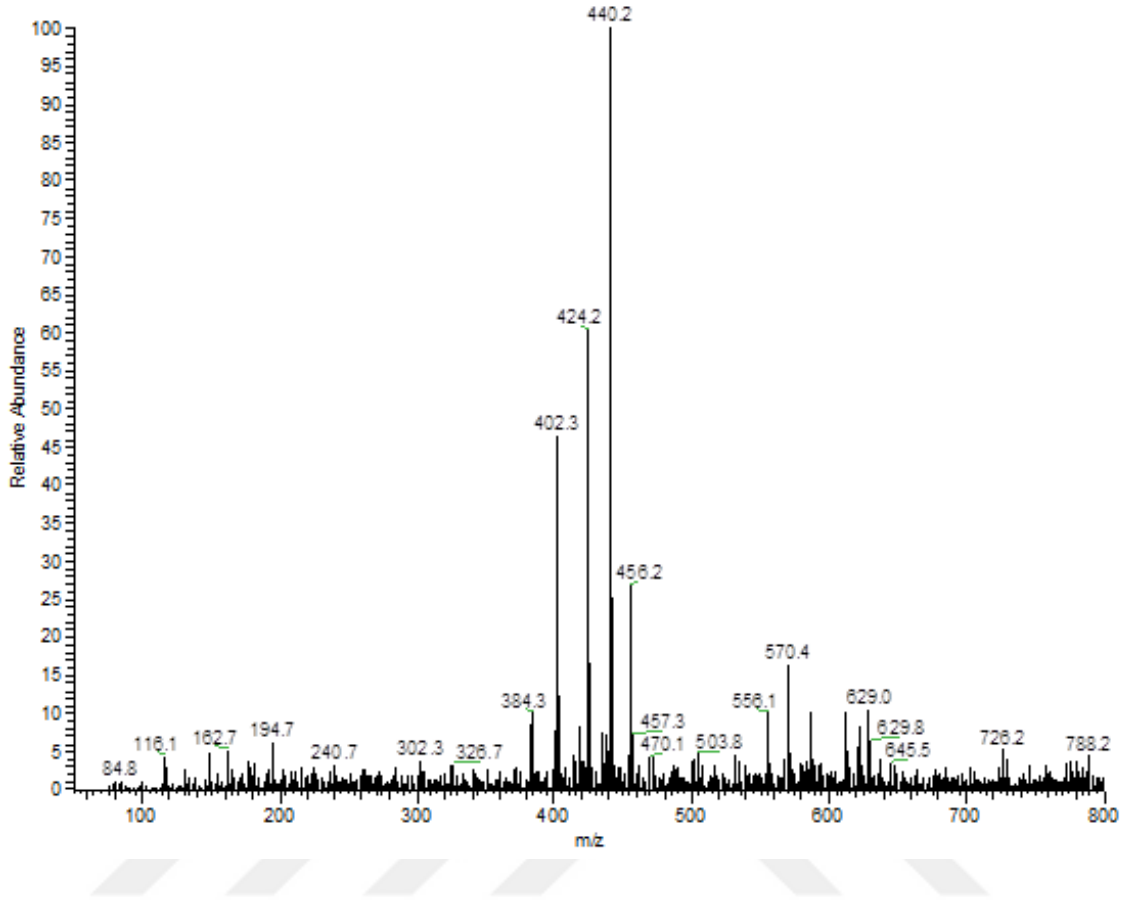
(3.11)

12 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2922-2851 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu= 1665 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 1633-1591 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (-OH) grubu ait gerilme bantları $\nu= 3396 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



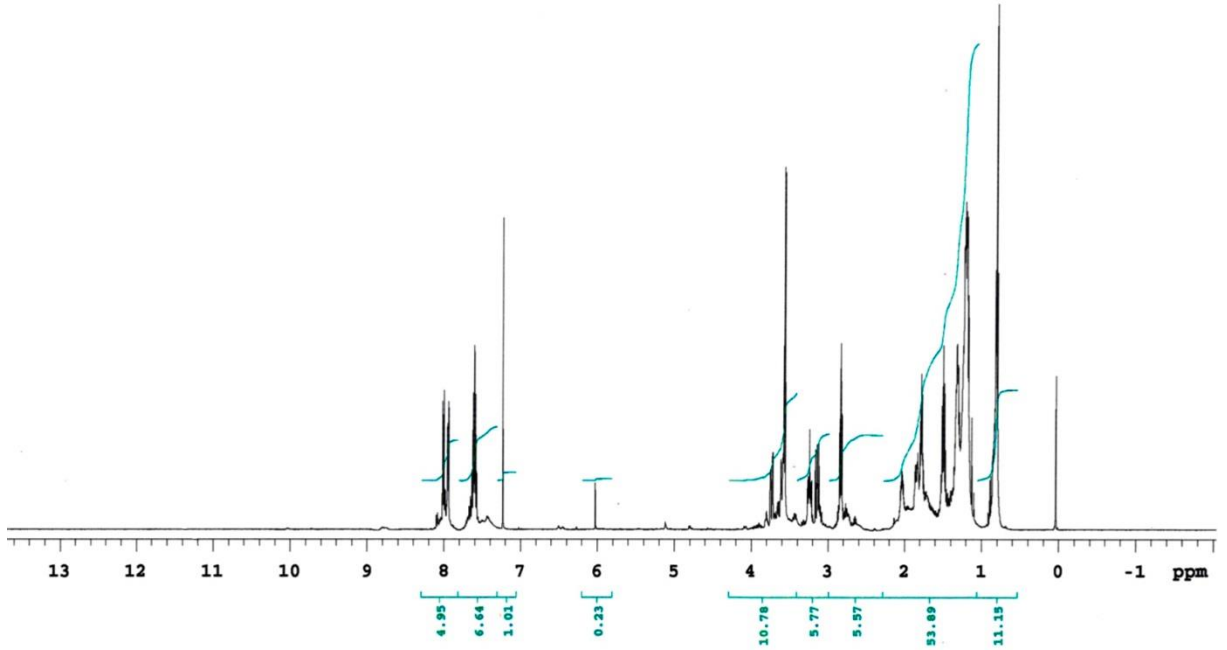
Şekil 3.41: **12** Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{S}$ ($M_A = 401.57 \text{ g/mol}$) olan (**12**) bileşiminin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**12**) bileşiminin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 440.2 [\text{M}+\text{K}]^+$ olarak belirlendi.



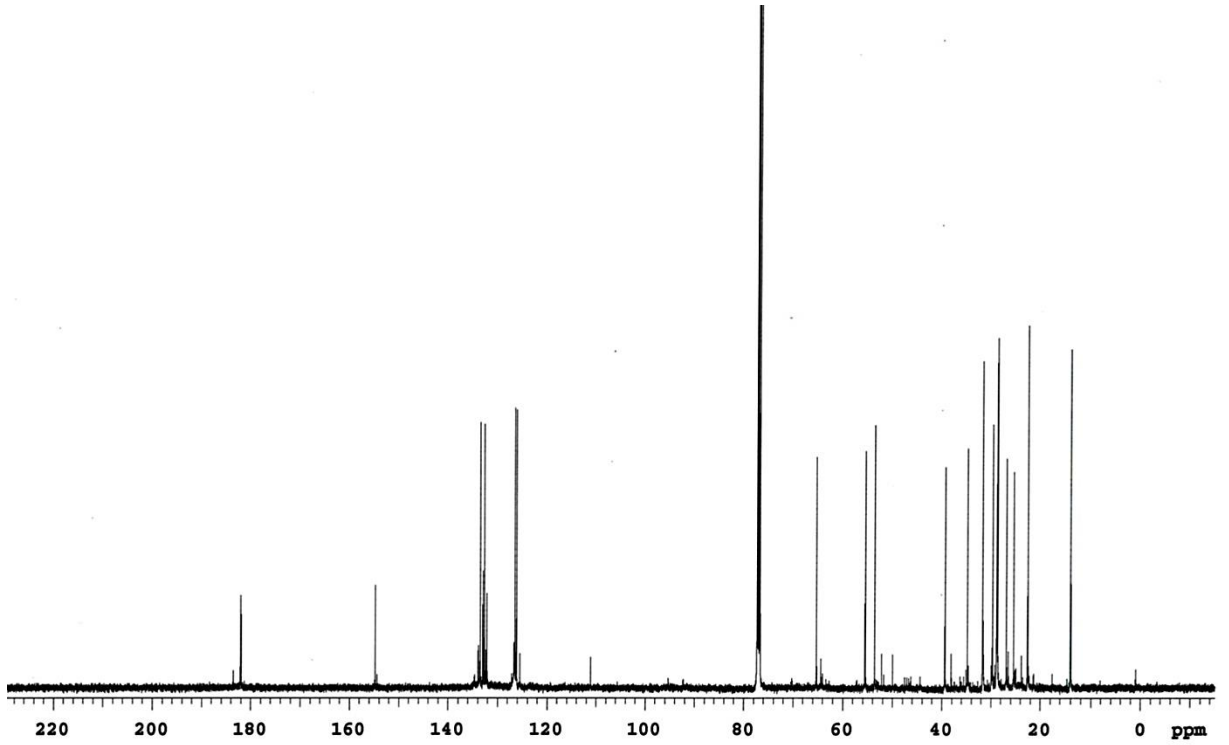
Şekil 3.42: 12 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

12 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta=7.59-8.12$ ppm'de multipler şeklinde, (-OH) ait hidrojenler $\delta=3.51$ ppm'de singlet, (O-CH₂-) ait hidrojenler $\delta=3.58-3.61$ ppm'de multipler, piperidin halkasına ait hidrojenler (-CH₂-) ve (-CH-) $\delta=0.74-1.86$ ppm'de multipler, (S-CH₂-) $\delta=3.57$ alifatik zinciri ait hidrojenler $\delta=0.74-3.24$ ppm'de multipler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.43: 12 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

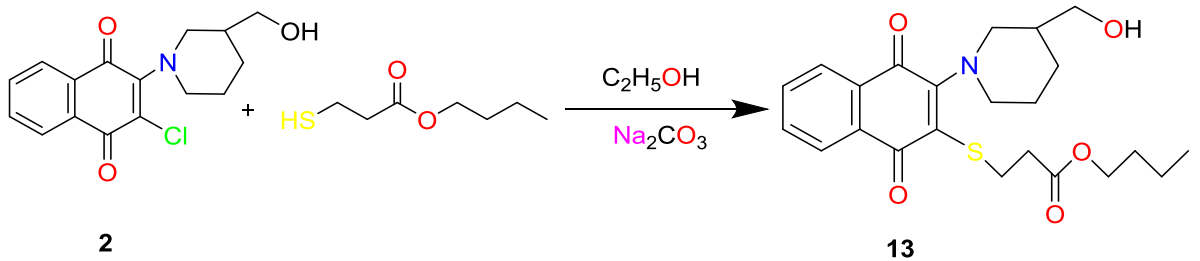
12 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grubları (C=O) $\delta=182.9, 182.0$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($\text{C}, -\text{CH}$)_{arom} karbonları $\delta=126.1, 127.1, 132.0, 132.2, 133.5, 134.6, 155.0$ ppm'de, piperidin halkasına ait karbonlar için, $\delta=23.8, 28.6, 49.9, 53.6, 55.5$ ppm'de ve ($-\text{OCH}_2-$) ait karbonlar için, $\delta=65.3$ ppm'de, alifatik kısımdaki (S-CH_2-) $\delta=34.6$, ($-\text{CH}_2$) ve (CH_3) karbonları $\delta=14.0, 22.5, 28.7, 28.8, 28.9, 31.5$, ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 3.44: 12 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.12. 2-Kloro-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile Butil-3-merkpto propiyonat (13) reaksiyonu:

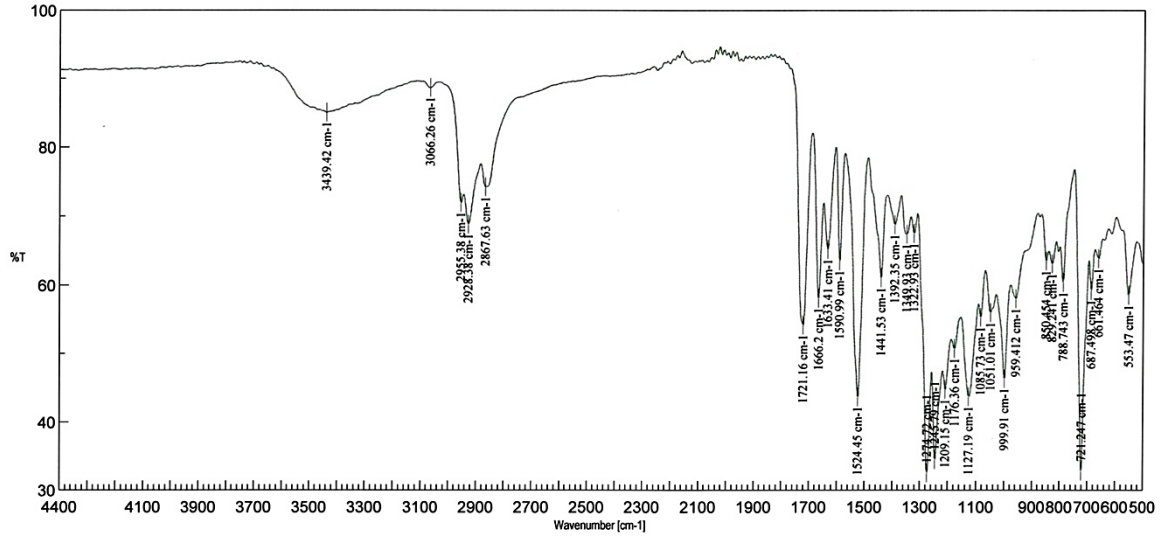
2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion'un (2), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında butil-3-merkpto propiyonat ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe naftakinon (13) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.



(3.12)

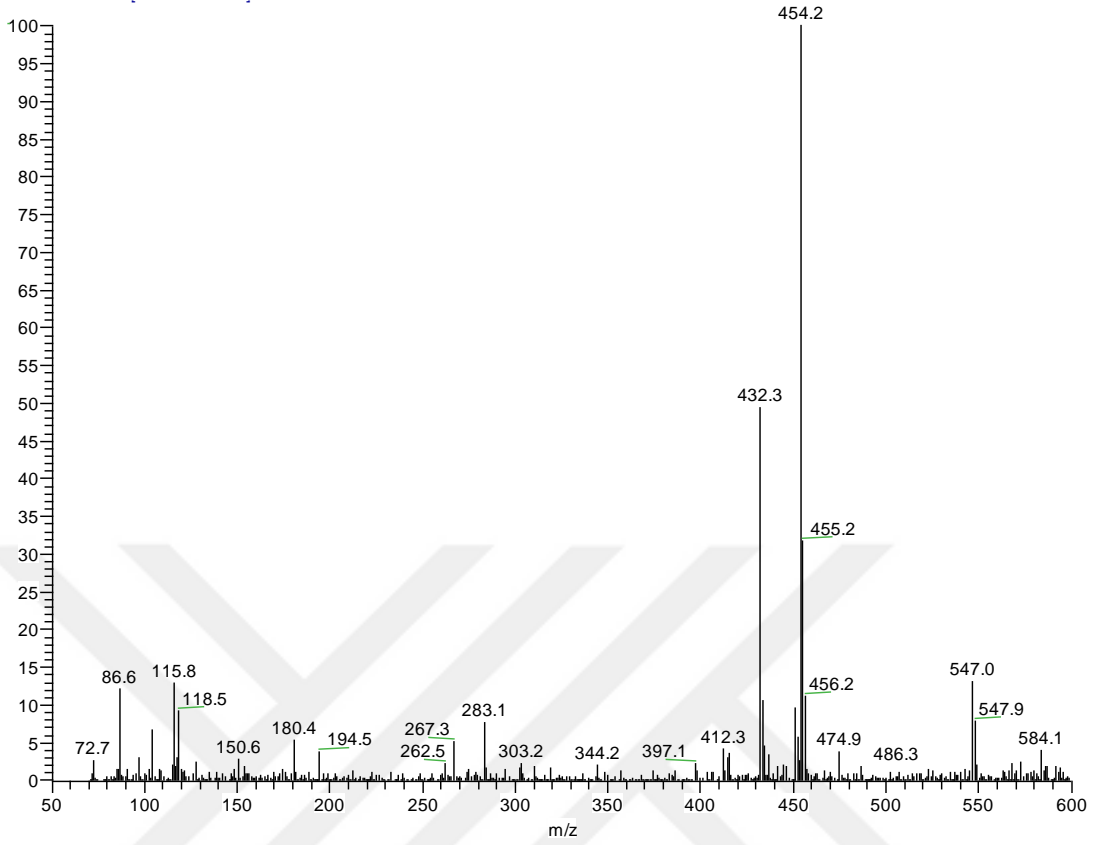
13 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2928-2867\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu=1666\text{ cm}^{-1}$ de, ester karbonil

guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu=1721 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 1633\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (-OH) ait gerilme bantları $\nu= 3439 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



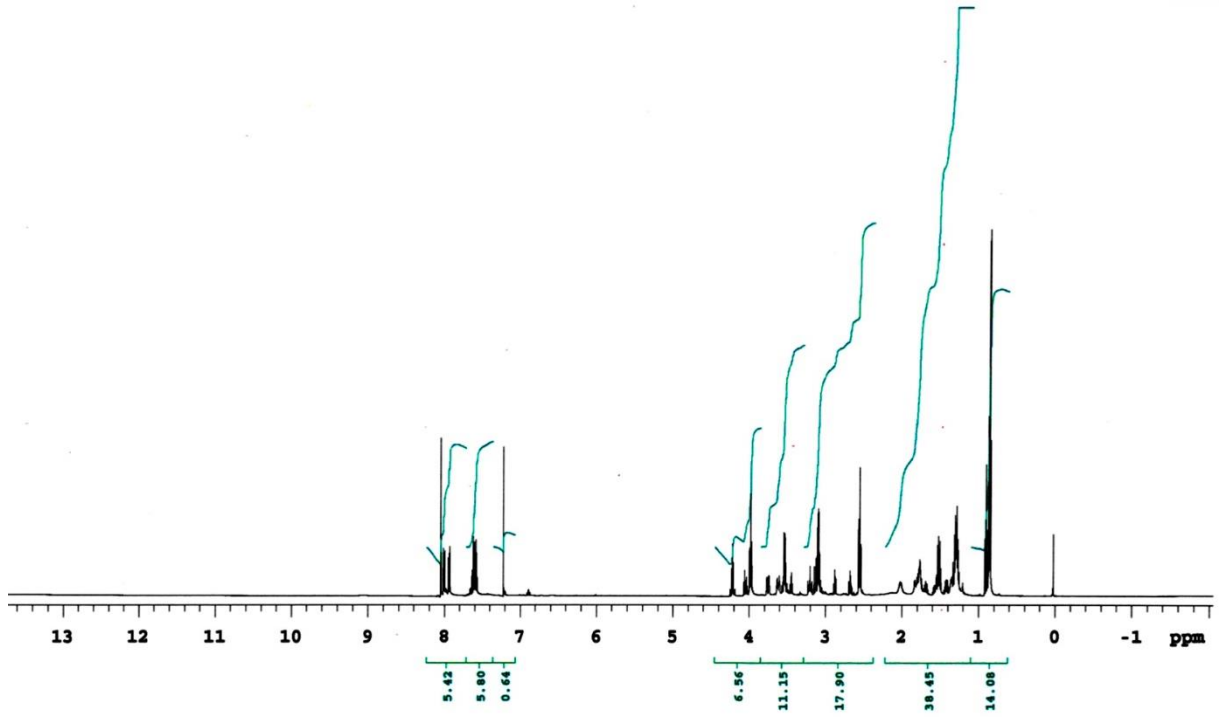
Şekil 3.45: **13** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{S}$ ($M_A = 431.55 \text{ g/mol}$) olan (**13**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**13**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 454.2 [\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi.



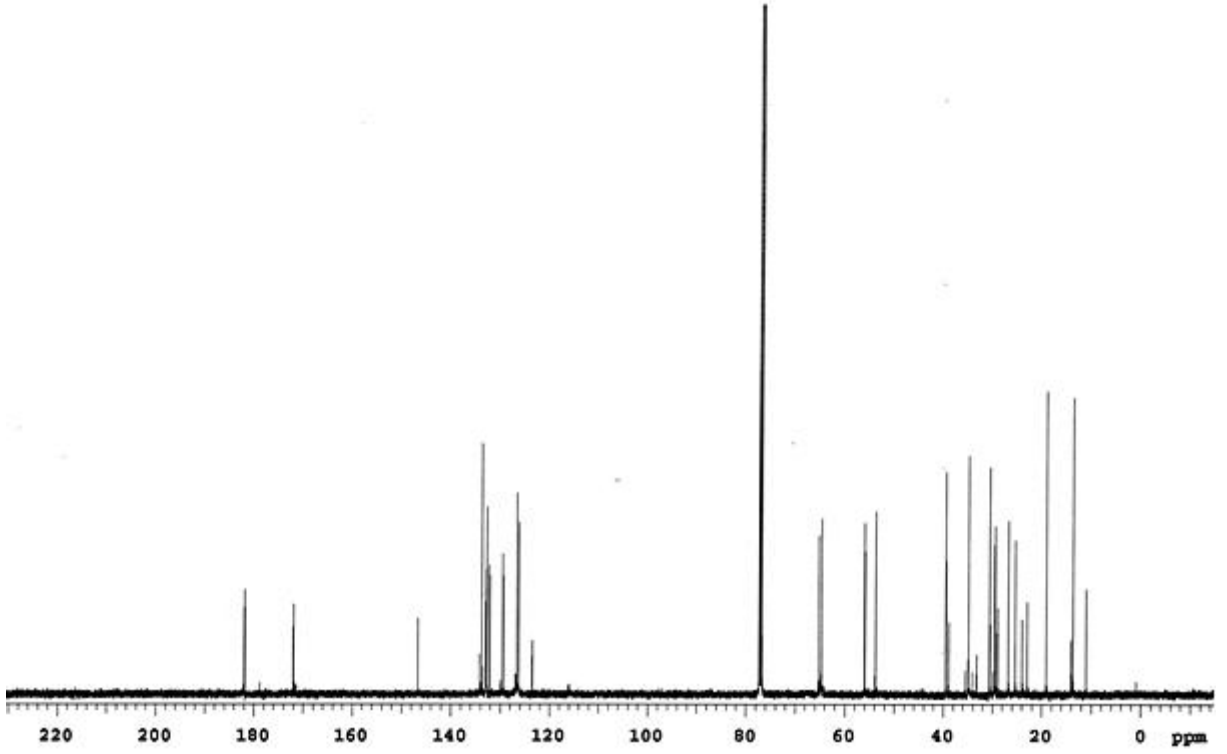
Şekil 3.46: 13 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

13 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=7.53-8.08$ ppm'de multipler şeklinde, alifatik zinciri ait hidrojenler (CH_2 ve CH_3) $\delta=0.92-4.22$ ppm'de multipler şeklinde, ($-\text{OH}$) $\delta=3.51$ ppm'de singlet, ($-\text{OCH}_2-$) hidrojenler $\delta=3.43-3.63$ ppm'de multipler, piperidin halkasındaki iki ($-\text{N-CH}_2-$) ait hidrojenler $\delta=2.66-2.69, 3.08-3.20$ ppm'de multipler, piperidin halkasına ait hidrojenler ($-\text{CH}_2, -\text{CH}$) $\delta=0.74-1.82$ ppm'de multipler, olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.47: 13 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

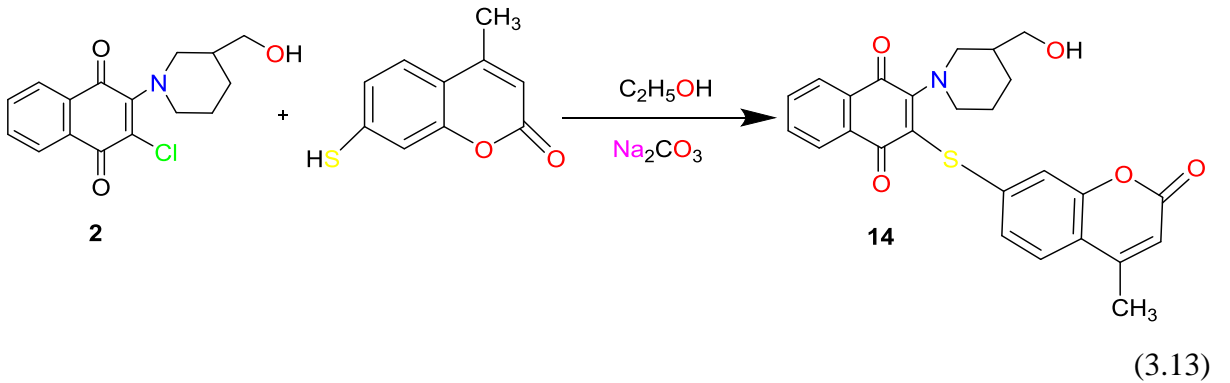
13 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grupları (C=O) $\delta=181.8, 181.81, 171.7$ ppm'de, naftakinon aromatik kısmındaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta=126.7, 129.4, 130.0, 132.1, 133.9, 134.2$ ppm'de, alifatik zincire ait karbonlar için ($-\text{CH}_2, \text{CH}_3$) karbonları $\delta=13.6, 19.0, 30.4, 30.6, 34.9, 64.6$ ppm'de, piperidin halkasına ait karbonlar için, $\delta=23.9, 28.8, 39.4, 53.8, 56.0$ ppm'de ve ($-\text{OCH}_2-$) ait karbonlar için, $\delta=65.0$ ppm'de, gözlenmiştir.



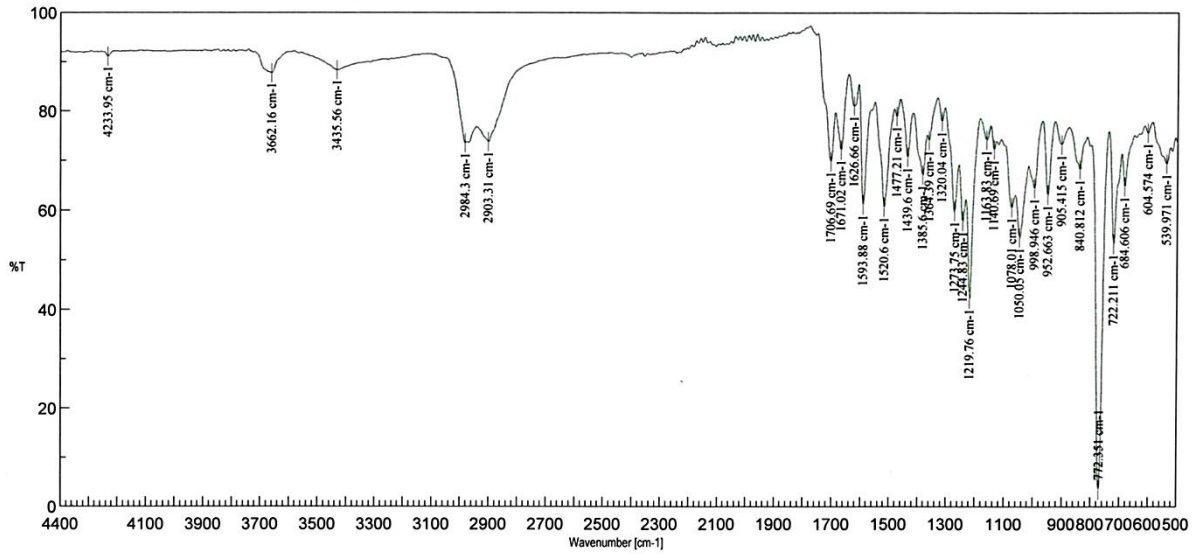
Şekil 3.48: 13 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.13. 2-Kloro-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) ile 7-Merkapto-4-metil-kumarin reaksiyonu:

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion'un (2), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 7-Merkapto-4-metil-kumarin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe naftakinon (14) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

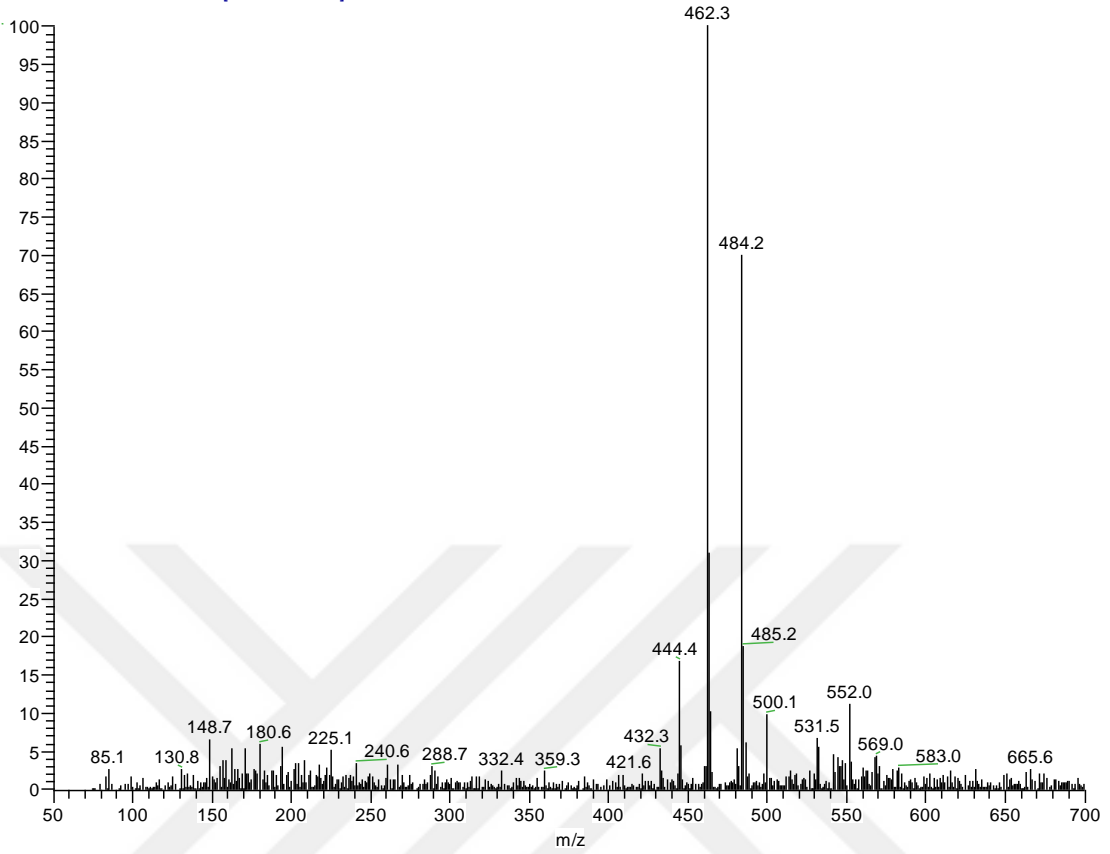


14 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2984\text{-}2903\text{ cm}^{-1}$ de, ester (C=O) gurubu ait gerilme bandı $\nu=1706\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) gerilme bandı $\nu=1671\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1626\text{-}1593\text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (-OH) ait gerilme bantları $\nu=3435\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



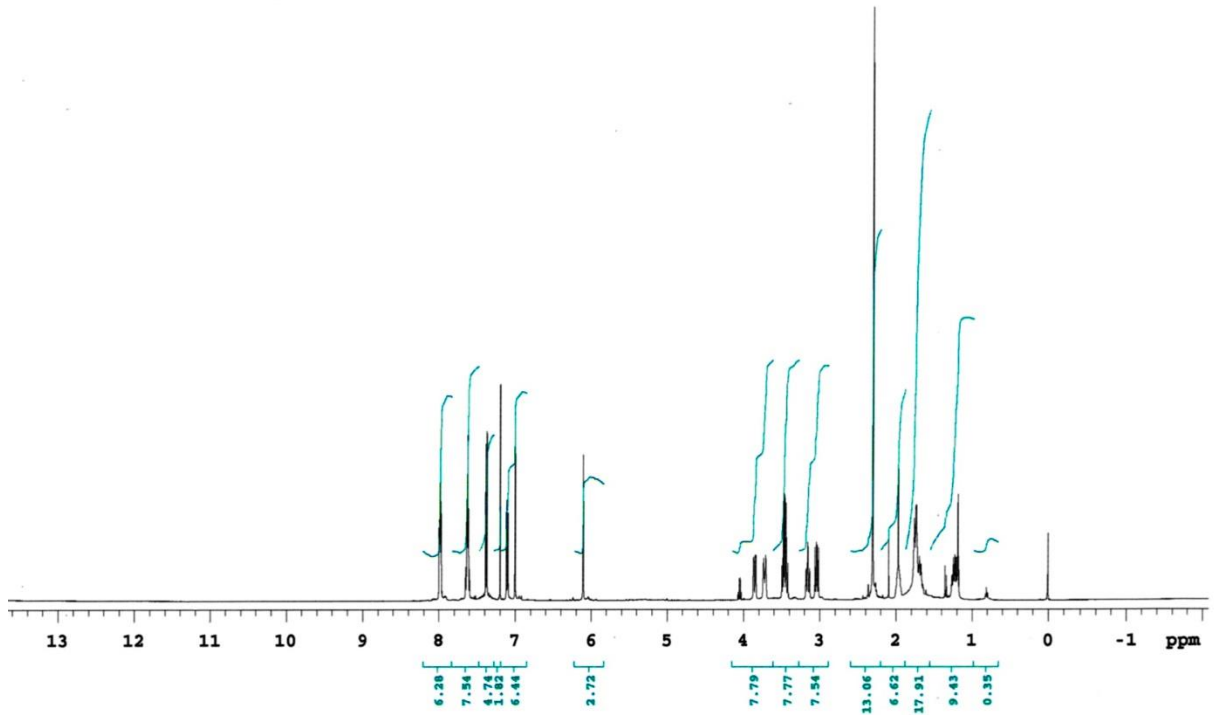
Şekil 3.49: **14** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{S}$ ($M_A = 461.53\text{ g/mol}$) olan (**14**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**14**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 462.3\text{ [M+H]}^+$ olarak belirlendi.



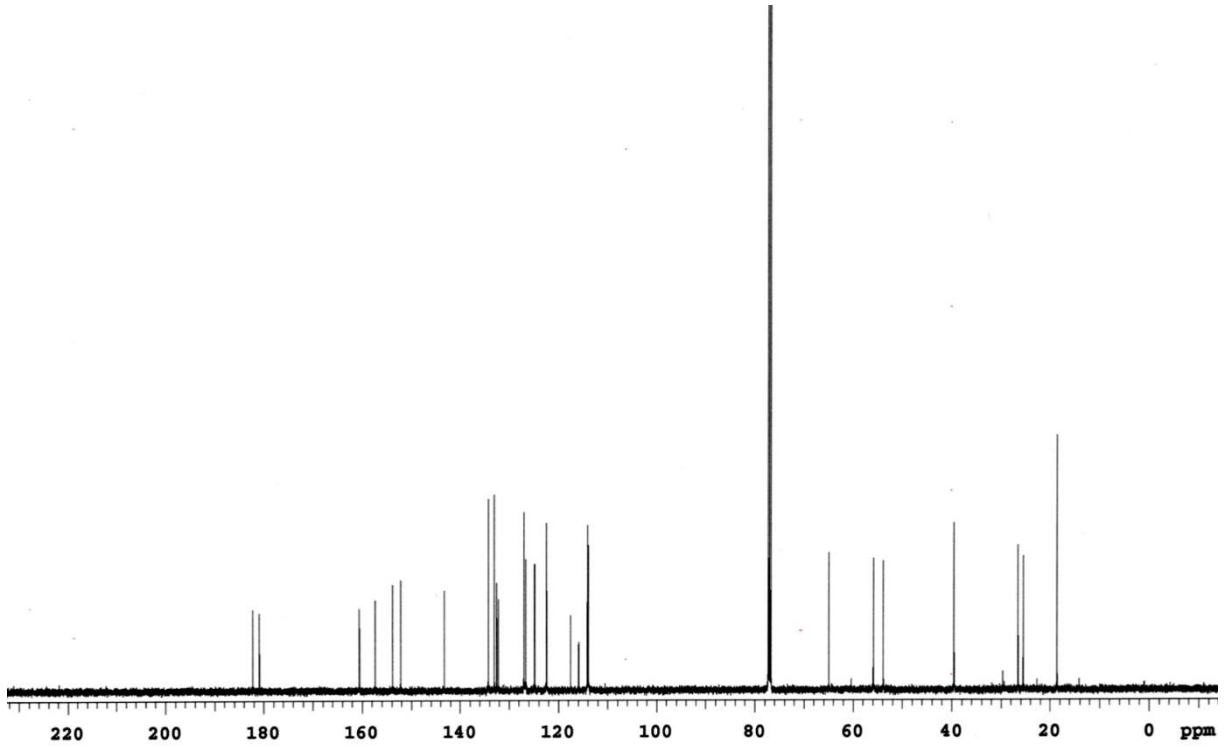
Şekil 3.50: 14 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

14 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=6.98\text{-}8.02$ ppm'de multiplet şeklinde, (-OH) ait hidrojenler $\delta=3.51$ ppm'de singlet, kumarindeki vinil protonu $\delta=6.09$ ppm'de singlet, ($\text{O-CH}_2\text{-}$) ait hidrojenler $\delta=3.71\text{-}3.87$ ppm'de multiplet, piperidin halkasındaki iki ($\text{N-CH}_2\text{-}$) ait hidrojenler $\delta=3.42\text{-}3.49$, $3.02\text{-}3.18$ ppm'de multiplet, piperidin halkasına ait hidrojenler ($\text{-CH}_2\text{-}$) ve (-CH-) $\delta=0.74\text{-}1.76$ ppm'de multiplet, lakton halkasındaki (-CH_3) ait hidrojenler $\delta= 2.30$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.51: 14 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

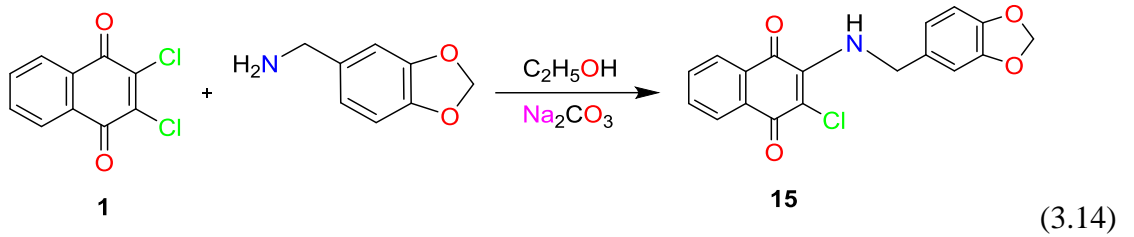
14 Bileşiğinin ¹³C-NMR(CDCl₃) spektrumunda; naftakinon grubuna ait karbonil grubları (C=O) δ =180.9, 182.1, 160.3 ppm'de, aromatik kısımdaki (-CH_{arom}) ve (C_{arom}) karbonları δ =113.9, 117.5, 122.4, 124.8, 125.8, 126.6, 127.0, 132.1, 132.5, 133.0, 134.2, 143.2, 152.1, 153.8, 157.3 ppm'de, piperidin halkasına ait karbonlar için, δ =25.2, 27.8, 40.0, 54.0, 56.3 ppm'de ve (-OCH₂-) ait karbonlar için, δ =65.0 ppm'de, (-CH₃) ait karbonlar için, δ =19.0 ppm'de, gözlenmiştir.



Şekil 3.52: 14 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

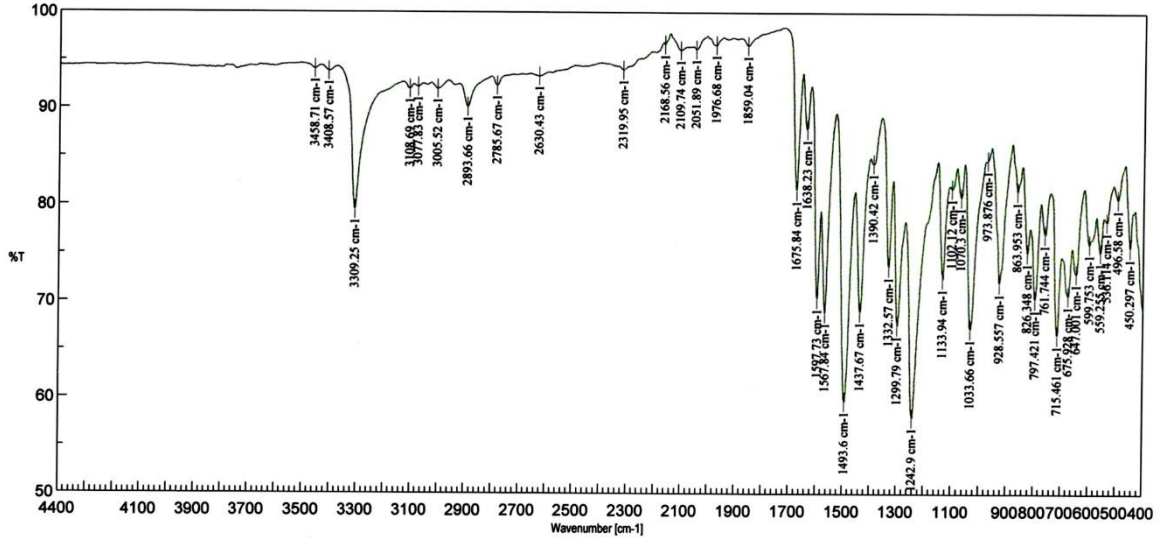
3.1.14. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon (1) ile Piperonylamin reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında piperonylamin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinen *N*-Süstitüe (15)²⁴⁶ bileşiği elde edildi. Sentezlenen bu bileşik, kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı.



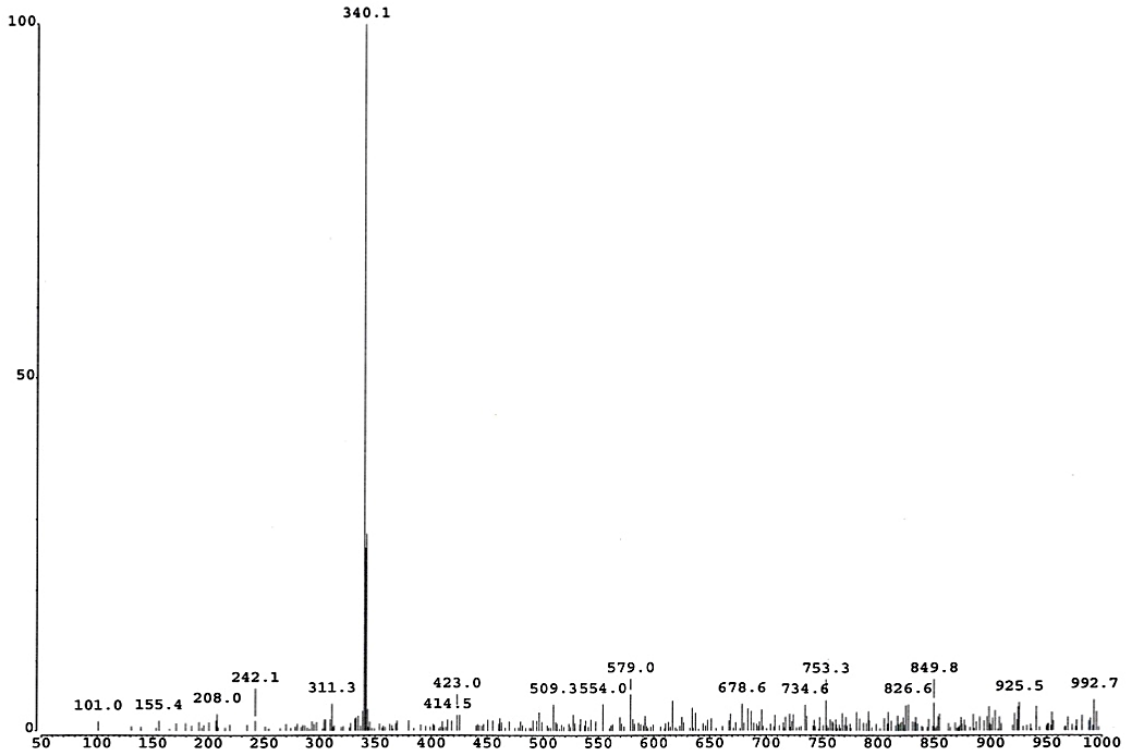
15 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3005 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2893\text{-}2785 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bantları $\nu = 1675 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C)

bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1638\text{-}1597\text{ cm}^{-1}$ de, (-NH) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3309\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



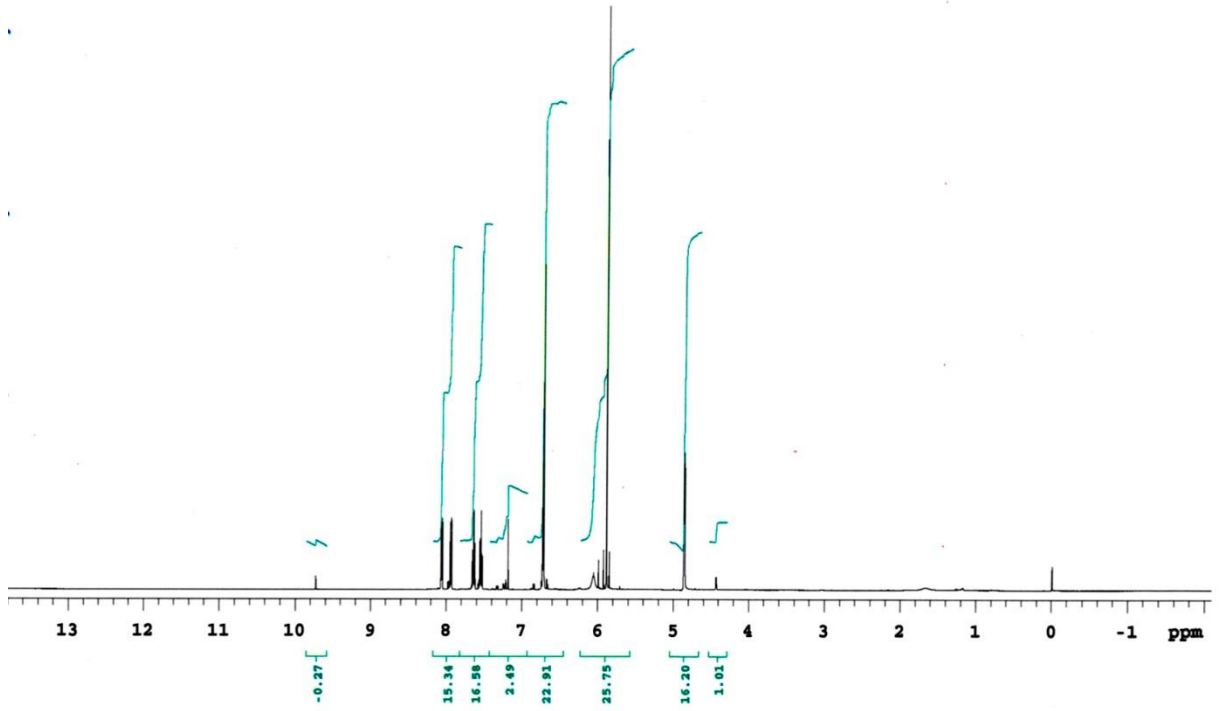
Şekil 3.53: **15** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ClNO}_4$ ($M_A = 341.75\text{ g/mol}$) olan (**15**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**15**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; $\text{MS}^+[\text{ESI}]$: $m/z = 340.1$ [M] olarak belirlendi.



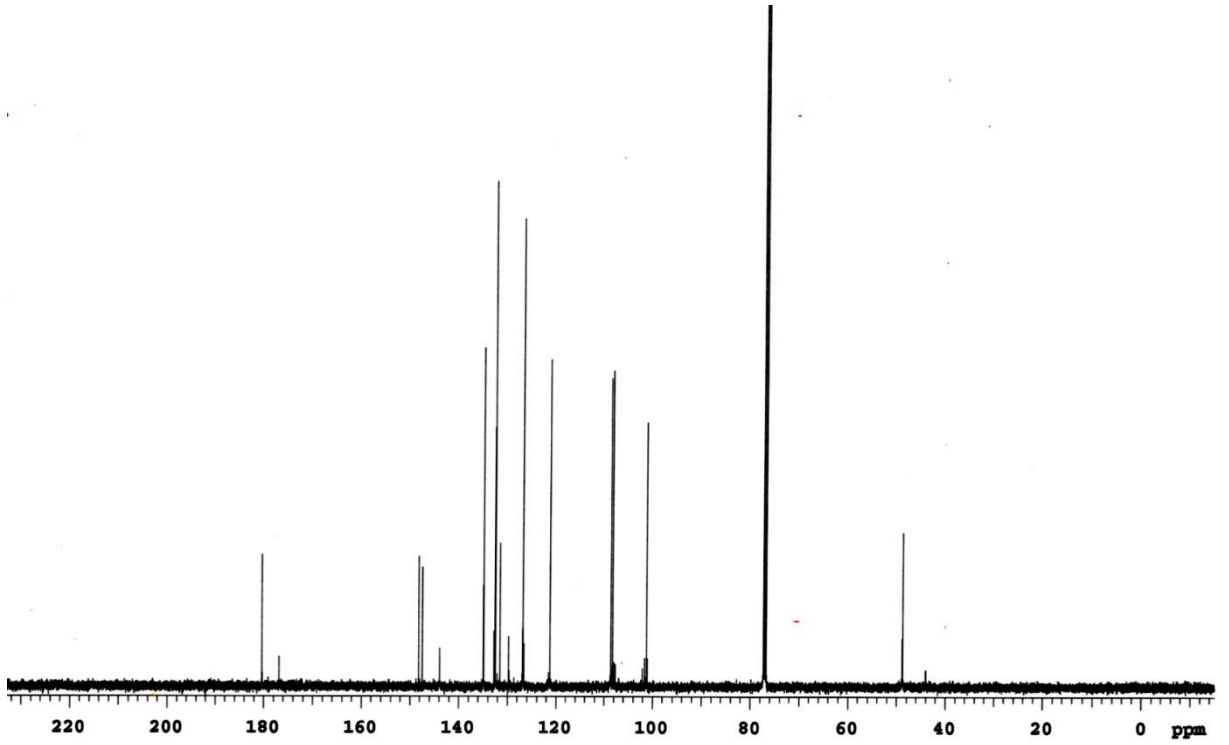
Şekil 3.54: 15 bileşiğinin MS(+ESI) Spektrumu.

15 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=6.70\text{-}8.10$ ppm'de multipllet şeklinde, ($-\text{NH}$) $\delta=6.00$ ppm'de singlet şeklinde gözlemlendi. ($-\text{N-CH}_2$) $\delta=4.98$ ppm'de singlet şeklinde ve 1,3-dioksil halkasına ait hidrojenler için, ($-\text{O-CH}_2\text{-O-}$) $\delta=5.98$ ppm'de bir singlet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.55: 15 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

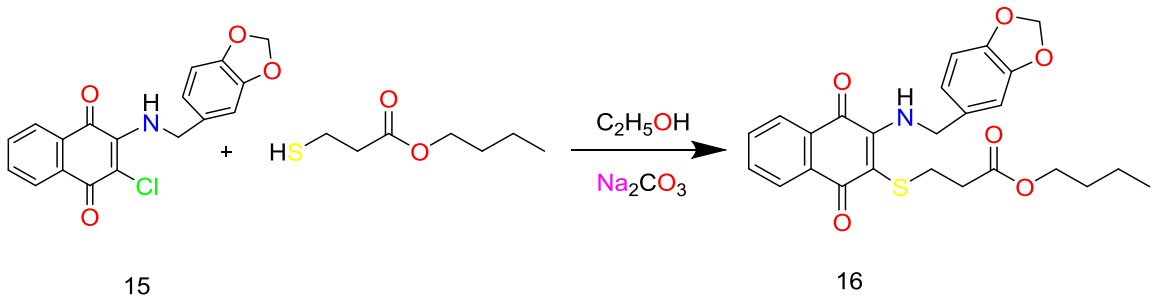
15 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; karbonil grupları (C=O) $\delta = 180.1, 178.0$ ppm'de, aromatik kısımdaki (-CH_{arom}) ve (C_{arom}) karbonları $\delta = 107.9, 108.6, 121.5, 126.6, 129.7, 132.5, 132.7, 134.8, 134.9, 143.9, 147.4, 148.1$ ppm'de gözlemlendi. (-N-CH₂) $\delta = 48.5$ ppm'de, 1,3-dioksil halkasına ait karbon için, (-O-CH₂-O-) $\delta = 101.3$ ppm'de şekilde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.56: 15 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.15. 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) ile Butil-3-merkaptopropiyonat reaksiyonu:

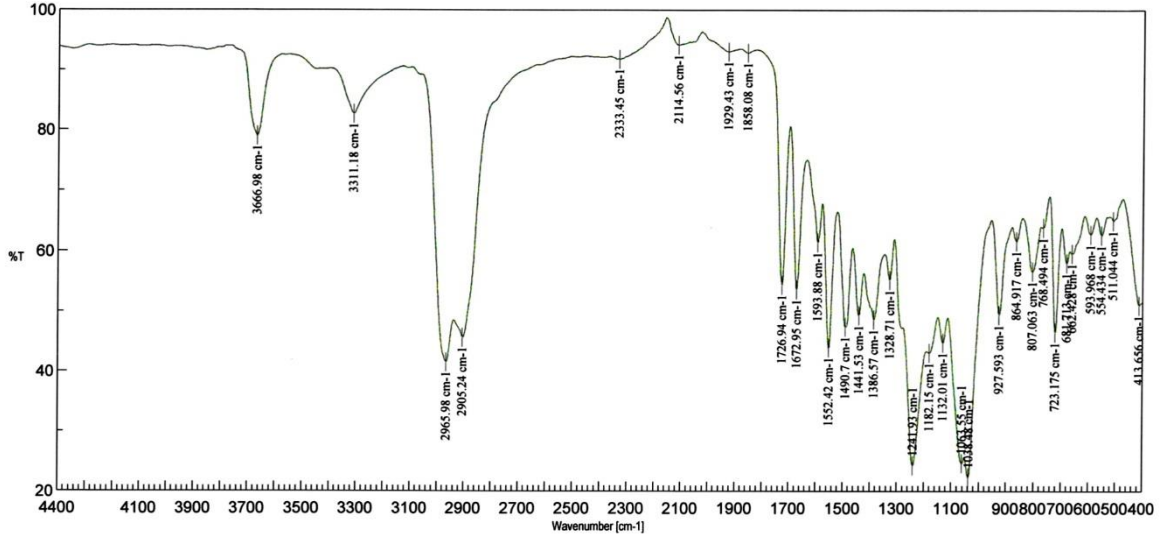
2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalene-1,4-dion'un (15), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında Butil-3-merkaptopropiyonat ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni *N,S*-Süstitüe naftakinon (16) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.



(3.15)

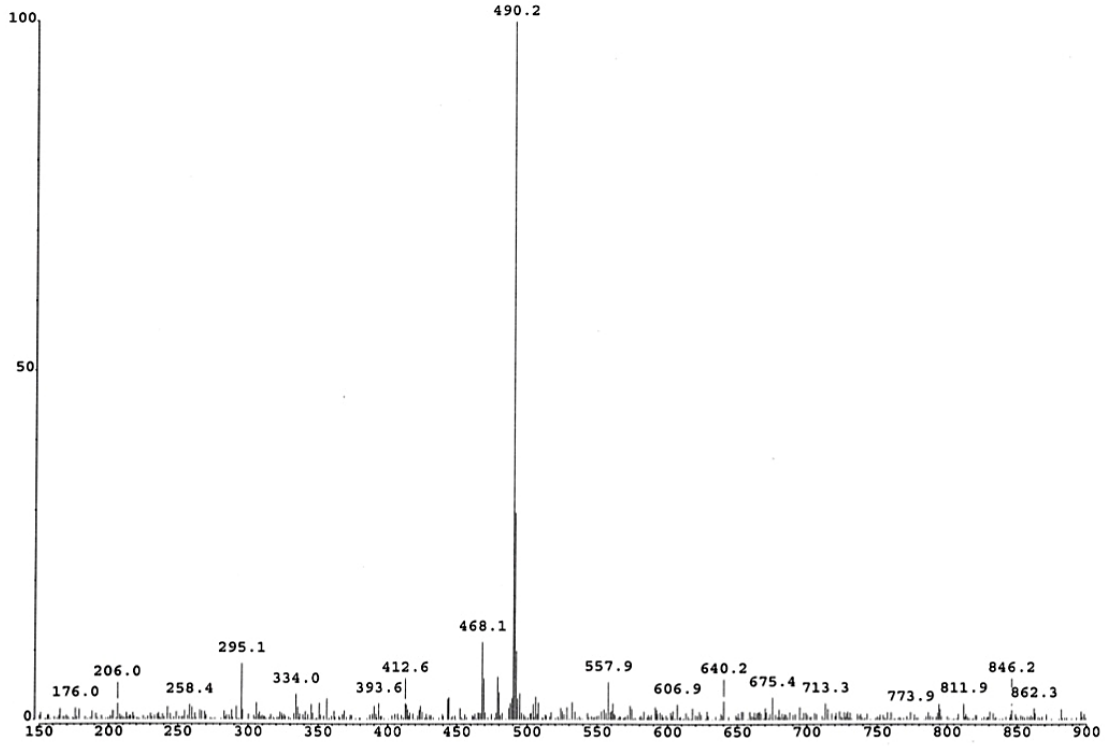
16 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2965\text{-}2905\text{ cm}^{-1}$ de, ester gruplarına ait (C=O) gerilme bantları $\nu = 1726\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O)

gerilme bantları $\nu = 1672 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1593 \text{ cm}^{-1}$ de, (-NH) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3311 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



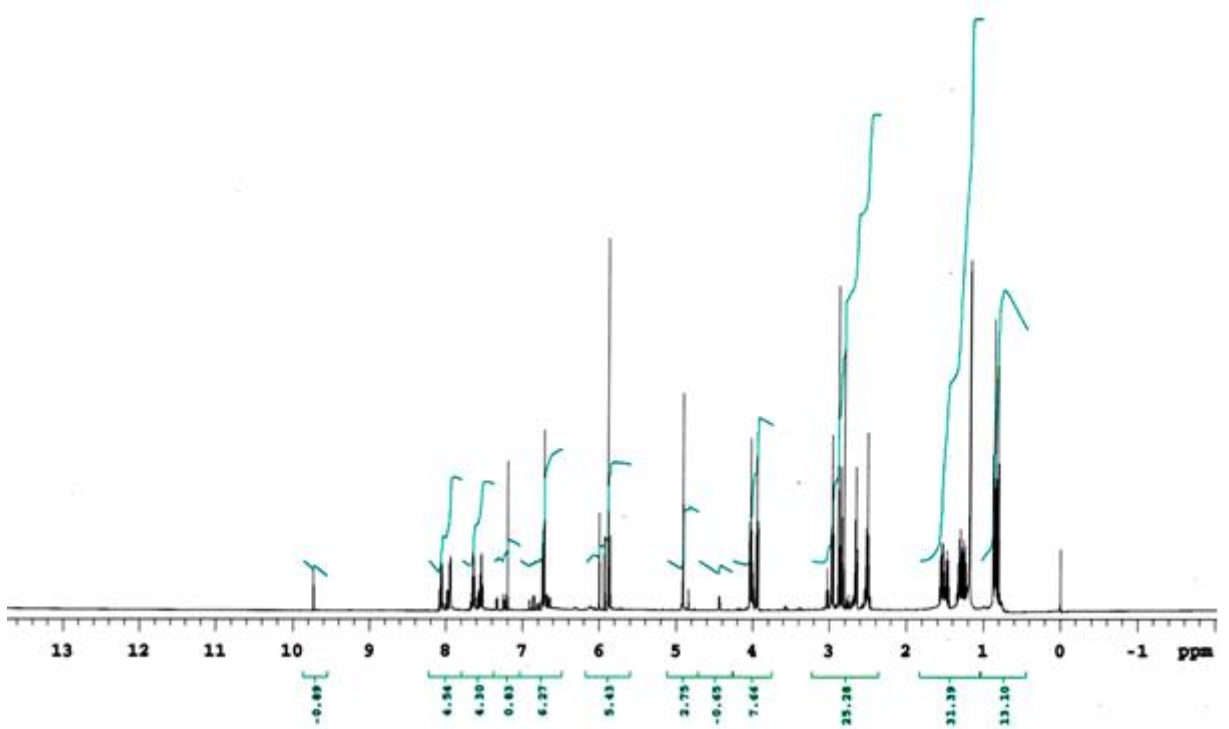
Şekil 3.57: 16 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{S}$ ($M_A = 467.54 \text{ g/mol}$) olan (**16**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**16**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 490.2$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi.



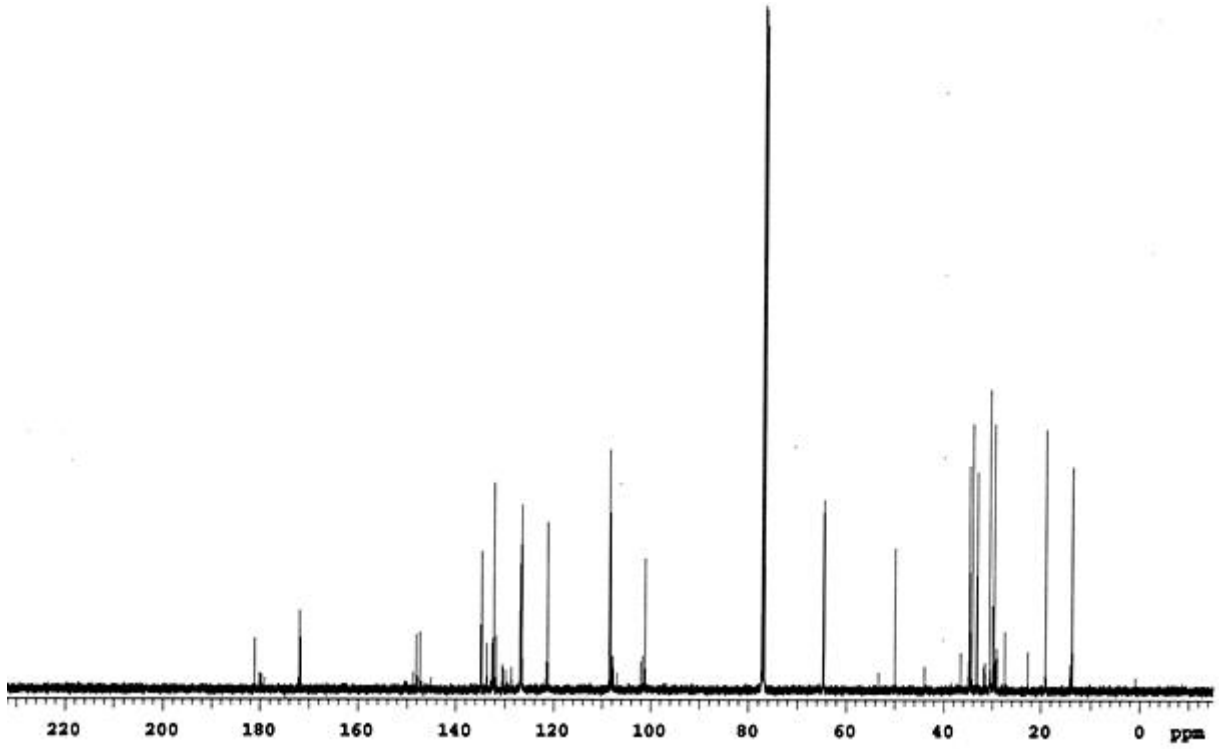
Şekil 3.58: 16 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

16 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=6.52\text{-}8.20$ ppm'de multipler şeklinde, alifatik zincir ait hidrojenler (CH_{alif}) $\delta=0.9\text{-}3.15$ ppm'de multipler, ve (-NH) $\delta=6.00$ ppm'de singlet şeklinde gözlemlendi. (-N- CH_2) hidrojenler için $\delta=4.98$ ppm'de dublet, (-S- CH_2) hidrojenler için $\delta=3.82$ ppm'de triplet, butil 3'deki (O- CH_2) $\delta=4.01$ ppm'de triplet, 1,3-dioksil halkasına ait hidrojenler için, (-O- CH_2 -O-) $\delta=5.98$ ppm'de bir singlet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.59: 16 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

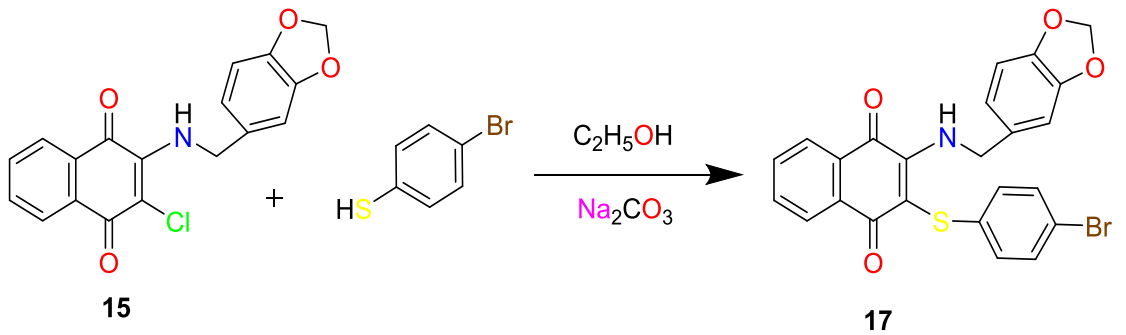
16 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grupları (C=O) $\delta = 181.1, 180.1, 171.9$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta = 107.6, 108.3, 121.2, 126.7, 130.3, 130.5, 131.8, 132.6, 133.6, 134.82, 134.87, 145.1, 147.8, 148.1$ ppm'de gözlemlendi. Alifatik kısımdaki ($-\text{CH}_3$) ve (CH_2) karbonları $\delta = 13.6, 19.1, 30.6, 31.4, 34.7$ ($-\text{N-CH}_2$) $\delta = 50.0$ ppm'de, ($-\text{O-CH}_2$) $\delta = 64.6$ ppm'de, 1,3-dioksil halkasına ait karbon için, ($-\text{O-CH}_2\text{-O-}$) $\delta = 101.1$ ppm'de şeklinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.60: 16 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

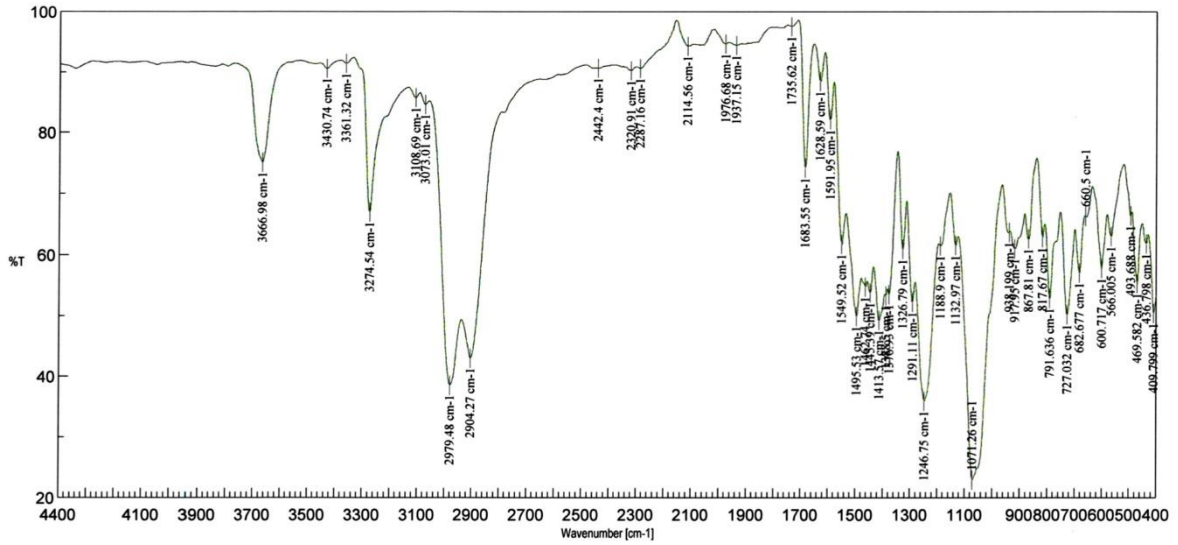
3.1.16. 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalin-1,4-dion (15) ile 4-Bromotiyofenol reaksiyonu:

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion'un (15), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 4-bromotiyofenol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-Süstitüe naftakinon (17) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yaparak saflaştırıldı.



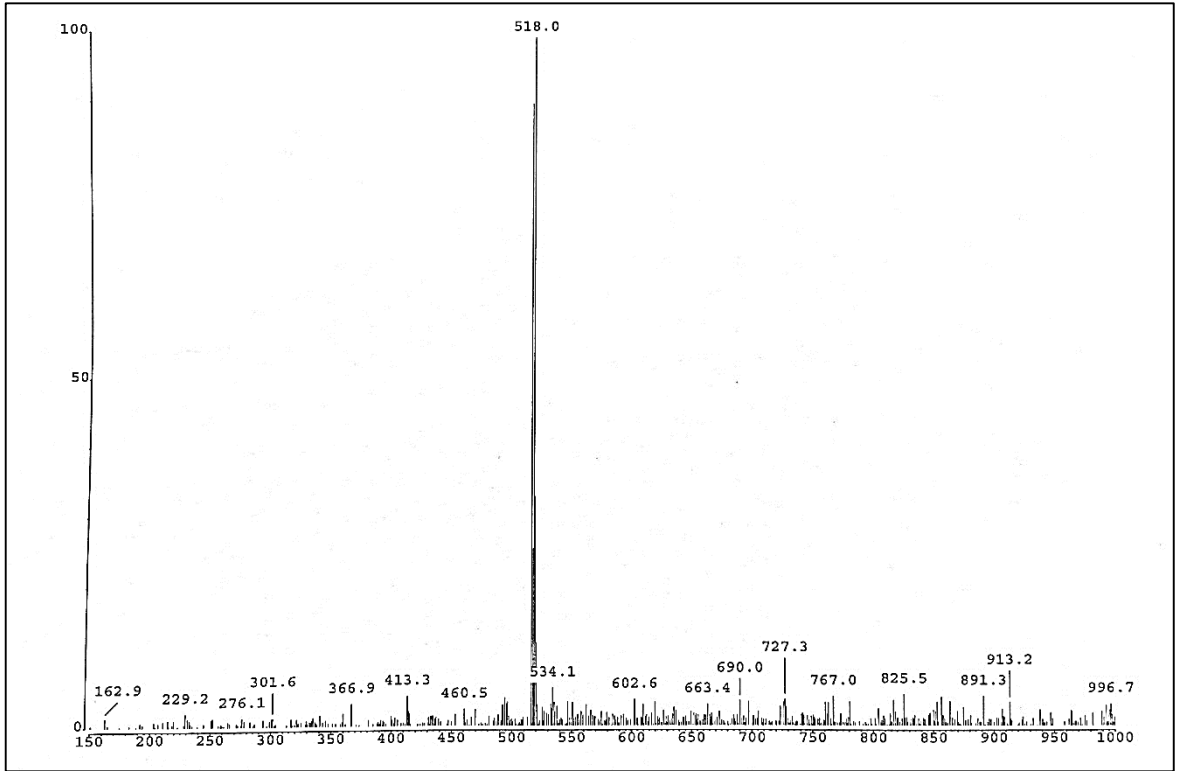
(3.16)

17 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3073.01 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2979-2904 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) ait karakteristik gerilme bantları $\nu = 1683 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1628-1591 \text{ cm}^{-1}$ de, (-NH) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3274 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



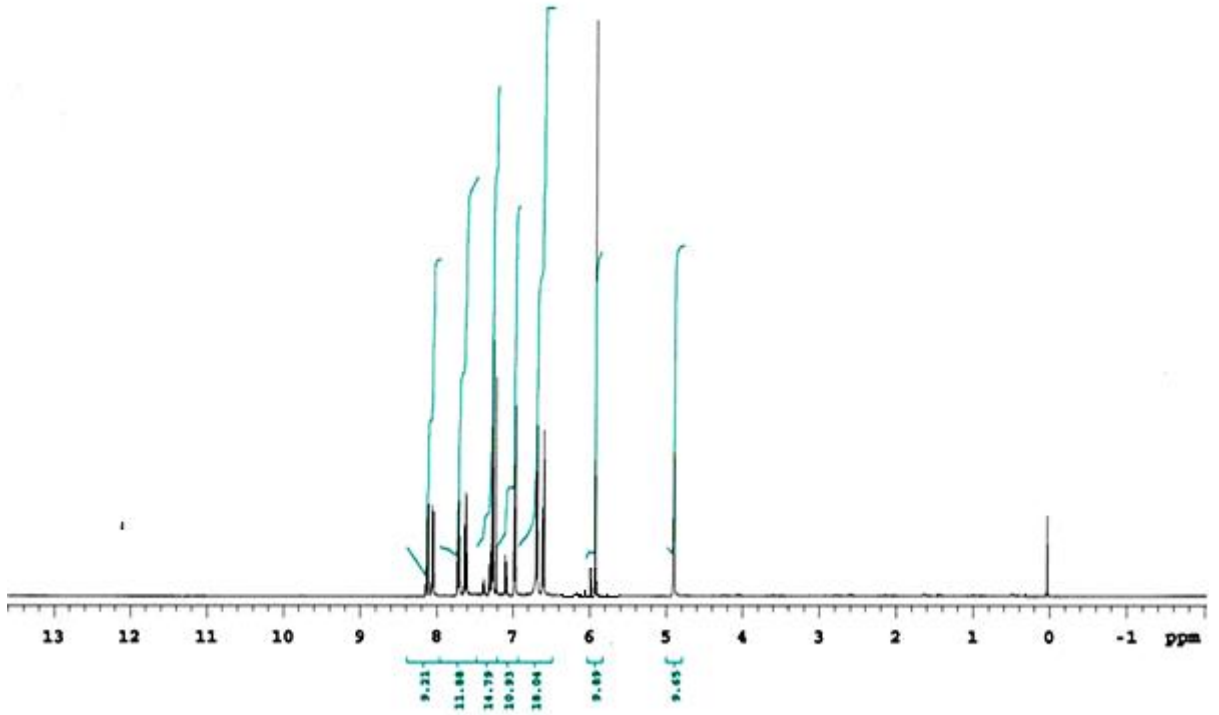
Şekil 3.61: **17** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : C₂₄H₁₆BrNO₄S (M_A = 494.36 g/mol) olan (**17**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**17**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 518.0$ [M+Na]⁺ olarak belirlendi.



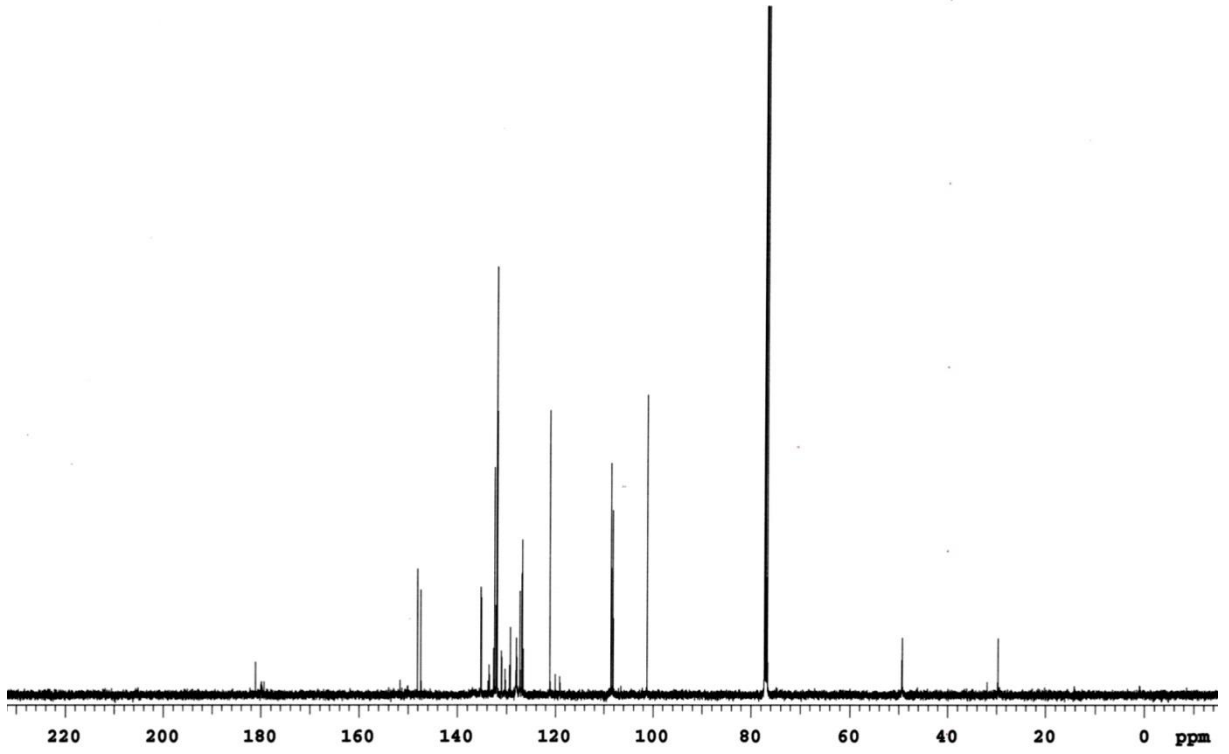
Şekil 3.62: 17 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

17 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $(\text{CH})_{\text{arom}}$ $\delta=6.60\text{-}8.15$ ppm'de multipler, $(-\text{N-CH}_2)$ $\delta=4.98$ ppm'de singlet şeklinde, ve $(-\text{NH})$ $\delta=6.00$ ppm'de singlet şeklinde gözlemlendi. 1,3-dioksil halkasına ait hidrojenler için, $(-\text{O-CH}_2\text{-O-})$ $\delta=5.98$ ppm'de bir singlet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.63: 17 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

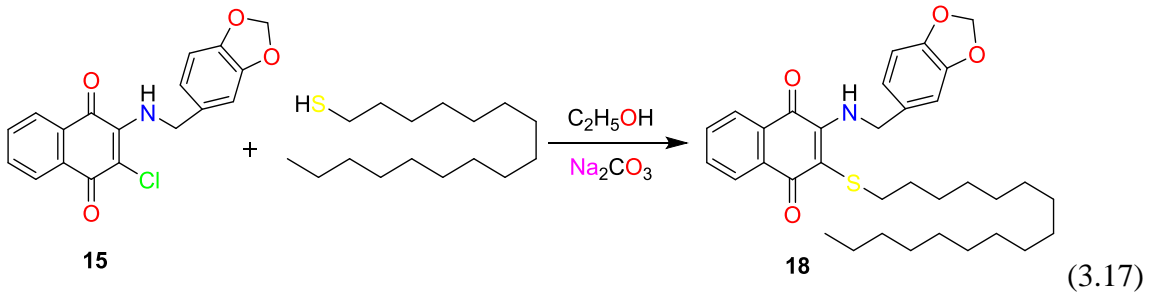
17 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; karbonil grupları (C=O) $\delta = 181.1, 179.9$ ppm'de, aromatik kısımdaki (-CH_{arom}) ve (C_{arom}) karbonları $\delta = 108.2, 108.5, 119.0, 121.1, 126.8, 129.2, 129.4, 130.3, 131.0, 131.9, 132.1, 133.5, 133.7, 135.1, 135.2, 147.3, 148.1, 151.6$ ppm'de gözlemlendi. (-N-CH₂) $\delta = 49.0$ ppm'de, 1,3-dioksil halkasına ait karbon için, (-O-CH₂-O-) $\delta = 101.2$ ppm'de şeklinde gözlemlenmiştir.



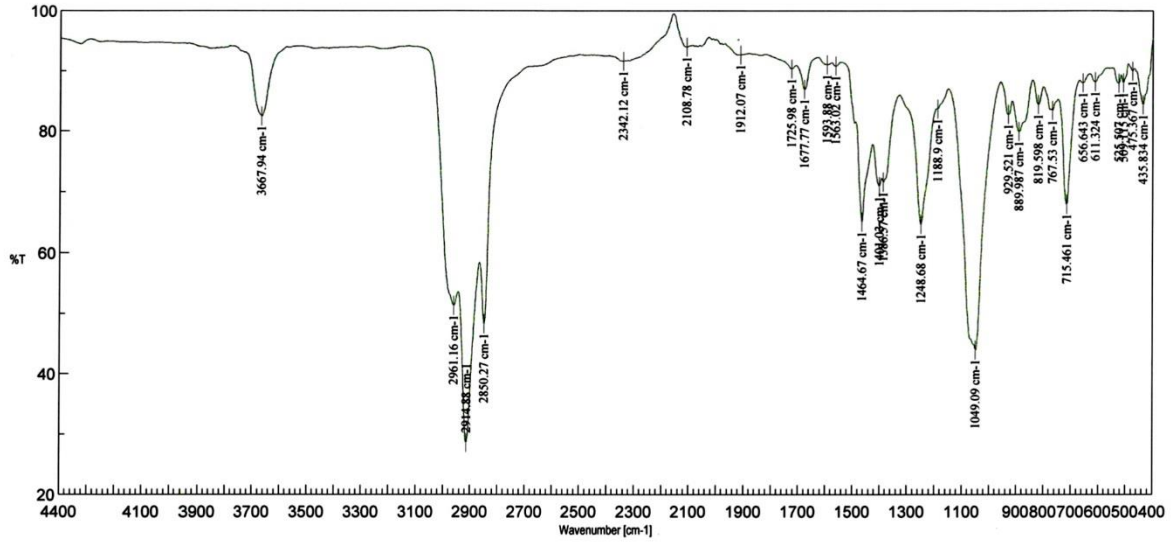
Şekil 3.64: 17 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.17. 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) ile 1-Hekzadekantiyol reaksiyonu:

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion'un (15), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1-heksadekantiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe naftakinon (18) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı.

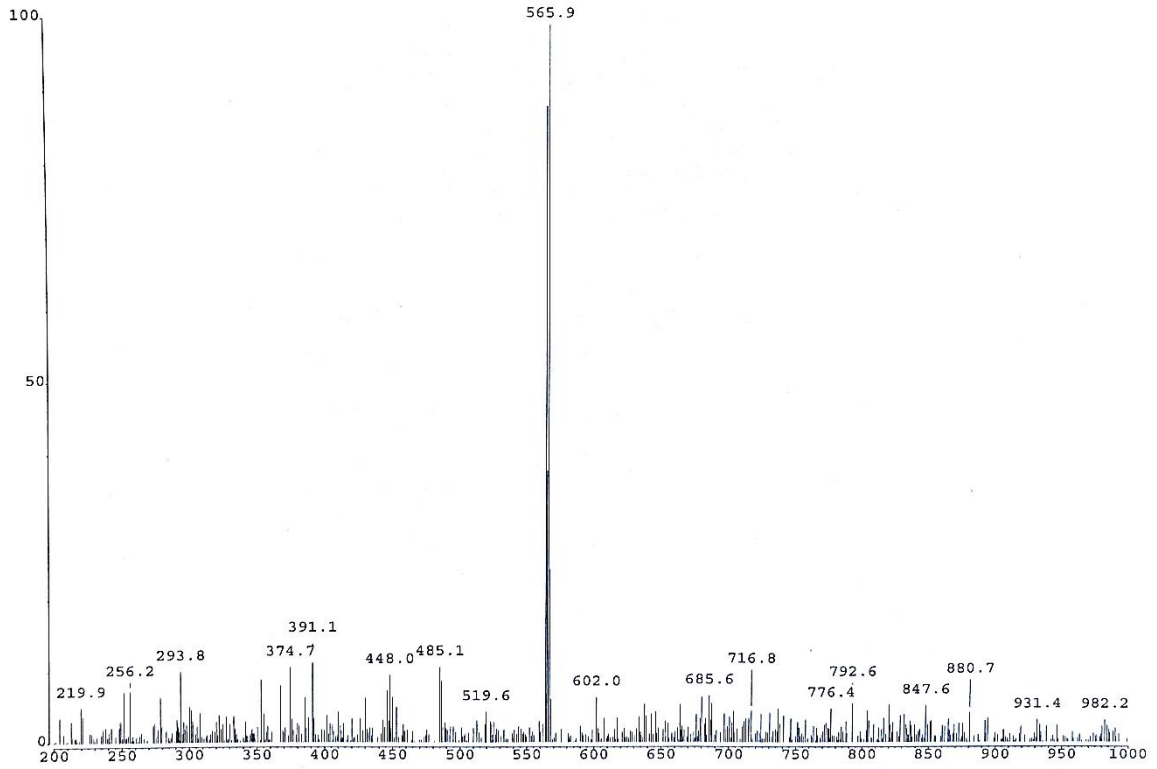


18 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 2961\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu= 1677\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu= 1593\text{-}1563\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



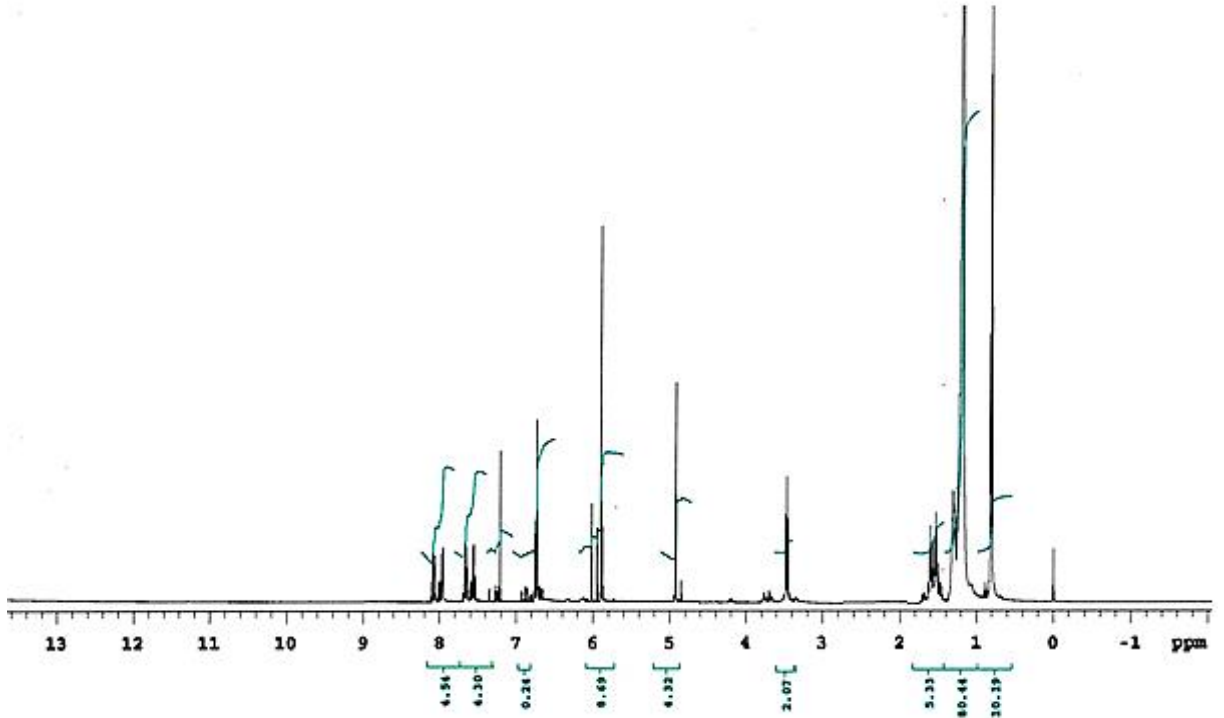
Şekil 3.65: **18** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{S}$ ($M_A = 563.80\text{ g/mol}$) olan (**18**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**18**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 565.9\text{ [M+2H]}^+$ olarak belirlendi.



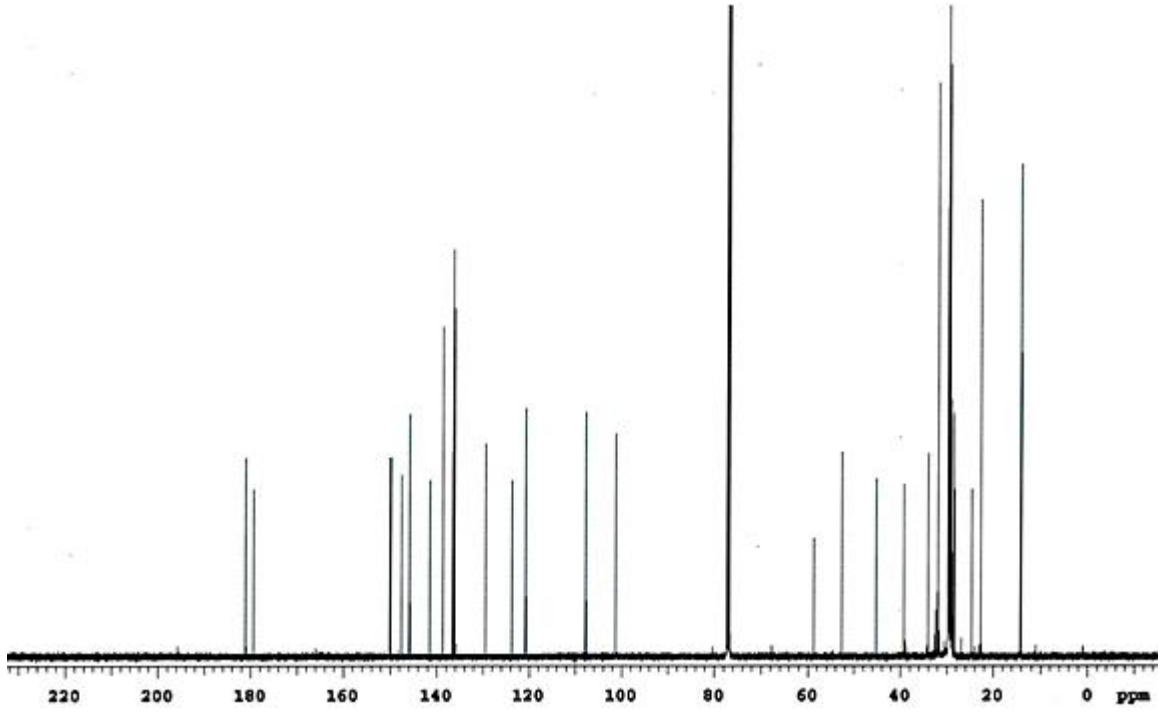
Şekil 3.66: 18 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

18 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=6.61-8.12$ ppm'de multipler şeklinde, alifatik zincir ait hidrojenler $\delta=0.65-1.75$ ppm'de multipler ve (-NH) $\delta=6.00$ ppm'de singlet şeklinde gözlemlendi. (-N- CH_2) hidrojenler için $\delta=4.98$ ppm'de multipler, (-S- CH_2) hidrojenler için $\delta=3.43$ ppm'de tripler, 1,3-dioksil halkasına ait hidrojenler için, (-O- CH_2 -O-) $\delta=5.98$ ppm'de bir singlet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.67: 18 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

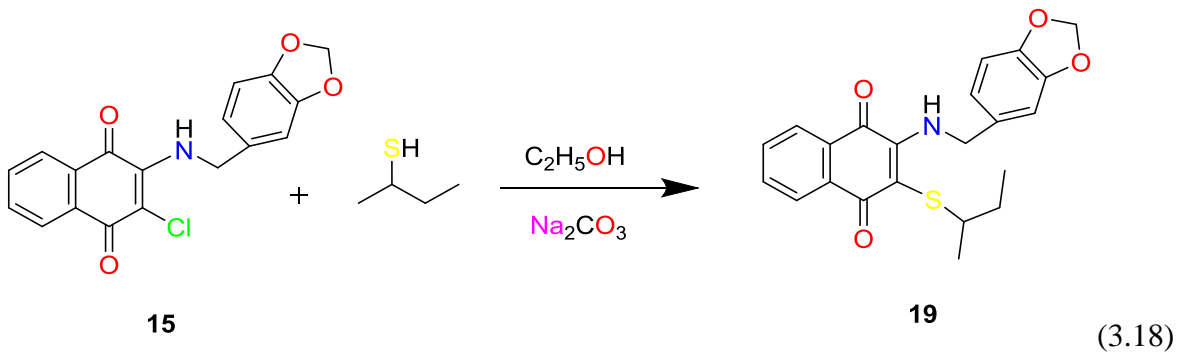
18 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grupları (C=O) $\delta = 180.1, 181.2$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta = 107.6, 109.2, 122.1, 126.5, 130.1, 130.2, 131.7, 132.2, 135.1, 144.9, 146.5, 147.8$ ppm'de gözlemlendi. ($-\text{N-CH}_2$) $\delta = 45.1$ ppm'de, alifatik gruba ait karbonlar $\delta = 14.1, 22.6, 28.6, 28.9, 29.3, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 31.6, 32.6$ ve ($-\text{S-CH}_2$) $\delta = 31.9$ ppm'de, 1,3-dioksil halkasına ait karbon için, ($-\text{O-CH}_2-\text{O}-$) $\delta = 101.1$ ppm'de şeklinde gözlemlenmiştir.



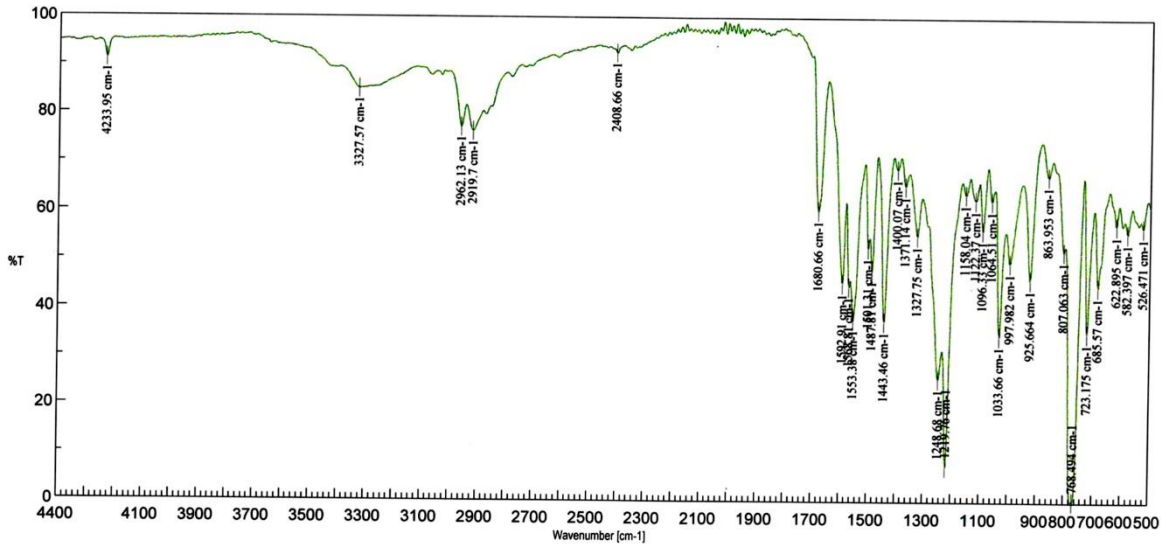
Şekil 3.68: 18 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.18. 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) ile 2-butantiyol reaksiyonu:

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion'un (15), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 2-butantiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni *N,S*-Süstitüe naftakinon (19) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

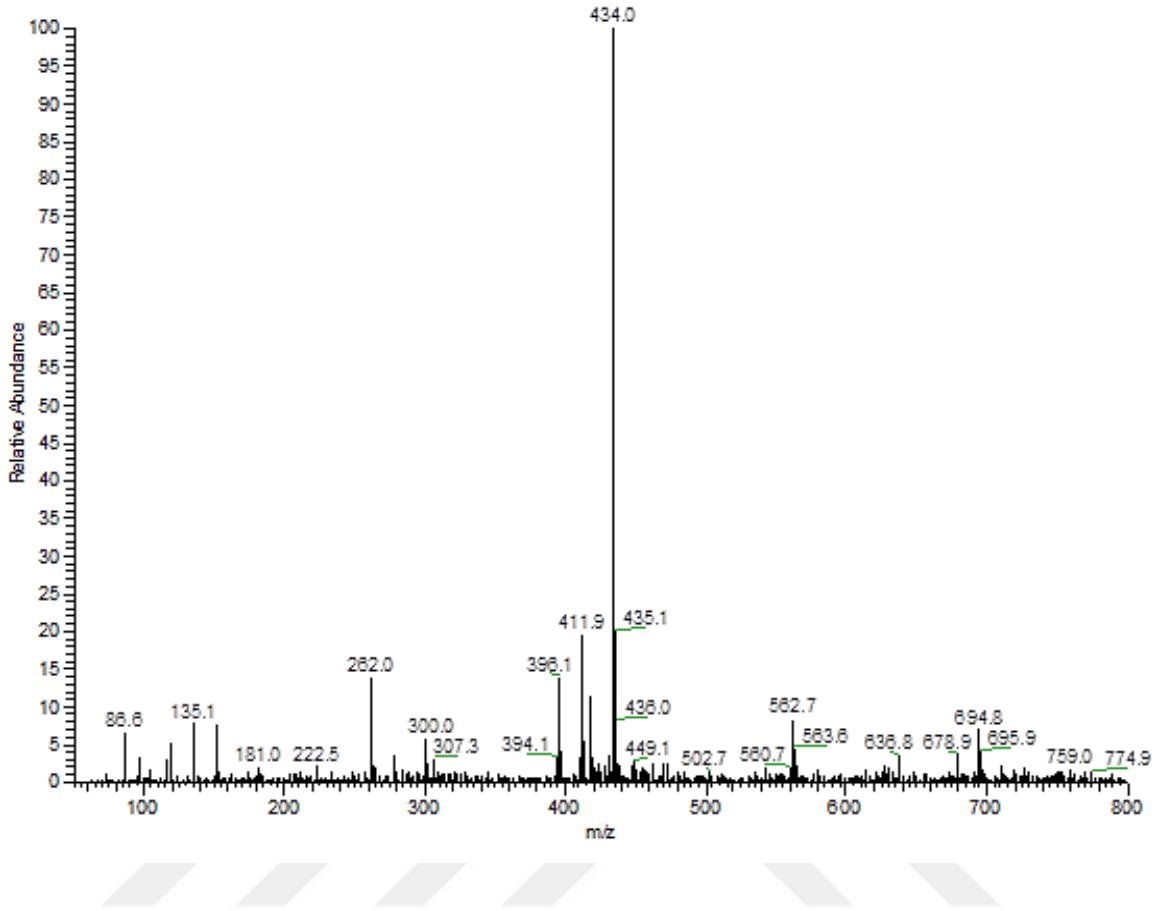


19 Bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2962\text{-}2919\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1680\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1592\text{-}1568\text{ cm}^{-1}$ de, (-NH) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3372\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



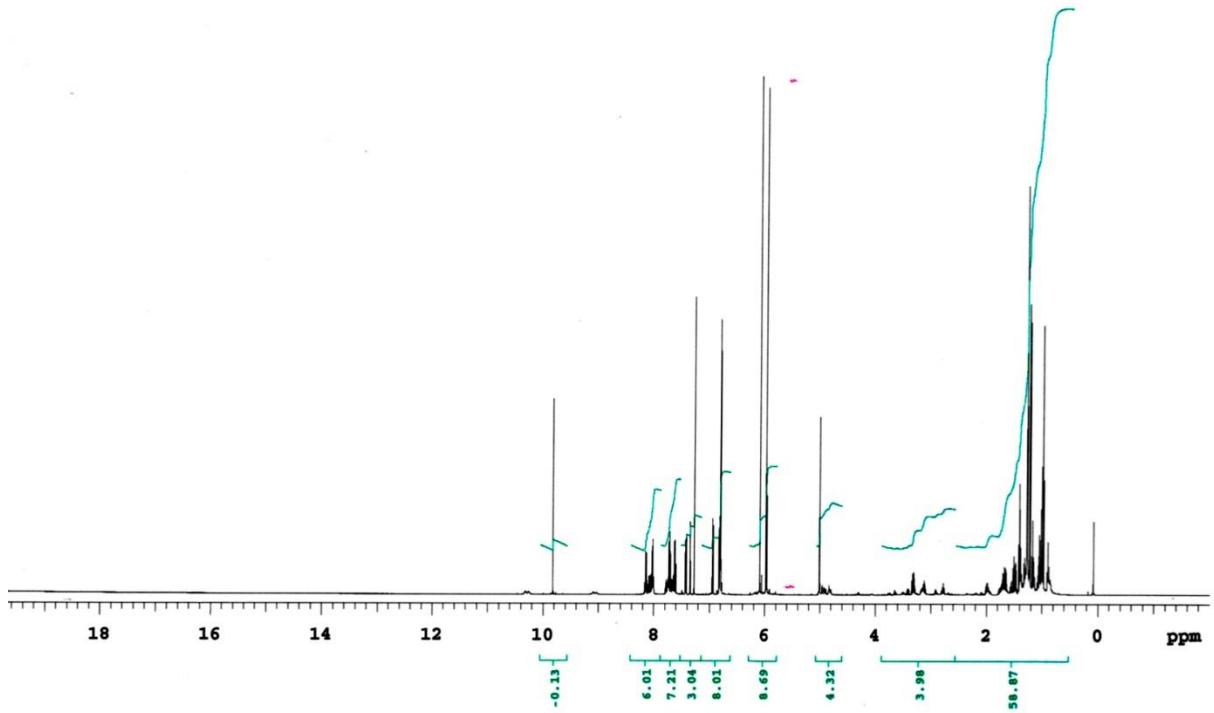
Şekil 3.69: **19** Bileşğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$ ($M_A = 395.47\text{ g/mol}$) olan (**19**) bileşğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniğı kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**19**) bileşğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 434.0\text{ [M+K]}^+$ olarak belirlendi.



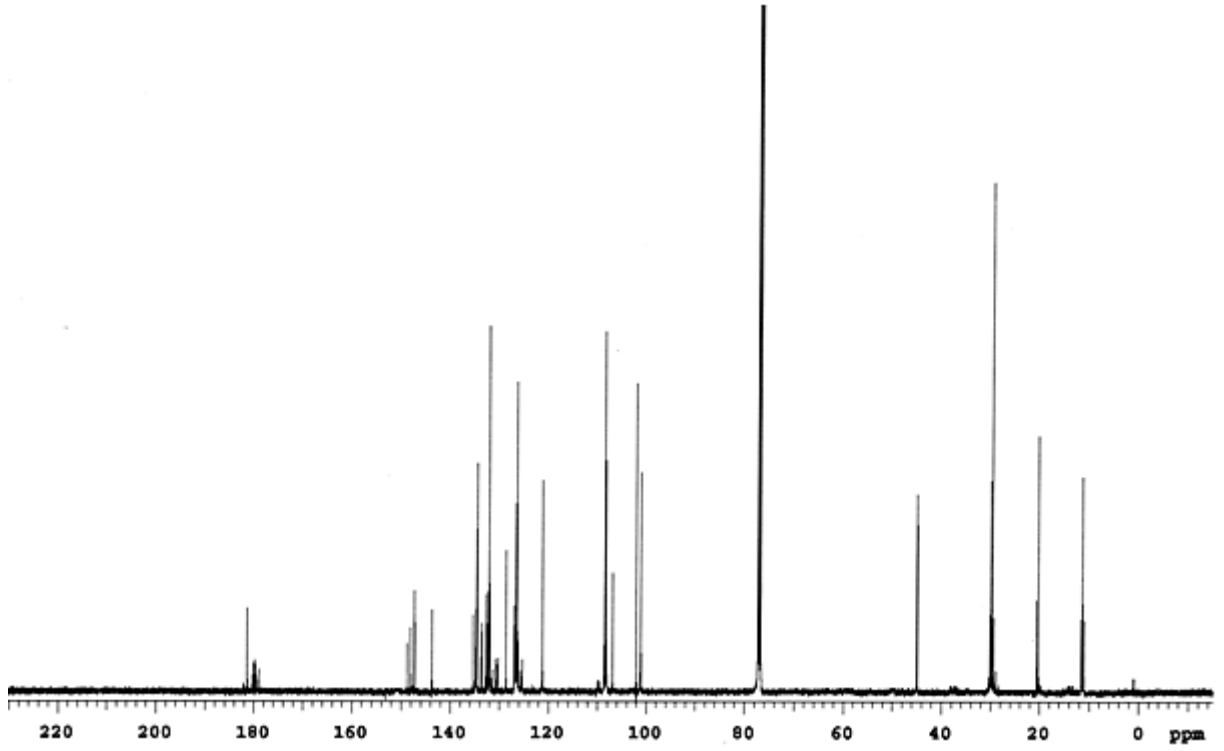
Şekil 3.70: 19 Bileşiğın MS (+ESI) Spektrumu.

19 Bileşiğının $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH) $\delta= 6.75-8.18$ ppm'de multipler şeklinde, alifatik zincir ait hidrojenler $\delta= 0.9-3.34$ ppm'de multipler, ve (-NH) $\delta= 6.00$ ppm'de singlet şeklinde gözlemlendi. (-N-CH₂) hidrojenler $\delta= 4.98$ ppm'de multipler, 1,3-dioksil halkasına ait hidrojenler, (-O-CH₂-O-) $\delta=5.98$ ppm'de bir singlet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.71: 19 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

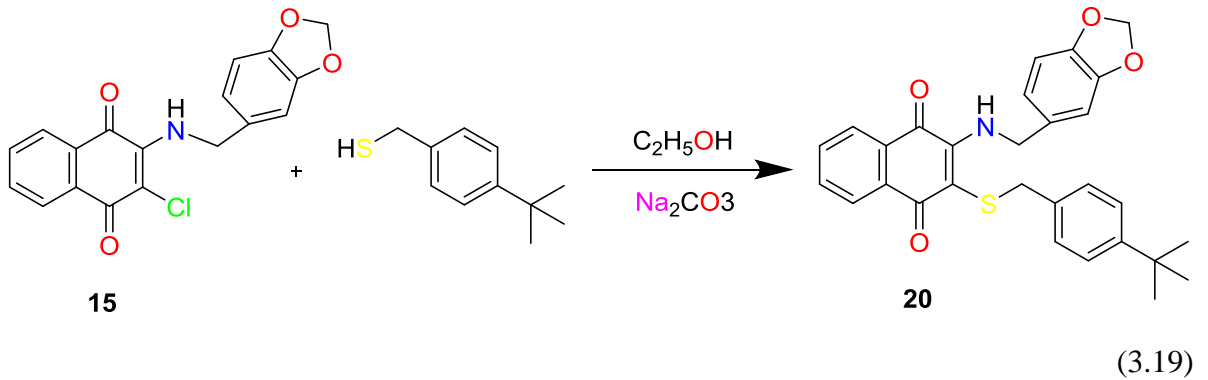
19 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grupları (C=O) $\delta = 182.1, 181.4$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta = 110.3, 112.5, 122.6, 127.8, 130.1, 130.2, 131.6, 132.3, 134.6, 135.2, 145.2, 146.7, 146.9$ ppm'de gözlemlendi. ($-\text{NH-CH}_2$) $\delta = 49.3$ ppm'de, alifatik gruba ait karbonlar (CH_{alif}) $\delta = 11.12, 19.82, 30.6, 30.4, 44.93$ ppm'de, 1,3-dioksil halkasına ait karbon için, ($-\text{O-CH}_2-\text{O}-$) $\delta=101.2$ ppm'de şekilde gözlemlenmiştir.



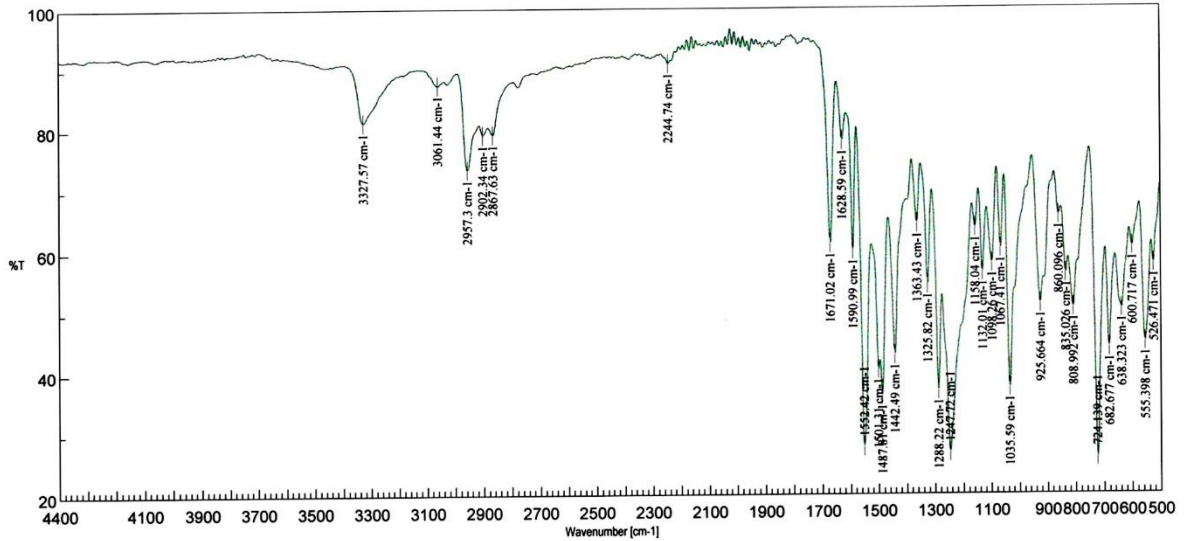
Şekil 3.72: 19 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.19. 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (14) ile 4-tert-butilbenzilmerkaptan reaksiyonu:

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion'un (15), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 4-tert-butilbenzilmerkaptan ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-Süstitüe naftakinon (20) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

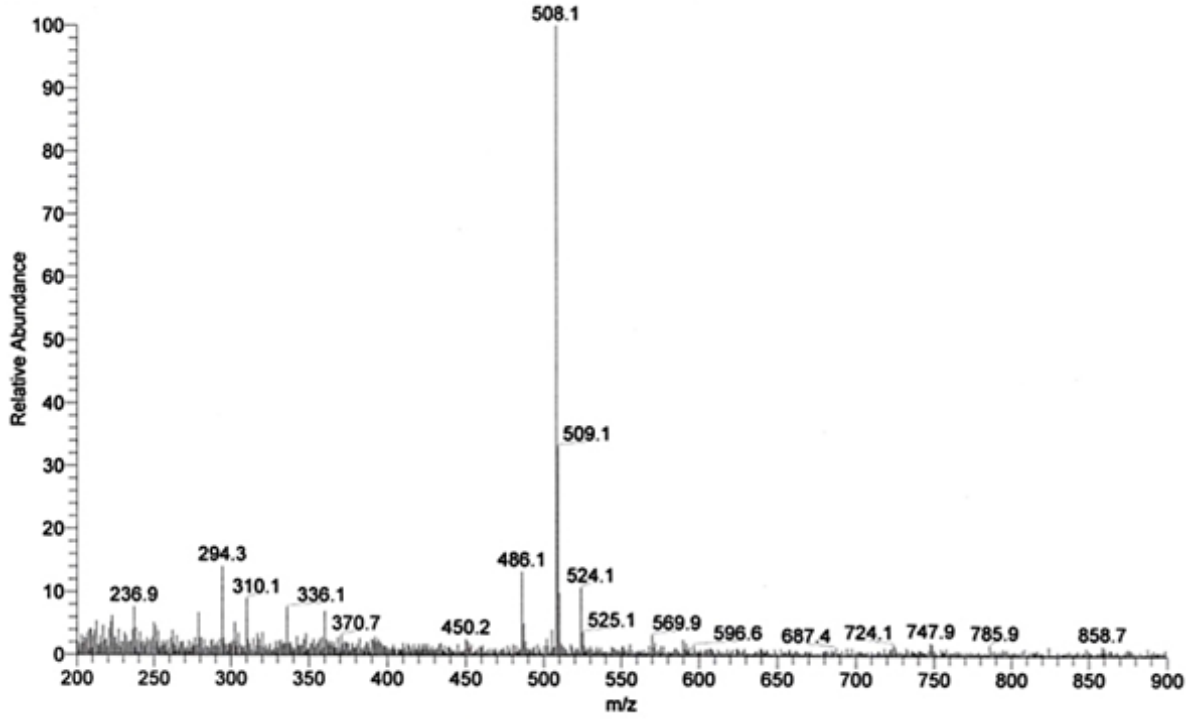


20 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3061 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2957\text{-}2867 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1671 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ de, (-NH) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3327 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



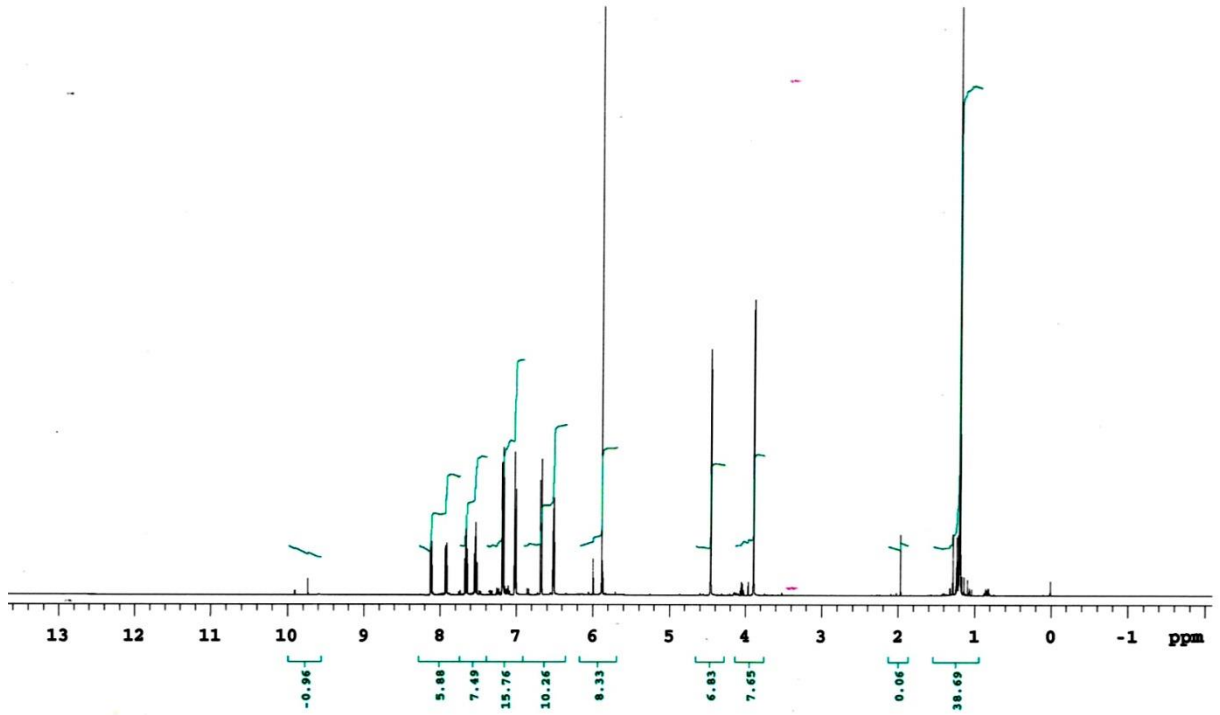
Şekil 3.73: **20** Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{S}$ ($M_A = 485.60 \text{ g/mol}$) olan (**20**) bileşiminin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**20**) bileşiminin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 508.1$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi.



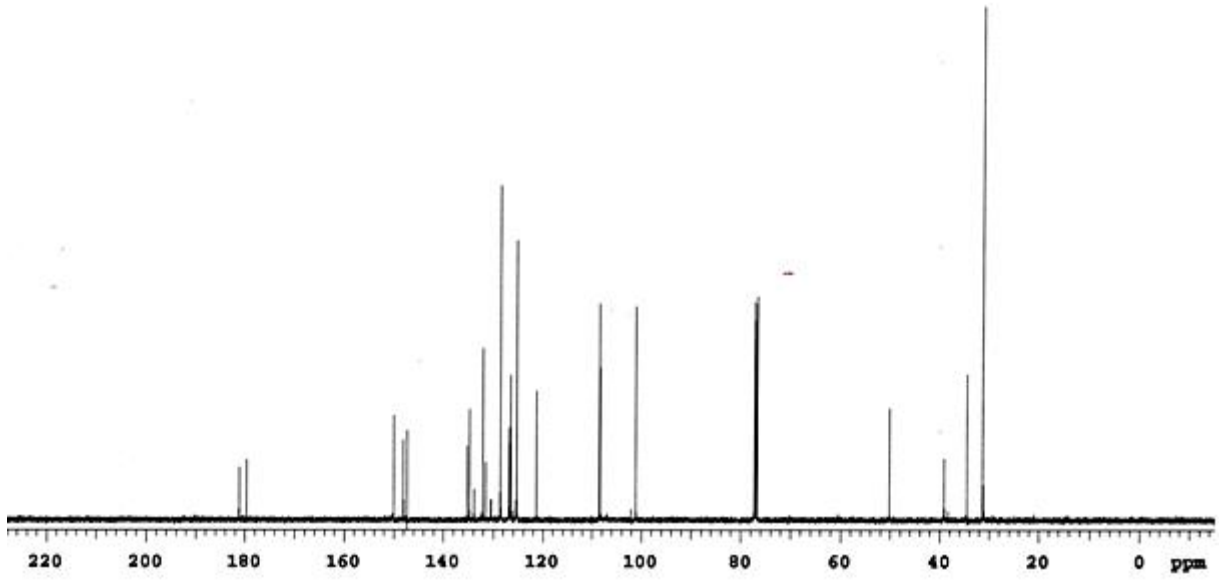
Şekil 3.74: 20 Bileşiminin MS (+ESI) Spektrumu.

20 Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik grubuna ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=6.60\text{-}8.20$ ppm'de multipler şeklinde, ($-\text{NH}-$) $\delta=6.00$ ppm'de singlet şeklinde gözlemlendi. (S-CH_2) hidrojenleri $\delta=3.98$ ppm'de singlet, (N-CH_2) hidrojenleri $\delta=4.42$ ppm'de singlet, 1,3-dioksil halkasına ait hidrojenler için, ($-\text{O-CH}_2\text{-O-}$) $\delta=5.98$ ppm'de singlet (CH_3) hidrojenleri $\delta=1.30$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.75: 20 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

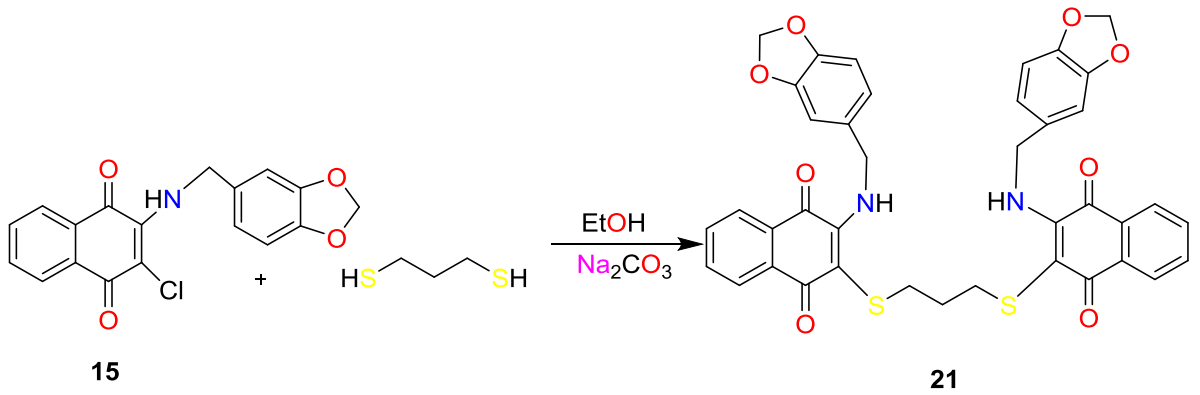
20 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grupları (C=O) $\delta = 180.12, 181.00$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta = 77.3, 108.4, 108.4, 121.3, 125.3, 126.5, 126.7, 126.8, 128.6, 130.4, 131.5, 132.1, 133.9, 134.7, 135.2, 147.3, 148.4, 150.0$ ppm'de gözlemlendi. ($-\text{N-CH}_2$) $\delta = 50.2$ ppm'de, ($-\text{S-CH}_2$) $\delta = 39.1$ ppm'de, ($\text{CH}_3, \text{C}_{\text{ters}}$) karbonları $\delta = 31.3, 34.4$ ppm'de, 1,3-dioksil halkaya ait karbon için, ($-\text{O-CH}_2\text{-O-}$) $\delta = 101.1$ ppm'de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.76: 20 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

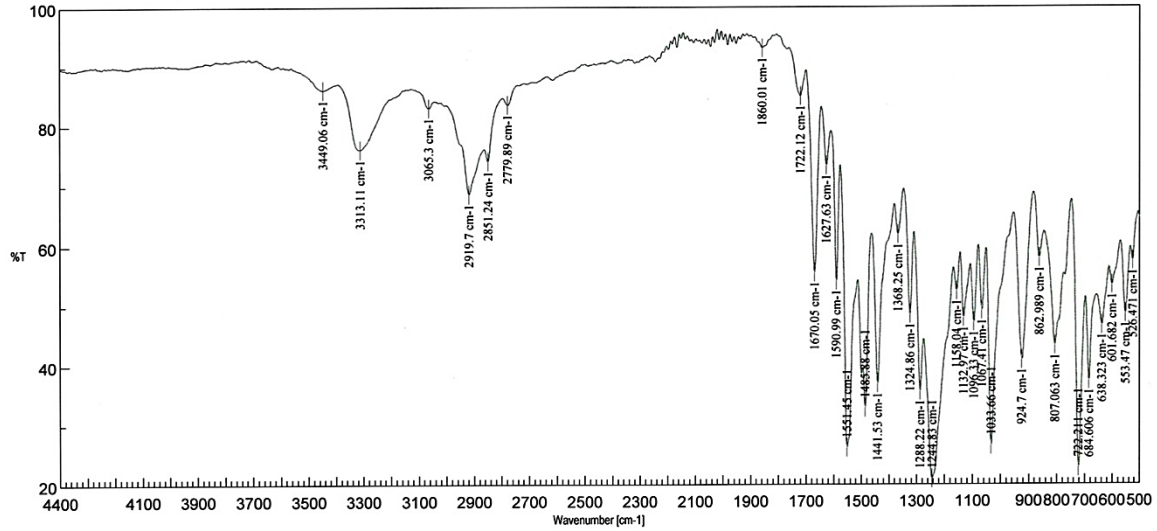
3.1.20. 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) ile 1,3-Propanditiyol reaksiyonu:

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion'un (15), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1,3-propanditiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni moleküllerarası (21) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.



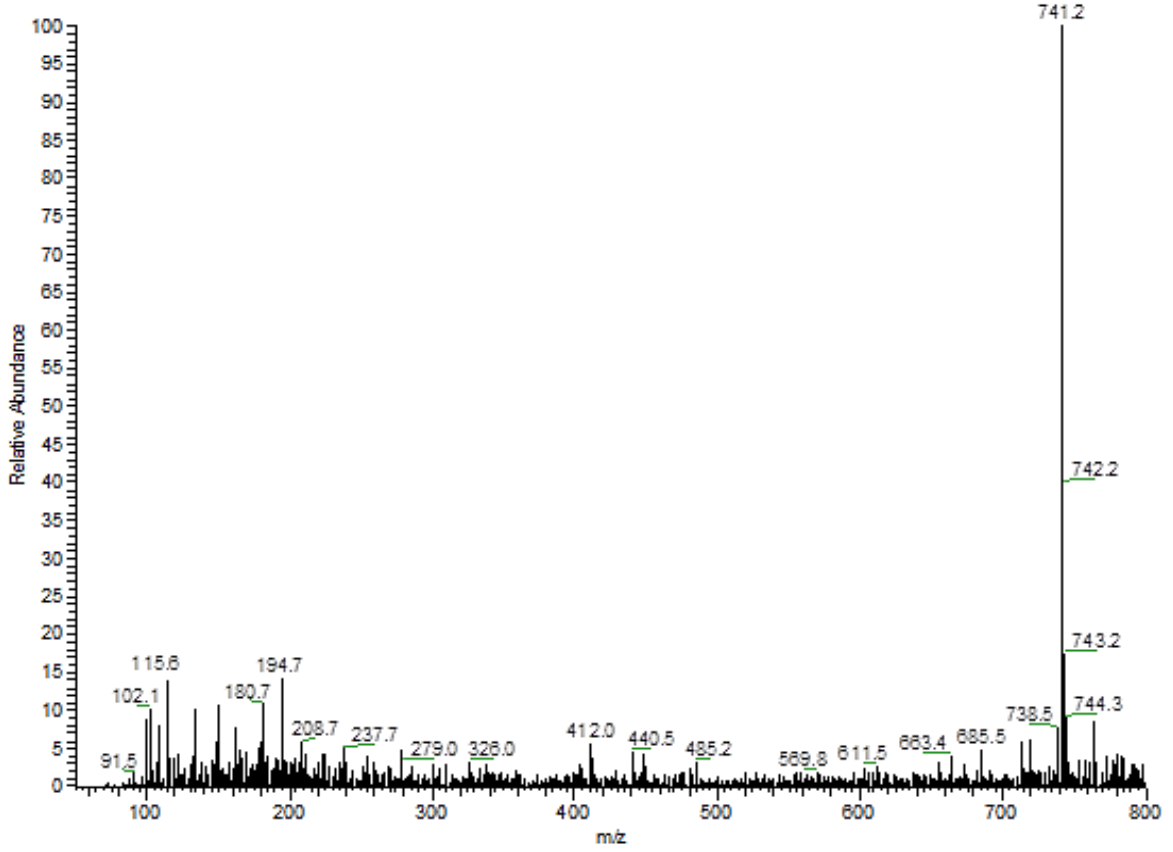
(3.20)

21 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3065 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2919\text{-}2851 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1670 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1590\text{-}1551 \text{ cm}^{-1}$ de, (-NH) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3313 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



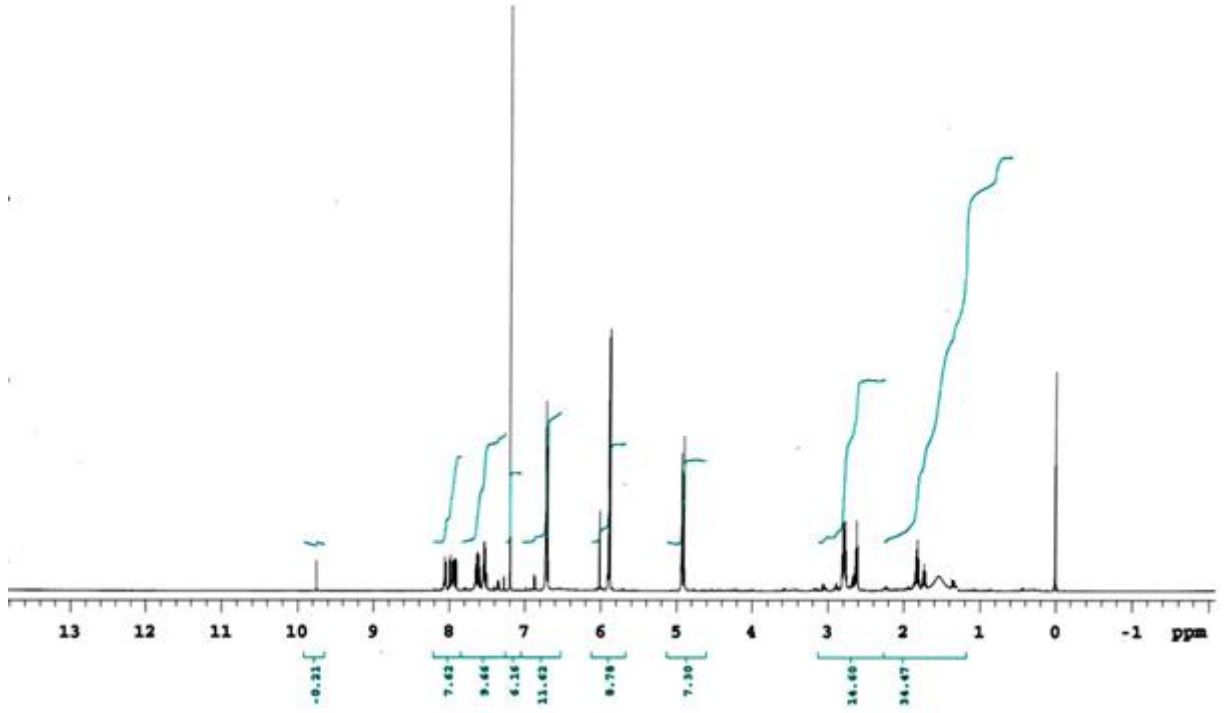
Şekil 3.77: **21** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : C₃₉H₃₂N₂O₈S₂ (M_A = 720.81 g/mol) olan (**21**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**21**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 741.2$ [M+Na]⁺ olarak belirlendi.



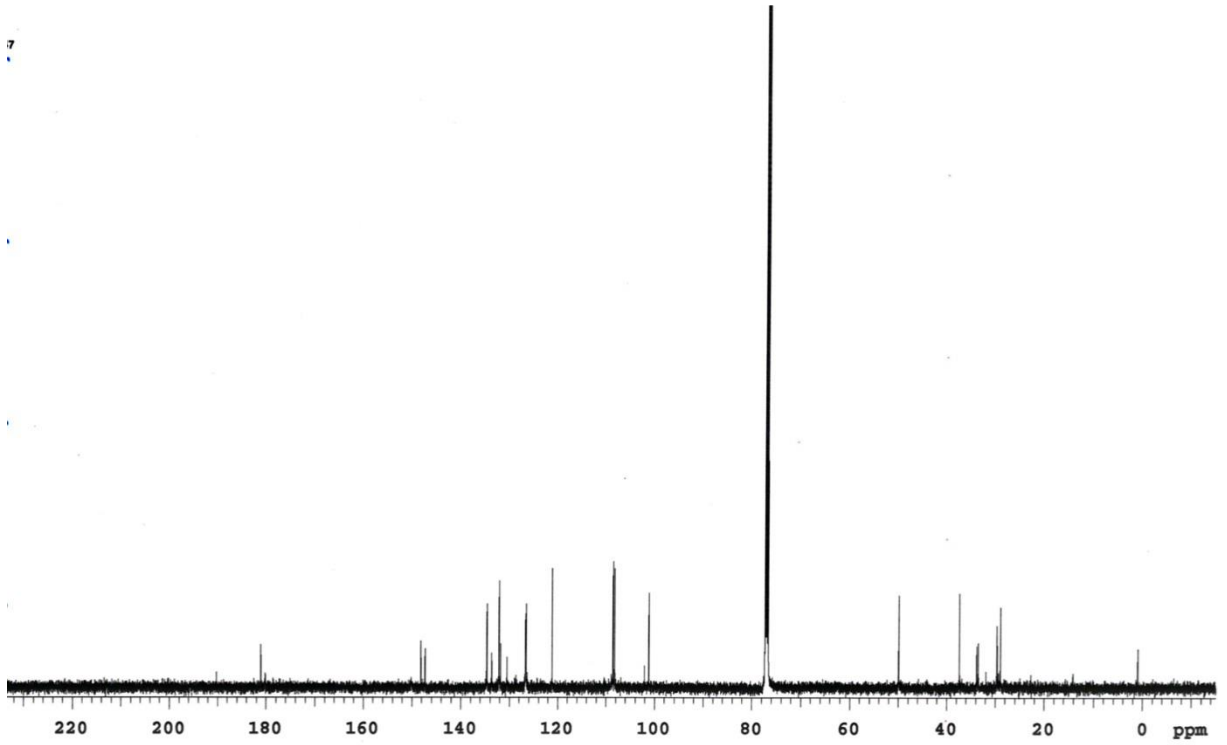
Şekil 3.78: 21 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

21 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=6.67\text{-}8.20$ ppm'de multipler, alifatik zincire ait hidrojenler ($-\text{S-CH}_2$) $\delta=2.82$ ppm'de triplet ($-\text{CH}_2-$) $\delta=1.81$ ppm'de multipler, ($-\text{NH}$) $\delta=6.00$ ppm'de singlet şeklinde gözlemlendi. (N-CH_2) $\delta=4.98$ ppm'de bir singlet, 1,3-dioksil halkasına ait hidrojenler ($-\text{O-CH}_2\text{-O-}$) $\delta=5.98$ ppm'de bir singlet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.79: 21 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

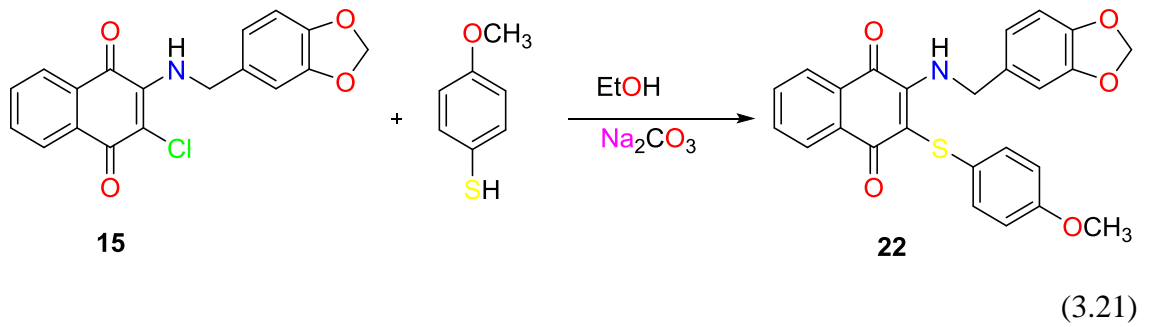
21 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grupları (C=O) $\delta = 181.16, 180.09$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta = 108.3, 108.0, 121.7, 126.5, 130.5, 131.80, 131.81, 132.1, 133.6, 134.61, 134.68, 147.2, 148.0, 148.1$ ppm'de gözlemlendi. alifatik kısımdaki ($-\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-}$) karbonları $\delta = 33.4, 29.3$ ppm'de, ($-\text{N-CH}_2$) $\delta = 49.9$ ppm'de, 1,3-dioksil halkasına ait karbon için, ($-\text{O-CH}_2\text{-O-}$) $\delta = 101.1$ ppm'de gözlemlenmiştir.



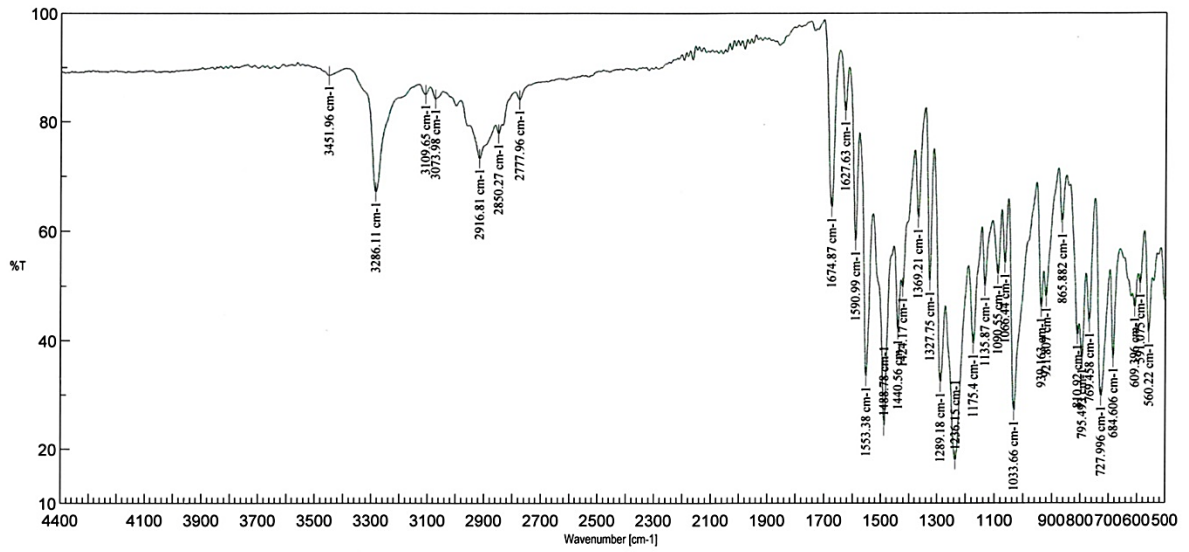
Şekil 3.80: 21 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.21. 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) ile 4-Metoksitiyofenol reaksiyonu:

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion'un (15), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 4-Metoksitiyofenol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni *N,S*-Süstitüe naftakinon (22) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

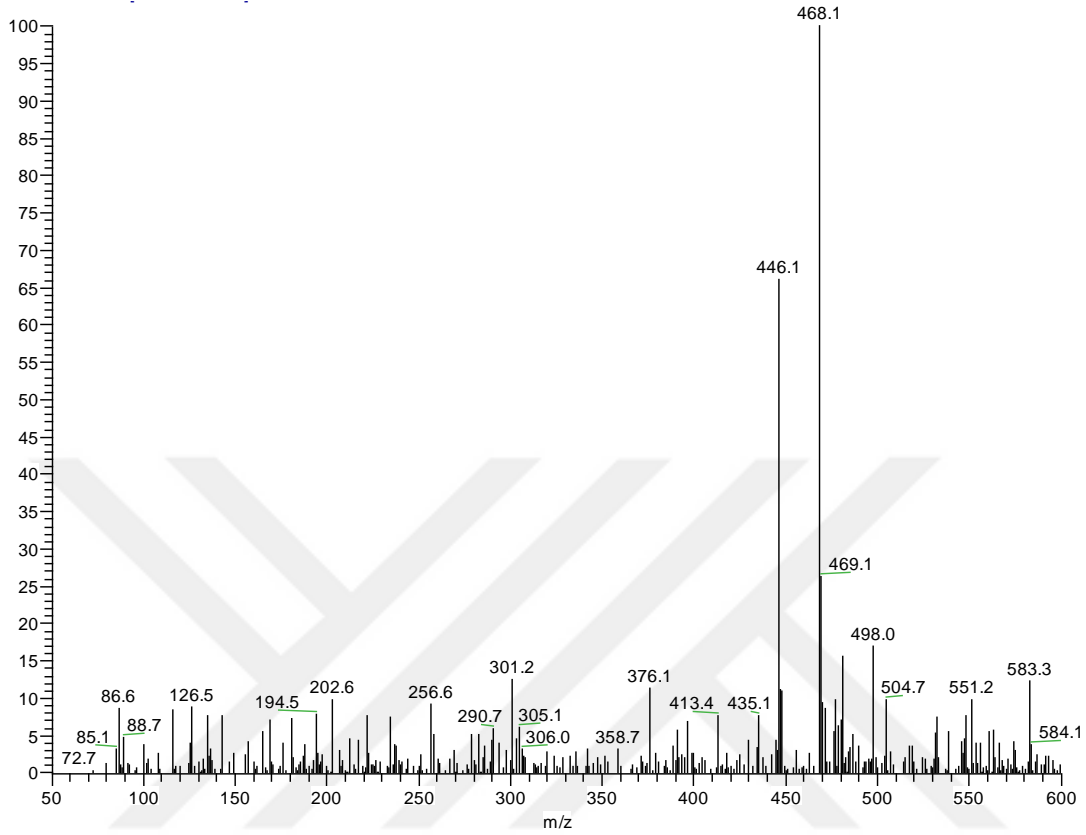


22 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3073 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2916\text{-}2850 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1674 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ de, (-NH) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3286 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



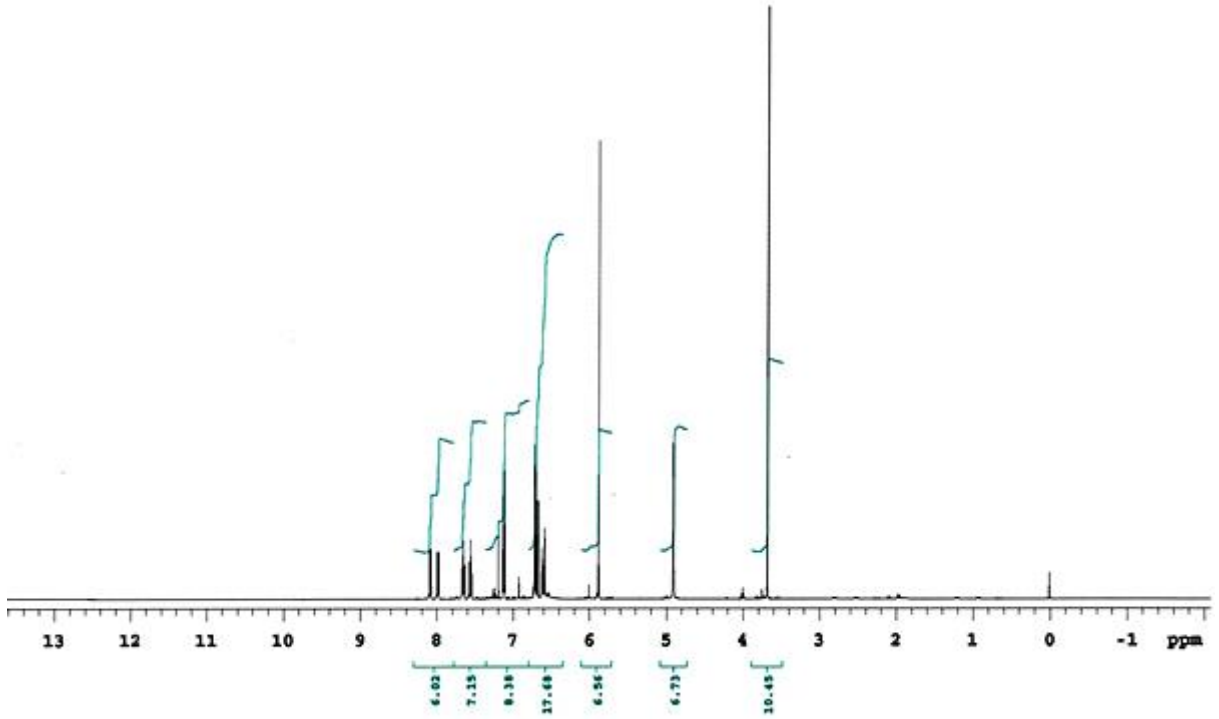
Şekil 3.81: **22** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : C₂₅H₁₉NO₅S (M_A = 445.49 g/mol) olan (**22**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**22**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 468.1 [M+Na]^+$ olarak belirlendi.



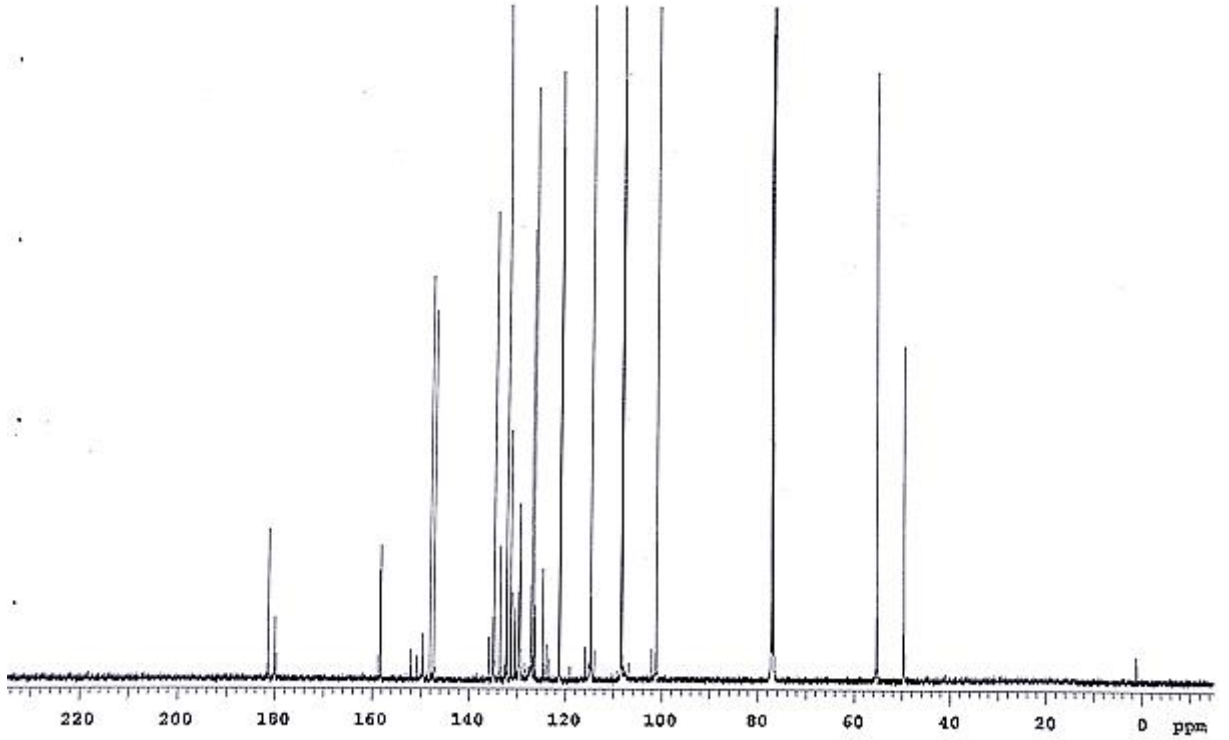
Şekil 3.82: 22 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

22 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $(\text{CH})_{\text{arom}}$ $\delta=6.51-8.13$ ppm'de multipler ve $(-\text{N-CH}_2)$ $\delta=4.98$ ppm'de singlet ve $(-\text{NH})$ $\delta=6.00$ ppm'de singlet şeklinde gözlemlendi. 1,3-dioksil halkasına ait hidrojenler için, $(-\text{O-CH}_2-\text{O}-)$ $\delta=5.98$ ppm'de bir singlet, (O-CH_3) $\delta=3.82$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.83: 22 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

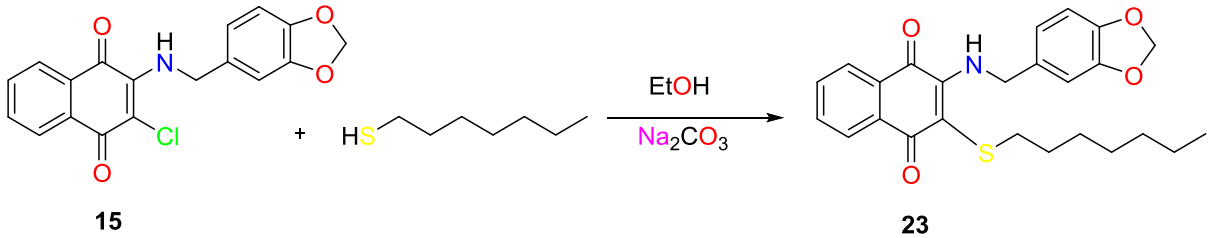
22 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grupları (C=O) $\delta = 181.5, 180.1$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta = 108.3, 108.5, 114.0, 123.9, 126.3, 127.1, 129.5, 130.3, 130.4, 131.4, 133.5, 134.9, 135.2, 147.3, 148.0, 149.6, 158.3$ ppm'de gözlemlendi. ($-\text{N-CH}_2$) $\delta = 49.6$ ppm'de, (O-CH_3) $\delta = 55.3$ ppm'de, 1,3-dioksil halkasına ait karbonlar ($-\text{O-CH}_2-\text{O}-$) $\delta = 101.1$ ppm'de gözlemlenmiştir.



Şekil 3.84: 22 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.22. 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-naftalen-1,4-dion (15) ile 1-Heptantiyol reaksiyonu:

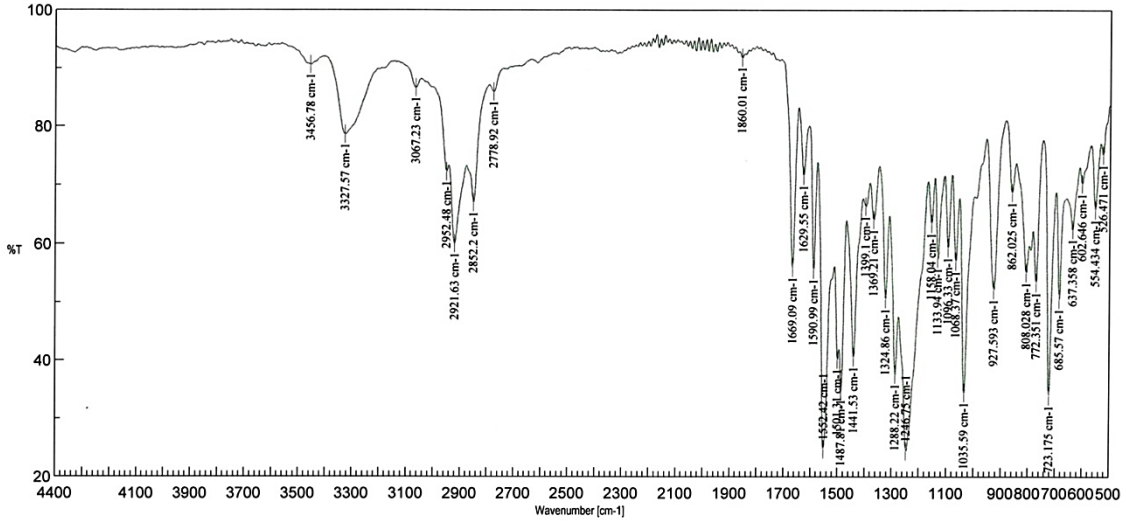
2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion'un (15), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1-heptantiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni *N,S*-Süstitüe naftakinon (23) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.



(3.22)

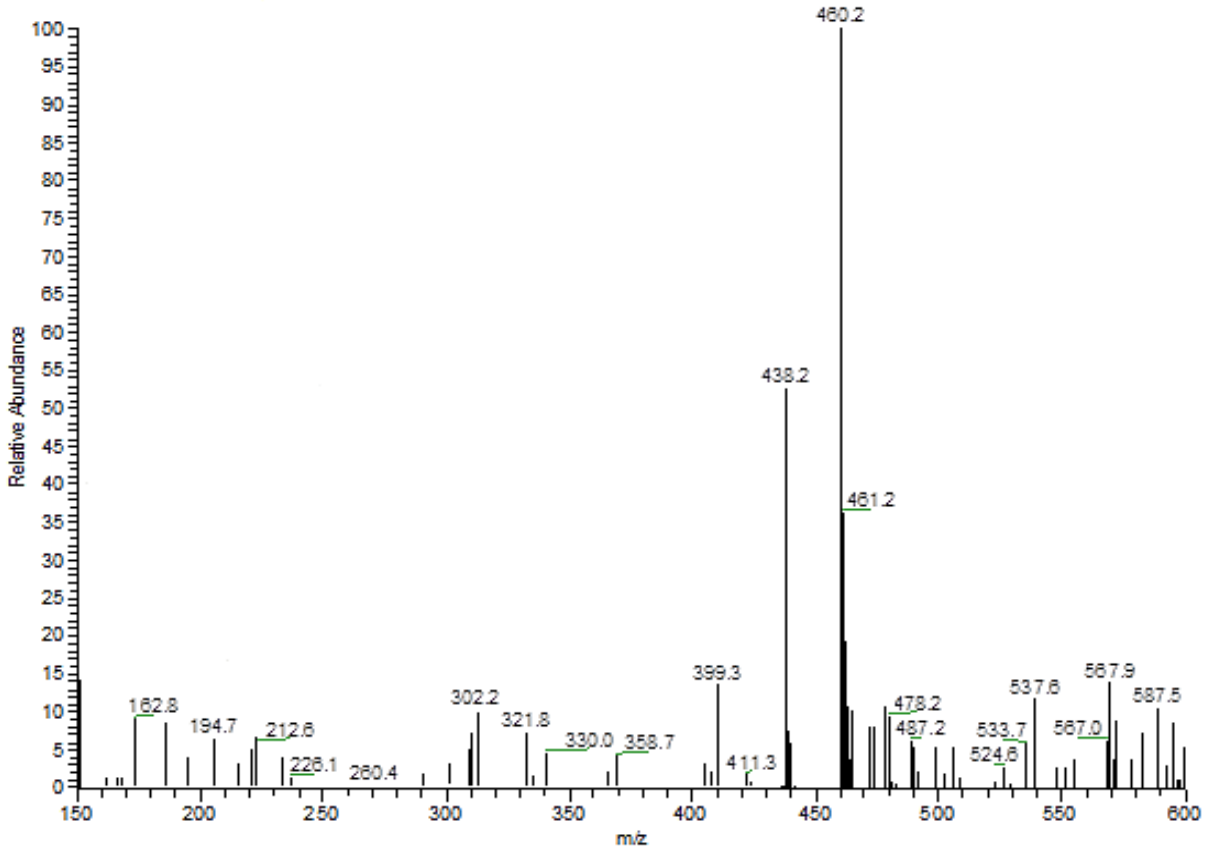
23 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3067 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2921\text{-}2852 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait ($\text{C}=\text{O}$)

karakteristik gerilme bandı $\nu = 1669 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1629\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ de, (-NH) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3327 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



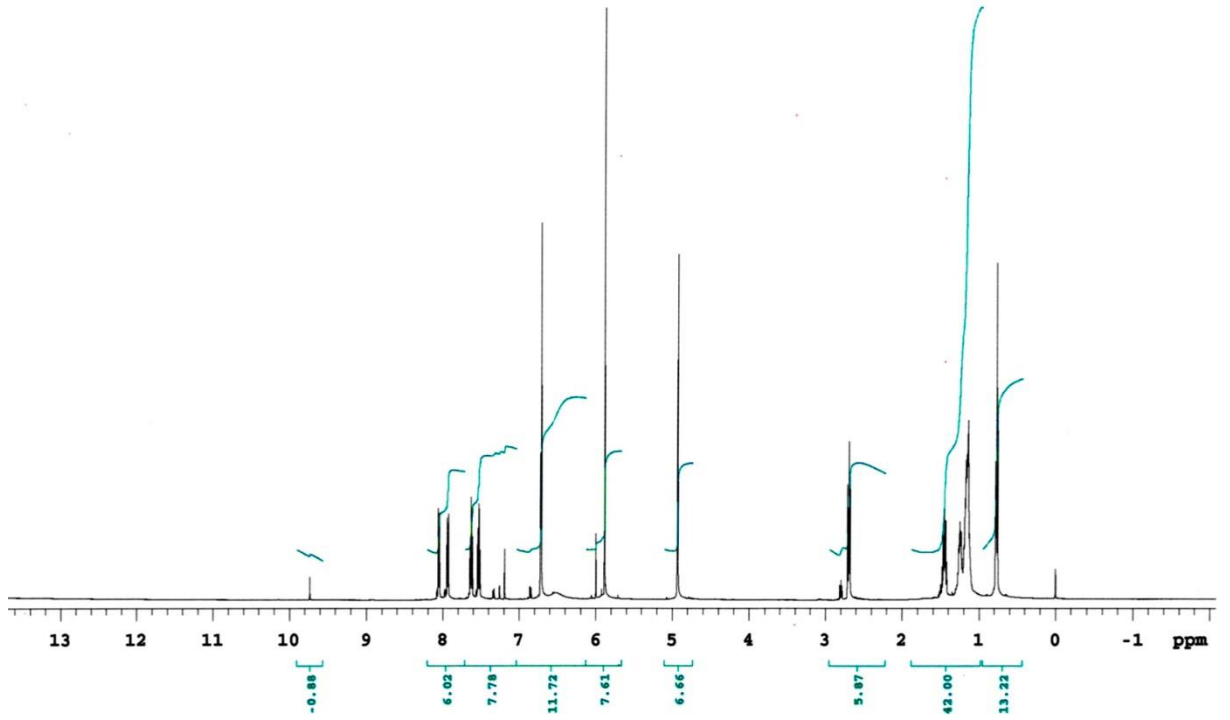
Şekil 3.85: **23** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{S}$ ($M_A = 437.55 \text{ g/mol}$) olan (**23**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**23**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 460.2 [\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi.



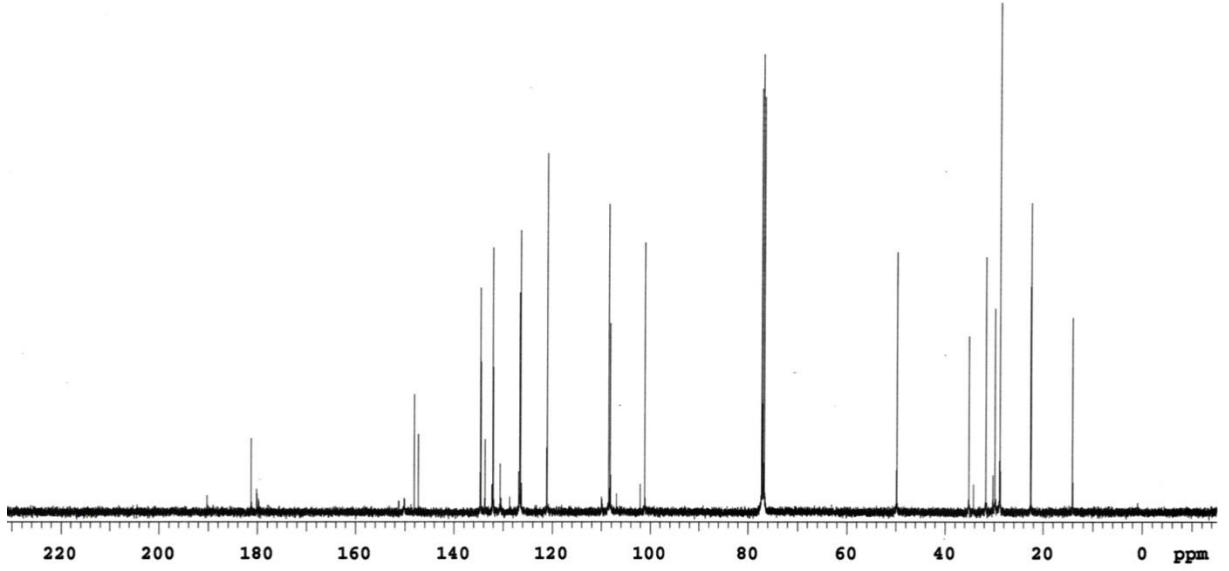
Şekil 3.86: 23 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

23 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler $(\text{CH})_{\text{arom}}$ $\delta=6.71\text{-}8.21$ ppm'de multipler şeklinde, alifatik zincir ait hidrojenler $\delta=0.76\text{-}1.53$ ppm'de multipler, ve $(-\text{NH})$ $\delta=6.00$ ppm'de singlet şeklinde gözlemlendi. $(-\text{N-CH}_2)$ hidrojenler $\delta=4.98$ ppm'de singlet, $(-\text{S-CH}_2)$ hidrojenler $\delta=2.80$ ppm'de triplet, 1,3-dioksil halkasına ait hidrojenler $(-\text{O-CH}_2\text{-O-})$ $\delta=5.98$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.87: 23 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

23 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grupları ($\text{C}=\text{O}$) $\delta = 181.29, 180.17$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta = 108.3, 109.9, 121.0, 126.2, 130.6, 130.4, 132.1, 132.2, 133.8, 134.5, 134.6, 147.2, 148.0, 150.0$ ppm'de gözlemlendi. ($-\text{N-CH}_2$) $\delta = 49.8$ ppm'de, ($-\text{S-CH}_2$) $\delta = 35.1$ ppm'de, alifatik karbonlar (CH_3, CH_2) $\delta = 22.5, 28.8, 29.8, 31.7, 34.2, 14.0$ ppm'de, 1,3-dioksil halkasına ait karbon ($-\text{O-CH}_2-\text{O}-$) $\delta = 101.17$ ppm'de gözlemlenmiştir.

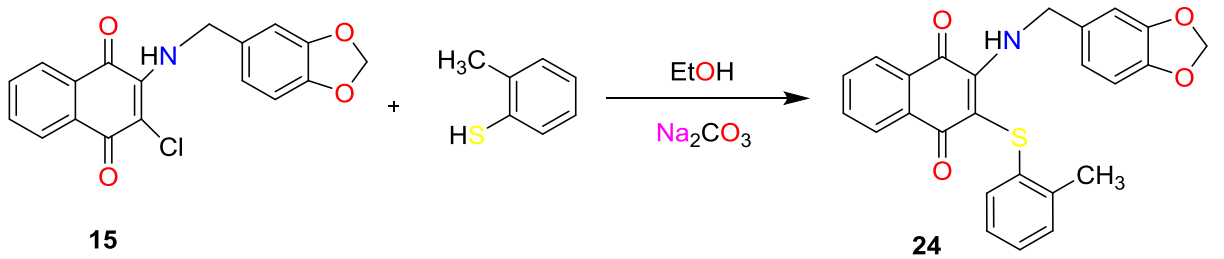


Şekil 3.88: 23 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.23. 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15)

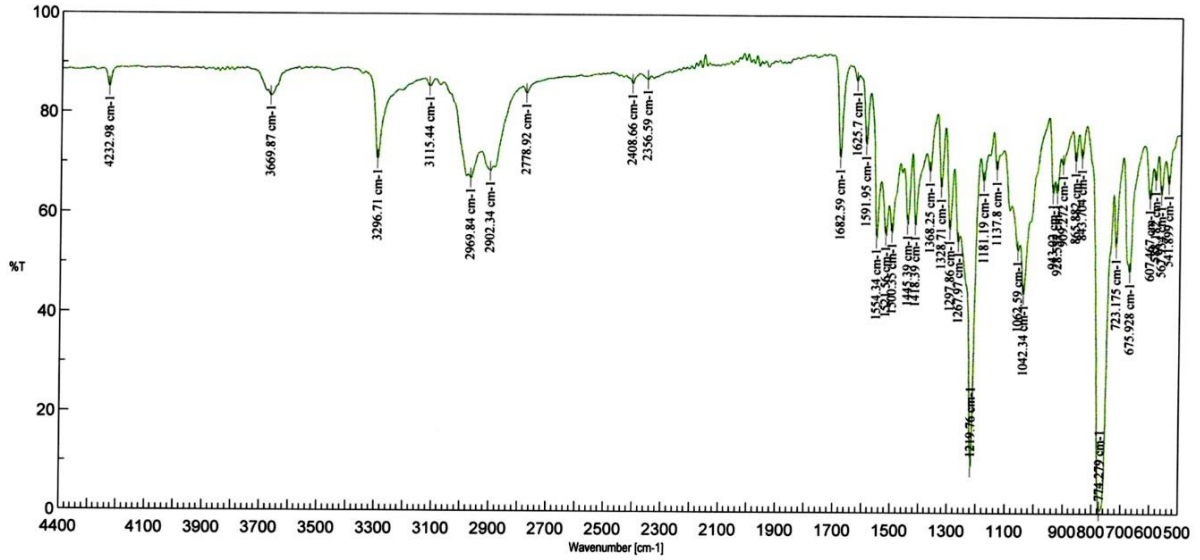
ile *o*-tiyokresol reaksiyonu:

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion'un (15), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında *o*-tiyokresol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni *N,S*-Süstitüe naftakinon (24) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.



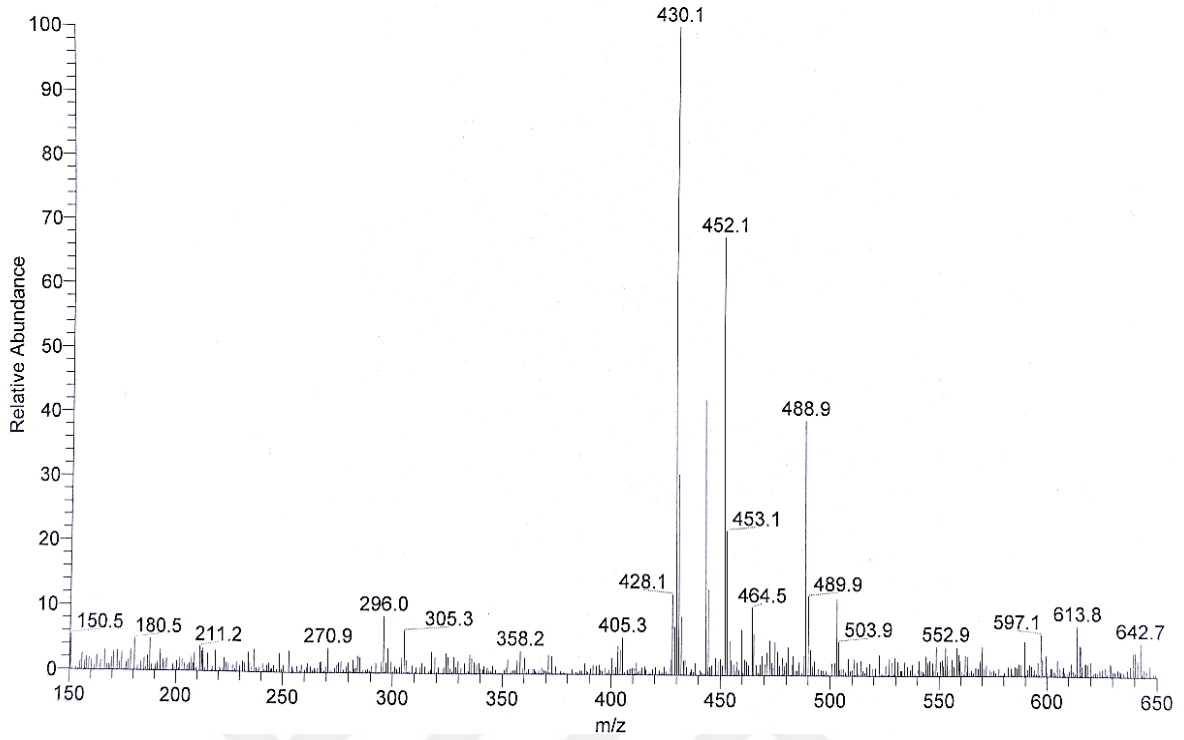
(3.23)

24 Bileşğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2969\text{-}2902\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) gerilme bandı $\nu = 1682\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1591\text{-}1554\text{ cm}^{-1}$ de, (-NH) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3296\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



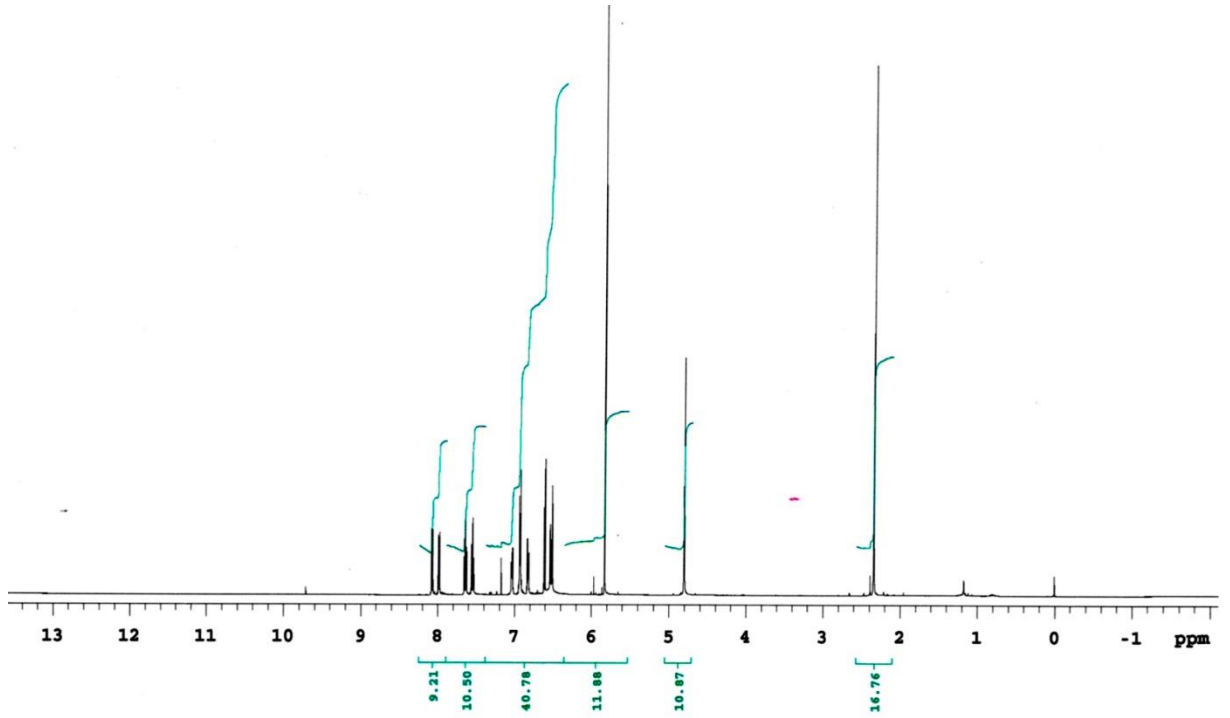
Şekil 3.89: **24** Bileşğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$ ($M_A = 429.49\text{ g/mol}$) olan (**24**) bileşğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniğı kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**24**) bileşğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 430.1\text{ [M+H]}^+$ olarak belirlendi.



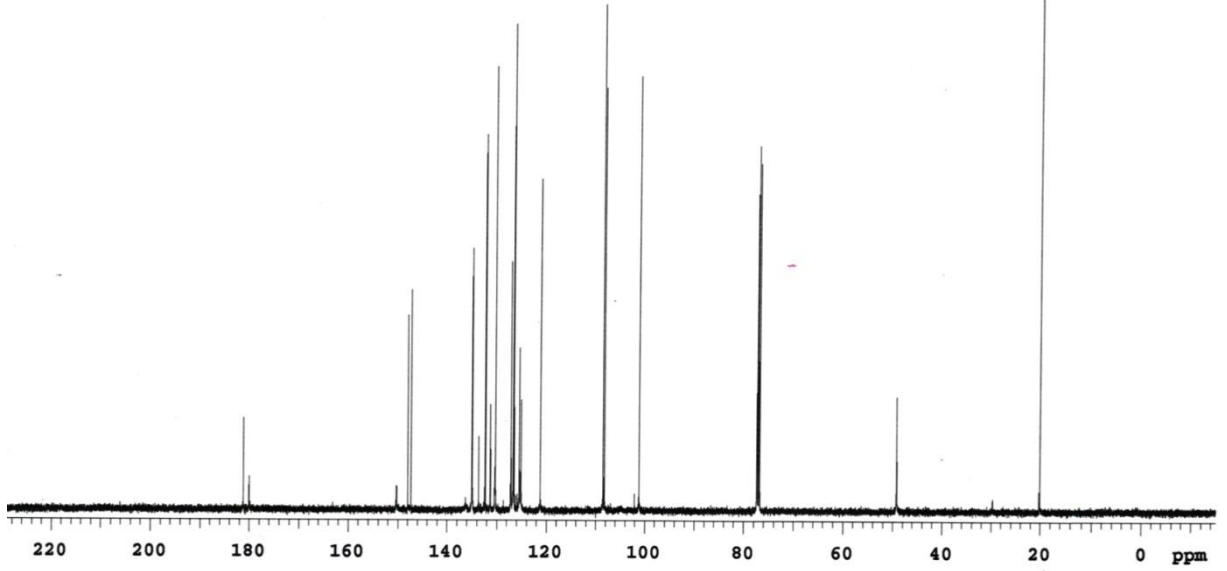
Şekil 3.90: 24 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

24 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta=7.65\text{-}8.20$ ppm'de multipler şeklinde, aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=6.60\text{-}7.16$ ppm'de multipler, ve ($-\text{NH}-$) $\delta=6.00$ ppm'de singlet şeklinde gözlemlendi. ($-\text{CH}_3$) ait hidrojenler $\delta=2.45$ ppm'de singlet (N-CH_2), ait hidrojenler $\delta=4.98$ ppm'de singlet, 1,3-dioksil halkasına ait hidrojenler ($-\text{O-CH}_2\text{-O-}$) $\delta=5.98$ ppm'de singlet olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.91: 24 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

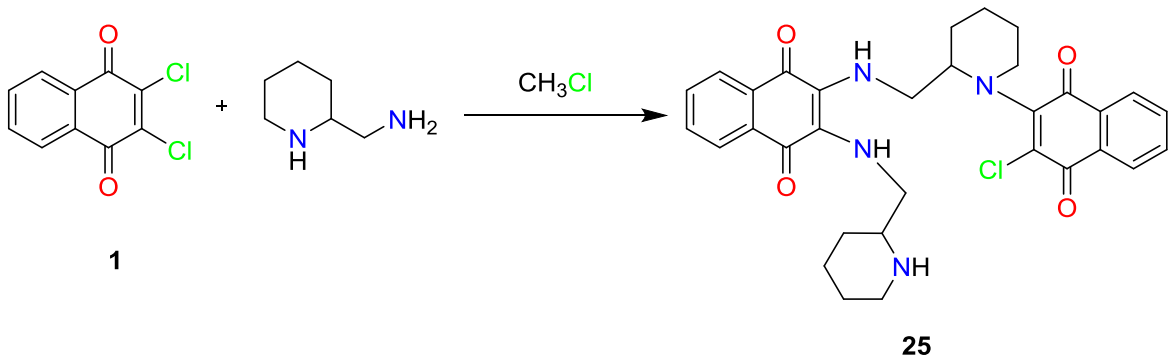
24 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grupları (C=O) $\delta = 181.22, 180.06$ ppm'de, aromatik kısımdaki (CH_{arom}) ve (C_{arom}) karbonları $\delta = 108.26, 108.49, 121.23, 125.49, 126.59, 126.73, 127.23, 130.33, 130.52, 131.22, 132.33, 132.47, 132.51, 133.67, 135.02, 136.28, 147.30, 148.01, 150.26$ ppm'de, gözlemlendi. ($-\text{N-CH}_2$) $\delta = 49.24$ ppm'de, (CH_3) karbonlar $\delta = 21.11$ ppm'de, 1,3-dioksil halkasına ait karbon ($-\text{O-CH}_2-\text{O}-$) $\delta = 101.18$ ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 3.92: 24 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

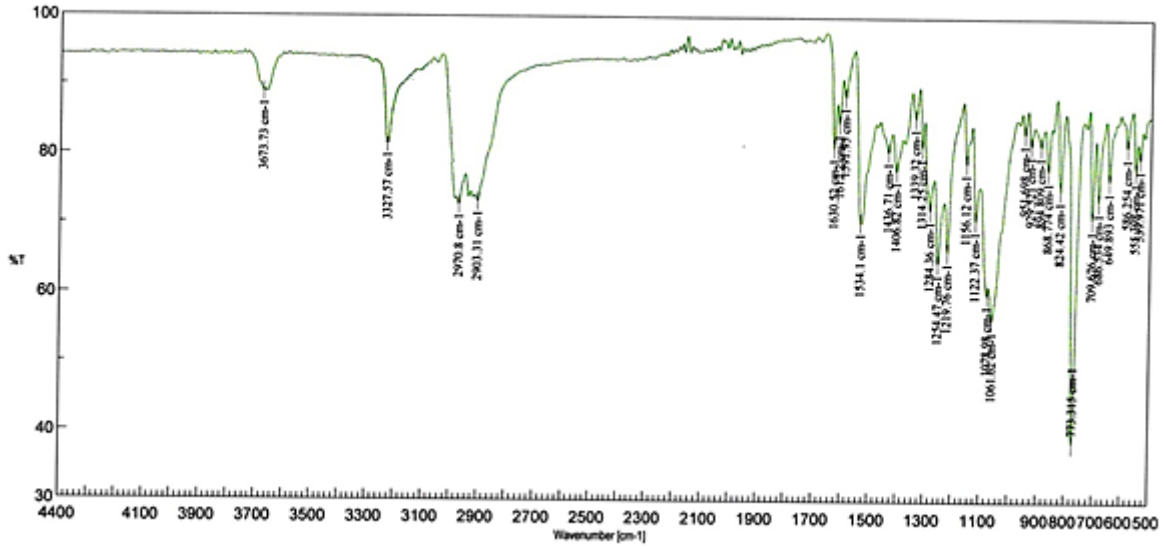
3.1.24. 2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon (1) ile 2-(Aminometil)piperidin reaksiyonu:

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon'un, (1) etil alkol ve varlığında 2-(aminometil)piperidin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni *N*-Süstitüe (25) bileşiği elde edildi. Sentezlenen bu bileşik, kolon kromatografisi ile ayrıldı.



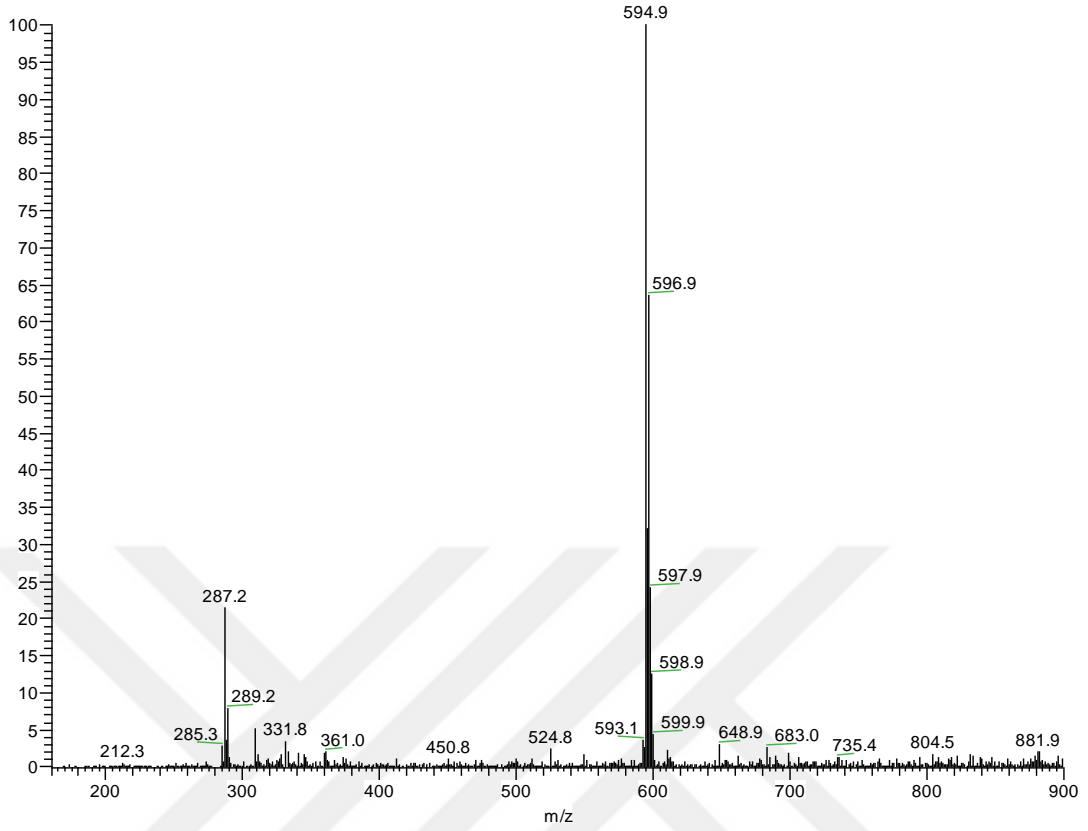
(3.24)

25 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2970\text{-}2903\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1630\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1612\text{-}1591\text{ cm}^{-1}$ de, (-NH) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3327\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



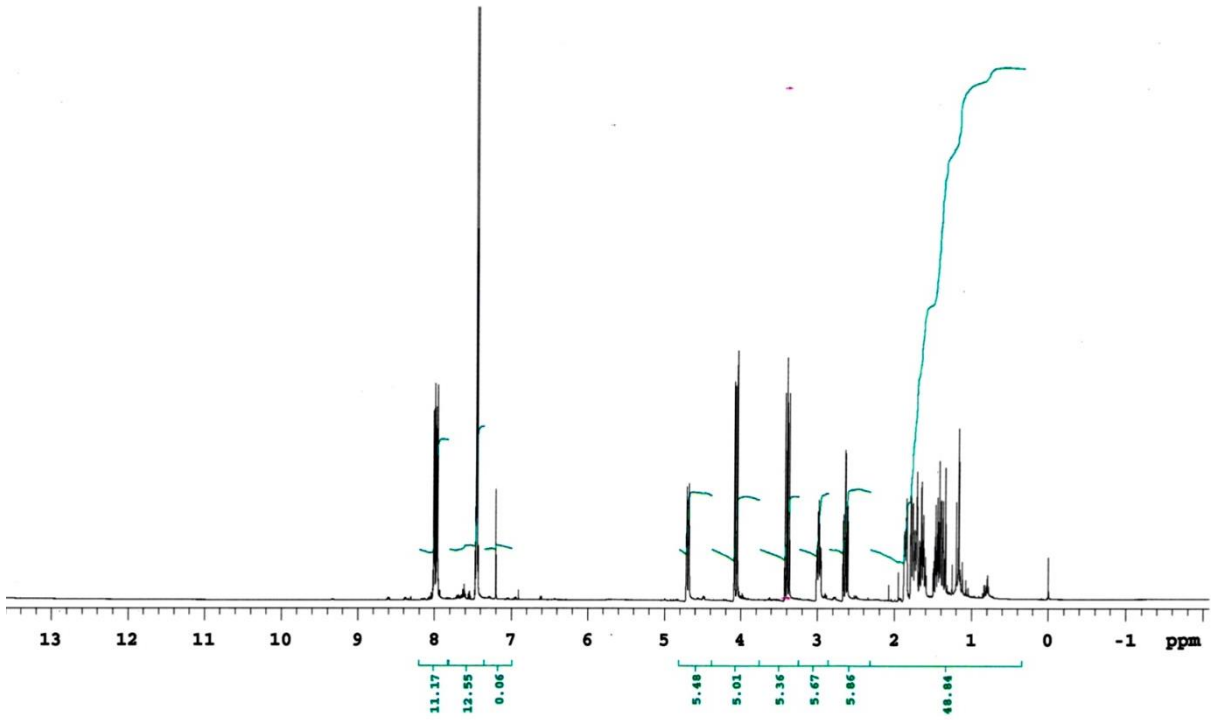
Şekil 3.93: **25** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}$ ($M_A = 573.09\text{ g/mol}$) olan (**25**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**25**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 594.9\text{ [M+Na]}^+$ olarak belirlendi.



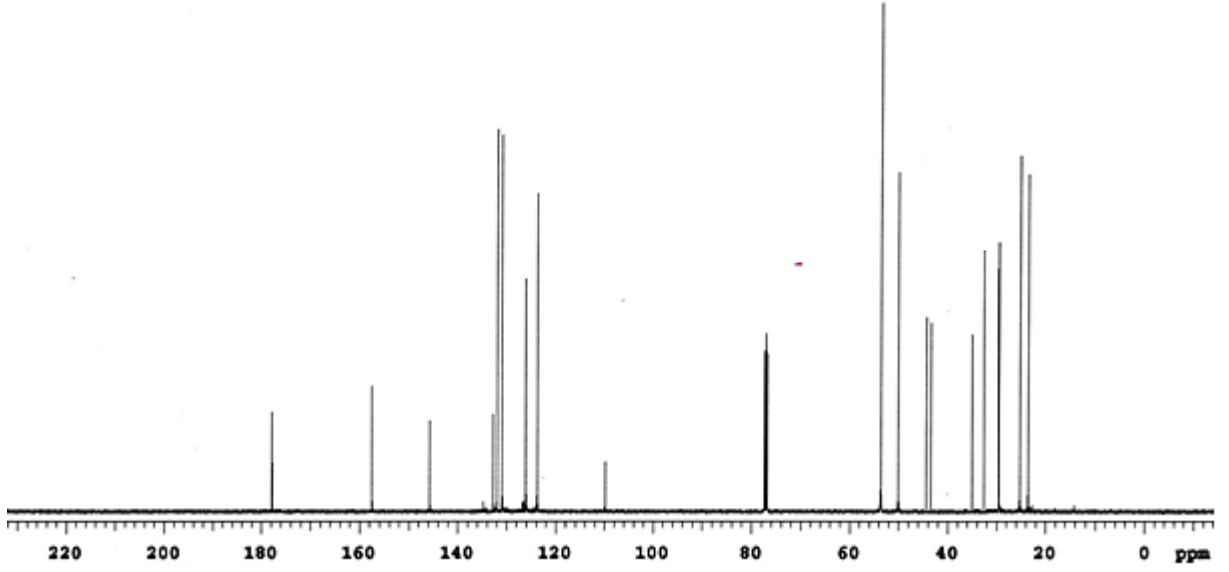
Şekil 3.94: 25 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

25 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler $\delta=7.49-8.10$ ppm'de multiplet, (N- CH_2) grubuna ait hidrojenler $\delta=3.45-3.50$ ppm'de multiplet, (-NH) $\delta=3.00$ ppm'de multiplet, piperidin halkasındaki (-NH-) $\delta=1.82-1.85$ multiplet, (N- CH_2)_{pip} $\delta=4.01-4.80$ ppm'de multiplet, piperidin halkasına ait (-CH, - CH_2 -) $\delta=1.12-2.73$ ppm'de multiplet gözlenmiştir.



Şekil 3.95: 25 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

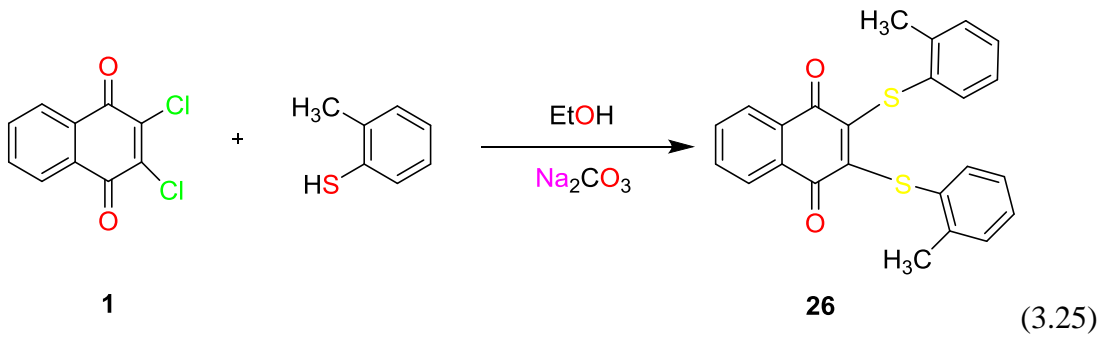
25 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grubu (C=O) $\delta=178.0, 178.1$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta=109.2, 123.7, 131.0, 132.7, 134.8, 145.7.6, 157.5$ ppm'de, (N-CH_2) $\delta=50.0$ ppm'de ($-\text{N-CH-}$) $\delta=53.6$ ppm'de, piperidin halkasına ait hidrojenler ($-\text{CH}_2-$) $\delta=23.5, 25.2, 29.6, 30.3, 31.1, 32.4, 41.8, 42.0$ ppm'de gözlenmiştir.



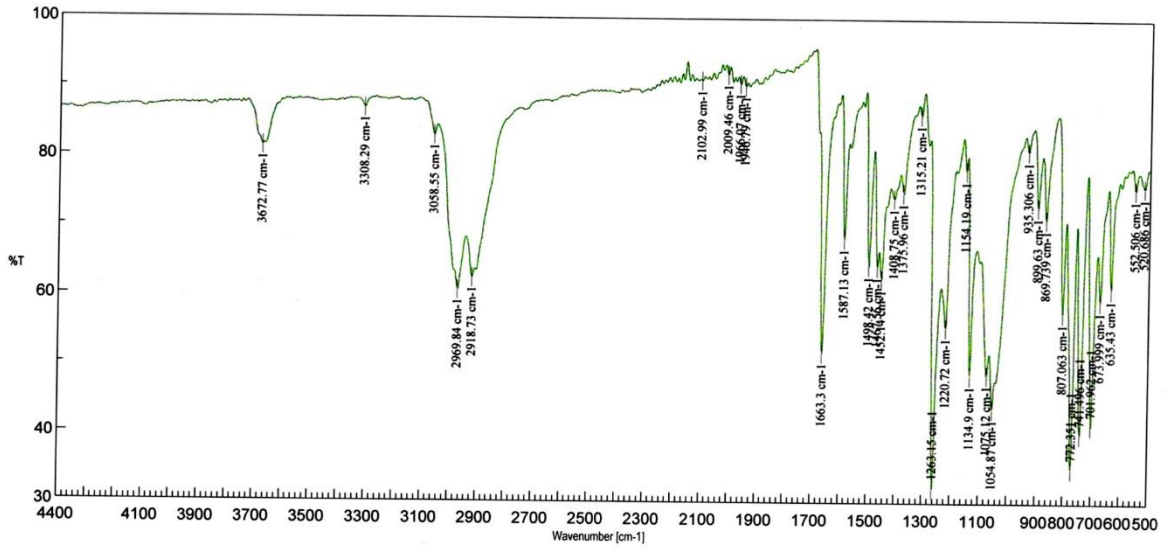
Şekil 3.96: 25 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.25. 2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon (1) ile *o*-tiyokresol reaksiyonu:

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında *o*-tiyokresol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni *S,S*-Süstitüe Naftakinon (26) bileşiği elde edildi. Sentezlenen bu bileşik, kolon kromatografisi ile ayrıldı.

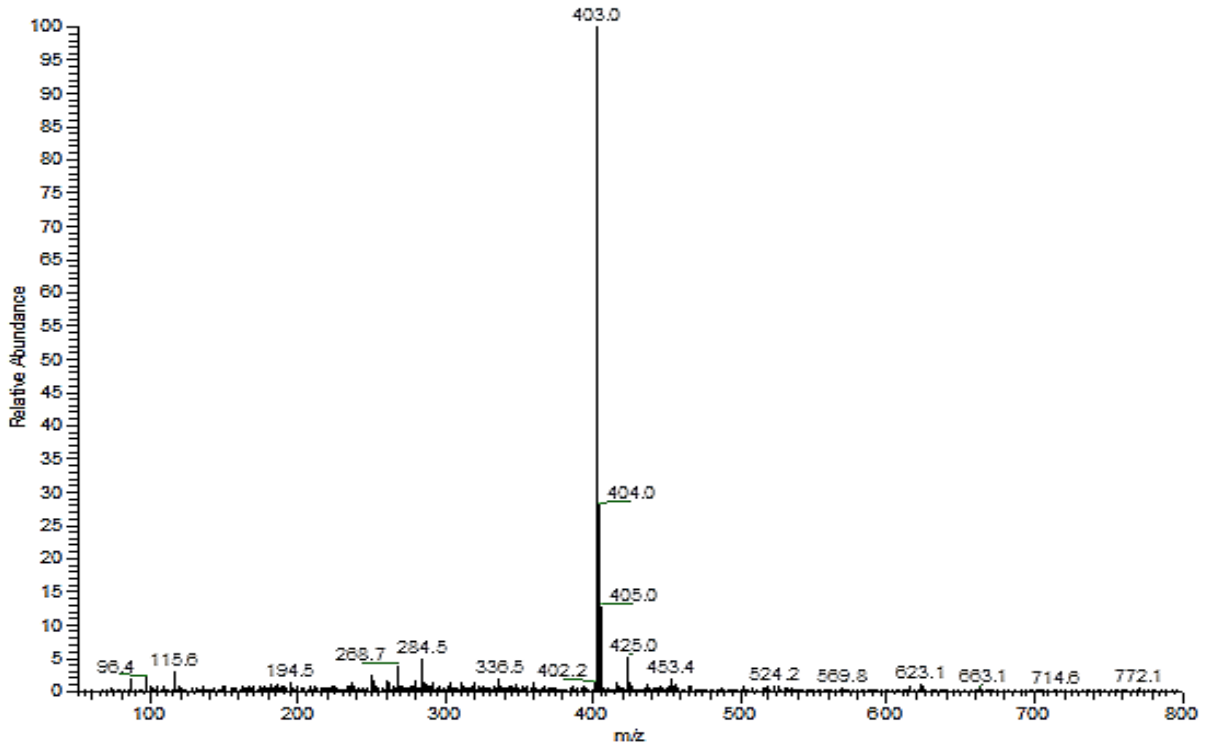


26 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3058 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2969\text{-}2981 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1663 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1587 \text{ cm}^{-1}$ de, gözlemlenmiştir.



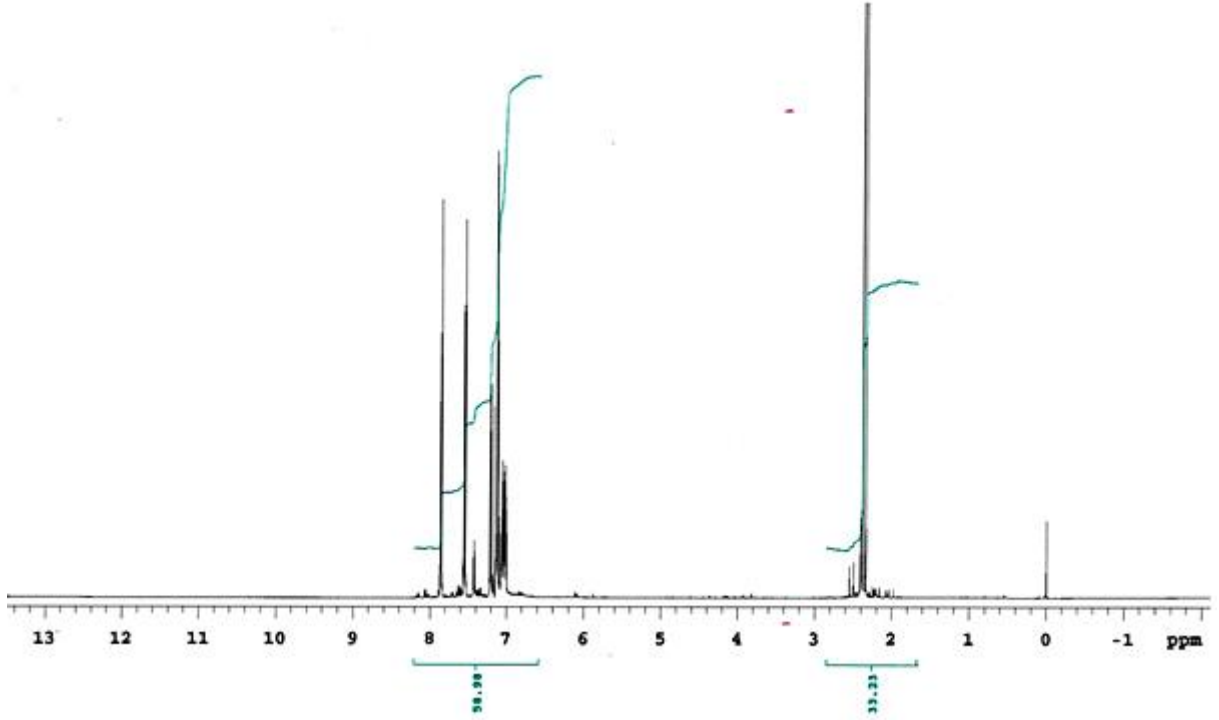
Şekil 3.97: 26 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $C_{24}H_{18}O_2S_2$ ($M_A = 402.53$ g/mol) olan (26) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (26) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 403.0$ $[M+H]^+$ olarak belirlendi.



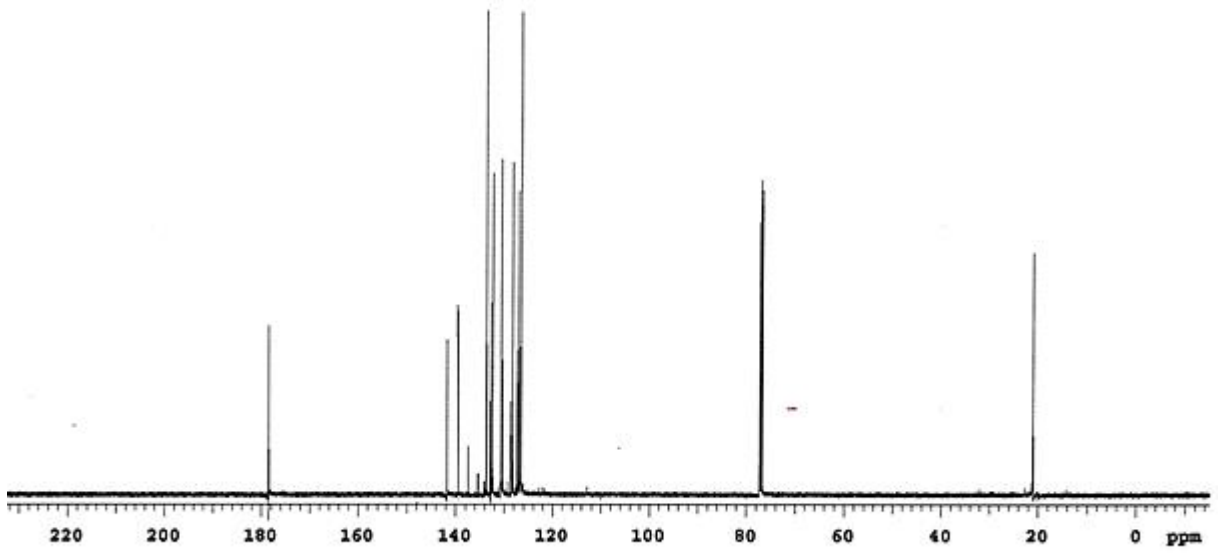
Şekil 3.98: 26 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

26 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta=7.45-7.99$ ppm'de multipler şeklinde, aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=6.97-7.44$ ppm'de multipler, O-tiyokresol grubuna ait ($-\text{CH}_3$) hidrojenler $\delta=2.45$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.99: **26** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

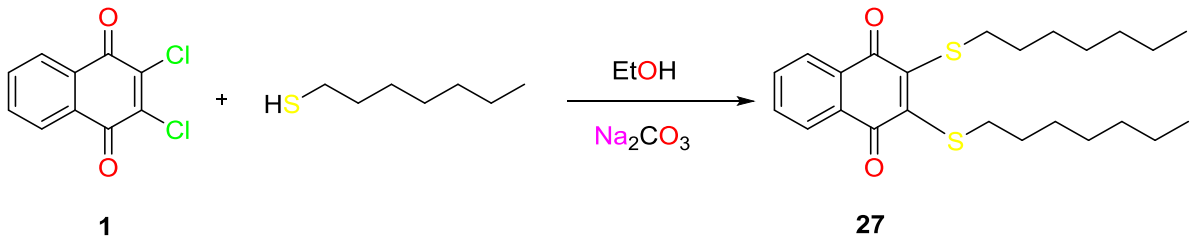
26 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grubları ($\text{C}=\text{O}$) $\delta=180.16$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_3$) $\delta=20.18$, ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta=125.31$, 126.69 , 127.12 , 130.31 , 131.13 , 133.38 , 133.53 , 135.64 , 139.58 141.12 (C , $-\text{CH}_{\text{arom}}$) ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 3.100: 26 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

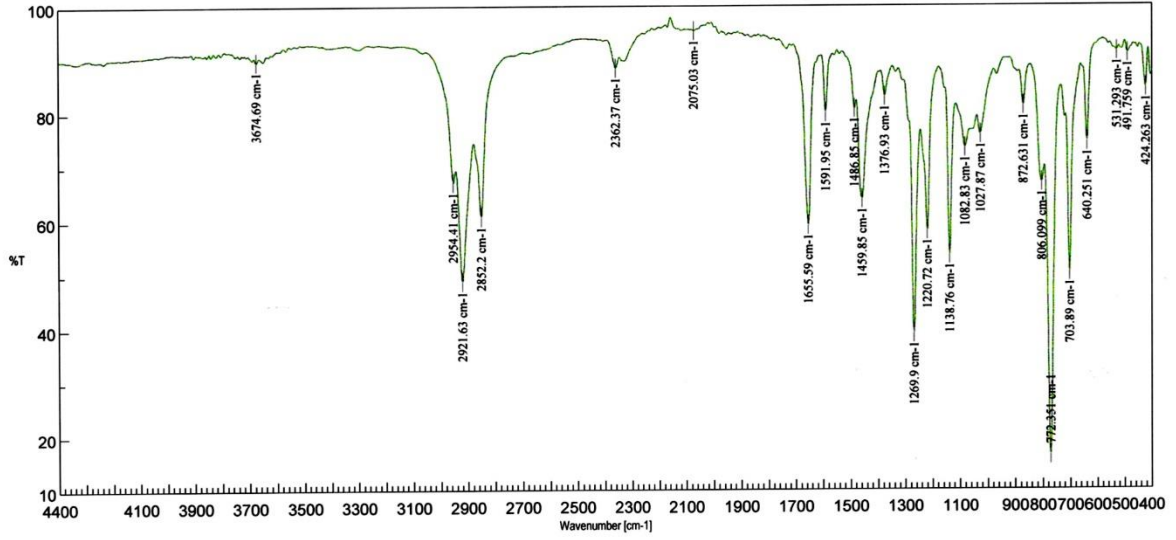
3.1.26. 2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon (1) ile 1-Heptantiyol reaksiyonu:

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1-Heptantiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni *S,S*-Süstitüe Naftakinon bileşiği elde edildi. Sentezlenen bu bileşik, kolon kromatografisi ile ayrıldı.



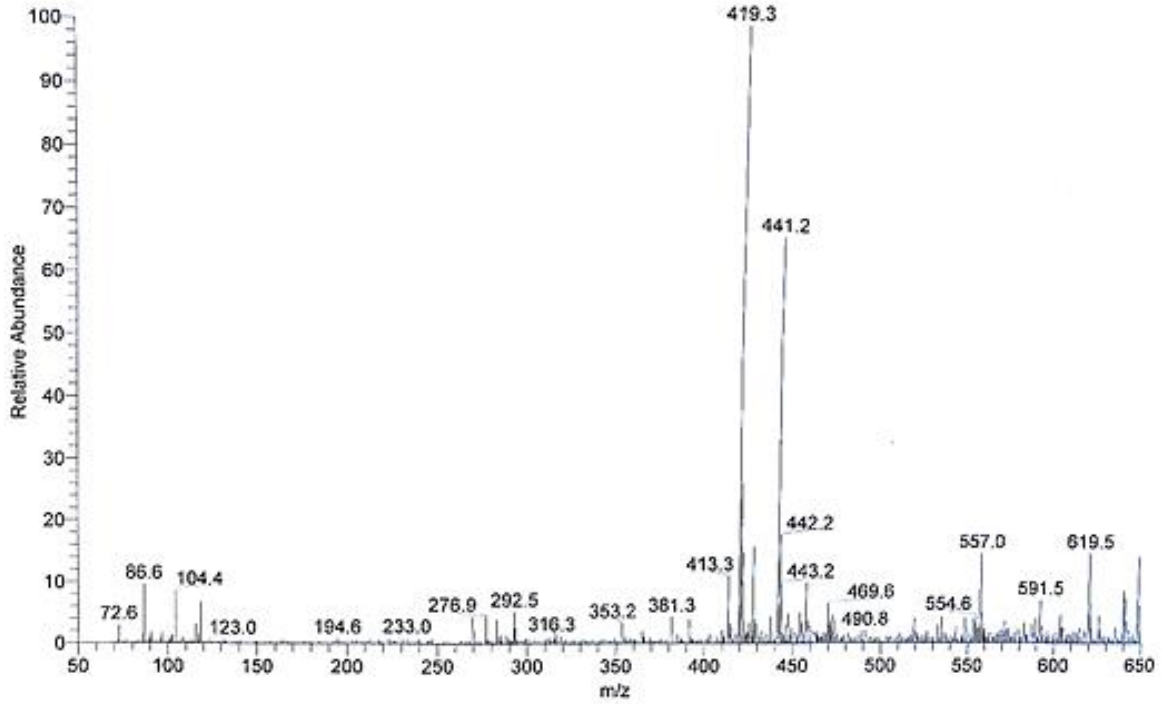
3.26

27 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2954, 2921, 2852 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1655 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1591 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



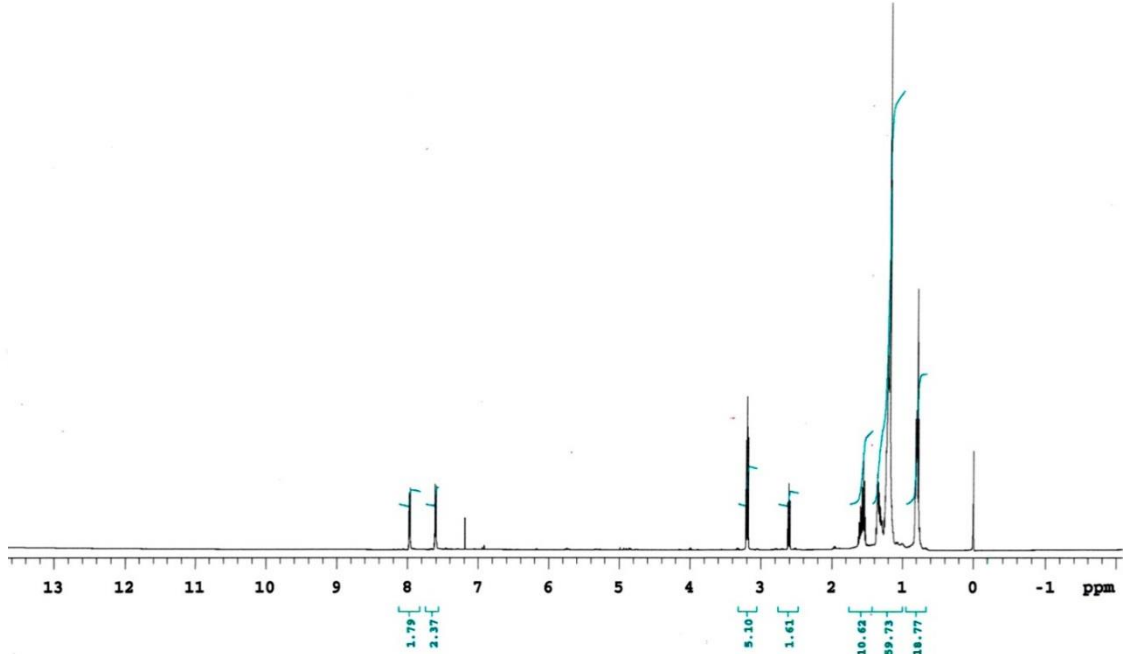
Şekil 3.101: 27 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $C_{24}H_{34}O_2S_2$ ($M_A = 418.65$ g/mol) olan (27) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (27) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 419.3$ $[M+H]^+$ olarak belirlendi.



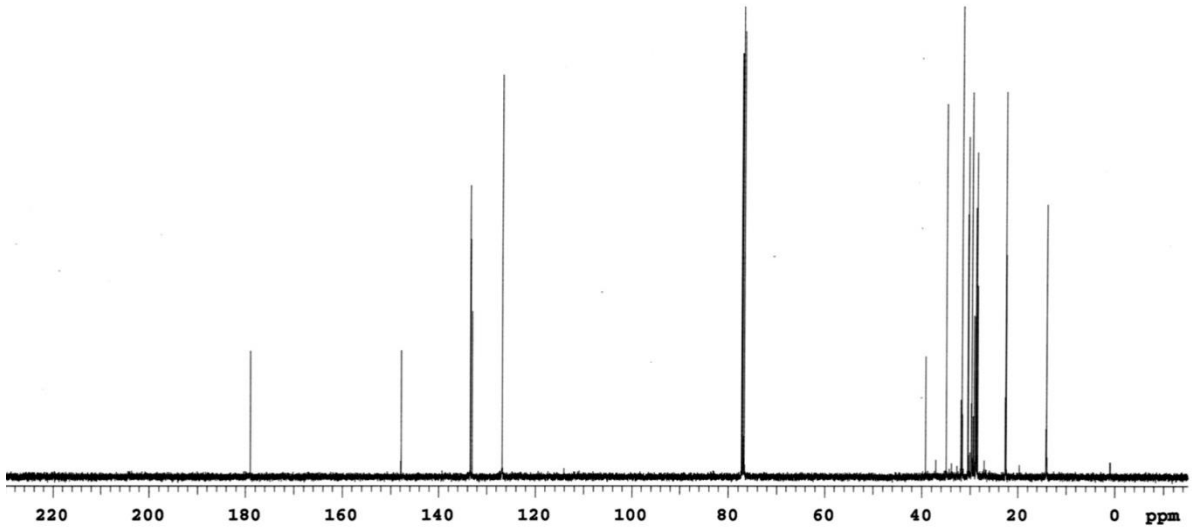
Şekil 3.102: 27 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

27 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=7.59-7.99$ ppm'de multipler şeklinde, (S-CH_2) $\delta=3.20$ ppm'de alifatik zinciri ait hidrojenler ($-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$) $\delta=0.75-2.60$ ppm'de multipler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.103: **27** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

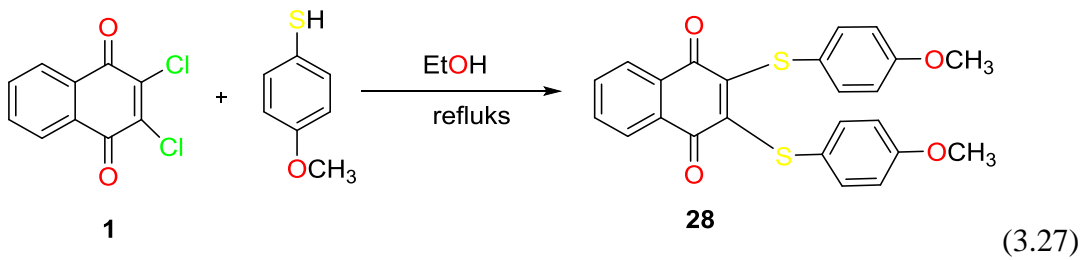
27 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grubları (C=O) $\delta=178.9$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta=126.8, 133.0, 133.9, 147.8$, ($-\text{S-CH}_2$) $\delta=39.2$ alifatik kısımdaki ($-\text{CH}_2$) ve (CH_3) karbonları $\delta=14.0, 22.6, 28.6, 28.6, 31.9, 34.9$ ppm'de, gözlenmiştir.



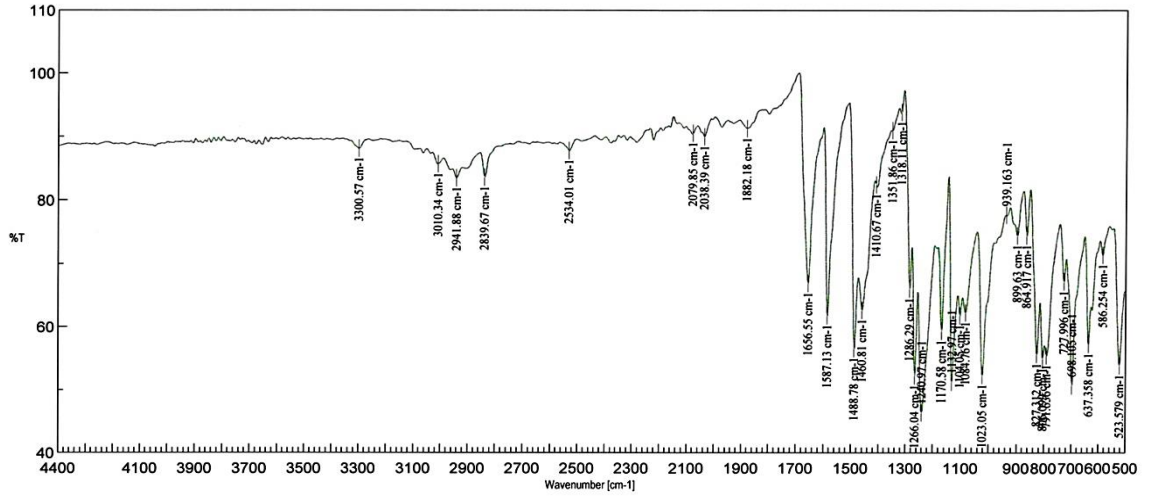
Şekil 3.104: 27 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.27. 2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon (1) ile 4-Metoksitiyofenol'ün reaksiyonu:

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon'un, (1) etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 4-Metoksitiyofenol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinen *S,S*-Süstitüe Naftakinon (28) bileşiği elde edildi. Sentezlenen bu bileşik, kolon kromatografisi ile ayrıldı.

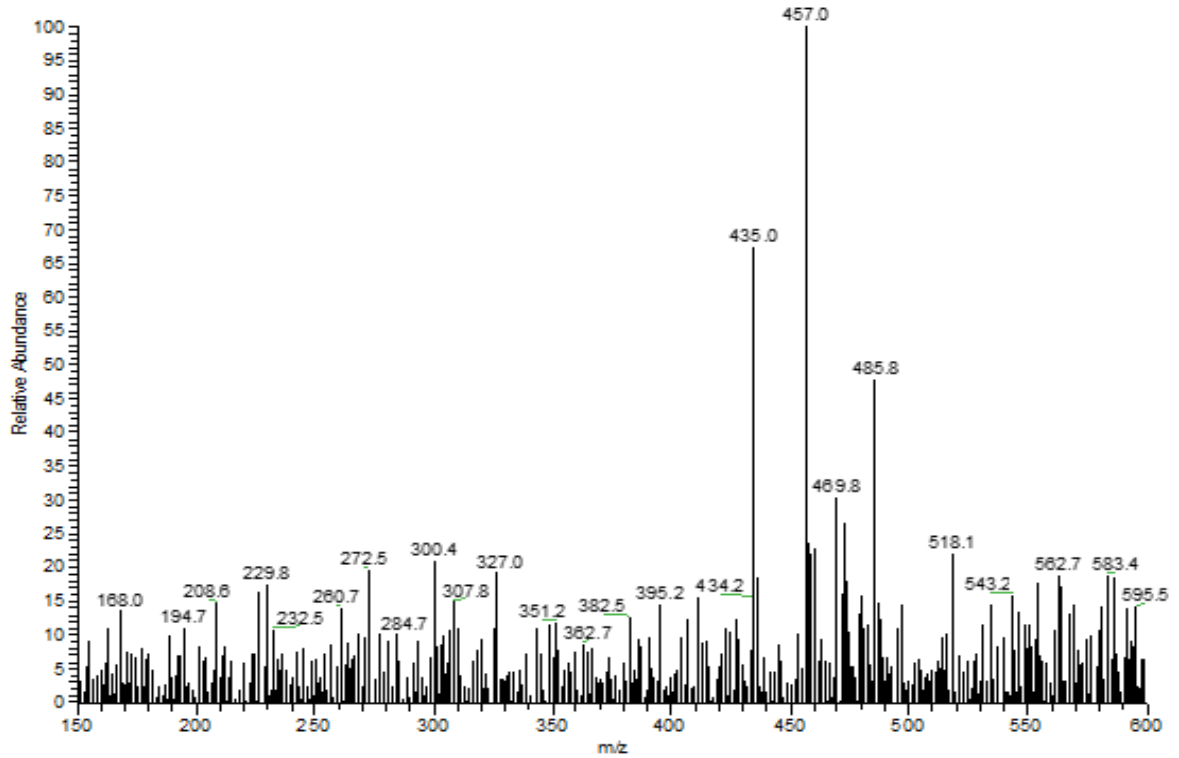


28 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bandı $\nu = 3010 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2941\text{-}2839 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu = 1656 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1587 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



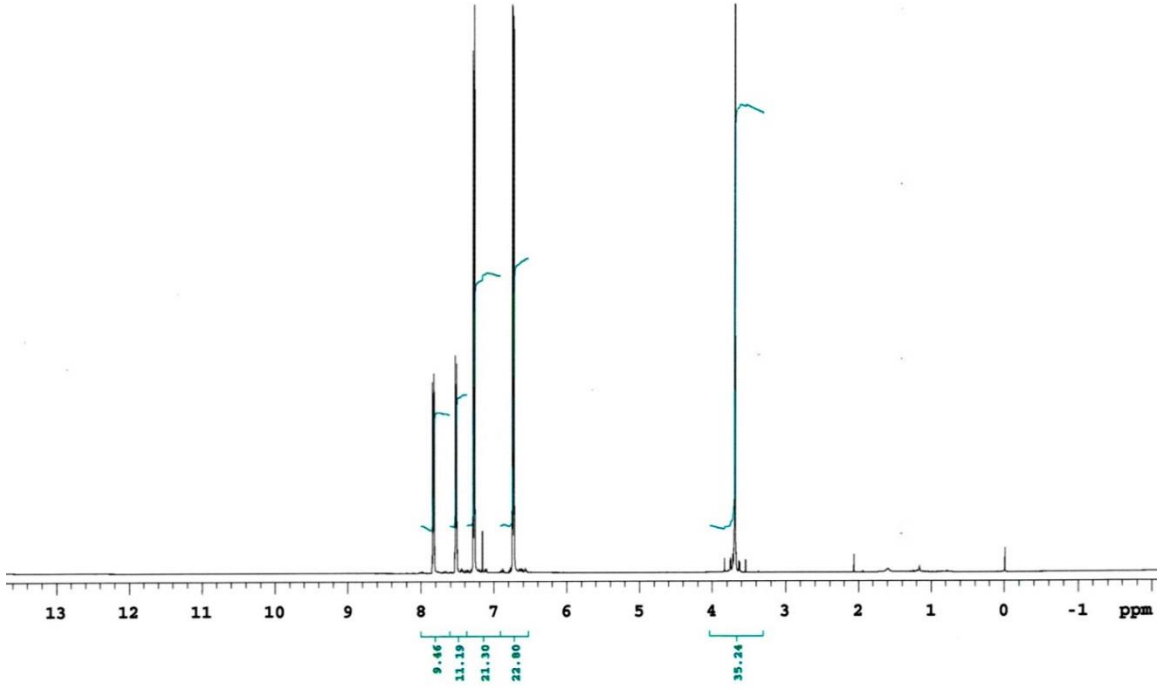
Şekil 3.105: 28 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $C_{24}H_{18}O_4S_2$ ($M_A = 434.52$ g/mol) olan (**28**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**28**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 457.0$ $[M+Na]^+$ olarak belirlendi.



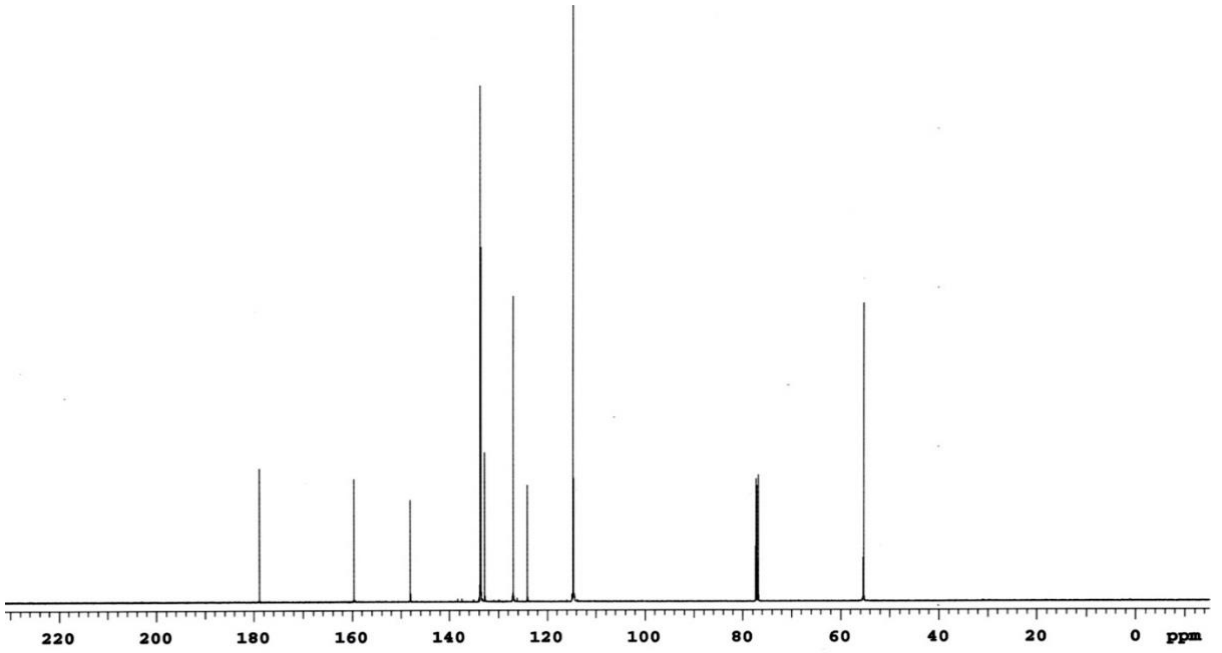
Şekil 3.106: 28 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

28 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; naftakinon grubuna ait hidrojenler (CH) $\delta=7.41-7.82$ ppm'de multipler şeklinde, aromatik halkasına ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=6.75, 7.25$ ppm'de dublet, (O-CH_3) ait hidrojenler $\delta=3.80$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.107: **28** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

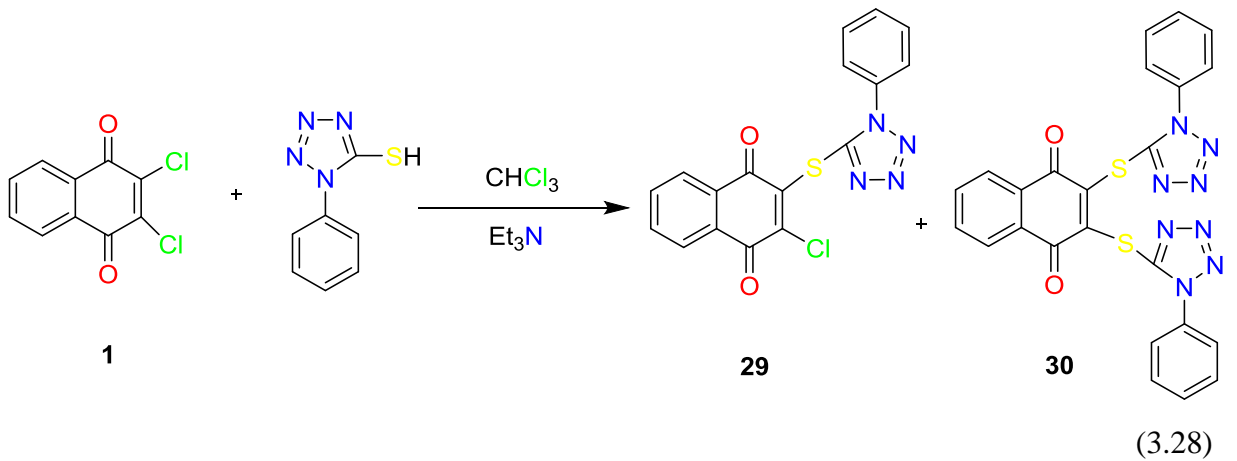
28 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grupları (C=O) $\delta=179.0$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta=115.1, 127.5, 132.1, 133.6, 134.2, 134.4, 139.2, 159.7$ ppm'de, (O-CH_3) ait karbonları $\delta=55.6$ ppm'de gözlenmiştir.



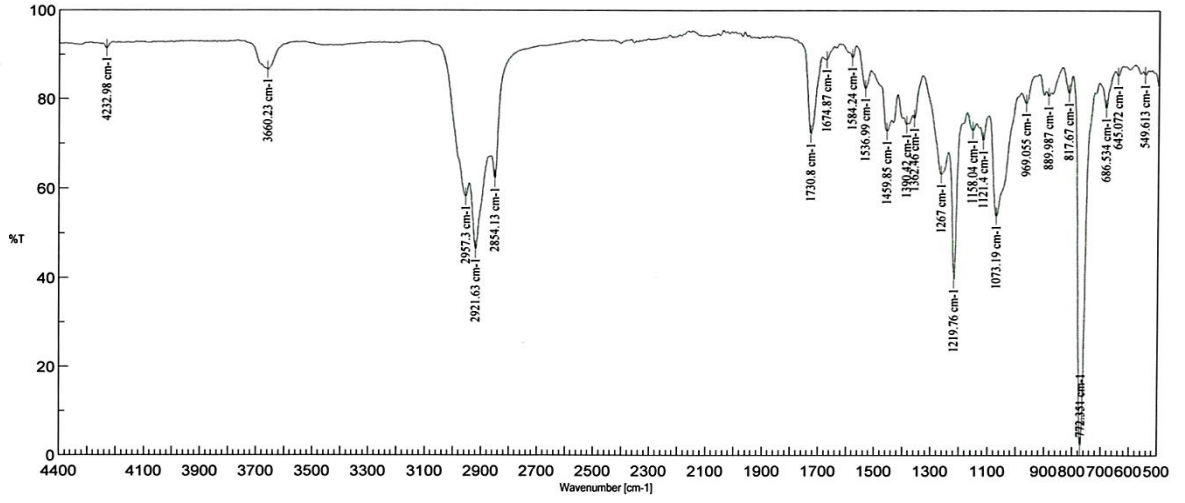
Şekil 3.108: 28 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.28. 2,3-Dikloro-1,4-Naftakinon (1) ile 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyol reaksiyonu:

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni *S*-Süstitüe (29) ve *S,S*-Süstitüe (30) bileşikler elde edildi. Sentezlenen bu bileşikler, kolon kromatografisi ile ayrıldı.

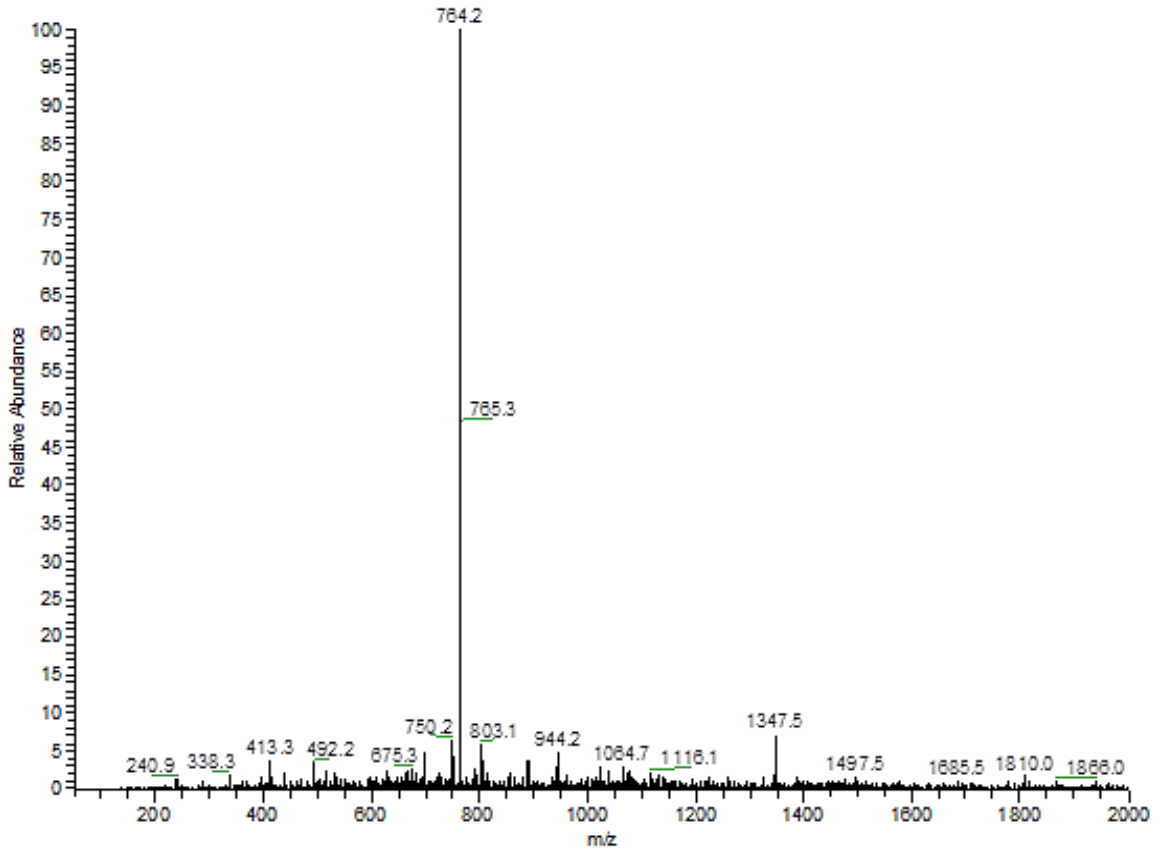


29 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; karbonil guruplarına ait ($\text{C}=\text{O}$) gerilme bandı $\nu = 1674 \text{ cm}^{-1}$ de, ($\text{C}-\text{H}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2957, 2921, 2854 \text{ cm}^{-1}$ de, ($\text{C}=\text{C}$) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1584\text{-}1536 \text{ cm}^{-1}$ de, gözlemlenmiştir.



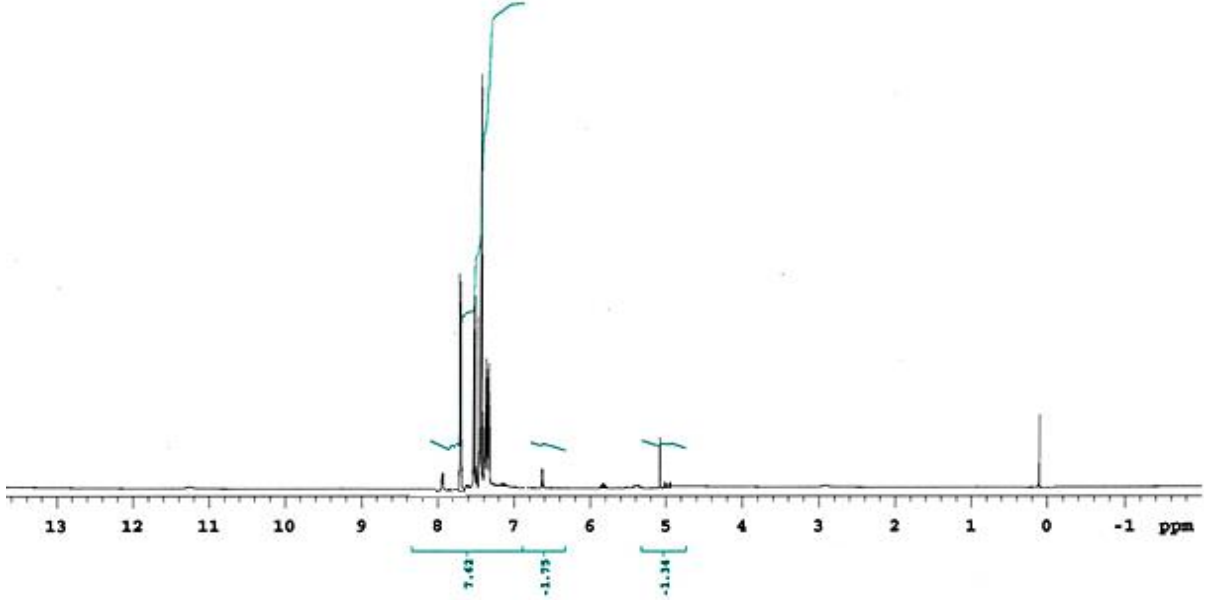
Şekil 3.109: 29 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $C_{17}H_9ClN_4O_2S$ ($M_A=368.80$ g/mol) olan (**29**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**29**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 764.2$ [$2M+23+4H$]⁺ olarak belirlendi.



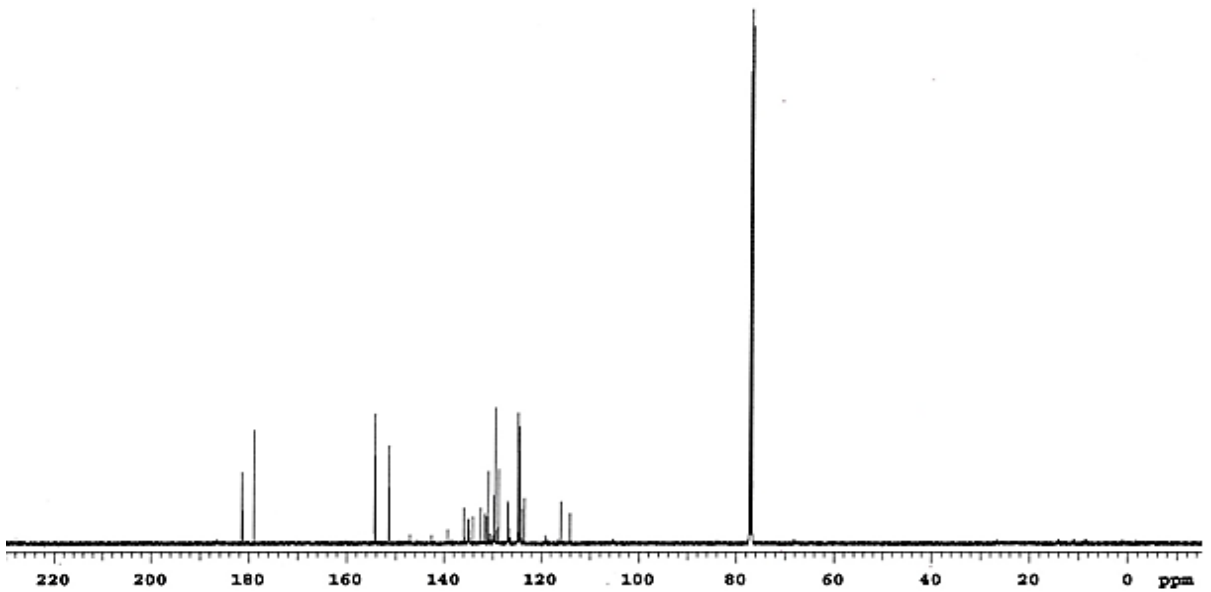
Şekil 3.110: 29 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

29 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=7.20\text{-}8.00$ ppm'de multipler şeklinde gözlenmiştir.



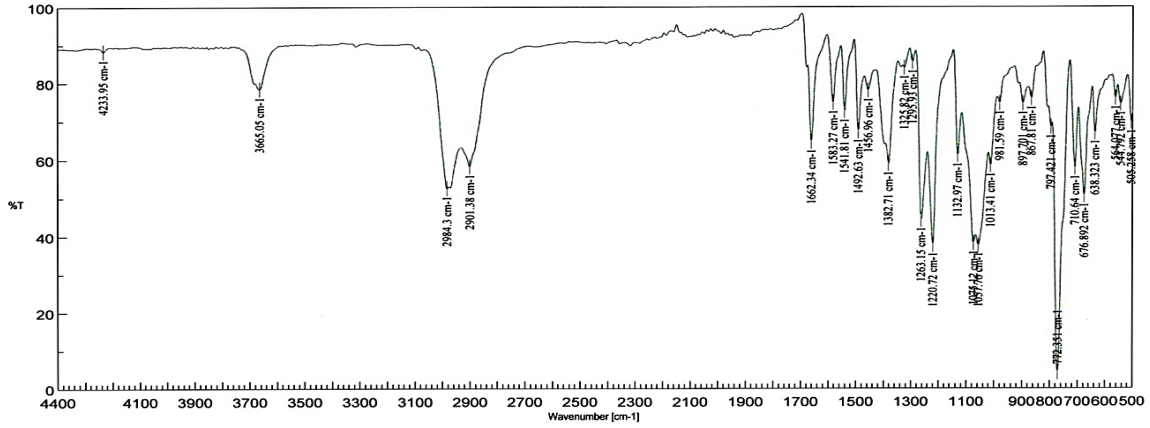
Şekil 3.111: **29** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

29 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda; karbonil grupları ($\text{C}=\text{O}$) $\delta = 180.9, 181.2$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta = 124.3, 126.8, 128.7, 130.0, 131.5, 134.9, 135.8, 150.0, 152.1$ ppm şeklinde gözlenmiştir.



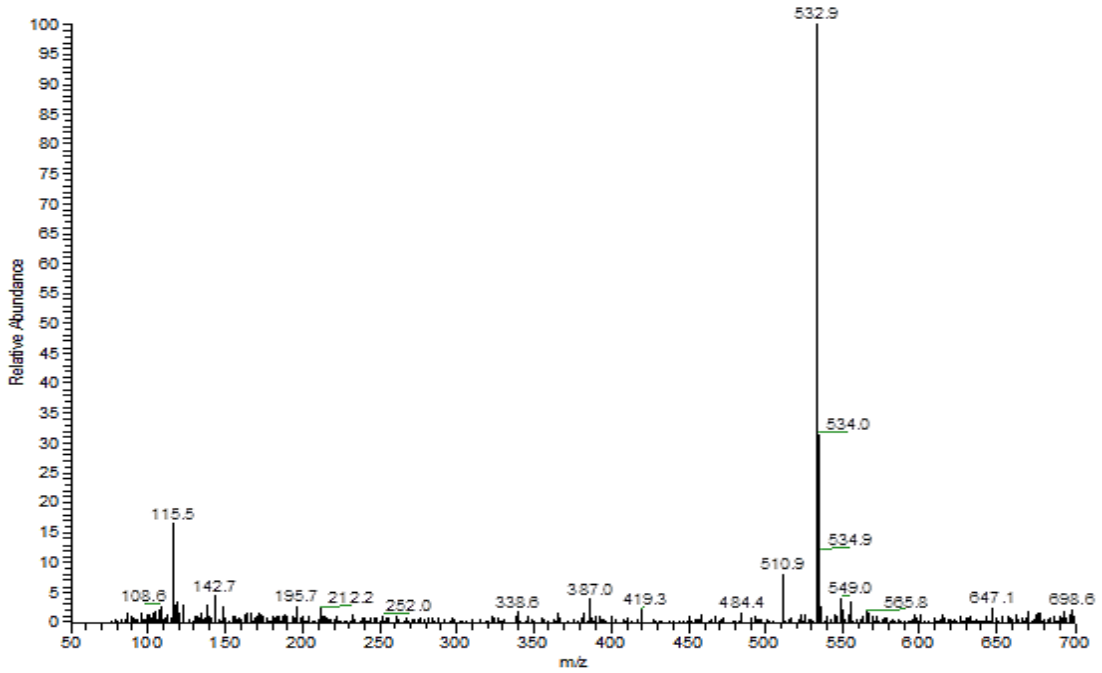
Şekil 3.112: **29** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

30 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; karbonil guruplarına ait (C=O) gerilme bandı $\nu = 1662 \text{ cm}^{-1}$ de, (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2984, 2901 \text{ cm}^{-1}$ de (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1582-1541 \text{ cm}^{-1}$ de, gözlemlenmiştir.



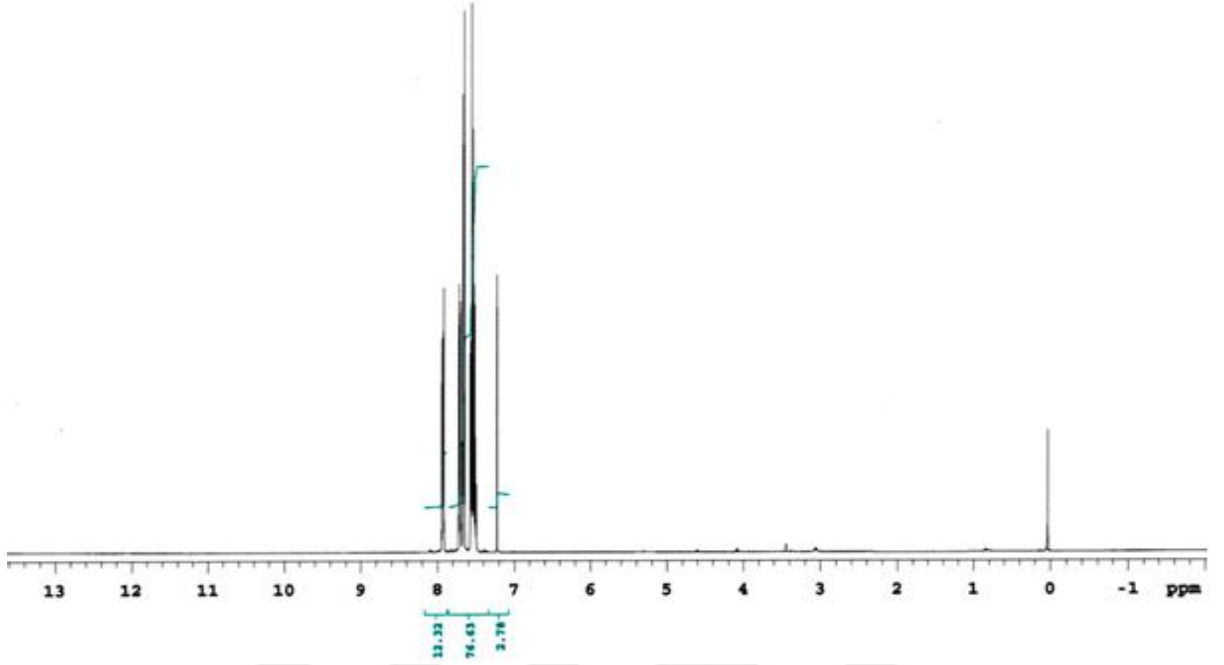
Şekil 3.113: **30** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_2$ ($M_A = 510.55 \text{ g/mol}$) olan (**30**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**30**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 532.9$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi.



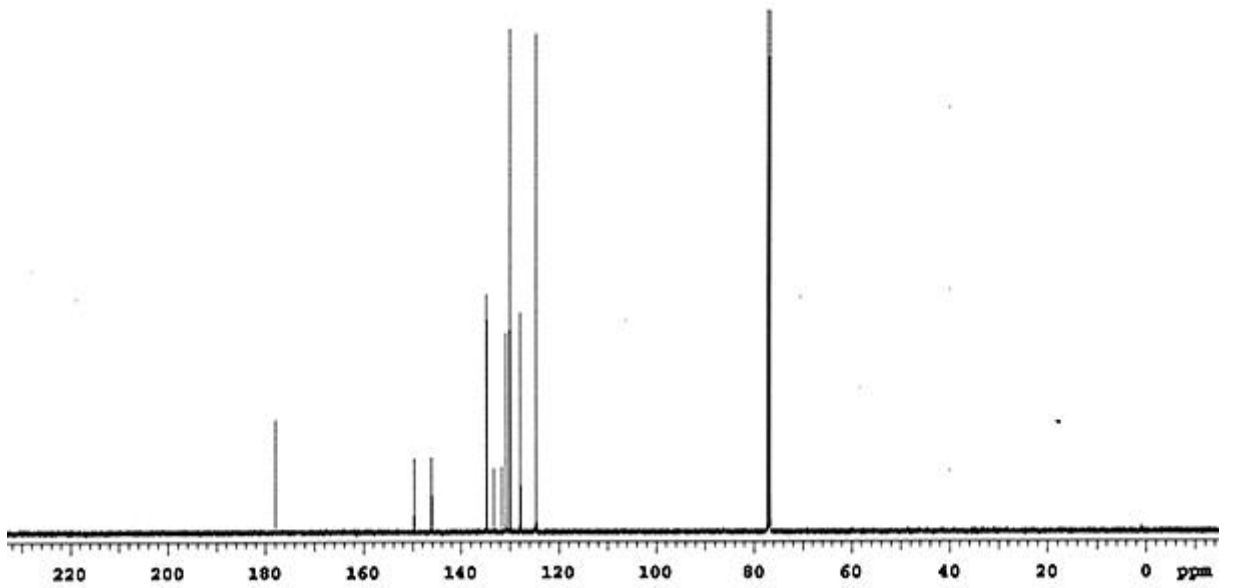
Şekil 3.114: **30** Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

30 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta=7.49-7.96$ ppm'de multiplet şeklinde gözlenmiştir.



Şekil 3.115: **30** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

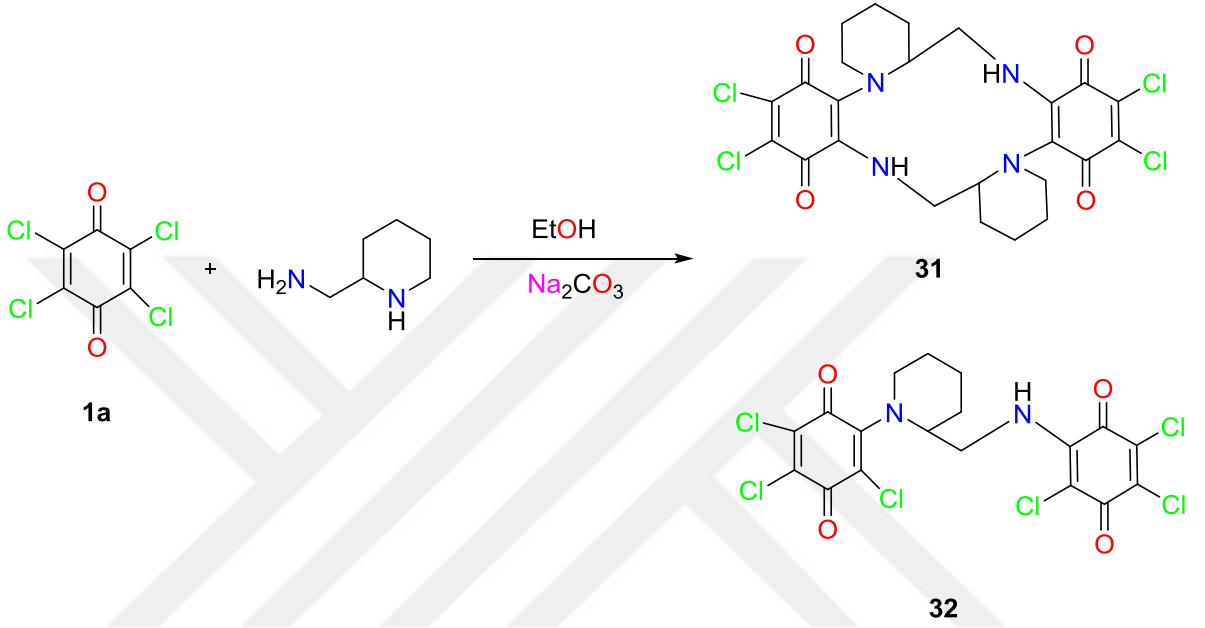
30 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda; karbonil grupları ($\text{C}=\text{O}$) $\delta = 178.2$ ppm'de, aromatik kısımındaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta = 124.6, 128.3, 131.6, 132.5, 134.2, 135.0, 140.6, 151.0$ ppm şeklinde gözlenmiştir.



Şekil 3.116: **30** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

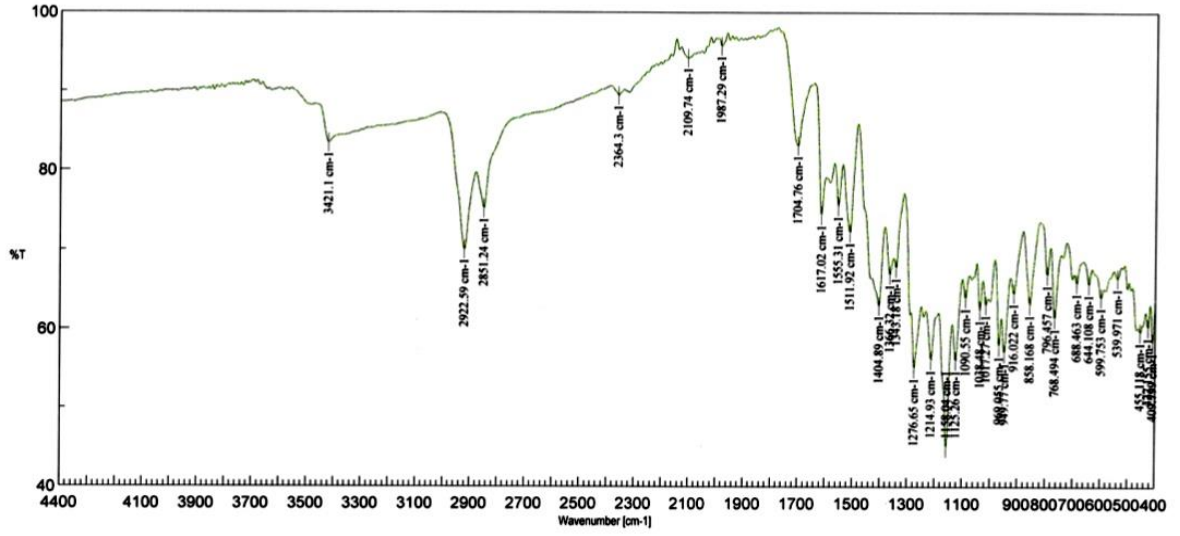
3.1.29. *p*-Kloranil (1a) ile 2-(Aminometil)-piperidin reaksiyonu:

p-Kloranil (1a), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 2-(Aminometil)-piperidin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni *N,N*-disübstitüe (31) ve (32) bileşikler elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.



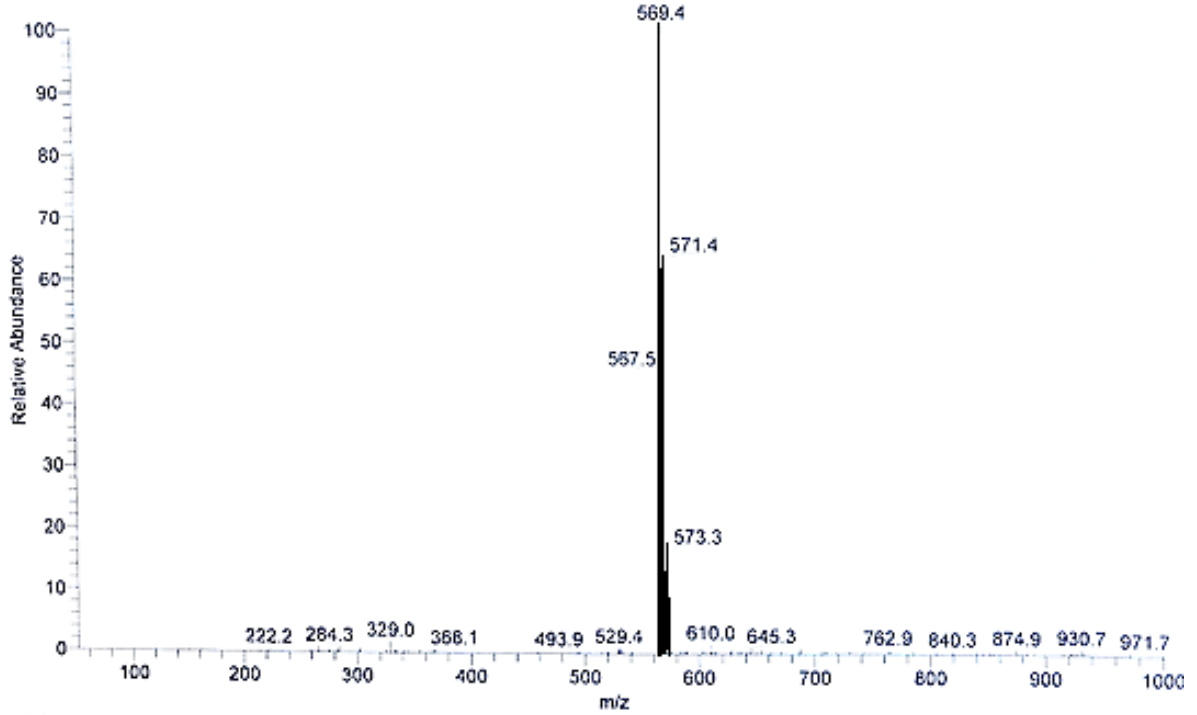
(3.29)

31 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2922-2851 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu=1617 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1555-1511 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu=3421 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



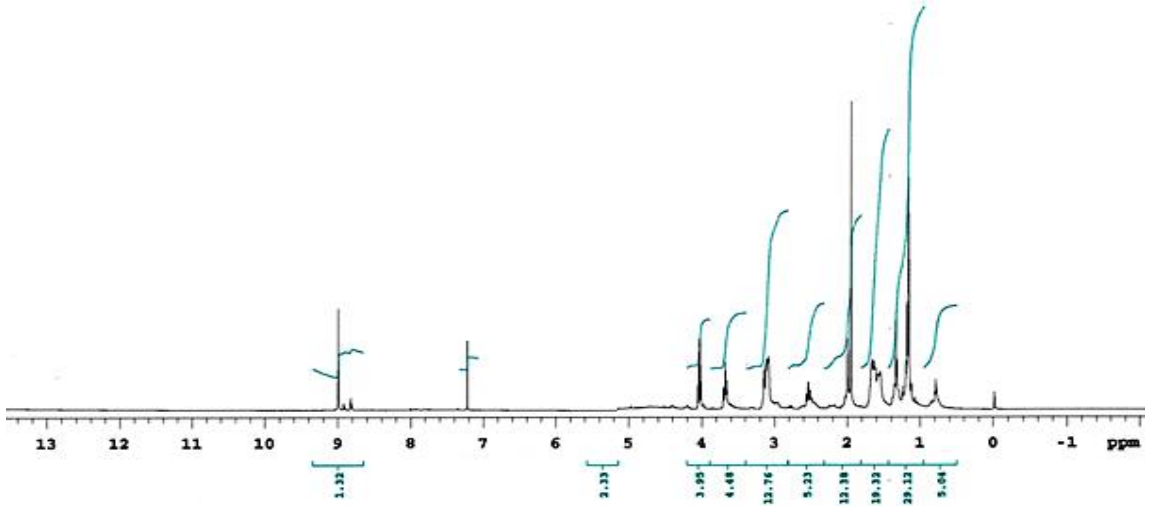
Şekil 3.117: 31 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $C_{24}H_{24}Cl_4N_4O_4$ ($M_A = 574.28$ g/mol) olan (31) bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (31) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[-ESI]: $m/z = 569.4$ $[M-2H]^-$ olarak belirlendi.



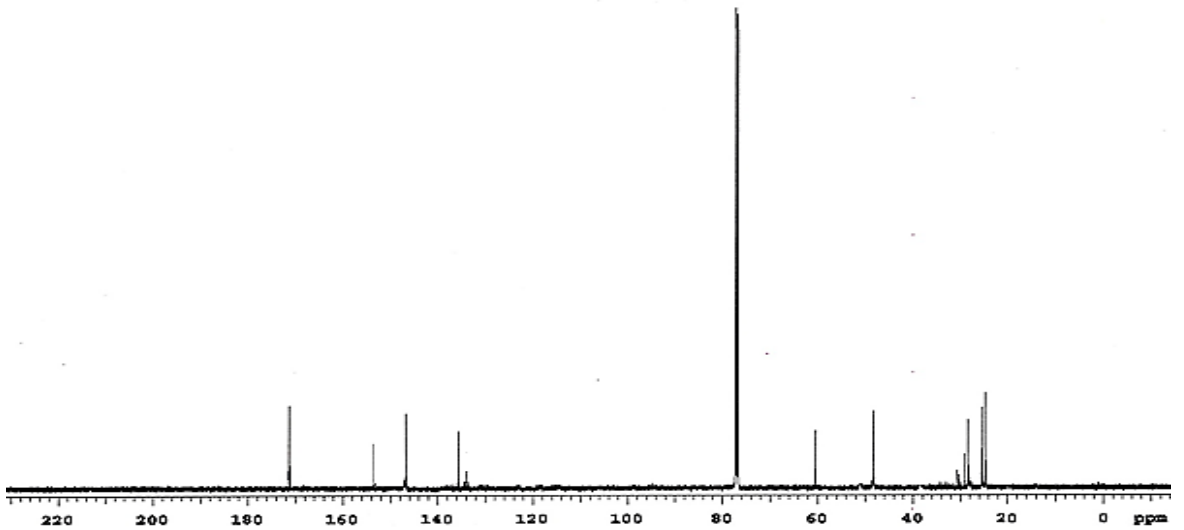
Şekil 3.118: 31 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

31 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; piperidin grubuna ait hidrojenler: (N-CH_2) $\delta=2.55\text{-}3.26$ ppm'de multiplet, (-NH-CH_2) $\delta=3.73\text{-}4.16$ ppm'de multiplet, (N-CH) $\delta=2.10$ ppm'de multiplet, (-NH) $\delta=9.10$ ppm'de singlet, ($\text{-CH}_2\text{-}$)_{pip} $\delta=1.01\text{-}1.83$ ppm'de multiplet olarak gözlenmiştir.



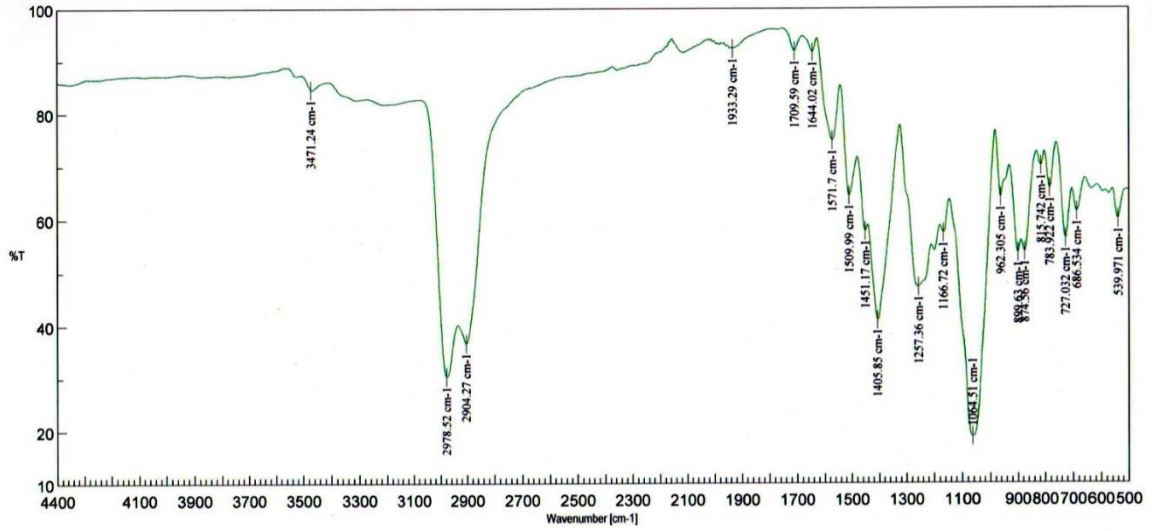
Şekil 3.119: **31** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

31 Bileşiğnin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; kinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grubları (C=O) $\delta=171.2$ ppm'de, kinon kısmındaki (-C_{benzo}) $\delta=138.3, 146.6, 153.3$ ppm'de, (-CH-N) $\delta=60.4$ ppm'de, (NH-CH_2) $\delta=51.0$ ppm'de, ($\text{-CH}_2\text{-}$) $\delta= 23.1, 26.6, 29.6, 48.2$ ppm'de gözlenmiştir.



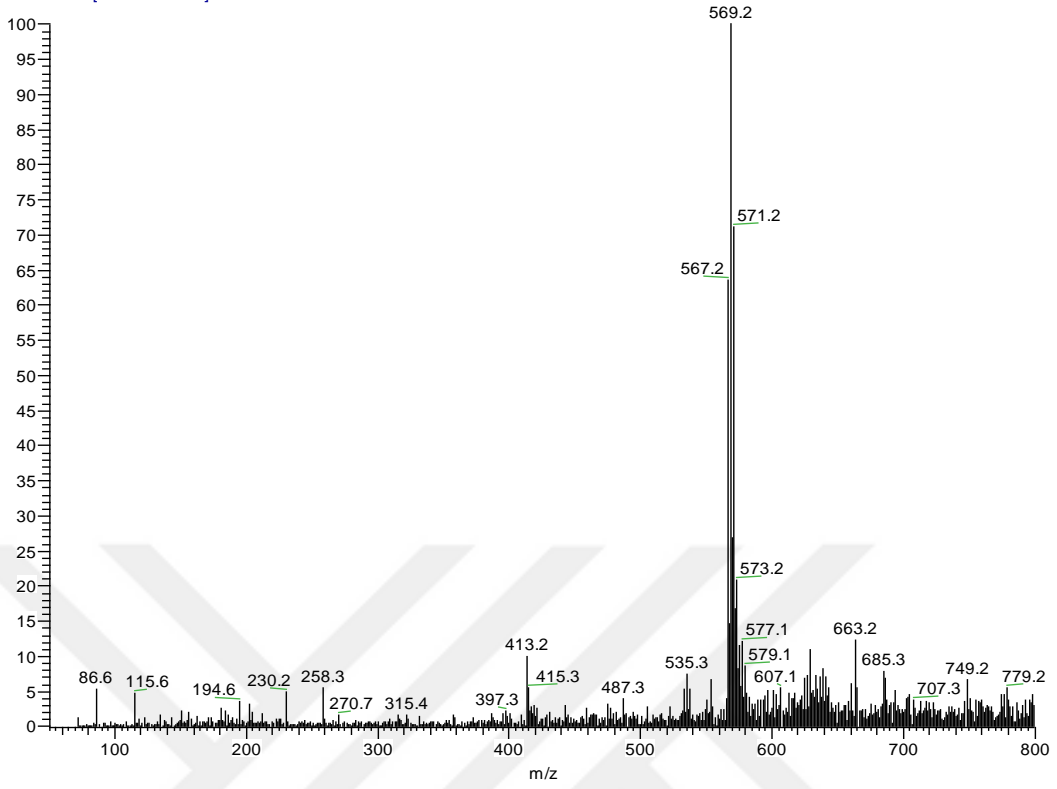
Şekil 3.120: **31** Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

32 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2978-2904 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu= 1644 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1571-1509 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 3471 \text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



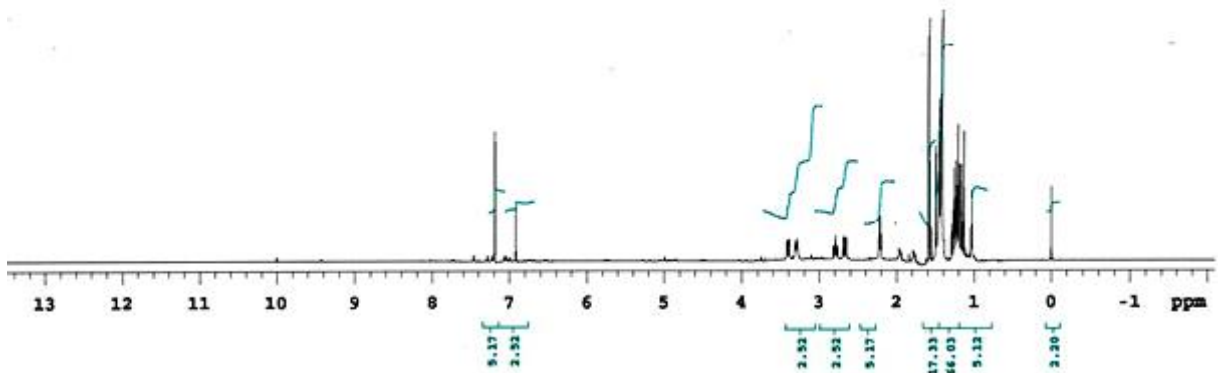
Şekil 3.121: **32** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_4$ ($M_A = 533.00 \text{ g/mol}$) olan (**32**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**32**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[-ESI]: $m/z = 569.2 [\text{M}+\text{K}]^+$ olarak belirlendi.



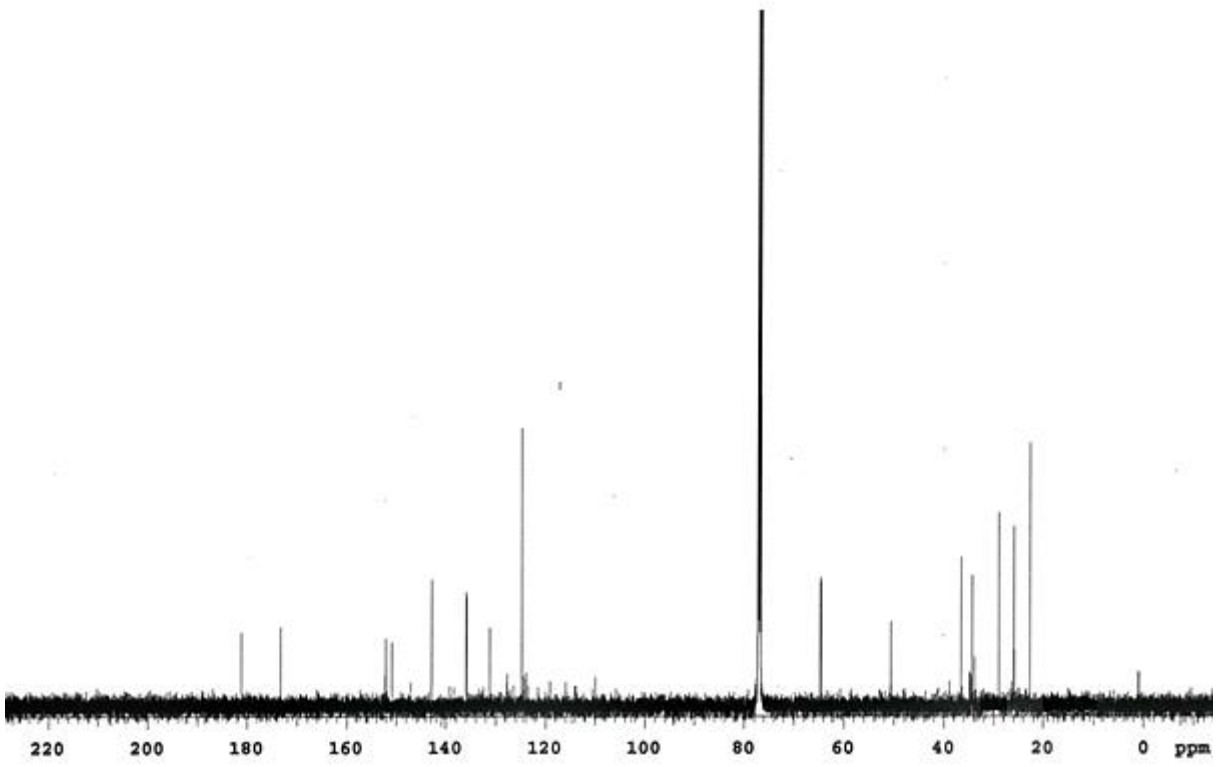
Şekil 3.122: 32 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

32 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; piperidin halkasına ait hidrojenler: (N-CH_2) $\delta=2.60\text{-}2.83$ ppm'de multipler, (-NH-CH_2) $\delta=3.21\text{-}3.43$ ppm'de multipler, (N-CH) $\delta=2.21$ ppm'de multipler, (-NH) $\delta=6.88$ ppm'de singlet, ($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) $\delta=1.01\text{-}1.67$ ppm'de multipler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.123: 32 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

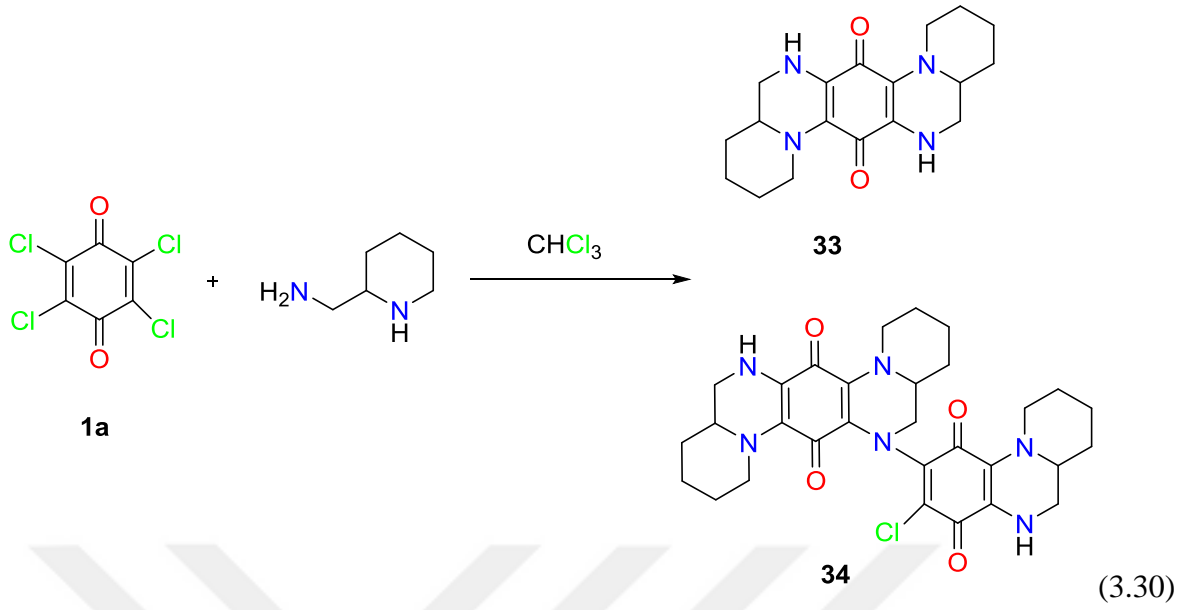
32 Bileşiğnin ^{13}C -NMR(CDCl_3) spektrumunda; kinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grubları ($\text{C}=\text{O}$) $\delta=181.2, 173.6$ ppm'de, kinon kısmındaki ($-\text{C}_{\text{benzo}}$) $\delta=132.5, 136.8, 142.0, 152.3, 153.6$ ppm'de, ($-\text{CH}-\text{N}$) $\delta=65.0$ ppm'de, ($\text{NH}-\text{CH}_2$) $\delta=51.0$ ppm'de, ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) $\delta=25.9, 28.6, 29.7, 48.0$ ppm'de gözlenmiştir.



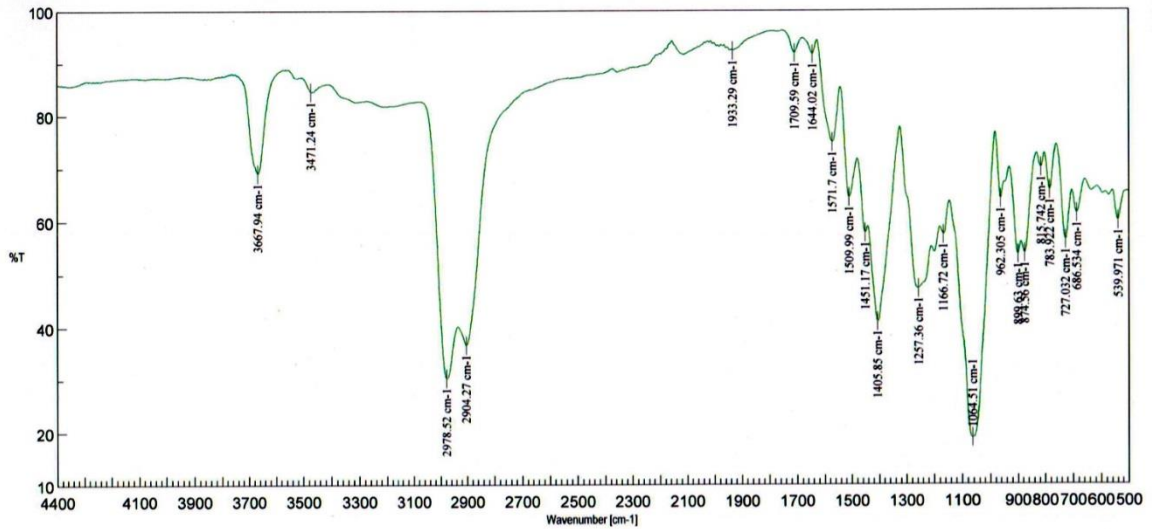
Şekil 3.124: **32** Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.30. *p*-Kloranil (**1a**) ile 2-(Aminometil)-piperidin reaksiyonu:

p-Kloranil (**1a**), kloform varlığında 2-(Aminometil)-piperidin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni *N*-disübstitüe (**33**) ve (**34**) bileşikler elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

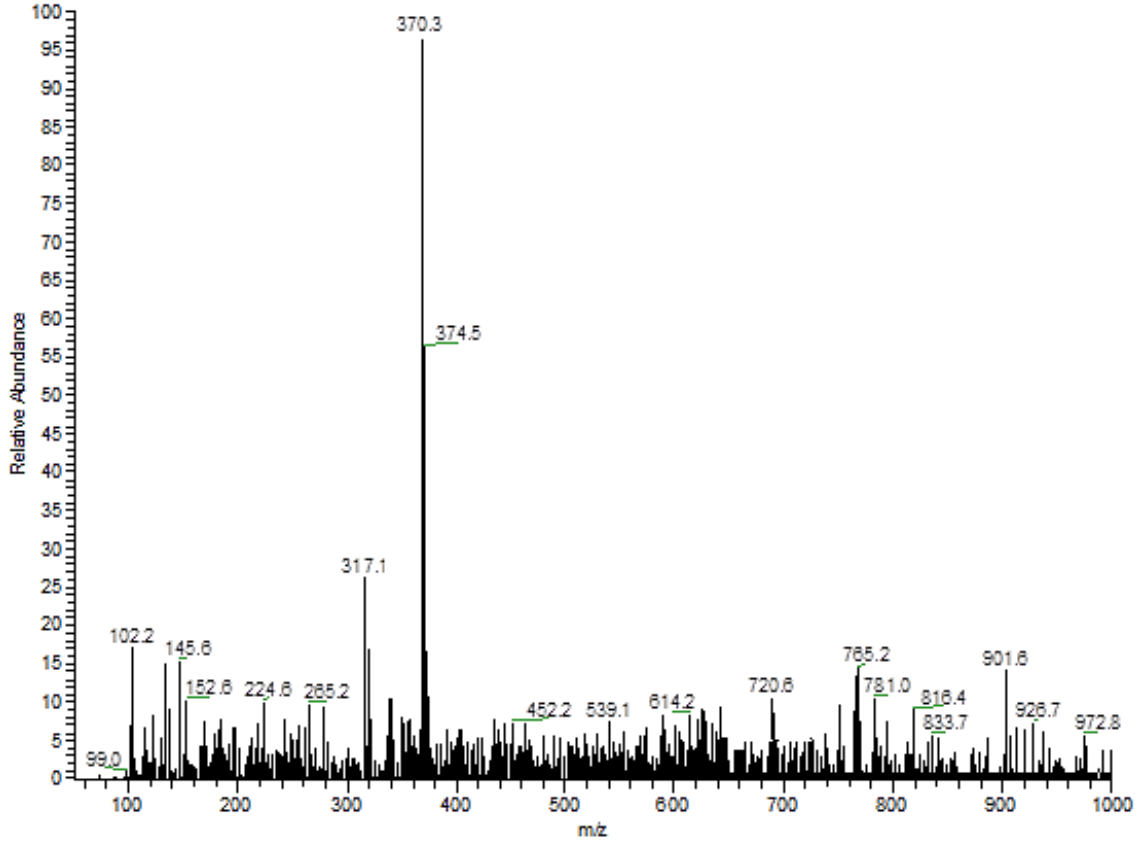


33 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2978.5\text{-}2903.2\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu=1644.0\text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu=3471.2\text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1571.7\text{-}1509.9\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



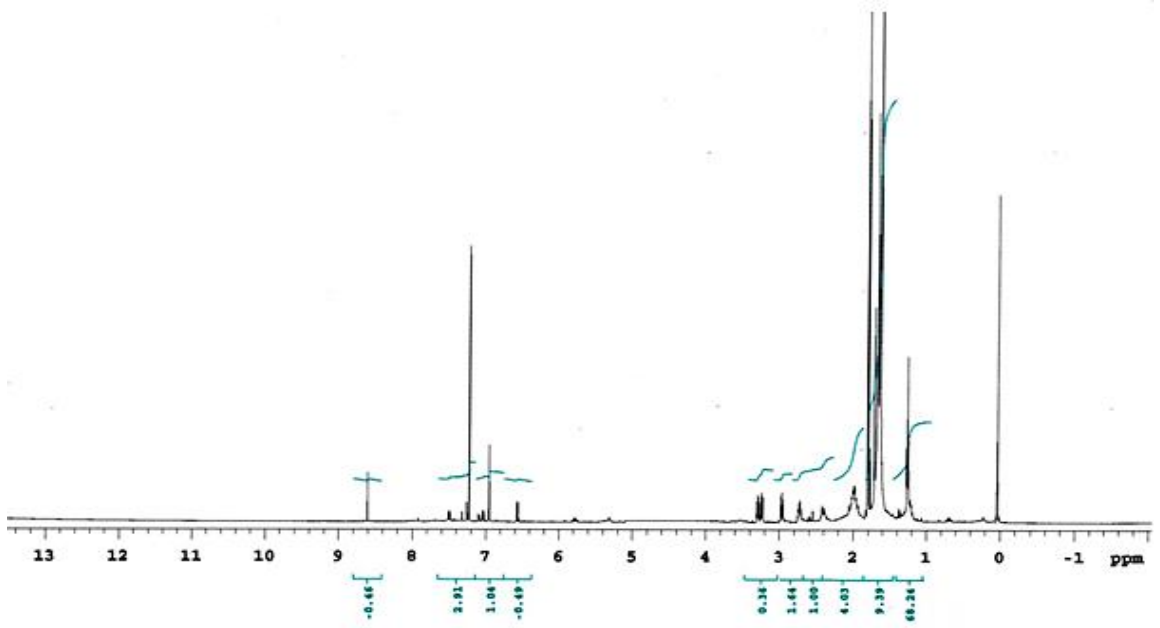
Şekil 3.125: **33** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $C_{18}H_{24}N_4O_2$ ($M_A = 328.42$ g/mol) olan (**33**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**33**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[-ESI]: $m/z = 370.3$ $[M+K+2H]^+$ olarak belirlendi.



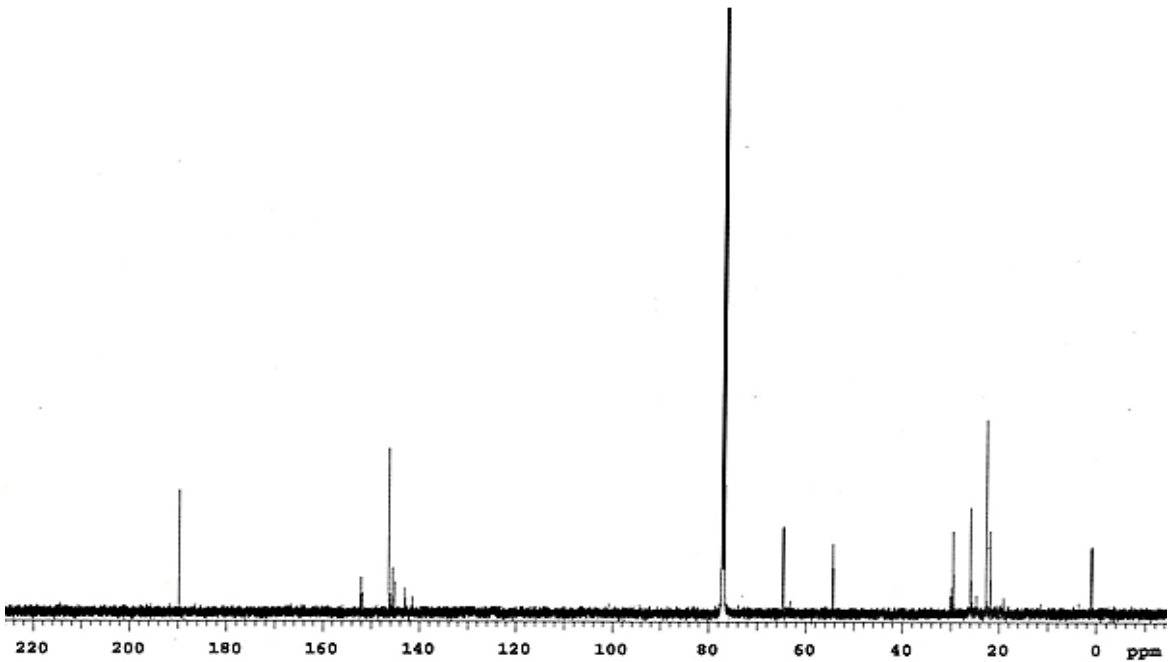
Şekil 3.126: **33** Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

33 bileşiğinin 1H -NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; piperidin halkasına ait hidrojenler: (N- CH_2) $\delta=2.63$ - 2.81 ppm'de multipler, (-NH- CH_2) $\delta=2.88$ - 3.32 ppm'de multipler, (N-CH) $\delta=2.41$ ppm'de multipler, (-NH) $\delta=6.88$ ppm'de singlet, (- CH_2 -)_{pip} $\delta=1.15$ - 1.95 ppm'de multipler olarak gözlenmiştir.



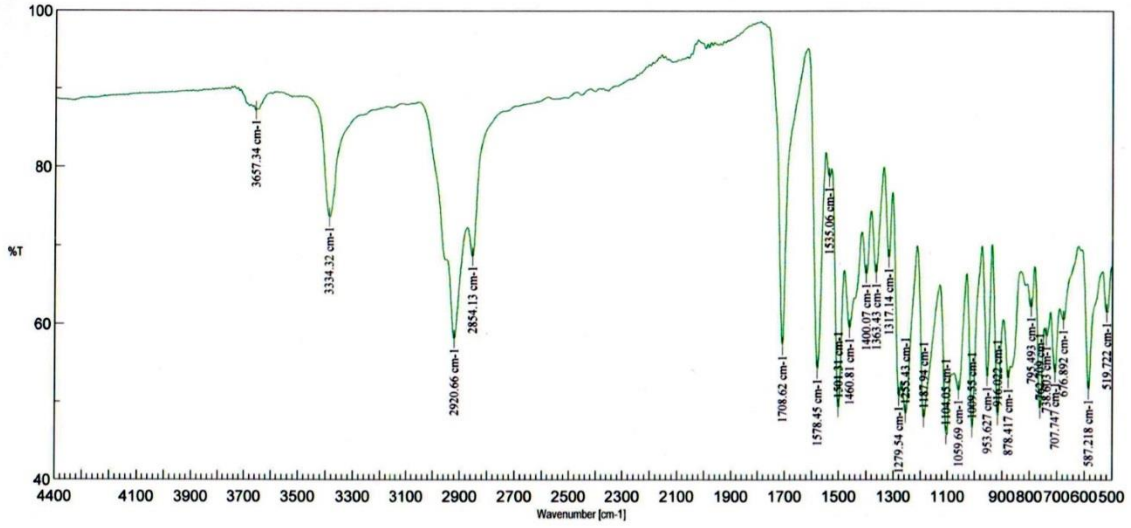
Şekil 3.127: 33 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

33 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; kinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta=189.6$ ppm'de, kinon kısmındaki ($-\text{C}_{\text{benzo}}$) $\delta=147.0, 151.8$ ppm'de, ($-\text{CH-N}$) $\delta=64.6$ ppm'de, (NH-CH_2) $\delta=44.3$ ppm'de, ($-\text{CH}_2-$)_{pip} $\delta=24.7, 27.2, 29.5, 54.3$ ppm'de gözlenmiştir.



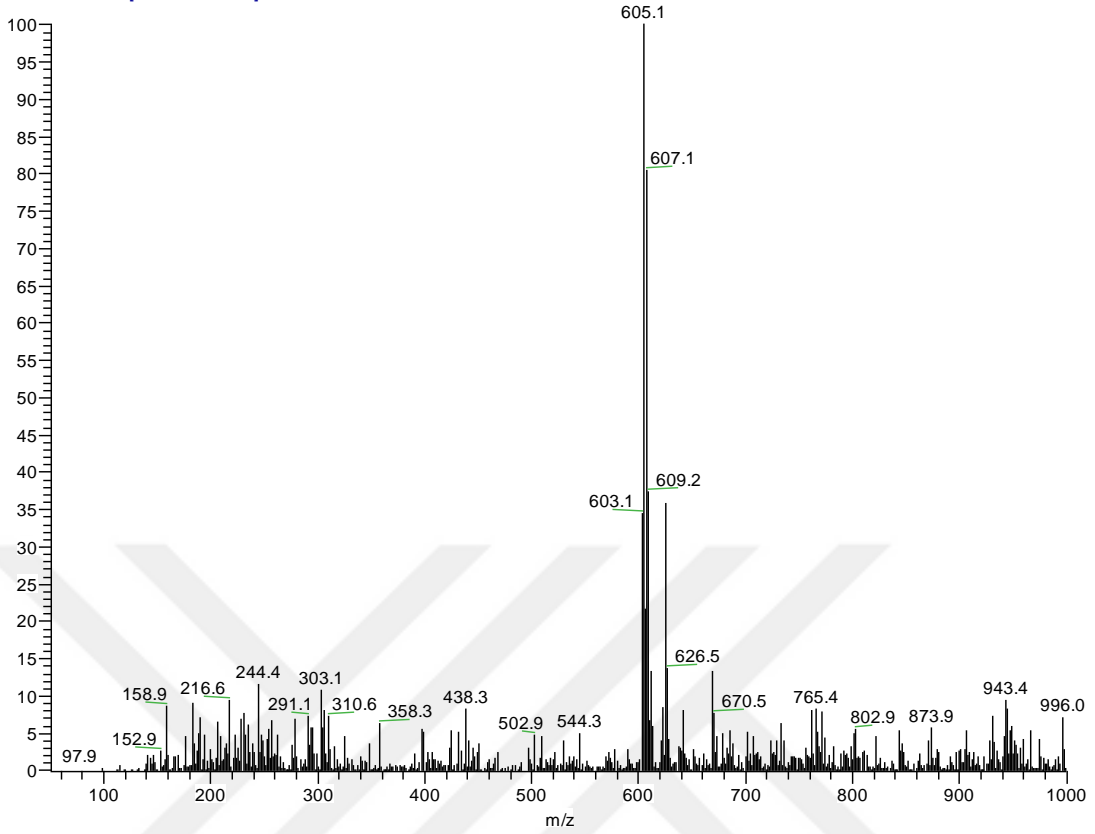
Şekil 3.128: 33 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

33 Bileşiminin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2920-2854 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu= 1708 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu= 3334.32 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1578-1535 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir.



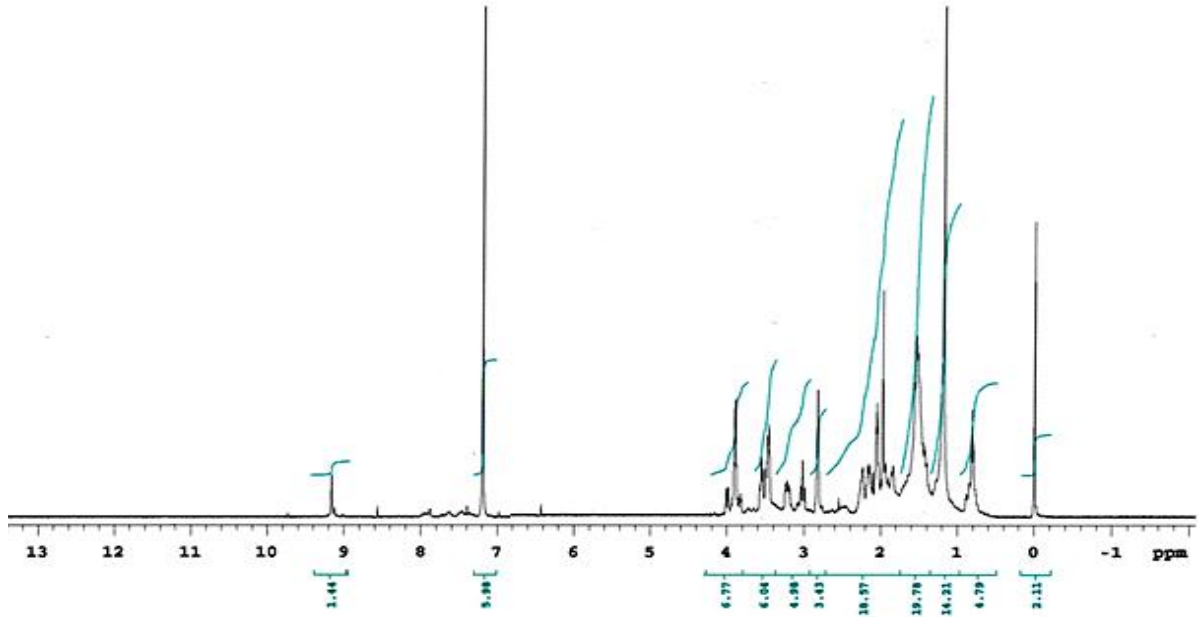
Şekil 3.129: **34** Bileşiminin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{ClN}_6\text{O}_4$ ($M_A = 579.10 \text{ g/mol}$) olan (**33**) bileşiminin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**33**) bileşiminin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[-ESI]: $m/z = 605.1$ $[\text{M}+23+4\text{H}]^+$ olarak belirlendi.



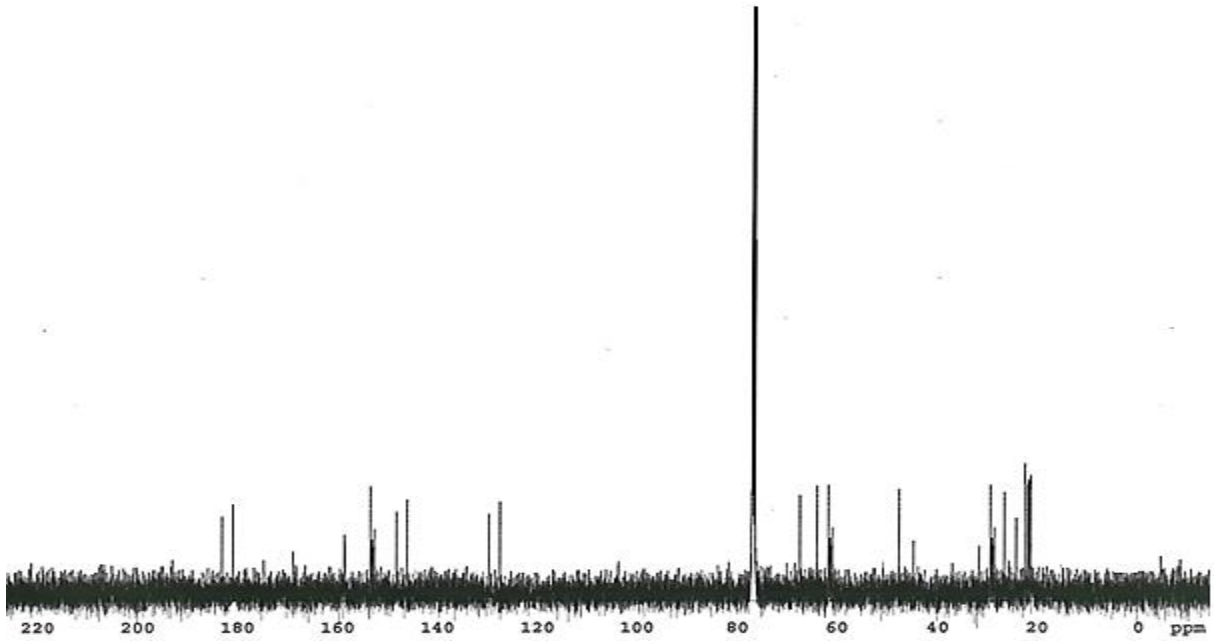
Şekil 3.130: 34 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

34 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; piperidin halkasına ait hidrojenler: (N-CH_2) $\delta=2.98\text{-}3.23$ ppm'de multipler, (-NH-CH_2) $\delta=3.40\text{-}4.06$ ppm'de multipler, (N-CH) $\delta=2.75$ ppm'de multipler, (-NH) $\delta=9.18$ ppm'de singlet, ($\text{-CH}_2\text{-}$)_{pip} $\delta=1.20\text{-}1.70$ ppm'de multipler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.131: 34 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

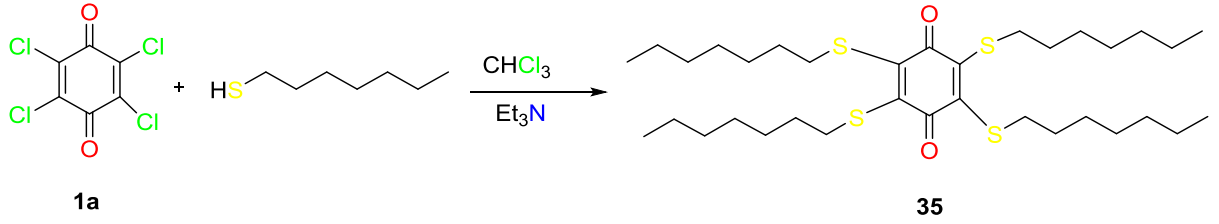
34 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; kinon grubuna ait karbonlar için, karbonil grupları (C=O) $\delta=180.0, 182.7$ ppm'de, kinon kısmındaki ($-\text{C}_{\text{benzo}}$) $\delta=131.6, 133.8, 144.2, 148.9, 151.3, 159.8$ ppm'de, ($-\text{CH-N}$) $\delta=62.1, 63.4, 64.6$ ppm'de, 59.1 (N-CH_2) ppm'de, (NH-CH_2) $\delta=44.9$ ppm'de, ($-\text{CH}_2$)_{pip} $\delta= 24.4, 26.8, 31.9, 47.8$ ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 3.132: 34 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

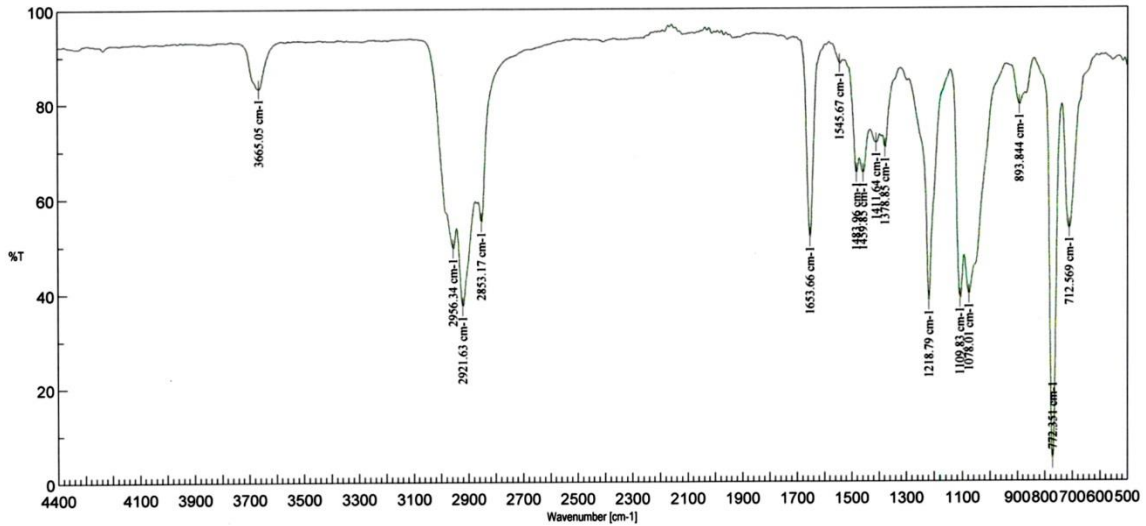
3.1.31. *p*-Kloranil (1a) ile 1-Heptantiyol reaksiyonu:

p-Kloranil'in (1a), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1-heptantiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis sübtitüe kloranil (35) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.



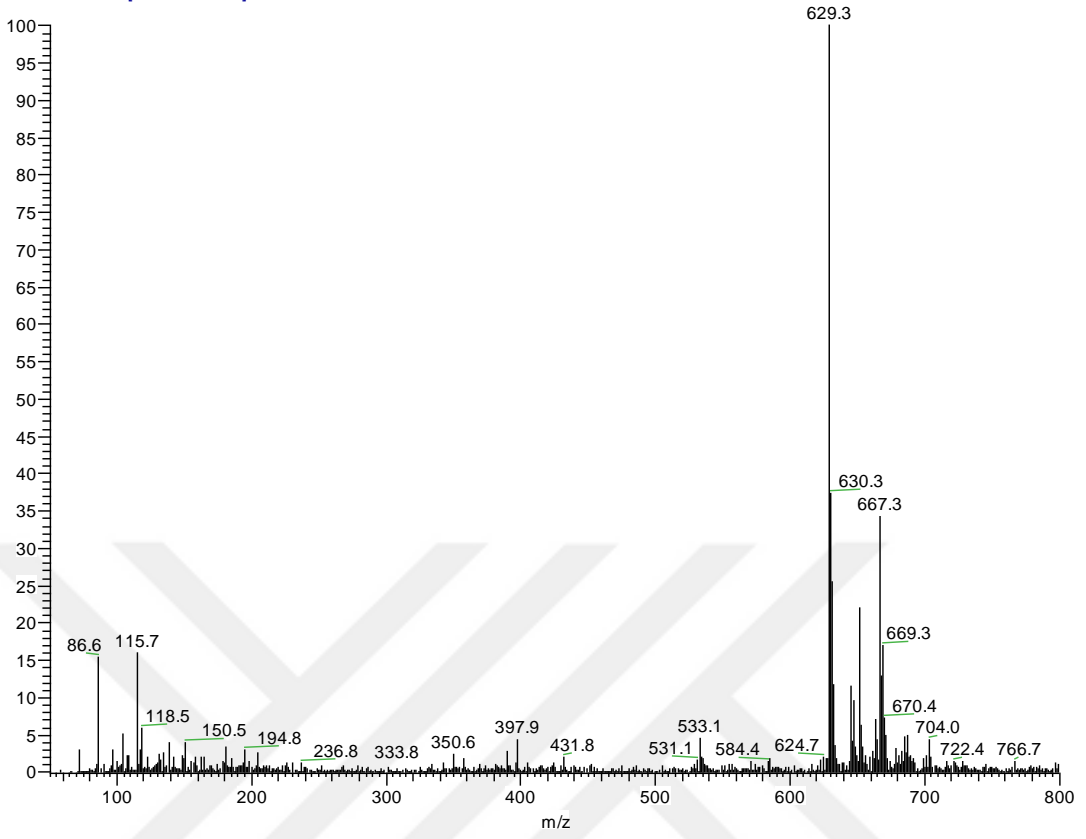
(3.31)

35 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2956\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu=1653\text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1545\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenmiştir.



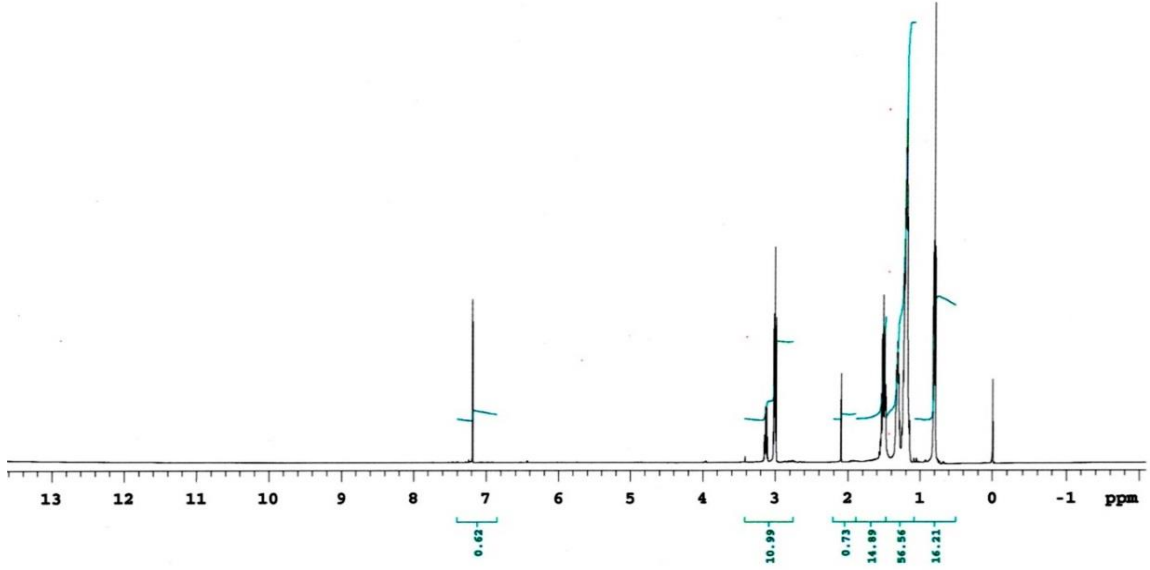
Şekil 3.133: 35 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : C₃₄H₆₀O₂S₄ (M_A = 629.09 g/mol) olan (35) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (35) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 629.3$ [M+H]⁺ olarak belirlendi.



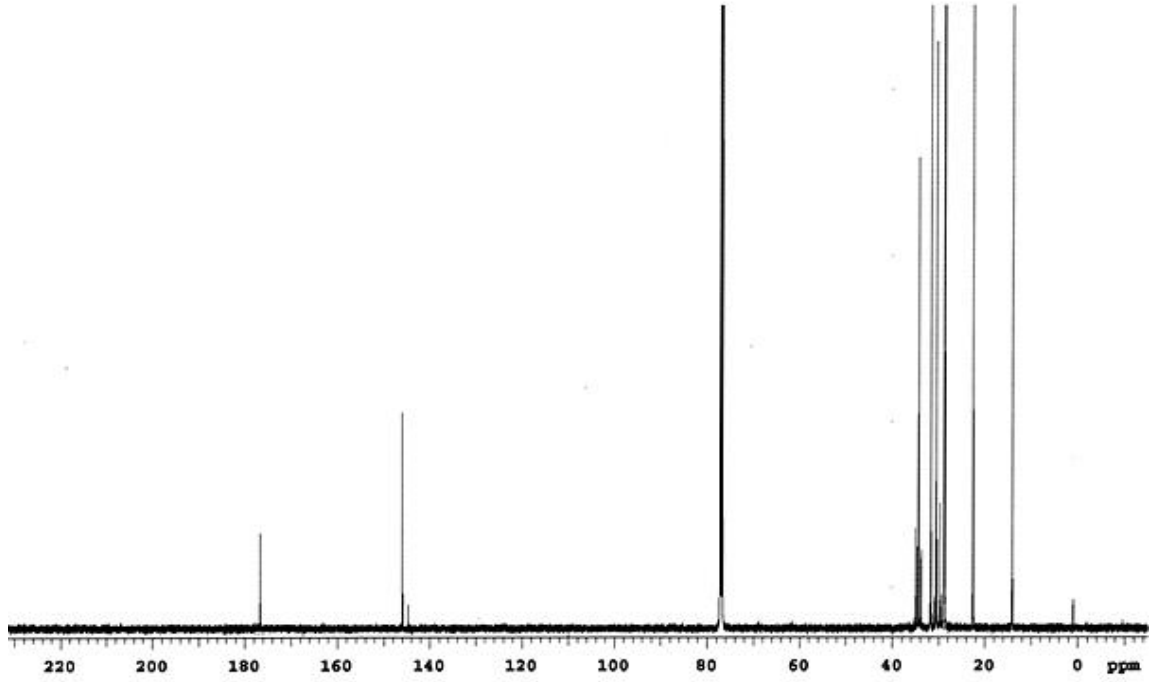
Şekil 3.134: 35 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

35 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; alifatik zincire ait hidrojenler ($-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$) $\delta = 0.87\text{-}1.54$, (S-CH_2) $\delta = 3.14$ ppm'de triplet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.135: 35 Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).

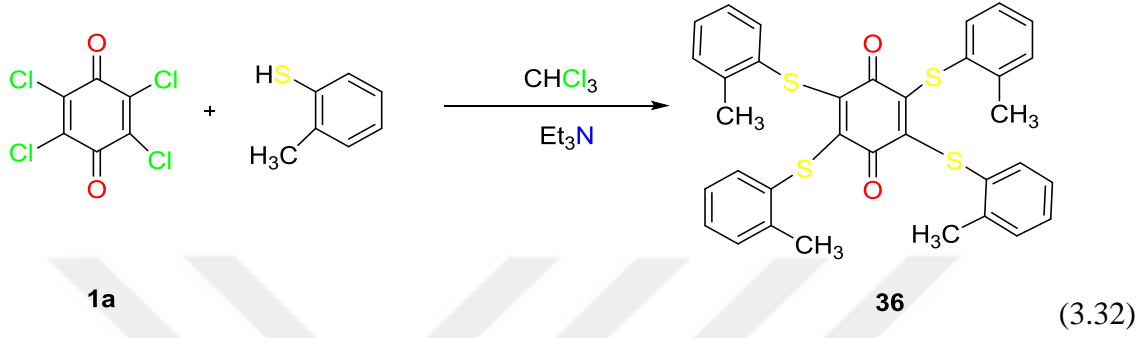
35 Bileşiğinin ^{13}C -NMR(CDCl_3) spektrumunda; karbonil grubları ($\text{C}=\text{O}$) $\delta=179.2$ ppm'de, alifatik kısımdaki ($\text{S}-\text{CH}_2$) $\delta=35.0$ ppm'de, ($-\text{CH}_2$) ve (CH_3) karbonları $\delta=14.0, 22.5, 28.7, 28.7, 31.6, 34.3$ ppm'de, ($-\text{C}_{\text{benzo}}$) karbonları $\delta=148.1$ ppm'de gözlenmiştir.



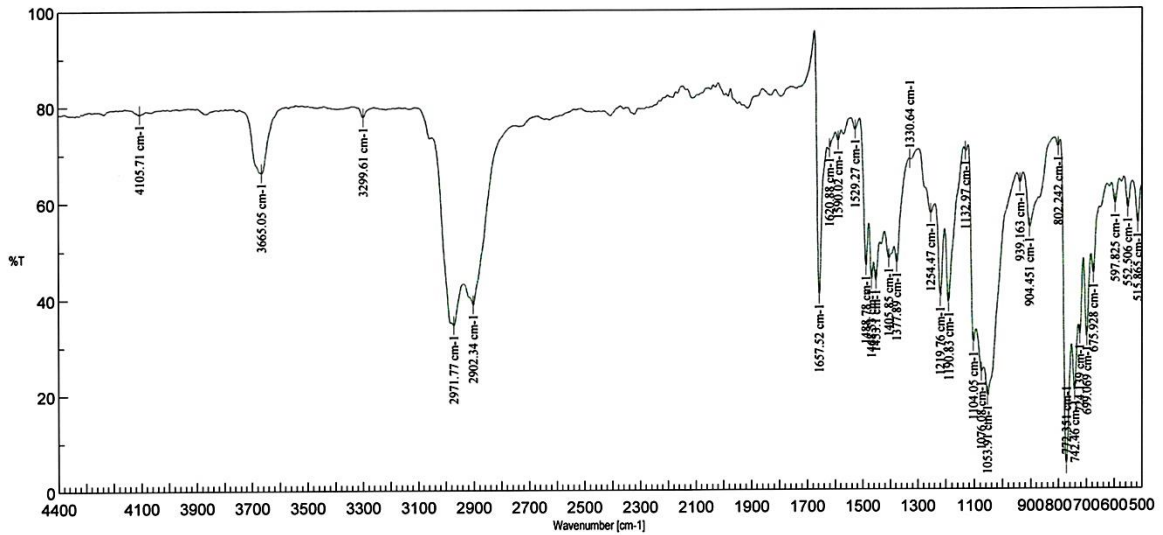
Şekil 3.136: 35 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.32. *p*-Kloranil (1a) ile *o*-tiyokresol reaksiyonu:

p-Kloranil'in (1a), etil alkol ve sodyum karbonat varlığında *o*-tiyokresol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tetrakis sübstitüe kinon bileşiği (36) elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

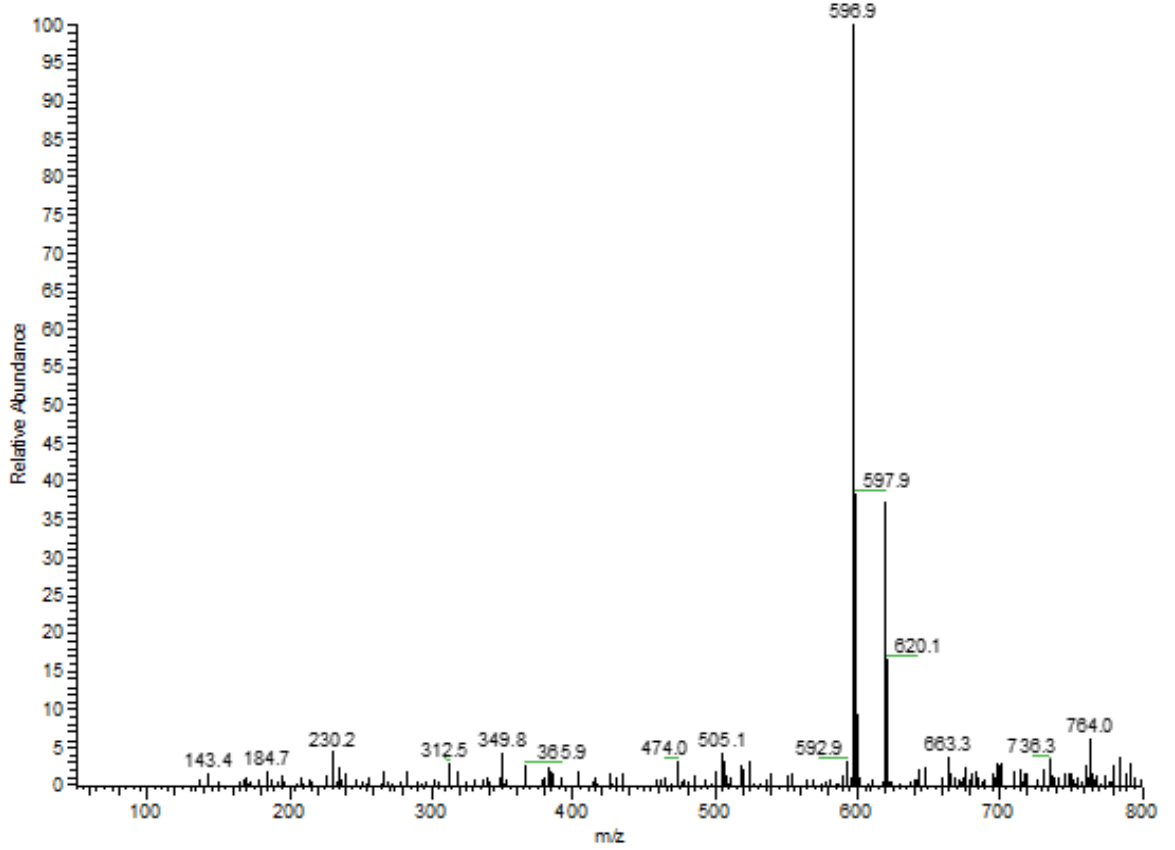


36 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2971\text{-}2902\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil guruplarına ait (C=O) gerilme bandı $\nu = 1657\text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1590\text{-}1529\text{ cm}^{-1}$ de, gözlemlenmiştir.



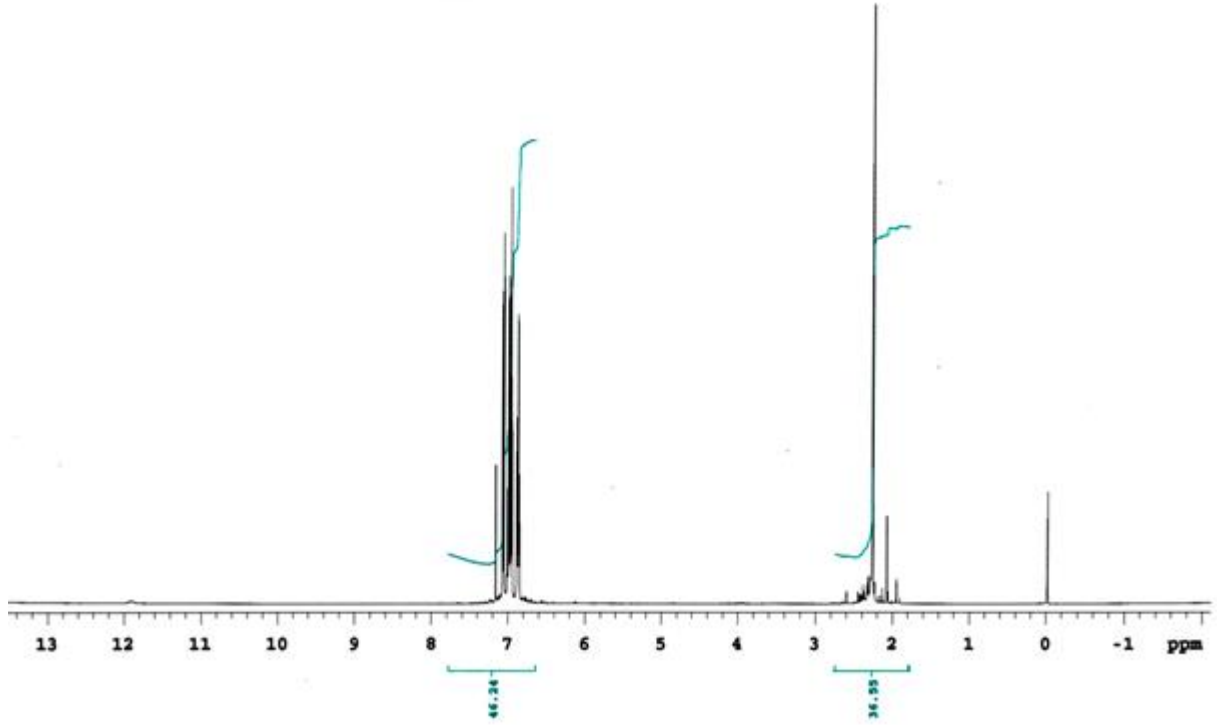
Şekil 3.137: 36 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $C_{34}H_{28}O_2S_4$ ($M_A = 596.84$ g/mol) olan (**35**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**36**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 596.9$ $[M+H]^+$ olarak belirlendi.



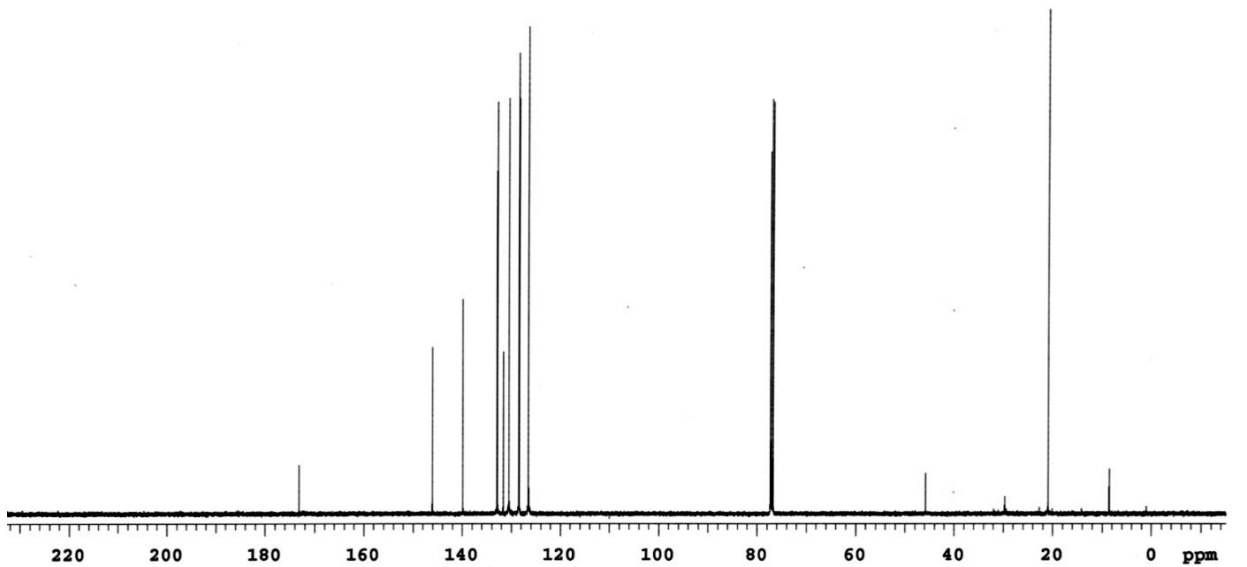
Şekil 3.138: **36** Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

36 bileşiğinin 1H -NMR($CDCl_3$) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 6.85$ - 7.18 ppm'de multiplet, ($-CH_3$) ait hidrojenler $\delta = 2.32$ ppm'de singlet şeklinde gözlenmiştir.



Şekil 3.139: 36 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

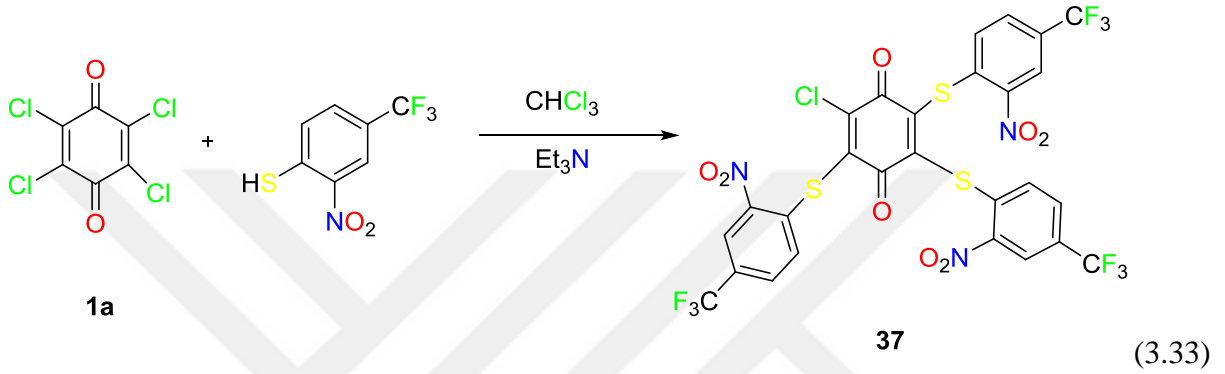
36 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; karbonil grupları (C=O) $\delta = 178.1$ ppm'de, aromatik kısımdaki ($-\text{CH}_{\text{arom}}$) ve (C_{arom}) karbonları $\delta = 126.0, 127.1, 129.3, 131.2, 133.5, 140.0, 147.2$ ppm'de, (CH_3) karbonları $\delta = 21.0$ ppm şeklinde gözlenmiştir.



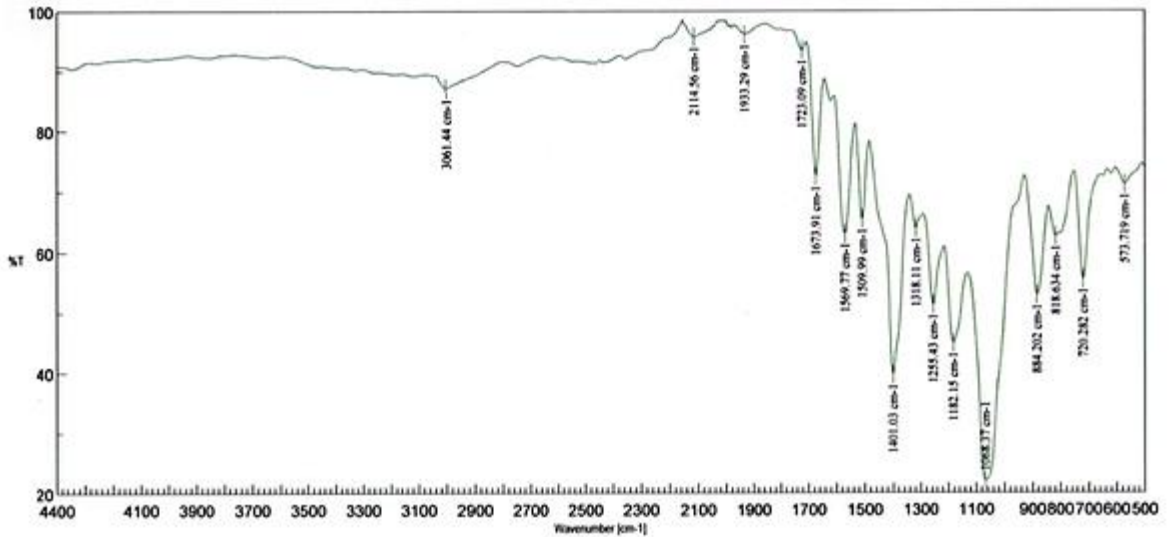
Şekil 3.140: 36 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

3.1.33. *p*-Kloranil (1a) ile 2-Nitro-4-(triflurometil)benzen-1-tiyol reaksiyonu:

p-Kloranil'in (1a), kloroform ve trietilamin varlığında 2-Nitro-4-(triflurometil)benzen-1-tiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tris S-süstitüe kinon bileşiği (37) elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

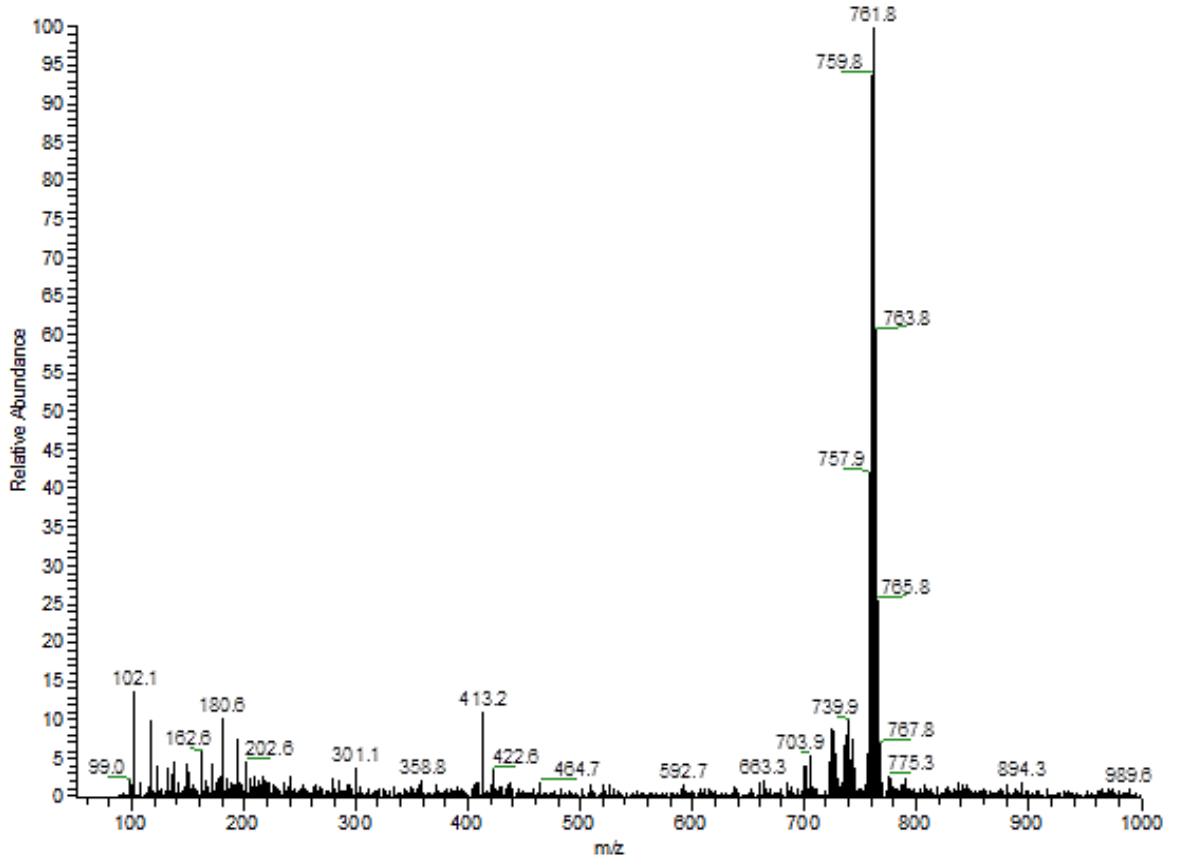


37 Bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; (C-H_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 3061.4 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) gerilme bandı $\nu = 1673 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 1569-1509 \text{ cm}^{-1}$ de, (NO₂) grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu = 1318 \text{ cm}^{-1}$ de, (NO₂) grubuna ait asimetrik gerilme titreşimi $\nu = 1401 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir.



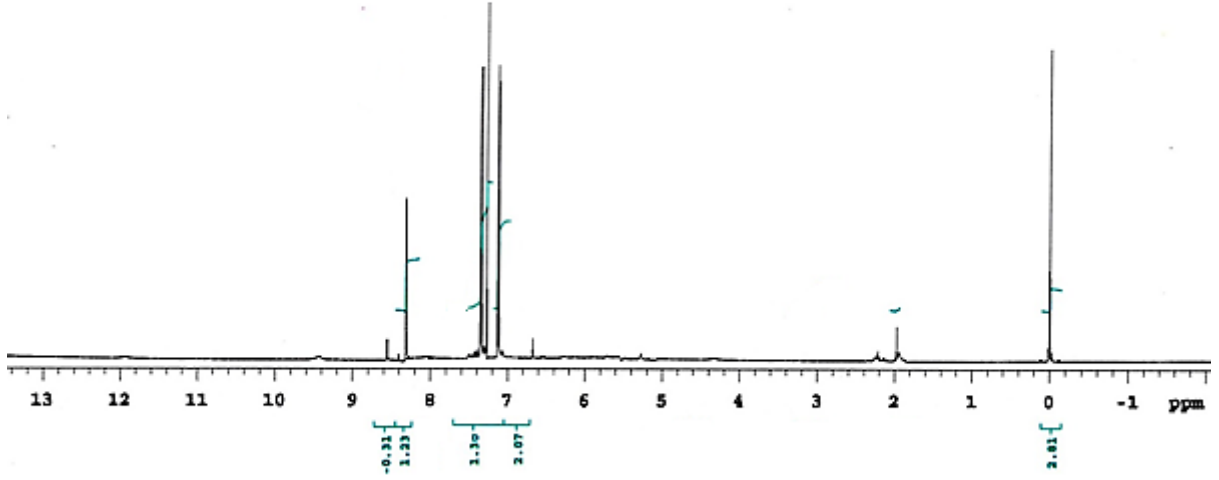
Şekil 3.141: 37 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü $C_{27}H_9ClF_9N_3O_8S_3$ ($M_A = 806.00$ g/mol) olan (**37**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**37**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 761.8$ $[M-NO_2]^+$ olarak belirlendi.



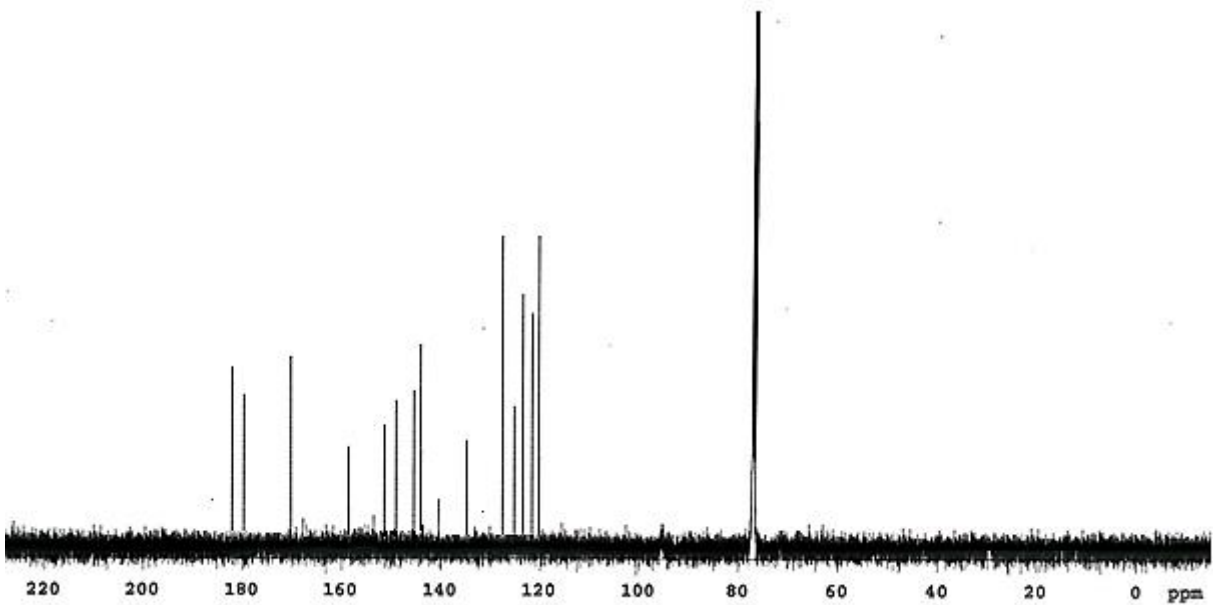
Şekil 3.142: **37** Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

37 bileşiğinin $^1H-NMR(CDCl_3)$ spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta = 7.12-8.25$ ppm'de multipler şeklinde gözlenmiştir.



Şekil 3.143: 37 Bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu (CDCl₃).

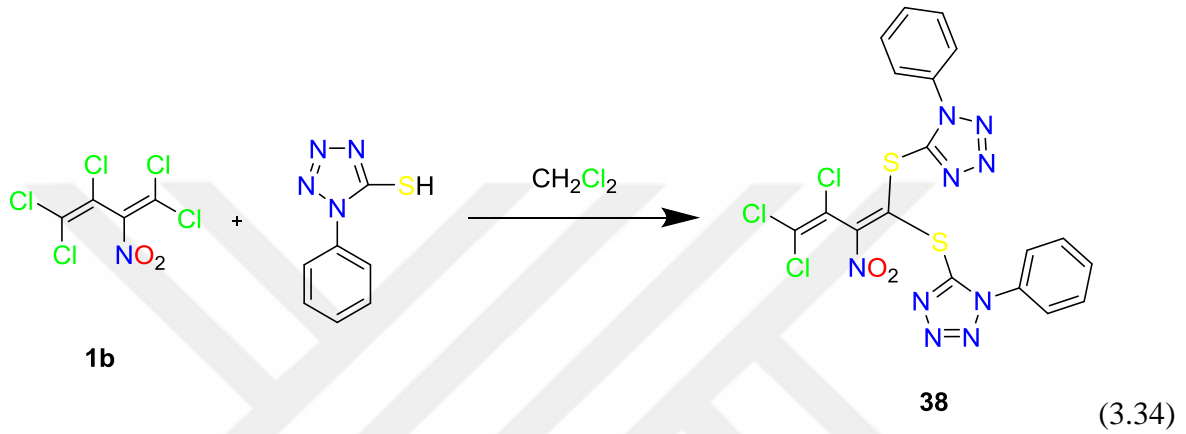
37 Bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; karbonil grupları (C=O) $\delta = 180.1, 180.6$ ppm'de, aromatik kısımdaki (-CH_{arom}) ve (C_{arom}) karbonları $\delta = 121.9, 123.1, 128.0, 128.7, 129.5, 130.8, 146.5, 153.4, 169.2$ ppm'de gözlenmiştir.



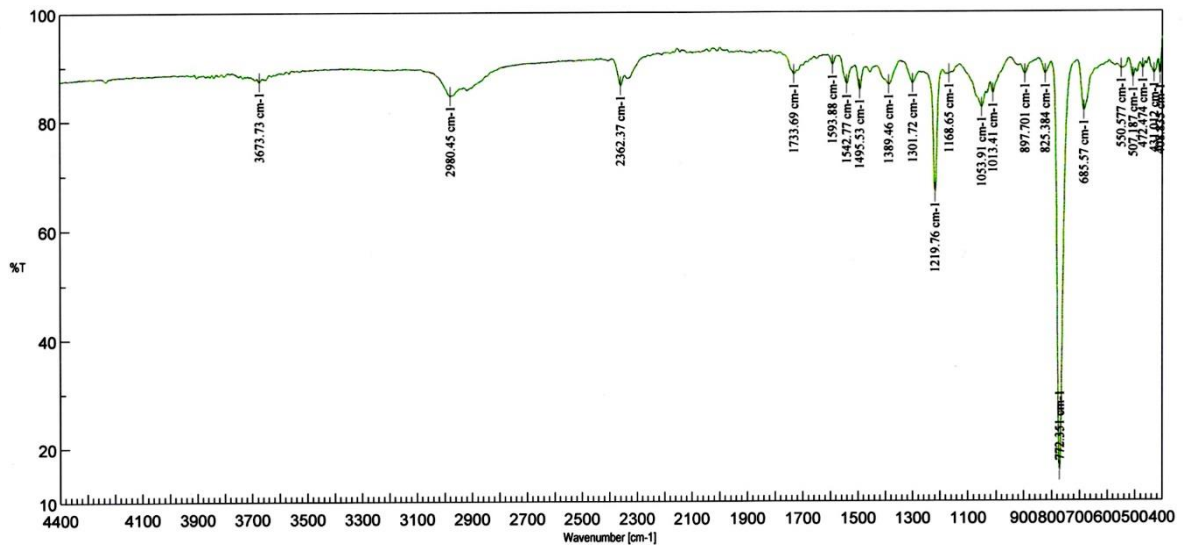
Şekil 3.144: 37 Bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu (CDCl₃).

3.1.34. 1,1,3,4,4-Pentakloro-2-nitro-buta-1,3-dien (1b) ile 1-Fenil-1H-tetrazol-5-tiyol reaksiyonu:

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentakloro-1,3-butadien'in (**1b**) diklorometan varlığında 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni S,S-süstitüe (**38**) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

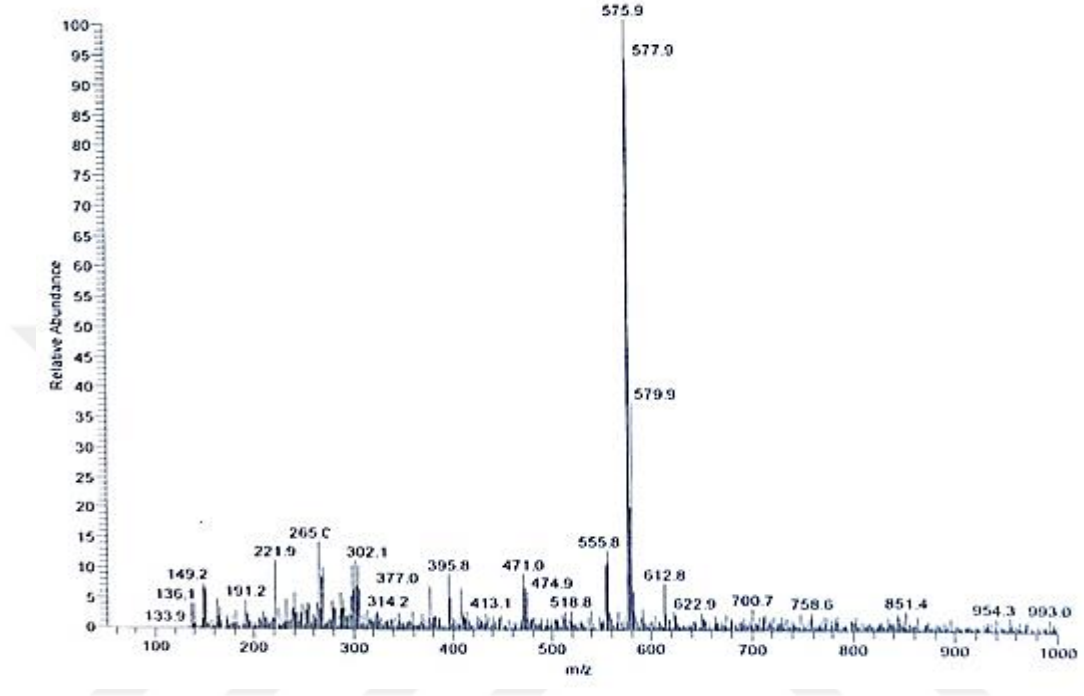


38 bileşiğinin FTIR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan aromatik (CH_{arom}) bağlarına ait gerilme bantları $\nu = 2980 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü. ($\text{C}=\text{C}$) ait gerilme bandı $\nu=1593 \text{ cm}^{-1}$ de, Yapıdaki (NO_2) grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu= 1301 \text{ cm}^{-1}$ de, (NO_2) grubuna ait asimetrik gerilme titreşimi $\nu = 1542 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir.



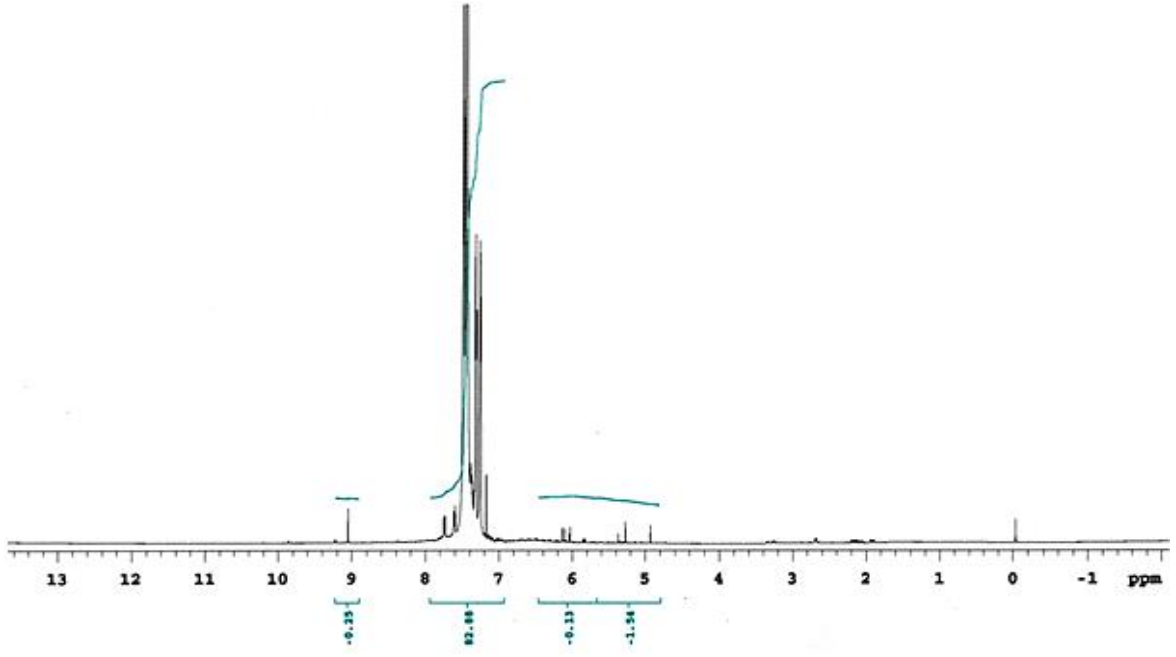
Şekil 3.145: 38 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü: $C_{18}H_{10}Cl_3N_9O_2S_2$ ($M_A= 554.81$ g/mol) olan (**38**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**38**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z= 575.9$ $[M+Na]^+$ olarak belirlendi.



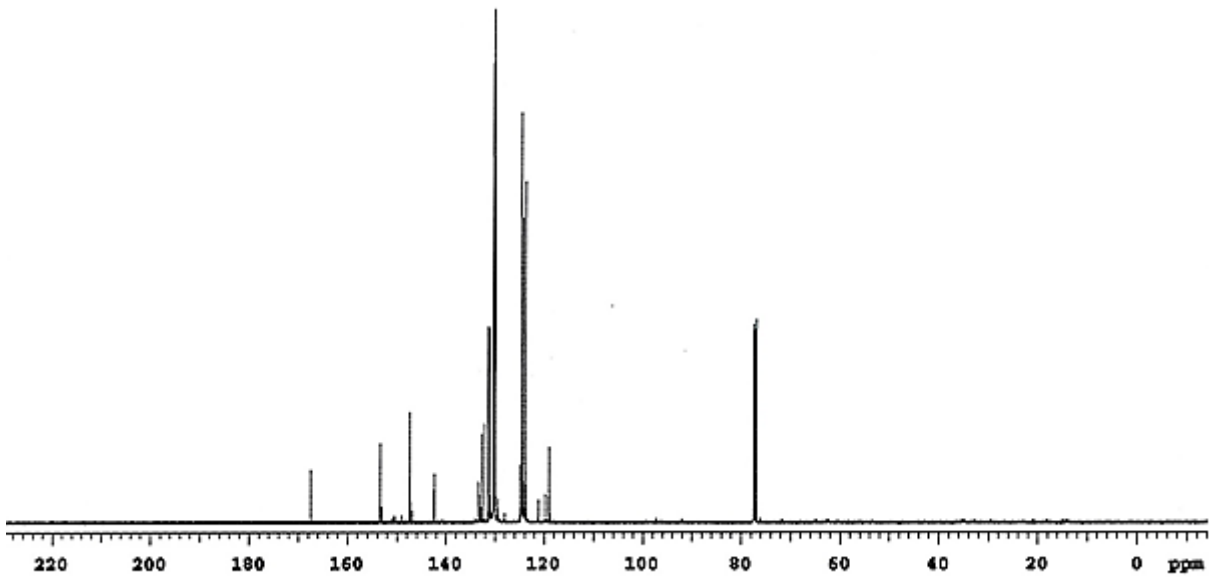
Şekil 3.146: **38** Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

38 bileşiğinin 1H -NMR($CDCl_3$) spektrumunda; aromatik halkaya ait hidrojenler (CH_{arom}) $\delta= 7.23$ - 7.90 ppm'de multiplet şeklinde gözlenmiştir.



Şekil 3.147: 38 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

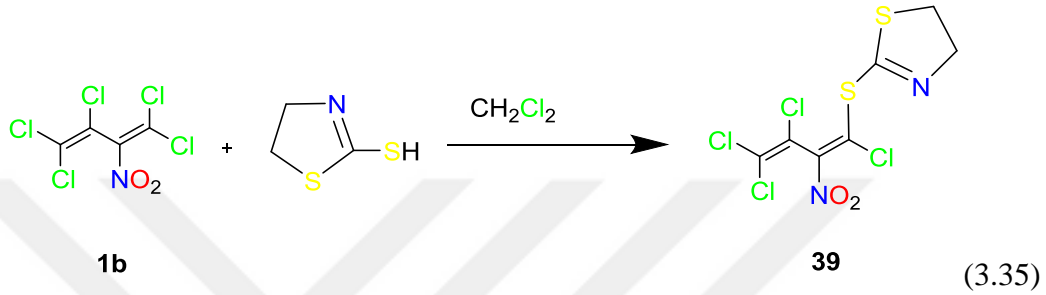
38 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; butadien zincirindeki karbonlar $\delta= 121.1, 131.3, 127.9, 153.1$ ppm'de, aromatik halkasına ait karbonlar $\delta= 124.2, 129.2, 129.3, 133.2, 167.4$ ppm'de gözlenmiştir.



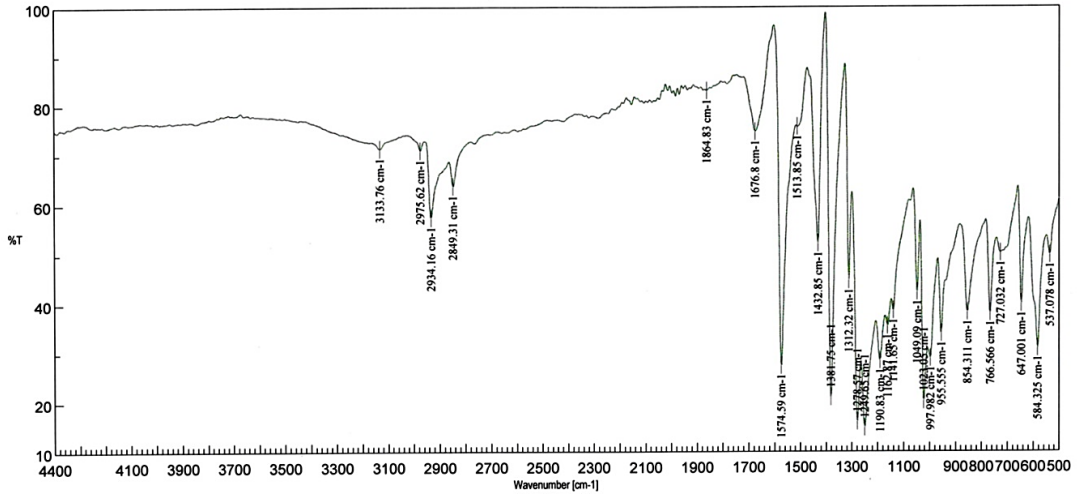
Şekil 3.148: 38 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

3.1.35. 1,1,3,4,4-Pentakloro-2-nitro-buta-1,3-dien (**1b**) ile 2-Tiyazolin-2-tiyol reaksiyonu:

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentakloro-1,3-butadien (**1b**) bileşik, diklorometan varlığında 2-tiyazolin-2-tiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni S-sübstitüe (**39**) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı.

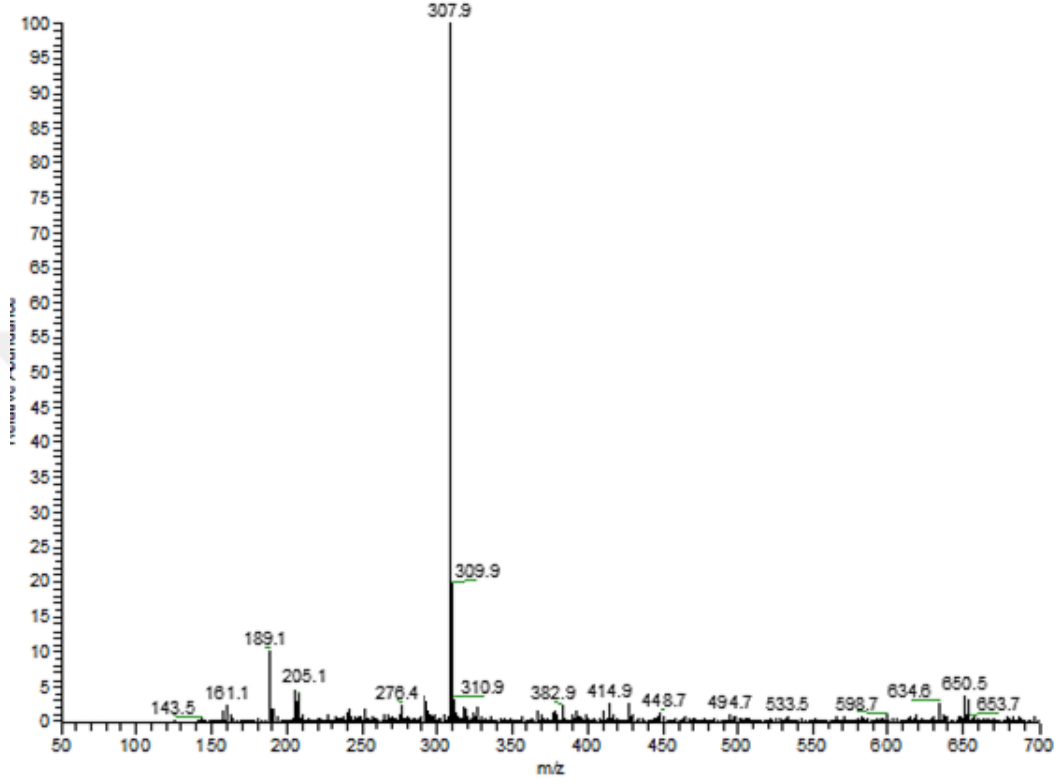


39 bileşiğinin FTIR (KBr) spektrumunda; (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2975\text{-}2849\text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) ait gerilme bandı $\nu=1513\text{ cm}^{-1}$ de, (NO_2) grubuna ait simetrik gerilme titreşimi $\nu=1312\text{ cm}^{-1}$ de, (NO_2) grubuna ait asimetrik gerilme titreşimi $\nu=1574\text{ cm}^{-1}$ de gözlenmiştir.



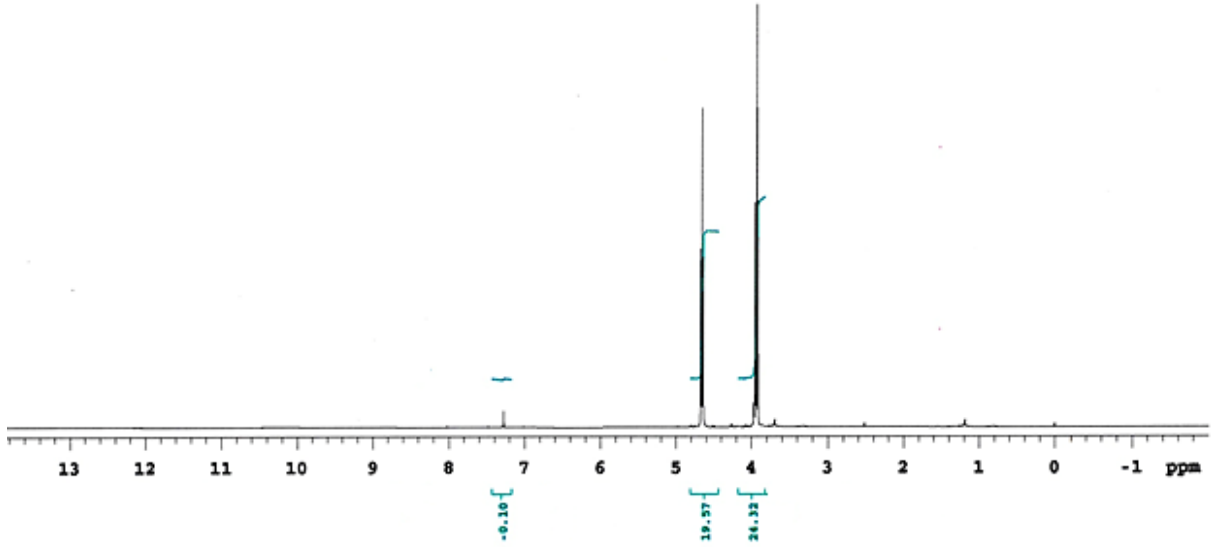
Şekil 3.149: **39** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü $C_7H_5C_{14}NS_2$ ($M_A = 354.04$ g/mol) olan (**39**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**39**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 307.9$ $[M-NO_2]^+$ olarak belirlendi.



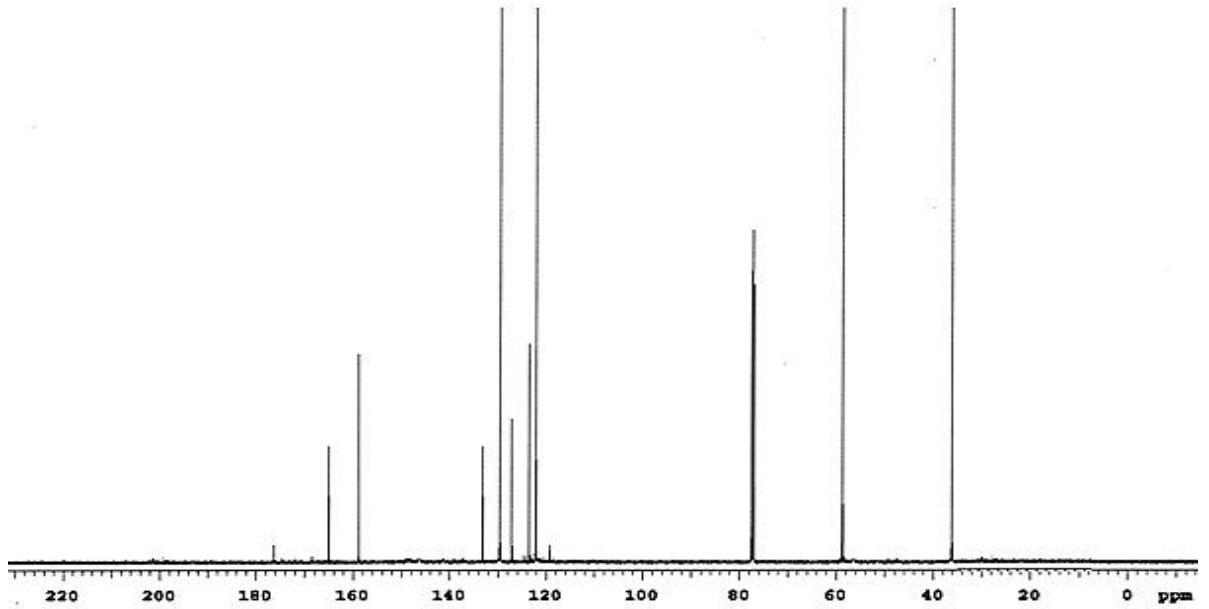
Şekil 3.150: **39** Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

39 bileşiğinin $^1H-NMR(CDCl_3)$ spektrumunda; hetrosiklik halkaya ait hidrojenler (-S-CH₂) $\delta=3.91$ ppm'de triplet, (-N-CH₂) $\delta=4.65$ ppm'de triplet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.151: 39 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

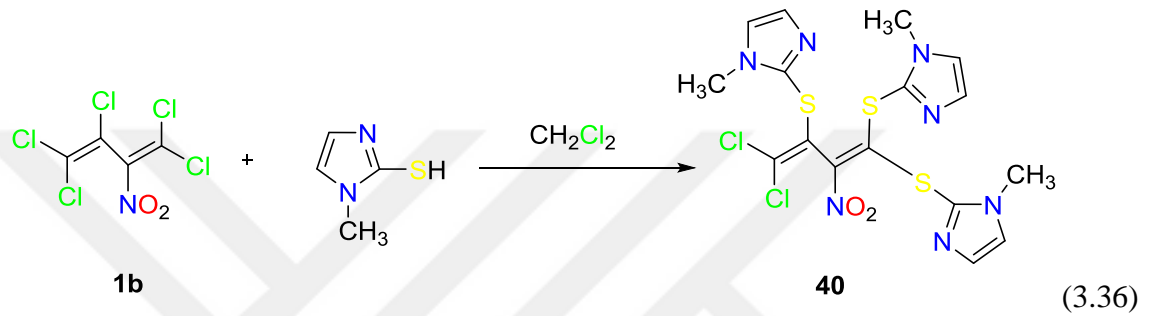
39 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; butadien zincirindeki karbonlar $\delta= 125.1, 126.7, 132.1, 166.0$ ppm'de, hetrosiklik halkasına ait karbonlar $\delta=158.1$, ($-\text{S-CH}_2$) $\delta=36.2$, ($-\text{N-CH}_2$) $\delta=59.6$, ppm'de gözlenmiştir.



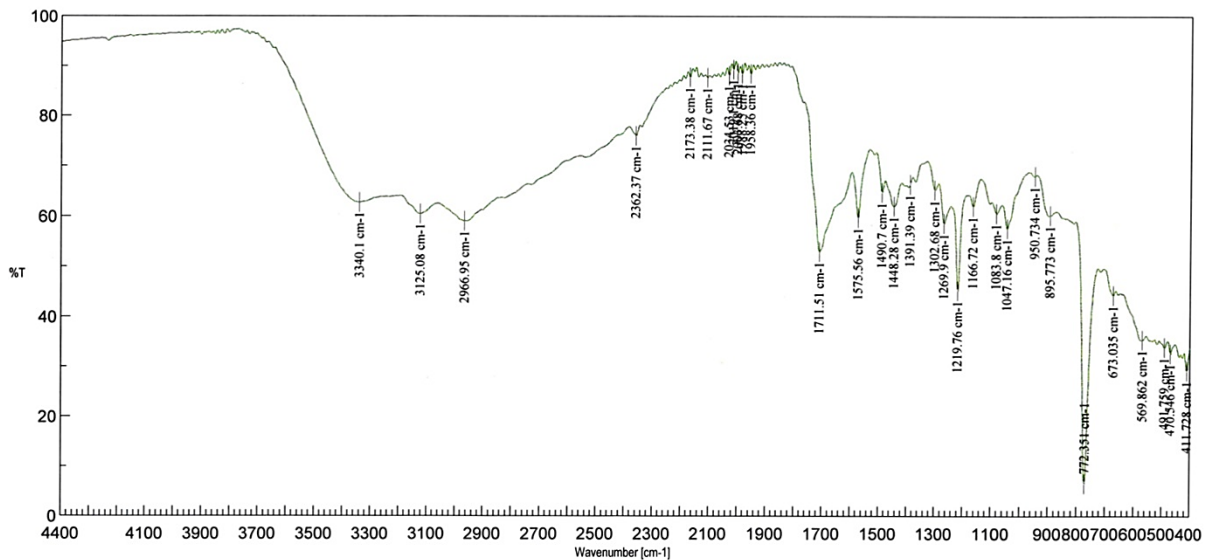
Şekil 3.152: 39 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

3.1.36. 1,1,3,4,4-Pentakloro-2-nitro-buta-1,3-dien (1b) ile 2-Merkapto-1-metilimidazol reaksiyonu:

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentakloro-1,3-butadien (**1b**) bileşik, diklorometan varlığında 2-merkapto-1-metilimidazol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni tris-sübstitüe (**40**) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

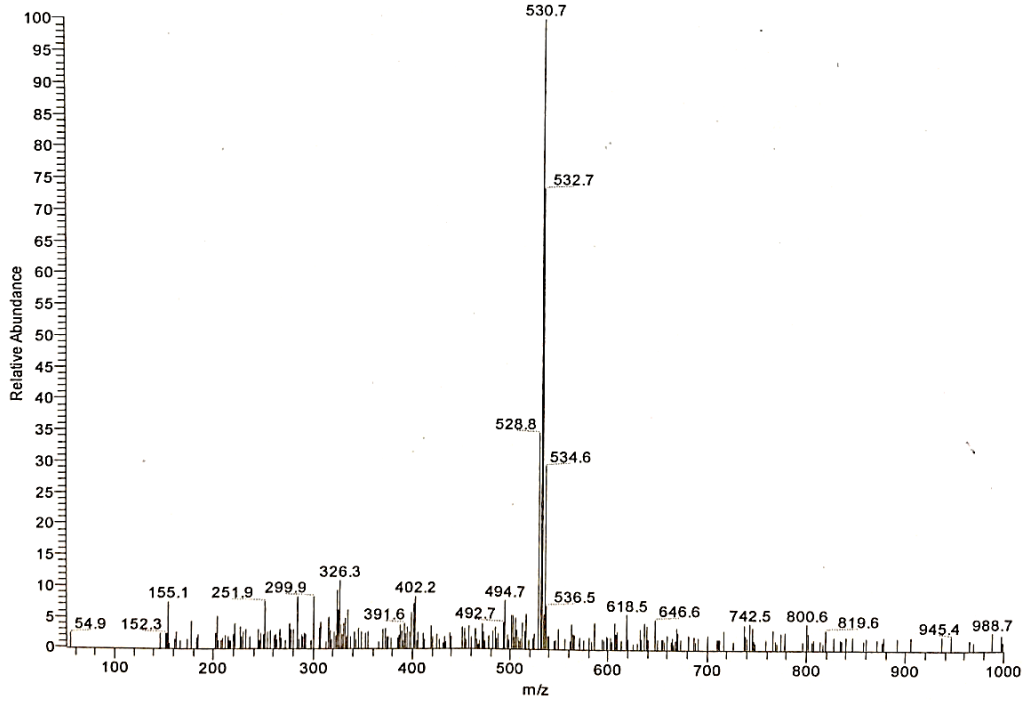


40 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan hetrosiklik (C-H_{Hsik}) gerilme bandı $\nu=3125 \text{ cm}^{-1}$ de, (NO₂) ait asimetrik gerilmesi $\nu=1490 \text{ cm}^{-1}$ de, (NO₂) ait simetrik gerilme bandı $\nu=1302 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) ait gerilme bandı $\nu=1575 \text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür.



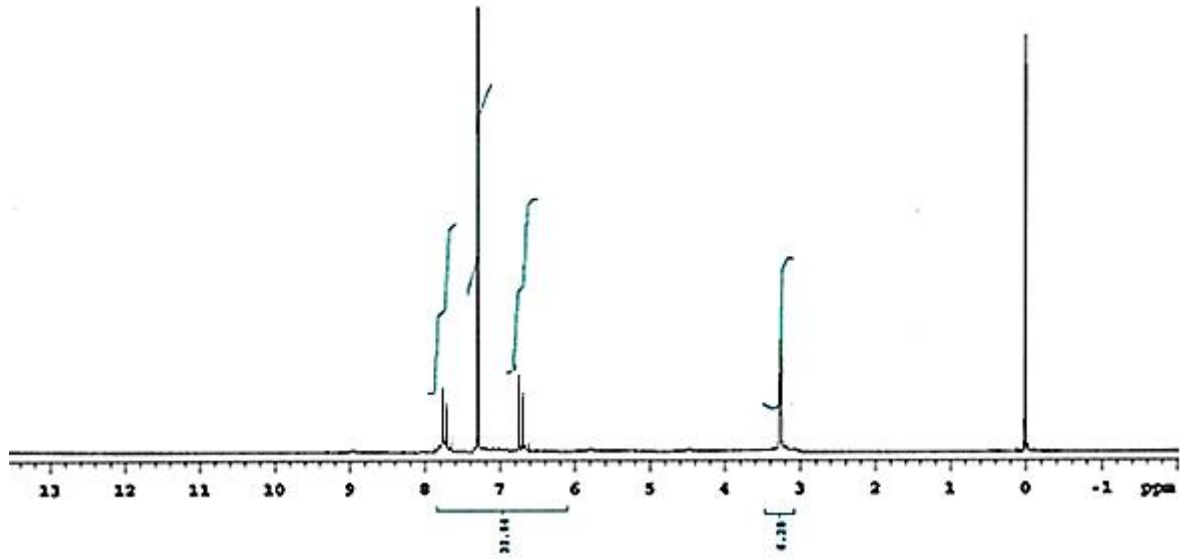
Şekil 3.153: **40** Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü: $C_{16}H_{15}Cl_2N_7O_2S_3$ ($M_A = 504.42$ g/mol) olan (**40**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**40**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 530.7 [(M+Na+3H)^+]$ olarak belirlendi.



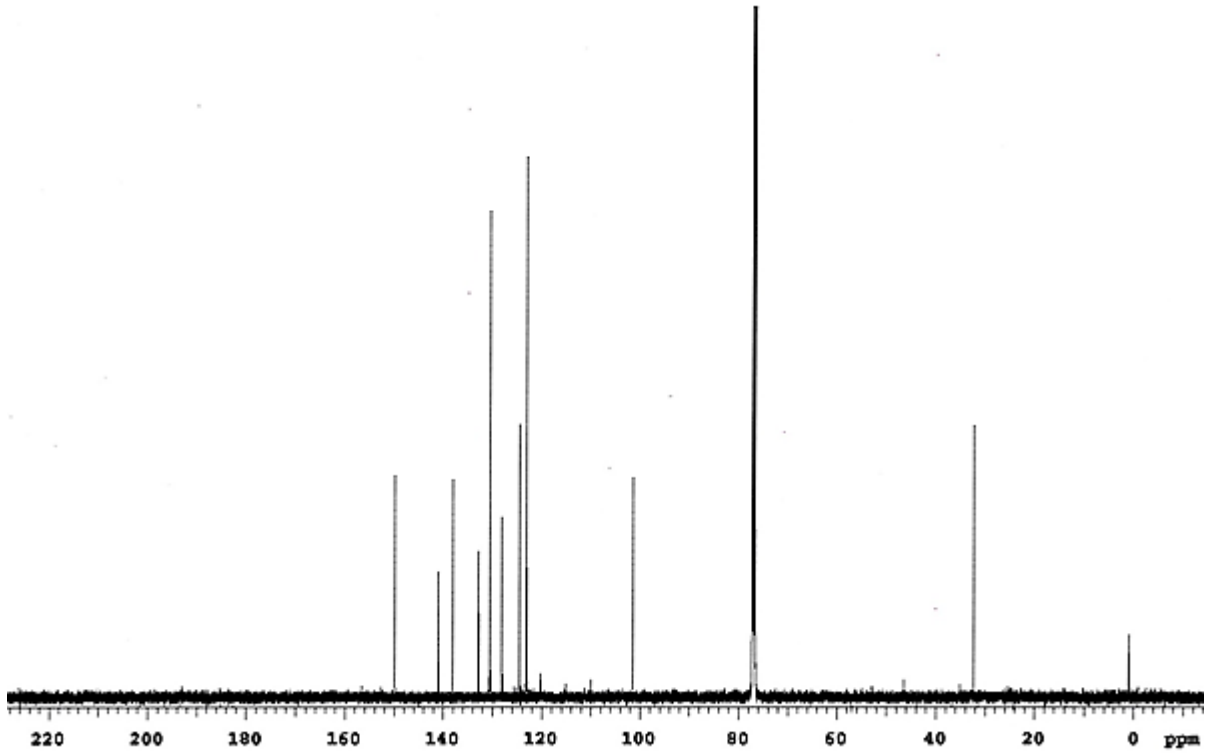
Şekil 3.154: **40** Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

40 bileşiğinin 1H -NMR($CDCl_3$) spektrumunda; hetrosiklik grubuna ait hidrojenler $\delta = 6.80$ ve 7.76 ppm'de dublet ve $(-CH_3)$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 3.20$ ppm'de singlet olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.155: 40 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

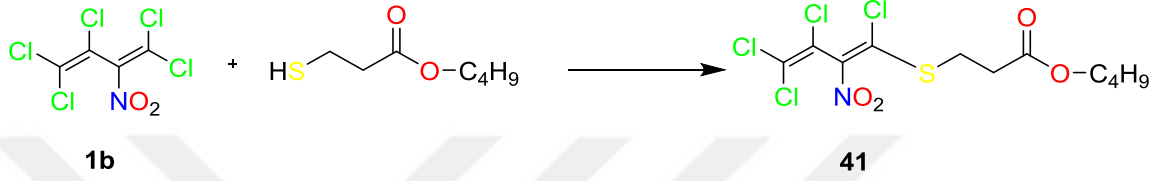
40 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda; butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 112.9, 140.6, 141.2, 148.1$ ppm'de ve hetroziklik halkasına ait karbonlar $\delta = 33.6, 122.6, 128.3, 134.7$ ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 3.156: 40 Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

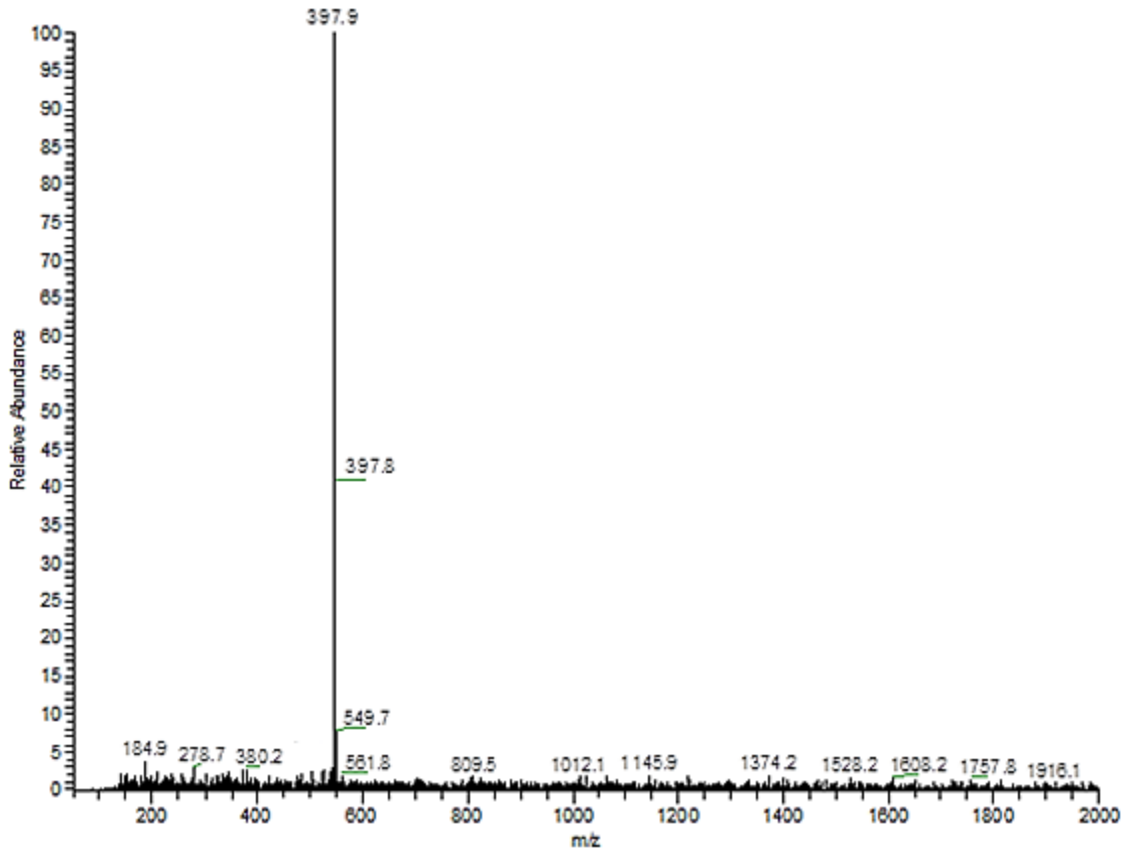
3.1.37. 2-Nitro-1,1,3,4,4-Pentakloro-1,3-butadien (1b) ile Butil-3-merkaptopropiyonat reaksiyonu:

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentakloro-1,3-butadien (1b) butil-3-merkaptopropiyonat ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinen bileşik (41)^[239] elde edildi. Sentezlenen bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.



(3.37)

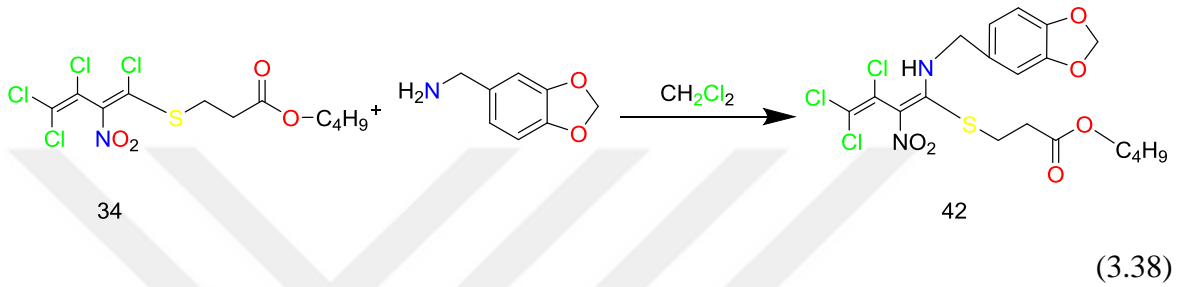
Molekül formülü: $C_{11}H_{13}Cl_4NO_4S$ ($M_A = 397.09$ g/mol) olan (41) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (41) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 397.9$ $[M+H]^+$ olarak belirlendi.



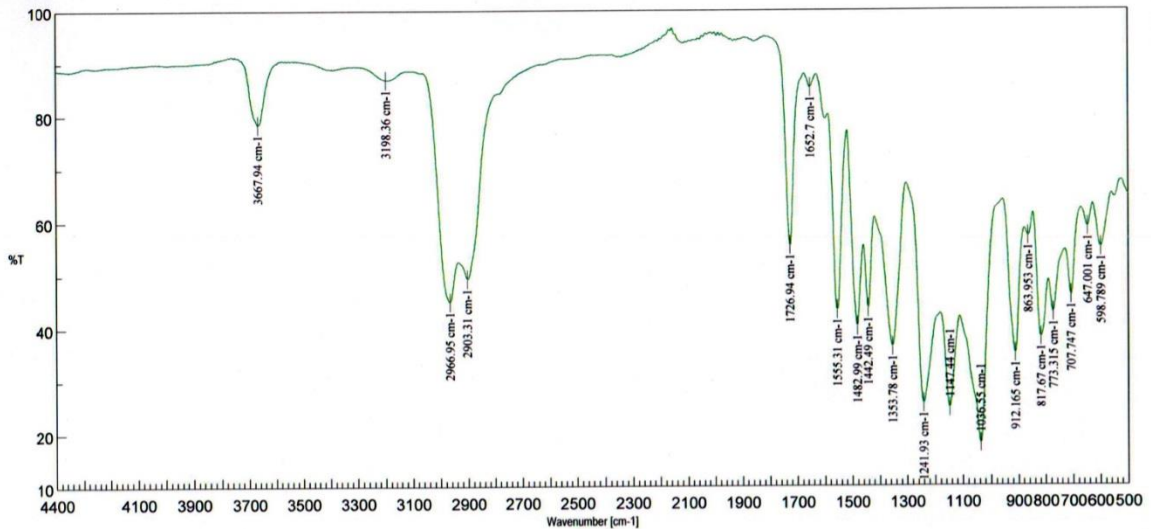
Şekil 3.157: 41 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

3.1.38. 2-Nitro-1,3,4,4-tetrakloro-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (41) ile Piperonylamın reaksiyonu:

2-Nitro-1,3,4,4-tetrakloro-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (**41**) bilinen bileşğin diklorometan varlığında piperonylamın ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe (**42**) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

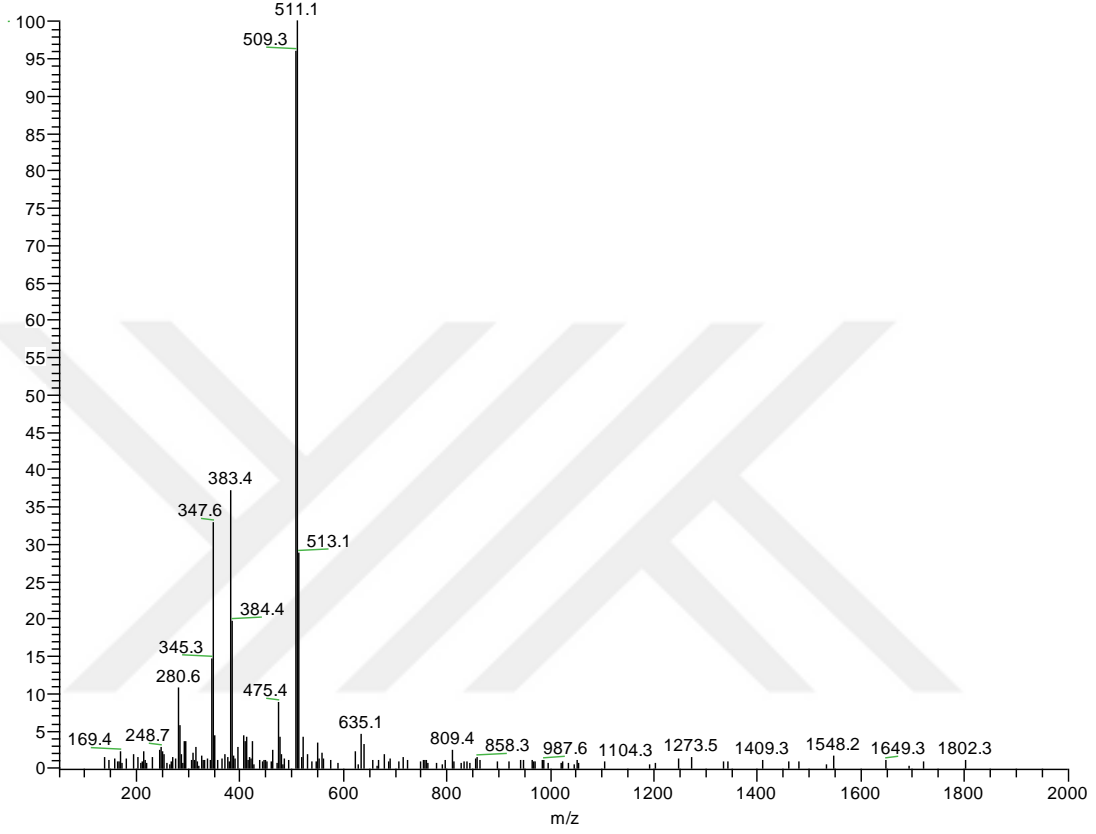


42 bileşğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan (C-H) gerilme bandı $\nu=2966-2903 \text{ cm}^{-1}$ de, ester gruplarına ait (C=O) gerilme bantları $\nu=1726.9 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına ait (C=O) gerilme bantları $\nu=1652 \text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) ait gerilme bandı $\nu=1555 \text{ cm}^{-1}$ de, (NO₂) ait asimetrik gerilmesi $\nu=1482 \text{ cm}^{-1}$ de, (NO₂) ait simetrik gerilme bandı $\nu=1353 \text{ cm}^{-1}$ de, (-NH) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3198 \text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür.



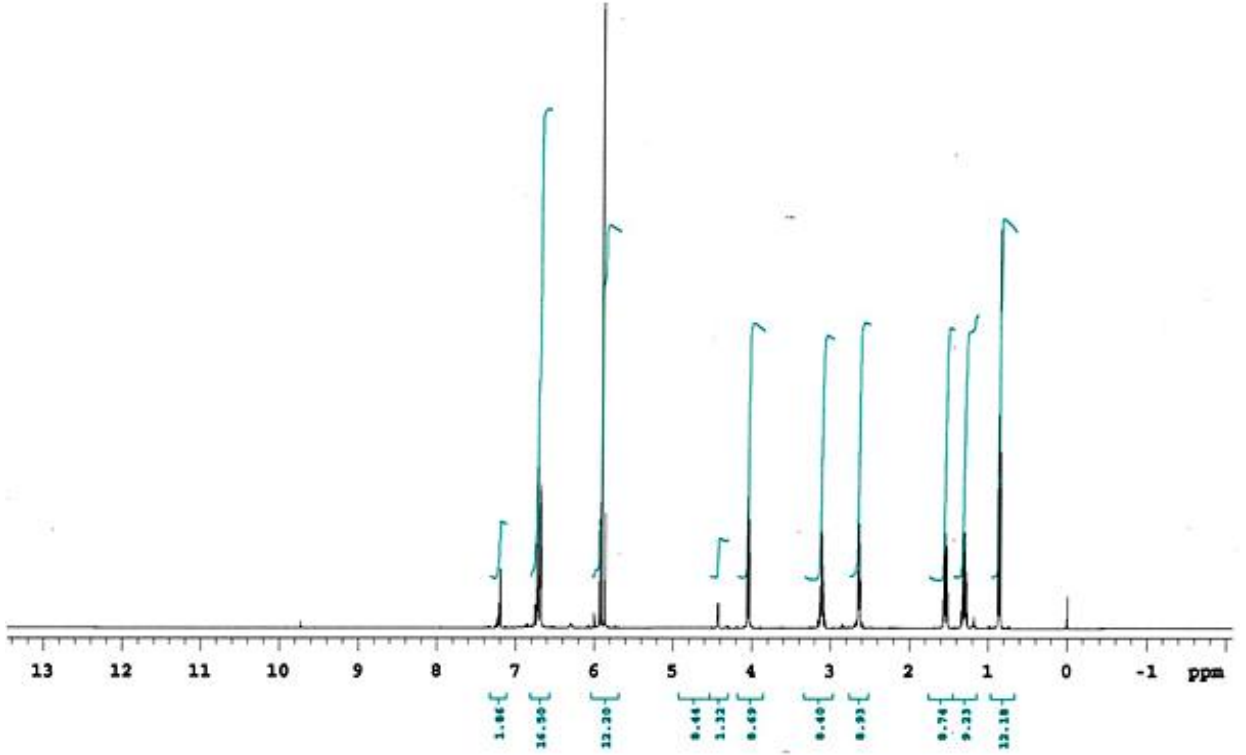
Şekil 3.158: **42** Bileşğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü: $C_{19}H_{21}Cl_3N_2O_6S$ ($M_A = 511.80$ g/mol) olan (**42**) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (**42**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[-ESI]: $m/z = 511.1$ [M-H] olarak belirlendi.



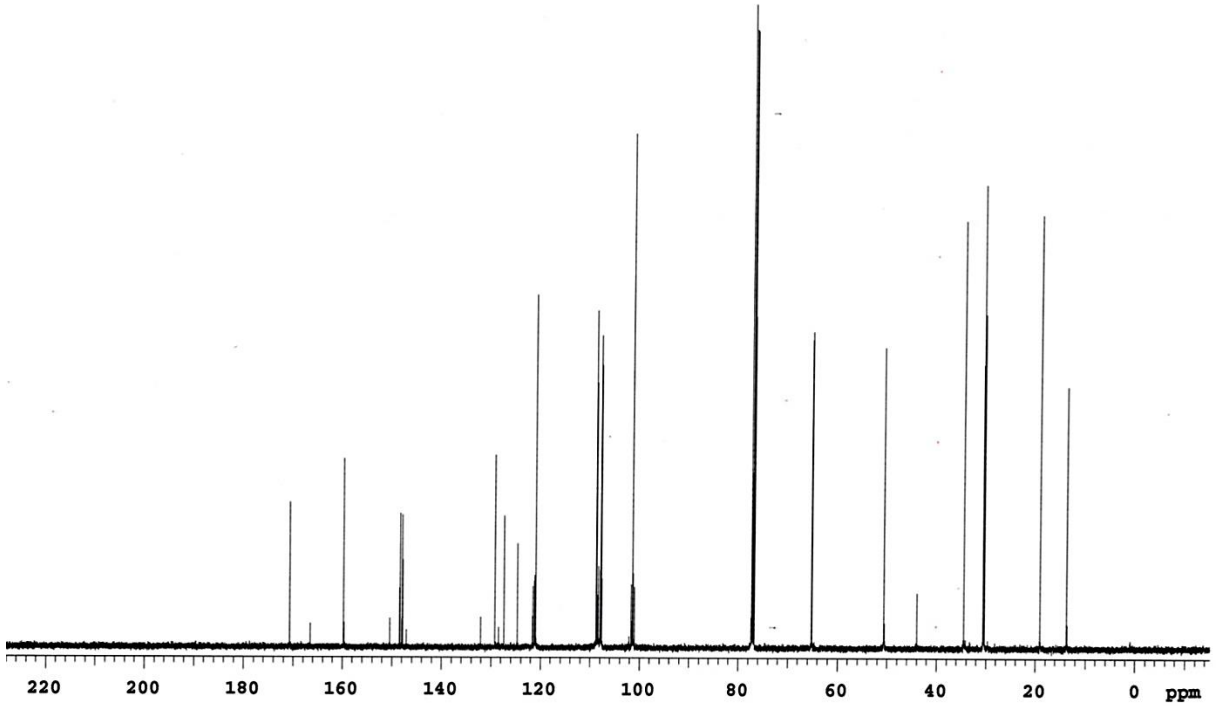
Şekil 3.159: **42** Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

42 bileşiğinin 1H -NMR($CDCl_3$) spektrumunda; aromatik grubuna ait hidrojenler $\delta = 6.71-7.32$, ppm'de multiplet, (-NH) grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.42$ ppm'de singlet, (-O-CH₂-O-) grubuna ait hidrojenler $\delta = 5.98$ ppm'de singlet, (-OCH₂) grubuna ait hidrojenler $\delta = 4.06$ ppm'de triplet, Düz zincirdeki hidrojenler; (-CH₃), (-CH₂) protonları $\delta = 0.91-4.03$ ppm'de olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.160: 42 Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

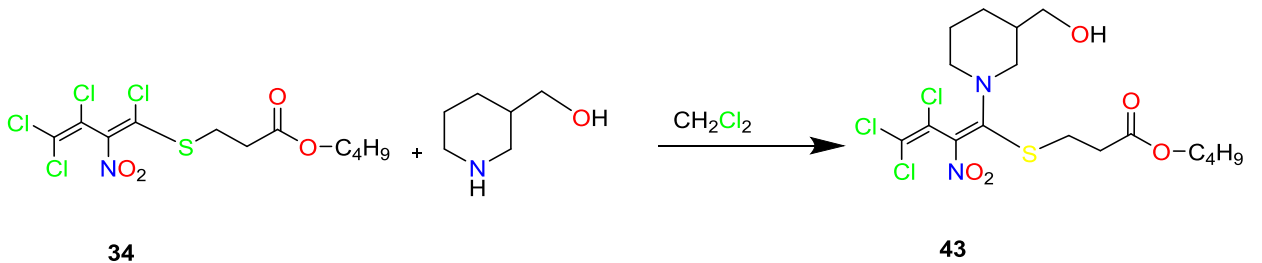
42 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda; butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 108.7, 127.3, 132.1, 159.7$ ppm'de gözlenmiştir. aromatik halkasına ait karbonlar $\delta = 107.6, 108.4, 121.5, 129.2, 147.3, 148.3$ ppm'de pik görülmüştür. (-O-CH₂-O-) grubuna ait karbon $\delta = 101.4$ ppm'de, Düz zincirdeki (-CH₃), (-CH₂) grubuna ait karbonlar $\delta = 13.6, 19.0, 30.3, 33.1, 34.5, 65.1$ ppm'de ve karbonil grubuna ait karbon (C=O) $\delta = 170$ ppm'de görülmüştür.



Şekil 3.161: 42 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.39. 2-Nitro-1,3,4,4-tetrakloro-1-(butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (41) ile 3-Piperidinmetanol reaksiyonu:

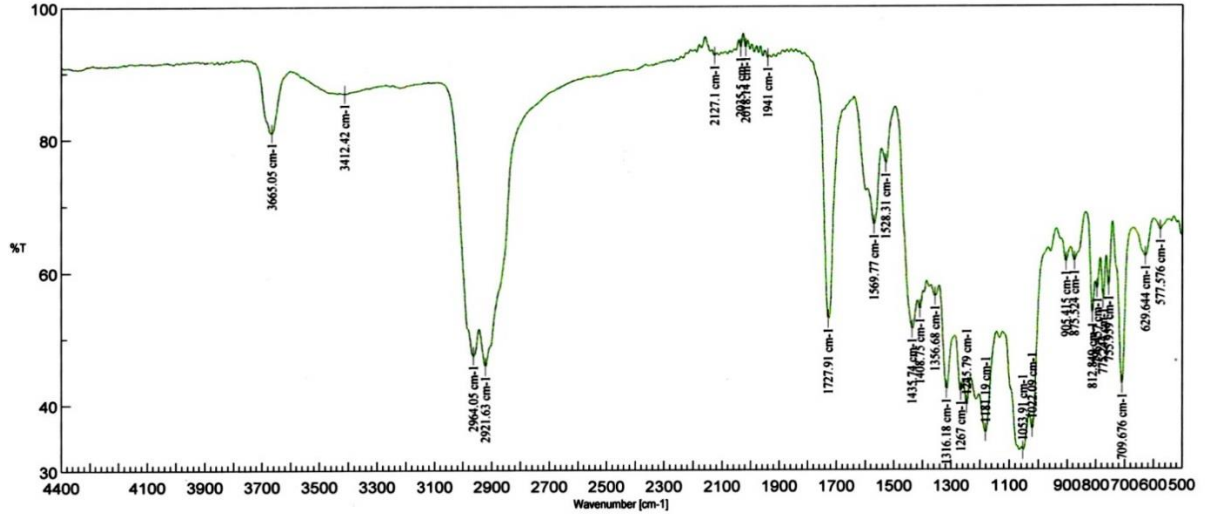
2-Nitro-1,3,4,4-tetrakloro-1-(3-butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (41) bilinen bileşiğin diklorometan varlığında 3-piperidinmetanol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe (43) bileşiği elde edildi.



(3.39)

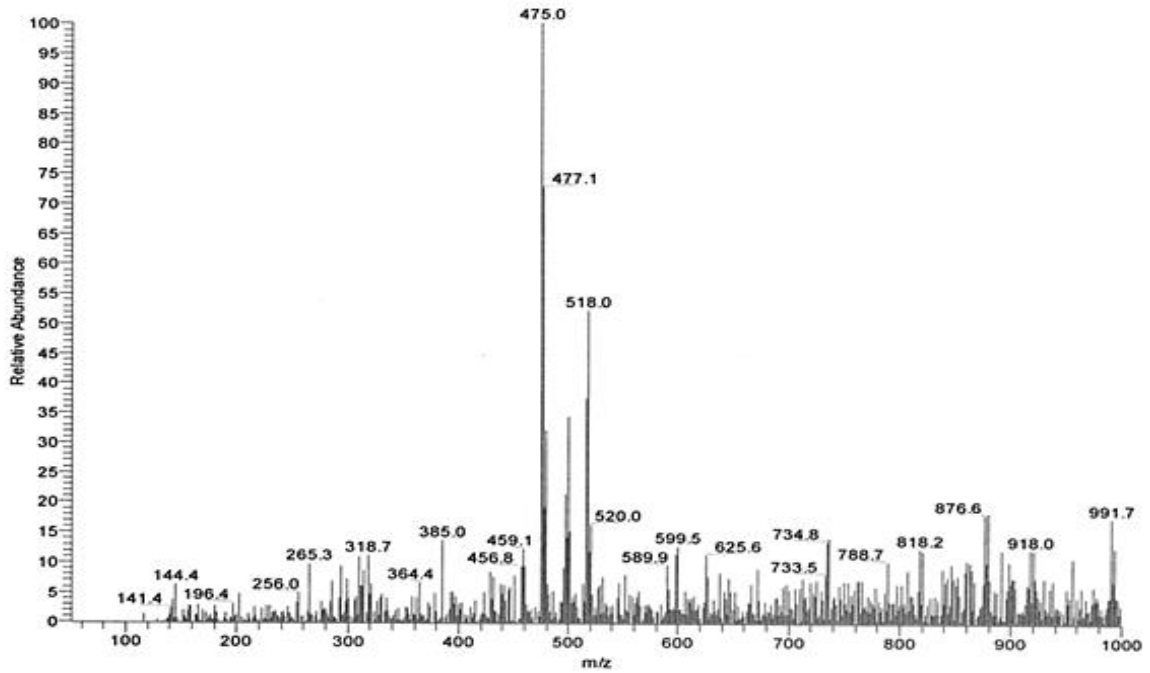
43 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; yapıda bulunan alifatik C-H gerilme bandı $\nu=2964\text{-}2921\text{ cm}^{-1}$ de, ester karbonil gruplarına ait (C=O) karakteristik gerilme bandı $\nu=1727\text{ cm}^{-1}$ de,

(NO₂) asimetric gerilme bandı $\nu=1569 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (NO₂) simetric gerilme bandı $\nu=1316 \text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (OH) grubuna ait gerilme bandı $\nu= 3412 \text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür.



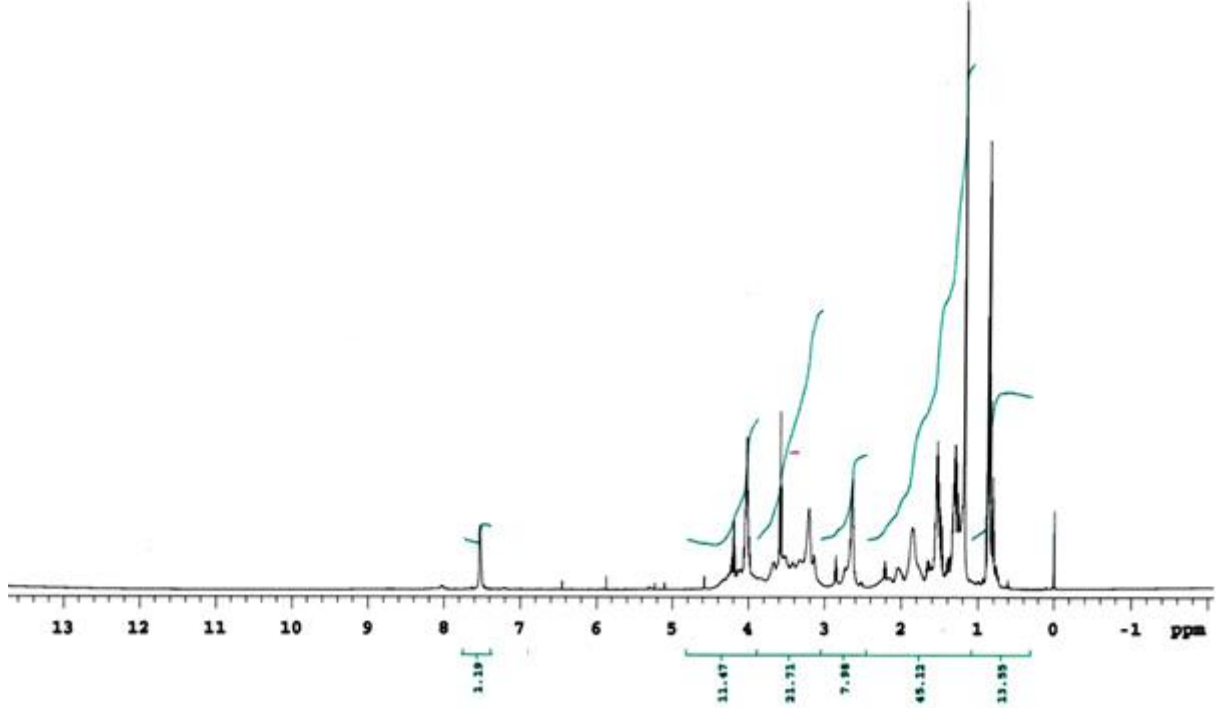
Şekil 3.162: 43 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü: C₁₇H₂₅Cl₃N₂O₅S (M_A = 475.81 g/mol) olan (43) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (43) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 475.0$ [M+H]⁺ olarak belirlendi.



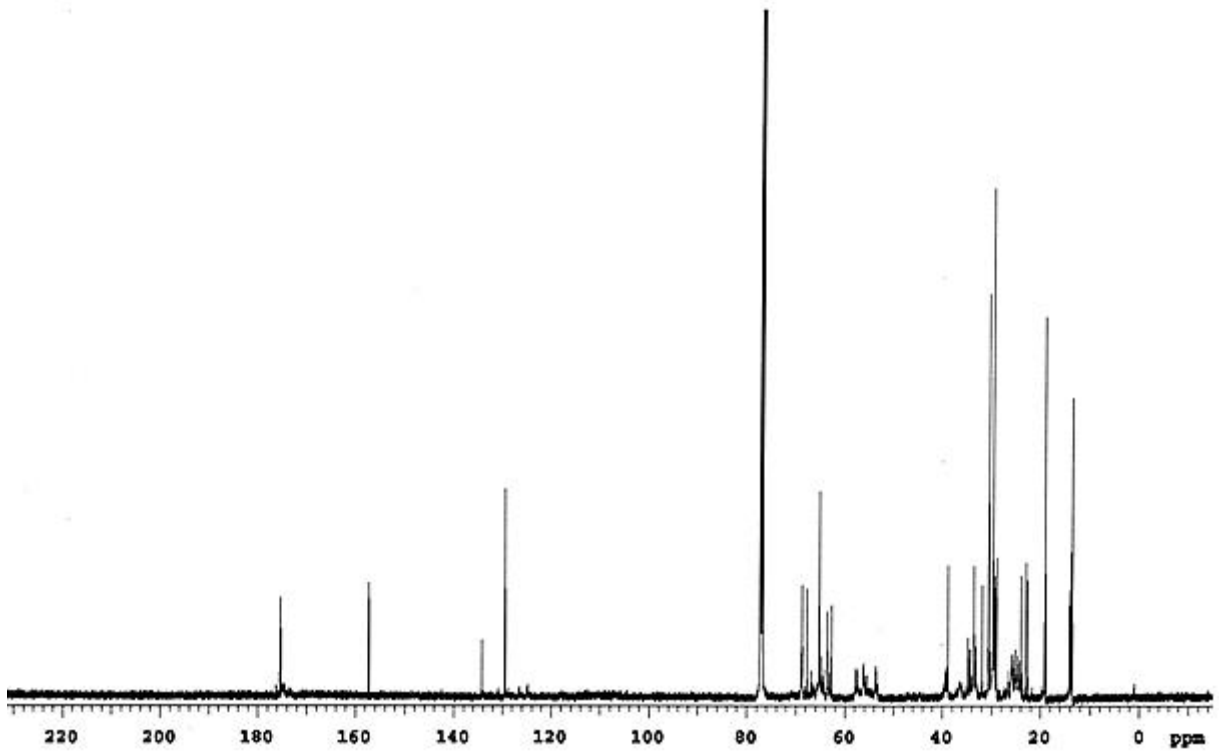
Şekil 3.163: 43 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

43 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda; piperidin grubuna ait hidrojenler $\delta = 1.23\text{-}3.35$ ppm'de multipler, $(-\text{OCH}_2-)$ grubuna ait hidrojenler $\delta = 3.45\text{-}4.75$ ppm'de multipler, $(-\text{OH})$ ait hidrojenler $\delta = 7.49$ ppm'de singlet, Düz zincirdeki hidrojenler; $(-\text{CH}_3)$, $(-\text{CH}_2)$ protonları $\delta = 0.80\text{-}4.15$ ppm'de multipler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.164: **43** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

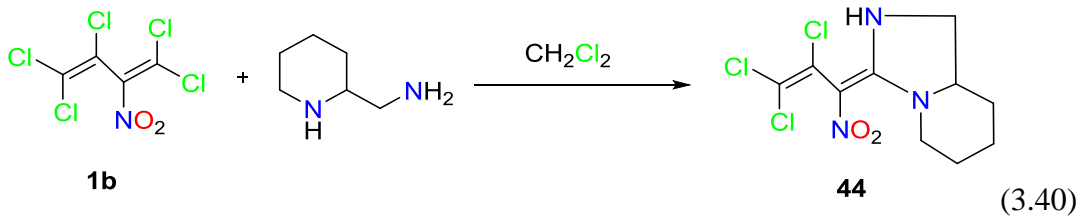
43 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda; butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 113, 131, 134, 171$ ppm'de gözlenmiştir. Piperidin halkasına ait karbonlar $\delta = 24.7, 29.3, 39.7, 53.6, 56.2$ ppm'de pik vermiştir. Düz zincirdeki $(-\text{CH}_3)$, $(-\text{CH}_2)$ grubuna ait karbonlar $\delta = 13.8, 18.8, 28.9, 31.9, 33.5, 67.7$ ppm'de ve karbonil grubuna ait karbon ($\text{C}=\text{O}$) $\delta = 176$ ppm'de görülmüştür.



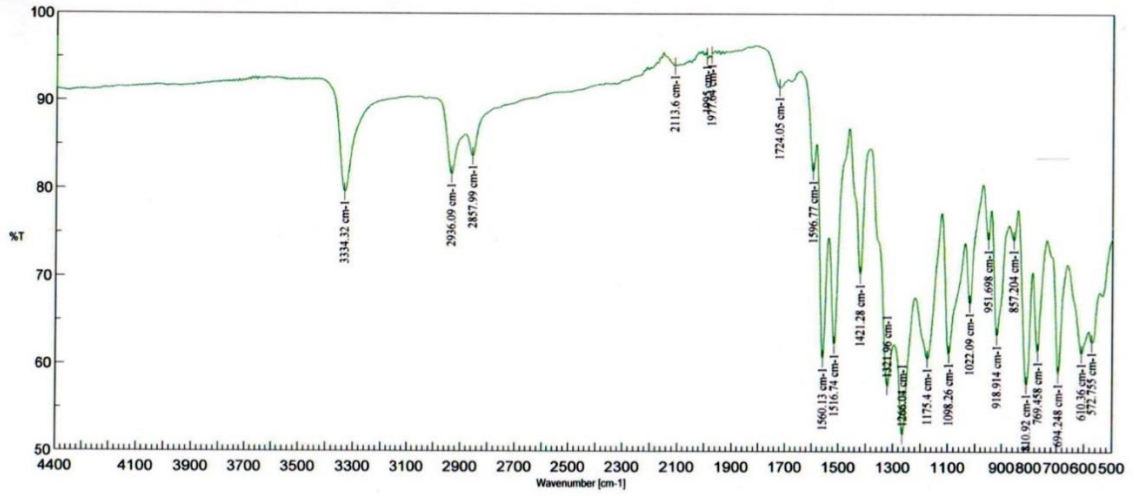
Şekil 3.165: 43 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.40. 1,1,3,4,4-Pentakloro-2-nitro-buta-1,3-dien (1b) ile 2-(Aminometil) piperidin reaksiyonu:

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentakloro-1,3-butadien (**1b**) bileşiğinin varlığında 2-(Aminometil)piperidin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-sübstitüe (**44**) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

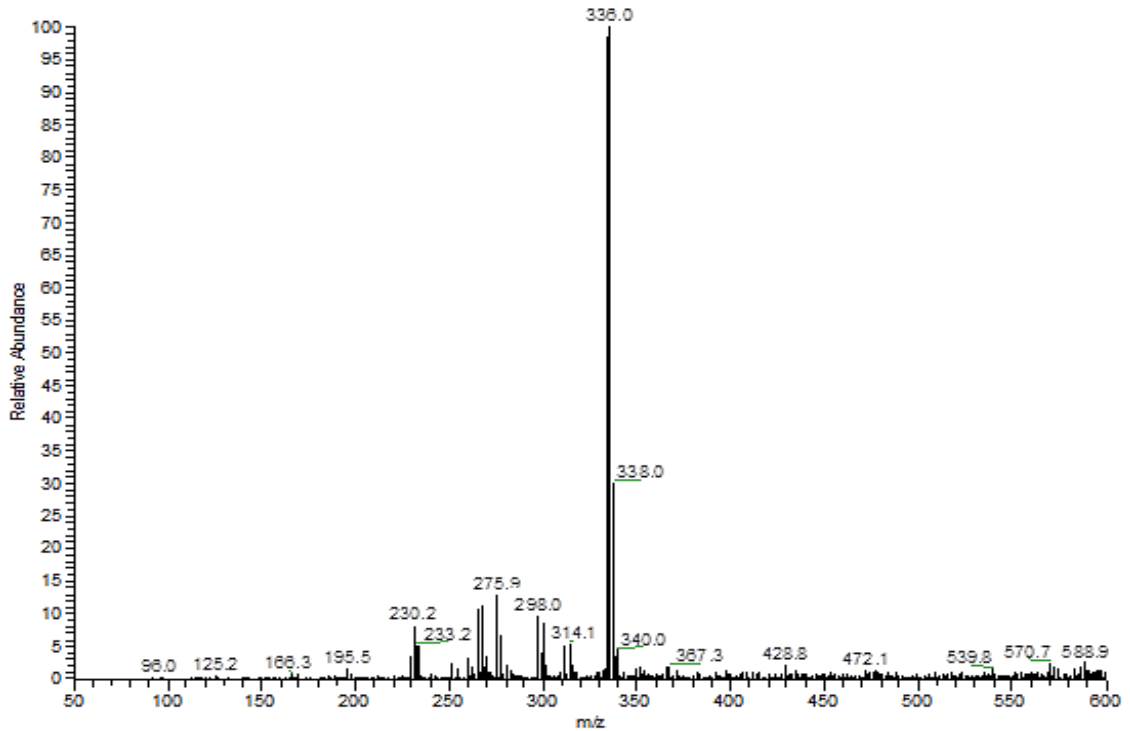


44 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; alifatik C-H gerilmesi $\nu=2936\text{-}2857\text{ cm}^{-1}$ de, (NO_2) grubuna ait asimetrik gerilme bandı $\nu=1560\text{ cm}^{-1}$ de, (NO_2) grubuna ait simetrik gerilme bandı $\nu=1321\text{ cm}^{-1}$ de, yapıdaki (-NH) ait gerilme bandı $\nu=3334\text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür.



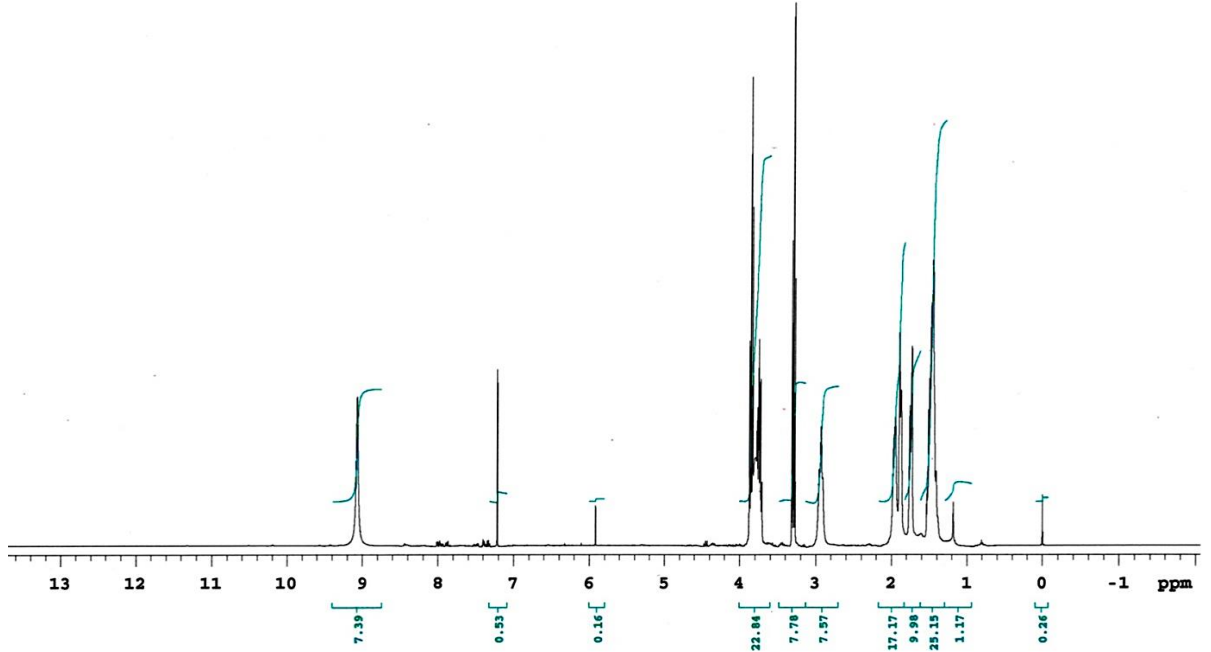
Şekil 3.166: 44 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $C_{10}H_{12}C_{13}N_3O_2$ ($M_A = 312.58$ g/mol) olan (44) bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (44) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[+ESI]: $m/z = 336.0$ $[M+Na]^+$ olarak belirlendi.



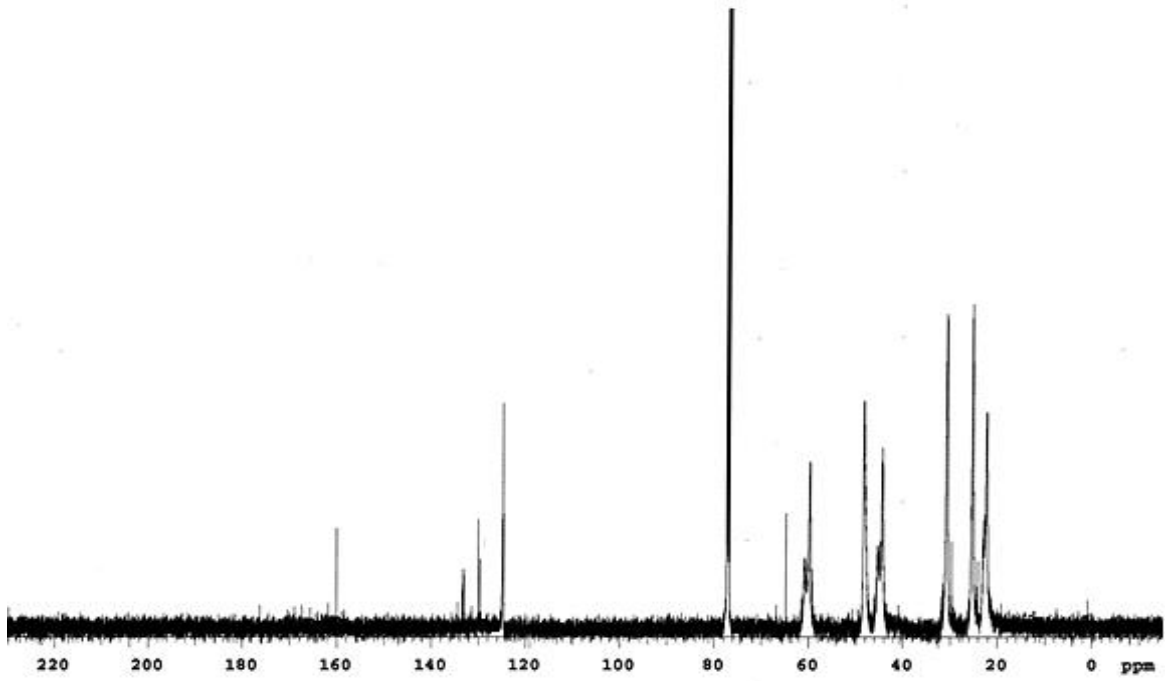
Şekil 3.167: 44 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

44 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda; (-NH) ait hidrojenler $\delta = 9.11$ ppm'de singlet, substitue grubdaki; (-CH₂), (-CH) hidrojenler $\delta = 1.40-3.86$ ppm'de multipler olarak gözlenmiştir.



Şekil 3.168: **44** Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

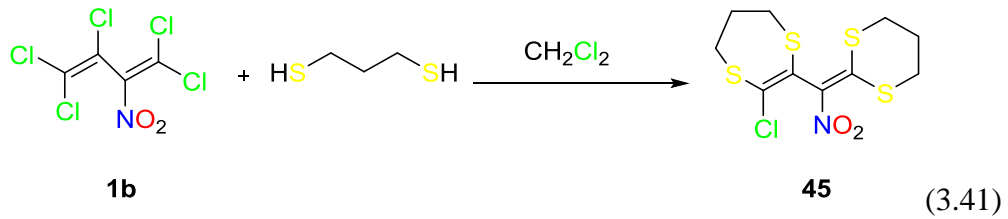
44 bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda; butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 124.7$, 128.1 , 130.0 , 160.7 ppm'de gözlenmiştir. substitue grubuna ait karbonlar $\delta = 22.2$, 25.2 , 30.6 , 48.3 , 59.4 , 64.7 ppm'de pik görülmüştür.



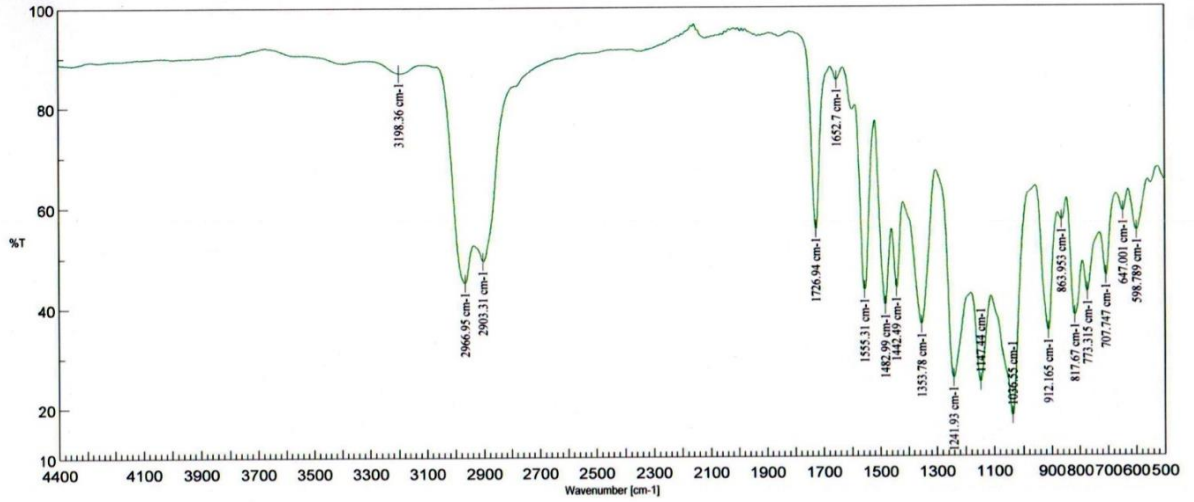
Şekil 3.169: 44 Bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).

3.1.41. 1,1,3,4,4-Pentakloro-2-nitro-buta-1,3-dien (**1b**) ile propan-1,3-ditiyol reaksiyonu:

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentakloro-1,3-butadien (**1b**) bileşiğinin diklorometan varlığında propan-1,3-ditiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni S,S-süstitüe (**45**) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

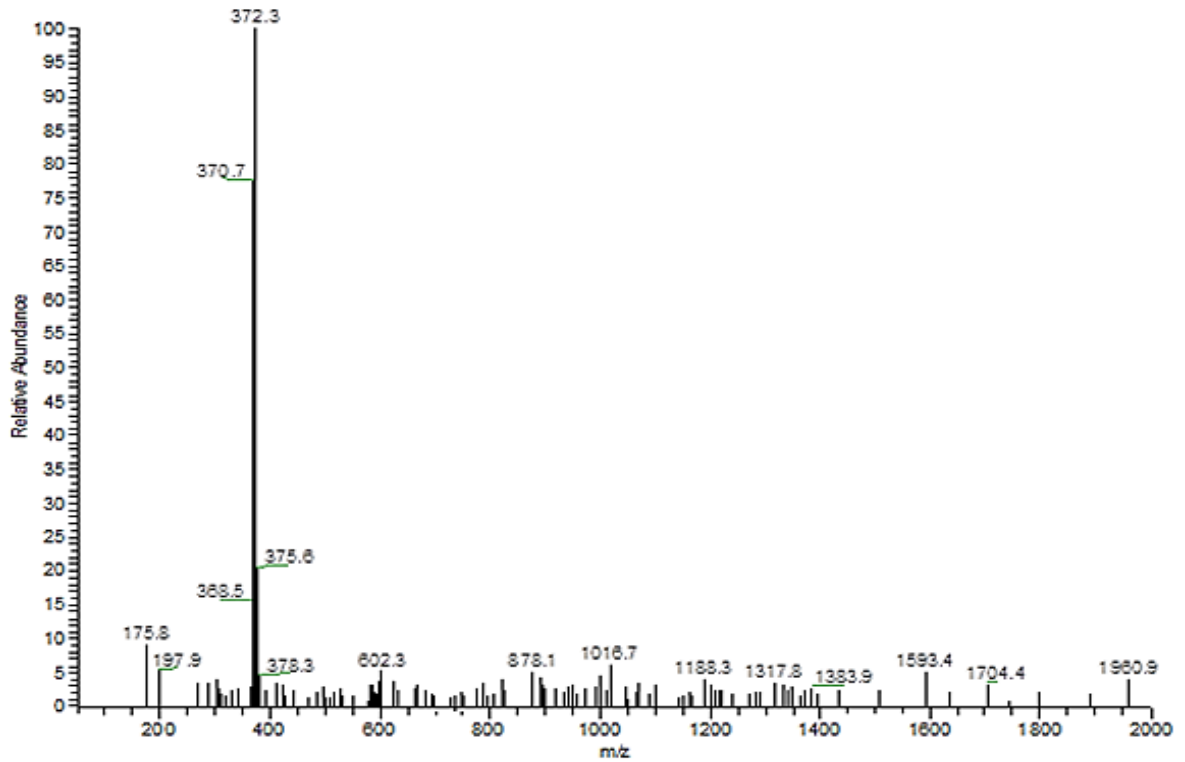


45 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; alifatik C-H gerilmesi $\nu=2966\text{-}2903\text{ cm}^{-1}$ de, (C=C) ait gerilme bandı $\nu=1555\text{ cm}^{-1}$ de, (NO_2) grubuna ait asimetrik gerilme bandı $\nu=1482\text{ cm}^{-1}$ de ve simetrik gerilme bandı $\nu=1386\text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür.



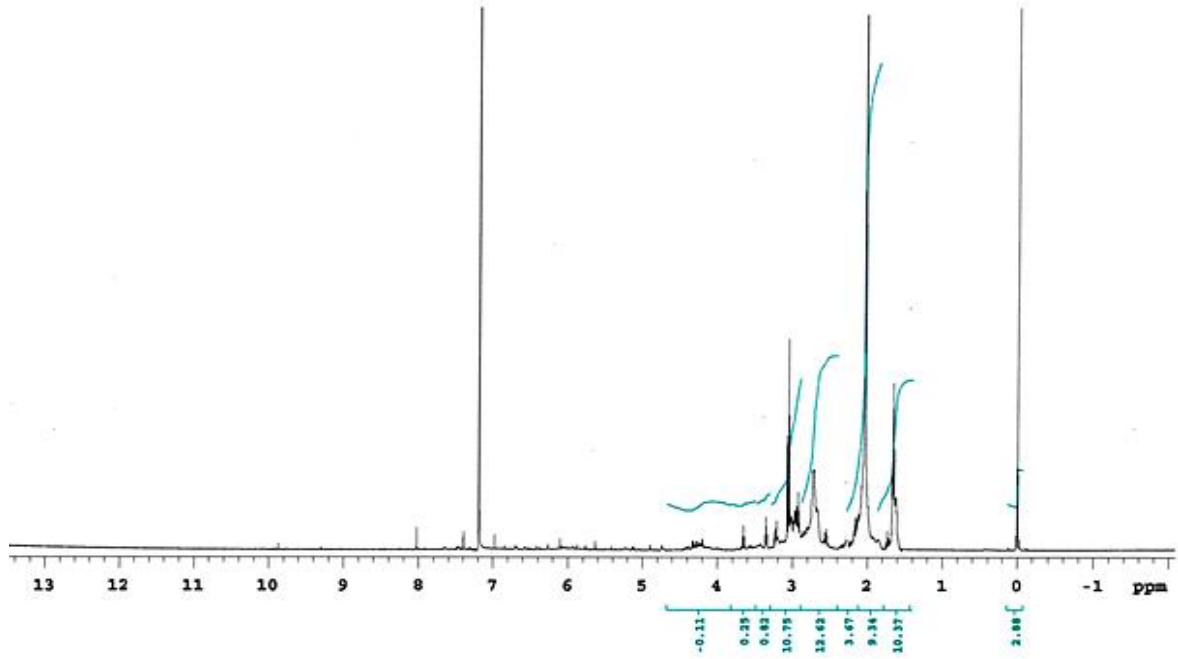
Şekil 3.170: 45 Bileşiğinin IR spektrumu (KBr).

Molekül formülü : $C_{10}H_{12}ClNO_2S_4$ ($M_A = 341.90$ g/mol) olan (45) bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre (45) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS[-ESI]: $m/z = 372.3 [M+Cl-3H]^+$ olarak belirlendi.



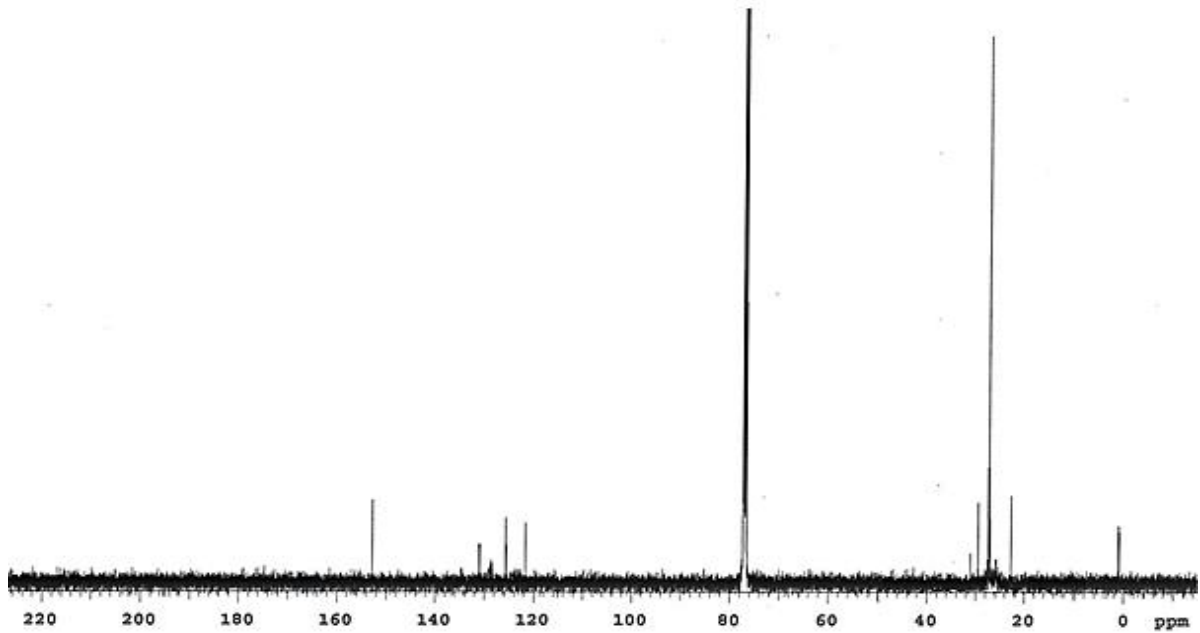
Şekil 3.171: 45 Bileşiğinin MS (+ESI) Spektrumu.

45 bileşiminin $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda; süstitüe grubuna ait ($-\text{CH}_2-$) hidrojenler $\delta = 1.65-3.75$ ppm'de multipler gözlenmiştir.



Şekil 3.172: 45 Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

45 bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumunda; butadien zincirindeki karbonlar $\delta = 121.5, 125.3, 133.2, 155$ ppm'de gözlenmiştir. (CH_2) ait karbonlar $\delta = 23.4, 29.36, 29.65, 29.69, 29.9, 30.3$ ppm'de pik vermiştir.



Şekil 3.173: 45 Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu (CDCl_3).

4. BULGULAR

Bu bölümde, bilinen ve bilinmeyen maddelerin sentez yöntemleri, kimyasal maddeler, başlangıç maddeler, deneysel çalışmalarda kullanılan aletler ve sentezlenmiş bileşikler hakkında bilgi verilmiş ve spektroskopik veriler açıklanmıştır.

4.1.DENEYLERDE KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE ALETLER

CHCl₃ (Teknik), Etil Asetat (Merck), Trikloretilen (Teknik), Etil alkol (Teknik), Trietil amin (Merck), Na₂CO₃ (Merck), Na₂SO₄ (Merck), fosfor pentaoksit (Merck), NaOH (Merck), Benzoil peroksit (Teknik), petrol eteri (Merck), Diklorometan (Teknik), 2,3-dikloro-1,4-naftakinon (Alfa-Aesar), P-Kloranil (Alfa-Aesar), 3-piperidin-metanol (Aldrich), 2-(Aminometil)piperidin (Aldrich), Piperonilamin(Aldrich), Butil-3-merkaptopropiyonat (Aldrich), 4-Bromotiyofenol (Fluka), 1-Hekzadekanetiyol (Fluka), 2-Butantiyol (Merck), O-Tiyokresol (Aldrich), 4-tert-Butilbenzil merkaptan (Aldrich), Propan-1,3-ditiyol (Sigma), Sikloheksanetiyol (Aldrich), 1-Fenil-1 H-tetrazol-5-tiyol (Alfa-Aesar), 4-Metoksitiyofenol (Aldrich), 1-Heptantiyol (Aldrich), 2-Tiazolin-2-tiyol (Aldrich), 2-Merkapto-1-metilimidazole (Merck), 2-Nitro-4-(trifluromtil)benzen-1-tiyol (Aldrich), Benzoilperoksit, Trikloroetilen (Teknik).

Reaksiyonlarda çözücü uçurma için rotavapor; Büchi Heating Bath B-490, TLC izlemek için UV lambası; CAMAG Muttentz-Schweiz 29200, yeni elde edilmiş beleşiklerin Erime noktası bulmak için cihazı:Stuart™ SMP30, kolon kromatografi da kullanılan Silika jel: Merck Silica gel 60 (63-200 µm), reaksiyonların ilerliyişi kontrolunda İnce tabaka kromatografisi (TLC); DC-Alufolien Kieselgel 60 F254, (20x20 cm) kullanıldı. ¹H ve ¹³C-NMR spektrometresinde: Varian UNITYINOVA cihazı 500 MHz'de CDCl₃ kullanıldı. . Kütle spektrometresinde ise: Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS spectrometer kullanıldı. IR spektrometresi bilirmesinde: Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR kullanıldı. beleşiklerin Kurutması için Cihazı: Chem-Dry-Laboratory Devices INC, USA modelleri kullanıldı.

4.2.GENEL SENTEZ METODLARI

4.2.1. Sentez Yöntemi 1

50 ml etil alkol/ CHCl_3 'de 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda kinon bileşiği çözüldü, ve sonra farklı mol oranlarında nükleofil bileşikler (*N*-, *S*-) ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karışırken üzerine Na_2CO_3 veya Et_3N ilave edildi ve karıştırılms devam edildi. Reaksiyonun ilereyişi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyona girdiği gözlendikten sonra, CHCl_3 ve 200 mL (50 mL x 4) su ile ekstrakte edildi. Organik fazda kalan su sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücünün geri kazanılması için rotavapor kullanıldı sonra ham ürünün saflaştırma için kolon kromatografi yöntem kullanıldı ve saflaştırıldı ve son adım da kurutma tabancasında elde edilmiş ürünler kurutuldu.

4.2.2. Sentez Yöntemi 2

2-Nitro-pentaklor-1,3-butadien ve tiyol bileşiği 1:1 veya 1:2 mol oranlarında 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda alındı ve oda sıcaklığında direk (Çözücüsüz) ortamda 3-4 saat karıştırıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol edildi. Reaksiyonun gidişi ince tabaka kromatografi ile gözlendikten sonra, metilen klorür ve 200 mL (50 mL x 4) su ile ekstrakte edildi. Organik fazdan suyu sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücünün rotavaporde geri kazandıktan sonra ham ürünlerden safsızlıklar kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ve sonunda ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

4.2.3. Sentez Yöntemi 3

Diklorometan ortamında 1 mol *S*-monosüstitüe polihalo-2-nitro-1,3-butadien bileşiği ile 1 mol *N*- nükleofil bileşiği oda sıcaklığında 12-48 saat karıştırıp reaksiyona sokuldu. Reaksiyon ilerleyişi TLC (ince tabaka kromatografisi) ile kontrol edip reaksiyon gerçekleşmesi izlendi. Reaksiyon karışımı CHCl_3 ve 200 mL (4x50 mL) su ile ekstrakte edildikten sonra Na_2SO_4 ile kurutulup süzüldü. Çözücüsü evaporatörde uçup geri kazanıldıktan sonra elde edilen ürün karışımı, kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

4.3.SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER

4.3.1. Deneme 1: 2-Kloro-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) (0.656 g, 2.8 mmol) bileşiği ile 3-piperidinmetanol (0.332 g, 2.8 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-Kloro-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 2: Koyu mor yağ. Verim: % 56.2 (0.51 g). Rf (CHCl₃: Etil asetat 2:1): 0.65. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3072 (C-H_{arom}), 2920-2852 (C-H), 1672 (C=O), 3309 (-OH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.51-8.10 (m, 4H, CH_{nafta}), 3.51 (s, 1H, -OH), 2.50-2.78, 3.06-3.23 (m, 4H, N-CH₂) 3.64-3.78 (m, 2H, O-CH₂), 0.74-1.98 (m, 9H, 4CH₂, 1CH). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =22.6, 28.6, 39.4 (-CH₂, CH)_{pip}, 52.7, 54.9 (N-CH₂), 123. 2, 126.83, 126.89, 131.1, 132.6, 135. 0, 135.8, 151.2 (C, CH)_{nafta}, 181.1, 179.1 (C=O). MS (+ESI): m/z= 306.2 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₁₆H₁₆ClNO₃, (M_A= 305.76 g/mol). Hesaplanan: C, % 62.85; H, % 5.27; Cl, % 11.59; N, % 4.58; O, % 15.70.

4.3.2. Deneme 2: 2-((4-tert-butil)benzil)tiyo)-3-(3-hidroksimeti)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (3).

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) (0.08 g, 0.26 mmol) etil alkol ve sodyum karbonat varlığında a 4-tert-butilbenzil merkaptan (0.047 g, 0.26 mmol)ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre bilinmeyen yeni N,S-süstitüe naftakinon 2-((4-(tert-butil)benzil)tiyo)-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (3) bileşiği elde edildi.

Bileşik 3: Koyu mor yağ. Verim: % 66 (0.077 g). Rf (CHCl₃): 0.67. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2951 (C-H), 1667 (C=O), 1629-1590 (C=C), 3421 (-OH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =1.26 (s, 9H, 3CH₃), 3.30-3.46 (m, 2H, -CH₂-OH), 3.00-3.30, 2.89-2.98 (m, 4H, -N-CH₂-), 0.74-1.73 (m, 2H, 2CH₂, -CH)_{pip}, 3.95 (m, 2H, -S-CH₂), 3.51 (s, 1H, -OH), 6.94-7.12 (m, 4H, CH_{arom}) 7.48-8.04 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =31.3 (-CH₃) 25.2, 26.7, 39.1 (-CH₂, -CH)_{pip}, 65.1 (-CH₂-OH), 54.2, 54.9 (N-CH₂), 38.9 (S-CH₂), 125.1, 128.7, 133.0, 156.9 (C, CH)_{arom}, 34.4 (C-CH₃), 122.5, 126.5, 132.0, 132.5, 133.0, 133.6, 135.0, 149.8 (C, CH)_{nafta}, 181.8, 182.3 (C=O). MS (+ESI): m/z = 450.2 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₂₅H₁₉NO₄S, (M_A= 449.61 g/mol). Hesaplanan: C, % 72.13; H, % 6.95; N, % 3.12; O, % 10.68; S, % 7.13.

4.3.3. Deneme 3: 2-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-((3-(4-hidroksimetil)piperidin-1-il)-1,4-diokso-1,4-dihidronaftalen-2-il)tiyo)propil)tiyo)naftalen-1,4-dion (4)

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (**2**) (0.110g, 0.53 mmol) etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1,3-propanditiyol (0.038g, 0.35mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre bilinmeyen yeni moleküllerarası 2-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-((3-(4-(hidroksimetil)piperidin-1-il)-1,4-diokso-1,4-dihidronaftalen-2-il)tiyo)propil)tiyo)naftalen-1,4-dion (**4**) bileşiği elde edildi.

Bileşik 4: Koyu mor yağ. Verim: % 57 (0.093 g). Rf (CHCl₃): 0.85. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3034 (CH_{arom}), 2923-2851 (C-H), 1651 C=O), 1588 (C=C), 3299 (-OH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =0.74-1.46 (m, 5H, 2CH₂, 1CH)_{pip}, 3.44-3.72 (m, 2H, -O-CH₂), 2.10-2.30, 3.23-3.33 (m, 4H, -N-CH₂-), 2.81, 3.32 (m, 6H, -S-CH₂-CH₂-CH₂-S-), 3.51 (s, 1H, -OH), 7.50-8.15 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 25.19, 31.04, 36.95, 53.5, 55.39 (-CH₂)_{pip} 64.00 (-O-CH₂), 44.49, 47.00 (N-CH₂), 26.43, 29.68 (-S-CH₂-CH₂-CH₂-S-) 126.82, 127.17, 131.29, 131.76, 133.69, 134.80, 144.38 (C, CH)_{nafta}, , 180.18, 181.12 (C=O). MS (+ESI): m/z= 647.1 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₃₅H₃₈N₂O₆S₂, (M_A= 646.82 g/mol). Hesaplanan: C, % 64.99; H, % 5.92; N, % 4.33; O, % 14.84; S, % 9.91.

4.3.4. Deneme 4: 2-(4-Bromofenil)tiyo-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (5)

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (**2**) (0.106 g, 0.34mmol) bileşiği ile 4-bromotiyofenol (0.065 g, 0.034 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre, bilinmeyen yeni 2-((4-bromofenil)tiyo)-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalene-1,4-dion (**5**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 5: Koyu kırmızı katı. Verim: % 59 (0.097 g). Rf (2CHCl₃:1EA): 0.75. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3116 (CH_{arom}), 2970-2902 (C-H), 1681 (C=O), 1625-1591 (C=C), 3489 (-OH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =0.74-2.1 (m, 5H, -CH, 2CH₂)_{pip}, δ =3.51 (s, 1H, -OH) 3.50-3.87 (m, 2H, CH₂-OH), 3.09-3.14, 2.98-3.04 (m, 4H, -N-CH₂-), 7.26-7.41, 7.09-7.15 (m, 8H, CH_{arom}), 7.64-8.11 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =65.07 (-O-CH₂), 53.5, 55.39 (N-

CH₂), 25.53, 26.62, 39.48 (CH, -CH₂)_{pip}, 119.60, 131.92, 132.13, 132.61 (C, -CH_{arom}), 119.07, 126.5, 129.0, 132.8, 134.0, 136.1, 155.8 (C, CH)_{nafta}, 181.3, 182.3 (C=O). MS (+ESI): m/z = 458.2 [M]⁺, Mikro analiz: C₂₂H₂₀BrNO₃S, (M_A= 458.37 g/mol). Hesaplanan: C, % 57.65; H, % 4.40; Br, % 17.43; N, % 3.06; O, % 10.47; S, % 6.99.

4.3.5. Deneme 5: 2-(1-Hekسادekiltiyö)-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (6)

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) (0.08 g, 0.261 mmol) bileşigi ile 1-heksadekantiyol (0.067 g, 0.25 mmol) bileşiginin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-(heksadekiltiyö)-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (6) bileşigi sentezlendi.

Bileşik 6: Kırmızı katı. Verim: % 72 (0.091 g). R_f (CHCl₃): 0.34. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2915-2848 (C-H), 1651 (C=O), 1607-1588 (C=C), 3358 (-OH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =0.78 (t, 3H, -CH₃), 0.74-1.55 (m, 5H, 2CH₂, CH)_{pip}, 3.41-3.44 (m, 2H, CH₂-OH), 3.03-3.06, 2.85-2.96 (m, 4H, -N-CH₂-), 3.05 (t, 4H, -S-CH₂-), 1.26, 1.31, 1.49, 1.67 (m, 14H, 7CH₂), 3.51 (s, 1H, -OH), 7.53-8.08 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =14.1 (-CH₃), 23. 9, 28.8, 45.1 (-CH₂)_{pip}, 31.9 (S-CH₂), 51.1, 51.7 (N-CH₂), 67.7 (-O-CH₂), 22.6, 29.0, 29.6, 30.5, , 32.6 (14CH₂), 126.8, 129.4, 129.7, 131.3, 134.7, 135.5, 154.7 (C, CH)_{nafta}, 179.5, 182.0 (C=O). MS (+ESI): m/z = 526.5 [M]⁺, Mikro analiz: C₃₂H₄₉NO₃S, (M_A= 527.81 g/mol). Hesaplanan: C, % 72.82; H, % 9.36; N, % 2.65; O, % 9.09; S, % 6.07.

4.3.6. Deneme 6: 2-(sek-Butiltiyö)-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il) naftalen-1,4-dion (7)

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) (0.07g, 0.22 mmol) bileşigi ile 2-butantiyol (0.02 g, 0.22 mmol) bileşiginin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni N,S-sübstitüe naftakinon 2-(sek-butiltiyö)-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (37) bileşigi elde edildi.

Bileşik 7: Mor yağ. Verim: % 42 (0.061 g). R_f (CHCl₃): 0.63. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2920-2851 (C-H), 1664 (C=O), 1632-1590 (C=C), 3411 (-OH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =0.9 (t, 3H, CH₃), 1.20 (d, 3H, CH₃), 1.88 (m, 2H, CH₂), 2.00-2.04 (m, 1H, S-CH), 3.51 (s, 1H, -OH), 3.57-3.75 (m, 2H, CH₂-OH), 3.35-3.41, 3.09-3.16 (m, 4H, -N-CH₂-), 0.74-1.53 (CH-, -CH₂),

7.54-8.11 (m, 4H, CH_{nafta}). ^{13}C -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = (- CH_3) 65.3 (- $\text{CH}_2\text{-OH}$), 54.0, 55.7 (N- CH_2), 25.3, 29.7, 39.48 (- CH_2 , - CH)_{pip}, 11.9, 20.1, 29.7, 44.1 (- CH_3 , - CH_2 , - CH)_{alif}, 126.5, 132.2, 132.6, 132.7, 132.9, 133.6, 155.7 (C, CH)_{nafta}, 182.1, 182.12 (C=O). MS (+ESI): m/z = 360.1 [M+H]⁺, Mikro analiz: $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{S}$, (M_A = 359.48 g/mol). Hesaplanan: C, % 56.82; H, % 7.01; N, % 3.90; O, % 13.35; S, % 8.92.

4.3.7. Deneme 7: 2-(sikloheksiltiyo)-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (8)

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) (0.105 g, 0.27 mmol) bileşiği ile sikloheksantiyol (0.04 g, 0.34mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-(sikloheksiltiyo)-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (8) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 8: Koyu mor yağ. Verim: % 71 (0.081 g). Rf (CHCl_3 :EA): 0.55. IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 2970-2920 (C-H), 1664 (C=O), 1631-1590 (C=C), 3395 (-OH). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.11-2.01 (m, 10H, CH_{sik}), 0.74-2.25 (m, 5H, - CH , 2 CH_2)_{pip}, 3.68-3.70 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 3.51-3.53, 3.54-3.57 (m, 4H, -N- CH_2 -), 3.51 (s, 1H, -OH), 7.53-8.02 (m, 2H, CH_{nafta}). ^{13}C -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 25.79, 26.87, 39.33, 53.5 (- CH_2)_{pip}, 25.35, 25.37, 25.93 (- CH_2)_{sik}, 65.32 (-O- CH_2), 45.96 (S- CH_{sik}), 54.04, 55.76 (N- CH_2), 126.54, 132.2, 132.5, 132.6, 132.9, 133.5, 155.7 (C, CH)_{nafta}, 182.19, 182.20 (C=O). MS (+ESI): m/z = 386.2 [M+H]⁺, Mikro analiz: $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{S}$, (M_A = 385.52 g/mol). Hesaplanan: C, % 68.54; H, % 7.06; N, % 3.63; O, % 12.45; S, % 8.32.

4.3.8. Deneme 8: 2-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-((1-metil-1H-imidazol-2-il)tiyo)naftalen-1,4-dion (9)

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) (0.137 g, 0.44 mmol) etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 2-merkapt-1-metilimidazol (0.051 g, 0.44 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre bilinmeyen yeni N,S-sübstitüe 2-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-((1-metil-1H-imidazol-2-il)tiyo)naftalen-1,4-dion (9) bileşiği elde edildi.

Bileşik 9: Koyu mor yağ. Verim: % 28 (0.14 g). Rf (CHCl₃): 0.88. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2928-2857 (C-H), 1669 (C=O), 1591-1537 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.74-2.07 (m, 5H, 2CH₂, CH)_{pip}, 3.75-3.86 (m, 2H, CH₂-OH), 3.25-3.48, 3.50-3.6 (m, 4H, -N-CH₂-), 3.51 (s, 1H, -OH), 6.68-6.98 (m, 2H, CH_{Hsik}) 7.45-8.10 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 25.21, 26.65, 44.43 (-CH_{2pip}), 53.70, 56.87 (N-CH₂), 64.90 (-CH₂-OH), 122.14, 129.16, 134.12 (-CH_{hsik}), 125.92, 126.92, 131.12, 131.29, 132.66, 133.81, 133.90, 155.56 (C, CH)_{nafta}, 182.50 181.19 (C=O). MS (+ESI): m/z= 384.1 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₂₀H₂₁N₃O₃S, (M_A= 383.47 g/mol). Hesaplanan: C, % 62.64; H, % 5.52; N, % 10.96; O, % 12.52; S, % 8.36.

4.3.9. Deneme 9: 2-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-(*o*-toliltiyo)naftalen-1,4-dion (10)

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) (0.08 g, 0.261 mmol) etil alkol ve sodyum karbonat varlığında *o*-tiyokresol (0.032, 0.257 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,S-süstitüe 2-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-(*o*-toliltiyo)naftalen-1,4-dion (10) bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

Bileşik 10: Koyu mor kristal. Verim: % 28.4 (0.021 g). E.N.: 136.3-137.2 °C. Rf (EA: PET 1:3): 0.75. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2916-2849 (C-H), 1666 (C=O), 1629-1589 (C=C), 3423 (-OH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =2.37 (s, 3H, -CH₃), 0.74-1.89 (m, 5H, 2CH₂, CH)_{pip}, 3.65-3.85 (m, 2H, CH₂-OH), 3.49-3.56, 2.43-2.51 (m, 4H, -N-CH₂-), 3.51 (s, 1H, -OH), 6.90-7.10 (m, 4H, CH_{arom}), 7.54-8.00 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =20.3 (-CH₃), 25.4, 29.3, 39.4 (-CH₂)_{pip}, 53.2, 55.3 (N-CH₂), 67.7 (-CH₂-OH), 120.1, 126.3, 127.5, 128.6, 132.7, 137.3 (C, CH)_{arom}, 125.8, 126.7, 130.3, 132.2, 133.8, 135.4, 155.6 (C, CH)_{nafta}, 181.5, 182.1 (C=O). MS (+ESI): m/z = 394.2 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₂₃H₂₃NO₃S, (M_A= 393.50 g/mol). Hesaplanan: C, % 70.20; H, % 5.89; N, % 3.56; O, % 12.20; S, % 8.15.

4.3.10. Deneme 10: 2-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-((4-metoksifenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (11)

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) (0.08 g, 0.26 mmol) bileşiği ile 1-heksadekantiyol (0.036 g, 0.25 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-((4-metoksifenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (11) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 11: Koyu mor yağ. Verim: % 46.7 (0.05 g). Rf (CHCl₃): 0.71. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3065 (CH_{arom}), 2917-2849 (C-H), 1666 (C=O), 1631-1590 (C=C), 3454 (-OH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.74 (s, 3H, O-CH₃), 3.59-3.63 (m, 2H, O-CH₂-), 0.74-1.74 (m, 5H, 1CH, 2CH₂)_{pip}, 3.51 (s, 1H, -OH), 2.86-2.96, 3.47-3.49 (m, 4H, -N-CH₂-), 6.70-6.81 (m, 2H, CH_{arom}), 7.16-8.00 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 55.3 (-OCH₃), 65.1 (-OCH₂-) 22.6, 29.6, 39.4 (CH,-CH₂)_{pip}, 53.2, 55.2 (N-CH₂), 114.5, 122.9, 133.7, 158.5 (-C, -CH)_{arom}, 125.5, 126.3, 130.5, 132.6, 132.7, 133.9, 154.0 (C, CH)_{nafta}, 182.2, 181.9 (C=O). MS (+ESI): m/z = 432.2 [M+Na]⁺, Mikro analiz: C₂₃H₂₃NO₄S (M_A = 409.50 g/mol). C,% 67.46; H,% 5.66; N,% 3.42; O,% 15.63; S,% 7.83.

4.3.11. Deneme 11: 2-(Heptiltiyo)-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (12)

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) (0.08 g, 0.26 mmol) bileşiği ile 1-Heptantiyol (0.034 g, 0.257 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-(heptiltiyo)-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (12) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 12: Koyu mor yağ. Verim: % 66 (0.07 g). Rf (CHCl₃): 0.77. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2922-2851 (C-H), 1665 (C=O), 1633-1591 (C=C), 3396 (-OH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =0.79 (t, 3H, -CH₃), 1.20-3.24 (m, 10H, 5CH₂-), 0.74-1.75 (m, 5H, 1CH, 2CH₂)_{pip}, 3.58-3.61 (m, 2H, -O-CH₂), 2.82-2.85, 3.26-3.57 (m, 4H, -N-CH₂-), 3.51 (s, 1H, -OH), 7.59-8.12 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =14.0 (-CH₃), 22.5, 28.7, 28.8, 28.9, 34.6 (-CH₂-), 65.3 (-OCH₂-) 23.8, 28.6, 49.9 (CH,-CH₂)_{pip}, 53.6, 55.5 (N-CH₂), 31.5 (S-C_{alif}), 127.1, 126.1, 132.0, 132.2, 133.5, 134.6, 155.0 (C, CH)_{nafta}, 182.9, 182.0 (C=O). MS (+ESI): m/z 440.2 [M+K]⁺, Mikro analiz: C₂₃H₃₁NO₃S (M_A = 401.57 g/mol). C, % 68.79; H, %7.78; N, %3.49; O, %11.95; S, %7.98.

4.3.12. Deneme 12: 2-(Butil-3-propiyoniltiyo)-3-((3-(hidroksimetil) piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (13)

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) (1 g, 3.27 mmol) bileşiği ile 1-2-Butil-3-merkaptopropionat (0.53 g, 3.26 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-(butil-3-merkaptopropanoat)-3-((3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (13) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 13: Koyu mor yağ. Verim: % 72.1 (0.101 g). Rf (CHCl₃): 0.81. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2928-2867 (C-H), 11721 (C=O), 1666 ester (C=O), 1633-1590 (C=C), 3439 (-OH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =0.92 (t, 3H, -CH₃), 1.43-4.22 (m, 10H, -5CH₂), 0.74-1.82, (m, 5H, 1CH, -2CH₂)_{pip}, 2.66-2.69, 3.08-3.20 (m, 4H, -N-CH₂), 3.43-3.63 (m, 2H, -OCH₂-), 3.51 (s, 1H, -OH), 7.53-8.08 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 13.6 (CH₃), 19.0, 30.4, 30.6, 64.6 (CH₂), 53.8, 56.0 (-N-CH₂), 34.9 (-S-CH₂), 65.0 (-O-CH₂), 23.9, 28.8, 39.4 (CH, CH₂)_{pip}, 126.7, 129.4, 130.0, 132.1, 133.9, 134.2, 147.1 (C, CH)_{nafta}, 181.8, 181.81, 171.7 (C=O). MS (+ESI): m/z 440.2 [M+K]⁺, Mikro analiz: C₂₃H₂₉NO₅S (M_A = 431.55 g/mol). C, %64.01; H, %6.77; N, %3.25; O, %18.54; S, %7.43.

4.3.13. Deneme 13: 2-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-((4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il)tiyo)naftalen-1,4-dion (14)

2-Kloro-3-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (2) (1 g, 3.27 mmol) bileşiği ile 7-Mrkapto-4-mtil-kumarin (0.53 g, 3.26 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-(3-(hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-((4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il)tiyo)naftalen-1,4-dion (14) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 14: Koyu mor yağ. Verim: % 73.3 (0.11 g). Rf (CHCl₃): 0.84. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2984-2903 (C-H), 1706ester (C=O), 1671 (C=O), 1626-1593 (C=C), 3435 (-OH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =2.30 (s, 3H, -CH₃), 0.74-1.76, (m, 5H, 1CH, -2CH₂)_{pip}, 3.02-3.18, 3.42-3.49 (m, 4H, -2N-CH₂), 3.71-3.87 (m, 2H, -OCH₂-), 6.09 (s, 1H, =CH), 3.51 (s, 1H, -OH), 6.98-7.40 (m, 3H, CH_{kum}) 7.58-8.02 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 19.0 (CH₃), 54.0, 56.3 (-N-CH₂), 65.0 (-O-CH₂), 143.2 (-S-CH), 25.2, 27.8, 40.0 (CH, CH₂)_{pip}, 125.8, 126.6, 132.1, 132.5, 133.0, 134.2, 152.1 (C, CH)_{nafta}, 113.9, 117.5, 122.4, 124.8, 127.0, 153.8, 157.3, (C, CH)_{kum}, 180.9, 182.1, 160.3 (C=O). MS (+ESI): m/z 462.3 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₂₆H₂₃NO₅S (M_A = 461.53 g/mol). C, %67.66; H, %5.02; N, %3.03; O, %17.33; S, %6.95.

4.3.14. Deneme 14: 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) (1g, 4.4 mmol) bileşiği ile pipernoylamin (0.665 g, 4.3 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinen 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 15: Kırmızı katı. Verim: % 53 (0.8 g). E.N:133.6-134.7 °C. Rf(CHCl₃): 0.64. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3005 (C-H_{arom}), 2893-2785 (C-H), 1675 (C=O), 1638-1597 (C=C), 3309 (N-H). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =4.98 (m, 2H, -N-CH₂), 5.98 (s, 2H, -O-CH₂-O-), 6.00 (s, 1H, -NH), 6.70-7.35 ppm (m, 3H, CH_{arom}), 7.50-8.10 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 48.5 (-N-CH₂), 101.3 (-O-CH₂-O-), 107.9, 108.6, 121.5, 129.7, 147.4, 148.1 (CH_{arom}), 126.6, 126.9, 131.5, 132.5, 132.7, 134.8, 134.9, 143.9 (C, CH)_{nafta}, 180.1, 178.0 (C=O). MS (+ESI): m/z = 340.1 [M]⁺, Mikro analiz: C₁₈H₁₂ClNO₄, (M_A= 341.75 g/mol). Hesaplanan: C, % 63.26; H, % 3.54; Cl, % 10.37; N, % 4.10; O, % 18.73 Bulunan: C, % 63.26; H, % 3.54; Cl, % 10.37; N, % 4.10; O, % 18.73.

4.3.15. Deneme 15: 2-(Butil-3-propiyoniltiyo)-3-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)naftalen-1,4-dion (16)

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) (0.09 g, 0.26 mmol) bileşiği ile Butyl-3-merkaptopropiyonat (0.072 g, 0.44 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-(Butil-3-propiyoniltiyo)-3-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)naftalen-1,4-dion (16) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 16: Mor yağ. Verim: % 41 (0.07 g). Rf(CHCl₃): 0.67. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 22965-2905 (C-H), 1726 ester (C=O), 1672 (C=O), 1593 (C=C), 3311 (N-H). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =0.9 (t, 3H, CH₃), 1.41-3.15 (m, 9H, 4CH₂), 4.98 (m, 2H, -N-CH₂), 3.82 (t, 2H, S-CH₂), 5.98 (s, 2H, -O-CH₂-O-), 4.01 (t, 2H, O-CH₂), 6.00 (s, 1H, -NH), 6.52-6.95 (m, 3H, CH_{arom}), 7.50-8.20 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 13.6 (CH₃), 19.1, 30.6, 31.4, (CH₂), 50.0 (-N-CH₂), 34.7 (-S-CH₂), 64.6 (O-CH₂), 101.1 (-O-CH₂-O-), 107.6, 108.3, 121.2, 130.3, 147.8, 148.1 (C, CH)_{arom}, 126.7, 130.5, 131.8, 132.6, 133.6, 134.82, 134.87, 145.1 (C, CH)_{nafta}, 181.1, 180.1, 171.9 (C=O). MS (+ESI): m/z= 490.2 [M+Na]⁺, Mikro analiz: C₂₅H₂₅NO₆S, (M_A= 467.54 g/mol). Hesaplanan: C, % 64.23; H, % 5.39; N, % 3.00; O, % 20.53; S, % 6.86.

4.3.16. Deneme 16: 2-((Benzo[1,3]diokson-5-ilmetil)amino)-3-((4-bromofenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (17)

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**15**) (0.066 g, 0.192 mmol) bileşiği ile 4-bromotiyofenol (0.033 g, 0.174 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-((benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-((4-bromofenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (**17**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 17: Koyu kırmızı yağ. Verim: % 56 (0.05 g). Rf (CHCl₃): 0.83. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3073 (C-H_{arom}), 2979-2904 (C-H), 1683 (C=O), 1628-1591 (C=C), 3274 (N-H). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =5.98 (s, 2H, -O-CH₂-O-), 4.98 (s, 2H, -N-CH₂), 6.00 (s, 1H, -NH), 6.58-6.73 (m, 3H, CH_{pip}), 6.92-7.40 (m, 4H, CH_{arom}), 7.60-8.15 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 49.0 (-N-CH₂), 101.1 (-O-CH₂-O-), 108.2, 108.5, 121.1, 129.4, 147.3, 148.1 (C, CH)_{pip}, 119.0, 131.0 131.9 (C, CH)_{arom}, 126.8, 129.2, 130.3, 132.1, , 133.7, 135.1, 135.2, 151.6 (C, CH)_{nafta}, 133.5 (-S-C), 181.1, 179.9 (C=O). MS (+ESI): m/z = 518.0 [M+Na]⁺, Mikro analiz: C₂₄H₁₆BrNO₄S, (M_A= 494.36 g/mol). Hesaplanan: C, % 58.31; H, % 3.26; Br, % 16.16; N, % 2.83; O, % 12.95; S, % 6.49.

4.3.17. Deneme 17: 2-(Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-(heksadekiltiyo)naftalen-1,4-dione(18)

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**15**) (0.08 g, 0.233 mmol) bileşiği ile 1-heksadekantiyol (0.060 g, 0.232 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-(heksadekiltiyo)naftalen-1,4-dion (**18**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 18: Koyu mor yağ. Verim: % 48 (0.063 g). Rf (CHCl₃): 0.79. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2961-2850 (C-H), 1677 (C=O), 1593-1563 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.65 (t, 3H, -CH₃), 5.98 (s, 2H, -O-CH₂-O-), 4.98 (s, 2H, -N-CH₂), 3.43 (t, 2H, -S-CH₂), 6.00 (s, 1H, -NH), 6.61-6.96 ppm (m, 3H, CH_{pip}), 0.65-1.75 (m, 28H, 14CH₂), 6.61-8.12 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =14.1 (CH₃), 45.1 (-N-CH₂), 31.9 (-S-CH₂), 101.1 (-O-CH₂-O-), 22.6, 28.6, 28.9, 29.3, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 29.6, 31.6, 32.6 (14CH₂)_{alif}, 107.6, 109.2, 122.1, 130.2, 146.5, 147.8 (C, CH)_{arom}, 126.5, 129.3, 130.1, 131.7, 132.2, 135.1, 144.9 (C, CH)_{nafta}, 180.1, 181.2 (C=O). MS (+ESI): m/z = 565.9 [M+2H]⁺, Mikro analiz: C₃₅H₄₆O₄S, (M_A= 563.80 g/mol). Hesaplanan: C, % 72.43; H, % 8.05; N, % 2.48; O, % 11.35; S, % 5.69.

4.3.18. Deneme 18: 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-naftalen-1,4ilmetil)amino)-3-(sek-butiltiyo)naftalen-1,4-dion (19)

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**15**) (0.07 g, 0.20 mmol) bileşiği ile 2-butantiyol (0.018 g, 0.19 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-((benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-(sek-butiltiyo)naftalen-1,4-dion (**19**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 19: Koyu mor yağ. Verim: % 79.2 (0.0.065 g). Rf (CHCl₃): 0.76. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2962-2919 (C-H), 1680 (C=O), 1592-1568 (C=C), 3372 (-NH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =0.9-3.34 (m, 8H, -CH₃, -CH, 2CH₂), 4.98 (m, 2H, -N-CH₂), 5.98 (s, 2H, -O-CH₂-O-), 6.00 (s, 1H, -NH), 6.00-7.00 (m, 3H, -CH_{arom}), 7.60-8.18 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 11.12, 19.82, 30.6, 44.93 (2CH₃, CH₂, CH)_{alif}, 49.3 (-NH-CH₂), 101.2 (-O-CH₂-O-), 110.3, 112.5, 122.6, 130.2, 146.7, 146.9 (CH_{arom}), 127.8, 130.1, 131.6, 132.3, 134.6, 135.2, 145.2 (C, CH)_{nafta}, 182.1, 181.4 (C=O). MS (+ESI): m/z = 434.0 [M+K]⁺, Mikro analiz: C₂₂H₂₁NO₄S, (M_A= 395.47 g/mol). Hesaplanan: C, % 66.82; H, % 5.35; N, % 3.54; O, % 16.18; S, % 8.11.

4.3.19. Deneme 19: 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-((4-tert-butil)benzil)tiyo)naftalen-1,4-dion (20)

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**15**) (0.085 g, 0.24 mmol) bileşiği ile 4-tert-butilbenzil merkaptan (0.030 g, 0.0.24 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-((benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-((4-(tert-butil)benzil)tiyo)naftalen-1,4-dion (**20**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 20: Koyu mor yağ. Verim: % 71.79 (0.084 g). Rf (CHCl₃): 0.76. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3061 (C-H_{arom}), 2957-2867 (C-H), 1671 (C=O), 1628-1590 (C=C), 3327 (-NH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =1.30 (s, 9H, CH₃), 5.98 (s, 2H, -O-CH₂-O-), 4.42 (s, 2H, N-CH₂), 3.98 (s, 2H, S-CH₂), 6.00 (s, 2H, NH), 6.50-6.76 (m, 3H, -CH_{pip}), 7.00-7.41 (m, 4H, CH_{arom}), 7.50-8.20 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 31.3, 34.4 (-C_{ters}, -CH₃), 50.2 (-NH-CH₂), 39.1 (-S-CH₂), 101.1 (-O-CH₂-O-), 126.7, 126.8, 77.3, 135.2, 147.3 (CH_{arom}), 108.4, 108.4, 121.3, 130.4, 148.4, 150.0 (CH_{pip}), 125.3, 126.5, 128.6, 131.5, 132.1, 133.9, 134.7 (C, CH)_{nafta},

180.00, 181.12 (C=O). MS (+ESI): $m/z = 508.1$ $[M+Na]^+$, Mikro analiz: $C_{29}H_{27}NO_4S$, ($M_A = 485.60$ g/mol). Hesaplanan: C, % 71.73; H, % 5.60; N, % 2.88; O, % 13.18; S, % 6.60.

4.3.20. Deneme 20: 2-(2-((Benzo[1,3]dioxol-5-ilmetil)amino)-3-((3-((3-((benzo[1,3]dioksol-5-ylmetil)amino)-1,4-diokso-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-2-il)thio) propil)tiyo)naftalen-1,4-dion)-3-(pipernoylamin)naftalen-1,4-dion (21)

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**15**) (0.1 g, 0.29 mmol) bileşiği ile 1,3-propanditiyol (0.026 g, 0.24 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-(2-((Benzo[1,3]dioxol-5-ilmetil)amino)-3-((3-((3-((benzo[1,3]dioksol-5-ylmetil)amino)-1,4-diokso-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-2-il)thio) propil)tiyo)naftalen-1,4-dion)-3-(pipernoylamin)naftalen-1,4-dion (**21**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 21: Koyu Kırmızı yağ. Verim: % 36.6 (0.090 g). Rf ($CHCl_3$): 0.74. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3065 (CH_{arom}), 2919-2851 (C-H), 1670 (C=O), 1627-1590 (C=C), 3313 (-NH). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.81$ (m, 2H, CH_2 -), 2.82 (t, 2H, -S- CH_2 -) 4.98 (m, 2H, -N- CH_2), 5.98 (s, 2H, -O- CH_2 -O-), 6.50-7.40 (m, 3H, - CH_{arom}), 6.00 (s, 1H, -NH-), 7.50-8.20 (m, 4H, CH_{nafta}). ^{13}C -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 33.4$ (-S- CH_2 -), 29.3 (- CH_2 -), 49.3 (-N- CH_2), 101.1 (-O- CH_2 -O-), 108.3, 108.0, 121.7, 131.80, 148.0, 148.1 (C, CH) $_{arom}$, 126.5, 130.5, 131.81, 132.1, 133.6, 134.61, 134.68, 147.2 (C, CH) $_{nafta}$, 181.1, 180.0 (C=O). MS (+ESI): $m/z = 741.2$ $[M+Na]^+$, Mikro analiz: $C_{39}H_{32}N_2O_8S_2$ ($M_A = 720.81$ g/mol). Hesaplanan: C, % 64.99; H, % 4.47; N, % 3.89; O, % 17.76; S, % 8.90.

4.3.21. Deneme 21: 2-((benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-((4-metoksifenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (22)

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**15**) (0.066 g, 0.19 mmol) bileşiği ile 4-metoksitiyofenol (0.027 g, 0.19 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-((4-metoksifenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (**22**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 22: Koyu turuncu katı. Verim: % 93 (0.051 g). Rf (CHCl₃): 0.65. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3073 (C-H_{arom}), 2916-2850 (C-H), 1674 (C=O), 1590 (C=C), 3286 (-NH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =3.82 (s, 3H, O-CH₃), 5.98 (s, 2H, -O-CH₂-O-), 4.98 (s, 2H, -N-CH₂), 6.00 (s, 1H, -NH-), 6.58-6.80 (m, 4H, CH_{arom}), 7.51-8.13 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =55.3 (O-CH₃), 49.6 (-N-CH₂), 101.1 (-O-CH₂-O-), 108.3, 108.5, 123.9, 130.4, 147.3, 148.0 (C, CH)_{pip}, 114.0, 127.1, 133.5, 158.3 (C, CH)_{arom}, 126.3, 129.5, 130.3, 131.4, 134.9, 135.2, 149.6 (C, CH)_{nafta}, 181.29, 180.17 (C=O). MS (+ESI): m/z = 468.1 [M+Na]⁺, Mikro analiz: C₂₅H₁₉NO₅S (M_A = 445.49 g/mol). Hesaplanan: C, %67.40; H, %4.30; N, %3.14; O, %17.96; S, %7.20.

4.3.22. Deneme 22: 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-(heptil)naftalen-1,4-dion (23)

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) (0.065 g, 0.19 mmol) bileşiği ile 1-heptantiyol (0.065 g, 0.189 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-((benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-(heptiltiyonaftalen-1,4-dion (23) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 23: Koyu mor yağ. Verim: % 63.8 (0.053 g). Rf (CHCl₃): 0.69. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3067 (CH_{arom}), 2921-2852 (C-H), 1669 (C=O), 1629-1590 (C=C), 3327 (-NH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =0.76-1.53 (m, 17H, 6CH₂, 1CH₃), 5.98 (s, 2H, -O-CH₂-O-), 4.98 (s, 2H, -N-CH₂), 2.80(t, 2H, -S-CH₂), 6.00 (s, 1H, -NH-), 6.71-8.21 (m, 7H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (CH₃), 22.5, 28.8, 29.8, 31.7, 34.2 (CH₂), 35.1 (-S-CH₂), 49.8 (-N-CH₂), 101.1 (-O-CH₂-O-), 108.3, 109.9, 121.0, 130.4, 147.2, 148.0 (C, CH)_{arom}, 126.2, 130.6, 132.1, 132.2, 133.8, 134.5, 134.6, 150.0 (C, CH)_{nafta}, 181.29, 180.17 (C=O). MS (+ESI): m/z = 460.2 [M+Na]⁺, Mikro analiz: C₂₅H₂₇NO₄S, (M_A = 437.55 g/mol). Hesaplanan: C, %68.63; H, %6.22; N, %3.20; O, %14.63; S, %7.33.

4.3.23. Deneme 23: 2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-(*o*-tolitiyo)naftalen-1,4-dion (24)

2-((Benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (15) (0.085 g, 0.24 mmol) bileşiği ile *o*-tiyokresol (0.030 g, 0.24 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e

göre, bilinmeyen yeni 2-((benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-(o-toliltiyo)naftalen-1,4-dion (**24**) bileşiği sentezlendi.

Bileşik 24: Koyu mor yağ. Verim: % 82 (0.0129 g). Rf (CHCl₃: PET 1:1): 0.51. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3115 (C-H)_{arom}, 2969-2902 (C-H), 1682 (C=O), 1625-1591 (C=C), 3296 (-NH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.45 (s, 3H, **CH**₃), 4.91 (s, 2H, N-CH₂), 6.00 (s, 2H, -O-CH₂-O-), 5.98 (s, 1H, -**NH**), 6.60-7.16 (m, 7H, **CH**_{arom}), 7.65-8.20 (m, 4H, **CH**_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 21.11 (-**CH**₃), 49.24 (-N-**CH**₂), 101.18 (-O-**CH**₂-O-), 108.26, 108.49, 121.23, 130.52, 147.30, 148.01, (**CH**_{pip}), 125.49, 126.59, 126.73, 130.33, 132.33, 132.51, 136.28 (**CH**_{arom}), 127.23, 131.22, 132.47, 133.67, 135.02, 150.26 (**C**, **CH**)_{nafta}, 181.22, 180.06 (**C=O**). MS (+ESI): m/z = 430.1 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₂₅H₁₉NO₄S, (M_A= 429.49 g/mol). Hesaplanan: C, % 69.91; H, % 4.46; N, % 3.26; O, % 14.90; S, % 7.46.

4.3.24. Deneme 24: 2-kloro-3-(2(25)-(((1,4idokso-3-((piperidin-2-ilmetil)amino)-1,4-dihidronaftalen-2-il)amino)metil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (25)

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon'un, (1 g, 4.4 mmol) kloroform varlığında 2-(aminometile)piperidin (0.502 g, 4.39 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre bilinmeyen yeni *N*-Süstitüe, 2-kloro-3-(2-(((1,4-diokso-3-((piperidin-2-ilmetil)amino)-1,4-dihidronaftalen-2-il)amino)metil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (**25**) bileşiği elde edildi.

Bileşik 25: Siyah viskoz Katı. Verim: % 61 (0.925 g). Rf (CHCl₃): 0.64. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2970-2903 (C-H), 1630 (C=O), 1612-1591 (C=C), 3327.5 (-NH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =1.12-2.73 (m, 8H, -**CH**₂)_{pip}, 3.45-3.50 (m, 2H, -N-**CH**₂), 4.01-4.80 (m, 1H, N-CH₂)_{pip}, 3.00 (s, 1H-**NH**), 1.82-185 (m, 1H, -**NH**_{pip}), 7.49-8.10 (m, 4H, **CH**_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 23.5 25.2, 29.6, 30.3, 31.1, 32.4, 41.8, 42.0 (-**CH**₂)_{pip}, 50.9 (NH-**CH**₂), 53.6 (-NH-**CH**-), 123.7, 109.2, 131.0, 132.7, 134.8, 145.7, 157.5 (**C**, **CH**)_{nafta}, 178.0, 178.1 (**C=O**). MS (+ESI): m/z = 594.9 [M+Na]⁺, Mikro analiz: C₁₆H₁₅ClN₂O, (M_A= 573.09 g/mol). Hesaplanan: C, % 67.02; H, % 5.27; Cl, % 12.36; N, % 9.77; O, % 5.58.

4.3.25. Deneme 25: 2,3-bis(*o*-toliltiyo)naftalen-1,4-dion (26).

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon'un (0.5 g, 2.2 mmol) etil alkol ve sodyum karbonat varlığında *o*-tiyokresol (0.273 g, 2.19 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre bilinmeyen yeni *S,S*-Süstitüe 2,3-bis(*O*-toliltiyo)naftalen-1,4-dion (26) bileşiği Sentezlendi.

Bileşik 26: Turuncu Katı. Verim: % 36.6 (0.321 g). Rf (EA: PET 1:1): 0.88. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3058 (C-H_{arom}), 2969-2981 (C-H), 1633 (C=O), 1587 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 2.45 (s, 6H, -CH₃), 6.97-7.44 (m, 4H, CH_{arom}), 7.45-7.99 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 21.18 (-CH₃), 125.31, 126.69, 127.12, 130.31, 131.13, 133.38, 133.53, 135.64, 139.58 141.12 (C, -CH)_{arom}, 180.16 (C=O). MS (+ESI): m/z = 403.0 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₂₄H₁₈O₂S₂, (M_A= 402.53 g/mol). Hesaplanan: C, % 71.61; H, % 4.51; O, % 7.95; S, % 15.93.

4.3.26. Deneme 26: 2,3-bis(1-Heptiltiyo)naftalene-1,4-dion (27).

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon'un (1 g, 4,4 mmol) etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1-Heptantiyol (0.582, 4,4 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre bilinmeyen yeni *S,S*-Süstitüe 2,3-bis(1-Heptiltiyo)naftalene-1,4-dion (27) bileşiği elde edildi. Sentezlenen bu bileşik, kolon kromatografisi ile ayrıldı.

Bileşik 27: Koyu turuncu Katı. Verim: % 43.3 (0.53 g). Rf (EA: PET 1:7): 0.92. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2954, 2921, 2852 (C-H), 1655 (C=O), 1591 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.75 (t, 3H, -CH₃), 0.75-2.60 (m, 10H, 5CH₂), 3.20 (t, 3H, S-CH₂), 7.59-7.99 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 22.6, 28.6, 28.6, 31.9, 34.9, (-CH₃, -CH₂), 39.2 (-S-CH₂) 126.8, 133.0, 133.9, 147.8 (C, CH)_{nafta}, 178.9 (C=O). MS (+ESI): m/z = 419.3 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₂₄H₃₄O₂S₂, (M_A= 418.65 g/mol). Hesaplanan: C, % 68.85; H, % 8.19; O, % 7.64; S, % 15.32.

4.3.27. Deneme 27: 2,3-bis((4-Metoksifenil)tiyo)naftalene-1,4-dion (28)

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon'un (0.75 g, 3.30 mmol) etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 4-Metoksitiyofenol (0.56 g, 3.99 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre bilinen *S,S*-Süstitüe 2,3-bis((4-metoksifenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (28) bileşiği elde edildi. Sentezlenen bu bileşik, kolon kromatografisi ile ayrıldı.

Bileşik 28: Koyu mor katı. Verim: % 40.6 (0.58 g). Rf (EA: PET 1:7): 0.91. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 3010 (C-H_{arom}), 2941-2839 (C-H), 1656 (C=O), 1587 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.80 (s, 3H, O-CH₃), 6.75 (d, 2H, CH_{arom}), 7.25 (d, 2H, CH_{arom}), 7.41-7.82 (m, 4H, CH_{nafta}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 55.6 (O-CH₃), 115.1, 127.5, 134.2, 159.7 (C, -CH)_{arom}, 132.1, 133.6, 134.4, 139.2 (C, CH)_{nafta}, 179.0 (C=O). MS (+ESI): m/z = 457.0 [M+Na]⁺, Mikro analiz: C₂₄H₁₈O₄S₂, (M_A = 434.52 g/mol). Hesaplanan: C, %66.34; H, %4.18; O, %14.73; S, %14.76.

4.3.28. Deneme 28: 2-(1-Fenil-1H-tetrazol-5-tiyol)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion (29)

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon'un (0.5 g, 2.20 mmol) etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyol (0.784, 4.39 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre bilinmeyen yeni S-Süstitüe 2-(1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyol)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion (29) bileşiği elde edildi. Sentezlenen bu bileşik, kolon kromatografisi ile ayrıldı.

Bileşik 29: Turuncu viskoz katı. Verim: % 34.3 (0.201 g). Rf (EA: PET 1:5): 0.87. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 1674 (C=O), 2957, 2921, 2854 (C-H), 1584-1536 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.20-8.00 (m, 9H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 124.3, 128.7, 150.0 (C, -CH)_{arom}, 126.8, 130.0, 131.5, 134.9, 135.8, 152.1 (C, CH)_{nafta}, 180.9, 181.2 (C=O). MS (+ESI): m/z = 764.2 [2M+23+4H]⁺, Mikro analiz: C₁₇H₉ClN₄O₂S (M_A =368.80 g/mol). Hesaplanan: C, % 55.37; H, % 2.46; Cl, % 9.61; N, % 15.19; O, % 8.68; S, % 8.69.

4.3.29. Deneme 29: 2,3-di(1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyol)naftalen-1,4-dion (30)

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon'un (0.5 g, 2.20 mmol) etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyol (0.784, 4.39 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre bilinmeyen yeni S,S-Süstitüe 2,3-di(1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyol)naftalen-1,4-dion (30) bileşiği elde edildi. Sentezlenen bu bileşik, kolon kromatografisi ile ayrıldı.

Bileşik 30: Sarı kristal. Verim: % 41.9 (0.303 g). E.N.: 161.2-162.3 °C. Rf (EA: PET 1:5): 0.79. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 1662 (C=O), 1582-1541 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =7.49-7.96 (m, 8H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 124.6, 128.3, 132.5, 140.6 (C, -CH)_{arom}, 131.6, , 134.2, 135.0, 151.0 (C, CH)_{nafta}, 178.2 (C=O). MS (+ESI): m/z 532.9 [M+Na]⁺, Mikro analiz: C₂₄H₁₄N₈O₂S₂ (M_A = 510.55 g/mol). Hesaplanan: C, % 56.46; H, % 2.76; N, % 21.95; O, % 6.27; S, % 12.56.

4.3.30. Deneme 30: 7,8,18,19-Trikloro-1,3,4,11,11a,12,13,14,15,21,22,22a-dodeka hidro-2H,9H-dibenzo[e,k]dipyrido[1,2,a:1',2'-g][1,4,7,10] tetraazosiklo dekin-6,9,17,20(10H)-tetron (31).

p-kloranil (**1a**) (1 g, 3.92 mmol) etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 2-(Aminometil)-piperidin (0.464 g, 3.90 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi **1'**e göre bilinmeyen yeni N,N,bis-süstitüe 7,8,18,19-tetrakloro-1,3,4,11,11a,12,13,14,15,21,22,22a-dodekahidro-2H,9H-dibenzo[e,k]dipyrido[1,2-a:1',2'-g][1,4,7,10]tetraazasiklododecine-6,9,17,20(10H)-tetraon (**31**) bileşiği elde edildi.

Bileşik 31: Yeşil viskoz katı. Verim: % 34 (0.042 g). Rf (CHCl₃): 0.45. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2922-2851 (C-H), 1617 (C=O), 1555-1511 (C=C), 3421 (N-H). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.01-1.83 (m,6H, -3CH₂), 3.73-4.16 (m, 2H, -NH-CH₂), 2.55-3.26 (m, 2H, N-CH₂), 2.10 (m, 1H, N-CH), 9.10 (s, 1H, -NH). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 50.0 (NH-CH₂), 23.1, 26.6, 29.6, 48.2, 60.4 (-CH, -CH₂)_{pip}, 138.3, 146.6, 153.3 (-C_{benzo}), 171.2 (C=O). MS (-ESI): m/z = 569.4 [M-2H]⁻, Mikro analiz: C₂₄H₂₄Cl₄N₄O₄, (M_A= 574.28 g/mol). Hesaplanan: C, % 50.20; H, % 4.21; Cl, % 24.69; N, % 9.76; O, % 11.14.

4.3.31. Deneme 31: 2,3,5-Trikloro-6-(2-(((2,4,5-trikloro-3,6-dioksosikloheksa-1,4-dien-1-il)amino)metil)piperidin-1-il)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (32).

p-kloranil (**1a**) (1 g, 3.92 mmol) etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 2-(Aminometil)-piperidin (0.464 g, 3.90 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi **1'**e göre bilinmeyen yeni N,N,bis-süstitüe 2,3,5-Trikloro-6-(2-(((2,4,5-trikloro-3,6-dioksosikloheksa-1,4-dien-1-il)amino)metil)piperidin-1-il)sikloheksa-2,5-dien-1,4-dion (**32**) bileşiği elde edildi.

Bileşik 32: Mavi viskoz katı. Verim: % 24 (0.022 g). Rf (CHCl₃): 0.61. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2978-2904 (C-H), 1644 (C=O), 1571-1509 (C=C), 3471 (N-H). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.01-1.67 (m,6H, -3CH₂), 3.21-3.43 (m, 2H, -NH-CH₂), 2.60-2.83 (m, 2H, N-CH₂), 2.21 (m, 1H, N-CH), 6.88 (s, 1H, -NH). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 51.0 (NH-CH₂), 25.9, 28.6, 29.7, 48.0 (-CH₂), 65.0 (-CH-N), 132.5, 136.8, 142.0, 152.3, 153.6 (-C_{benzo}), 181.2, 173.6 (C=O). MS (+ESI): m/z = 569.2 [M+K]⁺, Mikro analiz: C₁₈H₁₂Cl₆N₂O₄, (M_A= 533.00 g/mol). Hesaplanan: C, % 40.56; H, % 2.27; Cl, % 39.91; N, % 5.26; O, % 12.01.

4.3.32. Deneme 32: 2,3,4,4a,5,6,10,11,12,12a,13,14-dodekahidropyrido[1,2,1]pyrido[1',2':1,6]pirazino[2,3-g]kinolksalin-7,15(1H,9H)-dion (33).

p-kloranil (**1a**) (1 g, 3.92 mmol) kloroform varlığında 2-(Aminometil)-piperidin (0.928 g, 8.07 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,N,bis-sübstitüe 2,3,4,4a,5,6,10,11,12,12a,13,14-dodekahidropyrido[1,2-a]pyrido[1',2':1,6]pirazino[2,3-g]kinoksalin-7,15(1H,9H)-dion (**32**) bileşiği elde edildi.

Bileşik 33: Açık lacivert viskoz katı. Verim: % 19 (0.018g). Rf (CHCl₃): 0.52. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2978.5-2903.2 (C-H), 1644.0 (C=O), 1571.7-1509.9 (C=C), 3471.2 (N-H). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.15-1.95 (m,6H, -3CH₂), 2.88-3.32 (m, 2H, -NH-CH₂), 2.63-2.81 (m, 2H, N-CH₂), 2.41 (m, 1H, N-CH), 6.88 (s, 1H, -NH). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 51.0 (NH-CH₂), 24.7, 27.2, 29.5, 54.3 (-CH₂)_{pip}, 64.6 (-CH-N), 147.0, 151.8 (N-C)_{benzo}, 189.6 (C=O). MS (+ESI): m/z = 370.3 [M+K+2H]⁺, Mikro analiz: C₁₈H₂₄N₄O₂, (M_A= 328.42 g/mol). Hesaplanan: C, % 65.83; H, % 7.37; N, % 17.06; O, % 9.74.

4.3.33. Deneme 33. 6-(3-kloro-1,4-diokso-1,5,6,6a,7,8,9,10-oktahidro-4H-pyrido[1,2-a]kinokalin-2-il)-2,3,4,4a,5,6,10,11,12,12a,13,14-dodekahidropyrido[1,2-a]pyrido[1',2':1,6]pirazino[2,3-g]kinoksaline-7,15(1H,9H)-dion (34)

p-kloranil (**1a**) (1 g, 3.92 mmol) kloroform varlığında 2-(Aminometil)-piperidin (0.928 g, 8.07 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N,-sübstitüe 6-(3-kloro-1,4-diokso-1,5,6,6a,7,8,9,10-oktahidro-4H-pyrido[1,2-a]kinokalin-2-il)-2,3,4,4a,5,6,10,11,12,12a,13,14-dodekahidropyrido[1,2-a]pyrido[1',2':1,6]pirazino[2,3-g]kinoksaline-7,15(1H,9H)-dion (**34**) bileşiği elde edildi.

Bileşik 34: Mor viskoz katı. Verim: % 17 (0.012 g). Rf (CHCl₃): 0.47. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2920-2854 (C-H), 1708 (C=O), 1578-1535 (C=C), 3334.32 (N-H). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.20-1.70 (m,6H, -3CH₂), 3.40-4.06 (m, 2H, -NH-CH₂), 2.98-3.23 (m, 2H, N-CH₂), 2.75 (m, 1H, N-CH), 9.18, 6.40 (s, 1H, -NH). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 44.9 (NH-CH₂), 59.1 (N-CH₂), 24.4, 26.8, 31.9, 47.8 (-CH₂), 62.1, 63.4, 64.6 (-CH-N), 131.6, 133.8, 144.2, 148.9, 151.3, 159.8 (-C)_{benzo}, 180.0, 182.7 (C=O). MS[-ESI]: m/z = 605.1 [M+23+4H]⁺, Mikro analiz: : C₃₀H₃₅ClN₆O₄, (M_A = 579.10 g/mol). Hesaplanan: C, % 62.22; H, % 6.09; Cl, % 6.12; % N, % 14.51; O, % 11.05.

4.3.34. Deneme 34: 2,3,5,6-Tetrakis(heptilthiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (35)

p-kloranil (**1a**) (1 g, 4.06 mmol) etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1-heptyltiyol (1.074 g, 8.12 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre bilinmeyen yeni *S*-süstitüe 2,3,5,6-Tetrakis(heptilthiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**35**) bileşiği elde edildi.

Bileşik 35: Turuncu katı. Verim: % 13.4 (0.243 g). Rf (CHCl₃): 0.76. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2956-2853 (C-H), 1653 (C=O), 1545 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.87 (t, 3H, -CH₃), 1.25-1.54 (m, 10H, 5CH₂) 3.14 (t, 2H, -S-CH₂). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 (-CH₃), 22.5, 28.7, 28.7, 31.6, 34.3 (-CH₂)_{alif}, 148.1 (S-C)_{benzo}, 35.0 (S-C)_{alif}, 179.2 (C=O). MS (+ESI): *m/z* = 629.3 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₃₄H₆₀O₂S₄ (M_A = 629.09 g/mol). Hesaplanan: C, %64.91; H, %9.61; O, %5.09; S, %20.38.

4.3.35. Deneme 35: 2,3,5,6-Tetrakis(O-tolytiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (36).

p-kloranil (**1a**) (1 g, 4.06 mmol) etil alkol ve sodyum karbonat varlığında *O*-tiyokresol (1.01 g, 8.05 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre bilinmeyen yeni *S*-süstitüe 2,3,5,6-tetrakis(*o*-tolytiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**36**) bileşiği elde edildi.

Bileşik 36: Koyu turuncu katı. Verim: % 28.22 (0.56 g). Rf (CHCl₃): 0.76. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2971-2902 (C-H), 1657 (C=O), 1590-1529 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =2.32 (s, 3H, -CH₃), 6.85-7.18 (m, 4H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 21.0 (-CH₃), 147.2 (-S-C)_{Benzq}, 126.0, 127.1, 129.3, 131.2, 133.5, 140.0 (C, CH)_{arom}, 178.1 (C=O). MS (+ESI): *m/z* = 596.9 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₃₄H₂₈O₂S₄ (M_A = 596.84 g/mol). Hesaplanan: C, % 68.42; H, % 4.73; O, %? 5.36; S, % 21.49.

4.3.36. Deneme 36: 2-kloro-3,5,6-tris((2-nitro-4-(triflorometil)fenil)tiyo)siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (37).

p-kloranil (**1a**) (0.2 g, 0.81 mmol) kloroform ve trietilamin varlığında 2-Nitro-4-(triflurometil)benzen-1-tiyol (0.36 g, 1.61 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi **1**'e göre bilinmeyen yeni tris-*S*-süstitüe 2-kloro-3,5,6-tris((2-nitro-4-(triflorometil)fenil)tiyo) siklohekza-2,5-dien-1,4-dion (**37**) bileşiği elde edildi.

Bileşik 37: Açık yeşil viskoz katı. Verim: % 48.56 (0.26 g). Rf (CHCl₃): 0.64. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 3061.4 (C-H)_{arom}, 1673 (C=O), 1569-1509 (C=C), 1318 asimetrik (NO₂), 1401 simetrik

(NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ= 7.12-8.25 (m, 2H, CH_{arom}), 8.44 (s, 1H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ =146.5, 153.4, 169.2 (-C_{Benzq}), 121.9, 123.1, 128.0, 128.7, 129.5, 130.8, (C, CH)_{arom}, 180.1, 180.6 (C=O). MS (+ESI): m/z = 761.8 [M-NO₂]⁺, Mikro analiz: C₂₇H₉ClF₉N₃O₈S₃ (M_A = 806.00 g/mol). Hesaplanan: C, % 40.24; H, % 1.13; Cl, % 4.40; F, % 21.21; N, % 5.21; % O, 15.88; S, % 11.93.

4.3.37. Deneme 37: 3,4,4-Triklor-2-nitro-1,1-bis(1-fenil-1H-tetrazol-(5)-tiyo)-buta-1,3-dien (38).

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentakloro-1,3-butadien (**1b**) (1g, 3.68 mmol), diklorometan varlığında 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyol (0.0656g, 0.36 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi **3**'e göre bilinmeyen yeni S,S-süstitüe 3,4,4-Triklor-2-nitro-1,1-bis(1-fenil-1H-tetrazol-(5)-tiyo)-buta-1,3-dien (**38**) bileşiği elde edildi.

Bileşik 38: Sarı yağ. Verim: % 29.9 (0.61 g). Rf (CHCl₃: PET 1:2): 0.78. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2980 (C-H), 1301, 1542 (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ= 7.23-7.90 (m, 5H, -CH_{arom}), ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 121.1, 131.3, 127.9, 153.1 (-C_{butadein}), 124.2, 129.2, 129.3, 133.2, 167.4 (C,CH)_{arom}. MS (+ESI): m/z = 575.9 [M+Na]⁺, Mikro analiz: C₁₈H₁₀Cl₃N₉O₂S₂, (M_A= 554.81 g/mol). Hesaplanan: C, % 38.97; H, % 1.82; Cl, % 19.17; N, % 22.72; O, % 5.77; S, % 11.56.

4.3.38. Deneme 38: 1,3,4,4-Tetraklor-2-nitro-1-(2-tiyazolin-2-tiyo)-buta-1,3-dien (39)

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentakloro-1,3-butadien (**1b**) (1 g, 3.68 mmol) bileşik, diklorometan varlığında 2-tiyazolin-2-tiyol (0.420 g, 3.67 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi **3**'e göre bilinmeyen yeni S-süstitüe 1,3,4,4-Tetraklor-2-nitro-1-(2-tiyazolin-2-tiyo)-buta-1,3-dien (**39**) bileşiği Sentezlendi.

Bileşik 39: Sarı viskoz yağ. Verim: % 39.7 (0.517 g). Rf (CHCl₃: PET 1:2): 0.91. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2934-2849 (C-H), 3133 (CH_{arom}), 1513 (C=C), 1574, 1312 simetrik (NO₂). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ= 3.91 (t, 2H, -S-CH_{2sik}), 4.65 (t, 2H, -N-CH_{2sik}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 36.2, (S-CH₂), 59.6 (N-CH₂), 158.1 (S-C), 125.1, 126.7, 132.1 166.0 (-C_{buta}). MS

(+ESI): $m/z = 307.9 [M-NO_2]^+$, Mikro analiz: $C_7H_5C_{14}NS_2$ ($M_A = 354.04$ g/mol). Hesaplanan: C, % 27.21; H, % 1.63; Cl, % 45.88; N, % 4.53; S, % 20.75.

4.3.39. Deneme 39: 4,4-Triklor-2-nitro-1,1,3-tris(2-merkпто-1-metilimidazolil)-buta-1,3-dien (40)

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentakloro-1,3-butadien (**1b**) (1 g, 3.68 mmol) bileşik, diklorometan varlığında 2-merkпто-1-metilimidazol (0.420 g, 3.67 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi **3**'e göre bilinmeyen yeni N,S-sübstitüe 4,4-Triklor-2-nitro-1,1,3-tris(2-merkпто-1-metilimidazolil)-buta-1,3-dien (**40**) bileşiği Sentezlendi.

Bileşik 40: Sarı viskoz yağ. Verim: % 54 (0.731 g). Rf ($CHCl_3$: PET 1:2): 0.82. IR (KBr): ν (cm^{-1}) = 3125 (C-H_{Hsik}) 1490 (NO₂), 1302 (NO₂), 1575 (C=C). ¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.20 (m, 3H, **CH**₃), 6.80 (d, 2H, **CH**_{sik}), 7.76 (d, 2H, **CH**_{sik}). ¹³C-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 33.6 (-**CH**₃), 122.6, 128.3, 134.7 (-**C**_{Hsik}), 112.9, 140.6, 141.2, 148.1 (-**C**_{butadein}). MS (+ESI): $m/z = 530.7 [(M+Na+4H)^+]$, Mikro analiz: $C_{16}H_{15}Cl_2N_7O_2S_3$, ($M_A = 504.42$ g/mol). Hesaplanan: C, % 38.10; H, % 3.00; Cl, % 14.06; N, % 19.44; O, % 6.34; S, % 19.07.

4.3.40. Deneme 40: 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (41)

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentakloro-1,3-butadien (**1b**) (1g, 3.68 mmol) butyl-3-mercпто propionate (0.597g, 3,67 mmol) ile oda sıcaklığında, çözücüsüz, reaksiyonundan sentez yöntemi **2**'e göre bilinen bileşik 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (**41**) elde edildi.

Bileşik 41: Sarı viskoz yağ. Verim: % 36 (0.33 g). Rf ($CHCl_3$): 0.64. MS (+ESI): $m/z = 397.9 [M+H]^+$, Mikro analiz: $C_{11}H_{13}C_{14}NO_4S$, ($M_A = 397.09$ g/mol). Hesaplanan: C, % 33.27; H, % 3.30; Cl, % 35.71; N, % 3.53; O, % 16.12; S, % 8.07

4.3.41. Deneme 41: 1-(Butil-3-propiyoniltiyo)-1- piperonilamino -2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (42)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(butil-3-propiyoniltiyo)-1,3-butadien (**41**) (0.4g, 1.0 mmol) bilinen bileşik diklorometan varlığında pipernoylamin (0.091g, 0.64 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi **3**'e göre bilinmeyen yeni N,S-süstitüe 1-(Butil-3-propiyoniltiyo)-1- piperonilamino -2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**42**) bileşiği elde edildi.

Bileşik 42: Sarı viskoz yağ. Verim: % 78,23 (0.266 g). Rf (CHCl₃: PET 1:1): 0.49. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2966-2903 (C-H), 1726.9 ester (C=O) cm⁻¹ de, 1652 (C=O), 1555 (C=C), 1482 asimetrik (NO₂), 1353 simetrik (NO₂), 3198 (-NH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, 3H, -CH₃), 1.35-4.03 (m, 10H, -5CH₂), 5.98 (s, 2H, -O-CH₂-O-), 4.06 (t, 2H, -O-CH₂), 4.42 (s, 1H, -NH), 6.71-7.32 (m, 3H, CH_{arom}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 13.6 (-CH₃), 19.0, 30.3, 33.1, 34.5, 65.1 (-CH₂), 101.4 (-O-CH₂-O-), 108.7, 127.3, 132.1, 159.7 (-C_{butadein}), 107.6, 108.4, 121.5, 129.2, 147.3, 148.3 (-CH_{arom}), 170 (C=O). MS (+ESI): m/z = 510.9 [M+H]⁺, Mikro analiz: C₁₉H₂₁Cl₃N₂O₆S, (M_A= 511.80 g/mol). Hesaplanan: C, % 44.59; H, % 4.14; Cl, % 20.78; N, % 5.47; O, % 18.76; S, % 6.26.

4.3.42. Deneme 42: 1-(Butil-3-propiyoniltiyo)-1-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (43)

2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(butyl-3-mercapto propionate)-1,3-butadien (**41**) (0.205g, 5.24 mmol) bilinen bileşik diklorometan varlığında 3-piperidinmetanol (0.059g, 0.512 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi **3**'e göre bilinmeyen yeni N,S-süstitüe 1-(Butil-3-propiyoniltiyo)-1-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)-2-nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**43**) bileşiği elde edildi.

Bileşik 43: Sarı yağ. Verim: % 41 (0.19 g). Rf (CHCl₃: PET 1:1): 0.86. IR (KBr): ν (cm⁻¹)= 2964-2921 (C-H), 1727 ester (C=O), 1569 (NO₂), 1316 (NO₂), 1569, 1528 C=C, 3412 (OH). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (t, 3H, -CH₃), 1.43-4.15 (m, 10H, -5CH₂), 3.45-4.75 (m, 2H, CH₂-OH), 7.49 (s, 1H, -OH), 1.23-3.35 (m, 5H, CH_{2pip}). ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 13.8 (-CH₃), 18.8, 28.9, 31.9, 33.5, 67.7 (-CH₂), 24.7, 29.3, 39.7, 53.6, 56.2 (-CH, -CH₂)_{pip}, 68.7 (CH₂-OH), 113, 131, 134, 171 (-C_{butadein}), 176 (C=O). MS (+ESI): m/z = 475.0 [M+H]⁺,

Mikro analiz: $C_{17}H_{25}Cl_3N_2O_5S$, ($M_A= 475.81$ g/mol). Hesaplanan: C, % 42.91; H, % 5.30; Cl, % 22.35; N, % 5.89; O, % 16.81; S, % 6.74.

4.3.43. Deneme 43: 3-(2,3,3-trikloro-1-nitroalliliden)oktahidroimidazo[1,5-a]pyridin (44)

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentakloro-1,3-butadien (**1b**) (1 g, 3.68 mmol) bileşik, diklorometan varlığında 2-(Aminometil)piperidin (0.420 g, 3.67 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi **3**'e göre bilinmeyen yeni N,N-sübstitüe 3-(2,3,3-trikloro-1-nitroalliliden)oktahidroimidazo[1,5-a]pyridin (**44**) bileşiği Sentezlendi.

Bileşik 44: Sarı yağ. Verim: % 27 (0.12 g). Rf ($CHCl_3$): 0.47. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2936-2857 (C-H), 1560 asimetric (NO_2), 1321 simetric (NO_2), 3334 (-NH). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.40-3.86 (m, 6H, $-3CH_2$), 2.85 (m, 1H, $-CH$), 9.11 (s, 1H, -NH). ^{13}C -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.2, 25.2, 306, 48.2, 59.4, 64.7 ($-CH$, $-CH_2$)_{pip}, 124.7, 128.1, 130.0, 161.7 ($-C_{butadein}$). MS (+ESI): m/z = 336.0 $[M+Na]^+$, Mikro analiz: $C_{10}H_{12}Cl_3N_3O_2$, ($M_A= 312.58$ g/mol). Hesaplanan: C, % 38.43; H, % 3.87; Cl, % 34.02; N, % 13.44; O, % 10.24.

4.3.44. Deneme 44: 2-((1,3-ditian-2-iliden)(nitro)metil)-3-kloro-6,7-dihidro-5H-1,4-ditiepin (45)

2-Nitro-1,1,3,4,4-pentakloro-1,3-butadien (**1b**) (1 g, 3.68 mmol) bileşik, diklorometan varlığında propan-1,3-ditiyol (0.398 g, 3.67 mmol) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan sentez yöntemi **3**'e göre bilinmeyen yeni S,S-sübstitüe 2-((1,3-ditian-2-iliden)(nitro)metil)-3-kloro-6,7-dihidro-5H-1,4-ditiepin (**45**) bileşiği Sentezlendi.

Bileşik 45: Sarı viskoz katı. Verim: % 41 (0.29 g). Rf ($CHCl_3$): 0.86. IR (KBr): ν (cm^{-1})= 2966-2903 (C-H), 1555 (C=C), 1482 asimetric (NO_2), 1386 simetric (NO_2). 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.30 (p, 2H, $-CH_2$), 2.65 (p, 2H, $-CH_2$), 2.91 (m, 1H, S- CH_2), 3.11 (m, 1H, S- CH_2). ^{13}C -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.4, 29.36, 29.65, 29.69, 29.9, 30.3 ($-CH_2$), 121.5, 125.3, 133.2, 155 ($-C_{butadein}$). MS (+ESI): m/z = 372.3 $[M+Cl-3H]^-$, Mikro analiz: $C_{10}H_{12}ClNO_2S_4$, ($M_A= 341.90$ g/mol). Hesaplanan: C, % 35.13; H, % 3.54; Cl, % 10.37; N, % 4.10; O, % 9.36; S, % 37.51.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapmış olduğumuz doktora tez çalışmamızın amacı, halokinon ve halonitrobutadienlerin *N*- ve *S*- nükleofiller ile uygun koşullar altında reaksiyonlarından literatürde bilinmeyen yeni kinon ve nitrobutadien türevlerinin sentezlenmesi ve sentezlendiğimiz bileşiklerin spektral yöntemlerle karakterizasyonunun yapılmasıdır.

Uzun yıllar çalışılan bir konu, 2 ve 3 konumunda bir amin veya tiyol grubuna sahip olan 1,4-naftokinonlardır. Bu çalışmaların yapılmasında, amino veya tiyol grubuna sahip olan naftakinonların anti-tüberküloz, antimalaryal, antibakteriyel, antitümör ajan, larvisit ve molluskisit, herbisit ve fungusit gibi çeşitli tıbbi ve biyolojik uygulamalarından ilham alınmıştır [140-143].

2,3-Dikloro-1,4-naftakinon ve *p*-kloranil yapısında klor ve karbonil grubu bulundurmasından ve 1,1,3,4,4-pentakloro-2-nitro-1,3-bütadien ise yapısında klor ve nitro grubu bulundurmasından dolayı amin ve tiyol nükleofilleri ile kolaylıkla süstitüsyon reaksiyonları verirler.

Tez çalışmamızın ilk aşamasında oldukça stabil olması, hazır bulunması ve organik, tıbbi ve endüstriyel kimyada önemli sentetik bir ara madde olarak kullanılması nedeniyle, başlangıç maddesi olarak 2,3-Dikloro-1,4-naftokinon (**1**) seçilmiştir.

Çalışmamızın deneysel aşamada 2,3-dikloro-1,4-naftokinon (**1**) ile 3-piperidin metanol ve piperonil amin bileşikleri etanol içerisinde sodyum karbonat varlığında nükleofilik yer değiştirme reaksiyonundan yeni bilinmeyen 2-kloro-3-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)naftalin-1,4-dion (**2**) ve bilinen 2-((benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-kloronaftalen-1,4-dion (**15**) bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bileşik (**2**) ve (**15**) başlangıç maddeler olarak kullanıldı ve farklı *S*-, nükleofillerinin reaksiyonu sunucunda yeni bilinmeyen 2-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)-3-(tiyo)naftalin-1,4-dion türevleri (**3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14**) ile 2-((benzo[1,3]dioksol-5-ilmetil)amino)-3-(tiyo)naftalen-1,4-dion türevleri (**16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24**) sentezlendi.

2,3-dikloro-1,4-naftokinon (**1**) ile 2-(aminometil)piperidin, 2-Metilbenzentiyo, 4-metoksitiyofenol, 1-Heptantiyo ve 1-Fenil-1 H-tetrazol-5-tiyol nükleofillerin sodyum karbonat (Na_2CO_3) etanol çözeltisi veya kloroform Et_3N çözeltisi içindeki reaksiyonlarından yeni bilinmeyen *N,N*-, *S,S*- bileşikleri 2-kloro-3-(2-(((1,4-diokso-3-((piperidin-2-ilmetil)amino)-1,4-dihidronaftalen-2-il)amino)metil)piperidin-1-il)naftalen-1,4-dion (**25**), 2,3-bis(O-

toliltiyo)naftalen-1,4-dion (**26**), 2,3-bis(1-Heptiltiyo)naftalene-1,4-dion (**27**), 2,3-bis((4-metoksifenil)tiyo)naftalen-1,4-dion (**28**), 2-(1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyo)-3-(kloro)naftalen-1,4-dion (**29**) ve 7,8,18,19-tetrakloro-1,3,4,11,11a,12,13,14,15,21,22,22a-dodekahidro-2H,9H-dibenzo[e,k]dipyrido[1,2-a:1',2'-g][1,4,7,10]tetraazasiklododecine-6,9,17,20(10H)-tetraon (**31**) sentezlendi.

2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon (**1a**) bileşiği ile 2-(Aminometil)piperidin, 1-Heptyltiyol, 1-fenil-1H-tetrazol-5-tiyol, 2-Nitro-4-(triflurometil)benzen-1-tiyol bileşiklerinin Sentez Yöntemi 1'e göre farklı mol oranlarında etanol/NaCO₃ veya kloroform/Et₃N varlığında reaksiyonları sonucunda 2,3,5,6-tetrakloro-1,4-benzokinon'un çeşitli yeni bilinmeyen *N*- ve *S*- türevlerinin bis-, tris-, tetrakis- substitue (**32, 33, 34, 35, 36, 37**) yapıları elde edildi.

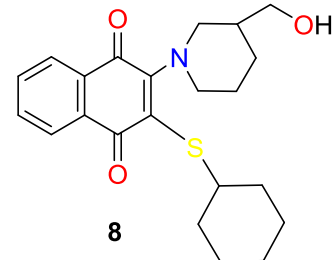
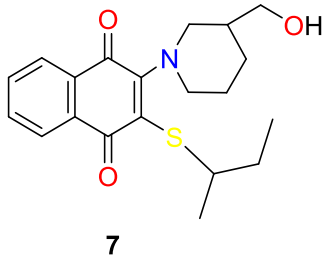
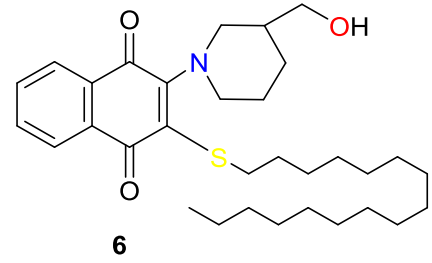
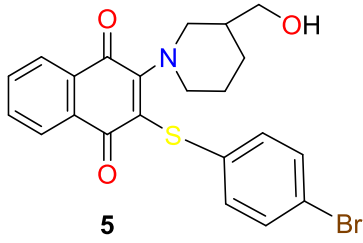
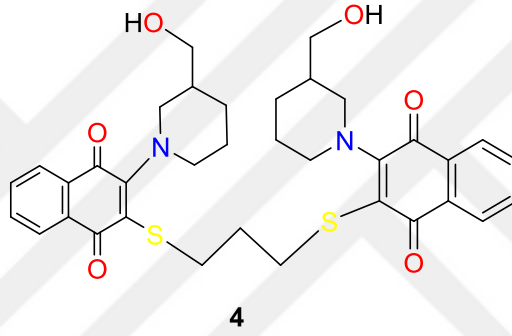
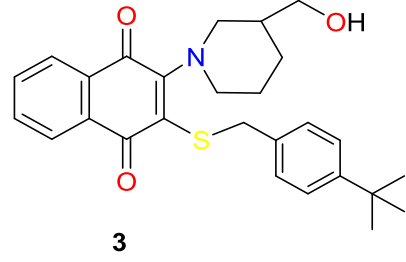
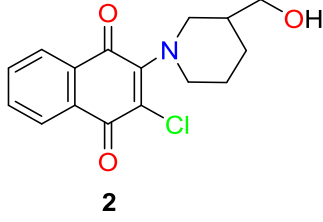
Bir başka başlangıç maddesi olan 1,1,3,4,4-pentakloro-2-nitro-1,3-bütadienin (**1b**) sentezi için geri soğutucu ile trikloretilen ve benzoil peroksit reflüks edilde ve serbest radikal dimerizasyonu ile trikloretilenin dimeri olan heksakloro-1-buten elde edildi. Ardından heksakloro-1-büten birkaç saat etanol içinde KOH varlığında karıştırıldı ve sonuç olarak 2H-pentakloro-1,3-bütadien yüksek verimle elde edildi. 2H-pentakloro-1,3-bütadien'in nitrik asitli ortamda karıştırılması ile elde edilmesi amaçlanan çıkış maddesi 1,1,3,4,4-pentakloro-2-nitro-1,3-butadien (**1b**) sentezlendi.

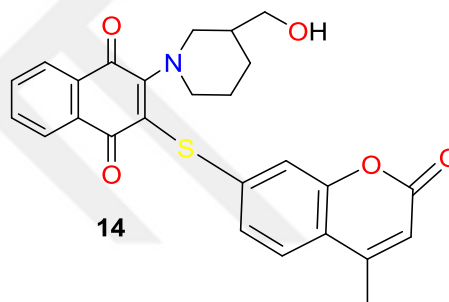
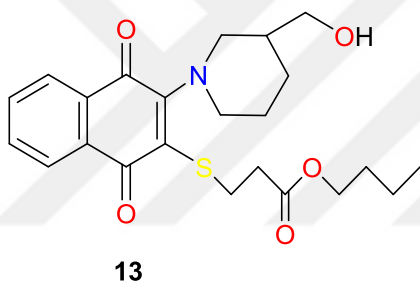
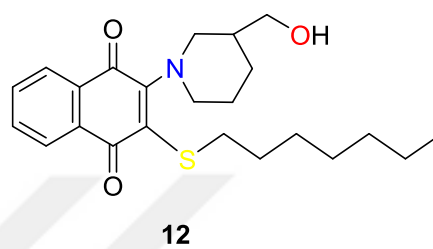
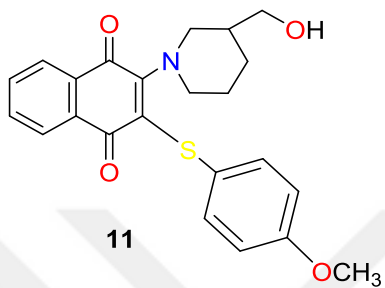
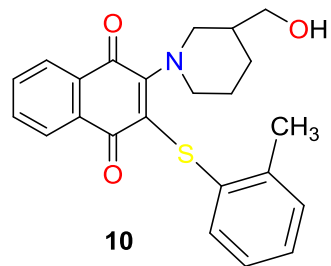
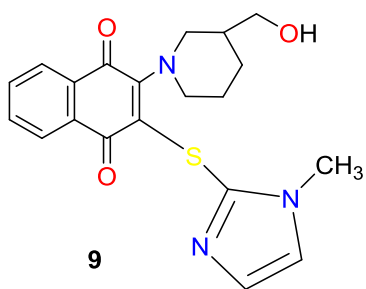
Sentezlenen başlangıç 1,1,3,4,4-pentakloro-2-nitro-1,3-butadien (**1b**) ile çeşitli amin ve tiyol nükleofillerinin 1:1 veya 1:2 mol oranlarda çözücüsüz ortamda veya diklorometan çözücüsü varlığında Sentez Yöntemi 2 veya 3'e göre reaksiyonu sonucunda bilinmeyen yeni *N*-, *S*- substitue bileşikler 3,4,4-Triklor-2-nitro-1,1-bis(1-fenil-1H-tetrazol-(5)-tiyo)buta-1,3-dien (**38**) 1,3,4,4-Tetraklor-2-nitro-1-(2-tiyazolin-2-tiyo)-buta-1,3dien (**39**), 4,4-Triklor-2-nitro-1,1,3-tris(2-merkaptio-1 metilimidazolil)-buta-1,3-dien (**40**), 2-Nitro-1,3,4,4-tetraklor-1-(butil-3-propiyoniltiyo)-1,3butadien (**41**), 1-(Butil-3-propiyoniltiyo)-1-piperonilamino-2-nitro-3,4,4triklor-1,3-butadien (**42**), 1-(Butil-3-propiyoniltiyo)-1-(3-hidroksimetil)piperidin-1-il)-2nitro-3,4,4-triklor-1,3-butadien (**43**), 3-(2,3,3-trikloro-1-nitroalliliden)oktahidroimidazo [1,5a]pyridin (**44**), 2-((1,3-ditian-2-ilidin)(nitro)metil)-3-kloro-6,7-dihidro-5H-1,4-ditiepen (**45**) elde edildi.

Sentezlemiş olduğumuz bilinmeyen yeni bileşiklerin saflaştırma işlemleri kromatografik yöntemler ile yapıldı ve yapıları mikroanaliz ile spektroskopik yöntemler (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) kullanılarak aydınlatıldı.

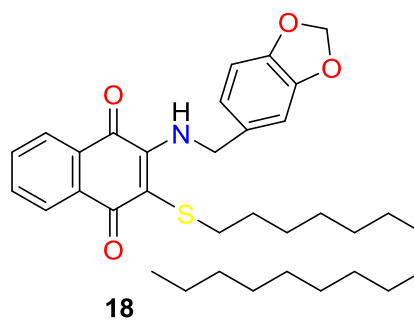
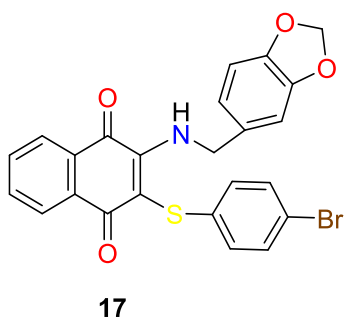
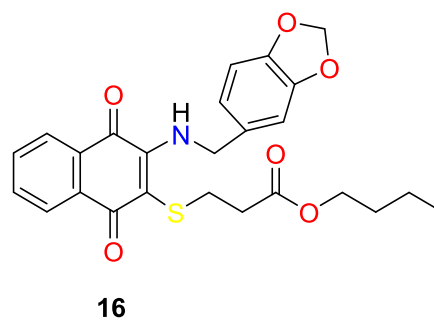
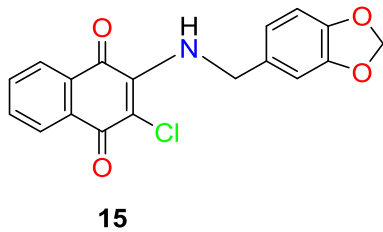
Çalışmamızda sentezlediğimiz yeni bilinmeyen bileşikleri kimya literatürüne kazandırarak, tıp ve kimya endüstrilerinde yapılacak çalışmalara faydalı olacağı inancını taşımaktayız.

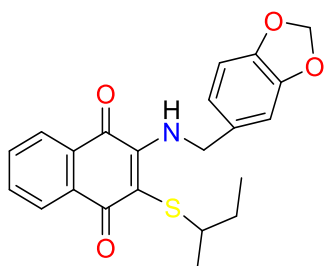
5.1.SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ



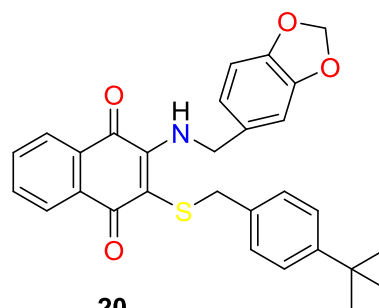


[246]

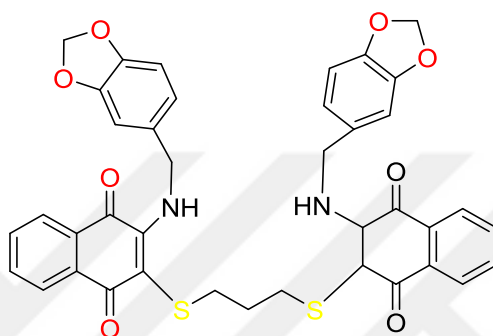




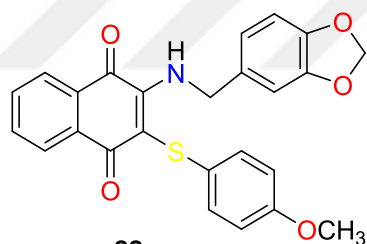
19



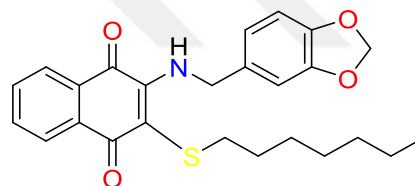
20



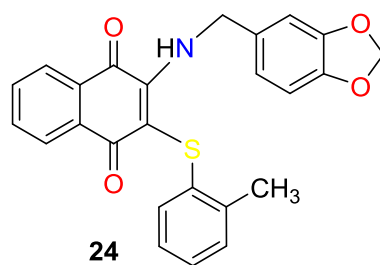
21



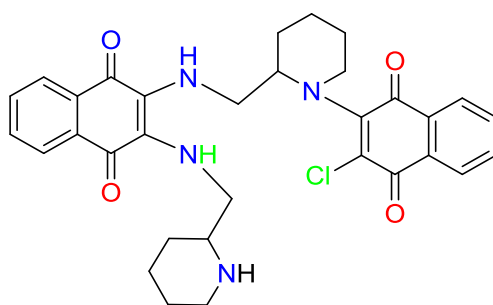
22



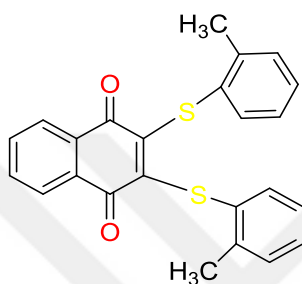
23



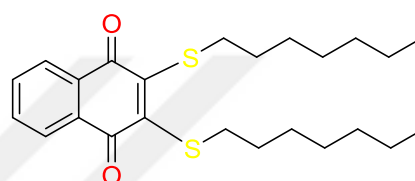
24



25

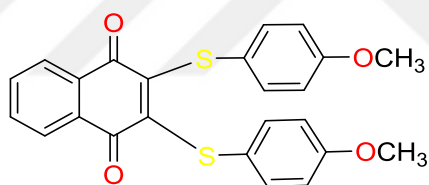


26

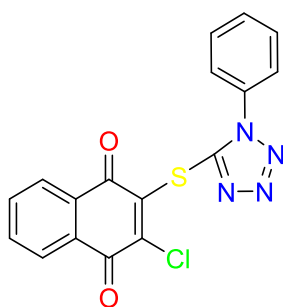


27

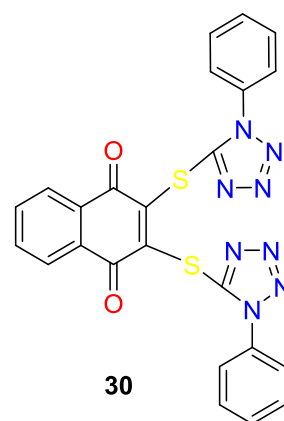
[247]



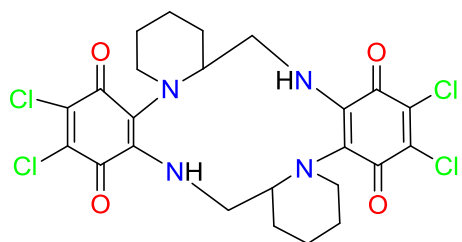
28



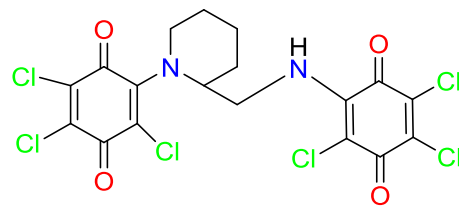
29



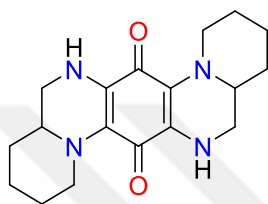
30



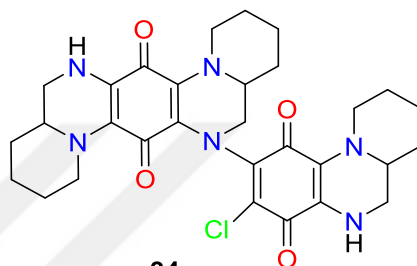
31



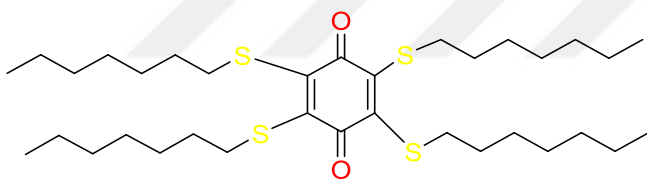
32



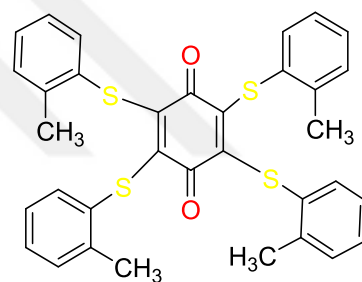
33



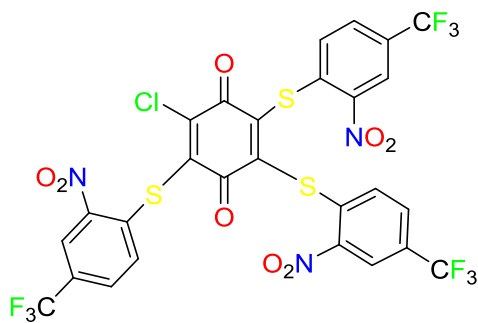
34



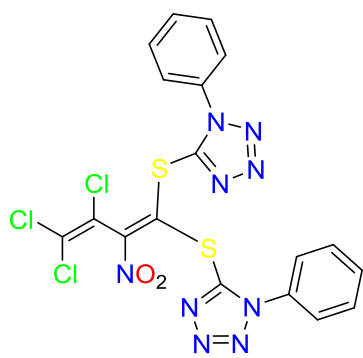
35



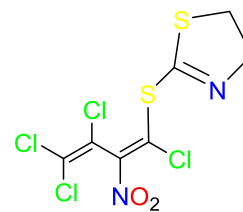
36



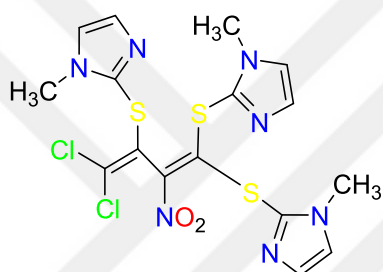
37



38

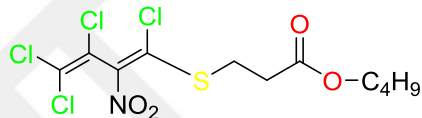


39

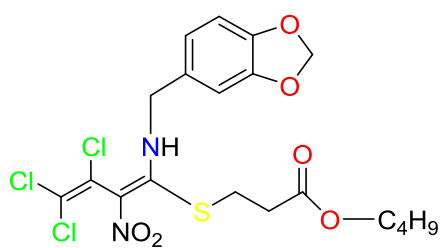


40

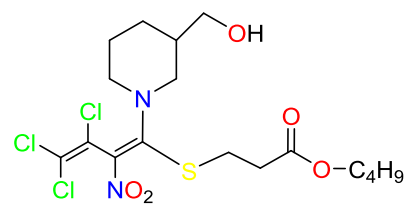
[239]



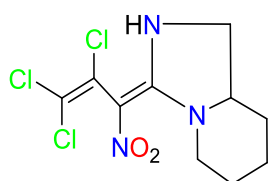
41



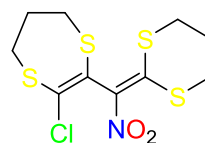
42



43



44



45

KAYNAKLAR

- [1] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (1995) "Quinones".
- [2]. Kumagai, Y.; Shinkai, Y.; Miura, T.; Cho, A.K., 2012,. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 52, 221–247.
- [3]. Camara, C.A.; Silva, T.M.S.; Silva, T.G.; Martins, R.M.; Barbosa, T.P.; Pinto, A.C.; Vargas, 2008, *An. Acad. Bras. Cienc*, 80, 329–334.
- [4]. Oliveira, M.F.; Lemos, T.L.G.; de Mattos, M.C.; Segundo, T.A.; Santiago, G.M.P.; Braz-Filho, 2002, *An. Acad. Bras. Cienc.*, 74,211–221.
- [5]. F. L. Crane, Y. Hatefi, R. L. Lester and C. Widmer, 1957, *Biochim. Biophys. Acta*, 25, 220–221.
- [6]. P. Srinivas, G. Gopinath, A. Banerji, A. Dinakar and G. Srinivas, *Mol. Carcinog.*, 2004, 40, 201–211.
- [7]. E. A. Blanche, L. Maskell, M. A. Colucci, J. L. Whatmore and C. J. Moody, 2009, *Tetrahedron*, 65, 4894–4903.
- [8] P. I. T. Thomson, V. L. Camus, Y. Hu and C. J. Campbell, 2015, *Anal. Chem.*, 87, 4719–4725.
- [9] A. FernándeZ and M. Vendrell, 2016, *Chem. Soc. Rev.*, 45,1182–1196.
- [10] M. Vendrell, E. Angulo, V. Casado, C. Lluís, R. Franco, F. Albericio and M. Royo, 2007, *J. Med. Chem.*, 50, 3062–3069.
- [11] F. Yraola, R. Ventura, M. Vendrell, A. Colombo, J. C. FernándeZ, N. de la Figuera, D. FernándeZ-Fornier, M. Royo, P. Fornes and F. Albericio, 2004, *QSAR Comb. Sci.*, 23, 145–152.
- [12] F. de Moliner, N. Kielland, R. Lavilla and M. Vendrell, *Angew., 2017, Chem., Int. Ed.*, 56, 3758–3769.
- [13]. Tisler, M., 1989, Heterocyclic Quinones. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R.,Ed.; Academic Press: London, 45, p 37
- [14]. Powis G., 1987, *Pharmacol Ther.*, vol. 35, pp. 57-162.
- [15]. Morrison, Boyd, 1992, *Organic Chemistry, Sixth Edition Prentice-Hall, Inc*, 684.
- [16]. Kirk ve Othmer, 1968; Snell ve Ettore, 1971.
- [17]. C. R. Noller, 1957, *Chemistry of Organic Compounds*, 3rd ed., W. B. Saunders Company: Philadelphia, USA, 520.

- [18]. Jindaprasert, A., Springob, K., Schmidt, J., De-Eknamkul, W., Kutchan, T.M., 2008, Pyrone polyketides synthesized by a type III polyketide synthase from *Drosophyllum lusitanicum*, *Photochemistry* 69, 3043-3053
- [19]. Springob, K., Samappito, S., Jindaprasert, A., Schmidt, J., Page, J.E., De-Eknamkul, W., Kutchan T.M., 2006, *A polyketide synthase*.
- [20]. English, J., Cassidy, H.G., 1956, *Principles of Organic Chemistry, 2nd edition, McGraw-Hill Book Company, USA*.
- [21]. Astreitwieser, A., Heatcock, C.H., 1976. *organic chemistry*, New York, Macmillan, 1-1279 page.
- [22]. Khushuakhtova, S.J., Numanov, I.U., 1980, Interaction reactions of cyclic sulfides with quinoid type compounds, *Dokl. Akad. Nauk. Tadzh. SSR.*, 23(12) 717-721.
- [23]. Kirk ve Othmer, 1968, *Encyclopedia of Chemical Technology*, pp.1-21.
- [24]. Yuve Mattern, 1999, quinones *Organic Chemistry*, pp.32-43.
- [25]. Sezen, Ü., 1980, Organik kimya alifatik ve aromatik bileşikler, *İTÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları*:135, İstanbul.
- [26]. Patai, S., 1974, *The Chemistry of the Quinonoid compounds part 1 and 2*: John Wiley and Sons: New York.
- [27]. Finley KT. The addition and substitution chemistry of quinones. In: Patai S, editor. *The Chemistry of the Quinonoid Compounds. Part 2*. Bristol: *John Wiley & Sons*, 1974. pp. 877-1144.
- [28]. G. Powis, 1989 *Free Radic. Biol. Med.*, 6, 63.
- [29]. (a) E. A. Hillard, F. C. de Abreu, D. C. M. Ferreira, G. Jaouen, M. O. F. Goulart and C. Amatore, 2008, *Chem. Commun.*, 2612.
- [30]. J. S. Driscoll, 1974, *Cancer Chemother. Rep.* 2, 4, 3.
- [31]. T. J. Monks and D. C. Jones, 2002, *Curr. Drug Metab.*, 3, 425.
- [32]. C. Salas, R. A. Tapia, K. Ciudad, V. Armstrong, M. Orellana, U. Kemmerling, J. Ferreira, J. D. Maya and A. Morello, 2008, *Bioorg. Med. Chem.*, 16, 668.

- [33]. M. C. F. Linardi, M. M. de Oliveira and M. R. P. Sampaio, 1975, *J. Med. Chem.*, 18, 1.159.
- [34]. M. P. M. Portela and A. O. M. Stoppani, 1996, *Biochem. Pharmacol.*, 51, 275.
- [35]. D. A. Williams and T. L. Lemke, 2002, *Foye's principles of medicinal chemistry*, Lippincott Williams & Wilkins, Baltimore, 3rd edn., pp. 924-951.
- [36]. U. Galm, M. H. Hager, S. G. V. Lanen, J. Ju, J. S. Thorson and B. Shen, 2005, *Chem. Rev.*, 105, 739.
- [37]. S. E. Wolkenberg and D.L. Boger, 2005, *Chem. Rev.*, 102, 2477.
- [38]. (a) D. A. Gewirtz, 1999, *Biochem. Pharmacol.*, 57, 727.
- [39]. G. Zhang, L. Fang, L. Zhu, Y. Zhong, P. G. Wang and D. Sun, 2006, *J. Med. Chem.*, 49, 1792.
- [40]. Constantino, L.; Barlocco, 2006, D. Privileged structures as leads in medicinal chemistry. *Curr. Med. Chem.*, 13, 65–85.
- [41]. Powis, G. 1987, Metabolism and reactions of quinoid anticancer agents. *Pharmacol. Ther.*, 35, 57–162.
- [42]. O'Brien, P.J. 1991, Molecular mechanisms of quinone cytotoxicity. *Chem. Biol. Interact.*, 80, 1–41.
- [43]. L-J. Huang, F-C. Chang, K-H. Lee, J-P. Wang, C-M. Teng and S-C. Kuo, 1998, *Bioorg. Med. Chem.*, 6, 2261.
- [44]. J-C. Lien, L-J. Huang, J-P. Wang, C-M. Teng, K-H. Lee and S-C. Kuo, 1996, *Chem. Pharm. Bull.*, 44, 1181.
- [45]. J-C. Lien, L-J. Huang, C-M. Teng, J-P. Wang and S-C. Kuo, 2002, *Chem. Pharm. Bull.*, 50, 672.
- [46]. J. J. Inbaraj and C. F. Chignell, 2004, *Chem. Res. Toxicol.*, 17, 55.
- [47]. S-T. Huang, H-S. Kuo, C-L. Hsiao and Y-L. Lin, 2002, *Bioorg. Med. Chem.*, 10, 1947.
- [48]. V. K. Tandon, R. B. Chhor, R.V. Singh, S. Rai and D. B. Yadav, 2004, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 14, 1079.
- [49]. K. Sasaki, H. Abe and F. Yoshizaki, 2002, *Biol. Pharm. Bull.*, 25, 669.
- [50]. Y-R. Jin, C-K. Ryu, C-K. Moon, M-R.; Cho, Y-P. Yun, 2004, *Pharmacology*, 70, 195.

- [51]. D-Y. Yuk, C-K. Ryu, J-T.; K-H. HongChung, W-S. Kang, Y. Kim, H-S. Yoo, M-K. Lee, C-K. Lee and Y-P. Yun, 2000, *Biochem. Pharmacol.*, 60, 1001.
- [52]. A. J. M. da Silva, C. D. Buarque, F.V. Brito, L. Aurelian, L. F. Macedo, L. H. Malkas, R. J. Hickey, D. V. S. Lopes, F. Noel, Y.L.B. Murakami, N.M.V. Silva, P.A. Melo, R.R.B. Caruso, N.G. Castro and P. R. R.Costa, 2002, *Bioorg. Med. Chem.*, 10, 2731.
- [53]. A. G. Ravelo, A. Estevez-Braun, H. Chavez-Orellana, E. Perez-Sacau, D. Mesa-Siverio, 2004, *Curr. Topics Med. Chem.*, 4, 241.
- [54]. C-Y. Ting, C-T. Hsu, H-T. Hsu, J-S. Su, T-Y. Chen, W-Y. Tarn, Y-H. Kuo, J. Whang-Peng, L. F. Liu, J. Hwang, 2003, *Biochem. Pharmacol.*, 66, 1981.
- [55]. Y-H. Zhang, K-H. Chung, C-K. Ryu, M-H. Ko, M-K. Lee and Y-P. Yun, 2001, *Biol. Pharm. Bull.*, 24, 618.
- [56]. V.K. Tandon, R.V. Singh, S. Rai, R.B. Chhor and Z.K. Khan, 2002, *Bollettino Chimico Farmaceutico*, 141, 304.
- [57]. T. V. Ilina, E. A. Semenova, T. R. Pronyaeva, A. G. Pokrovskii, I. V. Nechepurenko, E. E. Shults, O. I. Andreeva, S. N. Kochetkov, G. A. Tolstikov, 2002, *Doklady Biochem. Biophys.*, 382, 56.
- [58]. H. J. Kim, S. K. Kang, J. Y. Mun, Y. J. Chun, K. H. Choi and M. Y. Kim, 2003, *FEBS Lett.*, 555, 217.
- [59]. H. J. Kim, J. Y. Mun, Y. J. Chun, K. H. Choi, S. W. Ham, and M. Y. Kim, 2003, *Arch. Pharmacol Res.*, 26, 405.
- [60]. D. Gao, M. Hiromura, H. Yasui and H. Sakurai, 2002, *Biol. Pharm. Bull.*, 25, 827.
- [61]. A. Richwien and G. Wurm, 2004, *Pharmazie*, 59, 163.
- [62]. G. Wurm and S. Schwandt, 2003, *Pharmazie*, 58, 531.
- [63]. G-Y. Song, Y. Kim, Y-J. You, H. Cho, S-H. Kim, D-E. Sok and B-Z. Ahn, 2000, *Arch. Pharm. Med. Chem.*, 333, 87.
- [64]. L. Constantino and D. Barlocco, 2006, *Curr. Med. Chem.*, 13, 65; (b) J. Li, K. K-C. Liu and S. Sakya, 2005, *Mini Rev. Med. Chem.*, 5, 1133; (c) R. W. De Simone, K. S. Currie, S. A.

- Mitchell, J. W. Darrow and D. A. Pippin, 2004, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening.*, **7**, 473.
- [65]. A. V. Pinto and S. L. De Castro, 2009, *Molecules*, **14**, 4570; (b) C. O. Salas, M. Faúndez, A. Morello, J. D. Maya and R. A. Tapia, 2005, *Curr. Med. Chem.*, 2011, **18**, 144.
- [66]. C. Asche, *Mini Rev. Med. Chem.*, **5**, 449.
- [67]. M. Hallak, B.K. Thakur, Winn, O. Shpilberg, S. Bittner, Y. Granot, I. Levy and L. Nathan, 2013, *Anticancer Research*, **33**, 183.
- [68]. X. Mou, S. Kesari, P. Y. Wen and X. Huang, 2011, *International Journal of Clinical and Experimental Medicines*, **4**, 17.
- [69]. D. S. Shewach and R. D. Kuchta, 2009, *Chem. Rev.*, **109**, 2859.
- [70]. Abreu, F.C.; Ferraz, P.A.; Goulart, 2002, M.O. Some applications of electrochemistry in biomedical chemistry. Emphasis on the correlation of electrochemical and bioactive properties. *J. Braz. Chem. Soc.*, **13**, 19–35.
- [71]. Hillard, E.A.; Abreu, F.C.; Ferreira, D.C.; Jaouen, G.; Goulart, M.O.; Amatore, 2008, C. Electrochemical parameters and techniques in drug development, with an emphasis on quinones and related compounds. *Chem. Commun.*, **23**, 2612–2628.
- [72] Vega-Rodriguez, S., Jimenez-Catano, R., Leyva, E., Loredó-Carrillo, SE., 2013, Intramolecular hydrogen bonds in fluorinated, methoxylated, or unsubstituted 2-(anilino)-1,4-naphthoquinones. A theoretical study. *J Fluor Chem.*, **145**: 58-62.
- [73]. Arenas, 1987, P. Medicine and magic among the Maka Indians of the Paraguayan Chaco. *J. Ethnopharmacol*, **21**, 279–295.
- [74]. Bastien, 1983, J.W. Pharmacopeia of Qollahuaya Andeans. *J. Ethnopharmacol*, **8**, 97–111.
- [75]. Hazra, B., Das Sarma, M., 2004, Sanyal, U. Separation methods of quinonoid constituents of plants used in Oriental traditional medicines. *J. Chromatogr. B Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.*, **812**, 259–275.
- [76]. Medentsev, AG., Akimenko, VK., 1998, Naphthoquinone metabolites of the fungi. *Phytochemistry*, **47**: 935–959.
- [77]. Studt, L., Wiemann P., Kleigrew K., Humpf, HU., Tudzynski, B., 2012, Biosynthesis of fusarubins accounts for pigmentation of fusarium Fujikuroi perithecia. *Appl Environ Microbiol*, **78**: 4468–4480.
- [78]. Pankewitz, F., Hilker, M., 2008, Polyketides in insects: ecological role of these widespread

chemicals and evolutionary aspects of their biogenesis. *Biol Rev.*, 83:209–226.

[79]. Rasputnig, G., Fauler, G., Leis, M., Leis, HJ., 2005, Chemical profiles of scent gland secretions in the cyphophthalmid opilionid harvestmen, *Siro duricorius* and *S. exilis*. *J Chem Ecol.*, 31: 1353–1368.

[80]. Calestani, C., Rast, JP., Davidson, EH., 2003, Isolation of pigment cell specific genes in the sea urchin embryo by differential macroarray screening. *Development*, 130:4587–4596.

[81]. Castoe, TA., Stephens, T., Noonan, BP., Calestani, C., 2007, A novel group of type I polyketide synthases (PKS) in animals and the complex phylogenomics of PKSs. *Gene*, 392: 47–58.

[82]. Babula, P., Adam, V., Havel, L., Kizek, R., 2009, Noteworthy secondary metabolites naphthoquinones—their occurrence, pharmacological properties and analysis. *Curr Pharm Anal*, 5: 47–68.

[83]. Atkinson, DJ., Brimble, MA., 2015, Isolation, biological activity, biosynthesis and synthetic studies towards the rubromycin family of natural products. *Nat Prod Rep.*, 32: 811–840.

[84]. Collins, MD., Jones, D., 1981, Distribution of isoprenoid quinone structural types in bacteria and their taxonomic implication. *Microbiol Rev.*, 45: 316–354.

[85]. Yoshida, E., Nakamura, A., Watanabe, T., 2003, Reversed-phase HPLC determination of chlorophyll a' and naphthoquinones in photosystem I of red algae: existence of two menaquinone-4 molecules in photosystem I of *Cyanidium caldarium*. *Anal Sci.*, 19: 1001–1005.

[86]. Ikeda, Y., Komura, M., Watanabe, M., Minami, C., Koike, H., Itoh, S., et al., 2008, Photosystem I complexes associated with fucoxanthin-chlorophyll-binding proteins from a marine centric diatom, *Chaetoceros gracilis*. *Biochim Biophys Acta*, 1777: 351–361.

[87]. Brettel, K., Sétif, P., Mathi, P., 1986, Flash-induced absorption changes in photosystem I at low temperature: evidence that the electron acceptor A1 is vitamin K1. *FEBS Lett.*, 203: 220–224.

- [88].Lefebvre-Legendre, L., Rappaport, F., Finazzi, G., Ceol, M., Grivet, C., Hopfgartner, G. et al., 2007, Loss of phylloquinone in *Chlamydomonas* affects plastoquinone pool size and photosystem II synthesis. *J. Bio. Chem.*, 282: 13250–13263.
- [89]. Seeger, JW., Bentley, R., 1991, Phylloquinone (vitamin K1) biosynthesis in *Euglena gracilis* strain Z. *Photochemistry*, 30: 3585–3589.
- [90]Silver, RF., Holmes, HL., 1968, Synthesis of some 1,4-naphthoquinones and reactions relating to their use in the study of bacterial growth inhibition. *Can J Chem.*, 46, 1859-64.
- [91].Wurm, G., Geres, U., Schmidk, H., Untersu- chungen, an., 1980, 1,4-naphthoquinonen, D. Apothe- ker Zeitung., 43:2045.
- [92].Tomozane, H., Takeuchi, Y., Choshi, T., Kishida, S., Yamato, M., 1990, Synthesis and antifungal activities of dl-griseofuivin and its congeners. *I. Chem Pharm Bull.*, 38(4):925-9.
- [93]. Oogose, K., Hafuri, Y., Takemori, E., Nakata, E., Inouye, Y., Nakamura, S., Kubo, A., 1987, Mechanism of inhibition of reverse transcriptase by quinone antibiotics. *J Antibiot.*, 40(12): 1778-81.
- [94]. Kitagawa, RR., Bonacorsi,C., Da Fonseca, LM., Vilegas, W., Goncalves-Raddi, MS., 2012, Anti-*Helicobacter pylori* activity and oxidative burst inhibition by the naphthoquinone 5-methoxy-3,4-dehydroxanthomegnin from *Paepalanthus latipes*. *Rev Bras Farmacogn Braz J Pharmacogn*, 2(1):53-9.
- [95].Li, YX., Mei ,WL., Zuo, WJ., Zhao, YX., Dong, WH., Dai ,HF., 2012, Two new compounds from *Trigonostemon heterophyllus*. *Phytochem Lett.*, 5(1):41-4.
- [96].Induli, M., Cheloti, M., Wasuna, A., Wekesa, I., Wanjohi, JM., Byamukama, R., et al., 2012, Naphthoquinones from the roots of *Aloe secundiflora*. *Phytochem Lett.*, 5(3):506-9.
- [97].Van der Kooy, F., Meyer, JJM., Lall, N., 2006, Antimycobacterial activity and possible mode of action of newly isolated neodiospyrin and other naphthoquinones from *Euclea natalensis*. *S Afr J Bot.*, 72(3):349-52.

- [98]. Tandon, VK., Yadav, DB., Singh, RV., Vaish, M., Chaturvedi, AK., Shukla, PK., 2005, Synthesis and biological evaluation of novel 1,4-naphthoquinone derivatives as antibacterial and antiviral agents. *Bioorg Med Chem Lett.*, 15(14):3463-6.
- [99]. Lourenco, AL., Abreu, PA., Leal, B., Da Silva Junior, EN., Pinto Mdo, M., Souza, AM., et al., 2011, Identification of nor-Lapachone derivatives as potential antibacterial compounds against *Enterococcus faecalis* clinical strain. *Curr Microbiol*, 62(2):684-9.
- [100]. Rahmoun, NM., Boucherit-Otmani, Z., Boucherit, K., Benabdallah, M., Villemain, D., Choukchou-Braham, N., 2012, Antibacterial and antifungal activity of lawsone and novel naphthoquinone derivatives. *Med Mal Infect*, 42(6):270-5.
- [101]. Ibis, C., Tuyun, AF., Bahar, H., Ayla, SS., Stasevych, MV., Musyanovych, RY., et al., 2014, *Med Chem Res.*, 23(4):2140-9.
- [102]. Sreelatha, T., Kandhasamy, S., Dinesh, R., Shruthy, S., Shweta, S., Mukesh, D., et al., 2014, Synthesis and SAR study of novel anticancer and antimicrobial naphthoquinone amide derivatives. *Bioorg Med Chem Lett.*, 24(15): 3647-51.
- [103]. Chadar, D., Camilles, M., Patil, R., Khan, A., Weyhermuller, T., Salunke-Gawali, S., 2015, Synthesis and characterization of *n*-alkylamino derivatives of vitamin K3: molecular structure of 2-propylamino-3-methyl-1,4-naphthoquinone and antibacterial activities. *J Mol Struct.*, 1086:179-89.
- [104]. Devi-Bala, B., Muthusaravanan, S., Choon, TS., Ashraf-Ali, M., Perumal, S., 2014, Sequential synthesis of amino-1,4-naphthoquinone appended triazoles and triazole-chromene hybrids and their antimycobacterial evaluation. *Eur J Med Chem.*, 85:737-46.
- [105]. Ravichandiran, P., Premnath, D., Vasanthkumar, S., 2014, Synthesis, molecular docking and antibacterial evaluation of new 1,4-naphthoquinone derivatives contains carbazole-6,11-dione moiety. *J Chem Biol.*, 7(3):93-101.
- [106]. Florescu, DF., Sandkovsky, U., 2015, Fungal infections in intestinal and multivisceral transplant recipients. *Curr Opin Organ Tran.*, 20(3):295-302.
- [107]. Sharma, N., Shukla, AK., Das, M., Dubey, VK., 2012, Evaluation of plumbagin and its derivative as potential modulators of redox thiol metabolism of *Leishmania* parasite. *Parasitol Res.*, 110(1):341-8.
- [108]. Souza-Silva, F., do Nascimento, SB., Bourguignon, SC., Pereira, BA., Carneiro, PF., da Silva, WS., et al., 2014, Evidences for leishmanicidal activity of the naphthoquinone derivative epoxy--lapachone. *Exp Parasitol*, 147:81-4.

- [109]. Zaugg, HE., Rapala, RT., Leffler, MT., 2014, Naphthoquinone antimalarials. XIV. 2-Hydroxy-3-aryl-1,4-naphthoquinones. *J Am Chem Soc.*, 1948 70(10):3224-8.
- [110]. Fieser, LF., Nazer, MZ., 1967, Naphthoquinone antimalarials. XXX. 2-Hydroxy-3-[(1-adamantyl)alkyl]-1,4-naphthoquinones. *J Med Chem.*, 10(4):517-21.
- [111]. Fieser, LF., Schimer, JP., Archer, S., Lorenz, RR., Pfaffenbach, PI., 1967, Naphthoquinone antimalarials. XXIX. 2-Hydroxy-3-(cyclohexylalkyl)-1,4-naphthoquinones. *J Med Chem.*, 10(4):513-7.
- [112]. Prescott, B., 1969, Potential antimalarial agents. Derivatives of 2-chloro-1,4-naphthoquinone. *J Med Chem.*, 12(1):181-2.
- [113]. Radloff, PD., Philips, J., Nkeyi, M., Kremsner, PG., Radloff, PD., Hutchinson, D., et al., 1996, Atovaquone and proguanil for *Plasmodium falciparum* malaria. *The Lancet.*, 347(9014):1511-14.
- [114]. Sharma, A., Santos, OL., Gaur, P., Ferreira, VF., Garcia, CR., da Rocha, DR., 2013, Addition of thiols to o-quinone methide: new 2-hydroxy-3-phenylsulfanylmethyl [1,4]-naphthoquinones and their activity against the human malaria parasite *Plasmodium falciparum* (3D7). *Eur J Med Chem.*, 59:48-53.
- [115]. Crosby, IT., Bourke, DG., Jones, ED., de Bruyn, PJ., Rhodes, D., Vandegraaff, N., et al., 2010, Antiviral agents 2. Synthesis of trimeric naphthoquinone analogues of conocurvone and their antiviral evaluation against HIV. *Bioorg Med Chem.*, 18(17):6442-50.
- [116]. Mahapatra, A., Tshikalange, TE., Meyer, JJM., Lall, N., 2012, Synthesis and HIV-1 reverse transcriptase inhibition activity of 1,4-naphthoquinone derivatives. *Chem Nat Compd.*, 47(6):883-7.
- [117]. Jindaprasert, A., Springob, K., Schmidt, J., De-Eknamkul, W., Kutchan, T.M., 2008, Pyrone polyketides synthesized by a type III polyketide synthase from *Drosophyllum lusitanicum*, *Phytochemistry* 69, 3043-3053.
- [118]. Noller, C.R., 1966, *Chemistry of organic compounds, 3rd edition*, W.B.Saunders Company, USA.
- [119]. Fieser, L.F., Fieser, M., 1967, Reagents for organic synthesis, *J. Wiley & Sons, Inc.*, Newyork.
- [120]. Sibi, M.P.; Dankewardt, J.W.; Snieckus, V., 1986, *J. Org. Chem.*, 51.273.
- [121]. Perri, S.T.; Foland, L.D.; Decker, O.H.W.; Moore, H.W., 1986, *J. Org. Chem.*
- [122]. Oelgemöller et al.

- [123]. Croux, S.; Maurette, M.-T.; Hocquaux, M.; Ananides, A.; Braun, A.M.; Oliveros, E., 1990, Kinetic parameters of the reactivity of dihydroxynaphthalenes with singlet oxygen. *New J. Chem.*, 14, 161-167.
- [124]. Louis F. Fieser; Mary Fieser, 1961, *Advanced Organic Chemistry*.
- [125]. Kutyrev, A.A., Moskva, V.V., 1991, Nucleophilic Reactions of Quinones, *Uspekhi Khimii*, 60, 134-168.
- [126]. Lee, D-M., Ko, J.H., Lee, K-I., 2007, *Monatsh Chem.*, 138:741e746.
- [127]. Tandon, V.K., Maurya, H.K., Tripathi, A., et al., 2009, *Eur J Med Chem.*, 44:1086e1092.
- [128]. Tandon, V.K., Maurya, H.K., 2009, *Tetrahedron, Lett.*, 50:5896e5902.
- [129]. Tandon, V.K., Maurya, H.K., Verma, M.K., Kumar, R., Shukla, P.K., 2010, *Eur J Med Chem.*, 45:2418e2426.
- [130]. Benites, J., Valderrama, J.A., Bettega, K., Pedrosa, R.C., Calderon, P.B., Verrax, J., 2010, *Eur J Med Chem.*, 45:6052e6057.
- [131]. Tandon, V.K., Maurya, H.K., Mishra, N.N., Shukla, P.K., 2011, *Bioorg Med Chem Lett.*, 21: 6398e6403.
- [132]. Tandon, V.K., Maurya, H.K., Kumar, S., Rashid, A., Panda, D., 2014, *RSC Adv.*, 4: 12441e12447.
- [133]. Yerushalmi, S., Lemcoff, N.G., Bittner, S., 2007, *Synthesis*, 2:239e242.
- [134]. Ibis, C., Ayla, S.S.; Yavuz, S.; Asar, H.; Özkök, F.; Bahar, H.; 2017, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 10.1080/10426507.
- [135]. Kutyrev, A.A., 1991, Nucleophilic reactions of quinones. *Tetrahedron*, 47: 8043e8065.
- [136]. Neelgund, G.M., Budni, M.L., 2005, *Spectrochim Acta A.*, 61:1729e1735.
- [137]. Domingo, L.R., Saez, J.A., Zaragoza, R.J., 2008, *Arno M. J Org Chem.*, 73:8791e8799.
- [138]. Oeriu, I., *Biokhimiia*, 1963, 28, 380.
- [139]. Prescott, B., *J. Med. Chem.*, 1969, **12**, 181.
- [140]. Hodnett, E. M., Wongwiechintana, C., Dunn, W. J., 1983, 3rd and P. Marrs, *J. Med. Chem.*, 265, 570.
- [141]. Clark, N. G., 1984, *Pestic. Sci.*, 15, 235.
- [142] Rao, K. V., Biemann, K., Woodward, R. B., 1963, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2532.
- [143]. Webb, J. S., Cosulich, D. B., Mowat, J. H., Patrick, J. B., Broschard, R. W., Meyer, W. E., Williams, R. P., Wolf, C. F., Fulmor, W., Pidacks, C., Lancaster, J. E., *J. 1962, Am. Chem. Soc.*, 84, 3185.

- [144]. Sensi, P., 1964, *Res. Progr. Org. Biol. Med. Chem.*, 1, 337.
- [145]. Georgiev, G. P., Samarina, O. P., Lerman, M. I., Smirnov, M. N., Severtzov, A. N., 1963, *Nature*, 200,1291.
- [146]. Sasaki, K., Rinehart, K. L., Slomp, G., Grostic, M. F., Olson, E. C., 1970, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 7591.
- [147]. Kuttyrev, A.A., Moskva, V.V., 1991, Nucleophilic Reactions of Quinones.
- [148] Mason, T.J., Peters, D., 2003, Practical sonochemistry. Power ultrasound uses and applications. 2nd ed. USA: *Woodhead Publishing, Elsevier*.
- [149] Franco, CFJ., Jordao, AK., Ferreira, VF., Pinto, AC., de Souza, MCBV., Resende, JALC., Cunha, AC., 2011, Synthesis of new 2-aminocarbohydrate-1,4-naphthoquinone derivatives promoted by ultrasonic irradiation. *J Braz Chem Soc.*, 22(1):187-93.
- [150] Andrade, ML., Lopez, LI., Saenz, A., 2011, Estudio sintético y caracterización por infrarrojo de derivados 2-(amino)-1,4-naftoquinona y su evaluación bacteriológica preliminar. *TIP Rev Esp Cienc Quím Biol.*, 14(2):75-8.
- [151] Lopez-Lopez, LI., Vaquera Garcia, JJ., Saenz-Galindo, A., Silva-Belmares, SY., 2014, Ultrasonic and microwave assisted synthesis of nitrogen-containing derivatives of juglone as potential antibacterial agents. *Lett Org Chem.*, 11(8): 573-82.
- [152] Tapia, RA., Cantuarias, L., Cuellar, M., Villena, J., 2009, Microwave-assisted reaction of 2,3-dichloronaphthoquinone with aminopyridines. *J Braz Chem Soc.*, 20(5): 999-1002.
- [153] Leyva, E., Lopez, LI., Loredo, S., Rodriguez, M., Montes, A., 2011, Synthesis, spectral and electrochemical characterization of novel 2-(fluoroanilino)-1,4-naphthoquinones. *J Fluorine Chem.*, 132(2):94-101.
- [154] Tandon, VK., Maurya, HK., Verma, MK., Kumar, R., Shukla, PK., 2010, *Eur J Med Chem.*, 45(6):2418-26.
- [155]. Pal, S., Jadhav, M., Weyhermuller, T., Patil, Y., Nethaji, M., Kasabe, U., Kathawate, L., Badireenath Konkimalla, V., Salunke-Gawali, S., 2013 2013, *J. Mol. Struct.*, 1049, 355.
- [156]. Bhasin, D., Chettiar, S. N., Etter, J. P., Mok, M., ve Li, P-K., 2013, *Bioorg. Med. Chem.*, 21, 4662.

- [157]. Wellington, K. W., ve Kolesnikova, N. I., 2012, *Bioorg. Med. Chem.*, 220, 4472.
- [158]. Benites, J., Valderrama, J. A., Bettega, K., Pedrosa, R. C., Calderon, P. B., Verrax, J., 2010, *Eur. J. Med. Chem.*, 45, 6052.
- [159]. Xu, K., Xiao, Z., Tang, Y. B., Huang, L., Chen, C-H., Ohkoshi, E., ve Lee, K-H., 2012, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 22, 2772.
- [160]. Dziejuszycka, M., Bontemps-Gacz, M. M., Stefanska, B., Martell, S., Piwkowska, A., Arciemiuk, M., ve Borowski, E., 2006, *Bioorg. Med. Chem.*, 14, 2880.
- [161]. Brandy, Y., Ononiwu, I., Adedeji, D., Williams, V., Mouamba, C., Kanaan, Y., Copeland Jr, R. L., Wright, D. A., Butcher, R. J., Denmeade, S. R., ve Bakare, O., 2012, *Invest. New Drugs*, 30, 1709.
- [162]. Ishikawa, T., Saito, T., Kurosawa, A., Watanabe, T., Maruyama, S., Ichikawa, Y-I., Yamada, R., Okuzawa, H., Sato, H., ve Ueno, K., 2011, *Chem. Pharm. Bull.*, 59, 472.
- [163]. Shanab, K., Schirmer, E., Knafl, H., Wulz, E., Holzer, W., Spreitzer, H., Schmidt, P., Aicher, B., Müller, G., ve Günther, E., 2010, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 20, 3950.
- [164]. B. Kongkathip, S. Akkarasamiyo, K. Hasitapan, P. Sittikul, N. Boonyalai and N. Kongkathip, *J. Med. Chem.*, 2013, 60, 271.
- [165]. Pradidphol, N., Kongkathip, N., Sittikul, P., Boonyalai, N., ve Kongkathip, B., 2012, *Eur. J. Med. Chem.*, 49, 253.
- [166]. Stagliano, K. W., Emadi, A., Lu, Z., Malinakova, H. C., Twenter, B., Yu, M., Holland, L.E., Rom, A. M., Harwood, J. S., Amin, R., Johnson, A.A., ve Pommier, Y., 2006, *Bioorg. Med. Chem.*, 14, 5651.
- [167]. Stagliano, K.W., Lu, Z., Emadi, A., Harwood, J. S., ve Harwood, C. A., 2004, *J. Org. Chem.*, 69, 5128.
- [168]. Emadi, A., Harwood, J.S., Kohanim, S., ve Stagliano, K. W., 2002, *Org. Lett.*, 4, 521.
- [169]. Emadi, A., 2004, Regiocontrolled Synthesis and HIV Inhibitory Properties of Binaphthoquinone and TrimericNaphthoquinone Derivates of Conocurvone. Illinois institute of Technology, Chicago, IL,.
- [170]. Ross, A. E., Emad, A., Marchionni, L., Hurley, P. J., Simons, B. W., Schaeffer, E. M., Vuica-Ross, M., 2010, *BJU Int.*, 108, 447.

- [171]. Bringmann, G., Zhanga, G., Hagera, A., Moosa, M., Irmera, A., Bargoub, R., Chatterjee, 2011, *Eur. J. Med.Chem.*, 46, 5778.
- [172]. Fedorov, S. N., L. K. Shubina, A. S. Kuzmich and S. G. Polonik, 2011, *Open Glycoscience*, 4, 1.
- [173]. de Almeida, E. R., 2009, *Open Nat. Prod. J.*, 2, 42.
- [174]. Li, C. J., Li, Y. Z., Pinto, A. V., Pardee, A. B., 1999, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 96, 13369.
- [175]. Lee, J. I., Choi, D. Y., Chung, H. S., Seo, H. G., Woo, H. J., Choi, B. T., Choi, Y. H., 2006, *Exp. Oncol.*, 28, 30.
- [176]. Li, Y. Z., Sun, X. G., Lamont, J. T., Pardee, A. B., Li, C. J., 2003, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 100, 2674.
- [177]. Cragg, G. M., Grothaus, P. G., Newman, D. J., 2009, *Chem. Rev.*, 109, 3012.
- [178]. Sunassee, S. N., Veale, C. G. L., Shunmoogam-Gounden, N., Osoniyi, D. T. Hendricks, O., Caira, M. R., de la Mare, JA., Edkins, A.L., Pinto, A.V., da Silva Jr, E.N., Davies-Coleman, M.T., 2013, *Eur. J. Med. Chem.*, 62, 98.
- [179]. Eyong, K. O., Folefoc, G. N., Kuete, V., Beng, V. P., Krohn, K., Hussain, H., Nkengfack, A. E., Saefel, M., Sarite, S.R., Hoerauf, A., 2006, *Phytochemistry*, 67, 605.
- [180]. Kuete, V., Eyong, K. O., Folefoc, G. N., Beng, V. P., Hussain, H., Krohn, K., Nkengfack, A. E., 2007, *Pharmazie*, 62, 552.
- [181]. Breger, J., Fuchs, B. B., Aperis, G., Moy, T. I., Ausubel, F. M., Mylonakis, E., 2007, *PLoS Pathog.*, 3, 168.
- [182] Portillo, A., Vila, R., Freixa, B., Adzet T., Cañigüeral, S., 2001, *J. Ethnopharmacol.*, 76, 93.
- [183] Pinto, A. V., de Castro, S. L., 2009, *Molecules*, 14, 4570.
- [184]. Göksel, S., Ibis, C., Bayrak, N., 2005, New Bis(thio)-, Tris(thio)-, and Tetrakis (thio)-substituted Quinones from the Reactions of p-Chloranil with Some Thiols and Dithiols, Phosphorus, *Sulfur, and Silicon*, 180:1961–1965
- [185]. Ibis, C., Ayla. S.S., 2011, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 186:2350–2356
- [185]. Ibis, C., Ayla. S.S.; Bahar, H., Stasevych, M. V., Porokhnyavets, O, K., Novikov. V., 2015, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 190:1422–1433
- [186]. Göksel, S., Bayrak, N., Ibis, C., 2014, synthesis of novel s,o-substituted 1,4-benzoquinones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 189:113–123

- [187]. Göksel, S., Bayrak, N., Ibis, C., 2014, synthesis of novel s,o-substituted 1,4-benzoquinones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 189:113–123
- [188]. Linardi, M. D. C. F., De Oliveira, M. M., Sampaio, M. R. P., 1975, *J. Med. Chem.*, 18, 1159.
- [189]. Jordão, A.; Vargas, M.; Pinto, A.; da Silva, F.; Ferreira, V., 2015, Lawsone in organic synthesis. *RSC Adv.*, 5, 67909-67943.
- [190]. E. N. da Silva Jr., Cavalcanti, B. C., Guimarães, T. T., do Carmo F. R. Pinto, M., Cabral, I. O., Pessoa, C., Costa-Lotufo, L.V., de Moraes, M. O., de Andrade, C. K. Z., dos Santos, M. R., de Simone, C. A., Goulart, M. O. F., Pinto, A. V., 2011, *Eur. J. Med. Chem.*, 46, 399.
- [191]. Kirk, R.E., Othmer, D.F., 1968, *Encyclopedia of chemical technology*, 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., USA
- [192] Shinji, T., Kohei, N., 1992, U.S.Pat: 5,106,858.
- [193]. Takagi, K., Mizuno, A., Iwamoto, A., Furusyo, M. AND Matsuoka, M., 1998, Spectral properties of tetrathiabenzquinones and their self-assembly in the solid state, *Dyes and Pigments*, 36(1), 35-43.
- [194]. Kutyrev ve Moskva, 1991.
- [195]. Elbert-Merlin, 1947.
- [196]. Suslov, S.N., Kurochkin, V.N., 1982, Removal of sulfur containing compounds from wastewater, *U.S.S.R. su*, 941, 302.
- [197]. Topaloglu, E., Yavuz, S., 2016, synthesis and characterization of novel substituted and cyclic benzoquinone derivatives, *Synthetic Communications* vol 46: 1694–1698.
- [198]. Ryu, C.K., Kim, D.H., 1992, The Synthesis and antimicrobial activities of some 1,4-naphthoquinones, *Arch.Pharm.Res.*, 15(3), 263-268.
- [199]. Bella, S.A., Fragala, I.L., Ratner, M.A., Marks, T.J., 1993, Electron-donor acceptor complexes as potential high - efficiency 2nd-order nonlinear optical-materials-computational investigation, *J.Am.Chem.Soc.*, 115(2), 682.
- [200]. Potkin, V.I., Kaberdin, R.V., OL'dekop, Yu A., 1986, Synthesis and Properties of Mixed Perhalo Derivatives of 2-Nitro-1,3-Butadiene, *Zh. Org. Khim.*, 22(7), 1389-1393.

- [201]. Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., Zapol'skii, V.A., 1997, Nitrobutadienes and Their Halogen Derivatives: Synthesis and Reactions, *Russian Chemical Reviews*, 66(10), 827-842.
- [202]. Potkin, V.I., Gogolinski, V.I., Nechai, N.I., Zapol'skii, V.A., Kaberdin, R.V., 1995, Synthesis and Certain Reactions of 4-bromo-2-nitro-1,1,3,4-tetrachloro-1,3-butadiene, *Russ. J. Org. Chem.*, 31(12), pp. 1610-1616.
- [203]. Ol'dekop, Yu.A., Kaberdin, R.V., 1976, 2-Nitropentachloro-1,3-butadiene, *Zh. Org. Khim.*, 12(9), 2039-2040.
- [204]. Ol'dekop, Yu.A., Kaberdin, R.V., Buslovskaya, E.E., 1979, 4-Bromo-1,1,3,4-tetrachloro-2-nitro-1,3-butadiene, *Zh. Org. Khim.*, 15 (6), 1321-1322.
- [205]. Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., 1991, Polychloro-1,3-butadienes, *Minsk: Nauk I Tekhnika*, 175.
- [206]. Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., Zapol'skii, V.A., 1997, Nitrobutadienes and their halogen derivatives: synthesis and reactions, *Russian Chemical Reviews*, 66(10), 827-842.
- [207]. Malama, A.A., Kalatskaya, L.M., Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., Buslovskaya, E.E., Ol'dekop, Yu A., 1984, Antifungal Activity of Some C4-Polychloro Organic Chemicals, *Mikolog. Fitopatolog.*, 18, 125-129.
- [208]. Kalatskaya, L.M., Malama, A.A., 1986, The Effect of Unsaturated Halogenated Hydrocarbons on The Permeability of Some Fungal Cell Membranes, *Mikrobiologia*, 55 (4), 618-621.
- [209]. US P. 2 478 243; 1950, Chem. Abstr. 44 1128.
- [210]. Kataev, E. G., Soobshcheniya o Nauchnykh Rabotakh Chlenov Vses. Khim. O-va im. D I Mendeleeva 49 49, 1955.
- [211]. Bloom, A. J., Mellor, J. M., 1986, *Tetrahedron Lett.* 27 873.
- [212]. Bloom, A. J., Mellor, J. M., 1987, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1 2737.
- [213]. Ol'dekop, Yu. A., Kaberdin, R. V., 1976, *Zh. Org. Khim.* 12 2039 b.
- [214]. Braye, E. H., 1963, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 72 699.
- [215]. Criegee, R., Horauf, W., Schellenberg, W. D., 1953, *Chem. Ber.* 86 126.
- [216]. Zapol'skii, V. A., Potkin, V. I., Kaberdin, R. V., *Izv, Akad., Nauk, SSR, Bel.*, 1993, *Ser. Khim. Nauk* (3) 76.
- [217]. Lipina, E. S., Perekalin, V. V., Ya. S Bobovich *Zh. Obshch. Khim.* 34 3640 1964 d.
- [218]. T. I. Samoilovich, Polyanskaya, A. S., Perekalin, V. V., *Dokl. Akad. Nauk*

SSSR 217 1335 (1974) e.

[219]. Petrov, A. A., Ral', K. B., Vil'davskaya, A. I., 1965, *Zh. Org. Khim.* 1 240 b.

[220]. Nicolinski, P., Spasov Godishnik, G., 1956, *Khim.-Tekhnol. Inst.* 3 94.

[221]. Perekalin, V. V., Lerner, O. M., 1959, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 129 1303 e.

[222]. Vil'davskaya, A. I., Ral', K. B., Petrov, A. A., 1967. *Zh. Org. Khim.* 3 434 b.

[223]. Kaberdin, R. V., Potkin, V. I., 1991, Polikhlor-1,3-butadieny (Polychlorobuta-1,3-dienes, Minsk: Nauka i Tekhnika.

[224]. Potkin, V. I., Knizhnikov, V. A., Kaberdin, R. V., Ol'dekop., Yu. A., 1986, *Zh. Org. Khim.* 22 86.

[225]. Potkin, V. I., Kaberdin, R. V., Knizhnikov, V. A., Ol'dekop, Yu. A., 1988, in Tez. Dokl. IV Vsesoyuz. Konf. po Metalloorganicheskoi Khimii, Kazan', 1988, Abstracts of Reports at the Fourth All-Union Conference on Organometallic Chemistry, Kazan, Part 2, p. [233] Ol'dekop, Yu. A., Kaberdin, R. V., Potkin, V. I., 1980, *Zh. Org. Khim.* 16 543 b.

[226]. Göksel, F. S., Ibis, C., 1995, in Abstracts of Reports of the 35th IUPAC Congress, Istanbul, Turkey, Vol. 1, p. 683

[227]. Potkin, V. I., Kaberdin, R. V., Ol'dekop, Yu. A., 1987, *Izv. Akad. Nauk Bel. SSR, Ser. Khim. Nauk* (1) 114.

[228]. Potkin, V. I., Gogolinskii, V. I., Nechai, N. I., Zapol'skii, V. A., Kaberdin, R. V., 1995, *Zh. Org. Khim.* 31 1816 b.

[229]. Zapol'skii, V. A., Potkin, V. I., Kaberdin, R. V., 1994, *Zh. Org. Khim.* 30 1452 b.

[230]. Zapol'skii, V. A., Potkin, V. I., Nechai, N. I., Kaberdin, R. V., 1993, *Zh. Org. Khim.* 29 885 b.

[231]. Potkin, V. I., Zapol'skii, V. A., Nechai, N. I., Kaberdin, R. V., 1996, *Dokl. Akad. Nauk Belarusi* 40 (3) 81.

[232]. Potkin, V. I., Kaberdin, R. V., 1993, *Zh. Org. Khim.* 29 56 b.

[233]. Ol'dekop, Yu. A., Kaberdin, R. V., Potkin, V. I., Shingel, I. A., 1979, *Zh. Org. Khim.* 15 276 b.

[234]. Onul, N., Ertik, O., Mermer, N., Yanardag, R., 2018, Synthesis and biological evaluation of S-substituted perhalo-2-nitrobuta-1,3-dienes as novel Xanthine Oxidase, Tyrosinase, Elastase and Neuraminidase, *journal of chemistry*.

[235]. Ol'dekop, Yu. A., Kaberdin, R. V., Potkin, V. I., 1978, *Zh. Org. Khim.* 14 1594 b.

- [236]. Potkin, V. I., Kaberdin, R. V., Ol'dekop, Yu. A., 1992, *Izv. Akad. Nauk Bel., Ser. Khim. Nauk* (5-6) 57.
- [237]. Akopyan, A. M., Saakyan, A. M., 1968, *Z A Dzhauari Arm. Khim. Zh.* 21 414.
- [238]. Göksel, S., Aydin, E.; Ibis, C., 2014, synthesis of new *s*-, *s,s*-, and *n,s*-substituted nitrodienes by reaction of halo-2-nitrodienes with thiols and amines, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 189:1867–1872
- [239]. Ibis, C.; Ozkok, F.; 2015, The synthesis and spectral characterization of novel nitrodiene compounds from thiols, 10.1080/10426507
- [240]. Göksel, S., Aydin, E., Ibis, C., 2014, synthesis of new *S*-, *S,S*-, and *N,S*-substituted nitrodienes by reaction of halo-2-nitrodienes with thiols and amines, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 189:1867–1872
- [241]. Ayla. S.S.; 2009, Polihalobuten ve Halobutadienlerin tiyollerle reaksiyonundan yeni tiyoeterlerin sentezi, *Doktora tezi*, P.32, 33, 35.
- [242]. Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., 1994, Trichloroethylene in Organic Synthesis, *Russian Chemical Reviews*, 63 (8), 641-659.
- [243]. Frank, E., Balckham, A.U., 1950, Free-Radical Initiated Dimerizations, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3283.
- [244]. Roedıg, A., Kloss, R., 1957, Zur Konstitution des Dimeren Trichloräthylens and Seiner Dehydrochlorierungsprodukte, *Chem. Ber.*, 90, 2902.
- [245]. Kaberdin, R.V., Potkin, V.I., Zapol'Skii, V.A., 1997, Nitrobutadienes and Their Halogen Derivatives: Synthesis and Reactions, *Russian Chemical Reviews*, 66(10), 827-842.
- [246]. Cho, Hun., 2014, composition contg. Anphthoquinones for controlling microalgea, *repub. Korean Konkae TaehoKnogbo*, KR 201410541 A 20140901.
- [247]. Errante, G., Motta, L.G., Lagana, C., Wittebolle, V., Sarciron, M.É., Barret, R., 2006, Synthesis and evaluation of antifungal activity of naphthoquinone derivatives, *European Journal of Medicinal Chemistry* 41:773–778

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Abubaker patan
Doğum Yeri	Wardak Afghanistan
Doğum Tarihi	04.05.1989
Uyruğu	<input type="checkbox"/> T.C. <input checked="" type="checkbox"/> Diğer: Afgan
Telefon	00905372635197
E-Posta Adresi	Abubaker_patan@yahoo.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Kabul Üniversitesi
Fakülte	Fen fakültesi
Bölümü	kimya
Mezuniyet Yılı	01.12.2009

Yüksek Lisans	
Üniversite	Delhi Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen fakültesi
Anabilim Dalı	kimya
Programı	M.Sc Organik Kimya
Mezuniyet Yılı	15.05.2013

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

Makale ve Bildiriler	
*Patan A., Göksel F.S., Şahinler Ayla S., "Synthesis and characterization of new N- and N-, S-, substituted 1,4-Naphthoquinones", <i>1st International Symposium on Graduate Research in Science Focus on Entrepreneurship and Innovation</i> , İstanbul, TÜRKİYE, October 4-6, 2018	
Göksel F.S., Şahinler Ayla S., Patan A., "Yeni N-, ve N,S- Sübstitüe 1,4-Naftokinon Bileşiklerinin Sentezi", <i>Uluslararası Katılımlı 6. İlaç Kimyası: İlaç Etken Maddesi</i>	

Tasarımı, Sentezi, Üretimi ve Standardizasyonu Kongresi, ANTALYA, TÜRKİYE, 22-25 Mart 2018, ss.1-1

Patan A., Göksel F.S., Aroğuz A.Z., "Mezogözenekli Silika Partiküllerin Hazırlanması ve Kontrollü Salım Sistemlerinde Uygulanması ", *III.Ulusal Organik Kimya Kongresi, TRABZON, TÜRKİYE, 5-8 Eylül 2016, ss.83-8*

