



POTANSİYEL PARMAK İZİ REAKTİFLERİ OLARAK

YENİ 1,4-ANTRAKİNON VE 1,4-NAFTAKİNONLAR

OĞUZHAN BEBEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**BİYOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI
DR. ÖĞR. ÜYESİ KIYMET BERKİL AKAR**

Ağustos - 2019

Her hakkı saklıdır

T.C.
TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
BİYOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POTANSİYEL PARMAK İZİ REAKTİFLERİ OLARAK
YENİ 1,4-ANTRAKİNON VE 1,4-NAFTAKİNONLAR

OĞUZHAN BEBEK

TOKAT
Ağustos - 2019

Her hakkı saklıdır



Bu tez çalışması;

TÜBİTAK tarafından 115Z880 nolu proje ile desteklenmiştir.

Oğuzhan BEBEK tarafından hazırlanan “**Potansiyel Parmak İzi Reaktifleri Olarak Yeni 1,4-Antrakinin Ve 1,4-Naftakinonlar**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 7 AĞUSTOS 2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Kıymet BERKİL AKAR

Üye
Doç. Dr. Meliha Burcu GÜRDERE
Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Üye
Dr. Öğr. Üyesi Nesrin KORKMAZ
Bartın Üniversitesi



ONAY

Prof. Dr. Çetin ÇEKİÇ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.



Oğuzhan BEBEK

7 Ağustos 2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POTANSİYEL PARMAK İZİ REAKTİFLERİ OLARAK YENİ 1,4- ANTRAKİNON VE 1,4-NAFTAKİNONLAR

OĞUZHAN BEBEK

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI:DR. ÖĞR. ÜYESİ KIYMET BERKİL AKAR)

Lawson 4, 2-süstitüe-1,4-naftakinon türevidir. Doğal bir boya olan lawson 4 ile 2008 yılında yapılan bir çalışmada bu bileşiğin gizli parmak izi reaktifi olarak kullanılabilirliği incelenmiş ve lawson 4' un başta ninhidrin 3 olmak üzere amino asitlerle tepkimeye dayanan parmak izi reaktiflerine alternatif olabileceği belirtilmiştir. Daha sonra bu konu üzerinde yapılan çalışmalar birkaç naftakinon türevi ve birkaç makale ile sınırlı kalmıştır. Kinon ailesinin en önemli üyelerinden antrakininonlar ise kullanım alanı çok geniş olan son derece etkili boyalardır. Buna rağmen bugüne kadar bu bileşiklerin parmak izi reaktifi olarak kullanılabilirliğine yönelik literatürde kayda değer bir çalışma mevcut değildir.

Bu çalışmada 2,9,10-tribromo-1,4-antrakininon (15) ve 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiklerinin kükürt içeren nükleofillerle nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri ile yeni süstitüe antrakininon ve naftakinon türevleri sentezlenmiştir. Saf olarak elde edilen her bir bileşiğin hazırlanan çözeltisi kâğıt (beyaz fotokopi kağıdı ve termal fatura kağıdı) yüzeylerindeki parmak izleri ile muamele edilmiştir. Bu çalışma ile elde edilen antrakininon ve naftakinon türevlerinin amino asitlerle reaksiyona girerek lüminesans özellik gösteren ürünler oluşturduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, izlerin lawson 4 ve ninhidrin 3 ile muamelesi neticesinde elde edilen sonuçlarla kıyaslanmış ve lawson 4 ile elde edilen parmak izi görüntülerinden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışma ile potansiyel birer parmak izi reaktifi olarak süstitüe-1,4-antrakininonların ve süstitüe-1,4-naftakinonların gizli parmak izlerinin tespitinde kullanılabilirliklerine ilişkin önemli sonuçlar elde edilmiştir. Parmak izi reaktifi olarak kullanılacak pek çok yeni bileşik (52, 53, 54, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62 ve 63) önerilmiştir.

2019, 115 SAYFA

ANAHTAR KELİMELER: Lawson, Ninhidrin, Antrakininon, Naftakinon, Gizli parmak izi, Amino asitler

ABSTRACT

MASTER THESIS

NOVEL 1,4-ANTHRAQUINONES AND 1,4-NAPHTHOQUINONES AS POTENTIAL FINGERPRINT REAGENTS

OĞUZHAN BEBEK

TOKAT GAZIOSMANPASA UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF BIOENGINEERING

(SUPERVISOR:ASST. PROF. DR. KIYMET BERKİL AKAR)

Lawson **4** is a 2-substituted-1,4-naphthoquinone derivatives. In a study carried out in 2008, the availability of the lawson **4**, a natural dye, as a latent fingerprint reagents were investigated and lawson **4** has been reported to be an alternative to the fingerprint reagents based on the reaction with amino acids, primarily ninhydrin **3**. Later studies on this subject were limited with a few naphthoquinone derivatives and with a few article. Anthraquinones are one of the most important members of the quinone family and they are highly effective dyes. However, these compounds have not been significant studied so far in the literature for the availability of fingerprint reagent.

In this study, novel substituted anthraquinone and naphthoquinone derivatives have been synthesized by nucleophilic substitution reactions of 2,9,10-tribromo-1,4-anthraquinone (**15**) and 2,5,8-tribromo-1,4-naphthaquinone (**16**) with sulfur nucleophiles. Then, latent fingerprints on paper substrates (white copy paper and thermal invoice paper) was treated with solutions of novel anthraquinones and naphthoquinones. The anthraquinone and naphthaquinone derivatives obtained by this study react with amino acids and produce luminescence products. The obtained results were compared with the results obtained in the fingerprints treatment with lawson **4** and ninhydrin **3**. Much better results were obtained from the results obtained with lawson **4**.

In this study, very important results were obtained on the availability of and substituted-1,4-anthraquinones and substituted-1,4-naphthoquiones as potential fingerprint reagents of detecting latent fingerprints. Many new compounds (**52**, **53**, **54**, **56**, **57**, **58**, **59**, **60**, **61**, **62** and **63**) have been proposed as fingerprint reagent.

2019, 115 PAGE

KEYWORDS: : Lawsons, Ninhydrin, Anthraquinone, Naphthoquinone, Latent fingerprint, Amino acids

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince değerli bilgilerini ve tecrübelerini benden esirgemeyen, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Kıymet BERKİL AKAR' a,

Laboratuvar çalışmalarımı tamamlarken benden yardımlarını esirgemeyen değerli çalışma grubu arkadaşım Kübra YAZLAK'a,

Parmak izi testlerinde donör olarak yardımlarından dolayı sayın Doç. Dr. Mehmet AKAR, Arş. Gör. Ali CİNGÖZ ve Gülşen ŞAHİN' e,

NMR çalışmalarındaki katkılarından dolayı sayın Ömer Faruk ENSARİ' ye,

Parmak izlerinin fotoğraflarının çekimlerindeki desteklerinden dolayı Tokat İl Emniyet Müdürlüğü Olay Yeri İnceleme ve Kimlik Tespit Şube Müdürlüğüne,

Öğrenimim boyunca tüm zorluklarda arkamda olan, hayatımın her aşamasında desteklerini bir an olsun eksik etmeyen canım annem Hülya BEBEK ve babam İdris BEBEK' e,

SONSUZ TEŞEKKÜRLER...

Oğuzhan BEBEK

7 Ağustos 2019

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	7
2.1. Derinin Anatomisi ve Papil Hatlarının Oluşumu	7
2.2. Gizli Parmak İzlerinin Bileşimi	8
2.3. Parmak İzi Tespiti ve Parmak İzi Çalışmalarının Tarihçesi	10
2.4. Gözenekli Yüzeyledeki Gizli Parmak İzlerinin Tespiti.....	14
2.5. Aminoasite Duyarlı Parmak İzi Reaktifleri	14
2.5.1. Ninhidrin 3	14
2.5.2. Ninhidrin analogları	16
2.5.3. Alternatif amino asit duyarlı reaktifler.....	19
2.5.4. Doğal ürünlerden elde edilen parmak izi reaktifleri	19
2.5.5. Parmak izi reaktifi olarak naftakinon türevleri	21
2.6. Kinonların Genel ve Endüstriyel Kullanım Alanları	22
2.6.1 Antrakininon ve naftakinon boya ları	23

3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1. Kullanılan Araç-Gereç ve Malzemeler	26
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasallar	26
3.1.2. Kolon dolgu maddesi ve ince tabaka kromotografisi.....	27
3.2. Deneysel Kısım	27
3.2.1. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (15) bileşiğinin sentezi.....	27
3.2.2. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiğinin sentezi.....	28
3.3. Nükleofilik Yerdeğiştirme Reaksiyonları	29
3.3.1. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (15) bileşiğinin nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları.....	29
3.3.2. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiğinin nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları.....	37
3.4. Antrakinon ve Naftakinon Türevlerinin Parmak İzi Testleri	44
3.4.1. Parmak izlerinin toplanması.....	44
3.4.2. Parmak izi reaktiflerinin çözeltilerinin hazırlanması	44
3.4.3. Parmak izlerinin reaktiflerle muamele edilmesi	45
3.4.4. Gelişen parmak izlerinin fotoğraflanması.....	45
3.4.5. Parmak izlerinin değerlendirilmesi	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1. 2-Süstitüe-9,10-dibromo-1,4-antrakinon Bileşikleri.....	48
4.1.1. 9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)antrasen-1,4-dion (52) bileşiğinin sentezi	48
4.1.2. 8,13-Dibromo-7H-nafto[2,3-a]fenotiyazin-7-on (53) bileşiğinin sentezi	50
4.1.3. 9,10-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)antrasen-1,4-dion (54) bileşiğinin sentezi	53
4.1.4. 9,10-Dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (55) bileşiğinin sentez teşebbüsü.....	55
4.1.5. 9,10-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (56) bileşiğinin sentezi	56

4.1.6.	9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (57) bileşığının sentezi	58
4.2.	2-Süstitüe-5,8-dibromo-1,4-naftakinon Bileşikleri.....	60
4.2.1.	5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)naftalin-1,4-dion bileşığının (58) sentezi .	60
4.2.2.	1,4-Dibromo-5H-benzo[a]fenotiyazin-5-on (59) bileşığının sentezi	62
4.2.3.	5,8-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)naftalin-1,4-dion (60) bileşığının sentezi	65
4.2.4.	5,8-Dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (61) bileşığının sentezi	67
4.2.5.	5,8-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (62) bileşığının sentezi	69
4.2.6.	5,8-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (63) bileşığının sentezi ..	71
4.3.	Parmak İzi Testleri	73
4.3.1.	Antrakınon türevlerinin parmak izi testleri	73
4.3.2.	Naftakinon türevlerinin parmak izi testleri	84
5.	SONUÇ	97
6.	KAYNAKLAR	99
7.	EKLER	103
8.	ÖZGEÇMİŞ	115

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
J	Etkileşme Sabiti
δ	Kimyasal Kayma
Kısaltmalar	Açıklama
$^{13}\text{C-NMR}$	Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
d	Dublet
DFO	1,8-Diazofluoren-9-on
Hz	Hertz
IR	İnfrared
İND	1,2-İndandion
İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
m	Multiplet
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PCC	Piridinyum kloro kromat
ppm	Milyonda bir (Kimyasal kayma birimi)
R_f	İnce tabakada maddenin hareket ettiği uzaklık

s	Singlet
t	Triplet
TEA	Trietilamin
UV	Ultravijole
W	Watt



ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Derinin anatomik yapısı.....	7
Şekil 2.2. Kağıt yüzeyinde ninhidrin 3 ile geliştirilen parmak izi (Jelly, 2010)	16
Şekil 2.3. Lawson 4 ile muamele edilen parmak izlerinin beyaz ışık (solda) ve fotolüminesans modda (sağda) görünümü (Jelly ve ark., 2010).....	21
Şekil 2.4. Sırasıyla (i) lawson 4 ; (ii) 1,4-dihidroksi-2-naftolik asit; (iii) 2-metoksi-1,4-naftokinon; (iv) 2-metil-1,4-naftokinon; (v) 1,2-naftokinon-4-sülfonat bileşikleri ile muamele edilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilmiş fotoğrafları.....	22
Şekil 3.1. Literatürde kullanılan parmak izi örnek seti (Marriott ve ark., 2014).	44
Şekil 4.1. 9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)antrasen-1,4-dion (52) bileşiğine ait bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (600 MHz, CDCl ₃)	49
Şekil 4.2. 9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)antrasen-1,4-dion (52) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu (150 MHz, CDCl ₃).....	50
Şekil 4.3. 8,13-Dibromo-7H-nafto[2,3-a]fenotiyazin-7-on (53) ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃)	52
Şekil 4.4. 8,13-Dibromo-7H-nafto[2,3-a]fenotiyazin-7-on (53) ¹³ C NMR spektrumu (100 MHz, CDCl ₃)	53
Şekil 4.5. 9,10-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)antrasen-1,4-dion (54) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃).....	54
Şekil 4.6. 9,10-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)antrasen-1,4-dion (54) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu (100 MHz, CDCl ₃).....	55
Şekil 4.7. 9,10-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (56) bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl ₃).....	57
Şekil 4.8. 9,10-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (56) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu (100 MHz, CDCl ₃).....	58
Şekil 4.9. 9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (57) bileşiğine ait bileşiğine ait ¹ H NMR spektrumu (600 MHz, CDCl ₃)	59
Şekil 4.10. 9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (57) bileşiğine ait ¹³ C NMR spektrumu (150 MHz, CDCl ₃).....	60

Şekil 4.11.	5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)naftalin-1,4-dion (58) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	61
Şekil 4.12.	5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)naftalin-1,4-dion (58) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, CDCl_3).....	62
Şekil 4.13.	1,4-Dibromo-5H-benzo[a]fenotiyazin-5-on (59) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (600 MHz, CDCl_3)	64
Şekil 4.14.	1,4-Dibromo-5H-benzo[a]fenotiyazin-5-on bileşiğine (59) ait ^{13}C NMR spektrumu (150 MHz, CDCl_3)	65
Şekil 4.15.	5,8-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)naftalin-1,4-dion bileşiğine (60) ait ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	66
Şekil 4.16.	5,8-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)naftalin-1,4-dion bileşiğine (60) ait ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, CDCl_3).....	67
Şekil 4.17.	5,8-Dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion bileşiğine (61) ait ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	68
Şekil 4.18.	5,8-Dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion bileşiğine (61) ait ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, CDCl_3).....	69
Şekil 4.19.	5,8-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (62) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3).....	70
Şekil 4.20.	5,8-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (62) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, CDCl_3).....	71
Şekil 4.21.	5,8-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (63) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (600 MHz, CDCl_3).....	72
Şekil 4.22.	5,8-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (63) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (150 MHz, CDCl_3).....	73
Şekil 4.23.	52 No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin 3 (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları	74
Şekil 4.24.	52 No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin 3 (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları	75
Şekil 4.25.	52 No' lu bileşik (solda) ve lawson 4 (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları	75

- Şekil 4.26. **52** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 76
- Şekil 4.27. **53** No' lu bileşik (solda,) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**53** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktta) fotoğrafları 76
- Şekil 4.28. **53** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**53** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktta) fotoğrafları 77
- Şekil 4.29. **53** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 77
- Şekil 4.30. **53** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 78
- Şekil 4.31. **54** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 78
- Şekil 4.32. **54** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 79
- Şekil 4.33. **54** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 79
- Şekil 4.34. **54** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 80
- Şekil 4.35. **56** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**56** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktta) fotoğrafları 80
- Şekil 4.36. **56** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**56** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktta) fotoğrafları 81
- Şekil 4.37. **56** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 81

- Şekil 4.38. **56** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 82
- Şekil 4.39. **57** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 82
- Şekil 4.40. **57** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 83
- Şekil 4.41. **57** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 83
- Şekil 4.42. **57** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 84
- Şekil 4.43. **58** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**58** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktaki) fotoğrafları 85
- Şekil 4.44. **58** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**58** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktaki) fotoğrafları 85
- Şekil 4.45. **58** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 86
- Şekil 4.46. **58** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 86
- Şekil 4.47. **59** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 87
- Şekil 4.48. **59** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 87
- Şekil 4.49. **59** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 88

- Şekil 4.50. **59** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 88
- Şekil 4.51. **60** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**60** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktta) fotoğrafları 89
- Şekil 4.52. **60** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**60** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktta) fotoğrafları 89
- Şekil 4.53. **60** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 90
- Şekil 4.54. **60** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 90
- Şekil 4.55. **61** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**61** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktta) fotoğrafları 91
- Şekil 4.56. **61** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**61** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktta) fotoğrafları 91
- Şekil 4.57. **61** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 92
- Şekil 4.58. **61** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 92
- Şekil 4.59. **62** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**62** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktta) fotoğrafları 93
- Şekil 4.60. **62** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**62** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktta) fotoğrafları 93
- Şekil 4.61. **62** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları 94

Şekil 4.62. 62 No' lu bileşik (solda) ve lawson 4 (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları	94
Şekil 4.63. 63 No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin 3 (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları	95
Şekil 4.64. 63 No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin 3 (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları	95
Şekil 4.65. 63 No' lu bileşik (solda) ve lawson 4 (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları	96
Şekil 4.66. 63 No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin 3 (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları	96
Şekil E.1. 9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)antrasen-1,4-dion (52) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu	104
Şekil E.2. 8,13-Dibromo-7H-nafto[2,3-a]fenotiyazin-7-on (53) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu.....	105
Şekil E.3. 9,10-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)antrasen-1,4-dion (54) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu	106
Şekil E.4. 9,10-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (56) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu	107
Şekil E.5. 9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (57) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu.....	108
Şekil E.6. 5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)naftalin-1,4-dion (58) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu.....	109
Şekil E.7. 1,4-Dibromo-5H-benzo[a]fenotiyazin-5-on (59) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu.....	110
Şekil E.8. 5,8-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)naftalin-1,4-dion (60) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu	111
Şekil E. 9. 5,8-Dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (61) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu.....	112
Şekil E.10. 5,8-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (62) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu.....	113

Şekil E.11. 5,8-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**63**) bileşiğinin a)
IR spektrumu, b) Kütle spektrumu..... 114



ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1.	Ekrin ve sebakus bezi salgılarının bileşimleri (Lee, 2014).....	9
Çizelge 2.2.	Temiz bir baş parmağın izinde bulunan amino asilerin miktarları (Jelly, 2010).....	9
Çizelge 3.1.	Çalışmalarda kullanılan cihazların markaları ve buldukları kurum....	26
Çizelge 3.2.	2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (15) bileşiğinin çeşitli nükleofillerle gerçekleştirilen reaksiyonların şartları ve oluşan ürünler	30
Çizelge 3.3.	2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiğinin çeşitli nükleofillerle gerçekleştirilen reaksiyonların şartları ve elde edilen ürünler	37
Çizelge 3.4.	Bandey skalası	46
Çizelge 4.1.	Donörlerden alınan parmak izleri ile iki farklı gözenekli yüzeyde sübstitüe antrakinon bileşikleriyle (52, 53, 54, 56 ve 57) gerçekleştirilen parmak izi testlerinin sonuçları	74
Çizelge 4.2.	Donörlerden alınan parmak izleri ile iki farklı gözenekli yüzeyde sübstitüe naftakinon bileşikleriyle (58, 59, 60, 61, 62 ve 63) gerçekleştirilen parmak izi testlerinin sonuçları	84

1. GİRİŞ

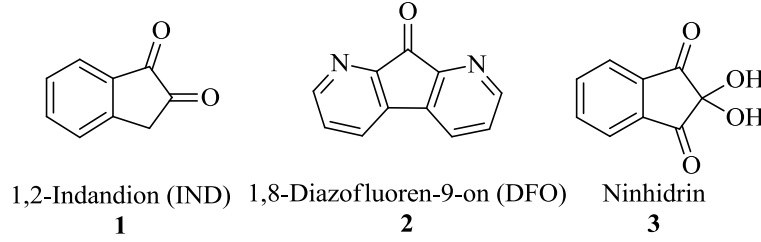
Adli bilimin temel prensibi, ilk önce Edmond Locard tarafından “her temas bir iz bırakır” olarak söylenen Locard’ ın değişim prensibidir. İnsanlar, nesnelere ve yerler arasında herhangi bir temasta, fiziksel bir bilgi alışverişi söz konusudur. Bu, olay yeri soruşturmasında, adli bilimcilerin olay yeri, failer ve mağdurlar arasında bağlantı kurmalarını sağlar (Jelly ve ark., 2009). Olay yeri soruşturmalarında failin ya da mağdurun belirlenmesi için bulunabilecek en önemli ve güvenilir delillerden bir tanesi de parmak izleridir (Sapse ve Petraco, 2007). Parmak izleri 100 yılı aşkın bir süredir adli bilimler ve cezai soruşturmalar için önemli bir kişisel kimlik belirleme yöntemi olmuştur. Delil olarak ise ilk defa 1982 yılında kullanılmıştır. Suç mahallinde bırakılan parmak izleri genellikle, parmak izi desenlerinin amino asitler, proteinler, polipeptitler ve tuzlar vb. maddelerle bir yüzeye aktarılmasıyla oluşmaktadır (Taylor ve ark., 2012; Drochioiu ve ark., 2013).

Parmak izi desenleri, her birey için karakteristiktir, gebeliğin erken evrelerinde oluşur ve derinin derinlerinde oluştuğu için epidermiste oluşan yüzeysel hasarlar sonucu iyileşme sırasında ortaya çıkan yeni desenler bu desenlerden farklı olmayacağı için değişmezler (Choi ve ark., 2008; Jelly ve ark., 2009).

Genel olarak, bir suç mahallinde bulunabilecek üç çeşit parmak izi vardır. Bunlar; görülebilir negatif görüntüye sahip parmak izleri, görülebilir pozitif görüntüye sahip parmak izleri ve gizli parmak izleri’ dir. Görülebilir negatif parmak izleri tozlu yüzeyler, macun, mum, ıslak boya gibi zeminlere temas ile oluşan izlerdir. Görülebilir pozitif parmak izleri ise boya, yağ, kan vb. maddelerle kirlenmiş olan ellerin bir zemine teması ile oluşan izlerdir. Görünür parmak izlerinin tespiti oldukça kolaydır. Gizli parmak izlerinin tespiti ise zordur. Bu izler gözle görülmezler ve tespiti için optik, fiziksel veya kimyasal tekniklerin uygulanması gerekmektedir (Choi ve ark., 2008).

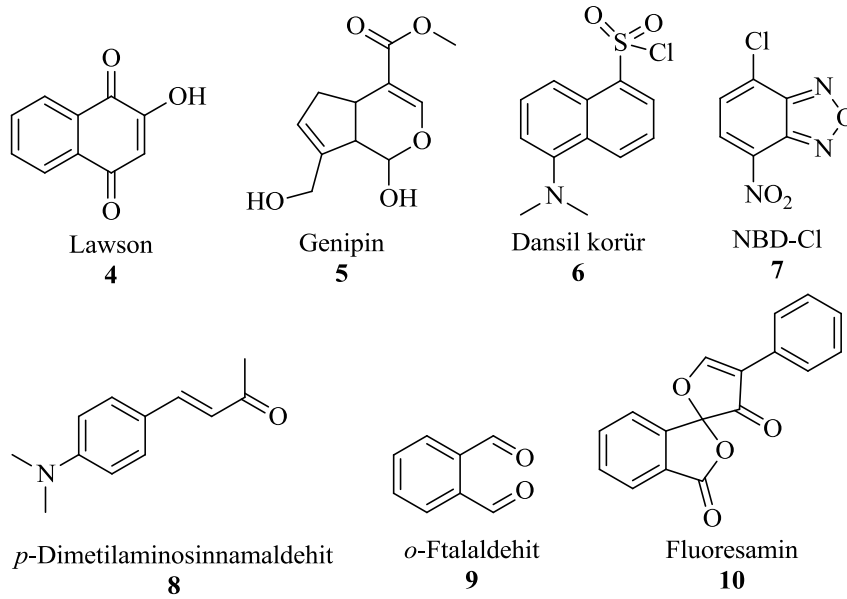
Parmak izleri gözeneksiz, yarı gözenekli ve gözenekli gibi üç farklı yüzeyde bulunabilmektedir. Bu yüzeylerden parmak izi tespitinin en zor olduğu yüzey de gözenekli yüzeylerdir. Gözenekli yüzeyler ahşap, karton, para, gazete kağıdı, temel kağıt, fotokopi kağıdı vb. selüloz türevli yüzeylerdir. Gözenekli yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin tespiti için özel reaktifler ile kimyasal tekniklerin ve ileri optik

görüntüleme tekniklerinin kullanılması gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan reaktifler sınırlı sayıdadır ve üzerlerinde hala pek çok çalışma yapılmaktadır. Bu reaktifler 1,2-indandion (IND) (1), 1,8-diazofluoren-9-on (DFO) (2) ve ninhidrin 3' dir (Şema 1.1). Ayrıca araştırmacılar bu reaktiflere ek olarak alternatif parmak izi reaktifleri de geliştirmişlerdir (Şema 1.2).



Şema 1.1. Gözenekli yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin tespitinde kullanılan reaktifler

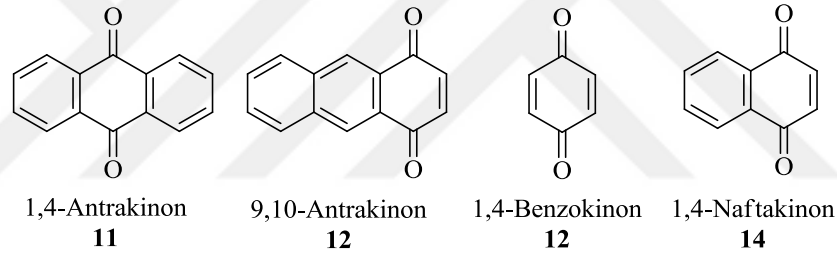
Gözenekli yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin belirlenmesi cilt salgısında doğal olarak bulunan aminoasitlerin tespiti esasına dayanmaktadır. Kağıt gibi gözenekli yüzeylerde amino asitlerin birikerek parmak izi desenlerini oluşturduğu ve aşırı nem olmadığı durumlarda selüloza sıkıca tutunduğu bilinmektedir. Ayrıca parmak izleri yoğun neme maruz kalmadıkları sürece ve kağıt ıslak değilse 40 yıl boyunca korunabilmektedirler (Jelly ve ark., 2009).



Şema 1.2. Gözenekli yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin tespitinde kullanılan alternatif reaktifler

Ninhidrin **3** ve DFO **2** gibi çeşitli kimyasal reaktifler kağıt gibi gözenekli yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin tespitinde rutin olarak kullanılmaktadır. Ancak bu reaktiflere ek olarak yeni reaktiflerin geliştirilmesi de oldukça önemlidir. Son zamanlarda araştırmacılar doğal kaynaklı bitki ürünü olan *Lawsonia inermis* bitkisinden bir naftakinon türevi olan lawson **4** ve *Gardenya jasminoides*‘ den genipin **5** bileşiklerinin amino asitlerle reaksiyona girerek güçlü bir floresans özelliğe sahip ürünler oluşturduğunu, böylece gözenekli yüzeylerdeki gizli parmak izlerini belirleme potansiyeline sahip olduklarını bildirmişlerdir (Thomas ve Farrugia 2013).

Kinonlar, doğada yaygın olarak bulunan aromatik bileşiklerdir. Ayrıca çeşitli bitki familyalarından, mantarlardan, alglerden ve bakterilerden izole edilebilirler. Kinonlar, kimyasal yapılarına göre antrakinonlar, benzokinonlar ve naftokinonlar olarak sınıflandırılırlar (Şema 1.3) (Lopez ve ark., 2014).

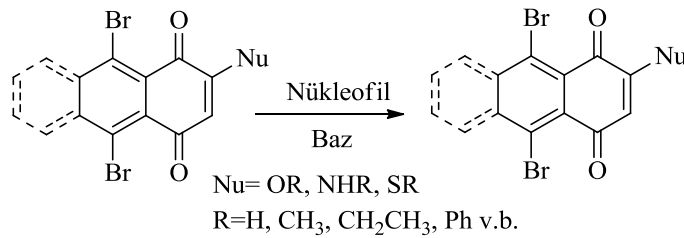


Şema 1.3. Kinon türevli bileşiklerin temel kimyasal yapıları (Nascimento ve ark., 2013)

Antrakinonlar, naftakinonlar ve bunların türevleri sergiledikleri özellikler ve geniş kullanım alanları nedeniyle geçmişten günümüze son derece ilgi çeken bileşiklerdir. Buna rağmen bu bileşiklerin parmak izi tespitinde kullanımlarına dair çok fazla çalışma mevcut değildir. Kinonlar ve hücrelerin biyokimyasal süreçleri arasındaki yakın ilişkiden dolayı, bu bileşiklerin antiviral, antitümör, sitotoksik, antiplatelet, mollusisidal (yumuşakça öldürücü), antiparaziter, leishmanicidal (*Leishmania* cinsi parazitleri öldürücü), antienflamatuar, antifungal, antimalarial, antimikrobiyal ve tripanosidal (tripanozomları öldürücü) aktivitelerini incelemek amacı ile çeşitli biyoaktif bileşiklerin sentezi kapsamlı olarak araştırılmıştır (Lien ve ark., 1997; Tandon ve ark., 2004; Jordao ve ark., 2015).

Gözenekli yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin tespitinde 1,4-naftakinon türevli birkaç bileşiğin testi Jelly ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Jelly ve ark., 2008; 2009; 2010). Buna karşın kullanım alanları oldukça geniş ve etkili bir boya olan antrakinonlar ile parmak izi tespiti üzerine literatürde sadece bir tez çalışması bulunmaktadır ve bu çalışmada bir antrakinon türevi olan alizarinin parmak izi tespitinde kullanımı incelenmiştir. Bu çalışma bir ön çalışma niteliğindedir (Jelly, 2010). Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında literatürde görülen bu eksikliğin giderilmesi amaçlanmıştır.

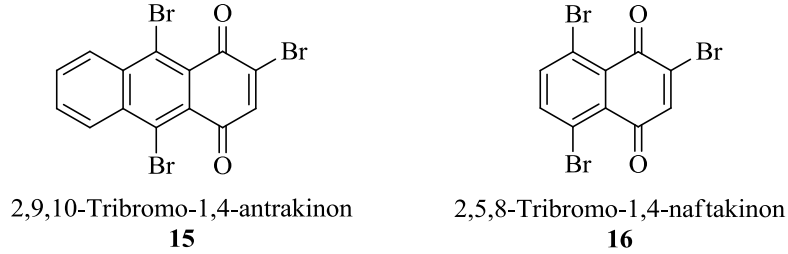
Çalışma grubumuzda gerçekleştirilen çalışmalarda 2-süstitüe-9,10-tribromo-1,4-antrakinon ve 2-süstitüe-5,8-tribromo-1,4-naftakinon türevleri sentezlenmiş ve sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatılmıştır (Şema 1.4) (Mercan, 2015; Kılınc, 2016; Eran, 2018). Eran (2018) tarafından yapılan çalışmada sentezlenen bileşiklerin beyaz fotokopi kağıdı, mavi fotokopi kağıdı, termal fatura kağıdı ve gazete kağıdında parmak izi reaktifi olarak kullanımları incelenmiştir. Kükürt atomu içeren bileşiklerin parmak izi reaktifi olarak kullanımlarında umut verici sonuçlar elde edilmiştir (Eran, 2018). Bu yüzden bu çalışmada parmak izi reaktifi olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olacağını düşündüğümüz yeni 2-S-süstitüe-1,4-antrakinon ve 2-S-süstitüe-1,4-naftakinonların eldesi ve parmak izi testlerinin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.



Şema 1.4. Grubumuzda sentezlenen antrakinon ve naftakinon türevleri

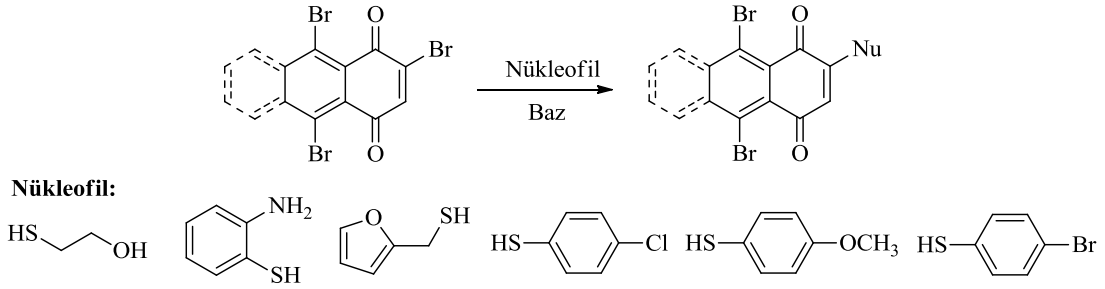
Bu tez çalışmasında 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (**15**) ve 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (**16**) bileşikleri başlangıç maddesi olarak kullanılarak, 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (**15**) ve 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (**16**) bileşiklerinin 2- konumunda mevcut olan brom atomunun kükürt atomuna sahip nükleofiller ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları gerçekleştirilerek, parmak izi tespitinde reaktif olarak kullanılabilme potansiyeline sahip 2-S-süstitüe-1,4-antrakinon ve 2-S-süstitüe-1,4-

naftakinon bileşiklerinin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin lawson **4**' a kimyasal olarak benzemeleri nedeniyle amino asitlerle lawson **4** ile benzer şekilde reaksiyona girerek parmak izlerini görünür hale getirmeleri beklenmektedir.



Şema 1.5 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (**15**) ve 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon' un (**16**) kimyasal yapısı

Tez çalışmasının ilk basamağı olarak 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (**15**) ve 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (**16**) bileşikleri kükürt atomu içeren çeşitli nükleofiller ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirilecek (Şema 1.6). Ardından 2-S-süstitüe-9,10-dibromo-1,4-antrakinon ve 2-S-süstitüe-5,8-dibromo-1,4-naftakinon bileşiklerinin yapıları aydınlatılacaktır.



Şema 1.6 Hedeflenen sentezler

Tez çalışmasının bir sonraki aşamasında; saf olarak elde edilen kinon bileşiklerinden hazırlanan solüsyonlar ile çeşitli kağıt materyaller üzerine farklı donörlerden toplanan gizli parmak izleri muamele edilerek, kinon bileşiklerinin parmak izi reaktifi olarak kullanım olanakları test edilecektir. Bu çalışma ile kriminalistik incelemelerde parmak izi reaktifi olarak yüksek etkinliğe sahip yeni reaktiflerin literatüre kazandırılması hedeflenmiştir. Tez çalışmasının ilham kaynağı lawson **4**, genipin **5** gibi doğal

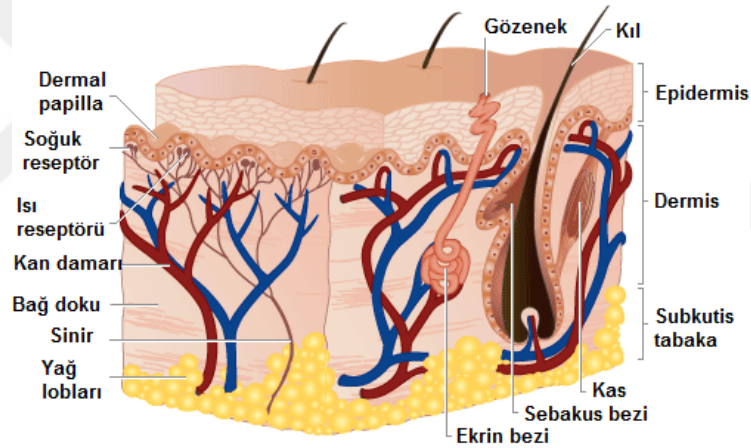
ürünlerdir. Özellikle lawson **4** mevcut olan parmak izi reaktifleri ile benzer yapısal özelliklere sahiptir. Özet olarak yapılacak çalışmalar aşağıdaki gibidir;

1. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (**15**) ve 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (**16**) bileşiklerinin kükürt atomu içeren nükleofillerle reaksiyonları ile 2-S-süstitüe-1,4-antrakinonların ve 2-S-süstitüe-1,4-naftakinonların eldesi (Şema 1.6),
2. 1,4-Antrakinon (**11**) ve 1,4-naftakinon (**14**) türevlerinin eldesi için yeni yöntemlerin belirlenmesi ve yapılarının tayini,
3. Elde edilen bileşiklerin parmak izi reaktifi olarak kullanımlarının belirlenmesi.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Derinin Anatomisi ve Papil Hatlarının Oluşumu

Derinin üç katmanı vardır ve insan vücudundaki en büyük organ sistemidir. Derinin katmanları epidermis, dermis, subkutis (deri altı)' dir. Epidermis vücudu mikroorganizmalardan ve mekanik yaralanmalardan korur. Epidermisin kalınlığı bulunduğu konuma göre 0.08 mm ile 0.5 mm arasında değişmektedir. Ellerin kavrama yüzeyleri ve ayak tabanında epidermis daha kalındır. Epidermisin altında duyuşal nöronlar, kan damarları, yağ bezleri (sebakus) , apokrin bezler, ter bezleri (ekrin bezler) ve epidermis içinden cildin yüzeyine çıkan kıl folükülleri gibi çeşitli yapılara sahip dermis ve subkutis bulunur (Şekil 2.1) (Arıncı, 2006; Jelly, 2010).



Şekil 2.1. Derinin anatomik yapısı

Cildin parmaklarını, avuç içlerini ve ayak tabanlarını örten deri, vadiler ve tepesinde ter gözenekleri yer alan sırtlar ile kaplanmıştır. Kişiyeye özgü izler oluşturan bu yapılar gebeliğin erken evrelerinde gelişir ve bireyin yaşamı boyunca korunur. Epidermiste meydana gelen yüzeysel hasarlar bu desenleri etkilemezken derin yara izleri bu desenlerin değişmesine sebep olabilir (Champod ve ark., 2017). Giessen 1856 yılında, Alman bir antropolog olan 34 yaşındaki Welker' ın el ayası ile parmak izlerini almış ve 1897 yılında (41 yıl sonra) izleri tekrar alarak bu izlerin zamanla değişmediğini keşfetmiştir (Cummins ve Midlo, 1961).

2.2. Gizli Parmak İzlerinin Bileşimi

Gizli parmak izleri, cildin gözeneklerinden gelen terlemenin ve yabancı cisimlere dokunulması ile toplanan dış kaynaklı kirleticilerin sonucu oluşmaktadır. Gizli parmak izlerinin bileşimine etki eden 5 olası kaynak vardır. Bunlar;

- Ekrin salgıları,
- Apokrin salgıları,
- Sebakus salgıları,
- Deriye ait maddeler ve,
- Dış kirleticiler (Wood, 2014).

İnsan vücudunda ekrin, apokrin ve sebakus adında salgıdan sorumlu 3 bez vardır. Parmak izi sıvısının bileşimine etkili en önemli bezler ekrin ve sebakus bezleridir. Ekrin bezleri ellerin avuçlarındaki tek bezdir ve bu sebeple parmak izlerinin ana bileşenleri ekrin bezleri kaynaklıdır. Ek olarak saç taramak ve yüze dokunmak gibi faaliyetlerle parmak izi sıvısında sebakus salgılarından kaynaklanan yağ salgıları da bulunur (Jelly ve ark., 2009).

Parmak izi sıvısının yaklaşık olarak %98.5 kadarı sudan, kalan kısmı ise diğer katı maddelerden oluşmaktadır. Katı maddelerin ise 1/3 kadarı inorganik maddeler iken kalan 2/3 kadarı ise organik maddelerdir (Gaensslen ve Lee, 1991).

Çizelge 2.1. Ektrin ve sebakus bezi salgılarının bileşimleri (Lee, 2014)

Salgılar	Bileşenler		
	Organik	İnorganik	
Ektrin	Amino asitler	Su (>%98)	
	Proteinler	Kloritler	
	Üre	Metal iyonları (Na ⁺ , K ⁺ , Ca ⁺²)	
	Ürik asit	Sülfat	
	Laktik asit	Fosfat	
	Şekerler	Hidrojen karbonat	
	Kreatinin	Amonyak	
	Kolin		
	Sebakus	Gliseritler	
		Yağ asitleri	
Mum esterleri			
Skualen			
Sterol esterleri			
Steroller			

Bir parmağın bir yüzeye teması ile, parmaklarda bulunan materyalin sadece birkaç mikrogramı yüzeye aktarılır (Wood, 2014). Amino asitler, gizli parmak izlerinin tespitinde kilit bileşendir (Jelly ve ark., 2008). Amino asitler selüloza karşı büyük bir afinite gösterirler ve bir kağıdın yüzeyine aktarıldığında 20 yıldan uzun bir süre boyunca stabil olarak kağıt yüzeyinde kalabilirler (Lee, 2014). Gizli parmak izlerinde bulunan amino asitlerin profilini ve konsantrasyonunu genel sağlık durumu, beslenme, cinsiyet ve yaş dahil olmak üzere bireye bağlı faktörler ile diğer çeşitli faktörlerin etkileyeceği bilinmektedir. Bu durum, kağıt yüzeylerde ki gizli parmak izlerinin tespitinde spesifik bir amino aside duyarlı olmayan reaktiflerin daha etkili olabileceği anlamına gelmektedir (Jelly ve ark., 2009).

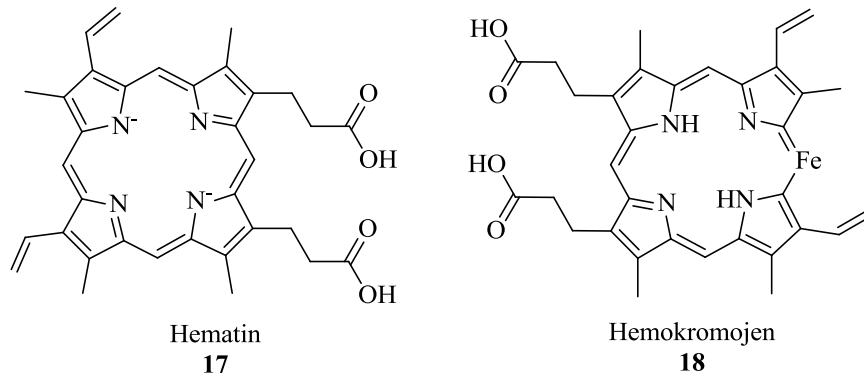
Çizelge 2.2. Temiz bir baş parmağın izinde bulunan amino asitlerin miktarları (Jelly, 2010)

Amino asit	Miktar (µmol)
Serin	0.106
Glisin	0.071
Ornitin	0.034
Alanin	0.029
Aspartik asit	0.023
Treonin	0.018
Histidin	0.018
Valin	0.013
Prolin	0.011
Lösin	0.011

2.3. Parmak İzi Tespiti ve Parmak İzi Çalışmalarının Tarihçesi

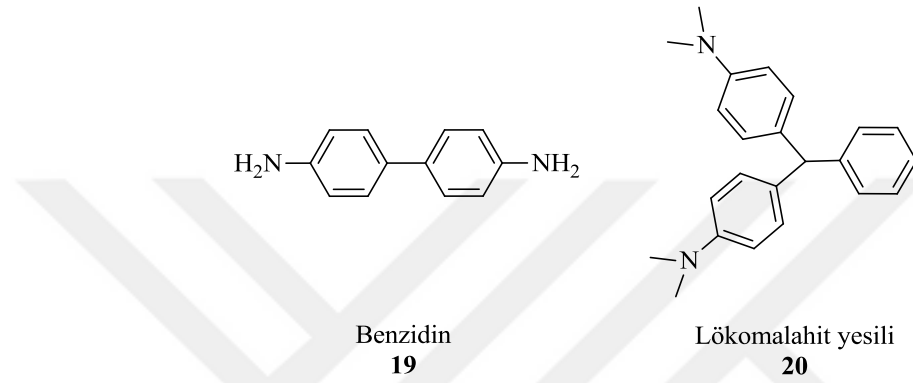
Parmak izlerinin eşsiz olduklarının anlaşıldığını gösteren en eski kullanımları M.Ö 3000 yılına ait mezarlardaki sanat eserlerinde varlığının anlaşılmasına kadar uzanmaktadır (Barnes ve ark., 2011). Parmak izlerinin, tanımlama ve kimlik tespiti için kullanılması ilk olarak M.Ö 221 civarında Çin’ de gerçekleştiği bilinmektedir. Parmak izleri ilk önce kil mühürlerle anlaşmalarda kullanılırken, kağıdın icadı ile yasal belgeleri imzalamak için kullanılmıştır. Ancak batı dünyası parmak izleri ile ilgili çalışmalara 17. Yüzyılın sonlarına kadar ilgi göstermemiştir. 1684 yılında İngiliz bir doktor olan Nehemiah Grew, avuç içi ve ellerin cildindeki sırtların varlığına ilişkin ilk makaleyi yayınlamıştır. Daha sonraları parmak izleri ile ilgili önemli bir çok araştırma yapılmış olmasına rağmen, 1788 yılına kadar benzersizliğini ilk belirten kişi olarak J.C.A Mayer kabul görmüştür (Campbell, 1998; Wood, 2014; Fritz, 2015). Parmak izleri 100 yıldan uzun bir süredir kimlik tespitinde kanıt olarak kullanılmaktadır. Parmak izinin kanıt olarak sunulduğu ilk ceza davalarında kan, gres veya boya gibi maddelerin oluşturduğu izler yani görülebilir izlerden yararlanılmıştır. Bununla birlikte, gizli izlerin geliştirilmesini sağlayacak tekniklerin keşfedilmesi önem kazanmıştır (Sears ve ark., 2012).

Parmak izlerini görüntülemek amacı reaktiflerin geliştirilmesi ile ilgili ilk çalışmalar 1853 yılında Teichmann tarafından hematinin keşfi ile başlamış ve daha sonra 1912 yılında Takayama tarafından hemokromojen kristallerinin keşfi ile sürmüştür (Şema 2.1). Fakat hematin **17** ve hemokromojenin **18** parmak izi tespitinde kullanıldığı yüzeyler kanlı ve kanın kolayca gözlemlenebildiği yüzeylerdi. Ayrıca kanın yüzeyden kazınması işlemi delile zarar verebilmekteydi (Bleay ve ark., 2012).



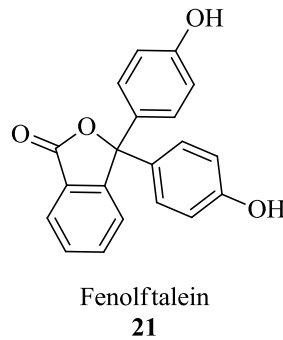
Şema 2.1. Hematin **17** ve hemokromojen **18**' in kimyasal yapısı

Fiziksel kanıtların sağlam kalmasına yönelik testler, 1862’ de Van Deen tarafından guaiacum, 1863’ de Schönbein tarafından hidrojen peroksit ve Adler ve Adler tarafından 1904’ te benzidin **19** kullanılarak geliştirilmiştir. Bu çalışmalar 1904’ te lökomalahit yeşili **20** kullanımına da öncülük etmişlerdir (Şema 2.2). Bu yöntemler daha sonra hassas hale getirilmek için 1933’ de Medinger tarafından değiştirilmiştir (Gaensslen, 1983; Bleay ve ark., 2012).



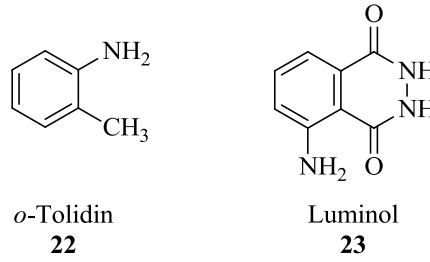
Şema 2.2. Benzidin **19** ve lökomalahit yeşili **20**’ nin kimyasal yapısı

1901 yılında Kastle ve Shedd, Mayer’ in 1903’ te kanı belirlemek için modifiye ettiği fenolftalein kullanılan katalitik bir test geliştirmişlerdir. Kastle ve Amos tarafından 1906’ da yapılan çalışma ile fenolftalein **21**’ in hemoglobin ile reaksiyon verdiğini kanıtlamışlar ve bu test Kastle-Meyer testi olarak literatüre geçmiştir (McComiskey, 1990; Pounds ve ark., 1990).



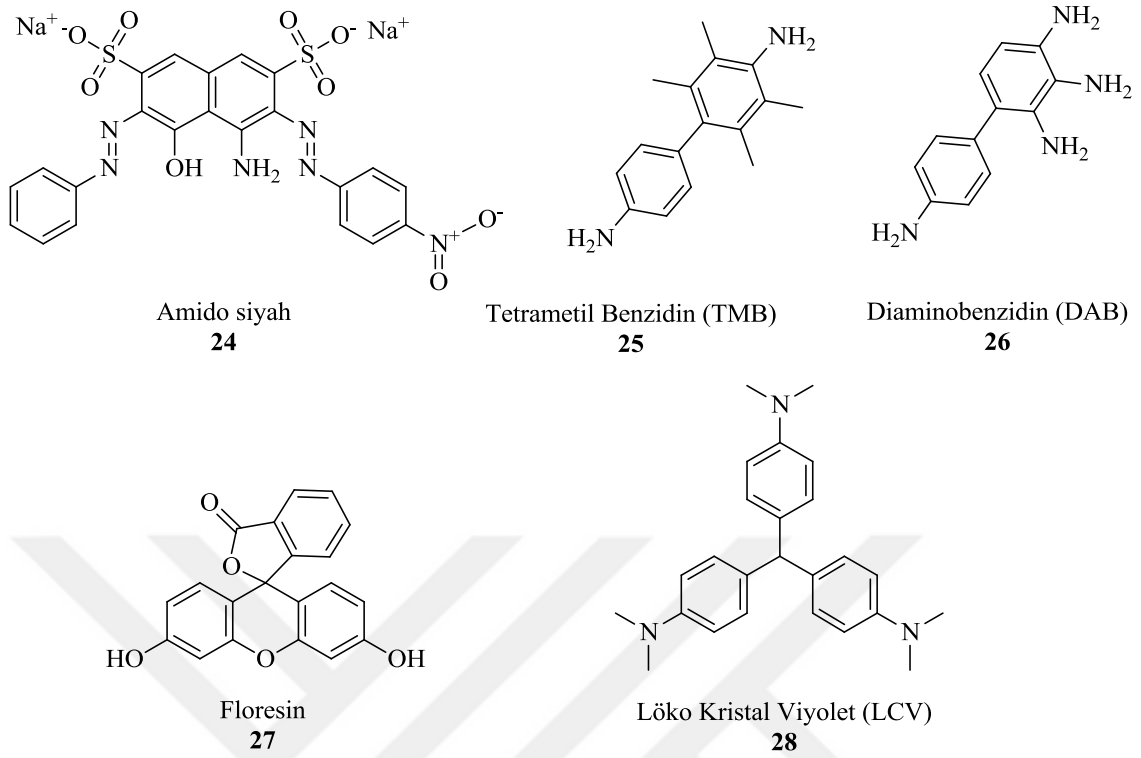
Şema 2.3. Fenolftalein **21**’ in kimyasal yapısı

Adli kullanımlarda kan için diğer testler ise, 1912 yılında Ruttan ve Hardisty tarafından *o*-tolidin (**22**) kullanılarak geliştirilmiştir; 1937' de Specht luminol (3-amino-ftalhidrazid) (**23**)' ü ve Gershenfeld 1939'da *o*-toluidin' i (**22**) kullanmışlardır (Gaensslen, 1983; Bleay ve ark., 2012).



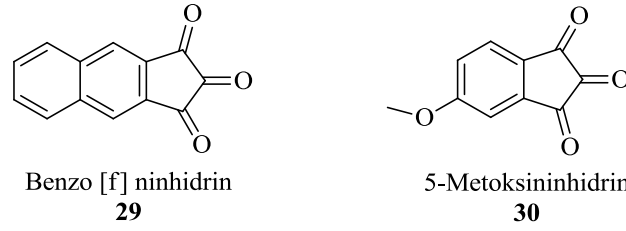
Şema 2.4. *o*-Tolidin (**22**) ve luminol (3-amino-ftalhidrazid) (**23**)' ün kimyasal yapısı

1911' de Abderhalden ve Schmidt ninhidrin (2,2-Dihidroksiindan-1,3-dion) **3** şişesinin etiketinde parmak izleri geliştiğini bildirmiş ve 1954 yılına kadar yani Oden' in aseton bazlı ninhidrin **3** formülasyonunu geliştirdiği zamana kadar parmak izleri veya kanın tespiti için kullanılmamıştır. Kandaki parmak izlerinin arttırılması için bu yöntemin kullanılması düşüncesi adli inceleme alanında devrim yaratmıştır. Protein boyası amido siyahının **24** kullanımı, araştırmacılar tarafından hızla popüler hale gelmiş ve Metropolitan Polis Laboratuvarı tarafından, amido siyahının **24** metanol ve asetik asit solvent bazlı kullanımı, 1961'de Godsell tarafından yapılan bir adli bilimlere sempozyumunda tartışılmıştır. Her ne kadar protein boyalarının kullanımı kandaki parmak izlerinin arttırılmasında popüler hale gelse de, geliştirme yöntemleri üzerine araştırmalar devam etmiş ve 1976'da Garner ve ark. tetrametil-benzidin (TMB) **25**' nin benzidinden daha güvenli ve daha başarılı bir teknik olduğunu bildirmişlerdir. 1989'da Hussain ve Pounds tarafından diaminobenzidin (DAB) (**26**), 1995'te Cheeseman ve DiMeo tarafından floresin **27** ve 1996'da Bodziak tarafından löko kristal menekşe (LCV) **28** gibi reaktifler önerilmiştir. Ek olarak, 1969'da Crown ve 1974'te Morris ve Goode tarafından ninhidrin **3**' in güvenliğini ve etkinliğini arttırmak için formülasyonda pek çok değişiklik yapılmıştır. 1987' de ozon tabakasına zarar veren maddeler protokolü nedeniyle Watling ve Smith tarafından 1993' te, Hewlett ve ark. tarafından da 1997' de daha fazla değişiklikler yapılmıştır (Bleay ve ark., 2012).



Şema 2.5. Amido siyah **24**, tertametil benzidin **25**, diaminobenzidin **26**, floresin **27** ve löko kristal viyolet **28**' in kimyasal yapısı

Araştırmacılar tarafından ninhidrin **3** analoglarının parmak izi tespitinde duyarlılığı arttırdığı keşfedildikten sonra ninhidrin analoglarının sentezlenmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapmıştır. Almog ve ark. 1982' de benzo[e]ninhidrin (2,2-dihidroksibenz[e]-indan-1,3-dion), benzo[f]ninhidrin (2,2-dihidroksibenz[f]-indan-1,3-dion) (**29**) ve 2,2-dihidroksi-5-kloro-6-metoksiindan-1,3-dion gibi pek çok ninhidrin analogunu sentezlemiştir. 1988 yılında ise Almog ve Hirshfield 5-metoksininhidrin **30**' i sentezlemiştir (Datta, 2001; Bleay ve ark., 2012). 1990' da, yeni ninhidrin analogları arayışlarının bir parçası olarak, Grigg ve Pounds sıradan ninhidrin analoglarına ek olarak 1,8-diazafluoren-9-on (DFO) (**2**)' u gizli parmak izlerinde test ettiklerinde hem renk hem de floresans gösterdiğini ve amino asitlerle, Ruhemann moruna benzeyen bir kırmızı pigment oluşturduğunu bildirmişlerdir. Ramotowski ve arkadaşları ise 1997' de gizli parmak izi geliştirmede 1,2-indandion (**1**) serisinin etkinliğini rapor etmişlerdir ve genel olarak en etkin bileşiğin 5,6-dimetoksi-1,2-indandion (**33**) olduğunu bildirmişlerdir (Datta, 2001).



Şema 2.6. Benzoninhydrin **29** ve 5-metoksininhydrin **30**' in kimyasal yapısı

Daha sonraki yıllarda ise doğal ürünlerden elde edilen reaktifler ile ilgili çalışmalar da yapılmıştır. Almog ve arkadaşları 2004 yılında genipin **5**' in, Jelly ve arkadaşları ise 2008 yılında lawson **4**' un parmak izi reaktifi olarak kullanılabileceğini bildirmişlerdir.

2.4. Gözenekli Yüzeylerdeki Gizli Parmak İzlerinin Tespiti

Cilt salgılarının ve çevresel kirletici maddelerin amino asit bileşeni, kağıt substratlar üzerinde gizli parmak izlerinin tespitinde oldukça önemlidir. Amino asitler bir kağıt substratın yüzeyine transfer edildiğinde, yüzeyin ıslak olmaması veya çok yüksek neme maruz kalmaması koşuluyla asgari miktarda göç ile kuvvetli bir şekilde selüloza bağlanır. Bu şekilde oluşan gizli parmak izleri çok uzun süre dayanabilmektedir. Ninhydrin **3** kullanılmadan kağıt substratlardaki gizli parmak izlerinin tespitinin son derece zor olduğu ve sınırlı tekniklerin (parmak izi tozları) uygulandığı bilinmektedir (Jelly, 2010).

Gözenekli yüzeylerdeki parmak izlerinin tespitinde genel bir sıraya göre hareket edilir. Öncelikle optik teknikler uygulanır. Ardından yüzeyin ıslak olup olmasına göre parmak izi geliştirme metodu seçilir. Yüzey ıslak değilse fiziksel geliştiriciler tercih edilmektedir. Diğer durumda ise IND **1**, DFO **2**, ninhydrin **3** ve metal tuzu uygulaması tercih edilir. Daha sonra uygulama sonunda fiziksel geliştiriciler de kullanılabilir (Lennard, 2001).

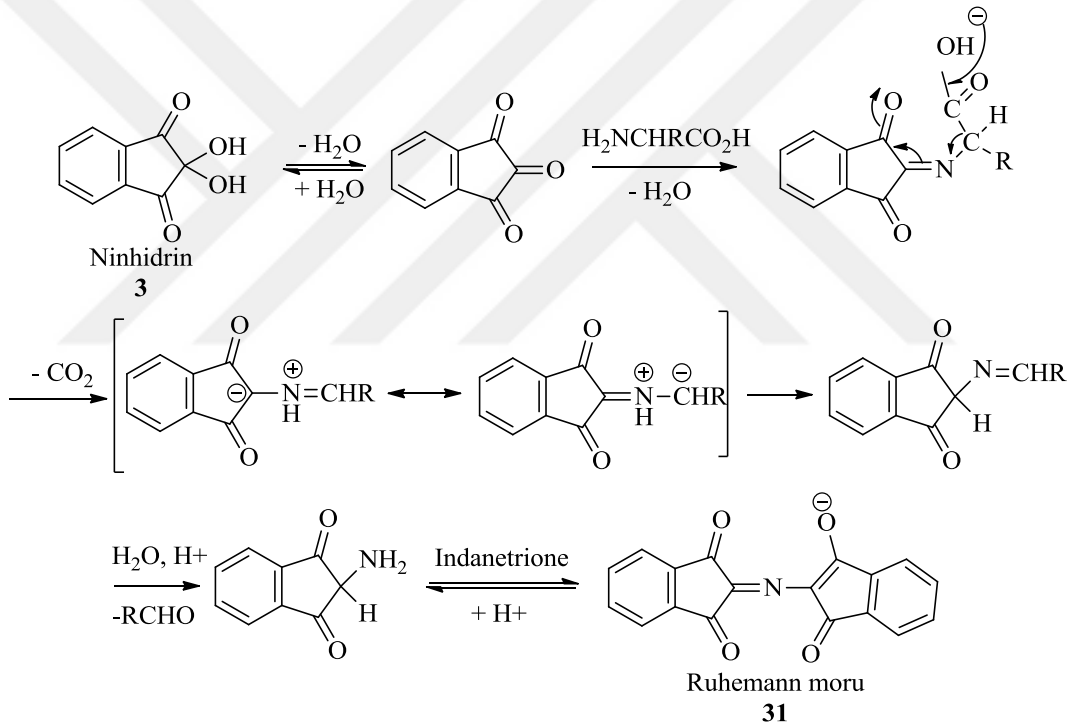
2.5. Aminoasite Duyarlı Parmak İzi Reaktifleri

2.5.1. Ninhydrin 3

Ninhydrin **3** uzun yıllardır cezai soruşturmalarda gözenekli yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin tespitinde yaygın olarak kullanılan bir reaktiftir. Ninhydrin **3**' in aminoasitlerle

reaksiyona girdiğinin keşfi 1910 yılında Siegfried Ruhemann tarafından keşfedilmiştir. Ninhidrin **3**, gizli parmak izlerindeki amino asitlerle reaksiyona girerek floresans özellik göstermeyen ve gizli parmak izlerini görünür kılan Ruhemann moru **31** olarak adlandırılan koyu renkte bir ürün oluşturur (Jelly, 2010; Wang ve ark., 2017).

1954'te, Oden ve Von Hofsten, ince tabaka kromatografisi (İTK) plakalarında ayrılan amino asitleri saptamak için ninhidrin **3** kullanırken, gözenekli substratlar üzerindeki gizli parmak izlerini tespit etmek için kullanılabileceğini keşfetti (Jelly, 2010). Ninhidrin **3**' in amino asitlerle reaksiyonu için kabul gören genel mekanizma 1974' de Friedman ve Williams tarafından önerilmiştir (Friedman ve Williams, 1974) (Şema 2.7).



Şema 2.7. Ninhidrin **3** ve amino asitlerin reaksiyonu sonucu ruhemann moru **31** oluşum mekanizması

Parmak izi gelişimindeki ninhidrin **3** reaksiyonu genellikle reaksiyon koşullarının sıkı kontrolünü gerektirir. Reaksiyon pH 4' ün üzerinde olmalı ve ideal pH 4.5- 5.2 aralığında olmalıdır. Ruhemann moru **31** oluşumu için su gerekli bir reaktantdır. Bu yüzden yüksek nemli (%50-%80) ortam da gereklidir ve ninhidrin **3** ile muamele

edilmiş parmak izlerinin karanlıkta kalması gerekir, çünkü ışığa ve oksijene maruz kalma Ruhemann morunu **31** bozacaktır (Wang ve ark., 2017).

Ninhidrin **3** ile elde edilen zayıf parmak izi baskılarında kontrast eksikliği gözlenmektedir. Ninhidrin **3** ile yapılan çalışmalarda çinko veya kadmiyum gibi metal tuzları ile muamele edilen baskıların güçlü floresans özellik gösterebileceği bildirilmiştir (Wallace-Kunkel ve ark., 2007). 1982'de, bu kavramı araştıran Herod ve Menzel, parmak izlerinin ninhidrin **3**' den sonra çinko klorür kullanarak sadece renk değişikliği yaptığını değil, aynı zamanda bir argon lazeri altında bakıldığında yoğun floresans özellik gösterdiğini tespit etmiştir. Kobus ve arkadaşları ise 1983 yılında Filtrelenmiş bir ksenon ark lambası ile lüminesansı gözlemlemek için izleri sıvı azotla (77 K) soğutmanın önemini belirtmiştir (Jelly ve ark., 2009).

Ninhidrin **3** kağıt ve diğer gözenekli yüzeylerde parmak izlerini geliştirmek için en sık kullanılan reaktiftir. Çünkü nispeten basit, etkili ve düşük toksisiteye sahiptir. Ayrıca, yaşlı parmak izleri bu yöntemle geliştirilebilir (Wang ve ark., 2017).

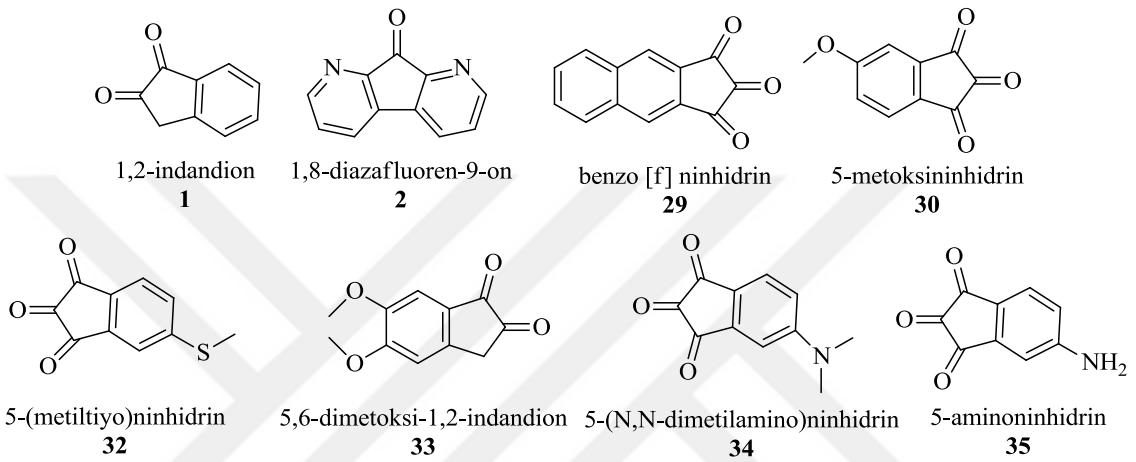


Şekil 2.2. Kağıt yüzeyinde ninhidrin **3** ile geliştirilen parmak izi (Jelly, 2010)

2.5.2. Ninhidrin analogları

Ninhidrin **3** ile geliştirilen gizli parmak izlerinin kontrast problemlerinin giderilmesinin ninhidrin **3**' in formülasyonu ve reaksiyon şartlarının düzenlenmesi ile tamamen giderilemeyeceğini anlayan araştırmacılar ninhidrin **3**' e yapısal olarak benzer çeşitli reaktifleri araştırmaya başlamışlardır (Hansen ve Joullie, 2005).

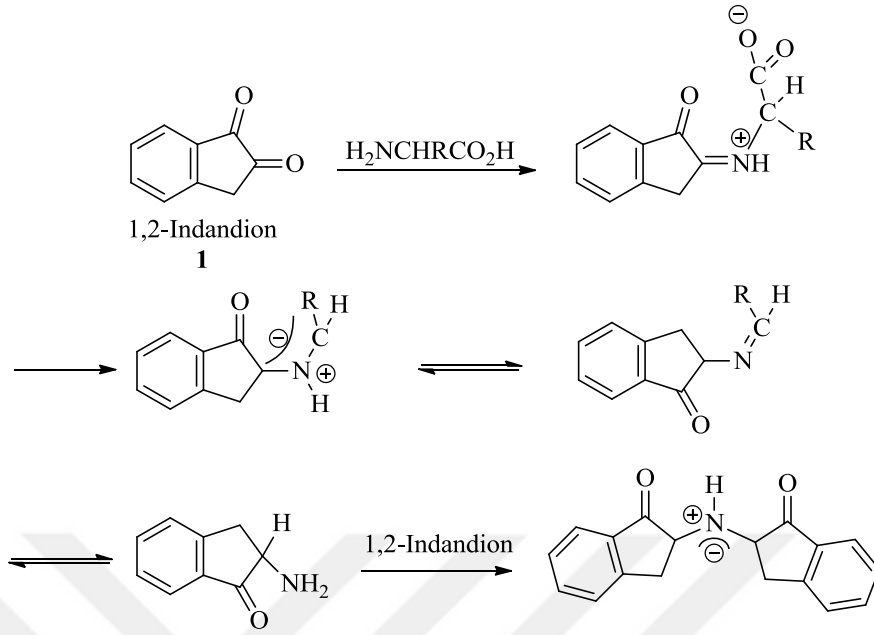
1982 Yılında, Almog ve arkadaşları bu yaklaşımı ilk olarak kullanmışlar ve parmak izi tespitinde görselleştirme tekniklerini geliştirmek için özel olarak renkli kompleksler sentezlemişlerdir. Sentezlenen ninhidrin analogları (Şema 2.8) görselleştirmede, renkte ve lüminesansta oldukça etkili olmuşlardır. En başarılı bileşikler ise ikincil işlem gerektirmeden renkli ve lüminesans özellikler sergileyen 1,2-indandion (**1**) ve 1,8-diazafluoren-9-on (DFO) (**2**) olmuştur.



Şema 2.8. Ninhidrin analoglarının kimyasal yapıları

1,2-İndandion (IND) (**1**)

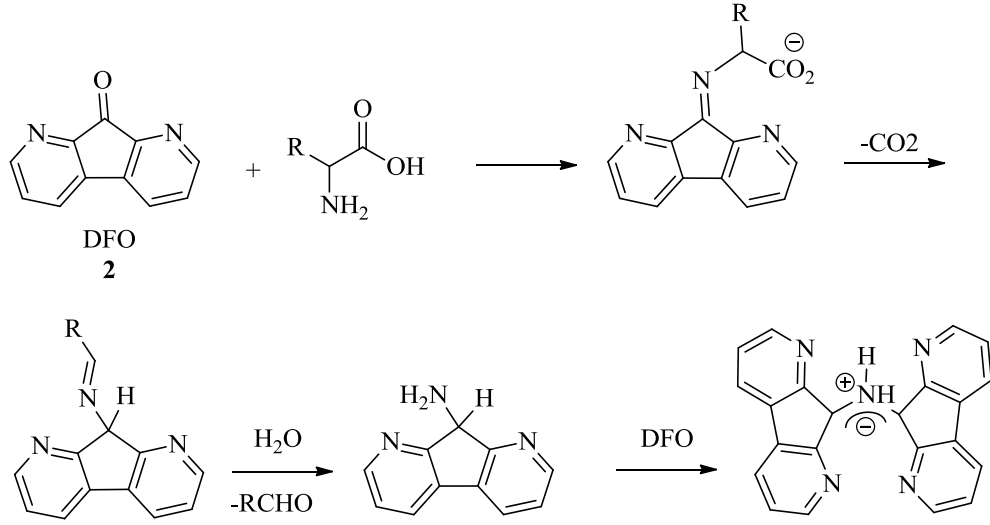
Joullie ve arkadaşları ilk olarak 1997 yılında 1,2-indandion (**1**)' un gizli parmak izlerindeki amino asitler ile reaksiyona girebildiğini bildirmişlerdir. O zamandan beri 1,2-indandion (**1**)' un gizli parmak izlerinin tespitinde bir reaktif olarak kullanımı konusunda önemli araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Amino asitler ve 1,2-indandion (**1**) arasındaki reaksiyon (Şema 2.9) DFO **2**' a benzer şekilde gerçekleşir ve reaksiyon ürünü oda sıcaklığında soluk pembe renkte lüminesans özellik gösterir (Jelly ve ark., 2009).



Şema 2.9. 1,2-İndandion (**1**)' un amino asitler ile reaksiyonunun mekanizması

1,8-Diazafloren-9-on (DFO) (**2**)

DFO **2** ilk olarak 1950' de Druey ve Schmidt tarafından sentezlenmiş ve 1990 yılında Grigg ve Pounds tarafından parmak izi reaktifi olarak kullanılabileceği önerilmiştir. DFO **2** amino asitler ile verdiği reaksiyon sonucunda lazer ile (uyarma 430-580 nm, emisyon 560-620 nm) incelendiğinde parlak kırmızı bir ürün oluşturduğu bilinmektedir. DFO **2** doğrudan bir ninhidrin analogu olmasada, ninhidrin **3'** e benzer şekilde aminoasitlerle reaksiyona girdiği bilinmektedir (Şema 2.10) (Jelly ve ark., 2009). DFO **2** ile muamele edilen izler beyaz ışıkta pembe-mor renklidir ve oda sıcaklığında ikincil işlemlere gerek duyulmadan güçlü lüminesans özellik sergilemesinden dolayı ninhidrin **3'** e göre daha avantajlıdır (Champod ve ark., 2004; Stoilovic ve Lennard, 2006).



Şema 2.10. DFO 2' nin amino asitler ile reaksiyonunun mekanizması

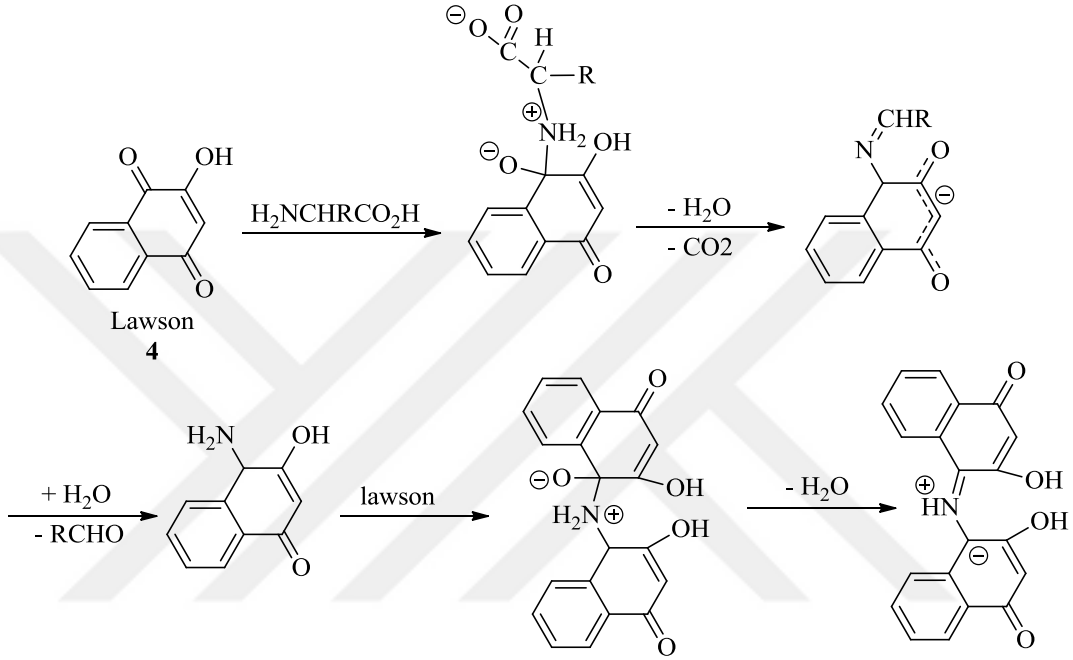
2.5.3. Alternatif amino asit duyarlı reaktifler

Parmak izi kimyasının daha iyi anlaşılması ve lazerlerin, diğer adli ışık kaynaklarının tanıtılması ile ninhidrin **3** ve ninhidrin analoglarına kimyasal alternatifler de araştırılmıştır. 7-Kloro-4-nitrobenzo-2-oksa-1,3-diazol (NBD-klorür) (**7**), *o*-ftalaldehit (**9**) ve Floresamin **10** en yüksek potansiyeli gösteren reaktifler olmuşlardır. Fakat, ninhidrin **3** ve ninhidrin analoglarına kıyasla dezavantajlara sahip olmaları nedeniyle işlevsel olarak kullanılmamışlardır. Floresamin **10** ve *o*-ftalaldehit (**9**) amino asitlerle reaksiyona girer ve ultraviyole (UV) ışık altında lüminesans özellik gösteren ürünler oluşturur. Fakat kağıt substratların pek çoğunda bulunun optik parlaticılarda ultraviyole (UV) ışık altında lüminesans özellik sergilediğinden parazit oluşturarak floresamin **10** ve *o*-ftalaldehit (**9**)' in kullanımını sınırlar. NBD-klorür **7**' ün amino asitler ile reaksiyon ürünleri ise görünür bölgede uyarıldığında lüminesans özellik gösterir. Fakat NBD-klorür **7**, bazı kağıt substratlarında bulunan diğer tanımlanamayan bileşenlerle reaksiyona girdiğinden, arka plan ışıldamasına ve kontrastın azalmasına sebep olur (Jelly ve ark., 2009; Jelly, 2010).

2.5.4. Doğal ürünlerden elde edilen parmak izi reaktifleri

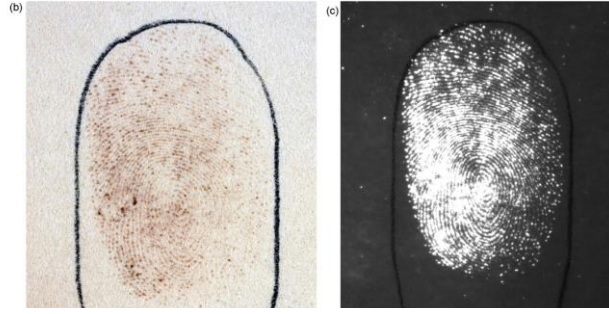
Lawson **4**, kınaya rengini veren ve *Lawsonia inermis* bitkisinin yapraklarından elde edilen maddedir. Lawson **4** ilk olarak 2008 yılında Jelly ve arkadaşları tarafından

parmak izi reaktifi olarak önerilmiştir. Bu çalışmada lawson **4**' un kağıt yüzeyindeki parmak izlerinde bulunan aminoasitlerle mor-kahverengi bir ürün oluşturmak üzere reaksiyona girdiği ve aynı zamanda bu izlerin fotoluminesans özellik gösterdiği ortaya konmuştur. Bu bileşik yeni bir parmak izi reaktifi sınıfının ilk üyesi olarak literatüre sunulmuştur (Jelly ve ark., 2008).



Şema 2.11. Lawson **4**' un amino asitler ile reaksiyonunun mekanizması

Üzerinde gizli parmak izi bulunan bir kağıt parçası parmak izinin görünür hale getirilmesi amacıyla lawson **4** çözeltisine daldırılıp daha sonra 1 saat süreyle 140-170 °C sıcaklıkta tutulmuştur ve parmak izlerinin mor/kahverengi izler oluşturduğu görülmüştür. Bu izler iletken muamele gerektirmeden ışıltayan izlerdir. Lawson **4** için optimum çalışma konsantrasyonu 1:4 etil asetat ve HFE 7100 (veya petrol eteri) karışımında 1 mg/mL olarak belirlenmiştir (Şekil 2.3) (Jelly ve ark., 2010). Lawson **4** 'un yanı sıra 1,2-naftakinon' un da sistein ve proteinlerle kahverengi/mor renkli ürün verdiği bilinmektedir. Bu nedenle süstitüe naftakinonlar potansiyel parmak izi reaktifleri olarak son derece ilgi çekmektedir (Jelly ve ark., 2010).



Şekil 2.3. Lawson 4 ile muamele edilen parmak izlerinin beyaz ışık (solda) ve fotoluminesans modda (sağda) görünümü (Jelly ve ark., 2010).

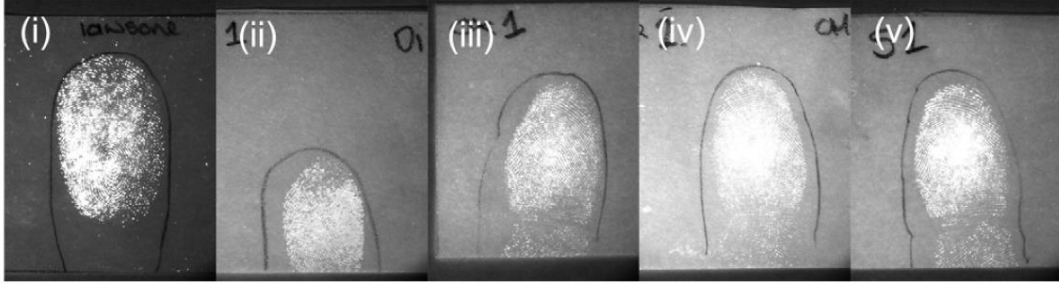
Gardenya bitkisinin (*Gardenia jasminoides*) meyvelerinden elde edilen genipin 5, son 10 yıl içerisinde yeni bir parmak izi reaktifi olarak farklı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. İlk olarak Almog ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda, mevcut yöntemlere göre luminesans özellikleri ve güvenlik faydaları öne çıkmıştır. Berrak çalışma çözeltisinin, 590 nm'de uyarıldığında 620 nm' lik bir dalga boyunda güçlü bir luminesans emisyon sağladığı görülmüştür. Bu çalışmayı formülasyondaki değişiklikler ve bir dizi farklı substrat üzerinde uygulanabilirliği hakkında daha derinlemesine çalışmalar takip etmiş ve genipin 5' in mevcut metotlar gibi hassas olmadığı bildirilmiştir (Fritz, 2015).

Thomas ve Farrugia (2013) yürüttükleri bir çalışmada kâğıt üzerindeki kanlı parmak izlerinin doğal bileşikler olan lawson 4 ve genipin 5 ile görünür hale getirilmesini DFO 2 ve ninhidrin 3 ile kıyaslanarak incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada genipin 5' in bu tipteki parmak izlerinin görünür hale getirilmesinde bir potansiyele sahip olduğu fakat lawson 4' un başarısız olduğu tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışma ayrıca ninhidrin 3' in bu tipteki parmak izleri için bu bileşikler arasında en iyi reaktif olduğu kanaatine varılmıştır.

2.5.5. Parmak izi reaktifi olarak naftakinon türevleri

Jelly ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada gözenekli yüzeylerdeki parmak izleri naftakinon türevleri arasından seçilen 2-metoksi-1,4-naftakinonon, 2-metil-1,4-naftakinon, 1,4-dihidroksi-2-naftolik asit, 1,2-naftokinon-4-sülfonat bileşiklerinin etil asetat/ HFE-7100 içerisinde hazırlanan çözeltisi ile muamele

edilmiş ve daha sonra bu parmak izleri ısıtılmıştır. Tüm bileşiklerin mor-kahverengi ürünler oluşturdukları ve yine lawson 4' da olduğu gibi 555 nm' deki yüksek yoğunluklu filtrelenmiş ışık kaynağı altında fotoluminesans sergilediği görülmüştür (Şekil 2.4) (Jelly ve ark., 2010).



Şekil 2.4. Sırasıyla (i) lawson 4; (ii) 1,4-dihidroksi-2-naftolik asit; (iii) 2-metoksi-1,4-naftokinon; (iv) 2-metil-1,4-naftokinon; (v) 1,2-naftokinon-4-sülfonat bileşikleriyle muamele edilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilmiş fotoğrafları

2.6. Kinonların Genel ve Endüstriyel Kullanım Alanları

Kinonlar, kimyasal özellikleri sayesinde biyolojik hedeflerle kovalent bağlar oluşturan ve yükseltgenme-indirgeme reaksiyonlarında elektron transfer ajanları olarak hareket eden oldukça biyoaktif bileşiklerdir (Kumagai ve ark., 2012). Bu yüzden bu ayrıcalıklı bileşik sınıfı kimya, nanoteknoloji, malzeme bilimi ve tıp gibi alanların ilgisini çekmektedir. Boya endüstrisinde arillenmiş kinon bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Fujiwara ve ark., 2011). Naftokinonlar, sarıdan kırmızıya değişen renkleri ile doğal veya sentetik boyalarda kullanılabilen, yüksek oranda reaktif organik bileşiklerdir. 1,4-Naftakinonların (14) çift bağlar ve karbonil grupları arasındaki konjugasyon sayesinde renk verme özellikleri oldukça yüksektir (Lopez ve ark., 2014).

Birçok doğal ürün ve biyolojik olarak aktif kinon yapısındadır. Doğal olarak oluşan kinonların ve bunların sentetik olarak üretilmiş analoglarının birçoğu ilaç etken maddesi üretiminde oldukça önemli öncü maddelerdir (Woo ve Kim, 2012). 1,4-Antrakininon (11) ve 1,4-naftakinon (14) bileşiklerinin birçok türevi, terapötik özellikleri nedeniyle biyolojik aktiviteyi çeşitlendirmek için sentezlenmiştir. 1,4-Antrakininon (11) ve 1,4-naftakinon (14) türevleri, sitotoksik, antikanser, antiviral, antimikrobiyal, antifungal vb.

gibi birçok biyolojik aktiviteye sahiptir, özellikle azot ve kükürt atomu içeren 1,4-antrakinon (**11**) ve 1,4-naftakinonlarda (**14**) antiviral ve antifungal aktivitenin arttığı bildirilmiştir (Berkil Akar ve Kılınç, 2018; Tandon ve ark., 2009).

Antrakinon ve naftakinon çekirdekleri oldukça reaktiftirler. Nükleofilik katılma, radikalik katılma, aromatik yer değiştirme, Diels-Alder reaksiyonları ve foto-kimyasal reaksiyonlar gibi farklı türlerdeki reaksiyonlara girmektedirler (Kutyrev ve Moskva, 1991).

Amino türevli antrakinonlar ve naftakinonlar, birçok antibiyotiğin, antikanser ilacının ve birçok doğal ürünün çekirdek yapısında bulunmaktadır. Ayrıca bu bileşikler önemli biyolojik uygulamaları olan bileşiklerin sentezi için anahtar ara madde olarak kullanılmaktadırlar. Bu bileşikler, büyük farmakolojik potansiyele sahiptirler. Bu nedenle son yıllarda araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedirler (Kathawate ve ark., 2014; Salunke-Gawali ve ark., 2014).

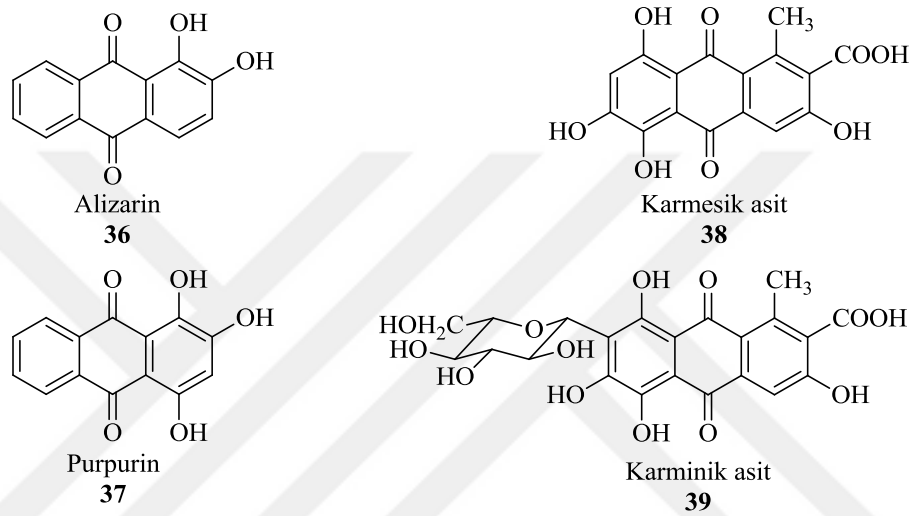
Antrakinonlar ve naftakinonlar tümörlü hücrelerde büyüme inhibitörleri olarak, organik iletkenler ve optoelektronik boyalar gibi pek çok alanda kullanılmaktadırlar (Lopez ve ark., 2014). Araştırmacıların kinonların biyoaktif özelliklerinin öne çıkması ile boyar madde özelliklerine olan ilgileri azalmıştır. Daha sonra doğal ürün olan lawson **4**' un keşfi ile birlikte kinonların boyar madde özelliklerine olan ilgi tekrar artarak, kinonların parmak izi tespitinde kullanımı yeni ve ilgi çekici bir konu haline gelmiştir (Jelly ve ark., 2007). İnsanlar 5000 yıldan fazla bir süredir hem cilt hem de saç için kozmetik boya olarak lawson **4** içeren kınayı kullanmıştır (Lopez ve ark., 2014).

2.6.1 Antrakinon ve naftakinon boyları

Antrakinon boyları en önemli ikinci boya sınıfıdır. Bu boylar en büyük kinon boya grubunu temsil etmektedir ve çok sayıda bitkiden elde edilebilir. Alizarin **36** ve purpurin **37** antrakinon boylarına örnek olarak verilebilir. Antrakinon sınıfında çok eski boylar mevcuttur. Yaklaşık 4000 yaşındaki çok eski mumyaların sargılarında antrakinon boyları bulunmuştur. Antrakinon boylarının yapıları aslında renksiz olan 9,10-antrakinona (**12**) dayanmaktadır (Hunger, 2007; Bechtold ve Mussak, 2009).

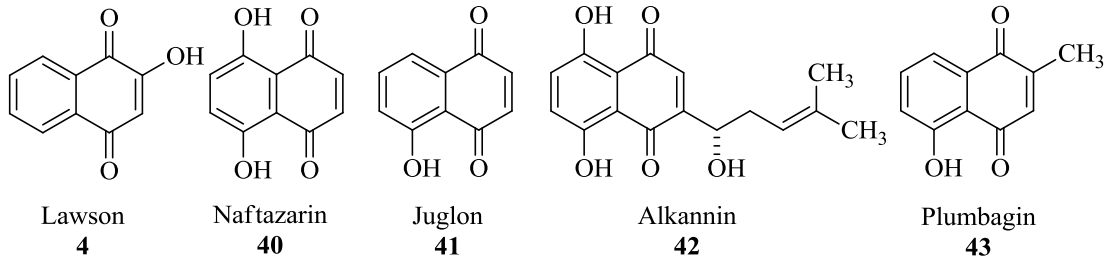
Ticari olarak kullanışlı renkli boyalar üretmek için hidroksil veya amino gibi kuvvetli elektron verici gruplar dört alfa pozisyonundan bir veya daha fazlasına dahil edilmelidir. 1,4, 1,2,4 ve 1,4,5,8- En yaygın süstitüsyon kalıplarıdır (Hunger, 2007).

Endüstriyel gıda renklendiricisi olarak en önemli antrakinonlar lak böceği (*Laccifer lacca Kerr*)' nden izole edilen karmesik asit **38** ve koşinil böceği (*Dactylopus coccus Costa*)' nden elde edilen karminik asittir **39** (Vargas ve ark., 2000).



Şema 2.12. Antrakinon boyalarından örnekler

Naftakinon boyaları bitki bileşenlerinde doğal olarak bulunur ve geçmişte bunların bir çoğu doğal boyar maddeler olarak kullanım alanı bulmuştur. Sentetik analoglarının kimyası, 1861'de Roussin' in tarafından naftazarinin **40** keşfi ile başlamıştır. Son zamanlarda, naftakinonların antrakinonlara benzer özelliklere sahip olmaları ve daha küçük molekül boyutuna sahip olmaları sebebiyle basit renkli naftakinonların sentezine ve renk oluşturma özelliklerine ilgi duyulmuştur. Naftokinonlar, bazı özel uygulamalar için, örneğin sıvı kristal ekranlar için geliştirilmiş çözünürlüğe sahip pleokroik boyalar gibi antrakinonlara faydalı bir alternatif sağlarlar (Hunger, 2007). Doğal olarak elde edilen naftakinon boyalarının en önemli iki temsilcisi lawson **4** ve juglon **41**' dur. Lawson **4** kına bitkisinde, juglon **41** ise ceviz kabuğunda bulunan renk vermeden sorumlu bileşiklerdir (Bechtold ve Mussak, 2009).



Şema 2.13. Naftakinon boyalarından örnekler



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışması kapsamındaki çalışmalar Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Genetik ve Biyomühendislik Bölümü Biyoorganik Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

3.1. Kullanılan Araç-Gereç ve Malzemeler

Döner buharlaştırıcı, manyetik karıştırıcı, hassas terazi, ısı tabancası, çok dalga boylu optik ışık kaynağı, NMR Spektrofotometresi, FT/IR Spektrofotometresi, Kütle spektrometresi, dijital fotoğraf makinesi, erime noktası tayin cihazı, çeker ocak, buz makinesi, buzdolabı, kütle spektrometresi, UV lamba ve kabini, etüv, projektör lambası (150 W), cam malzemeler.

Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan cihazların markaları ve buldukları kurum

Cihaz	Markası	Bulunduğu Kurum
Döner Buharlaştırıcı	HEIDOLPH	Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Çeker Ocak	TEZSAN	Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
UV lamba ve kabini	CAMAG	Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
FT/IR Spektrometresi	Jasco FT/IR 430	Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
FT/IR Spektrometresi	Jasco FT/IR 4700	Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Erime Noktası Tayin Cihazı	Elektrotermal 1A-9100	Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
NMR Spektrofotometresi (400 MHz)	BRUKER	Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fotoğraf Makinesi	Nikon D3300	Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Çok Dalga Boylu Işık Kaynağı	Spex Forensics	Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Çok Dalga Boylu Işık Kaynağı	Handscope Xenon	Tokat Emniyet Müdürlüğü
NMR Spektrofotometresi (600 MHz)	Lumatec Superlite 400	Çankırı Karatekin Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	AGILENT	
	SHIMADZU	Amasya Üniversitesi

3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasallar

Reaktifler

Antrasen (Fluka, 10790, >%95), naftalin (Merck, 8.20846.1000, ≥%99), Br₂ (Merck, 1.01945.0250, ≥%99), AgClO₄ xH₂O (Sigma-Aldrich, 1002043597, ≥%97), piridinyumklorokromat (Sigma-Aldrich, 101457130, ≥%98, PCC), trietilamin (Sigma-

Aldrich, 101332173, $\geq 99\%$), K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 10123283, $\geq 99\%$), NaOH (Merck, 1.06462.1000, $\geq 97\%$).

Kurutucu maddeler

Sodyum sülfat (Sigma-Aldrich, 13464, Na_2SO_4) ve mavi slika jel (Tekkim, TK.17048.05004)

Çözücüler

Kullanılan çözücüler yüksek saflıkta temin edildiğinden ek olarak saflaştırmaya gerek duyulmamıştır. Aseton (Sigma-Aldrich 24201, $\geq 99\%$) diklormetan (Sigma-Aldrich, 24233, $\geq 99\%$), kloroform (Sigma-Aldrich, 24216, $\geq 99\%$), sikloheksan (Merck, 109666), dötero kloroform (Merck, 103420.0500, $\geq 99,8\%$), hekzan (Sigma-Aldrich, 208752, $\geq 99\%$), etil asetat (Sigma-Aldrich, 27227, $\geq 99,5\%$), dietil eter (Sigma-Aldrich, 24004, $\geq 99,5\%$), HFE 7100 (Novec), hekzan (Tekkim, TK.080210.05001, $\geq 98\%$, kolon kromatografisi için).

3.1.2. Kolon dolgu maddesi ve ince tabaka kromatografisi

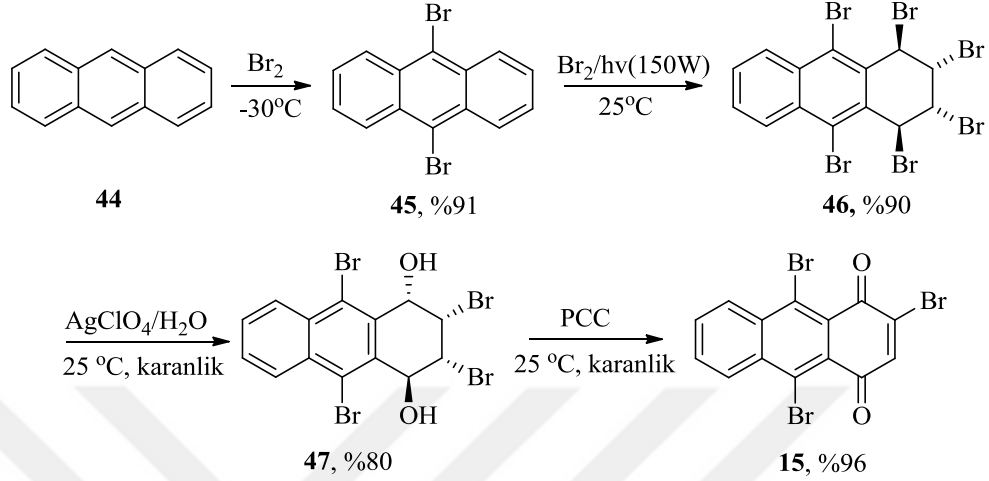
Kolon kromatografisi için dolgu madde olarak silika jel 60 (Sigma-Aldrich, 391484, 70–230 mesh) kullanıldı. Reaksiyon ve kolon kromatografisinin takibi gibi işlemler için DC-fertigfolien alugram silika jel 60 F₂₅₄ (Macherey-Nagel, 818133) tabakalar kullanıldı.

3.2. Deneysel Kısım

3.2.1. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakınon (15) bileşiğinin sentezi

2,9,10-Tribromo-1,4-antrakınon (15) bileşiğinin sentezi literatür metotlarına göre 4 basamakta gerçekleştirilmiştir (Çakmak ve ark., 2008; Berkil Akar ve ark., 2011; Berkil Akar ve ark., 2013) (Şema 3.1). Literatür metotlarında *trans,cis,trans*-1,2,3,4,5,8-hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidronaftalin (hekzabromantrasen) (46)' in sentezinde kullanılan karbontetraklorür' ün insan sağlığı ve çevreye olan zararları sebebiyle 2006 yılında Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından yayınlanan yönetmelik ile laboratuvar ve

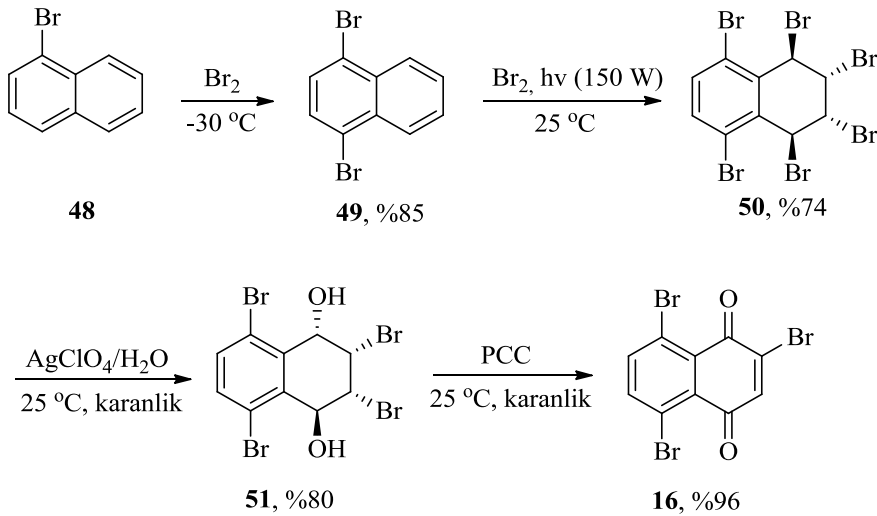
zorunlu kullanım alanları haricinde ithalatı ve kullanımı yasaklandığından karbontetraklorür yerine sikloheksan kullanılmıştır.



Şema 3.1. 2,9,10-Tribromo-1,4-antraquinon (**15**) bileşiğinin sentezi

3.2.2. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (**16**) bileşiğinin sentezi

2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (**16**) bileşiğinin sentezi literatür metotlarına göre dört basamakta gerçekleştirilmiştir (Çakmak ve ark., 2012; Berkil Akar ve ark., 2016) (Şema 3.2). Literatür metodundan farklı olarak *trans,cis,trans*-1,2,3,4,5,8-hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidronaftalin (hekzabromnaftalin) (**50**)' in sentezinde karşılık gelen antraquinon türünde olduğu gibi kullanılan karbontetraklorür yerine sikloheksan kullanılmıştır.



Şema 3.2. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (**16**) bileşiğinin sentezi

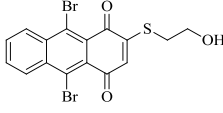
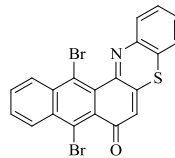
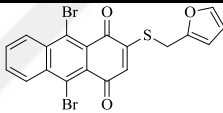
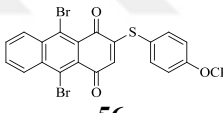
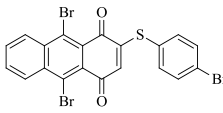
3.3. Nükleofilik Yerdeğiştirme Reaksiyonları

Nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları literatürdeki metotlar küçük revizeler yapılarak gerçekleştirilmiştir (Bolognesi ve ark., 2008; Tandon ve ark., 2009; Sayil ve Ibis, 2010). Tez çalışmasında 2,9,10-tribromo-1,4-antrakınon (**15**) ve 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (**16**) bileşiklerinin 2-merkaptoetanol, 2-aminotiyofenol, 2-furanmetantiyol, 4-klorotiyofenol, 4-metoksitiyofenol, 4-bromotiyofenol nükleofilleri kullanılarak reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir (Şema 1.6). Tez çalışmasında hedeflenen sentezlerden büyük çoğunluğu tamamlanmıştır.

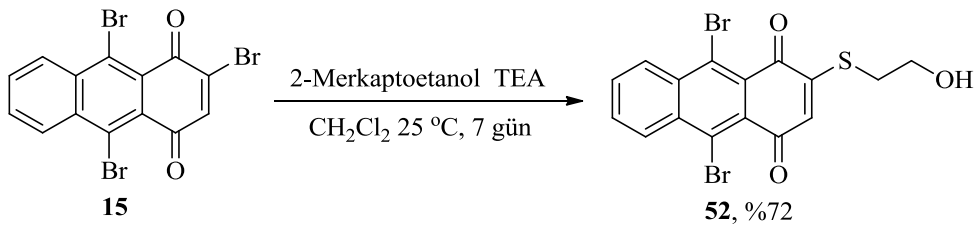
3.3.1. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakınon (**15**) bileşiğinin nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları

2,9,10-Tribromo-1,4-antrakınon (**15**) bileşiğinin 2-merkaptoetanol, 2-aminotiyofenol, 2-furanmetantiyol, 4-klorotiyofenol, 4-metoksitiyofenol, 4-bromotiyofenol nükleofilleri ile yerdeğiştirme tepkimeleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (**15**) bileşiğinin çeşitli nükleofillerle gerçekleştirilen reaksiyonların şartları ve oluşan ürünler

Nükleofil	Çözücü	Baz	Sıcaklık	Reaksiyon Süresi	Ürünün Yapısı	İzole Verim
1 2-Merkaptoetanol	CH ₂ Cl ₂	TEA	Oda sıcaklığı	7 gün		%72
52						
2 2-Aminotiyofenol	CHCl ₃	TEA	Reflüks sıcaklığı	6 saat		%14
53						
3 2-Furanmetantiyol	CH ₂ Cl ₂	TEA	Oda sıcaklığı	30 dakika		%99
54						
4 4-Klorotiyofenol	CHCl ₃	TEA	Reflüks sıcaklığı	14 saat	Ayrılamayan ürün karışımı	---
55						
5 4-Metoksitiyofenol	CH ₂ Cl ₂	K ₂ CO ₃	Oda sıcaklığı	6 gün		%16
56						
6 4-Bromotiyofenol	CH ₂ Cl ₂	K ₂ CO ₃	Oda sıcaklığı	2 gün		%38
57						

2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (**15**)' un 2-merkптоetanol ile reaksiyonu

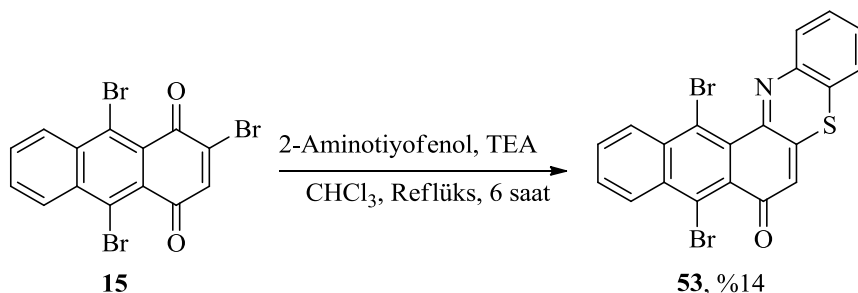


Şema 3.3. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon'un (**15**) 2-merkптоetanol ile reaksiyonu

2-Merkaptoetanol' in (58 mg, 0.742 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine TEA (205 mg, 2.02 mmol, 0.281 mL) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda karışıma 2,9,10-tribromo-1,4-antrakınon'un (**10**) (0.3 g, 0.674 mmol) diklormetan (10 mL) içerisindeki çözeltisi 1 dakikada damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında (7 gün) reaksiyon karışımına su (50 mL) ilave edildi ve diklormetan (5x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildi ve önce doygun sodyum bikarbonat çözeltisiyle (200 mL) ekstrakte edildi ve organik faz su (200 mL) ile yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu sarı renkteki katı ham ürün (286 mg) elde edildi. Ham ürünün diklormetan (100 mL) ve hekzan (20 mL) karışımında kristallendirilmesiyle 9,10-dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**52**) saf olarak elde edildi (Şema 3.3).

9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**52**): Sarı renkte toz kristaller, 205 mg, %72 verim, E.N: 197-199 °C, R_f= 0.07 (etil asetat-hekzan 1:3); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.82-8.79 (AA'BB' sisteminin A kısmı, 2H, H₅ ve H₈), δ 7.84-7.83 (AA'BB' sisteminin B kısmı, 2H, H₆ ve H₇), δ 6.80 (s, 1H, H₃), δ 3.98 (t, J_{ab}= 5.4 Hz, 2H, H_b), δ 3.12 (t, J_{ab}= 5.4 Hz, 2H, H_a), δ 1.55 (s, 1H, OH); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 170.9, 167.6, 154.6, 149.6, 147.9, 144.1, 143.5, 135.4, 131.3, 131.1, 130.8, 130.6, 128.9, 126.0, 59.9, 33.4; IR (ν_{max}, cm⁻¹) 3547, 3049, 2872, 1667, 1648, 1618, 1605, 1569, 1474, 1375, 1320, 1229, 1166, 1054, 1029, 930, 870, 756, 688, 618, 584, 516, 449, 439, 406; HPLC-TOF/MS m/z 441.0/443.0/444.8 [M]⁺.

2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (**15**)' un 2-aminotiyofenol ile reaksiyonu



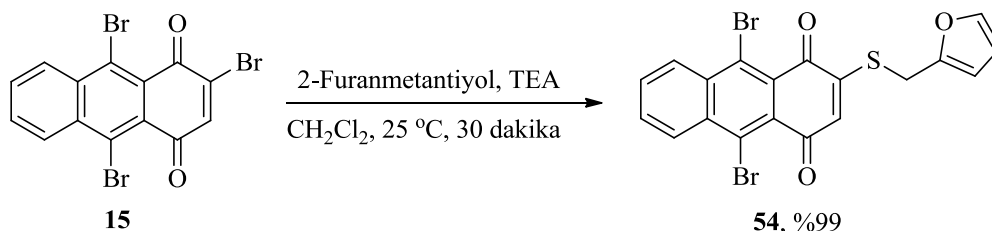
Şema 3.4. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon'un (**15**) 2-aminotiyofenol ile reaksiyonu

2-Aminotiyofenol' ün (93 mg, 0.741 mmol) kloroform (15 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (204 mg, 2.02 mmol) ilave edilerek 45 dakika boyunca reflüks sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon'un (**15**) (0.3 g, 0.67 mmol) kloroform (10mL) içerisindeki çözeltisi 5 dakikada damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı reflüks sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında (6 saat) reaksiyon karışımına su (50 mL) ilave edildi ve diklormetan (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek su ile (100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu kırmızı renkteki ham ürünün (377 mg) 4 üründen ibaret bir karışım olduğu belirlendi. Karışım 4 g SiO₂ içeren kolondan etil asetat hekzan karışımı ile yürütüldü. Çözücü polaritesi kontrollü bir şekilde artırıldı. Öncelikle %5 etil asetat-hekzan karışımıyla ile başlandı ve sırasıyla %10, ve %50' lik etil asetat-hekzan karışımı yürütücü olarak kullanıldı. Elde edilen fraksiyonların metilen klorür- hekzan karışımıyla kristallendirilmesi ile 8,13-dibromo-7H-nafto[2,3-a]fenotiyazin-7-on (**53**) saf olarak elde edildi (Şema 3.4).

8,13-Dibromo-7H-nafto[2,3-a]fenotiyazin-7-on (**53**): Açık turuncu renkte iğne kristaller, 44 mg, %14 verim, E.N: 230-232 °C, R_f= 0.54 (etil asetat-hekzan 1:3); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.88-8.80 (m, 2H, H₅ ve H₈), δ 7.85-7.82 (m, 3H, ArH), δ 7.45-7.40 (m, 3H, ArH), δ 6.77 (s, 1H, H₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 178.5, 146.3, 137.7, 137.4, 134.8, 134.4, 132.4, 131.1, 130.5, 130.4, 130.2, 130.1, 129.9, 129.8, 127.8, 125.1, 125.0, 124.5, 124.2, 122.1; IR (ν_{max}, cm⁻¹) 3041, 2360, 1747, 1639,

1550, 1471, 1366, 1317, 1237, 1172, 1027, 945, 860, 812, 782, 755, 715, 677, 579, 537, 495, 444, 428, 408; HPLC-TOF/MS m/z 489.9 [M]⁺.

2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (15) un 2-furanmetantiyol ile reaksiyonu



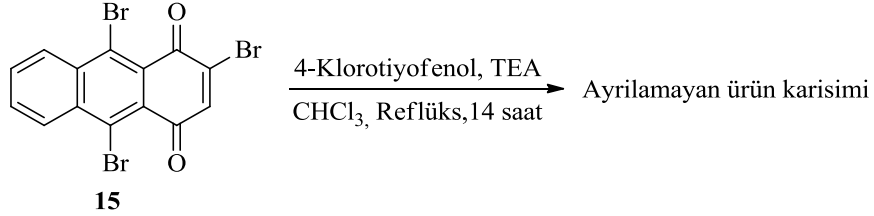
Şema 3.5. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon'un (**15**) 2-furanmetantiyol ile reaksiyonu

2-Furanmetantiyol' ün (84.5 mg, 0.074 mL, 0.74 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (205 mg, 2.02 mmol) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon'un (**15**) (0.3 g, 0.67 mmol) diklormetan (10 mL) içerisindeki çözeltisi 5 dakikada damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında (30 dakika) reaksiyon karışımına su (50 mL) ilave edildi ve diklormetan (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek su ile (100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu kahverengi renkteki ham ürünün kloroform-hekzan karışımında (13:5 mL) buzdolabı buzlukunda kristallendirilmesi neticesinde 9,10-dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**54**) saf olarak elde edildi (Şema 3.5).

9,10-Dibromo-2-((furan-2-İlmetİl)tiyo)antrasen-1,4-dion (54): Koyu sarı renkte iğne kristaller, 322 mg, %99 verim, E.N: 183-184 °C, R_f= 0.33 (etil asetat-hekzan 1:3); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.69-8.68 (AA'BB' sisteminin A kısmı, 2H, H₅ ve H₈), δ 7.83-7.81 (AA'BB' sisteminin B kısmı, 2H, H₆ ve H₇), δ 7.13 (m, 1H, H_c), δ 6.10-6.08 (m, 3H, H₃, H_a ve H_b), δ 4.38 (s, 2H, CH₂); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 178.3, 150.5, 147.8, 142.5, 134.5, 130.9, 130.3, 130.2, 124.2, 110.4, 108.1, 29.7; IR (ν_{max}, cm⁻¹) 3005, 2990, 1665, 1637, 1617, 1513, 1477, 1407, 1372, 1312, 1245, 1219, 1165, 1152, 1052,

1010, 936, 878, 816, 797, 752, 736, 706, 693, 672, 587, 486, 432, 417, 404; HPLC/MS m/z 480.6 [M]⁺.

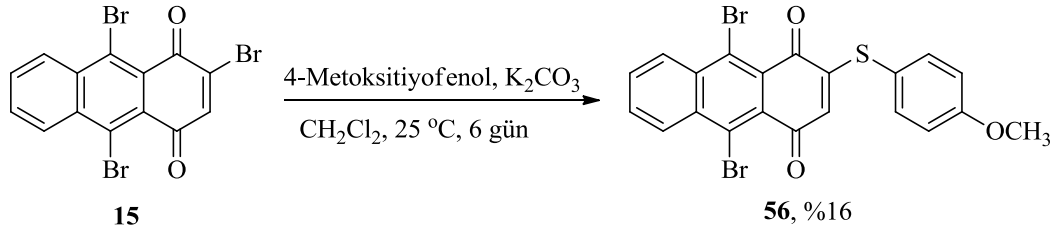
2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (**15**)' un 4-klorotiyofenol ile reaksiyonu



Şema 3.6. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon'un (**15**) 4-klorotiyofenol ile reaksiyonu

4-Klorotiyofenol' ün (107 mg, 0.74 mmol) kloroform (15 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (205 mg, 2.02 mmol) ilave edilerek 45 dakika boyunca reflüks sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon'un (**15**) (0.3 g, 0.67 mmol) kloroform (10mL) içerisindeki çözeltisi 5 dakikada damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı reflüks sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (**15**) ve oluşan ana ürünün R_f değerleri aynı olduğundan reaksiyon takibi spotların renk farkına göre yapıldı. 14 saat sonunda reaksiyonun bittiği düşünüldü ve reaksiyon karışımına su (50 mL) ilave edildi ve diklormetan (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek su ile (100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzöldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu kahverengi renkteki ham ürün (418 mg) 20 g SiO₂ içeren kolondan etil asetat-hekzan karışımı ile yürütöldü. Çözücü polaritesi kontrollü bir şekilde arttırıldı. Öncelikle %1 etil asetat-hekzan karışımıyla ile başlandı ve sırasıyla %3, ve %5' lik etil asetat-hekzan karışımı yürütücü olarak kullanıldı. Elde edilen fraksiyonlar metilen klorür- hekzan karışımıyla buzdolabı buzlüğunda kristallendirildi fakat yapılan ¹H NMR incelemesinde saf ürünün elde edilemediği ve ortamda 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (**15**)' un kaldığı tespit edildi (Şema 3.6).

2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (**15**) un 4-metoksitiyofenol ile reaksiyonu



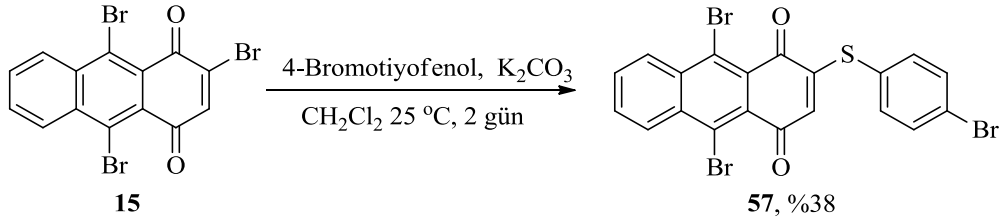
Şema 3.7. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon'un (**15**) 4-metoksitiyofenol ile reaksiyonu

4-Metoksitiyofenol' ün (104 mg, 0.74 mmol) diklormetan (15 mL) içerisindeki çözeltilisine 3 eşdeğer mol K₂CO₃ (280 mg, 2.02 mmol) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon'un (**15**) (0.3 g, 0.67 mmol) diklormetan (10mL) içerisindeki çözeltilisi 5 dakikada damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı reflüks sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında (6 gün) reaksiyon karışımına su (50 mL) ilave edildi ve diklormetan (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek su ile (100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu kırmızı renkteki ham ürünün (460 mg) İTK incelemesi ham ürünün dört üründen ibaret bir karışım olduğunu gösterdi. Ham ürün 20 g SiO₂ içeren kolona yüklendi ve %2' lik etil asetat-hekzan karışımıyla fraksiyonlar alındı. Elde edilen fraksiyonların metilen klorür-hekzan karışımıyla buzdolabı buzlukunda kristallendirilmesi ile 9,10-dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**56**) saf olarak elde edildi (Şema 3.7).

*9,10-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**56**):* Sarı renkte toz kristaller, 53 mg, %16 verim, E.N: 221-222 °C, R_f= 0.64 (etil asetat-hekzan 1:9); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.81-8.76 (AA'BB' sisteminin A kısmı, 2H, H₅ ve H₈), δ 7.85-7.82 (AA'BB' sisteminin B kısmı, 2H, H₆ ve H₇), δ 7.48 (AB sisteminin A kısmı, J=8 Hz, 2H, ArH), δ 7.03 (AB sisteminin B kısmı, J=8.8 Hz, 2H, ArH), 6.19 (s, 1H, H₃), δ 3.90 (s, 3H, OCH₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 181.4, 180.5, 161.6, 157.9, 137.3 (2C), 135.4, 134.8, 131.3, 131.0, 130.8, 130.6, 129.4, 128.7, 128.3, 126.9, 125.7, 117.5, 116.0 (2C), 55.5 (OCH₃); IR (ν_{max}, cm⁻¹) 3031, 2975, 2309, 2028, 1748, 1705,

1667, 1647, 1580, 1541, 1524, 1488, 1473, 1375, 1321, 1290, 1247, 1232, 1170, 1057, 1021, 923, 874, 857, 831, 815, 800, 762, 711, 681, 576, 531, 512, 469, 454, 443, 431, 418; HPLC-TOF/MS m/z 507.4 [M]⁺.

2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (**15**)' un 4-bromotiyofenol ile reaksiyonu



Şema 3.8. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon'un (**15**) 4-bromotiofenol ile reaksiyonu

4-Bromotiyofenol' in (140.2 mg, 0.742 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine K₂CO₃ (280 mg, 2.02 mmol) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon'un (**15**) (0.3 g, 0.674 mmol) diklormetan (10 mL) içerisindeki çözeltisi 1 dakikada damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında (2 gün) reaksiyon karışımına su (50 mL) ilave edildi ve diklormetan (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildi ve önce doymun sodyum bikarbonat çözeltisiyle (50 mL) ekstrakte edildi ve organik faz su (100 mL) ile yıkandı. Organik faz sodyumsülfat üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Kızıl kahve renkteki katı ham ürün (386 mg) küçük SiO₂ kolonundan sırasıyla %5' lik etil asetat-hekzan karışımı ile süzülerek 9,10-dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**57**) saf olarak elde edildi (Şema 3.8).

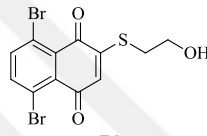
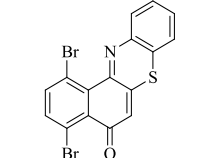
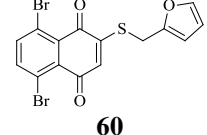
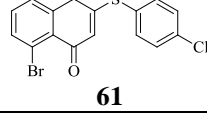
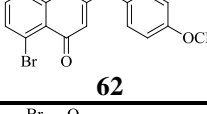
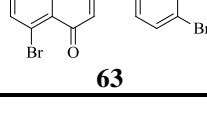
9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (57): Koyu sarı renkte toz kristaller, 142 mg, %38 verim, E.N: 155-157 °C, R_f= 0.82 (etil asetat-hekzan 1:3); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.83-8.79 (AA'BB' sisteminin A kısmı, 2H, H₅ ve H₈), δ 7.86-7.83 (AA'BB' sisteminin B kısmı, 2H, H₆ ve H₇), δ 7.66 (AB sisteminin A kısmı, J=8.6 Hz, 2H, ArH), δ 7.45 (AB sisteminin B kısmı, J=8.6 Hz, 2H, ArH), δ 6.22 (s, 1H, H₃); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 181.0, 180.3, 156.3,137.2 (2C), 135.4, 134.9, 133.7 (2C), 131.4, 131.1, 130.9, 130.7, 129.7, 128.5, 128.0, 127.2, 126.6, 126.0, 125.6; IR

(v_{\max} , cm^{-1}) 3598, 2972, 2922, 2865, 2843, 1659, 1634, 1603, 1541, 1525, 1473, 1375, 1320, 1240, 1165, 1151, 1054, 1032, 1021, 923, 879, 862, 825, 751, 733, 708, 685, 632, 577, 516, 485, 472, 443, 418; HPLC-TOF/MS m/z 557.3/ 559.3/560.3 $[\text{M}]^+$.

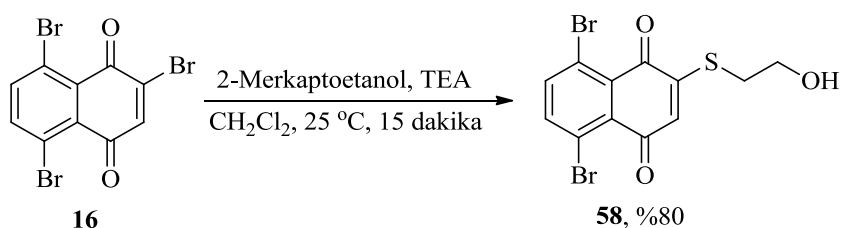
3.3.2. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiminin nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları

2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiminin 2-merkaptoetanol, 2-aminotiyofenol, 2-furanmetantiyol, 4-klorotiyofenol, 4-metoksitiyofenol, 4-bromotiyofenol nükleofilleri ile yerdeğiştirme tepkimeleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiminin çeşitli nükleofillerle gerçekleştirilen reaksiyonların şartları ve elde edilen ürünler

Nükleofil	Çözücü	Baz	Sıcaklık	Reaksiyon Süresi	Ürünün Yapısı	İzole Verim
1 2-Merkaptoetanol	CH_2Cl_2	TEA	Oda sıcaklığı	15 dakika	 58	% 80
2 2-Aminotiyofenol	CH_2Cl_2	K_2CO_3	Oda sıcaklığı	3 saat	 59	% 45
3 2-Furanmetantiyol	CH_2Cl_2	TEA	Oda sıcaklığı	15 dakika	 60	% 61
4 4-Klorotiyofenol	CH_2Cl_2	TEA	Oda sıcaklığı	1 saat	 61	% 98
5 4-Metoksitiyofenol	CH_2Cl_2	K_2CO_3	Oda sıcaklığı	4,5 saat	 62	% 33
6 4-Bromotiyofenol	CH_2Cl_2	K_2CO_3	Oda sıcaklığı	1 saat	 63	% 31

2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16) un 2-merkaptoetanol ile reaksiyonu

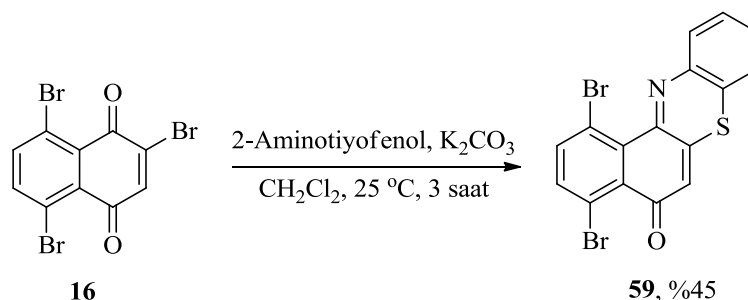


Şema 3.9. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 2-merkaptoetanol ile reaksiyonu

2-Merkaptoetanol'ün (65 mg, 0.83 mmol) diklormetan (15 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (231 mg, 2.28 mmol) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (16)' un (0.3 g, 0.76 mmol) diklormetan (10mL) içerisindeki çözeltisi 5 dakikada damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik olarak karışmaya bırakıldı. Reaksiyon sırasında dipte turuncu renkli çökelti oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. 15 dakika sonra reaksiyon tamamlandığı görüldü. Çöken ürün (saf) süzülerek ayrıldı. Sıvı kısım ve çökelti ayrı ayrı su (50 mL) ve diklormetan (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek su ile (100 mL) yıkandı. Organik fazlar Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücülerini döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı (336 mg). Sıvı kısım diklormetan-hekzan (20:2 mL) karışımında buzdolabının buzuğunda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller ayrıldı ve ilk başta süzülerek ayrılan saf ürün ile birleştirilerek 5,8-dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)naftalin-1,4-dion (58) saf olarak elde edildi (Şema 3.9).

5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)naftalin-1,4-dion (58): Turuncu iğne kristaller, 237 mg, %80 verim, E.N: 212-214°C, R_f= 0.15 (etil asetat-hekzan 1:3); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.79 (AB sisteminin A kısmı, J_{6,7}=8.6 Hz, 1H, H₇), δ 7.77 (AB sisteminin B kısmı, J_{6,7}=8.6 Hz, 1H, H₆), 6.73 (s, 1H, H₃), 3.97 (t, J_{a,b}=6 Hz, 2H, H_b), 3.10 (t, J_{6,7}=6 Hz, 2H, H_a), 1.67 (s, 1H, OH); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 182.3, 179.0, 153.9, 141.0, 140.1, 139.2, 131.9, 131.7, 127.5, 122.4, 121.8, 59.8, 33.4; IR (ν_{max}, cm⁻¹) 3352, 3100, 3054, 2979, 2925, 2871, 1926, 1678, 1551, 1533, 1455, 1431, 1404, 1372, 1293, 1211, 1136, 1105, 1057, 1047, 1006, 932, 866, 828, 801, 737, 714, 651, 541, 518, 471, 443; HPLC/MS m/z 391.3 [M]⁺.

2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16)' un 2-aminotiyofenol ile reaksiyonu

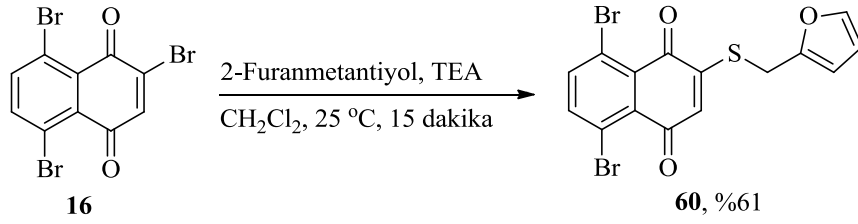


Şema 3.10. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) 2-aminotiyofenol ile reaksiyonu

2-Aminotiyofenol' ün (104.6 mg, 0,83 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol K₂CO₃ (0.315 g, 2.28 mmol) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) (0.3 g, 0.76 mmol) diklormetan (10mL) içerisindeki çözeltisi 5 dakikada damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında (3 saat) reaksiyon karışımına su (50 mL) ilave edildi ve diklormetan (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek su ile (100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu kırmızı renkteki ham ürünün (402 mg) etil asetat-hekzan karışımında (3:1 mL) kristallendirilmesiyle 1,4-dibromo-5H-benzo[a]fenotiyazin-5-on (**59**) saf olarak elde edildi (Şema 3.10).

1,4-Dibromo-5H-benzo[a]fenotiyazin-5-on (59): Koyu kırmızı iğne kristaller, 142 mg, %45 verim, E.N: 199-201 °C, R_f= 0.51 (etil asetat-hekzan 1:3) (142 mg, %45); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.89-7.88 (m, 1H, ArH), δ 7.81-7.71 (AB sistemi J_{6,7}= 8.4 Hz, 2H, H₆ ve H₇), δ 7.45-7.35 (m, 3H, ArH), δ 6.72 (s, 1H, H₃); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 177.3, 144.0, 139.2, 138.0, 137.5, 136.4, 134.2, 132.8, 132.5, 130.6, 127.8, 124.8, 122.7, 122.3, 120.9 ve 120.8 ; IR (ν_{max}, cm⁻¹) 3094, 3046, 2954, 2924, 2854, 1632, 1567, 1545, 1518, 1425, 1355, 1283, 1251, 1228, 1148, 1123, 1075, 950, 900, 851, 826, 763, 723, 646, 548, 503, 478, 431, 416; HPLC/MS m/z 419.9/421.8/423.8 [M]⁺.

2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (**16**)' un 2-furanmetantiyol ile reaksiyonu

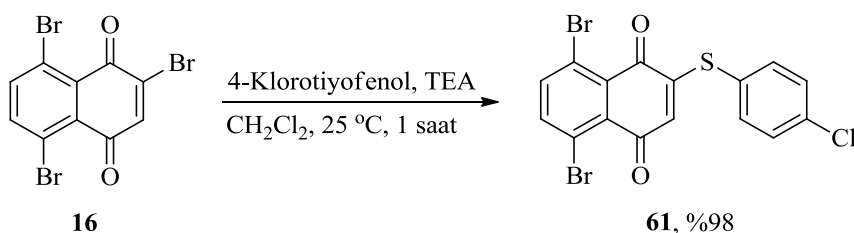


Şema 3.11. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) 2-furanmetantiyol ile reaksiyonu

2-Furanmetantiyol' ün (120 mg, 0.83 mmol) diklormetan (20 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (230 mg, 2.28 mmol) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında (25 °C) manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) (0,3 g, 0,76 mmol) diklormetan (10mL) içerisindeki çözeltisi 5 dakikada damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında (15 dk) reaksiyon karışımına su (50 mL) ilave edildi ve diklormetan (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek su ile (100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün (370 mg) kristallenme ile 86 mg ürün saf ayrıldı. Kristal üstü ise küçük SiO₂ (3gr) kolonundan sırasıyla %5, %10, %50' lik etil asetat-hekzan karışımı ile süzüldü, kristallendirildi ve 5,8-dibromo-2-((furan-2-ylmetil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**60**) saf olarak elde edildi (Şema 3.11).

5,8-Dibromo-2-((furan-2-ylmetil)tiyo)naftalin-1,4-dion (60**):** Açık kahverengi iğne kristaller, 196 mg, %61 verim, E.N: 170-172 °C, R_f= 0.35 (etil asetat-hekzan 1:4) (196 mg, %61); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.77 (AB sisteminin A kısmı, J_{6,7}= 8.6 Hz, 1H, H₇), δ 7.75 (AB sisteminin B kısmı, J_{6,7}=8.6 Hz, 1H, H₆), δ 7.40-7.39 (m, 1H, H_c), δ 6.78 (s, 1H, H₃), δ 6.36-6.35 (m, 2H, H_a ve H_b), δ 4.13 (s, 2H, CH₂); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 180.1, 178.9, 153.4, 147.9, 142.9, 140.9, 140.1, 131.8, 131.7, 127.8, 122.3, 121.8, 110.8, 109.1, 27.8; IR (ν_{max}, cm⁻¹); 3096, 3049, 2157, 2010, 1665, 1646, 1579, 1537, 1504, 1426, 1364, 1319, 1298, 1248, 1214, 1153, 1077, 1006, 932, 887, 827, 753, 727, 645, 599, 523, 419; HPLC/MS m/z 425.0 [M]⁺.

2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (**16**)' un 4-klorotiyofenol ile reaksiyonu

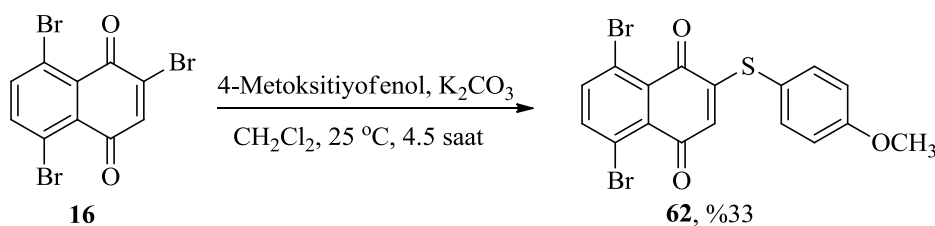


Şema 3.12. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) 4-klorotiyofenol ile reaksiyonu

4-Klorotiyofenol' ün (120.8 mg, 0.83 mmol) diklormetan (20 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (230 mg, 2.28 mmol) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında (25 °C) manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) (0.3 g, 0.76 mmol) diklormetan (10 mL) içerisindeki çözeltisi 5 dakikada damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında (25 °C) manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında (15 dk) reaksiyon karışımına su (50 mL) ilave edildi ve diklormetan (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek su ile (100 mL) yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün (375 mg)' den kristallendirme ile 93 mg ürün saf ayrıldı. Kalan kısım küçük SiO₂ (3 gr) kolonundan sırasıyla %5, %10, %50' lik etil asetat-hekzan karışımı ile süzüldü, kristallendirildi ve 5,8-dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**61**) bileşiği saf olarak elde edildi (Şema 3.12).

*5,8-Dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**61**):* Turuncu iğne kristaller, 339 mg, %98 verim, E.N: 195-197 °C, R_f= 0.35 (etil asetat-hekzan 1:9) (339 mg, %98); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃); δ 7.78 (AB sistemi, 2H, H₆ ve H₇), δ 7.51 (AB sistemi, 4H, ArH), δ 6.11 (s, 1H, H₃); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 180.0, 179.3, 155.7, 141.1, 140.1, 137.4, 137.0 (2C), 131.9, 131.5, 130.8 (2C), 128.3, 125.6, 122.4, 121.8; IR (ν_{max}, cm⁻¹); 3078, 3046, 1666, 1639, 1590, 1541, 1473, 1427, 1361, 1299, 1255, 1210, 1066, 1008, 873, 833, 823, 644, 535, 518, 503, 454, 418; HPLC/MS m/z 459.9 [M]⁺.

2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (**16**) un 4-metoksitiyofenol ile reaksiyonu

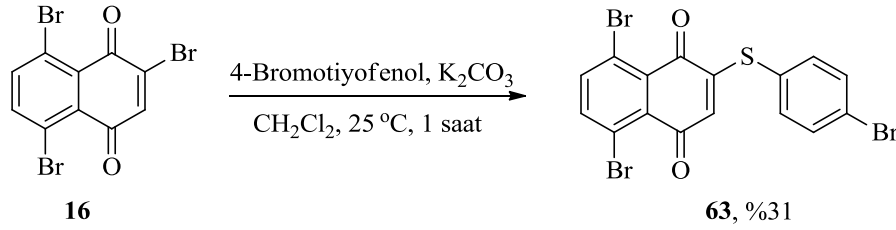


Şema 3.13. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) 4-metoksitiyofenol ile reaksiyonu

4-Metoksitiyofenol' ün (117 mg, 0.83 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol K_2CO_3 (0.315 g, 2.28 mmol) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) (0.3 g, 0.76 mmol) diklormetan (10mL) içerisindeki çözeltisi 5 dakikada damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı reflüks sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında (4.5 saat) reaksiyon karışımına su (50 mL) ilave edildi ve diklormetan (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek su ile (100 mL) yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzülde ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu kahverengi renkteli katı ham ürünün küçük SiO_2 kolonundan %20' lik kloroform-hekzan karışımı kullanılarak süzülmesi neticesinde 5,8-dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**62**) saf olarak elde edildi (Şema 3.13).

*5,8-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**62**):* Koyu sarı iğne kristaller, 112 mg, %33 verim, E.N: 180-182 °C, $R_f= 0.16$ (etil asetat-hekzan 1:9); 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.76 (s, 2H, H_6 ve H_7), δ 7.45 (AB sisteminin A kısmı, $J= 8.8$ Hz, 2H, ArH), δ 7.02 (AB sisteminin B kısmı, $J_{6,7}=8.8$ Hz, 2H, ArH), δ 6.10 (s, 1H, H_3), δ 3.89 (s, 3H, OCH_3); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ 180.4, 179.4, 161.6, 157.1, 140.9, 140.0, 137.2 (2C), 132.1, 131.7, 128.1, 122.3, 121.7, 117.3, 116.1 (2C), 55.5; IR (ν_{max} , cm^{-1}) 3051, 3039, 2966, 2933, 2840, 2028, 1661, 1644, 1587, 1540, 1491, 1462, 1425, 1362, 1286, 1249, 1207, 1171, 1156, 1066, 1021, 896, 872, 823, 797, 782, 720, 689, 647, 535, 523, 493, 419, 408; HPLC/MS m/z 453.7 $[M]^+$.

2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (**16**) un 4-bromotiyofenol ile reaksiyonu



Şema 3.14. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) 4-bromotiyofenol ile reaksiyonu

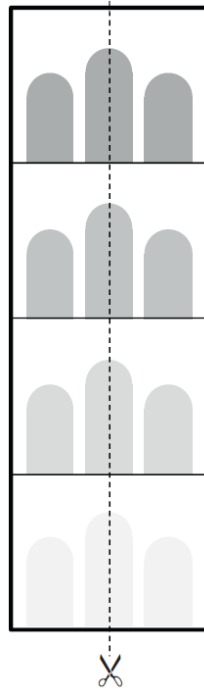
4-Bromotiyofenol (158 mg, 0.84 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol K_2CO_3 (315 mg, 2.28 mmol) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) (0.3 g, 0.63 mmol) diklormetan (10 mL) içerisindeki çözeltisi 1 dakikada damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında (1 saat) reaksiyon karışımına bir miktar daha (50 mL) diklormetan ilave edildi ve doymuş sodyumbikarbonat (100 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz daha sonra su ile (3x100 mL) ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen koyu sarı renkteki ham ürün (879 mg) diklormetan (15 mL) – hekzan (4 mL) karışımında buzdolabının buzluk kısmında kristallendirilmesiyle 5,8-dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**63**) saf olarak elde edildi (Şema 3.14).

*5,8-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**63**)*: Sarı iğne kristaller, 116 mg, %31 verim, E.N: 209-210 °C, $R_f = 0.17$ (etil asetat-hekzan 1:3); 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 7.75 (s, 2H, H_6 ve H_7), 7.64 (AB sisteminin A kısmı, $J = 6.9$ Hz, 2H, ArH), 7.39 (AB sisteminin B kısmı, $J = 6.9$ Hz, 2H, ArH), 6.09 (s, 1H, H_3); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ 180.0, 179.3, 155.5, 141.0, 140.1, 137.1 (2C), 133.7 (2C), 131.9, 131.5, 128.3, 126.2, 125.7, 122.4, 121.8; IR (ν_{max} , cm^{-1}) 3076, 3046, 2890, 1915, 1779, 1666, 1639, 1590, 1563, 1541, 1464, 1428, 1383, 1365, 1317, 1299, 1257, 1211, 1159, 1067, 1005, 873, 826, 783, 732, 668, 644, 622, 535, 516, 482, 455, 425, 413; HPLC/MS m/z 503.7 $[M]^+$.

3.4. Antrakinon ve Naftakinon Türevlerinin Parmak İzi Testleri

3.4.1. Parmak izlerinin toplanması

Donörler son 30 dakika ellerini yıkamadan ve herhangi bir müdahalede bulunmadan doğal şartlarda parmak izi oluşturmuşlardır. Donörlerden parmak izleri her bir madde ve her bir seçilen kâğıt türü için literatürde (Marriott ve ark., 2014) var olan örnek setlerine benzer şekilde 3'er parmak izinden oluşan setler halinde toplanmıştır. Her bir parmak izi seti oluşturulurken setler arasında parmak izi salgılarının yeniden üretilip eski haline gelmesi için en az 30 dakika beklenmiştir. Oluşturulan setler referans maddelerimiz olan ninhidrin **3** ya da lawson **4**, diğeri ise 1,4-kinon bileşikleriyle muamele edilmek üzere kullanılmadan önce şekildeki gibi ortadan ikiye kesilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Literatürde kullanılan parmak izi örnek seti (Marriott ve ark., 2014).

3.4.2. Parmak izi reaktiflerinin çözeltilerinin hazırlanması

Lawson **4** (50 mg) bileşiği etil asetat (10 mL) içerisinde çözüldü ve üzerine HFE 7100 (40 mL) eklenerek seyreltildi (Jelly ve ark., 2008).

Ninhidrin **3** (25 g)' in etanol (225 mL) içindeki çözeltisine etil asetat (10 mL) ilave edilerek karıştırıldı. Üzerine asetik asit (25 mL) ilave edilerek stok çözelti hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltiden 52 mL alınarak 940 mL HFE 7100 ile seyreltilerek kullanıldı.

5-100 mg 1,4-kinon bileşiği (**52, 53, 54, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62** ve **63**) alınarak etil asetat (40 mL) içerisinde çözülmüş ve üzerine yavaş bir şekilde HFE 7100 (60 mL) eklenerek seyreltilmiştir. Maddeler farklı çözünürlüklere sahip olduklarından hazırlanan çözeltilerin derişimleri birbirinden farklı olarak hazırlandı. Çözeltiler test yapıldığı gün hazırlandığından dolapta bekletilmeden hemen kullanıldı.

3.4.3. Parmak izlerinin reaktiflerle muamele edilmesi

Toplanan parmak izi setleri ilk olarak ortadan ikiye kesildikten sonra yarısı kinon çözeltisine diğeri yarısı ise referans madde (ninhidrin **3** veya lawson **4**) çözeltisine 1 dakika süreyle daldırılmış ve çıkarılarak oda şartlarında kurumaları sağlanmıştır. Daha sonra izler (ninhidrin **3** ile muamele edilenler hariç) renk ve lüminesansın gelişmesi için fırında 150 °C' de 1 saat süreyle ısıtılmıştır. Ninhidrin **3** ile muamele edilen izler ise 80 °C ve bağıl nemi bir beher içerisindeki distile su ile yükseltilmiş karanlık fırında 1 saat süreyle ısıtılmıştır.

3.4.4. Gelişen parmak izlerinin fotoğraflanması

Parmak İzleri, Tokat İl Emniyet Müdürlüğü Olay Yeri İnceleme ve Kimlik Tespit Şube Müdürlüğü Laboratuvarında ve Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Biyoorganik laboratuvarında fotoğraflanmıştır. Parmak izlerinin fotoğraf çekiminde tüm dalga boyları taranmış ve en uygun dalga boyundaki ışık tespit edilerek bu ışık altında parmak izlerinin fotoğraf çekimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen parmak izleri bilgisayar ortamına aktarıldıktan sonra Adobe Photoshop CS6 programı kullanılarak kontrast ve parlaklık ayarlanarak daha belirgin hale getirilmesi sağlanmıştır.

3.4.5. Parmak izlerinin değerlendirilmesi

1,4-Antrakinin ve 1,4-naftakinon bileşikleriyle görünürlük hale getirilen parmak izleri lawson **4** ve ninhidrin **3** ile muamele sonucunda elde edilen parmak izleri ile

kıyaslanmıştır. Elde edilen her bir parmak izini kıyaslayabilmek için Bandey skalası (Çizelge 3.4) ile puanlama yapılmıştır (Bandey, 2004).

Çizelge 3.4. Bandey skalası

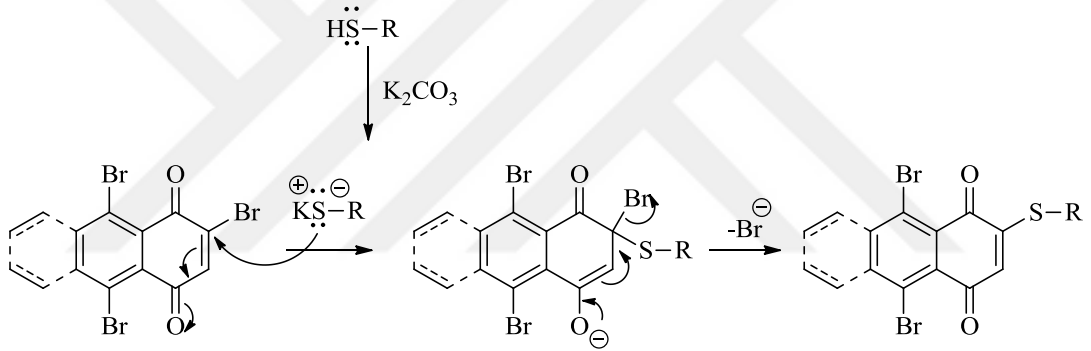
Puan	Detay düzeyi
0	Hiçbir gelişme yok
1	Devam etmeyen papil hatları; Tümü kesintili veya noktalar şeklinde
2	Devamlı papil hatları izin ancak 1/3' ini oluşturuyor; geriye kalan kısım görünmüyor veya noktalar şeklinde
3	Devamlı papil hatları izin 2/3' ini oluşturuyor; geriye kalan kısım görünmüyor veya noktalar şeklinde
4	Tam gelişme: İzdeki bütün papil hatları görülüyor



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kinonlar boya, gıda, ilaç, tarım ilacı ve diğer fonksiyonel kimyasalların endüstriyel olarak üretiminde hammadde olarak yoğun olarak kullanıldığı bilinmektedir. S-süstitüe kinonlar antifungal, antitümör ve antimikrobiyal özellikleri ile öne çıkmaktadır. Daha önce grubumuzda yapılan çalışmalarda 2-süstitüe-1,4-naftakinon ve 2-süstitüe-1,4-antrakinon bileşiklerinin kolayca sentezlenebileceği gösterilmiştir (Mercan, 2015; Kılınç, 2016; Eran, 2018).

2-Süstitüe-1,4-naftakinonların ve 2-süstitüe-1,4-antrakinonların sentezinde halokinonların nükleofillerle yerdeğiştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında gerçekleştirilen sentezlerin genel mekanizması Şema 4.1' de verilmiştir.



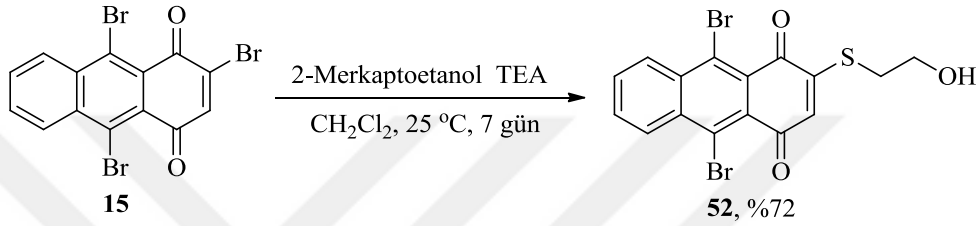
Şema 4.1. Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları

2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (**15**) ve 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (**16**) bileşikleri 2-merkaptolanol, 2-aminotiyofenol, 2-furanmetantiyol, 4-klorotiyofenol, 4-metoksitiyofenol ve 4-bromotiyofenol nükleofilleri ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirildi ve gerçekleştirilen reaksiyonlar neticesinde elde edilen ürünler kristallendirme ve/veya kolon kromatografisi yöntemleri kullanılarak ayrılıp saflaştırıldı. Elde edilen bileşiklerin yapısı ¹H ve ¹³C NMR, IR ve kütle spektroskopileri kullanılarak aydınlatıldı.

4.1. 2-Süstitüe-9,10-dibromo-1,4-antrakinon Bileşikleri

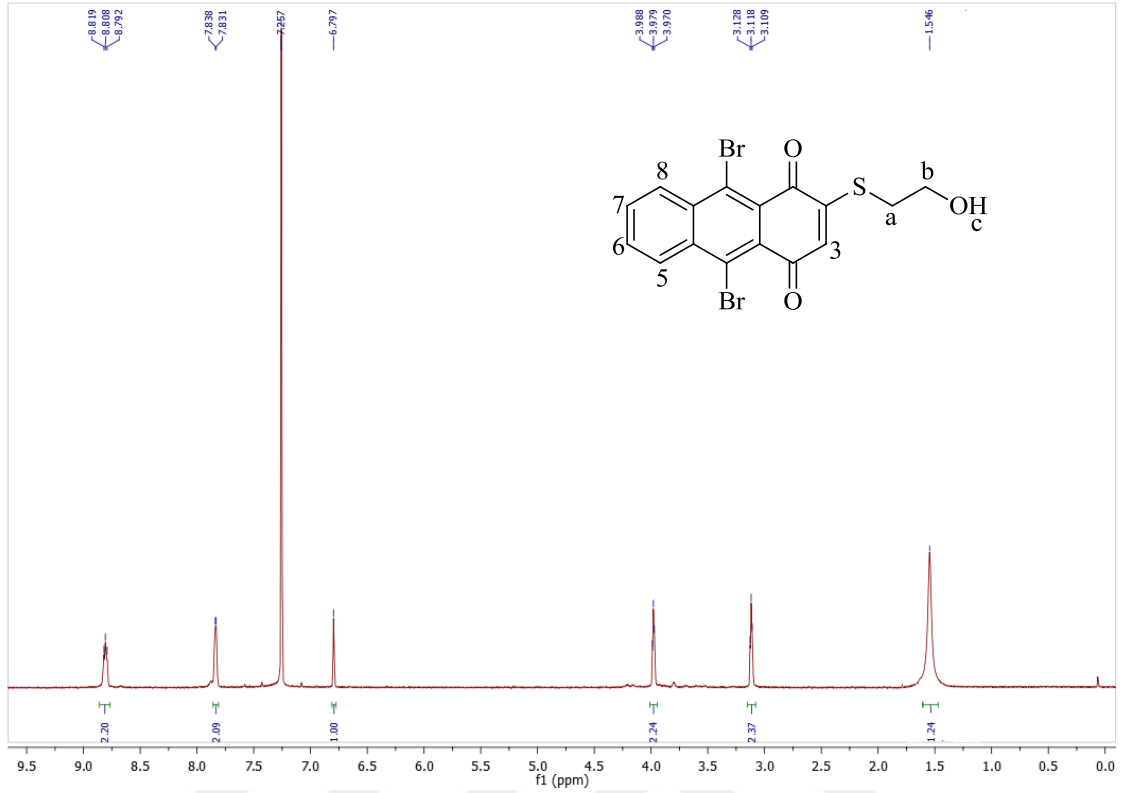
4.1.1. 9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)antrasen-1,4-dion (52) bileşğinin sentezi

2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon bileşğinin TEA varlığında 2-merkaptoetanol ile reaksiyonu neticesinde 9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)antrasen-1,4-dion (52) bileşği %72 verim ile elde edilmiştir (Şema 4.2).



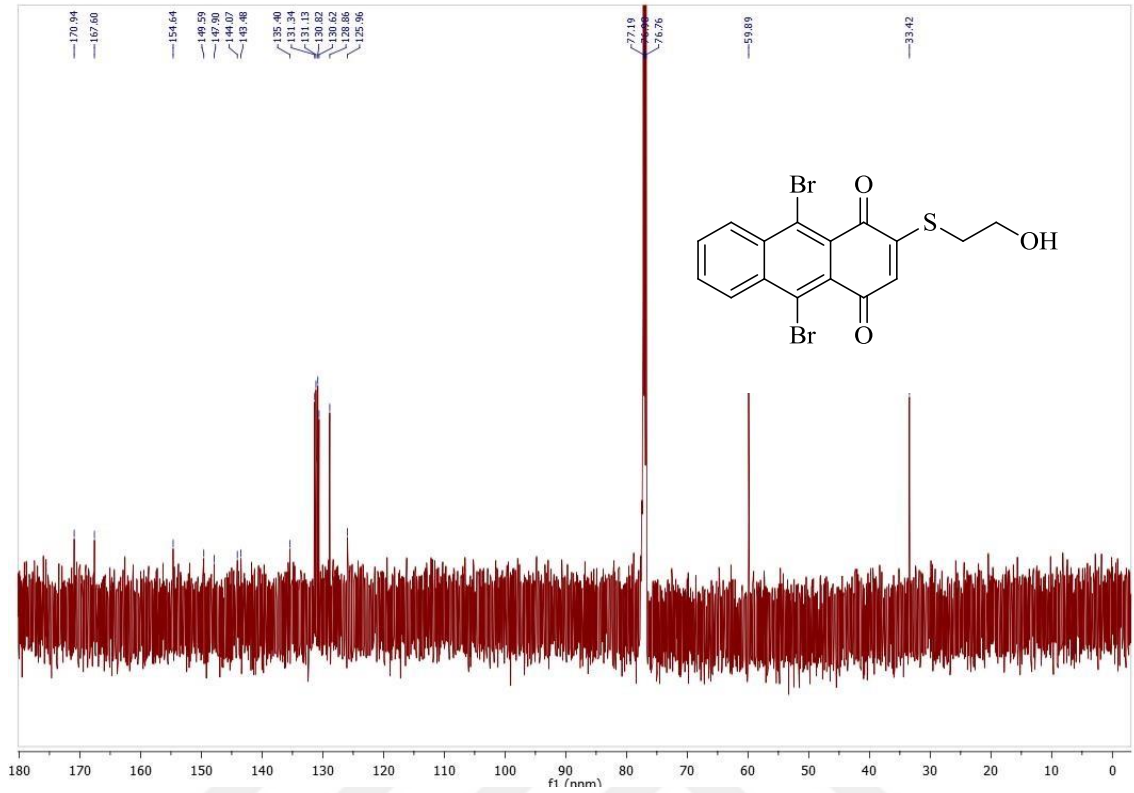
Şema 4.2. 9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)antrasen-1,4-dion (52) bileşğinin sentezi

Bileşğe ait ¹H NMR spektrumu incelendiğinde yapıda bulunan aromatik H₅ ve H₈ protonları δ 8.82-8.79' da AA'BB' sisteminin A kısmı şeklinde rezonans olurken, H₆ ve H₇ protonları δ 7.84-7.83'de AA'BB' sisteminin B kısmı şeklinde rezonans olmuştur. H₃ protonunun sinyali kükürt atomunun elektron verici etkisi nedeniyle yukarı alanda δ 6.80' de rezonans olmuştur. Oksijen atomuna komşu olan metilen protonları OH grubunun elektron çekici olması nedeniyle δ 3.98' de triplet ($J_{a,b}= 5.4$ Hz) olarak rezonans olurken, δ 3.12' de ise kükürt atomuna komşu olan metilen protonları bir triplet ($J_{a,b}= 5.4$ Hz) vermiştir. δ 1,55' de görülen singlet ise OH protonuna aittir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. 9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**52**) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (600 MHz, CDCl₃)

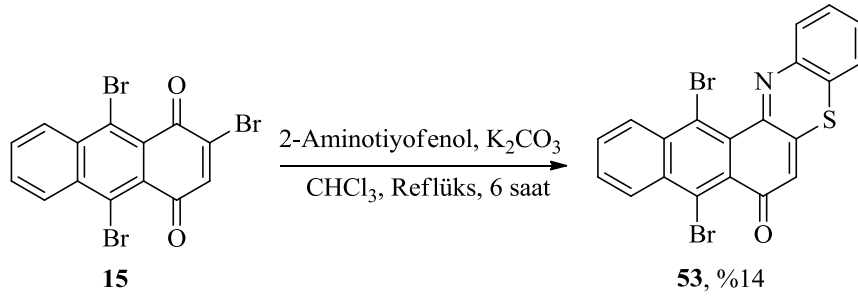
Bileşiğe ait ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde δ 170.9 ve 167.6' daki iki adet sinyal karakteristik karbonil karbonlarının sinyalleridir. Metilen karbonlarına ait sinyaller yapıyı doğrulamaktadır. Bu sinyallerden δ 33.4' deki sinyal beklenildiği gibi S-atomuna komşu olan metilen grubuna, δ 59.9' daki sinyal ise oksijen atomuna komşu olan metilen grubuna aittir. Toplamda 16 adet sinyalden oluşan ¹³C spektrumu (δ 170.9, 167.6, 154.6, 149.6, 147.9, 144.1, 143.5, 135.4, 131.3, 131.1, 130.8, 130.6, 128.9, 126.0, 59.9 ve 33.4) yapı ile uyum içersindedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. 9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)antrasen-1,4-dion (52) bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (150 MHz, CDCl₃)

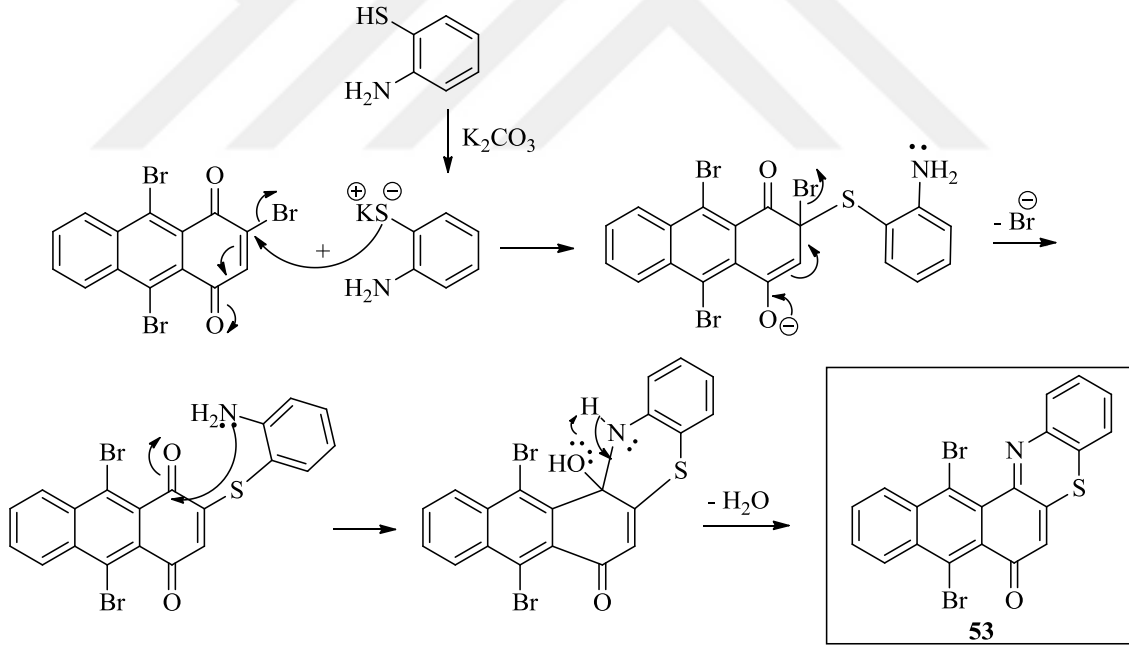
4.1.2. 8,13-Dibromo-7H-nafto[2,3-a]fenotiyazin-7-on (53) bileşiğinin sentezi

2,9,10-Tribromo-1,4-antrakınon (15) bileşiğinin TEA bazı varlığında 2-aminotiyofenol nükleofili ile reaksiyonunda yer değiştirmeyi müteakip halkalaşma meydana gelmiş ve 8,13-dibromo-7H-nafto[2,3-a]fenotiyazin-7-on (53) bileşiği %14 verim ile elde edilmiştir (Şema 4.3). Fenotiyazin türevleri oldukça biyoaktif bileşiklerdir. Antioksidan, antipsikotik, antialerjik, antihelmintik, antihistaminik, antimikrobiyal gibi çeşitli aktivitelere sahiptir. Ayrıca alzheimer, parkinson gibi hastalıkların tedavisinde kullanılabileceği literatürde bildirilmiştir. Fenotiyazinlerin boyar madde özellikleri de oldukça iyidir. Metilen mavisi fenotiyazinlerin en çok bilinen üyesidir, ilaç ve boyar madde olarak yaygın şekilde kullanılır. Ayrıca fenotiyazin türevlerinin güneş panellerinde boya olarak kullanılabileceği literatürde yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Wischik ve ark., 1996; Amaral ve ark., 2004; Tian ve ark., 2007).



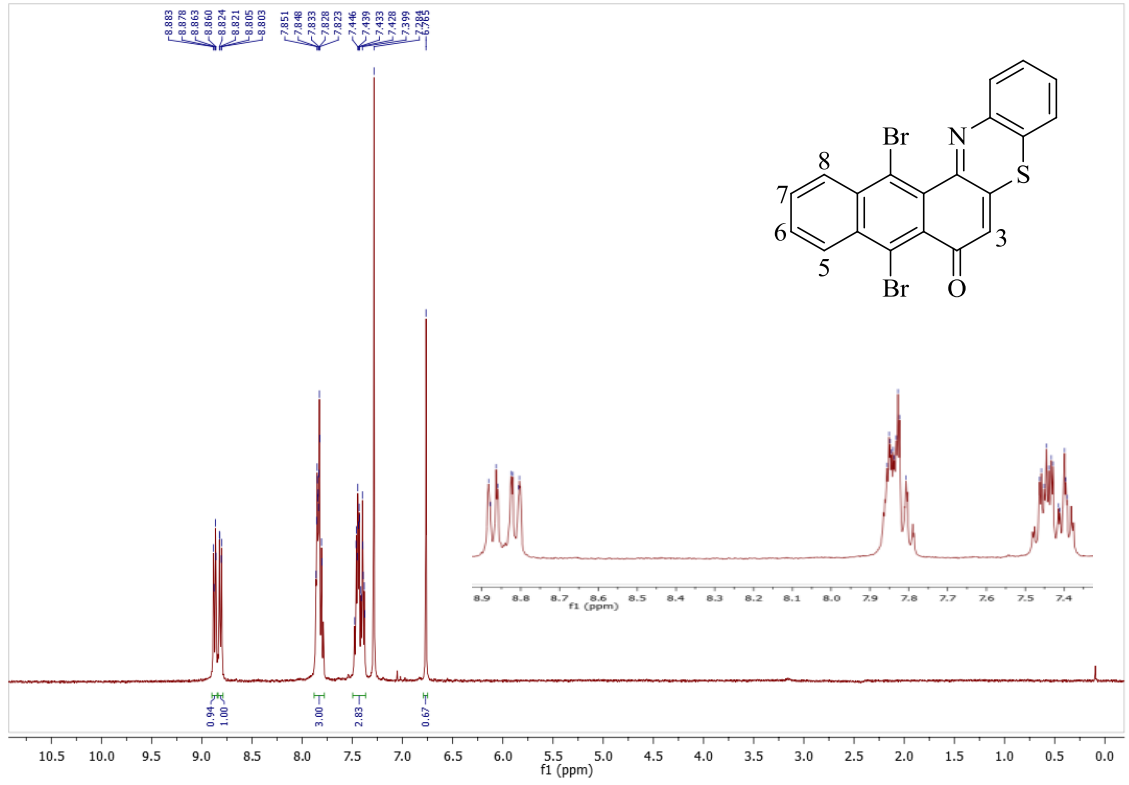
Şema 4.3. 8,13-Dibromo-7H-nafto[2,3-a]fenotiyazin-7-on (**53**) bileşiğinin sentezi

Reaksiyon neticesinde beklenen yer değiştirme ürünü yerine benzen halkasındaki diğer nükleofilik özelliğe sahip amin grubunun karbonil karbonuna saldırısıyla nükleofilik yer değiştirmeyi müteakip halkalaşma meydana gelmiş ve 8,13-dibromo-7H-nafto[2,3-a]fenotiyazin-7-on (**53**) bileşiği elde edilmiştir. Bileşiğin oluşumu için önerilen mekanizma Şema 4.4’ de verilmiştir.



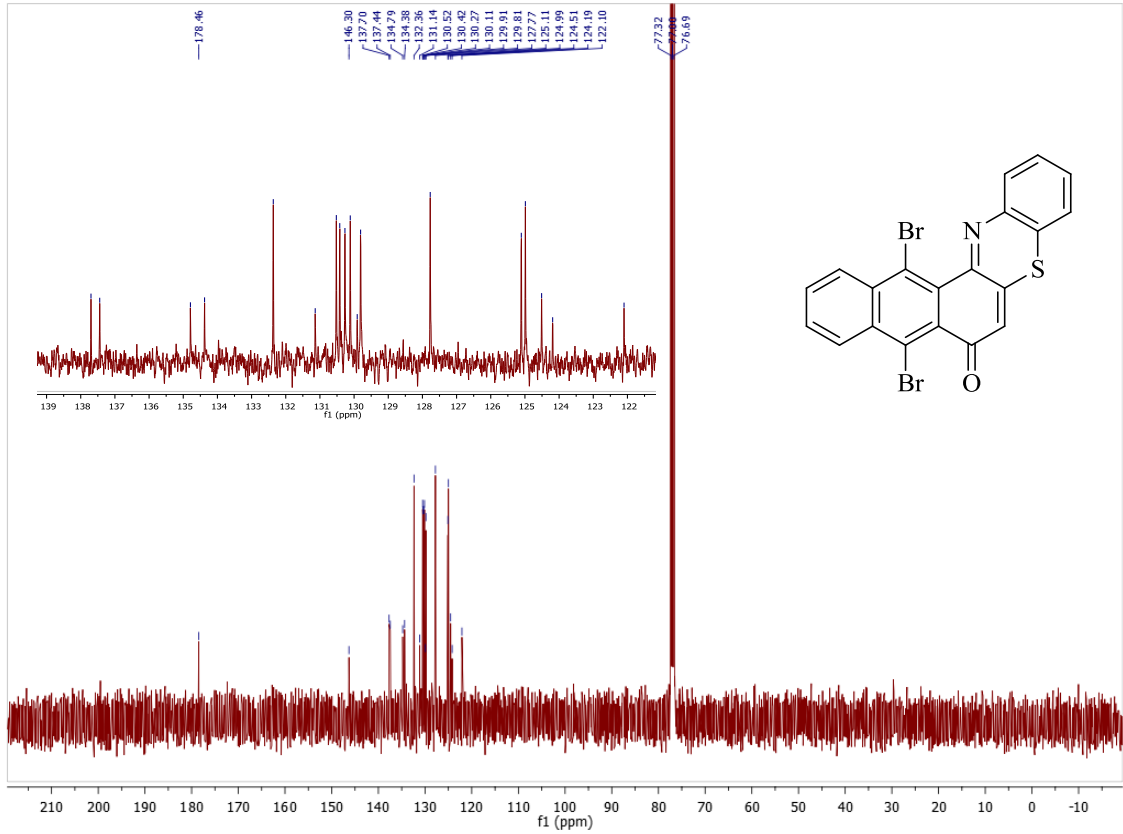
Şema 4.4. **53** Nolu bileşiğin oluşumu için önerilen mekanizma

Bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.3) incelendiğinde H_5 ve H_8 protonları δ 8.88-8.80 aralığında multipler olarak rezonans olmuştur. H_6 , H_7 ve diğer aromatik protonlar ise δ 7.85-7.82 (3H) ve δ 7.45-7.40 (3H) aralığında iki multipler pik şeklinde rezonans olmuşlardır. H_3 protonu ise δ 6.77’ de bir singlet vermiştir.



Şekil 4.3. 8,13-Dibromo-7H-nafto[2,3-a]fenotiyazin-7-on (**53**) ¹H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

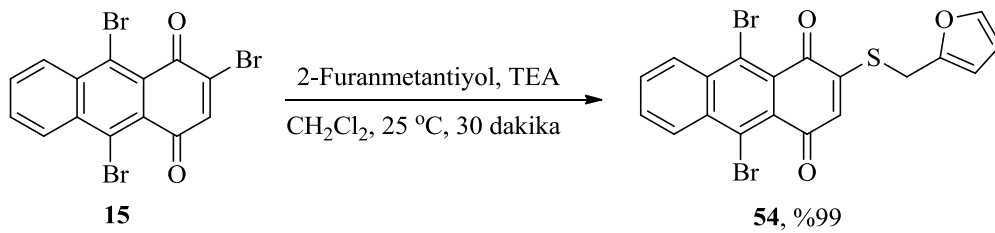
¹³C NMR spektrumu (Şekil 4.4) incelendiğinde spektrumda bulunan bir adet karbonil sinyali (δ 178.5), 1 adet C=N sinyali (δ 146.3), 9 adet CH sinyali ve 9 adet C sinyali olmak üzere toplamda 20 sinyal yapıyı doğrulamaktadır. Bileşikteki karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri δ 178.5, 146.3, 137.7, 137.4, 134.8, 134.4, 132.4, 131.1, 130.5, 130.4, 130.2, 130.1, 129.9, 129.8, 127.8, 125.1, 125.0, 124.5, 124.2 ve 122.1' dir.



Şekil 4.4. 8,13-Dibromo-7H-nafto[2,3-a]fenotiyazin-7-on (**53**) ¹³C NMR spektrumu (100 MHz, CDCl₃)

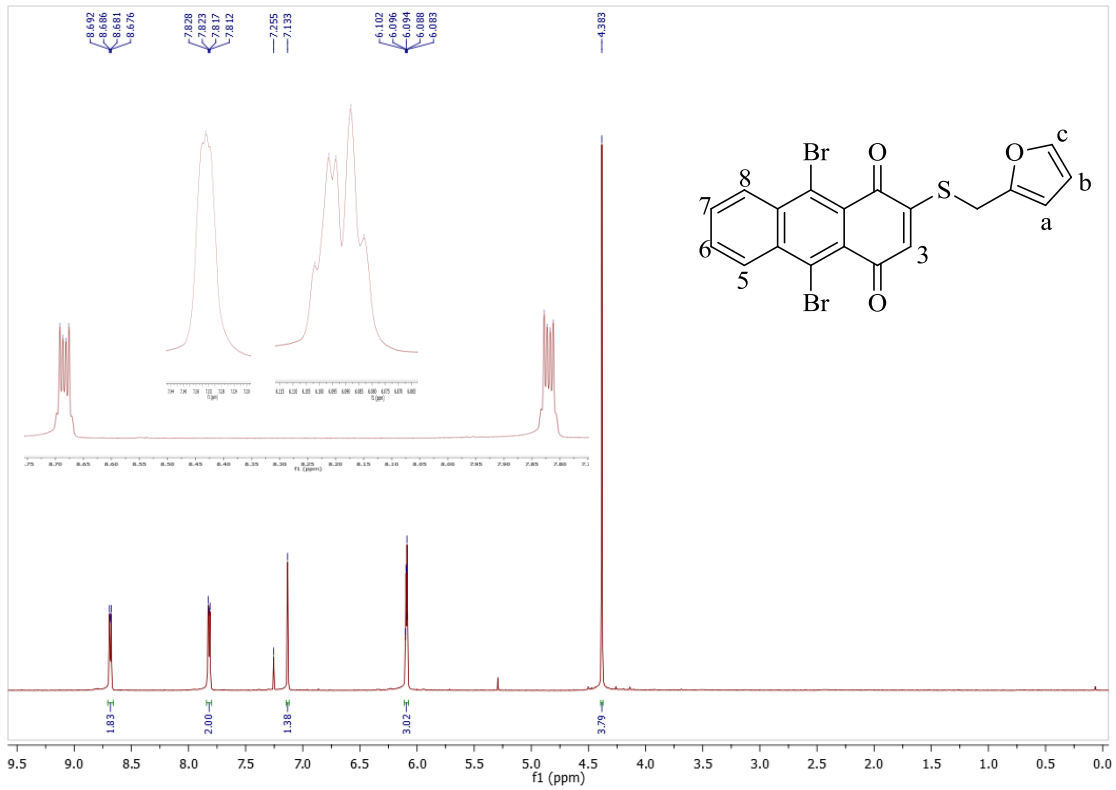
4.1.3. 9,10-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**54**) bileşiğinin sentezi

2,9,10-Tribromo-1,4-antrakınon (**15**) bileşiğinin 2-furanmetantiyol ile TEA varlığında gerçekleşen reaksiyonu sonucunda 9,10-dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**54**) bileşiği %99 verim ile elde edildi. Ürün basit bir kristallendirme işlemi ile saf olarak %99 izole verim ile elde edilmiştir (Şema 4.5).



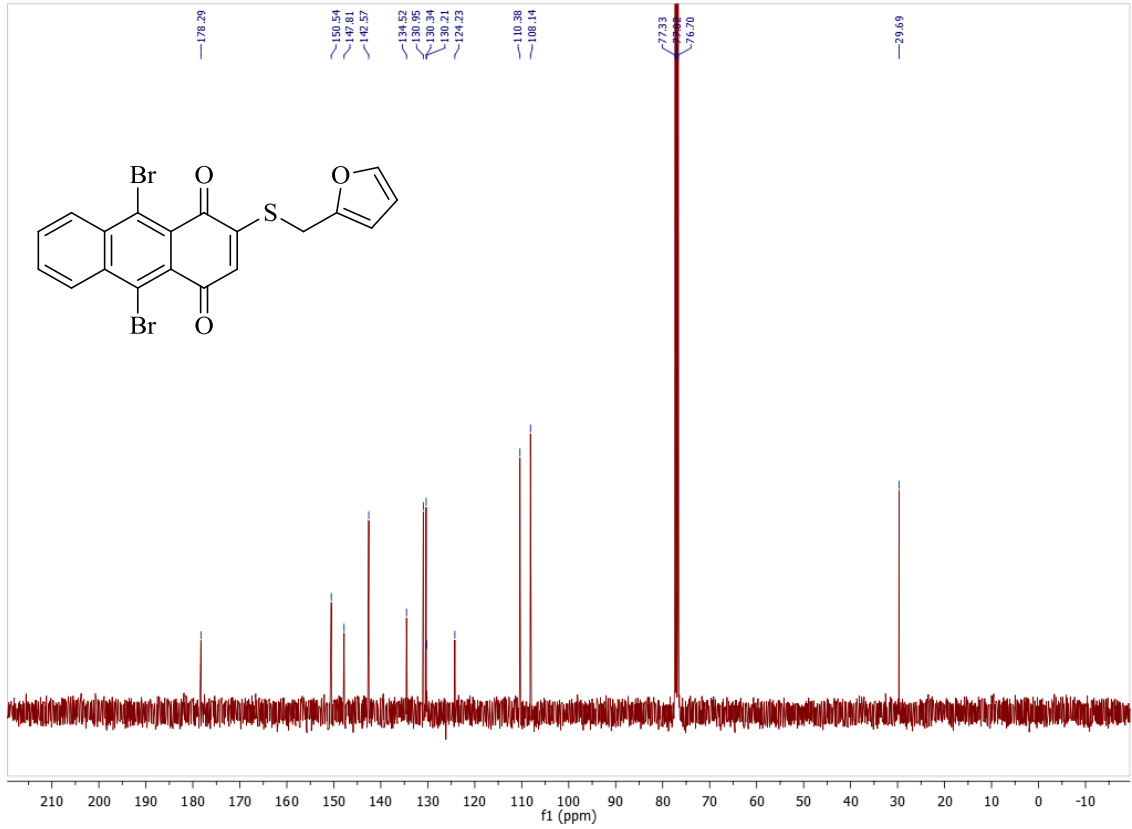
Şema 4.5. 9,10-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**54**) bileşiğinin sentezi

Bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.5) incelendiğinde yapıda bulunan aromatik protonların oluşturduğu AA'BB' sisteminin A kısmı (H_5 ve H_8) δ 8.69-8.68 aralığında rezonans olurken, AA'BB' sisteminin B kısmı (H_6 ve H_7) δ 7.83-7.81 aralığında rezonans olmuştur. H_3 protonu ve furan halkasındaki H_a ve H_b protonlarına ait sinyaller δ 6.10-6.08 aralığında üst üste çakışarak bir multiplet vermiştir. H_c protonuna ait singlet görünümü multiplet δ 7.13' de, metilen protonlarına ait singlet ise δ 4.38'de görülmektedir.



Şekil 4.5. 9,10-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**54**) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

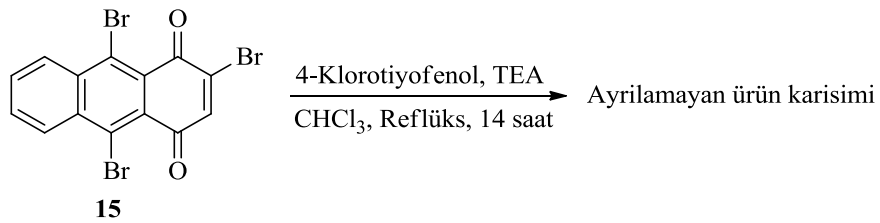
^{13}C NMR spektrumunda karbon atomlarına ait sinyaller sırasıyla δ 178.3, 150.5, 147.8, 142.5, 134.5, 130.9, 130.3, 130.2, 124.2, 110.4, 108.1 ve 29.7' de görülmektedir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. 9,10-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**54**) bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (100 MHz, CDCl₃)

4.1.4. 9,10-Dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**55**) bileşiğinin sentez teşebbüsü

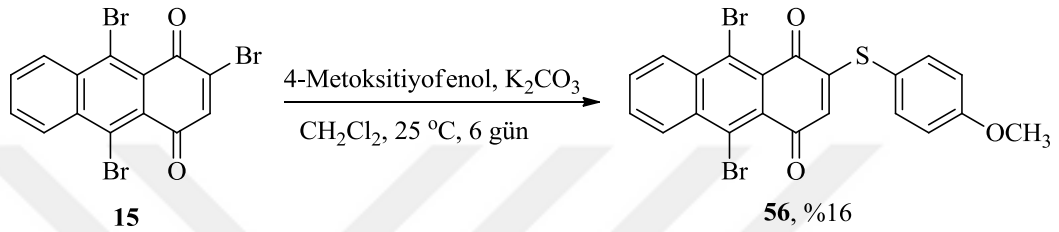
2,9,10-Tribromo-1,4-antrakınon (**15**) bileşiğinin TEA varlığında ve reflüks sıcaklığında 4-klorotiyofenol ile reaksiyonu neticesinde kırmızı renkli ham ürün elde edildi. Oluşan ana ürün ve 2,9,10-tribromo-1,4-antrakınon (**15**)' un R_f değerlerinin aynı olmasından dolayı yapılan ayırma ve saflaştırma çalışmaları sonuç vermemiştir (Şema 4.6).



Şema 4.6. 9,10-Dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**55**) bileşiğinin sentez teşebbüsü

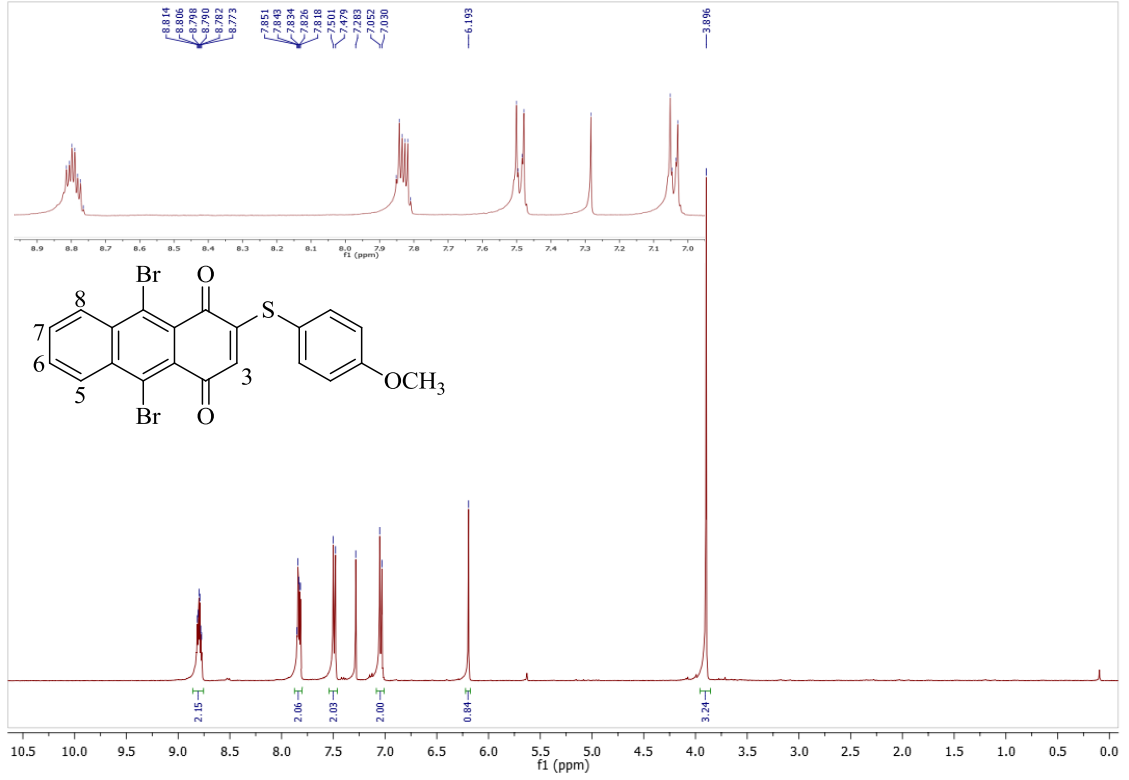
4.1.5. 9,10-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (56) bileşğinin sentezi

2,9,10-Tribromo-1,4-antrakınon (15) bileşğinin K_2CO_3 bazı varlığında 4-metoksitiyofenol ile gerçekteştirilen reaksiyonu neticesinde 9,10-dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (56) bileşği %16 verimle elde edilmiştir (Şema 4.7).



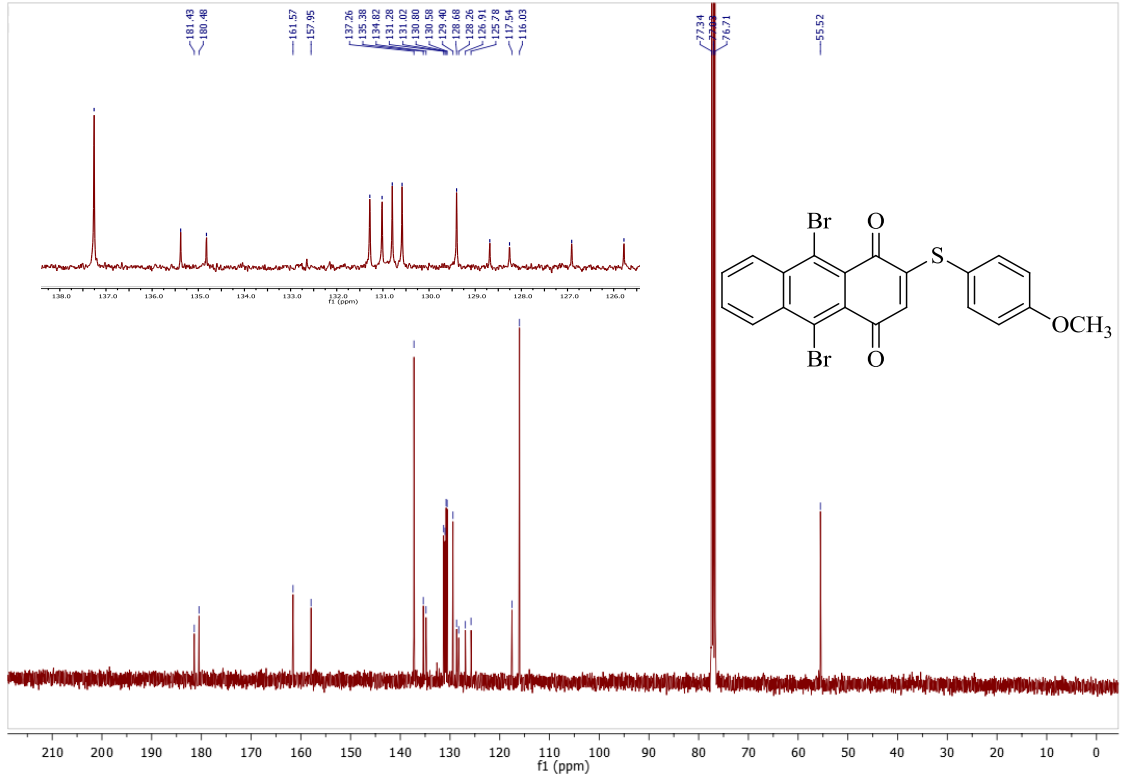
Şema 4.7. 9,10-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (56) bileşğinin sentezi

9,10-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (56) bileşğinin 1H NMR spektrumu (Şekil 4.7) incelendiğinde antraquinon çekirdeğindeki aromatik protonların oluşturduğu AA'BB' sisteminin A kısmı δ 8.81-8.76 aralığında (H_5 ve H_8) rezonans olurken, AA'BB' sisteminin B kısmı δ 7.85-7.82 aralığında (H_6 ve H_7), rezonans olmuştur. Fenil halkasındaki protonlar ise bir AB sistemi vermiştir. Sistemin A kısmı ($J= 8.8$ Hz) δ 7.48'de rezonans olurken, δ 7.03' de sistemin B kısmı ($J= 8.8$ Hz) rezonans olmuştur. Olefinik H_3 protonu beklenen bölgesinde δ 6.19' da singlet şeklinde rezonans olmuştur. Metoksit protonlarına ait singlet pik ise oksijen atomunun elektron çekici etkisi nedeniyle δ 3.90' da görülmektedir.



Şekil 4.7. 9,10-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**56**) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

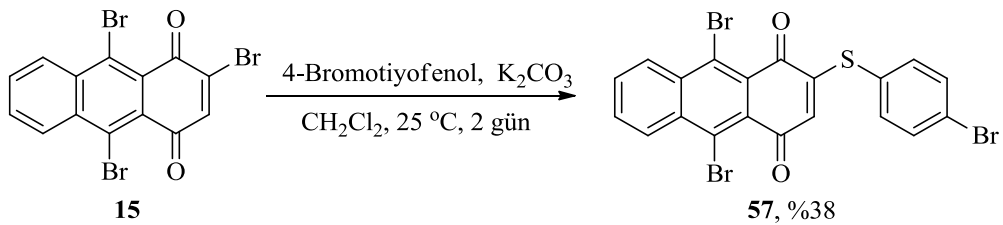
Bileşiğe ait ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde iki adet karbonil karbonu δ 181.4 ve δ 180.5' de rezonans olmuşlardır. Yapıya ait diğer sinyaller sırasıyla δ 161.6, 157.9, 137.3 (2C), 135.4, 134.8, 131.3, 131.0, 130.8, 130.6, 129.4, 128.7, 128.3, 126.9, 125.7, 117.5, 116.0 (2C) ve 55.5 (OCH₃)' de görülmektedir (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. 9,10-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**56**) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (100 MHz, CDCl_3)

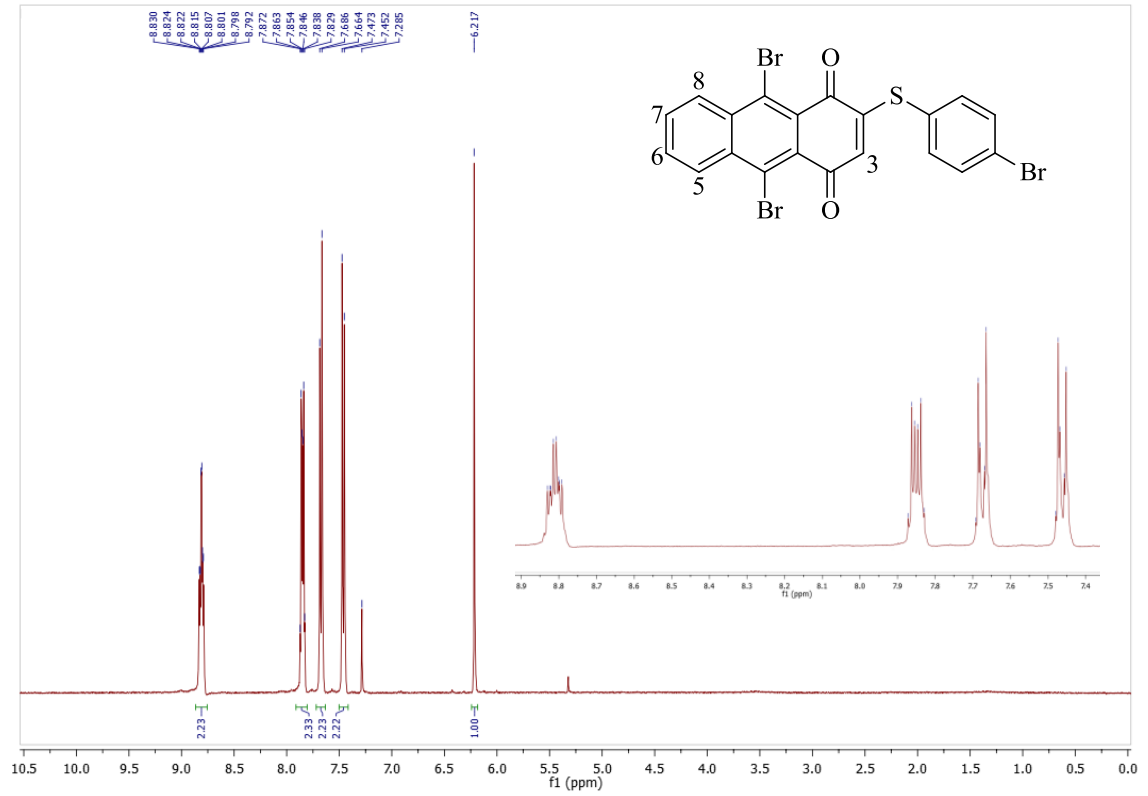
4.1.6. 9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**57**) bileşiğinin sentezi

2,9,10-Tribromo-1,4-antrakınon (**15**) bileşiğinin K_2CO_3 bazı varlığında 4-bromotiyofenol ile gerçekleştirilen reaksiyonu neticesinde 9,10-dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**57**) bileşiği %38 verim ile elde edilmiştir (Şema 4.8).



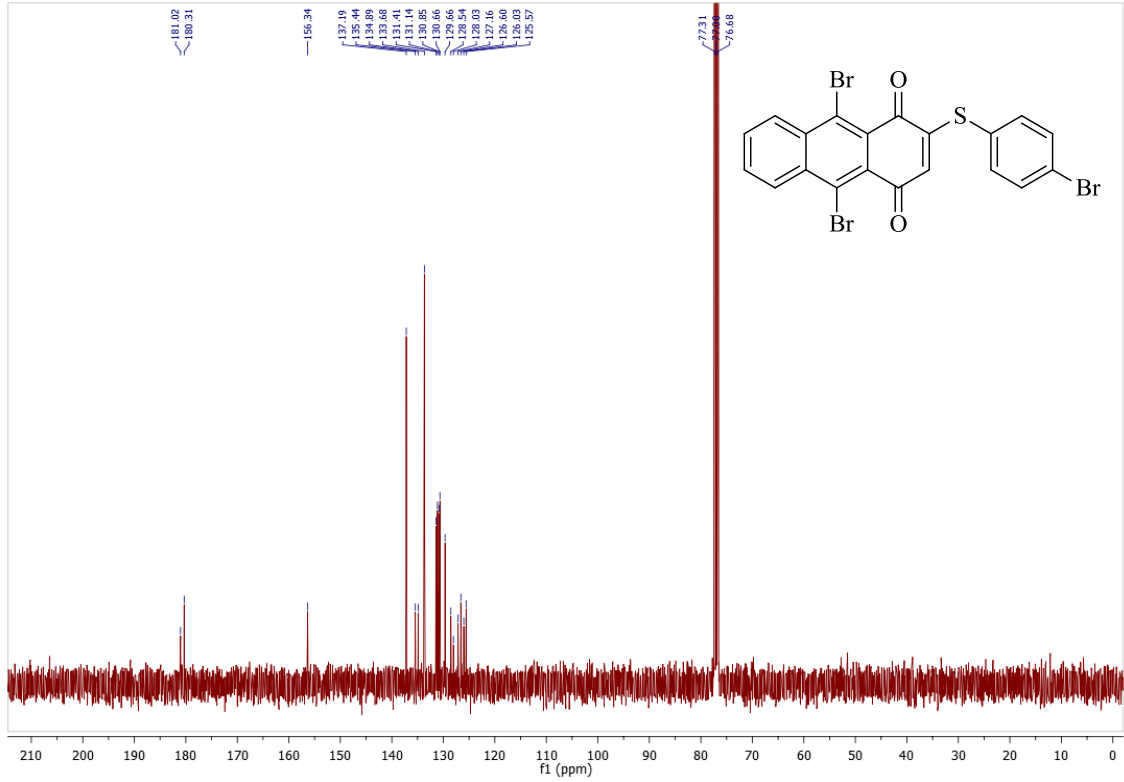
Şema 4.8. 9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**57**) bileşiğinin sentezi

9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**57**) bileşiğine ait ^1H NMR (Şekil 4.9) spektrumunda antrakinon çekirdeğindeki aromatik protonlar bir AA'BB' sistemi vermiştir. H_5 ve H_8 protonlarının oluşturduğu AA'BB' sisteminin A kısmı komşu brom atomlarının etkisiyle aşağı alanda δ 8.83-8.79' da sinyal verirken, H_6 ve H_7 protonlarının oluşturduğu AA'BB' sisteminin B kısmı δ 7.86-7.83' de görülmektedir. Fenil halkasındaki protonlar beklendiği gibi bir AB sistemi vermiştir. AB sistemin A kısmı δ 7.66' da ($J= 8.6$ Hz) rezonans olurken B kısmı δ 7.45' de ($J= 8.6$ Hz) rezonans olmuştur. δ 6.22' de görülen singlet ise H_3 protonuna aittir.



Şekil 4.9. 9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**57**) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (600 MHz, CDCl_3)

Bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu yapıyı doğrulamaktadır. Yapıya ait sinyaller sırasıyla δ 181.0, 180.3, 156.3, 137.2 (2C), 135.4, 134.9, 133.7 (2C), 131.4, 131.1, 130.9, 130.7, 129.7, 128.5, 128.0, 127.2, 126.6, 126.0 ve 125.6'de görülmektedir (Şekil 4.10).

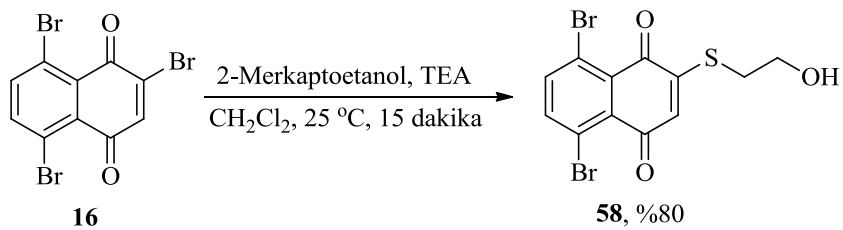


Şekil 4.10. 9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**57**) bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (150 MHz, CDCl₃)

4.2. 2-Süstitüe-5,8-dibromo-1,4-naftakinon Bileşikleri

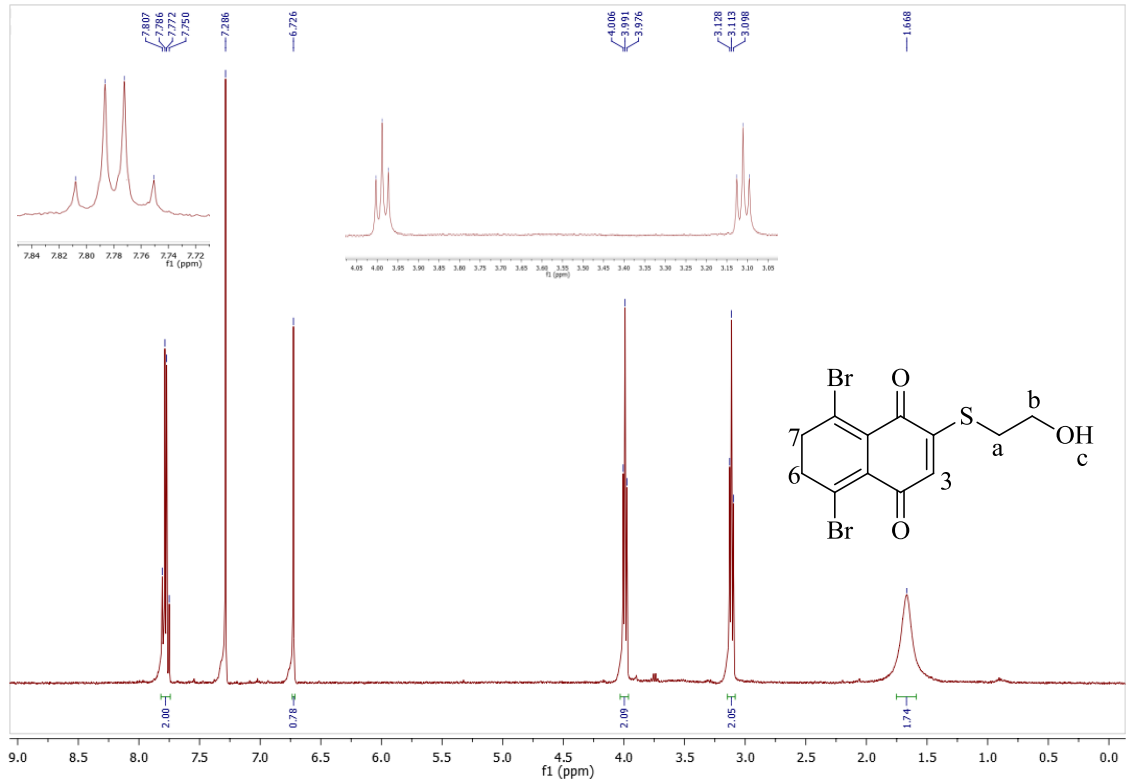
4.2.1. 5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)naftalin-1,4-dion bileşiğinin (**58**) sentezi

2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (**16**) bileşiğinin TEA varlığında 2-merkaptoetanol ile gerçekleştirilen reaksiyonu neticesinde 5,8-dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**58**) bileşiği %80 verimle elde edilmiştir (Şema 4.9).



Şema 4.9. 5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**58**) bileşiğinin sentezi

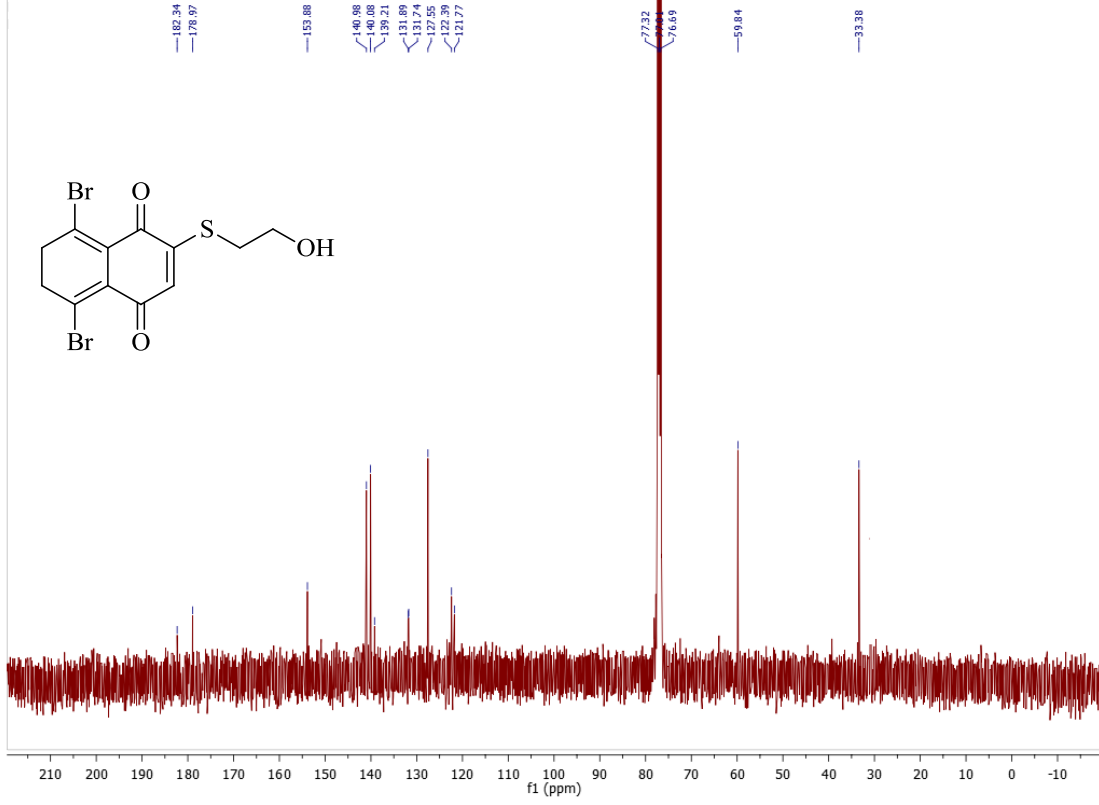
5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**58**) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.11) incelendiğinde benzen halkasındaki H_6 ve H_7 protonlarına ait sinyallerin bir AB sistemi verdiği görülmektedir. Elektronik etkiler nedeniyle H_7 protonu δ 7.79' da AB sisteminin A kısmını ($J_{6,7}= 8.6$ Hz) oluştururken H_6 protonuna ait AB sisteminin B kısmı ($J_{6,7}= 8.6$ Hz) δ 7.77' de rezonans olmuştur. Kinon halkasındaki H_3 protonu ise δ 6,73' de bir singlet vermiştir. Alifatik zincirdeki oksijen atomuna komşu olan metilen grubunun rezonansı oksijen atomunun etkisiyle aşağı alana kaymış ve beklendiği gibi δ 3.97' de bir triplet ($J_{a,b}= 6$ Hz) vermiştir. Kükürt atomuna komşu metilen grubuna ait protonlar ise δ 3.10' da bir triplet ($J_{a,b}= 6$ Hz) vermiştir. Alifatik zincirdeki OH protonu ise δ 1.67' de geniş bir singlet vermiştir.



Şekil 4.11. 5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**58**) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**58**) bileşiğine ait ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 4.12) yapı ile uyum içerisindedir. Karbonil karbonlarına ait sinyaller δ 182.3 ve δ 179.0' de görülmektedir. Bileşikteki aromatik karbon atomları ve çift bağ karbonları δ 153.9, 141.0, 140.1, 139.2, 131.9, 131.7, 127.5, 122.4 ve 121.7' de

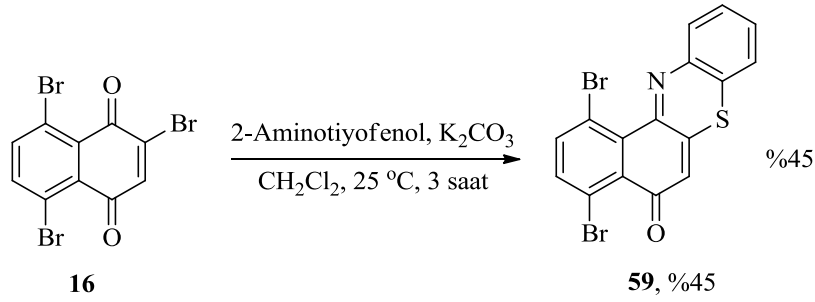
rezonans olmuşlardır. Alifatik zincirdeki oksijen ve kükürt atomlarına komşu CH₂ karbonlarına ait sinyaller ise sırasıyla δ 59.8 ve δ 33.4' de görülmektedir.



Şekil 4.12. 5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**58**) bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (100 MHz, CDCl₃)

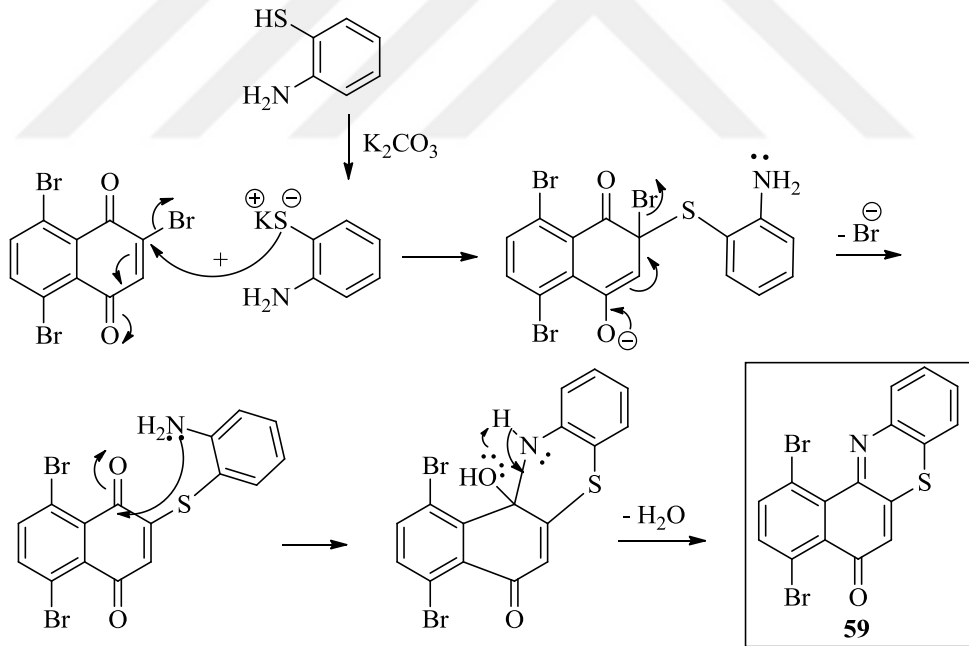
4.2.2. 1,4-Dibromo-5H-benzo[a]fenotiyazin-5-on (**59**) bileşiğinin sentezi

2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon bileşiğinin K₂CO₃ bazı varlığında 2-aminotiyofenol ile gerçekleştirilen reaksiyonu neticesinde 1,4-dibromo-5H-benzo[a]fenotiyazin-5-on (**59**) bileşiği %45 verim ile elde edilmiştir (Şema 4.10).



Şema 4.10. 1,4-dibromo-5H-benzo[a]fenotiyazin-5-on (**59**) bileşiğinin sentezi

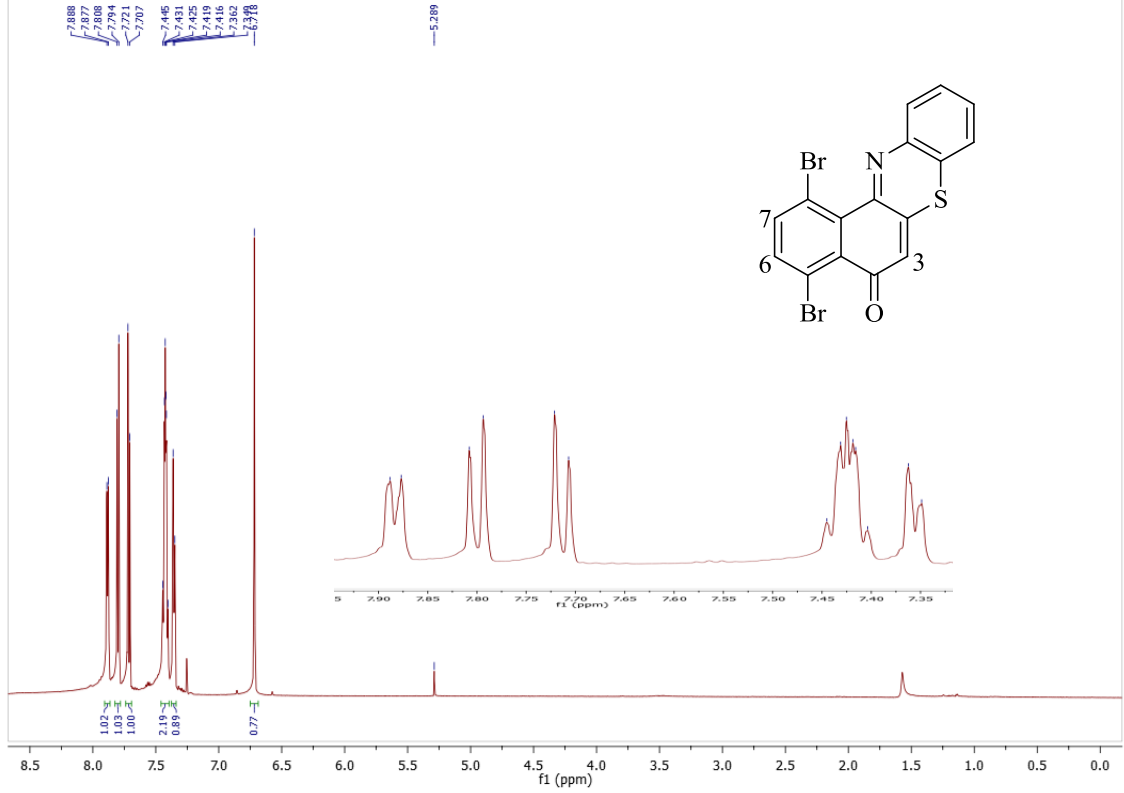
8,13-Dibromo-7H-nafto[2,3-a]fenotiyazin-7-on (**53**) bileşiğinin sentezinde olduğu gibi 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (**16**) bileşiğinin 2-aminotiyofenol nükleofili ile reaksiyonunda yer değiştirmeyi müteakip halkalaşma meydana gelmiş ve 1,4-dibromo-5H-benzo[a]fenotiyazin-5-on (**59**) bileşiği %45 verimle elde edilmiştir. Bileşiğin oluşumu için önerilen mekanizma Şema 4.11' de verilmiştir.



Şema 4.11. **59** Nolu bileşiğin oluşumu için önerilen mekanizma

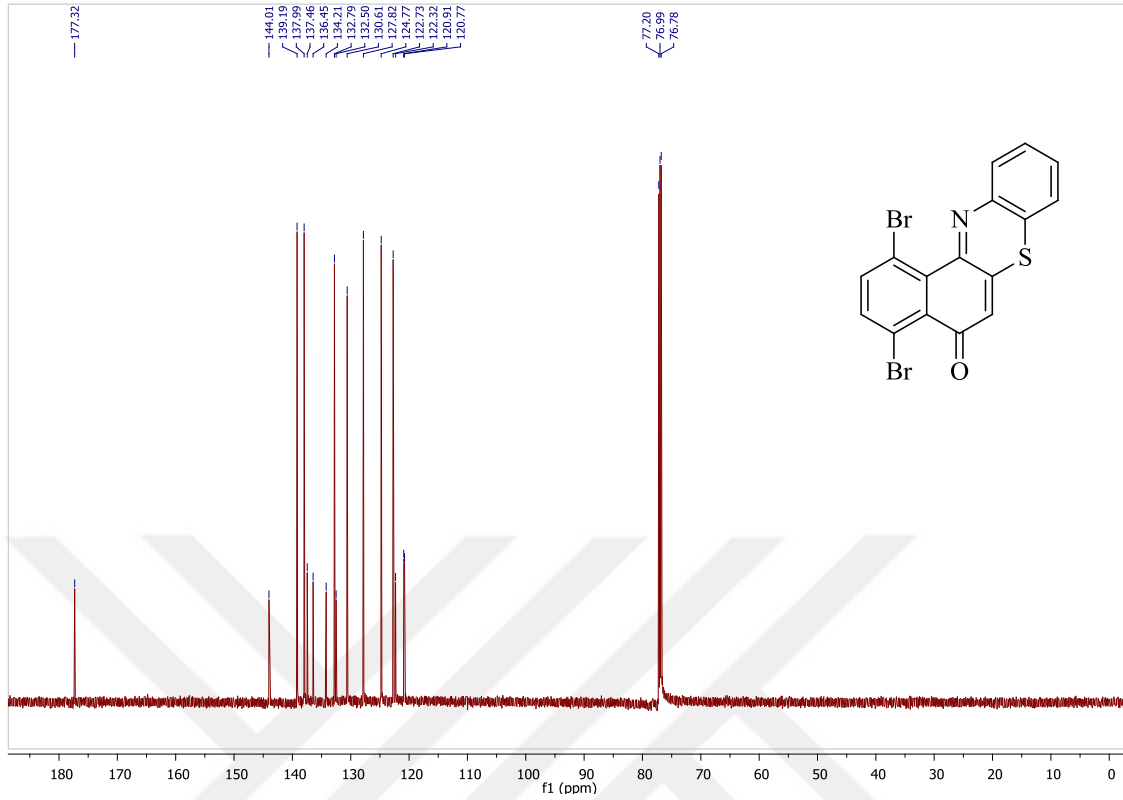
Bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.13) 6 pik grubundan oluşmaktadır. H_6 ve H_7 protonları beklendiği δ 7.81-7.71 aralığında bir AB sistemi ($J_{6,7} = 8.4$ Hz) vermiştir. Nükleofilden gelen aromatik protonlar δ 7.89-7.88 (1H) ve δ 7.45-7.35 (3H) aralığında

iki multipler pik şeklinde rezonans olmuşlardır. H₃ protonu ise yine beklenen bölgede δ 6.72' de bir singlet vermiştir.



Şekil 4.13. 1,4-Dibromo-5H-benzo[a]fenotiyazin-5-on (**59**) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (600 MHz, CDCl₃)

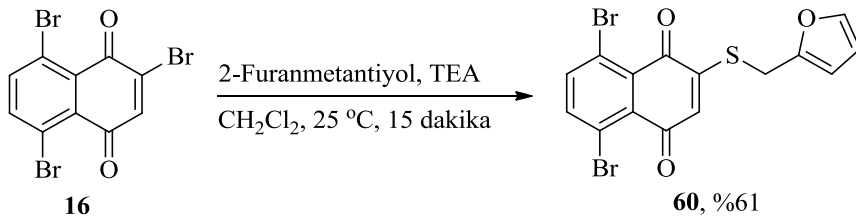
¹³C NMR spektrumu (Şekil 4.14) incelendiğinde bir adet karbonil sinyali, 7 adet CH sinyali ve 8 adet C sinyali olmak üzere toplamda 16 sinyal bulunması yapıyı doğrulamaktadır. Bileşikteki karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri δ 177.3, 144.0, 139.2, 138.0, 137.5, 136.4, 134.2, 132.8, 132.5, 130.6, 127.8, 124.8, 122.7, 122.3, 120.9 ve 120.8'dir.



Şekil 4.14. 1,4-Dibromo-5H-benzo[a]fenotiyazin-5-on bileşiğine (59) ait ^{13}C NMR spektrumu (150 MHz, CDCl_3)

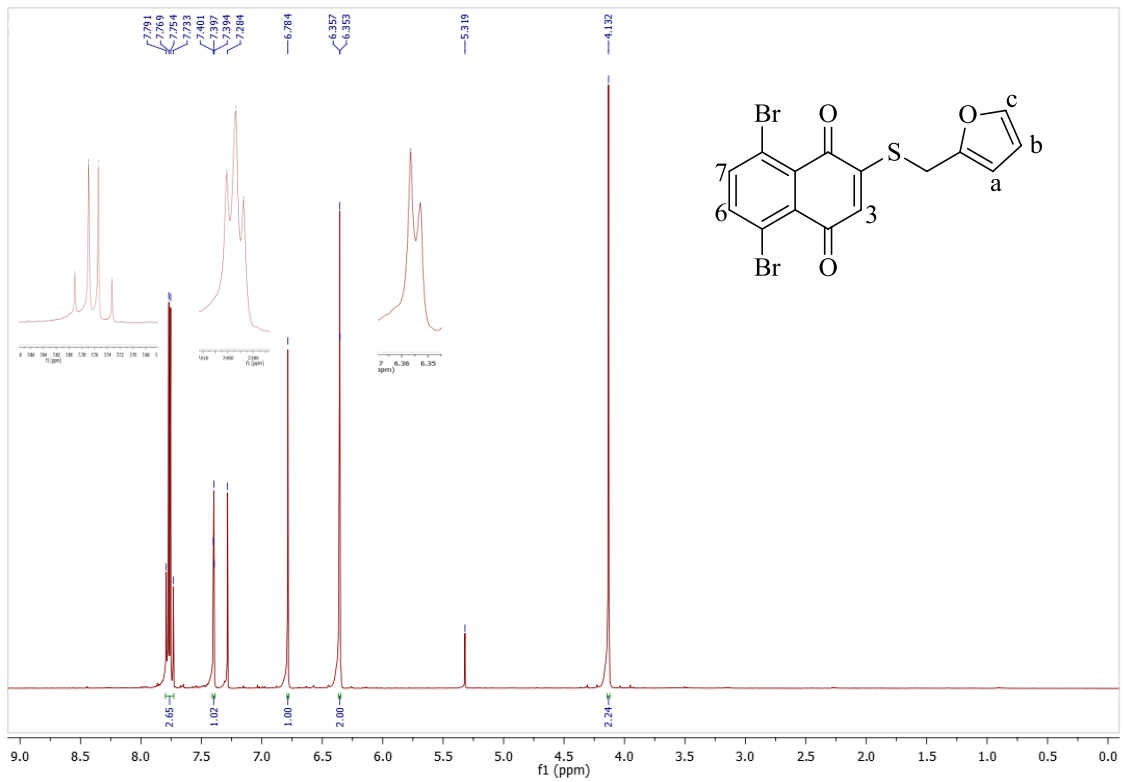
4.2.3. 5,8-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)naftalin-1,4-dion (60) bileşiğinin sentezi

2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon bileşiğinin TEA bazı varlığında 2-furanmetantiyol ile gerçekleştirilen reaksiyonu neticesinde 5,8-dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)naftalin-1,4-dion (60) bileşiği %61 verimle elde edilmiştir (Şema 4.12).



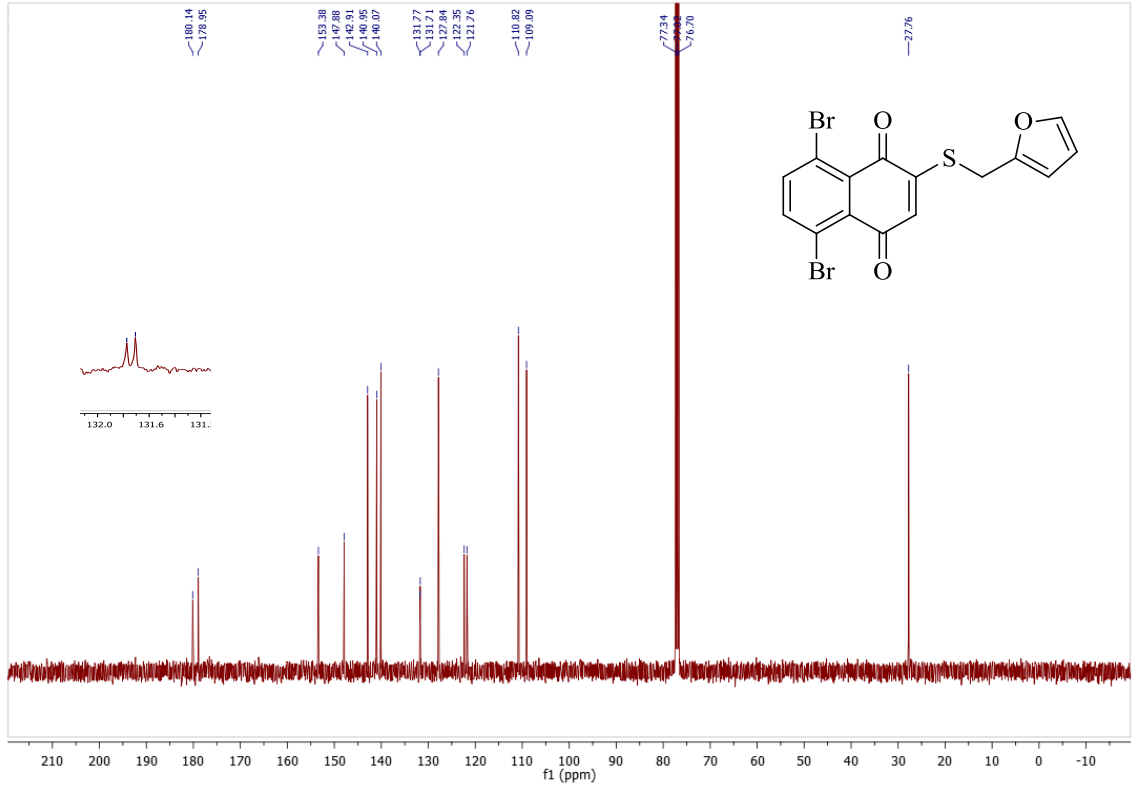
Şema 4.12. 5,8-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)naftalin-1,4-dion (60) bileşiğinin sentezi

5,8-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**60**) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.15) incelendiğinde benzen halkasındaki H_6 ve H_7 protonlarına ait sinyallerin bir AB sistemi verdiği görülmektedir. Elektronik etkiler nedeniyle H_7 protonu δ 7.77' de AB sisteminin A kısmını ($J_{6,7}=8.6$ Hz) oluştururken H_6 protonuna ait AB sisteminin B kısmı ($J_{6,7}=8.6$ Hz) δ 7.75' de rezonans olmuştur. Furan halkasındaki H_c protonu δ 7.40-7.39 aralığında H_a ve H_b protonları ise δ 6.36-6.35 aralığında rezonans olmuştur. H_3 protonuna ait singlet δ 6.78' de görülürken, metilen protonlarına ait singlet ise δ 4.13' de görülmektedir.



Şekil 4.15. 5,8-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)naftalin-1,4-dion bileşiğine (**60**) ait ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

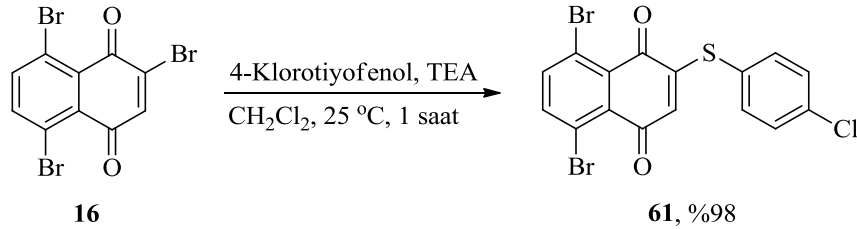
Yapıya ait ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 4.16) karbonil karbonları δ 180.1 ve 178.9' da sinyal verirken kükürt atomuna bağlı metilen karbonu ise δ 27.8' de rezonans olmuşlardır. Bir adet karbonil sinyali, 1 adet CH_2 sinyali 6 adet CH sinyali ve 8 adet C sinyali olmak üzere toplamda 15 sinyal bulunması yapıyı doğrulamaktadır. Bileşikteki diğer karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri δ 153.4, 147.9, 142.9, 140.9, 140.1, 131.8, 131.7, 127.8, 122.3, 121.8, 110.8 ve 109.1' dir.



Şekil 4.16. 5,8-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)naftalin-1,4-dion bileşiğine (**60**) ait ¹³C NMR spektrumu (100 MHz, CDCl₃)

4.2.4. 5,8-Dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**61**) bileşiğinin sentezi

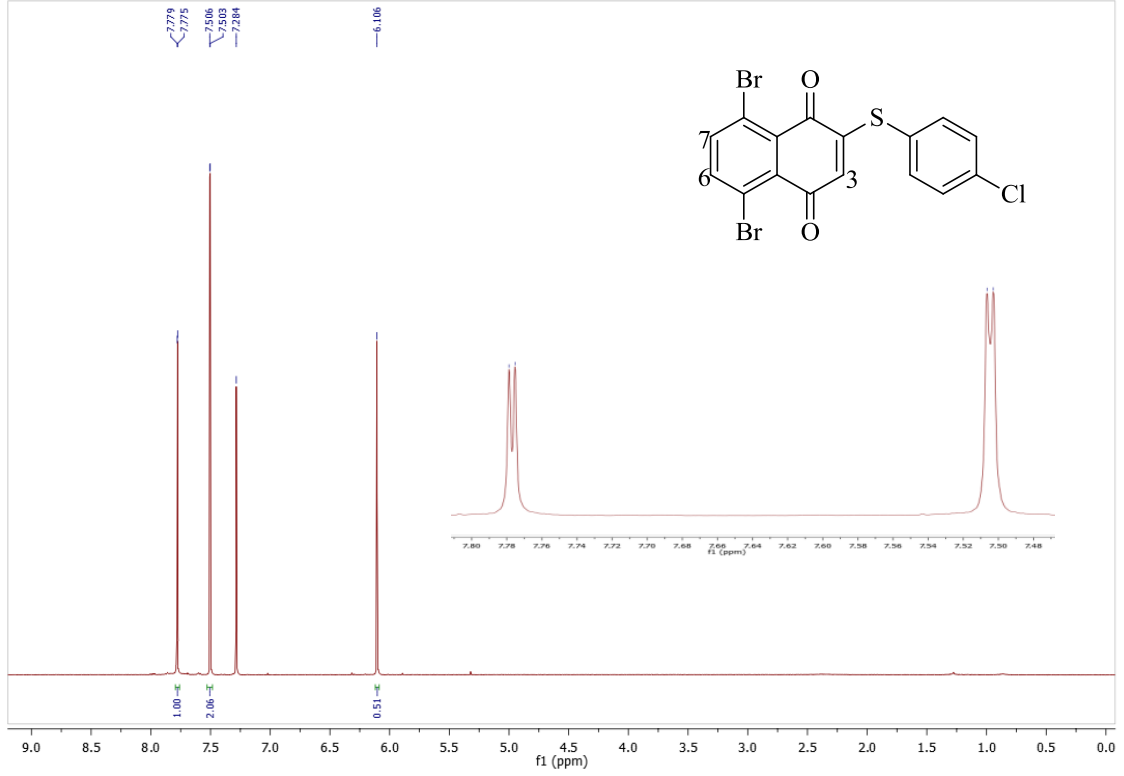
2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon bileşiğinin TEA bazı varlığında 4-klorotiyofenol ile gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda 5,8-dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**61**) bileşiği %98 verimle elde edilmiştir (Şema 4.13).



Şema 4.13. 5,8-Dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**61**) bileşiğinin sentezi

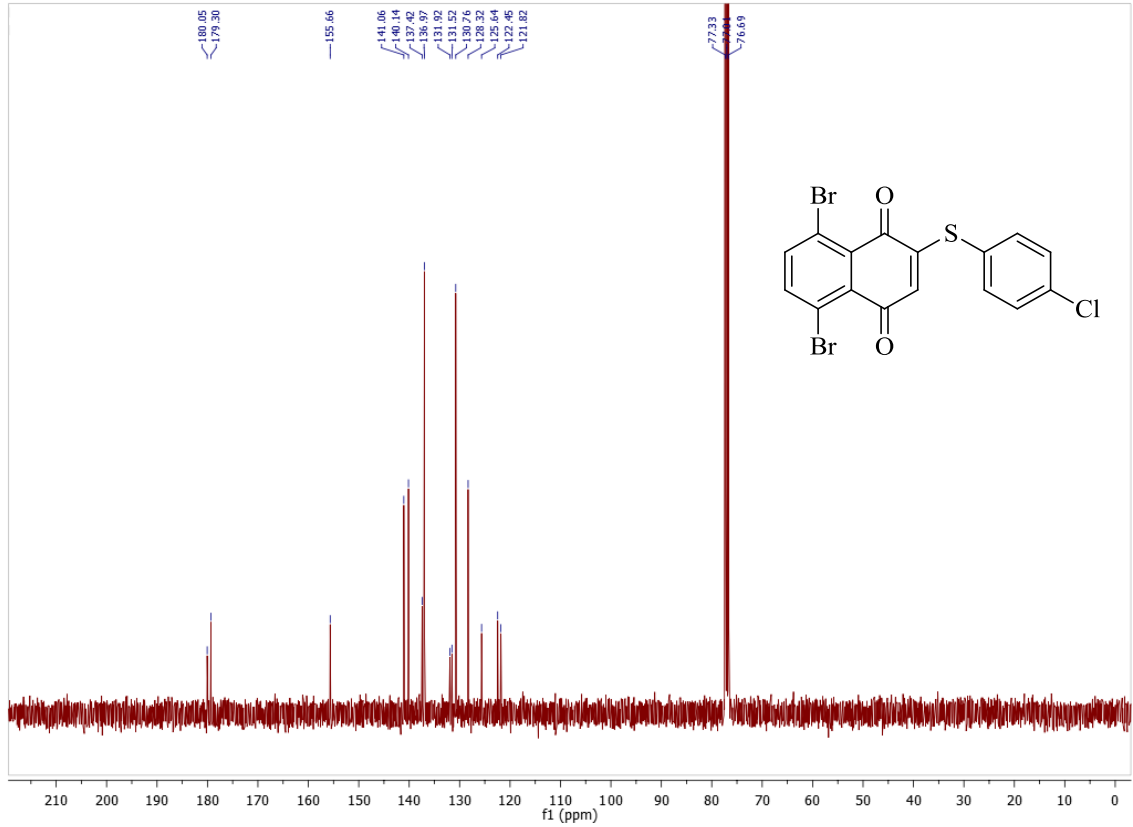
5,8-Dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**61**) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (Şekil 4.17) incelendiğinde naftakinon çekirdeğindeki H₆ ve H₇ protonlarına

ait sinyaller δ 7.78' de bir AB sistemi vermiştir. Fakat etkileşme sabitinin çok küçük olması sebebiyle AB sistemi dublet görünümündedir. H₃ Protonuna ait singlet δ 6.11' de görülmektedir. Fenil halkasındaki protonlar da beklendiği gibi bir AB sistemi vermiştir. Etkileşme sabiti çok küçük olduğundan bu sistem de dublet görünümündedir. AB sistemi δ 7.51' de rezonans olmuştur.



Şekil 4.17. 5,8-Dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion bileşiğine (**61**) ait ¹H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl₃)

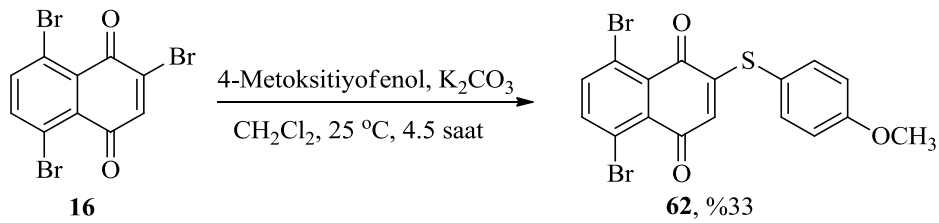
Bileşiğe ait ¹³C NMR spektrumu yapıyı doğrulamaktadır. Yapıya ait sinyaller sırasıyla δ 180.0, 179.3, 155.7, 141.1, 140.1, 137.4, 137.0 (2C), 131.9, 131.5, 130.8 (2C), 128.3, 125.6, 122.4 ve 121.8' de görülmektedir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. 5,8-Dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion bileşiğine (**61**) ait ¹³C NMR spektrumu (100 MHz, CDCl₃)

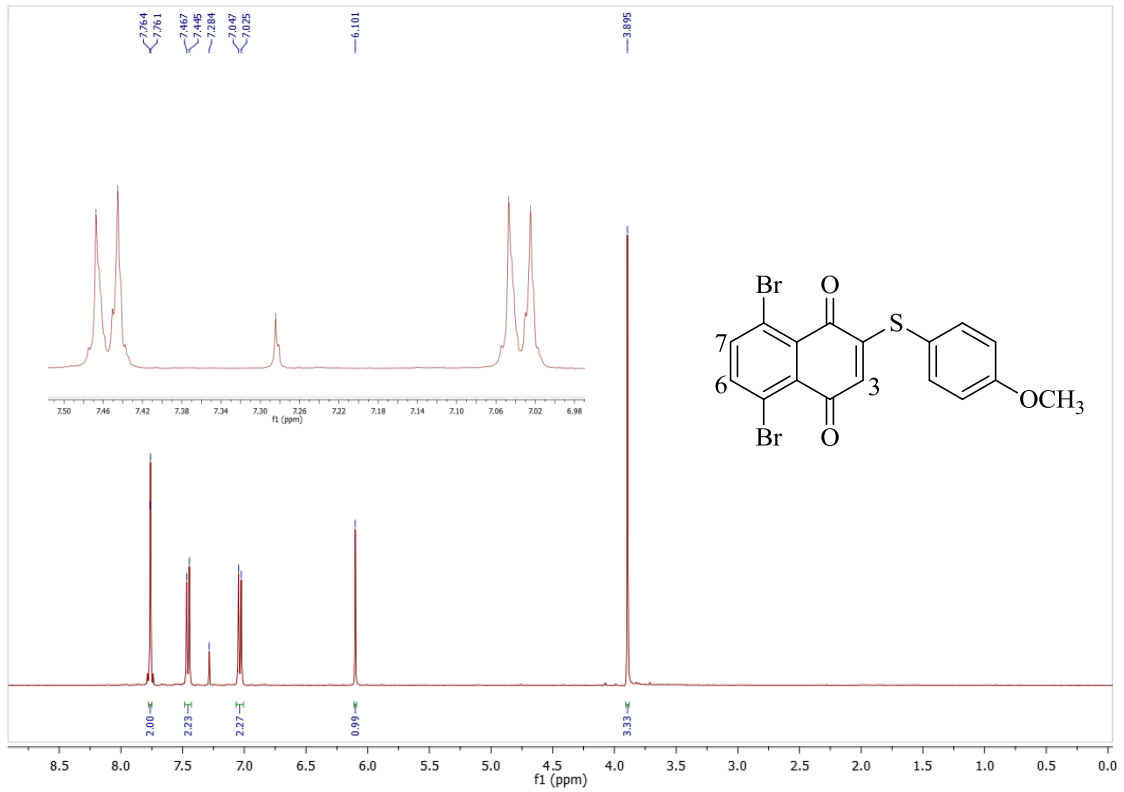
4.2.5. 5,8-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**62**) bileşiğinin sentezi

2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon bileşiğinin K₂CO₃ bazı varlığında 4-metoksitiyofenol ile gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda 5,8-dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**62**) bileşiği %33 verim ile elde edilmiştir (Şema 4.14).



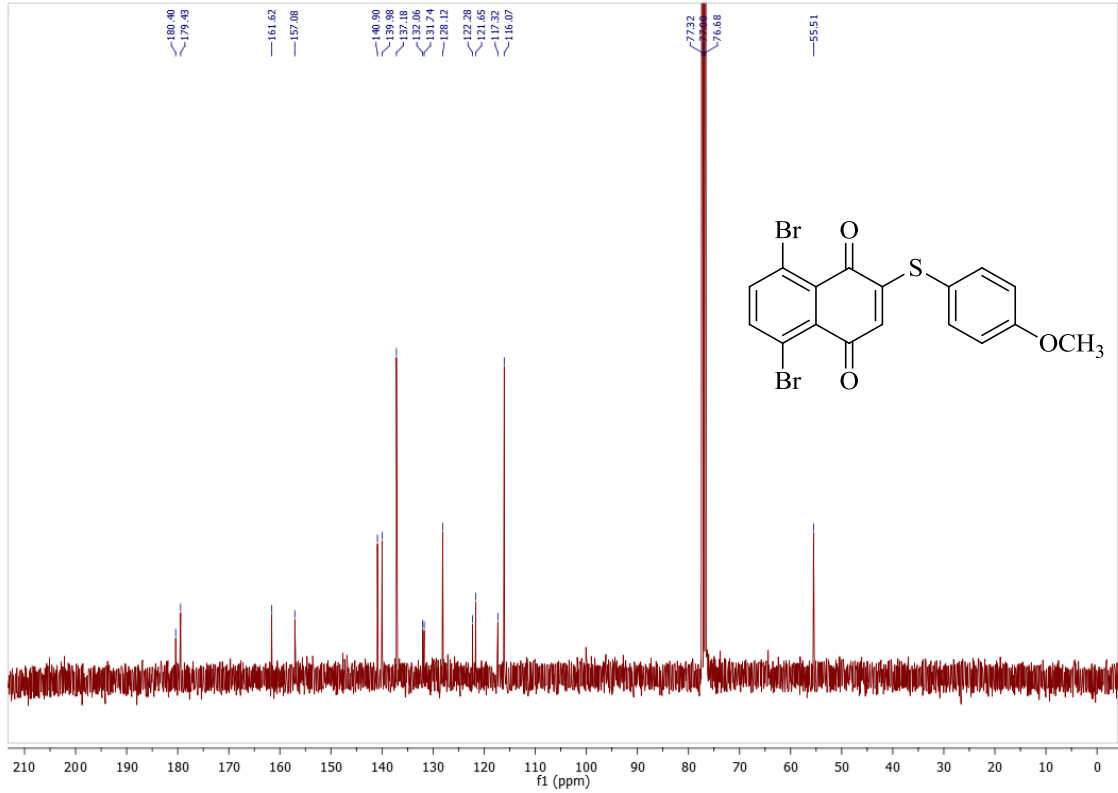
Şema 4.14. 5,8-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**62**) bileşiğinin sentezi

5,8-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**62**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.19) incelendiğinde naftakinon çekirdeğindeki aromatik protonların (H_6 ve H_7) δ 7.76' da bir singlet verdikleri görülmektedir. Fenil halkasındaki protonlar ise bir AB sistemi vermiştir. Sistemin A kısmı ($J_{6,7}= 8.8$ Hz) δ 7.45' de rezonans olurken, δ 7.02' de sistemin B kısmı ($J_{6,7}= 8.8$ Hz) rezonans olmuştur. Olefinik H_3 protonu beklenen bölgesinde δ 6.10' da singlet şeklinde rezonans olmuştur. Metoksit protonlarına ait singlet pik ise δ 3.89' da görülmektedir.



Şekil 4.19. 5,8-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**62**) bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu (400 MHz, CDCl_3)

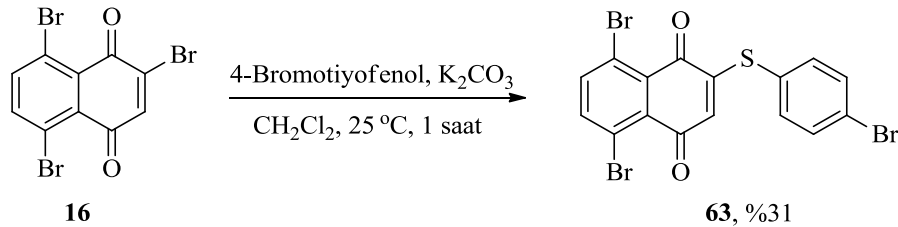
Yapıya ait ^{13}C NMR spektrumunda (Şekil 4.20) karbonil karbonları δ 180.4 ve 179.4' de sinyal verirken aromatik ve olefinik protonlar 161.6, 157.1, 140.9, 140.0, 137.2 (2C), 132.1, 131.7, 128.1, 122.3, 121.7, 117.3 ve 116.1 (2C)' de ve metoksit karbonu ise δ 55.5' de rezonans olmuşlardır.



Şekil 4.20. 5,8-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**62**) bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (100 MHz, CDCl₃)

4.2.6. 5,8-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**63**) bileşiğinin sentezi

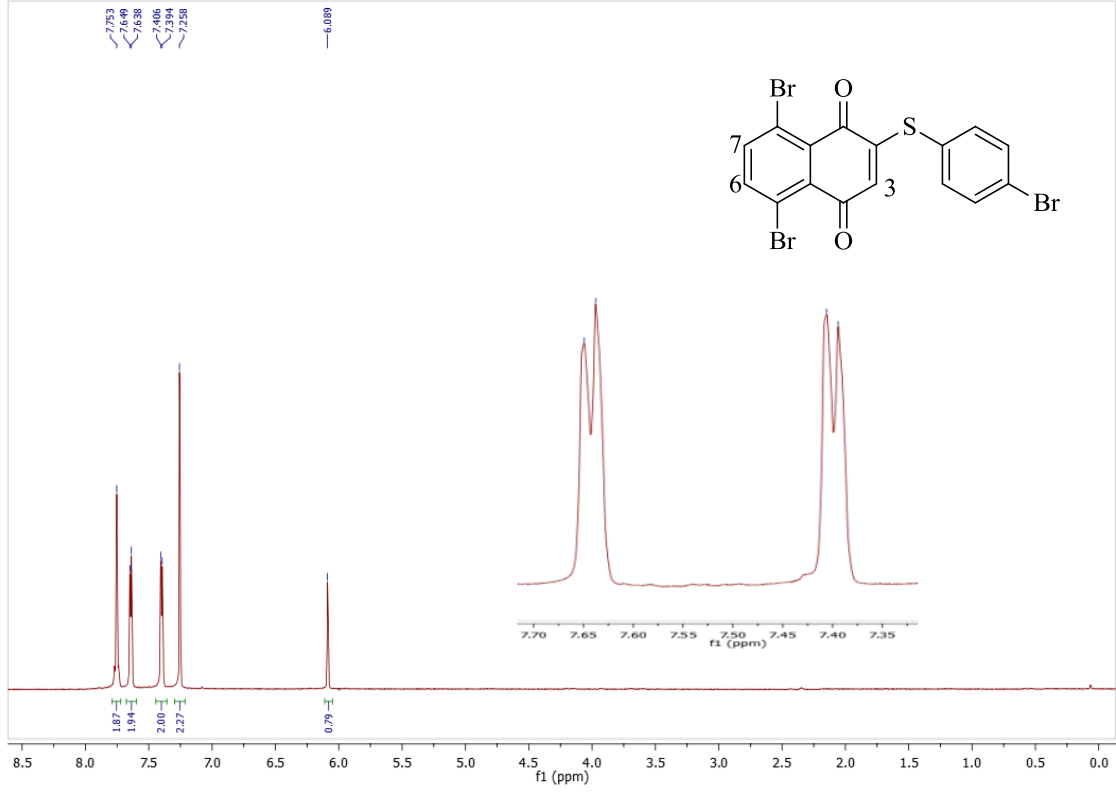
2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (**16**) bileşiğinin K₂CO₃ bazı varlığında 4-bromotiyofenol ile gerçekleştirilen reaksiyonu sonucunda 5,8-dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**63**) bileşiği %31 verimle elde edilmiştir (Şema 4.15).



Şema 4.15. 5,8-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**63**) bileşiğinin sentezi

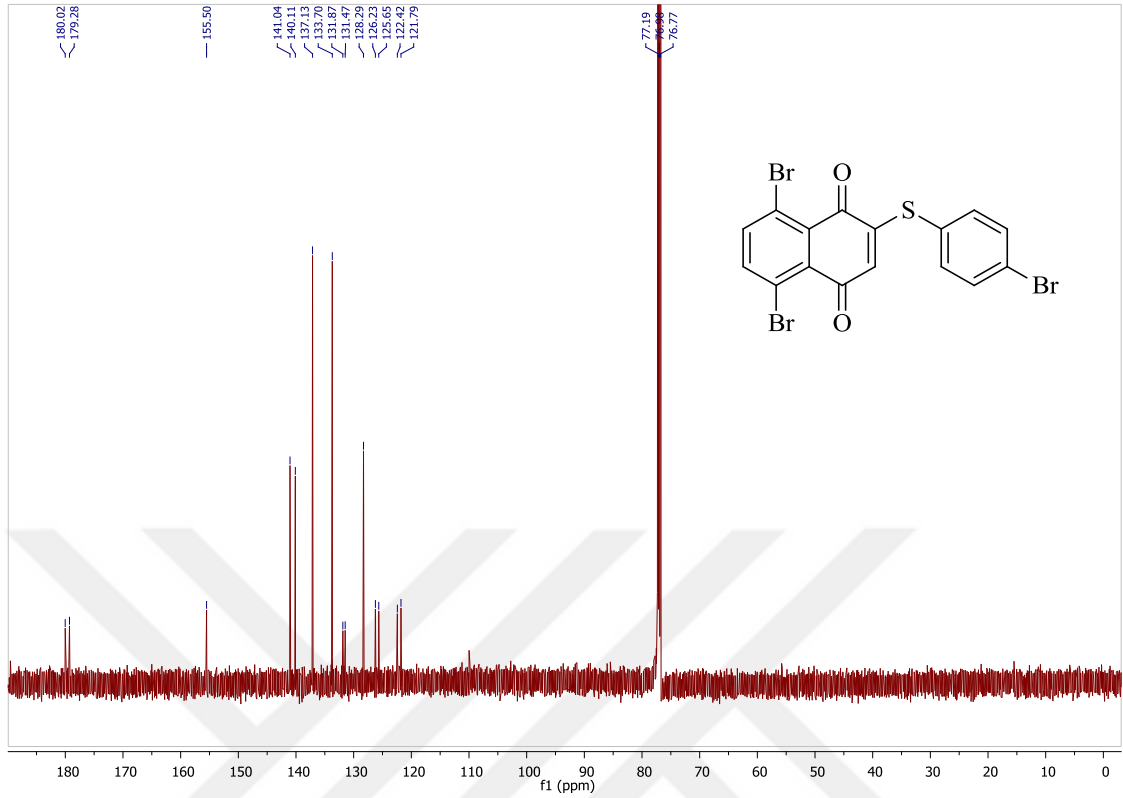
Bileşiğin ¹H NMR spektrumunda (Şekil 4.21) aromatik H₆ ve H₇ protonları δ 7.75' de bir singlet vermiştir. Fenil halkasındaki aromatik protonlar ise beklendiği gibi bir AB

sistemi vermiştir. δ 7.64' de AB sisteminin A kısmı ($J= 6.9$ Hz), δ 7.39' da ise AB sisteminin B kısmı ($J= 6.9$ Hz) şeklinde rezonans olmuştur. Olefinik H_3 protonu ise δ 6.09' de bir singlet vermiştir.



Şekil 4.21. 5,8-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**63**) bileşiğine ait ¹H NMR spektrumu (600 MHz, CDCl₃)

Yapıdaki karbonil karbonları δ 180.0 ve 179.3' de rezonans olmuştur. Diğer karbon atomlarına ait sinyaller ise sırasıyla δ 155.5, 141.0, 140.1, 137.1 (2C), 133.7 (2C), 131.9, 131.5, 128.3, 126.2, 125.7, 122.4, ve 121.8' de görülmektedir (Şekil 4.22).



Şekil 4.22. 5,8-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**63**) bileşiğine ait ¹³C NMR spektrumu (150 MHz, CDCl₃)

4.3. Parmak İzi Testleri

Elde edilen antrakinon ve naftakinon (**52**, **53**, **54**, **56**, **57**, **58**, **59**, **60**, **61**, **62**, **63**) türevleri için beyaz fotokopi kağıdı ve termal kağıttan üretilmiş fatura olmak üzere iki farklı gözenekli yüzeyde donörlerden toplanan parmak izi setleri için parmak izi testleri gerçekleştirildi. İkiye kesilen parmak izlerinin soldaki yarısı sentezlenen yeni bileşikler ile sağ yarısı ise ninhidrin **3** veya lawson **4** çözeltisi ile muamele edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin hem ninhidrin **3** hem de lawson **4** ile kıyaslanmak üzere parmak izi testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen her bir parmak izi için Bandey skalası kullanılarak puanlama yapılmıştır (Bandey, 2004).

4.3.1. Antrakinon türevlerinin parmak izi testleri

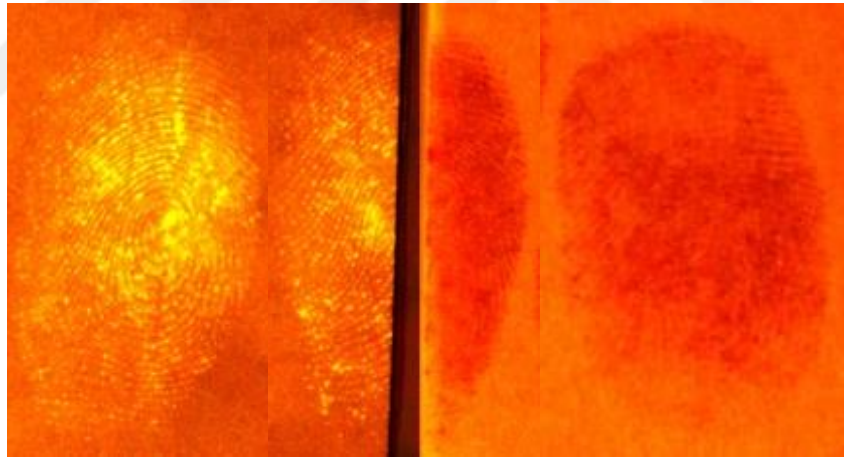
Tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen **52**, **53**, **54**, **56** ve **57** no' lu antrakinon bileşiklerinin parmak izi testleri gerçekleştirilmiştir. Testler sonucunda Bandey skalasına göre elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1' de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Donörlerden alınan parmak izleri ile iki farklı gözenekli yüzeyde sübstitüe antrakinon bileşikleriyle (**52**, **53**, **54**, **56** ve **57**) gerçekleştirilen parmak izi testlerinin sonuçları

Test Bileşiği	Beyaz fotokopi kağıdı		Termal fatura kağıdı		Beyaz fotokopi kağıdı		Termal fatura kağıdı	
	Test Bil.-Ninhidrin 3	Test Bil.-Ninhidrin 3	Test Bil.-Ninhidrin 3	Test Bil.-Ninhidrin 3	Test Bil.-Lawson 4	Test Bil.-Lawson 4	Test Bil.-Lawson 4	Test Bil.-Lawson 4
1 52	4	3	4	4	2	0	2	0
2 53	4	4	3	4	3	2	3	0
3 54	3	2	2	3	3	2	1	0
4 56	3	3	3	3	3	0	2	1
5 57	2	3	3	2	3	2	3	1

Bileşik 52

52 No' lu bileşiğin ninhidrin **3** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdı (Şekil 4.23) ve termal fatura kağıdında (Şekil 4.24) bileşik papil hatlarının tamamını görünür hale getirirken, ninhidrin **3** ise beyaz fotokopi kağıdında 2/3' ini, termal fatura kağıdında da hatların tamamını görünür hale getirmiştir.

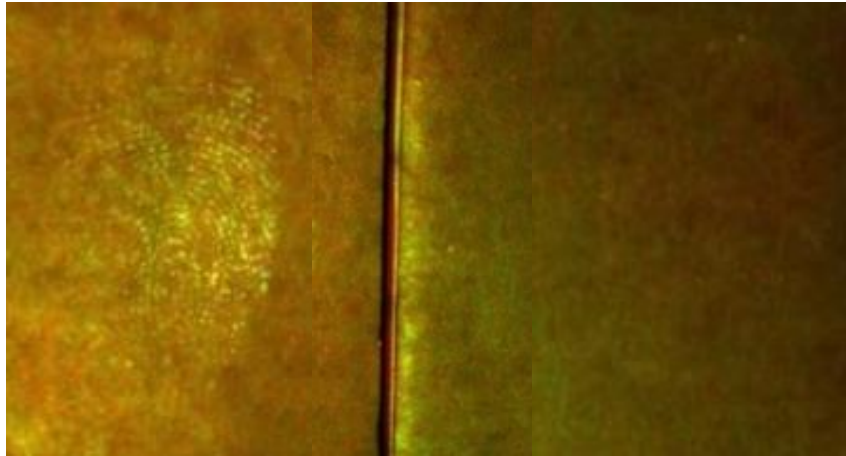


Şekil 4.23. **52** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları

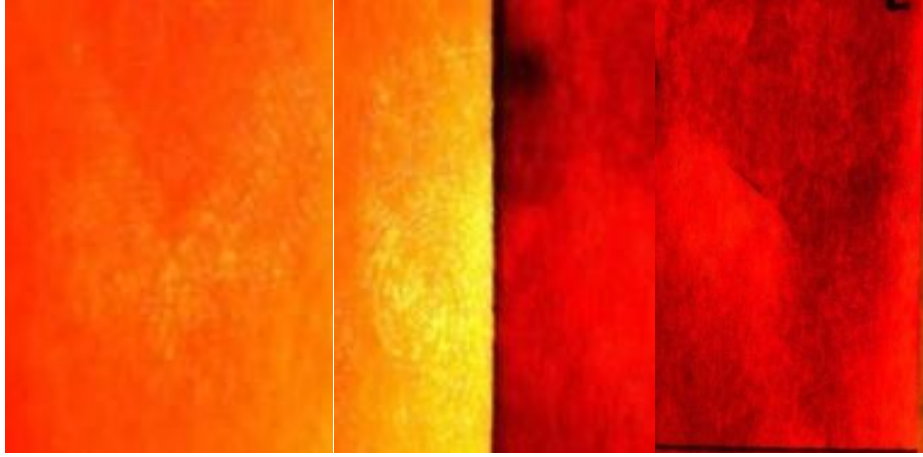


Şekil 4.24. **52** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları

52 No' lu bileşiğin lawson **4** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdı (Şekil 4.25) ve termal fatura kağıdında (Şekil 4.26) bileşik papil hatlarınının 1/3' ini görünür hale getirirken lawson **4** iz gelişimi göstermemiştir (Şekil 4.25).



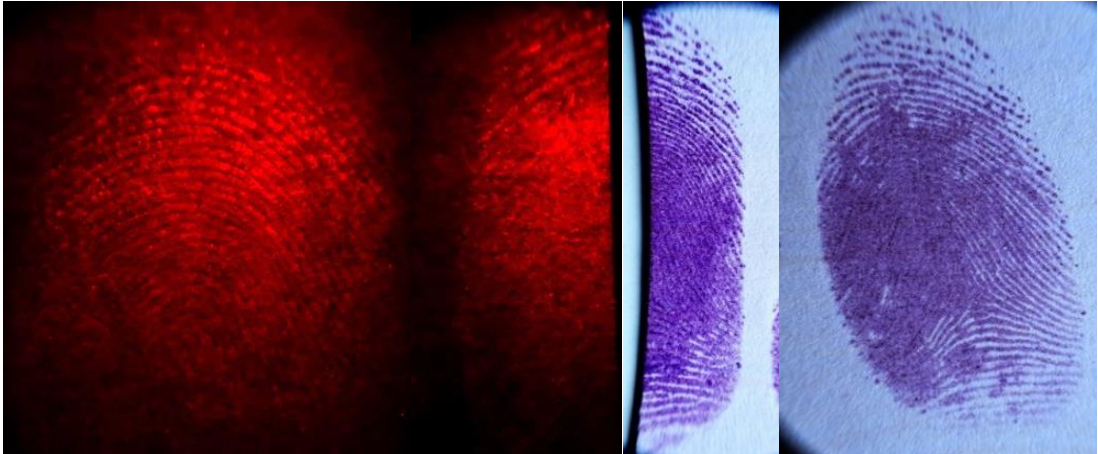
Şekil 4.25. **52** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları



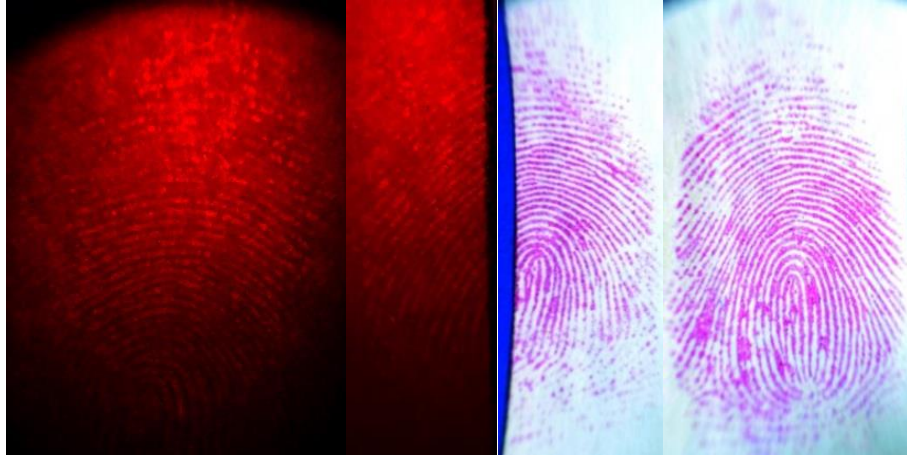
Şekil 4.26. **52** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları

Bileşik 53

53 No' lu bileşiğin ninhidrin **3** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında bileşik ve ninhidrin **3** papil hatlarının tamamını görünür hale getirmiştir (Şekil 4.27). Termal fatura kağıdında ise bileşik papil hatlarının 2/3' ini görünür hale getirirken, ninhidrin **3** ise izlerin tamamını görünür hale getirmiştir (Şekil 4.28).

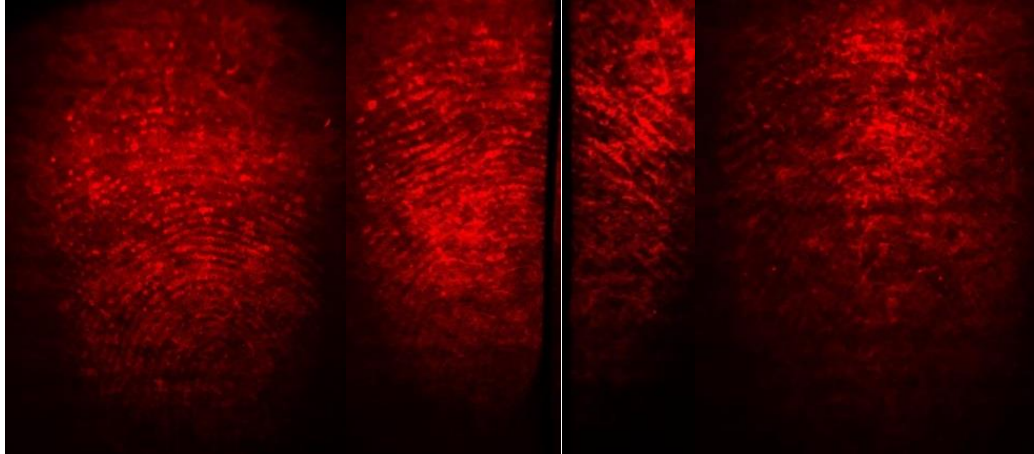


Şekil 4.27. **53** No' lu bileşik (solda,) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**53** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktaki) fotoğrafları

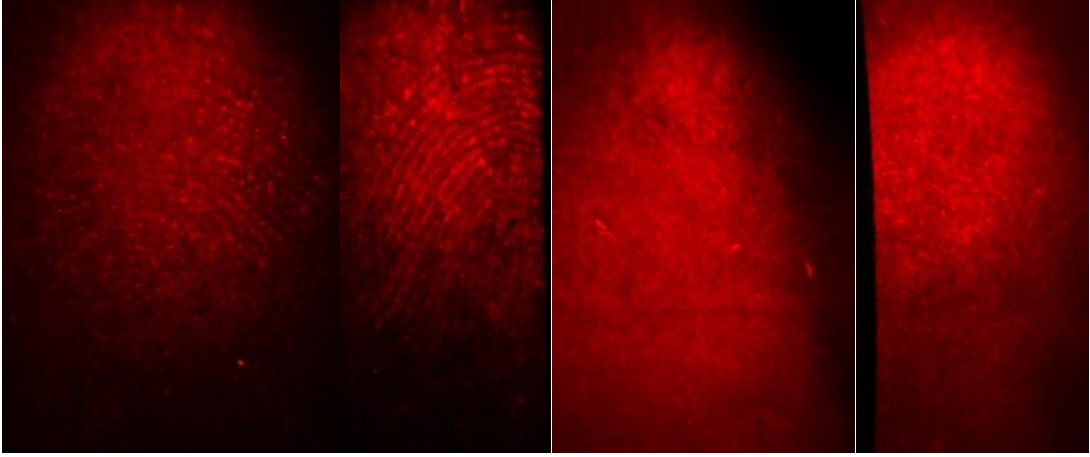


Şekil 4.28. **53** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**53** No' lu bileşik fotoluminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktaki) fotoğrafları

53 No' lu bileşiğin lawson **4** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında bileşik papil hatlarının $2/3$ ' ini görünür hale getirirken, lawson **4** izlerin $1/3$ ' ini görünür hale getirmiştir (Şekil 4.29). Termal fatura kağıdında ise bileşik papil hatlarının $2/3$ ' ini görünür hale getirirken, lawson **4**' da iz gelişimi gözlenmemiştir (Şekil 4.30).



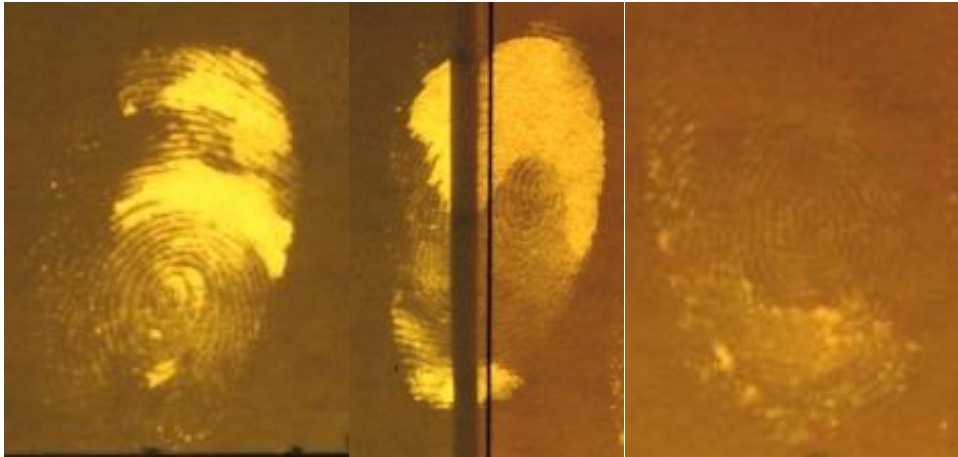
Şekil 4.29. **53** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları



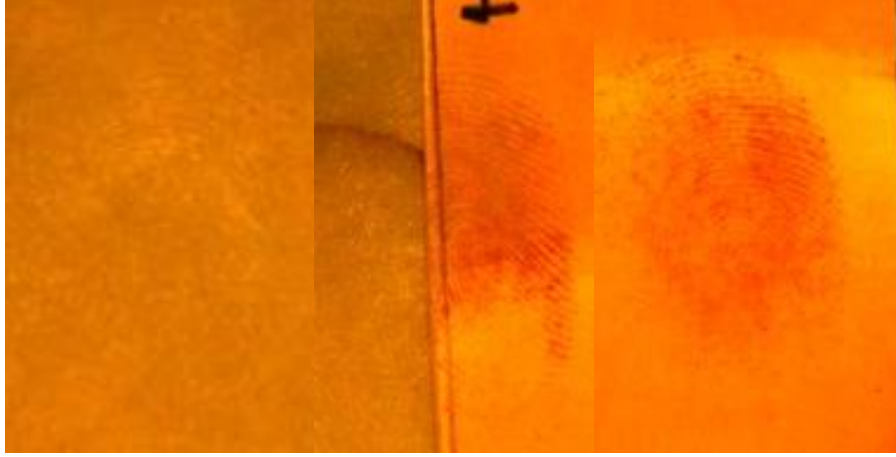
Şekil 4.30. **53** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları

Bileşik 54

54 No' lu bileşiğin ninhidrin **3** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında (Şekil 4.31) bileşik papil hatlarının $2/3$ ' ini, ninhidrin **3** ise $1/3$ ' ini görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında (Şekil 4.32) ise bileşik papil hatlarının $1/3$ ' ini görünür hale getirirken ninhidrin **3** papil hatlarının $2/3$ ' ini görünür hale getirmiştir.

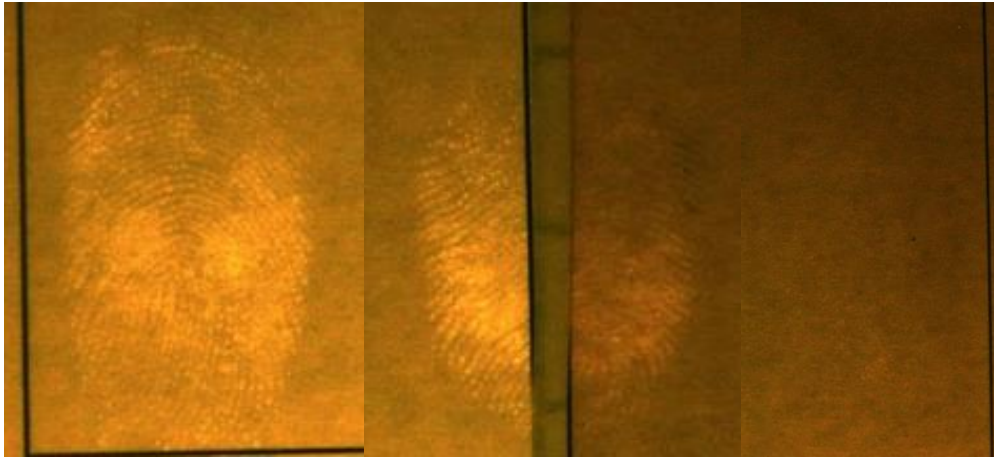


Şekil 4.31. **54** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları

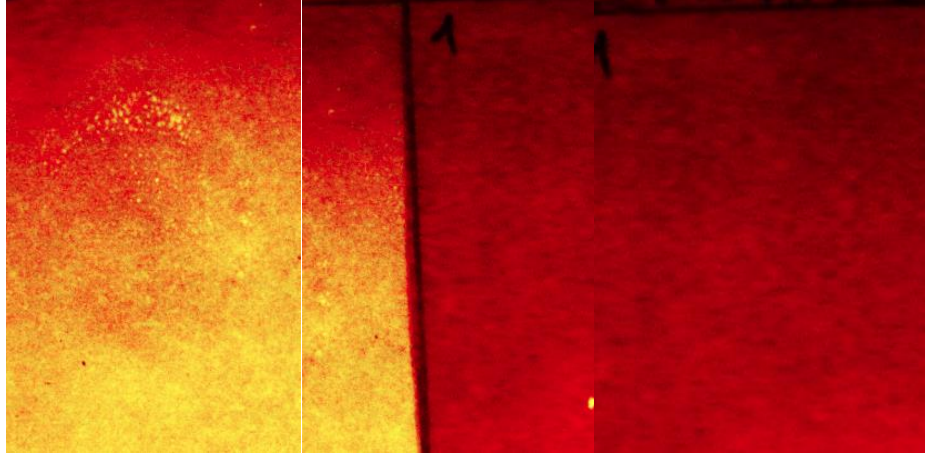


Şekil 4.32. **54** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları

54 No' lu bileşiğin lawson **4** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında (Şekil 4.33) bileşik papil hatlarının 2/3' ini görünür hale getirirken lawson **4** papil hatlarının 1/3' ini görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında (Şekil 4.34) ise bileşikte çok az iz gelişimi olurken lawson **4**' da iz gelişimi görülmemiştir.



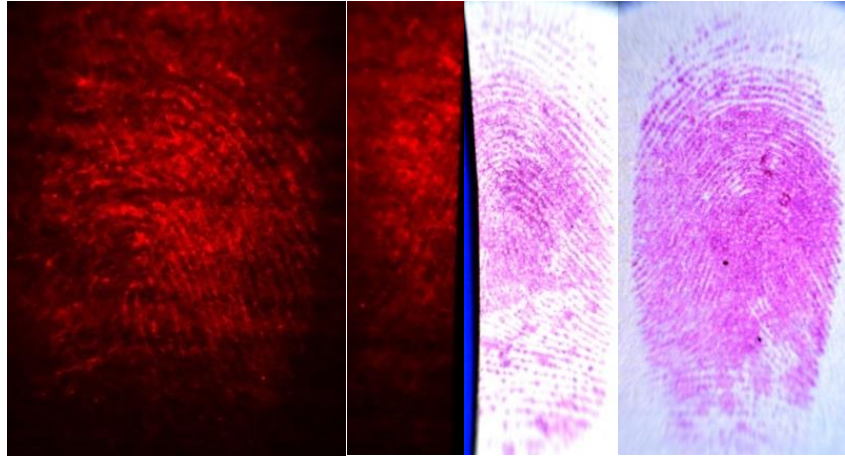
Şekil 4.33. **54** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları



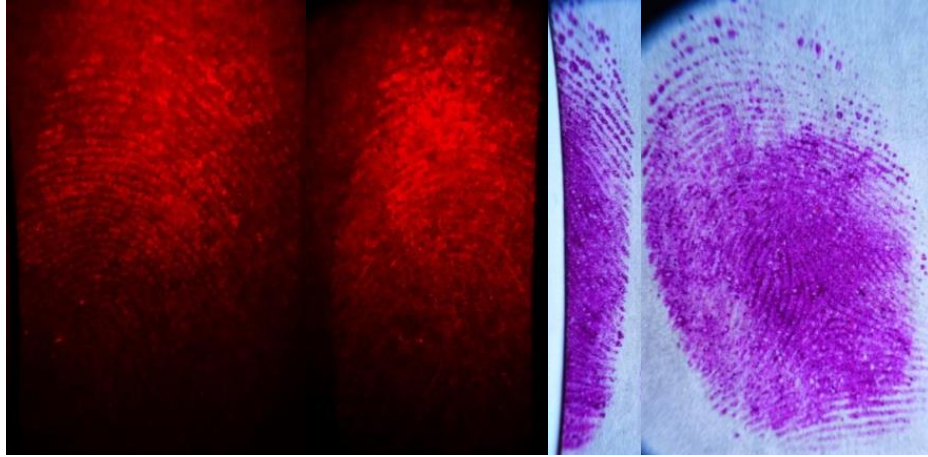
Şekil 4.34. **54** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları

Bileşik 56

56 No' lu bileşiğin ninhidrin **3** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında (Şekil 4.35) ve termal fatura kağıdında (Şekil 4.36) bileşik ve ninhidrin **3** papil hatlarınının 2/3' ini görünür hale getirmiştir.



Şekil 4.35. **56** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**56** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktta) fotoğrafları

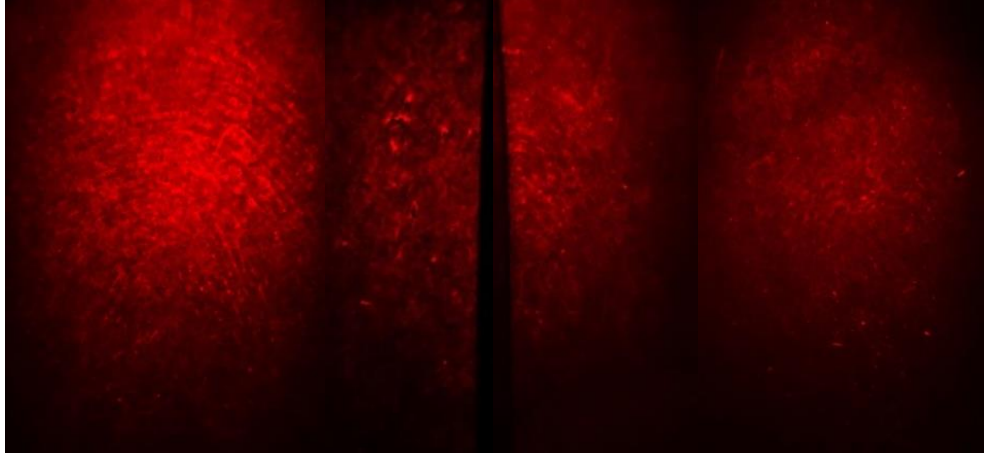


Şekil 4.36. **56** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**56** No' lu bileşik fotoluminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktaki) fotoğrafları

56 No' lu bileşiğin lawson **4** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında bileşik papil hatlarının 2/3' ini görünür hale getirirken lawson **4**' da iz gelişimi görülememiştir (Şekil 4.37). Termal fatura kağıdında ise bileşik papil hatlarının 1/3' ini görünür hale getirirken lawson **4**' da çok az iz gelişimi görülmüştür (Şekil 4.38).



Şekil 4.37. **56** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları



Şekil 4.38. **56** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında gelişen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları

Bileşik 57

57 No' lu bileşiğin ninhidrin **3** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında (Şekil 4.39) bileşik papil hatlarının $1/3$ ' ini ninhidrin **3** ise $2/3$ ' ini görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında (Şekil 4.40) ise bileşik papil hatlarının $2/3$ ' ini, ninhidrin **3** ise $1/3$ ' ini görünür hale getirmiştir.

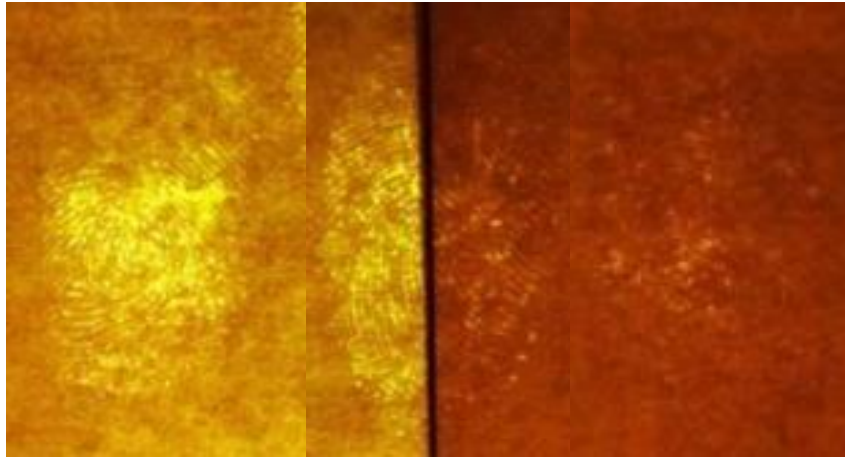


Şekil 4.39. **57** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları



Şekil 4.40. **57** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları

57 No' lu bileşiğin lawson **4** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında (Şekil 4.41) bileşik papil hatlarının $2/3$ ' ini görünür hale getirirken, lawson **4** papil hatlarının $1/3$ ' ini görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında (Şekil 4.42) ise bileşik papil hatlarının $2/3$ ' ini görünür hale getirirken lawson **4** çok az iz gelişimi göstermiştir.



Şekil 4.41. **57** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları



Şekil 4.42. **57** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında gelişen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları

4.3.2. Naftakinon türevlerinin parmak izi testleri

Tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen **58, 59, 60, 61, 62** ve **63** no' lu naftakinon bileşiklerinin parmak izi testleri gerçekleştirilmiştir. Testler sonucunda Bandey skalasına göre elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2' de görülmektedir.

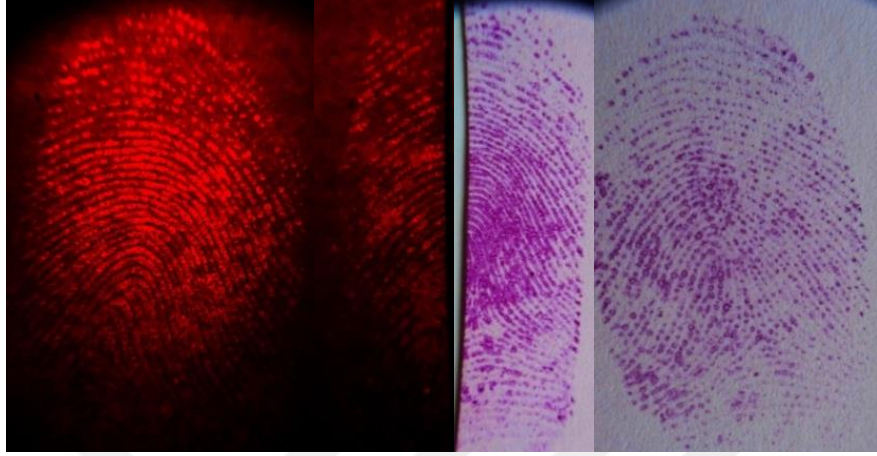
Çizelge 4.2. Donörlerden alınan parmak izleri ile iki farklı gözenekli yüzeyde süstitüe naftakinon bileşikleriyle (**58, 59, 60, 61, 62** ve **63**) gerçekleştirilen parmak izi testlerinin sonuçları

Test Bileşiği	Beyaz fotokopi kağıdı		Termal fatura kağıdı		Beyaz fotokopi kağıdı		Termal fatura kağıdı	
	Test Bil.-Ninhidrin 3		Test Bil.-Ninhidrin 3		Test Bil.-Lawson 4		Test Bil.-Lawson 4	
1 58	4	4	3	4	2	2	2	2
2 59	1	1	1	2	1	1	1	1
3 60	4	4	3	4	2	2	3	2
4 61	4	4	2	4	4	3	3	3
5 62	1	1	3	4	2	1	3	1
6 63	3	2	4	4	1	0	3	2

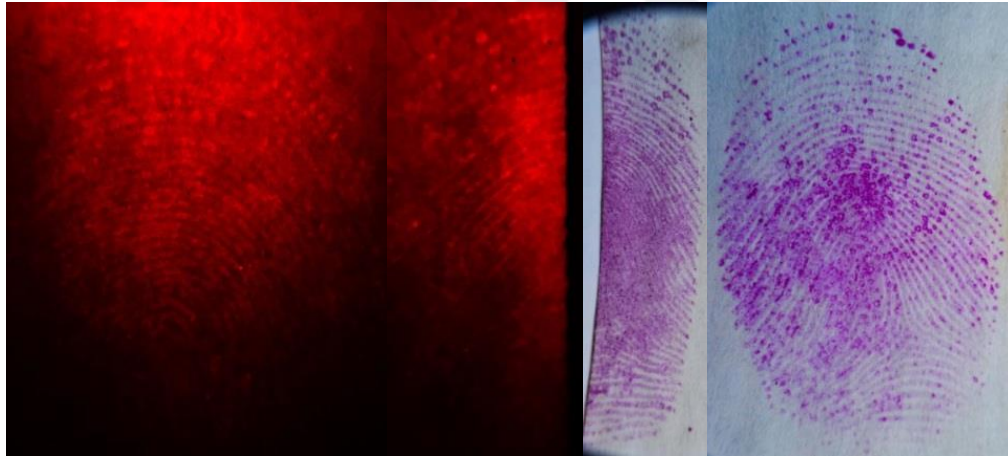
Bileşik 58

58 No' lu bileşiğin ninhidrin **3** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında bileşik ve ninhidrin **3** papil hatlarının tamamını görünür hale

getirmiştir (Şekil 4.43). Termal fatura kağıdında (Şekil 4.44) ise bileşik papil hatlarının 2/3' ini görünür hale getirirken ninhidrin 3 tamamını görünür hale getirmiştir.

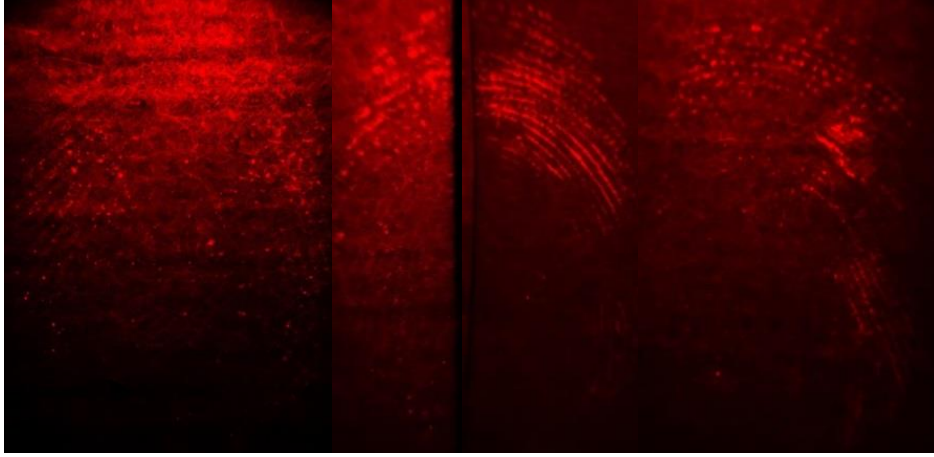


Şekil 4.43. 58 No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin 3 (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (58 No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin 3 beyaz ışıktta) fotoğrafları

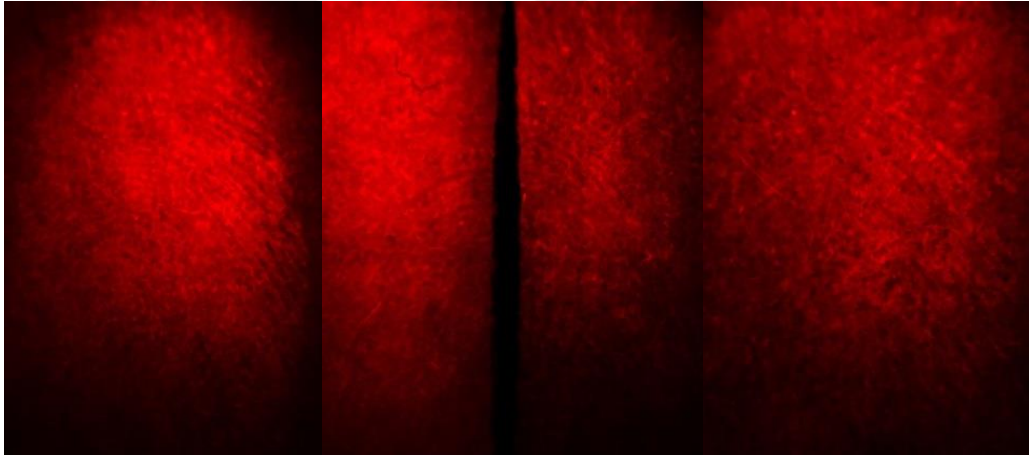


Şekil 4.44. 58 No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin 3 (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (58 No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin 3 beyaz ışıktta) fotoğrafları

58 No' lu bileşiğin lawson 4 ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında (Şekil 4.45) bileşik ve lawson 4 papil hatlarının 1/3' ini görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında (Şekil 4.46) ise bileşik papil hatlarının 1/3' ini görünür hale getirirken lawson 4' da 1/3' ini görünür hale getirmiştir.



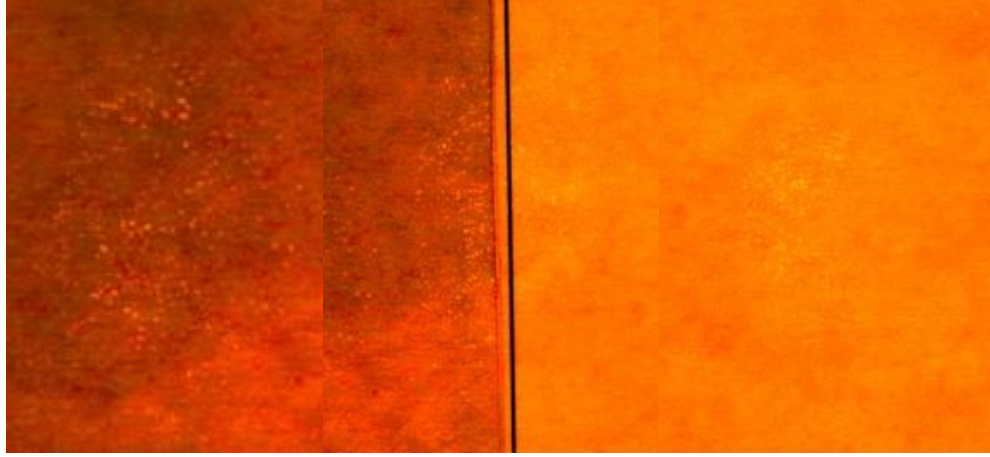
Şekil 4.45. **58** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında gelişen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları



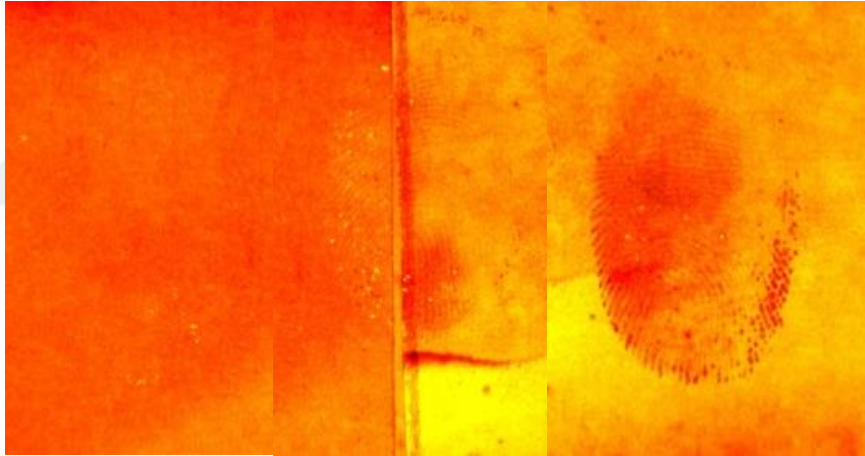
Şekil 4.46. **58** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında gelişen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları

Bileşik 59

59 No' lu bileşiğin ninhidrin **3** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında (Şekil 4.47) bileşik ve ninhidrin **3** papil hatlarının çok azını görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında (Şekil 4.48) ise bileşik papil hatlarının çok azını görünür hale getirirken, ninhidrin **3** 1/3' ini görünür hale getirmiştir.

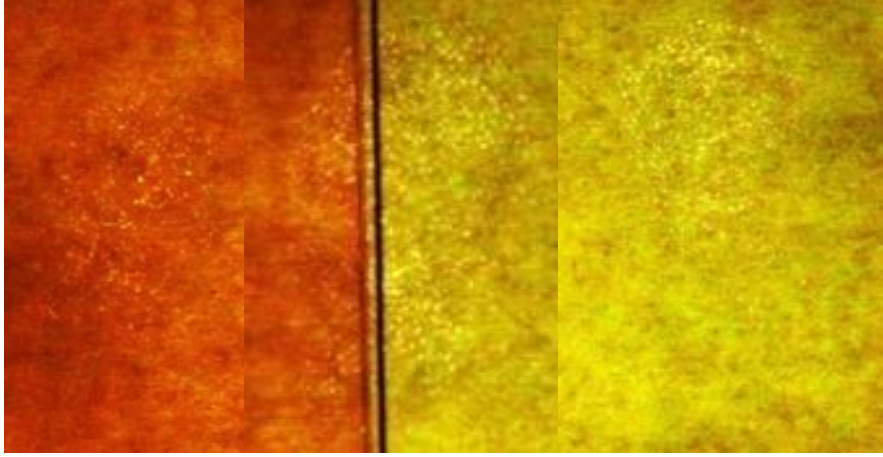


Şekil 4.47. **59** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları

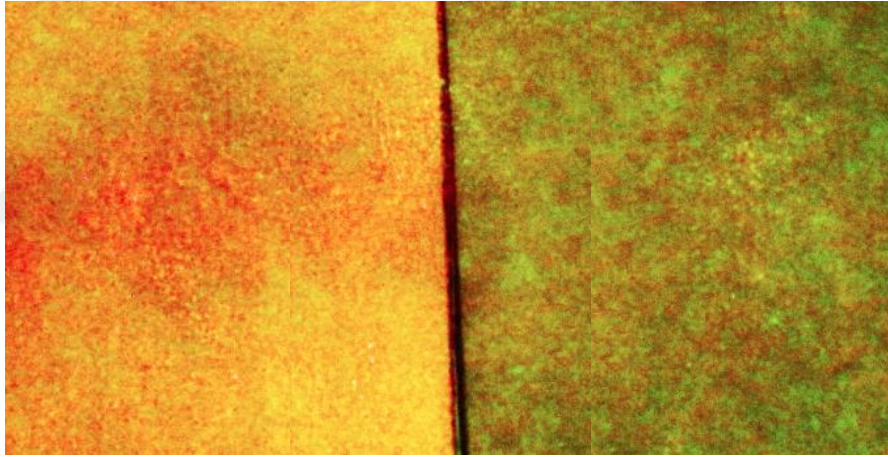


Şekil 4.48. **59** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları

59 No' lu bileşiğin lawson **4** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdı (Şekil 4.49) ve termal fatura kağıdında (Şekil 4.50) hem bileşik hem de lawson **4** çok az iz gelişimi göstermiştir.



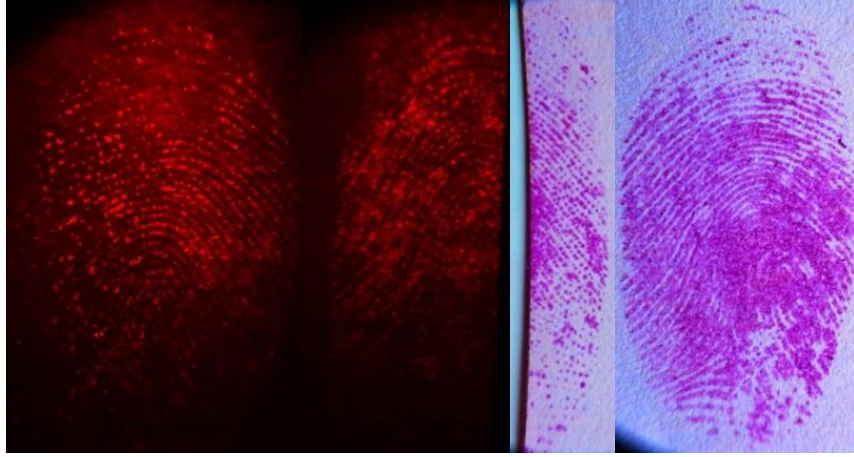
Şekil 4.49. **59** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları



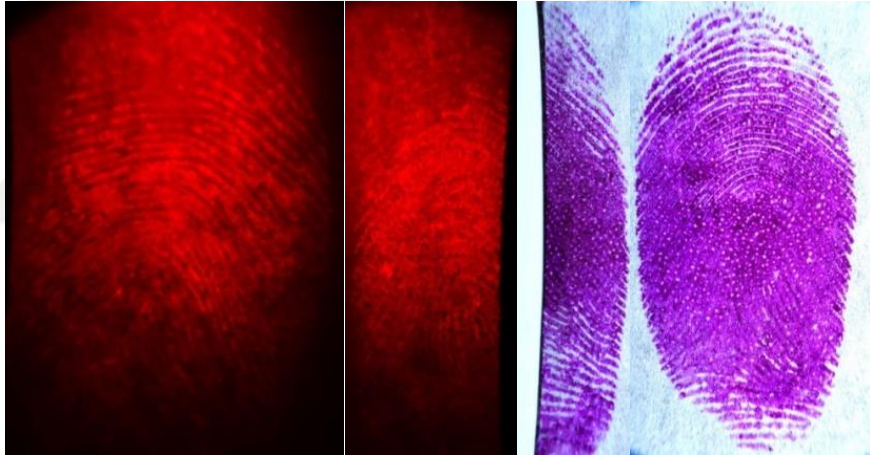
Şekil 4.50. **59** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları

Bileşik 60

60 No' lu bileşiğin ninhidrin **3** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında (Şekil 4.51) bileşik ve ninhidrin **3** papil hatlarının tamamını görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında (Şekil 4.52) ise bileşik papil hatlarının 2/3' ini görünür hale getirirken ninhidrin **3** tamamını görünür hale getirmiştir.

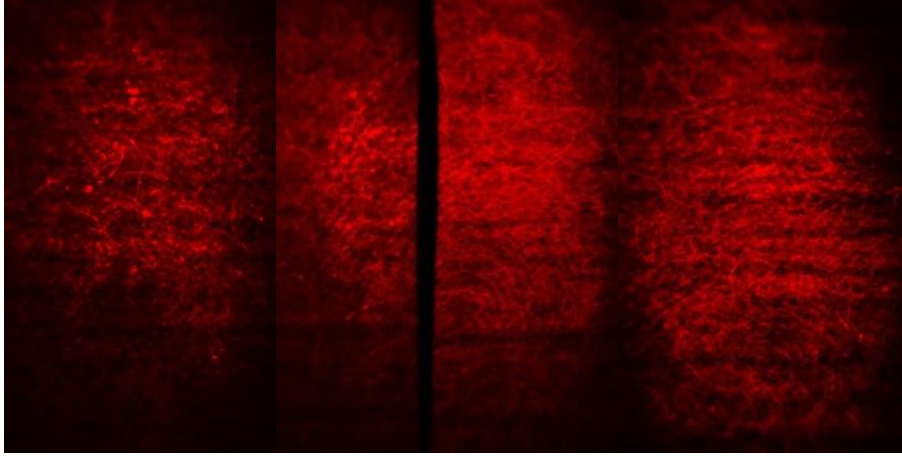


Şekil 4.51. **60** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**60** No' lu bileşik fotoluminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktaki) fotoğrafları

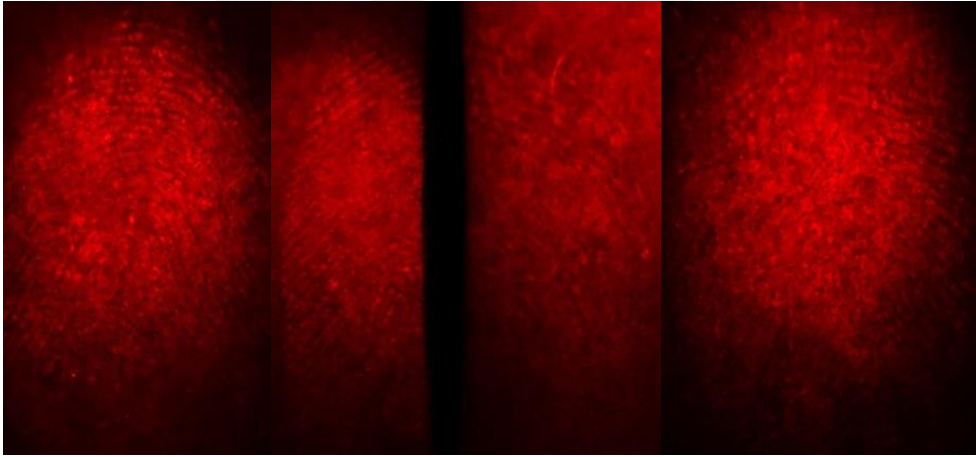


Şekil 4.52. **60** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**60** No' lu bileşik fotoluminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktaki) fotoğrafları

60 No' lu bileşiğin lawson **4** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında (Şekil 4.53) bileşik ve lawson **4** papil hatlarının 1/3' ini görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında (Şekil 4.54) ise bileşik papil hatlarının 2/3' ini görünür hale getirirken lawson **4** izlerin 1/3' ini görünür hale getirmiştir.



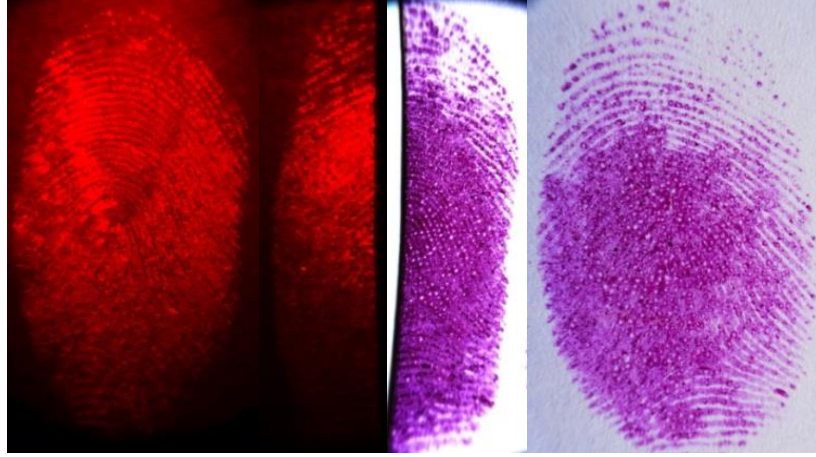
Şekil 4.53. **60** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları



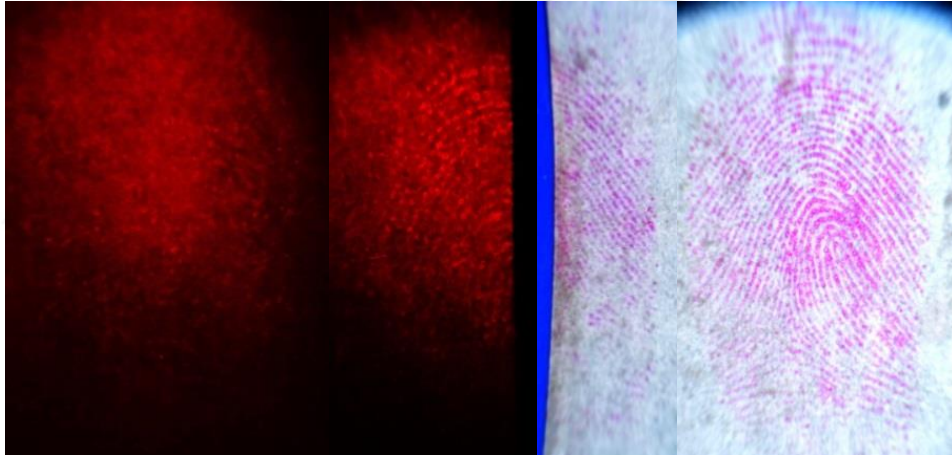
Şekil 4.54. **60** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları

Bileşik 61

61 No' lu bileşiğin ninhidrin **3** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında (Şekil 4.55) bileşik ve ninhidrin **3** papil hatlarının tamamını görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında (Şekil 4.56) ise bileşik papil hatlarının 1/3' ini görünür hale getirirken ninhidrin **3** tamamını görünür hale getirmiştir.



Şekil 4.55. **61** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**61** No' lu bileşik fotoluminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktaki) fotoğrafları

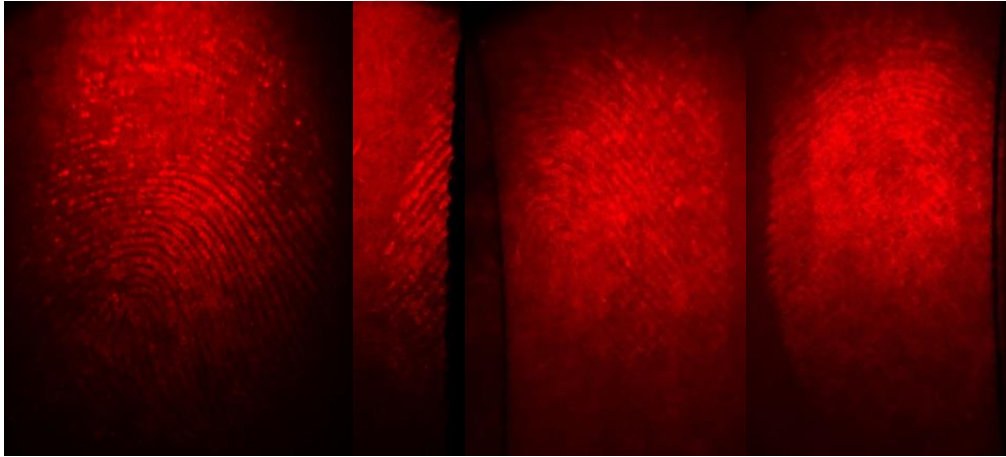


Şekil 4.56. **61** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**61** No' lu bileşik fotoluminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktaki) fotoğrafları

61 No' lu bileşiğin lawson **4** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında (Şekil 4.57) bileşik papil hatlarının tamamını görünür hale getirirken lawson **4** izlerin 2/3' ini görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında (Şekil 4.58) ise bileşik ve lawson **4** papil hatlarının 2/3' ini görünür hale getirmiştir.



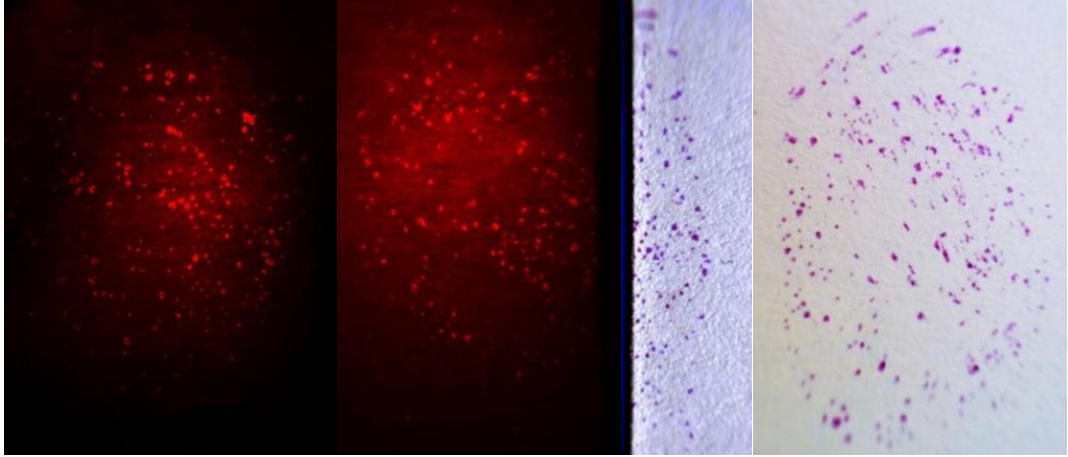
Şekil 4.57. **61** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları



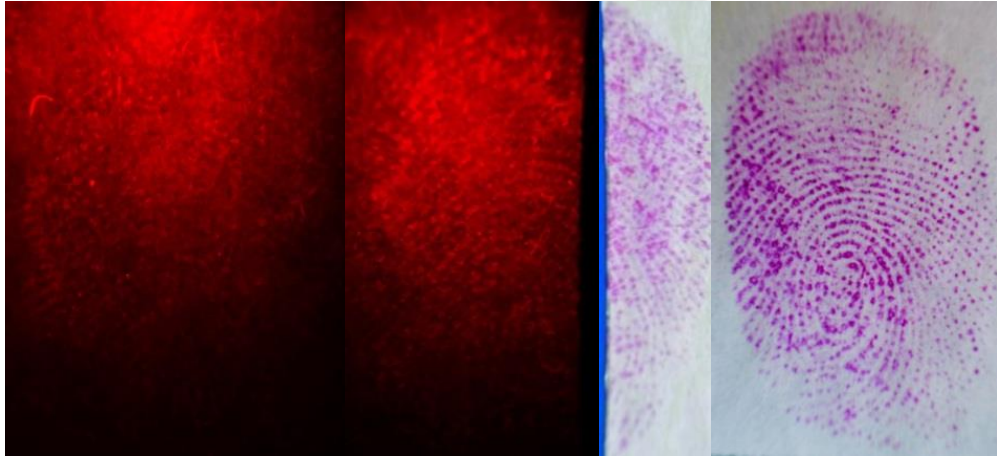
Şekil 4.58. **61** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları

Bileşik 62

62 No' lu bileşiğin ninhidrin **3** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında (Şekil 4.59) bileşik ve ninhidrin **3** papil hatlarının çok azını görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında (Şekil 4.60) ise bileşik papil hatlarının 2/3' ini görünür hale getirirken ninhidrin **3** tamamını görünür hale getirmiştir.

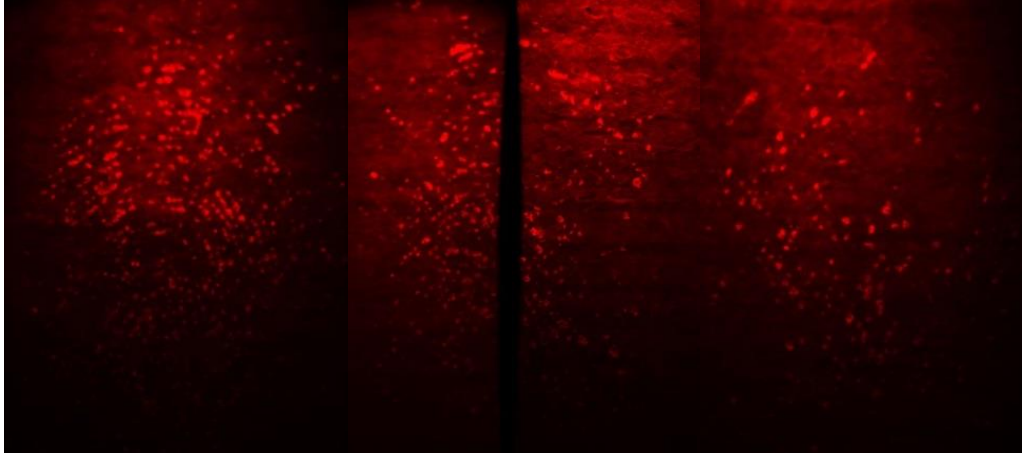


Şekil 4.59. **62** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**62** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktta) fotoğrafları

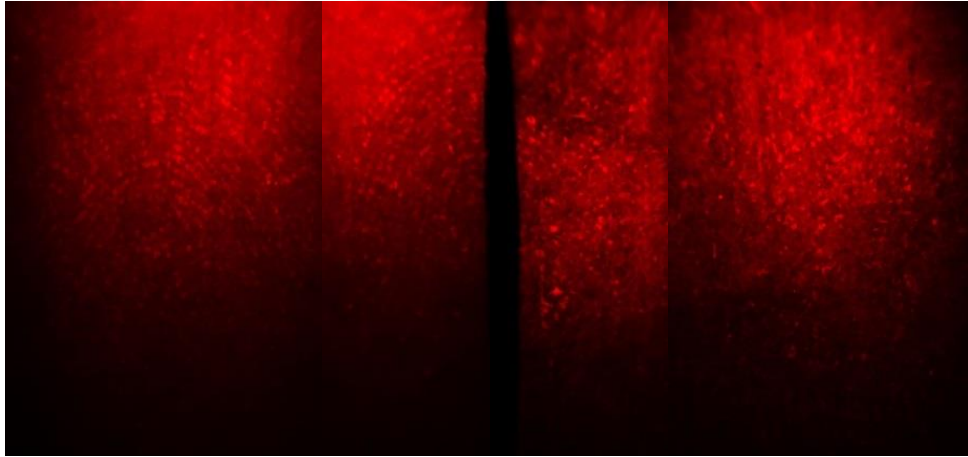


Şekil 4.60. **62** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin (**62** No' lu bileşik fotolüminesans modda, ninhidrin **3** beyaz ışıktta) fotoğrafları

62 No' lu bileşiğin lawson **4** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında (Şekil 4.61) bileşik papil hatlarının $1/3$ ' ini görünür hale getirirken lawson **4** izlerin çok azını görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında (Şekil 4.62) ise bileşik papil hatlarının $2/3$ ' ini, lawson **4** ise izlerin çok azını görünür hale getirmiştir.



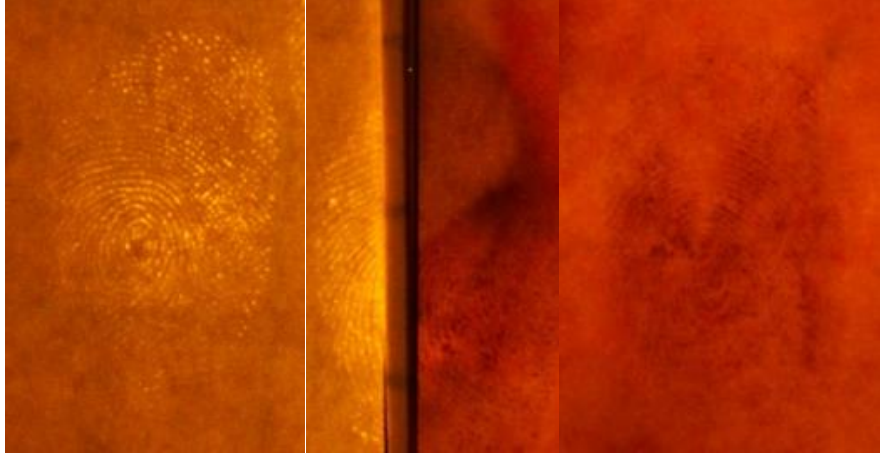
Şekil 4.61. **62** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları



Şekil 4.62. **62** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotoluminesans modda çekilen fotoğrafları

Bileşik 63

63 No' lu bileşiğin ninhidrin **3** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde beyaz fotokopi kağıdında (Şekil 4.63) bileşik papil hatlarının 2/3' ini görünür hale getirirken, ninhidrin **3** izlerin 1/3' ini görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında (Şekil 4.64) ise bileşik ve ninhidrin **3** izlerin tamamını görünür hale getirmiştir.

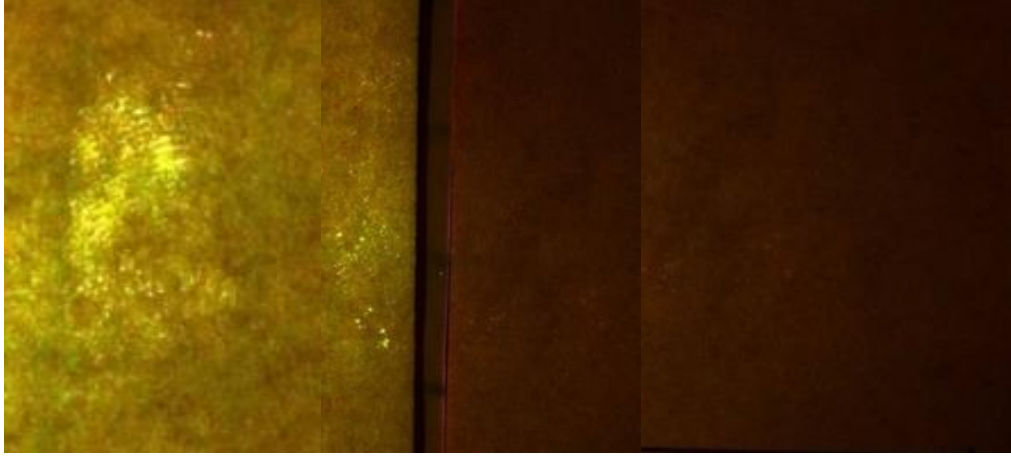


Şekil 4.63. **63** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları

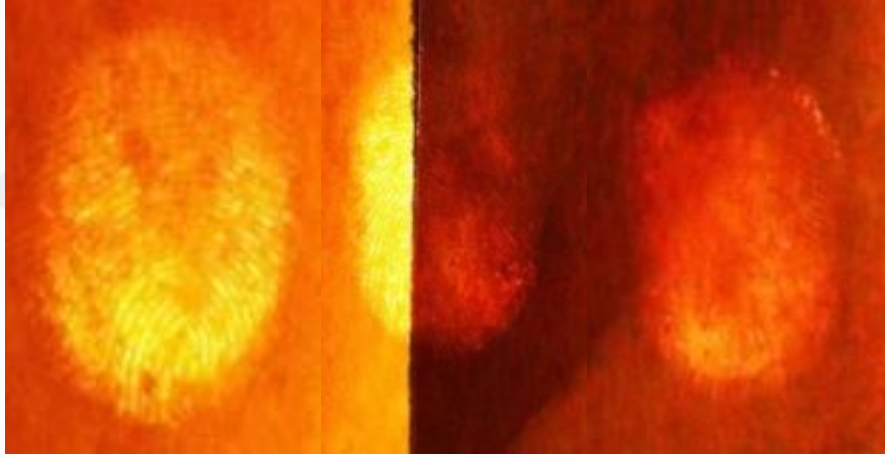


Şekil 4.64. **63** No' lu bileşiğin (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları

63 No' lu bileşiğin lawson **4** ile kıyaslamalı olarak yapılan parmak izi testlerinde bileşik beyaz fotokopi (Şekil 4.65) kağıdında çok az iz gelişimi göstermiş lawson **4** ise hiç iz gelişimi göstermemiştir. Termal fatura kağıdında (Şekil 4.66) ise bileşik papil hatlarının 2/3' ini görünür hale getirirken lawson **4** papil hatlarının 1/3' ini görünür hale getirmiştir.



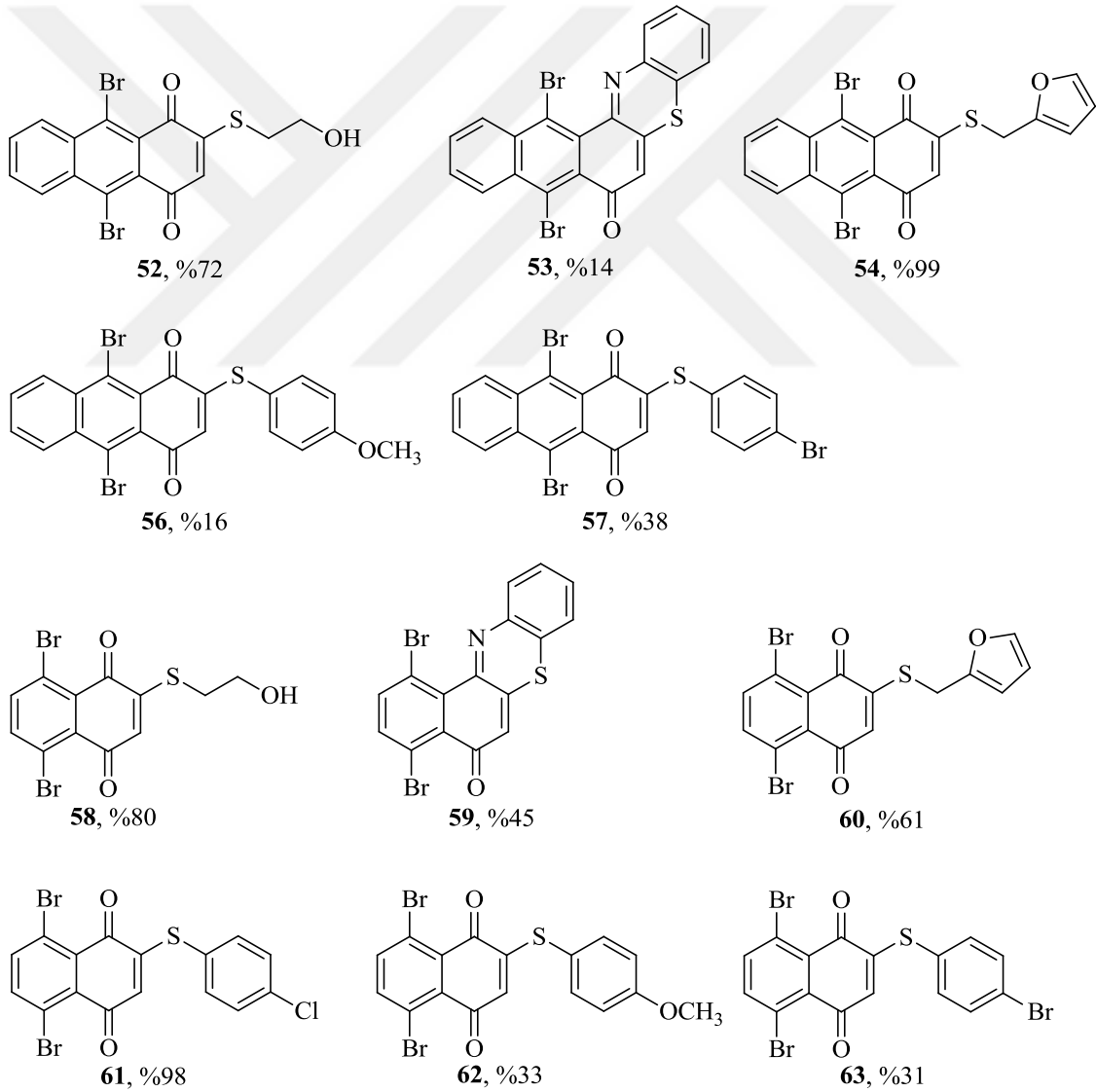
Şekil 4.65. **63** No' lu bileşik (solda) ve lawson **4** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları



Şekil 4.66. **63** No' lu bileşik (solda) ve ninhidrin **3** (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdında geliştirilen parmak izlerinin fotolüminesans modda çekilen fotoğrafları

5. SONUÇ

Tez çalışması kapsamında ilk önce 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (**15**) ve 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (**16**) bileşiklerinin 2-merkaptoetanol, 2-aminotiyofenol, 2-furanmetantiyol, 4-klorotiyofenol, 4-metoksitiyofenol ve 4-bromotiyofenol nükleofilleri ile yerdeğiştirme tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar neticesinde genellikle çok polar maddelerden ibaret karışımlar elde edilmiş ve ekstraksiyon, kristallendirme ve kromatografik yöntemlerle bileşiklerin saf olarak eldesine çalışılmıştır. Bu reaksiyonlar neticesinde **52**, **53**, **54**, **56**, **57**, **58**, **59**, **60**, **61**, **62** ve **63** nolu bileşikler %14 ile %99 arası verimlerle saf olarak elde edilebilmiştir.



Şema 5.1. Saf olarak elde edilen 2-S-sübstitüe-1,4-antrakinonlar ve 2-S-sübstitüe-1,4-naftakinonlar

Beyaz fotokopi kağıdı ve termal fatura kağıdında donörlerden toplanan parmak izleri ninhidrin **3** ve lawson **4** ile kıyaslamalı olarak, elde edilen antrakinin ve naftakinon bileşikleri ile muamele edilerek parmak izi testleri gerçekleştirilmiştir. Tüm dalga boyları taranarak bileşiklerle muamele edilen parmak izlerinin 440 ve 490 nm dalga boyundaki ışık altında görünür hale geldikleri belirlenmiştir. Fotoğraflanan parmak izleri photoshop programı ile kontrast ve parlaklık ayarları yapılarak ninhidrin **3** ve lawson **4** ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır.

Parmak izi testlerinde oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ninhidrin **3** ve lawson **4** ile kıyaslandığında ise bazı bileşikler daha iyi sonuç vermişlerdir. Beyaz fotokopi kağıdı ve termal fatura kağıdı için: antrakinin türevi bileşiklerinden **52, 53, 54, 56** ve **57** no' lu maddeler, naftakinon türevi bileşiklerden ise **58, 59, 60, 61, 62** ve **63** no' lu maddeler parmak izi reaktifi olarak önerilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Almog, J., Cohen, Y., Azoury, M., ve Hahn, T. R., 2004. Genipin a novel fingerprint reagent with colorimetric and fluorogenic activity. *Journal of Forensic Science*, 49(2), 1-3.
- Almog, J., Sears, V. G., Springer, E., Hewlett, D. F., Walker, S., Wiesner, S., ve Bahar, E., 2000. Reagents for the chemical development of latent fingerprints: scope and limitations of benzo [f] ninhydrin in comparison to ninhydrin. *Journal of Forensic Science*, 45(3), 538-544.
- Amaral, L., Viveiros, M., ve Molnar, J., 2004. Antimicrobial activity of phenothiazines. *in vivo*, 18(6), 725-732.
- Arıncı, K., 2006. *Anatomi 2. cilt: Dolaşım sistemi, periferik sinir sistemi, merkezi sinir sistemi, duyu organları*. Güneş kitapevi.
- Bandey, H. L., 2004. *Fingerprint development and imaging newsletter: the powders process, study 1*. Sandridge: Police Scientific Development Branch, Home Office.
- Barnes, J. G., Hutchins, L. A., Moses, K. R., Yamashita, B., ve French, M., 2011. *Fingerprint sourcebook*. US Department of Justice, Washington DC, 5-15.
- Bechtold, T., ve Mussak, R. (Eds.), 2009. *Handbook of natural colorants*. John Wiley & Sons.
- Berkil Akar, K., Çakmak, O., Büyükgüngör, O., ve Şahin, E., 2011. "Functionalization of anthracene: A selective route to brominated 1,4-anthraquinones", *Beilstein J. Org. Chem.*, 7, 1036-1045.
- Berkil Akar, K., Çakmak, O., ve Şahin, E., 2013. Synthesis and Characterization of a Novel Conformation of 2, 9, 10-Tribromoanthracene-1, 4-dione. *Journal of Chemical Crystallography*, 43(12), 677-684.
- Berkil Akar, K., Çakmak, O., ve Tunc, T., 2016. Polybrominated methoxy-and hydroxynaphthalenes. *Turkish Journal of Chemistry*, 40(2), 332-346.
- Berkil Akar, K., ve Kılınc, H., 2018. Synthesis and antimicrobial evaluation of novel 5, 8-Dibromo-2-O/Ssubstituted-1, 4-naphthoquinone derivatives.
- Bleay, S. M., Sears, V. G., Bandey, H. L., Gibson, A. P., Bowman, V. J., Downham, R., ... ve Selway, C., 2012. *Finger mark development techniques within scope of ISO 17025*. Fingerprint Source Book, Home Office Centre for Applied Science and Technology (CAST), 233-289.
- Bolognesi, M.L., Lizzi, F., Perozzo, R., Brun, R., ve Cavalli, A., 2008. "Synthesis of a small library of 2-phenoxy-1,4-naphthoquinone and 2-phenoxy-1,4-anthraquinone derivatives bearing anti-trypanosomal and anti-leishmanial activity", *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 18, 2272-2276.
- Campbell, E. D., 1998. *Fingerprints and palmer Dermatoglyphics*. E-fingerprints. net.
- Champod, C., Lennard, C. J., Margot, P., ve Stoilovic, M., 2017. *Fingerprints and other ridge skin impressions*. CRC press.
- Champod, C., Lennard, C., Margot, P. ve Stoilovic, M., 2004. *Fingerprints and Other Ridge Skin Impressions*, CRC Press.
- Choi, M. J., McDonagh, A. M., Maynard, P., ve Roux, C., 2008. Metal-containing nanoparticles and nano-structured particles in fingermark detection. *Forensic Science International*, 179 (2-3), 87-97.

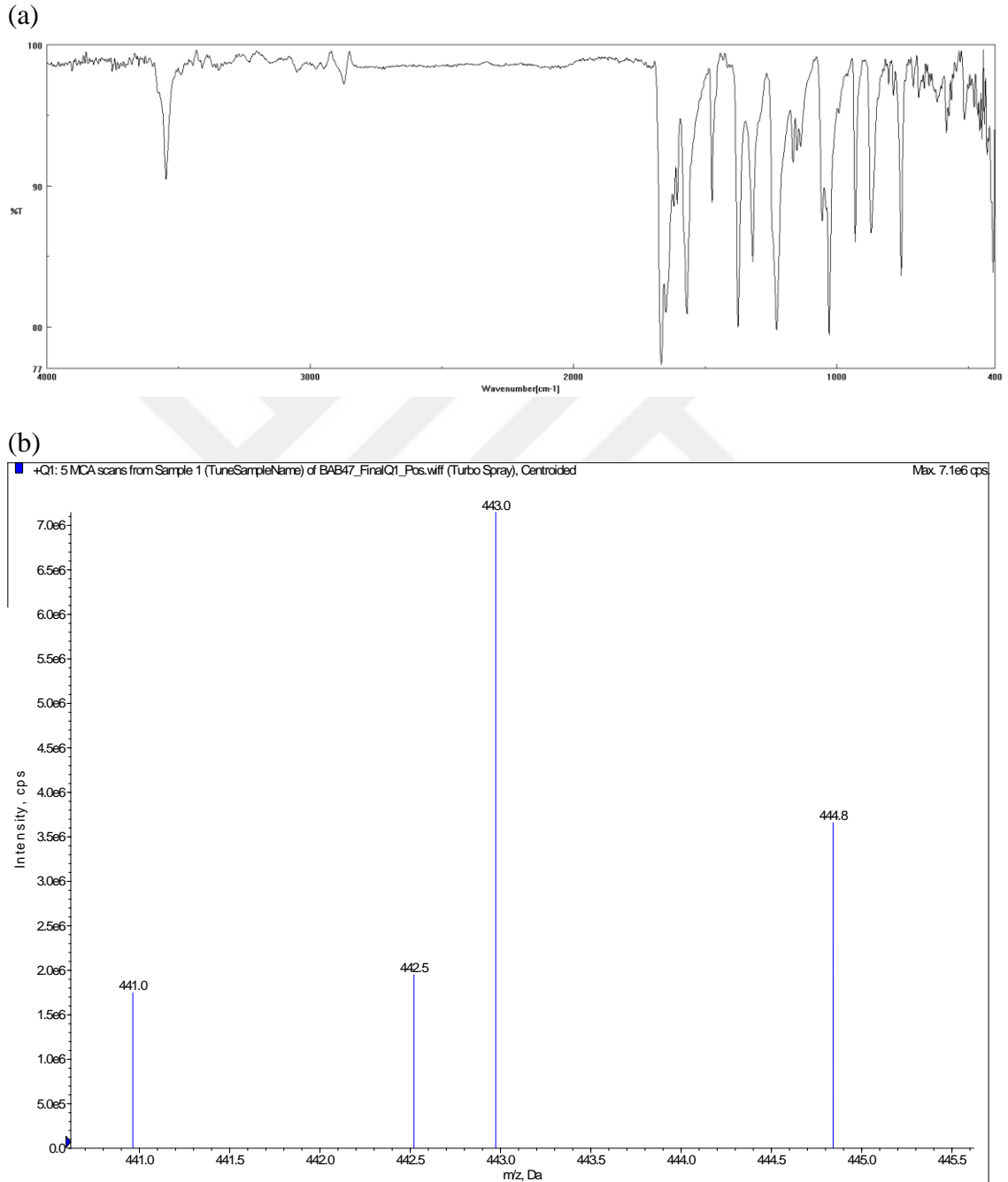
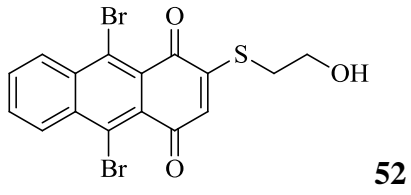
- Cummins, H., ve Midlo, C., 1961. Finger prints, palms and soles: an introduction to dermatoglyphics (Vol. 319). New York: Dover Publications.
- Çakmak, O., Aydoğan, L., Berkil, K., Gulcin, I., ve Buyukgungor, O., 2008. Highly brominated anthracenes as precursors for the convenient synthesis of 2, 9, 10-trisubstituted anthracene derivatives. *Beilstein journal of organic chemistry*, 4(1), 50.
- Çakmak, O., Berkil Akar, K., ve Kaplan, N., 2012. Functionalization of naphthalene: a novel synthetic route to brominated naphthoquinones. *Arkivoc*, 50(4), 274-281.
- Datta, A. K., 2001. *Advances in fingerprint technology*. CRC press.
- Drochioiu, G., Sandu I., Olteanu, G.I., ve Mangalagu, I., 2013. Ninhydrin-based forensic investigations 1. fingerprints, *International Journal of Criminal Investigation*, 1, 37-58.
- Eran, B., 2018. Gözenekli yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin tespiti için potansiyel parmak izi reaktifleri olarak yeni sübtitüe-1,4-naftakinonlar ve sübtitüe-1,4-antrakininonların sentezi (Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat).
- Friedman, M., ve Williams, L. D., 1974. Stoichiometry of Formation of Ruhemann's Purple in the Ninhydrin Reaction. *Bioorg. Chem.* 3, 267-280.
- Fritz, P., 2015. *Chemical studies into the amino acids present in latent fingermarks* (Doctoral dissertation, Curtin University).
- Fujiwara, Y., Domingo, V., Seiple, I. B., Gianatassio, R., Del Bel, M., ve Baran, P. S., 2011. Practical C-H Functionalization of Quinones with Boronic Acids. *Journal of the American Chemical Society*, 133(10), 3292-3295.
- Gaensslen, R. E., 1983. *Sourcebook in forensic serology, immunology, and biochemistry* (pp. 149-154). Washington, DC: US Department of Justice, National Institute of Justice.
- Gaensslen, R. E., ve Lee, H. C., 1991. *Advances in fingerprint technology*. Elsevier.
- Hansen, D. B., ve Joullié, M. M., 2005. The development of novel ninhydrin analogues. *Chemical Society Reviews*, 34(5), 408-417.
- Hunger, K., 2007. *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons.
- Jelly, R., 2010. *Natural products as novel reagents for the detection of latent fingermarks* (Doctoral dissertation, Curtin University).
- Jelly, R., Lewis, S.W., Lennard, C., Lim, K.F. ve Almog, J., 2008. Lawsone: A Novel Reagent for the Detection of Latent Fingermarks on Paper Surfaces, *Chemical Communications*, 2008, 30, 3513-3515.
- Jelly, R., Lewis, S.W., Lennard, C., Lim, K.F., ve Almog J., 2010. Substituted naphthoquinones as novel amino acid sensitive reagents for the detection of latent fingermarks on paper surfaces, *Talanta*, 82, 1717-24.
- Jelly, R., Patton, E. L., Lennard, C., Lewis, S. W., ve Lim, K. F., 2009. The detection of latent fingermarks on porous surfaces using amino acid sensitive reagents: a review. *Analytica Chimica Acta*, 652(1-2), 128-142.
- Jordao, A. K., Vargas, M. D., Pinto, A. C., da Silva, F. D. C., ve Ferreira, V. F., 2015. Lawsone in organic synthesis. *RSC Advances*, 5(83), 67909-67943.
- Kathawate, L., Joshi, P. V., Dash, T. K., Pal, S., Nikalje, M., Weyhermüller, T., ve Salunke-Gawali, S., 2014. Reaction between lawsone and aminophenol derivatives: synthesis, characterization, molecular structures and antiproliferative activity. *Journal of Molecular Structure*, 1075, 397-405.

- Kılınc, H., 2016. Oksijen ve kükürt süstitüe 1,4-naftakinonların sentezi ve antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi (Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat).
- Kobus, H. J., Pigou, P. E., Jahangiri, S., ve Taylor, B., 2002. Evaluation of some oxygen, sulfur, and selenium substituted ninhydrin analogues, nitrophenylninhydrin and benzo [f] furoninhydrin. *Journal of Forensic Science*, 47(2), 254-259.
- Kumagai, Y., Shinkai, Y., Miura, T., ve Cho, A. K., 2012. The chemical biology of naphthoquinones and its environmental implications. *Annual review of pharmacology and toxicology*, 52, 221-247.
- Kutyrev, A. A., ve Moskva, V. V., 1991. Nucleophilic reactions of quinones. *Russian Chemical Reviews*, 60(1), 72.
- Lee, J., 2014. J. Document Title: Part I. Synthetic Investigations of Heterocyclic Natural and Unnatural Compounds; Part II. New Approach to Latent Fingerprint Detection on Paper.
- Lennard, C., 2001. The Detection and Enhancement of Latent Fingerprints, 13th Interpol Forensic Science Symposium, Lyon, 1, 1, D2-85-D2-98.
- Lien, J. C., Huang, L. J., Wang, J. P., Teng, C. M., Lee, K. H., ve Kuo, S. C., 1997. Synthesis and antiplatelet, antiinflammatory, and antiallergic activities of 2-substituted 3-chloro-1, 4-naphthoquinone derivatives. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 5(12), 2111-2120.
- Lopez, L.I., Nery Flores, S.D., Silva Belmares, S.Y., ve Sanenz Galindo, A., 2014. Naphthoquinones: Biological Properties and Synthesis of Lawsone and Derivatives- A Structured Review, *Vitae, Revista de la Facultad de Quimica Farmaceutica*, 21 (3), 248-258.
- Marriott, C., Lee, R., Wilkes, Z., Comber, B., Spindler, X., Roux, C., ve Lennard, C., 2014. Evaluation of fingermark detection sequences on paper substrates. *Forensic science international*, 236, 30-37.
- McComiskey, P., 1990. DFO—A simple and quick method for the development of latent fingerprints. *Fingerprint Whorld*, 16(62), 64-65.
- Mercan, E., 2015. 2-süstitüe 1,4-naftakinonların sentezi ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesi (Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat).
- Nascimento, M. S., Santana, A. L. B. D., Maranhão, C. A., Oliveira, L. S., ve Bieber, L., 2013. Phenolic extractives and natural resistance of wood. In *Biodegradation-Life of Science*. IntechOpen.
- Pounds, A. C., Grigg, R., ve Mongkolaussavaratana, T., 1990. The use of 1, 8-diazafluoren-9-one (DFO) for the fluorescent detection of latent fingerprints on paper. A preliminary evaluation. *Journal of Forensic Science*, 35(1), 169-175.
- Salunke-Gawali, S., Pawar, O., Nikalje, M., Patil, R., Weyhermüller, T., Puranik, V. G., ve Konkimalla, V. B., 2014. Synthesis, characterization and molecular structures of homologated analogs of 2-bromo-3-(n-alkylamino)-1, 4-naphthoquinone. *Journal of Molecular Structure*, 1056, 97-103.
- Sapse, D., ve Petraco, N.D.K., 2007. mA step on the path in the discovery of new latent fingerprint development reagents: substituted Ruhemann's purples and implications for the law, 13, 943-948.
- Sayil, C., ve Ibis, C., 2010. "Synthesis and Spectral Properties of Novel Thionaphthoquinone Dyes", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 31 (5), 1233-1236.

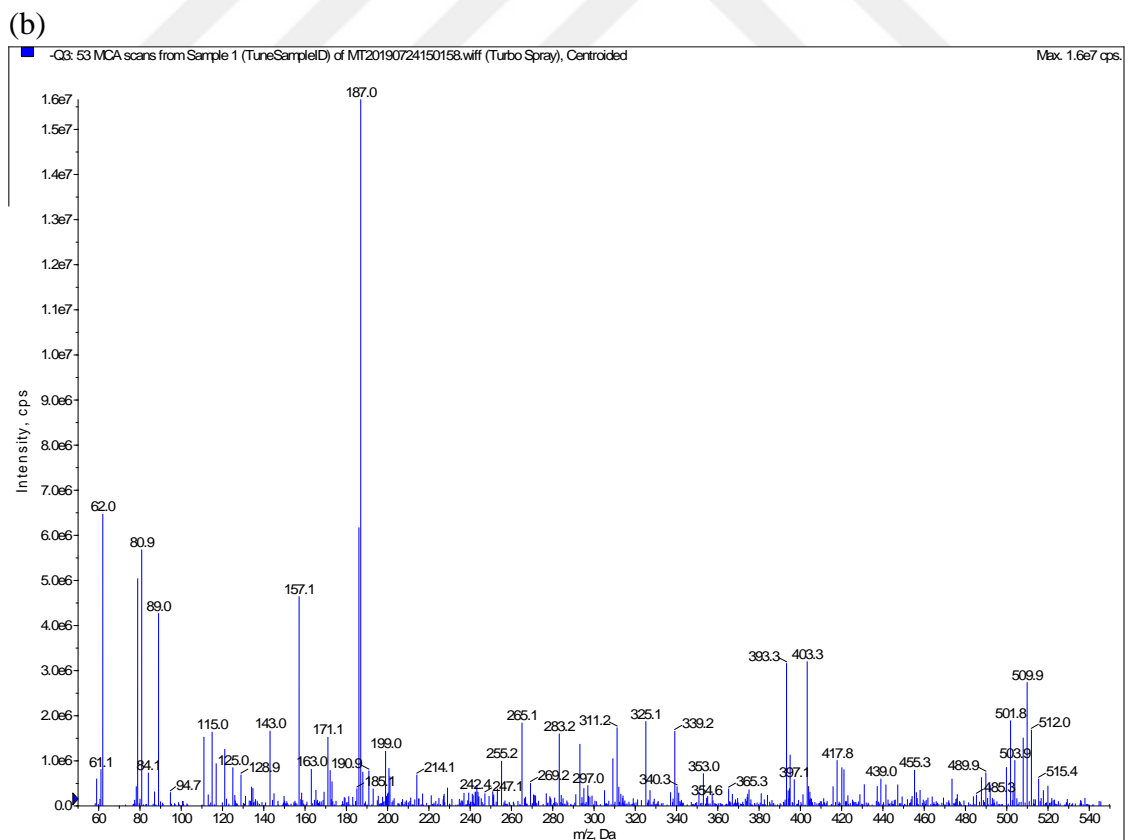
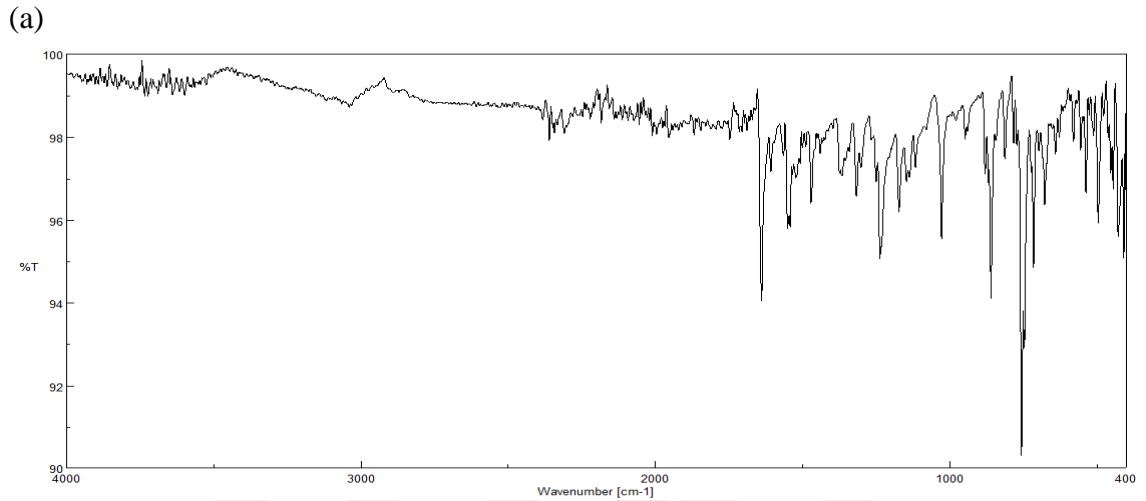
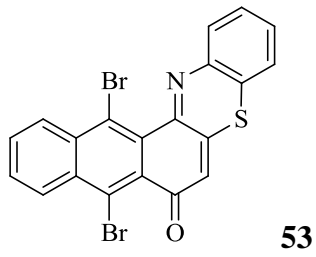
- Sears, V. G., Bleay, S. M., Bandey, H. L., ve Bowman, V. J., 2012. A methodology for finger mark research. *Science & Justice*, 52(3), 145-160.
- Stoilovic, M. ve Lennard, C., 2006. *AFP Workshop Manual: Fingerprint Detection and Enhancement*, 3rd ed., Forensic Services, Australian Federal Police, Canberra.
- Tandon, V. K., Singh, R. V., ve Yadav, D. B., 2004. Synthesis and evaluation of novel 1,4-naphthoquinone derivatives as antiviral, antifungal and anticancer agents. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 14(11), 2901-2904.
- Tandon, V.K., Maurya, H.K., Mishra, N.N., ve Shukla, P.K., 2009. "Design, synthesis and biological evaluation of novel nitrogen and sulfur containing hetero-1,4-naphthoquinones as potent antifungal and antibacterial agents", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44, 3130-3137.
- Taylor, M. K., Kaye, D. H., Busey, T., Gische, M., LaPorte, G., Aitken, C., ve Dror, I. E., 2012. Latent print examination and human factors: Improving the practice through a systems approach (No. NIST Interagency/Internal Report (NISTIR)-7842).
- Thomas, P., ve Farrugia, K., 2013. An investigation into the enhancement of fingermarks in blood on paper with genipin and lawsone. *Science & Justice*, 53(3), 315-320.
- Tian, H., Yang, X., Chen, R., Pan, Y., Li, L., Hagfeldt, A., ve Sun, L., 2007. Phenothiazine derivatives for efficient organic dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, (36), 3741-3743.
- Vargas, F.D., Jiménez, A.R., ve López, O.P., 2000. Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains-characteristics, biosynthesis, processing, and stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 40(3), 173-289.
- Wallace-Kunkel, C., Lennard, C., Stoilovic, M., ve Roux, C., 2007. Optimisation and evaluation of 1, 2-indanedione for use as a fingerprint reagent and its application to real samples. *Forensic science international*, 168(1), 14-26.
- Wang, M., Li, M., Yu, A., Zhu, Y., Yang, M., ve Mao, C., 2017. Fluorescent nanomaterials for the development of latent fingerprints in forensic sciences. *Advanced functional materials*, 27(14), 1606243.
- Wischik, C. M., Edwards, P. C., Lai, R. Y., Roth, M., ve Harrington, C. R., 1996. Selective inhibition of Alzheimer disease-like tau aggregation by phenothiazines. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 93(20), 11213-11218.
- Woo, S. B., ve Kim, D. Y., 2012. Enantioselective Michael addition of 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinones to nitroalkenes catalyzed by binaphthyl-derived organocatalysts. *Beilstein journal of organic chemistry*, 8(1), 699-704.
- Wood, M. A., 2014. A novel approach to latent fingerprint detection using aptamer-based reagents (Doctoral dissertation).

7. EKLER

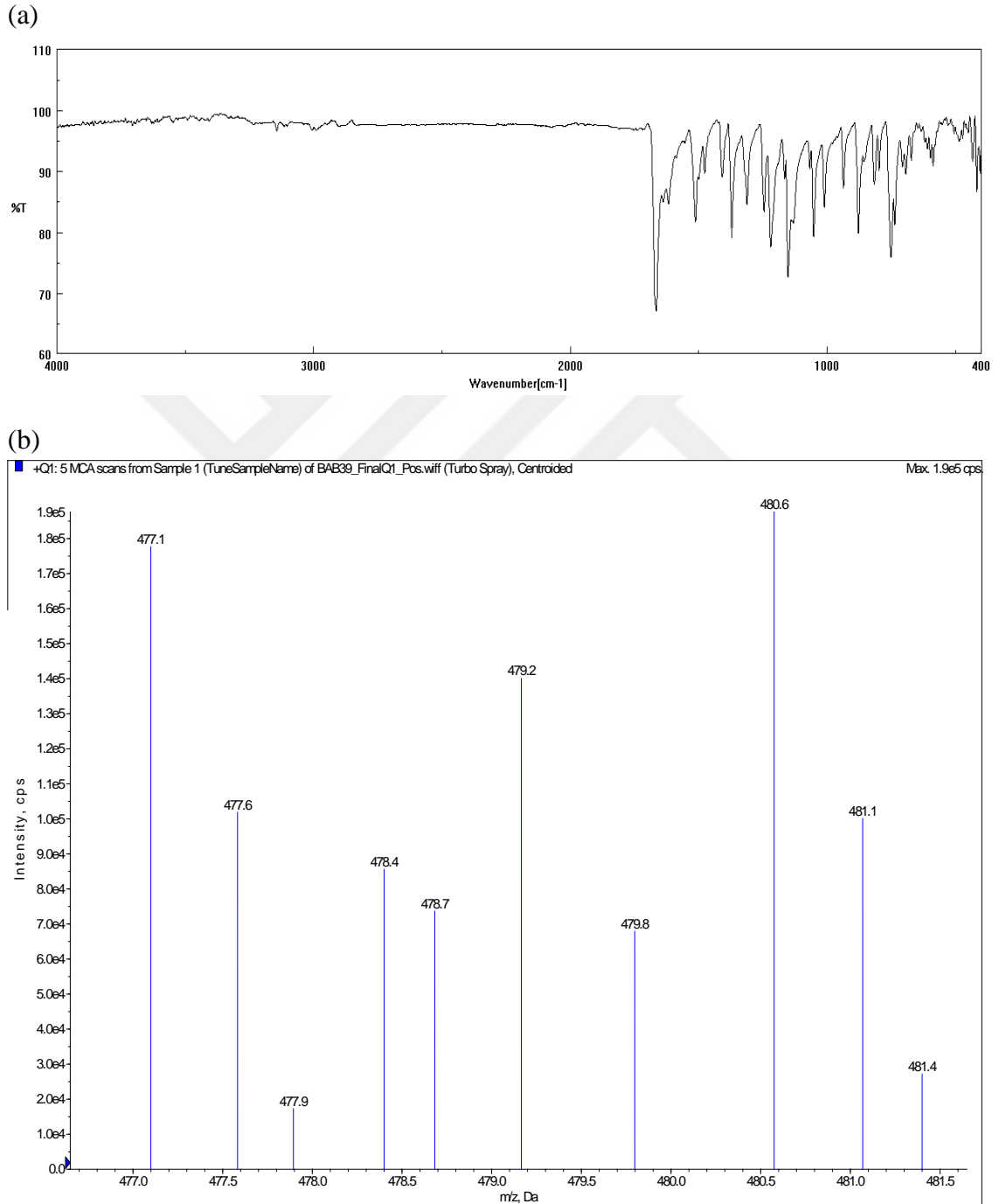
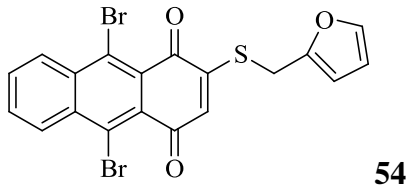
ELDE EDİLEN SAF BİLEŞİKLERE AİT IR VE KÜTLE SPEKTRUMLARI



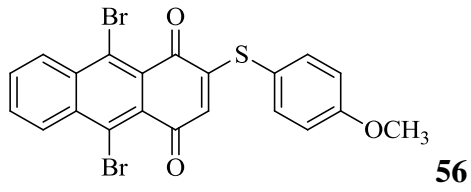
Şekil E.1. 9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**52**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu



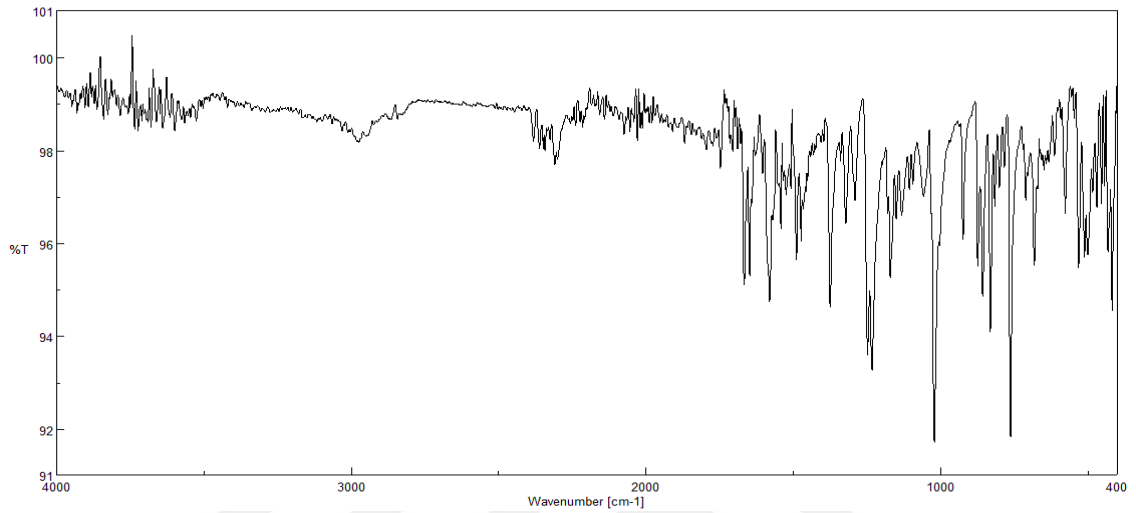
Şekil E.2. 8,13-Dibromo-7H-nafto[2,3-a]fenotiyazin-7-on (**53**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu



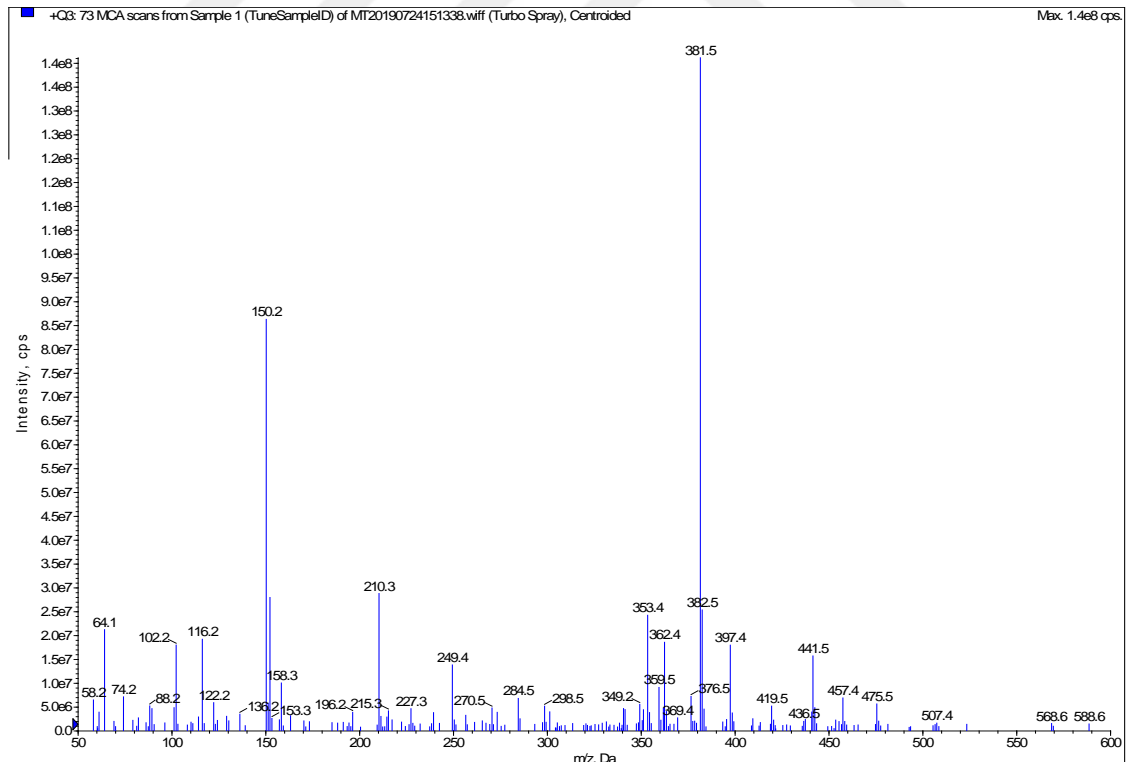
Şekil E.3. 9,10-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**54**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu



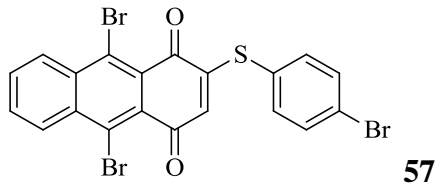
(a)



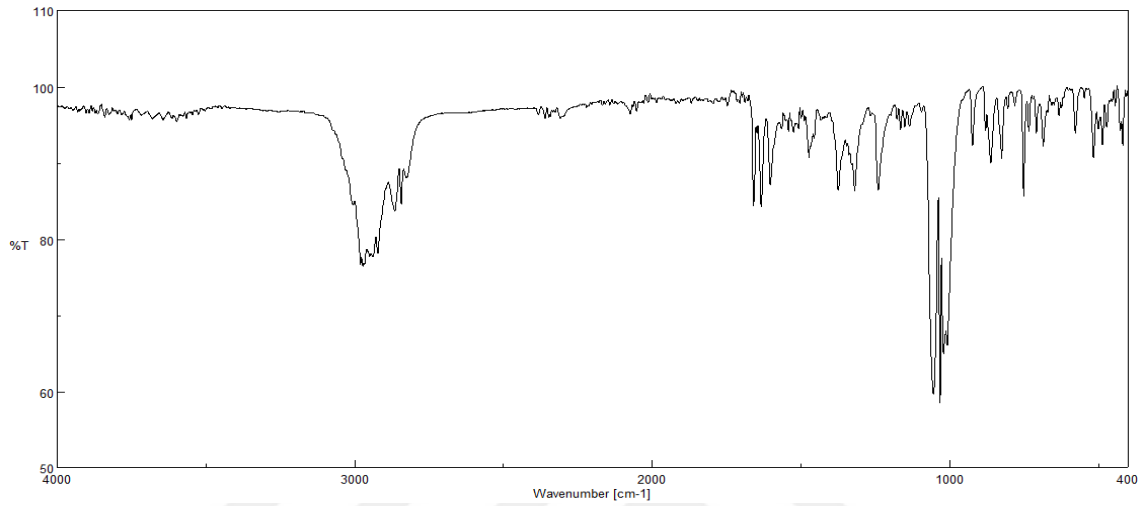
(b)



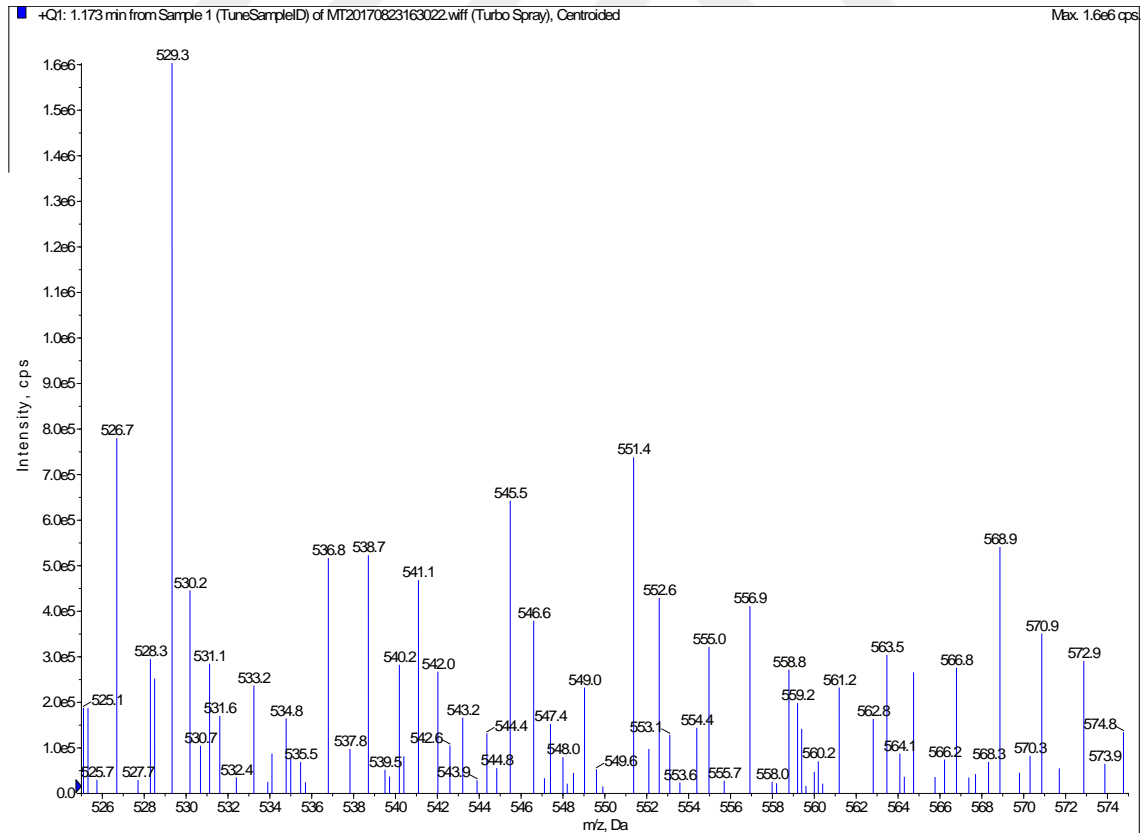
Şekil E.4. 9,10-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**56**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu



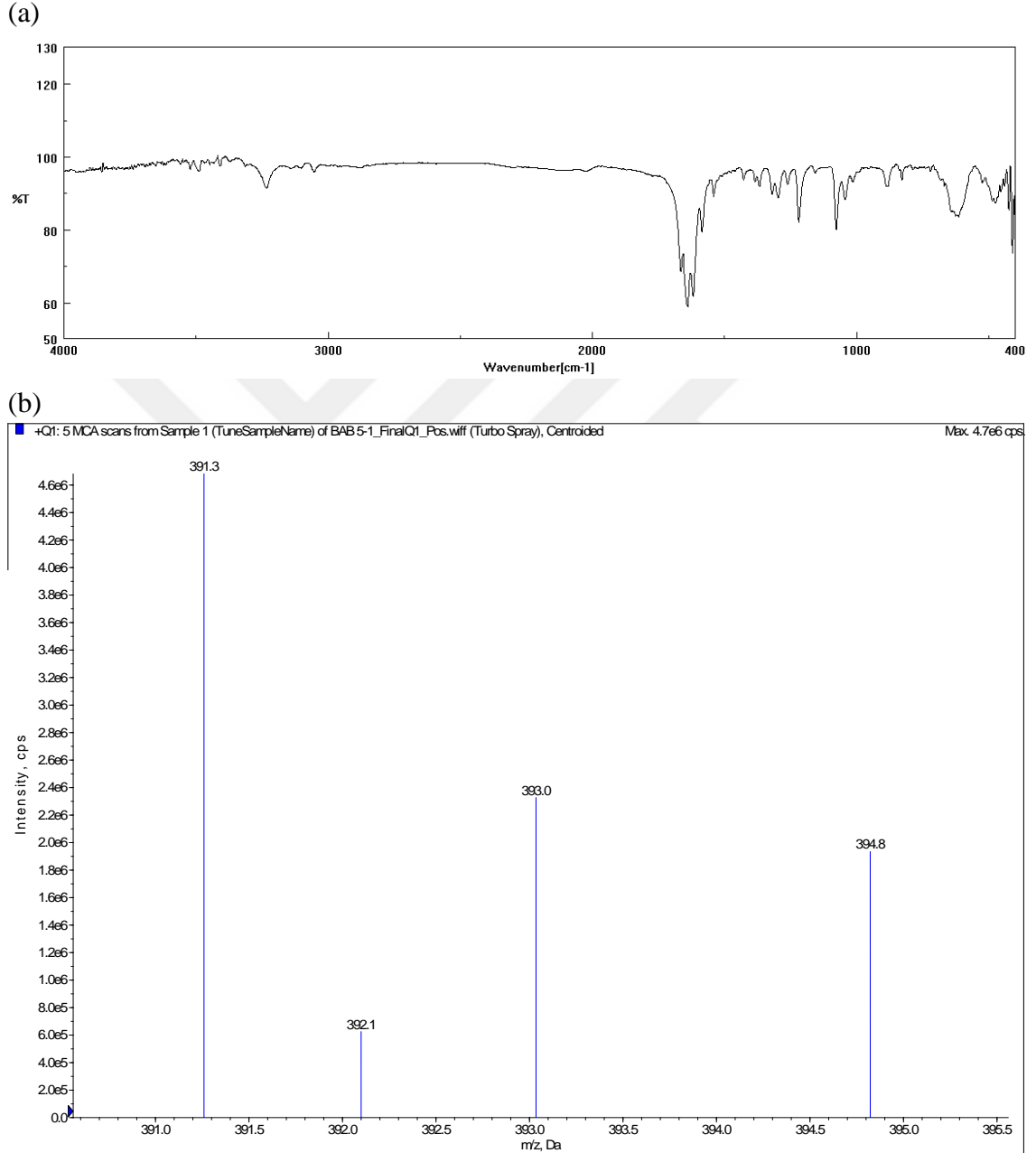
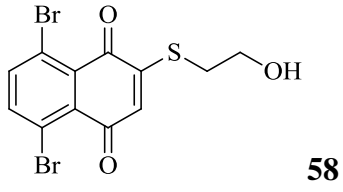
(a)



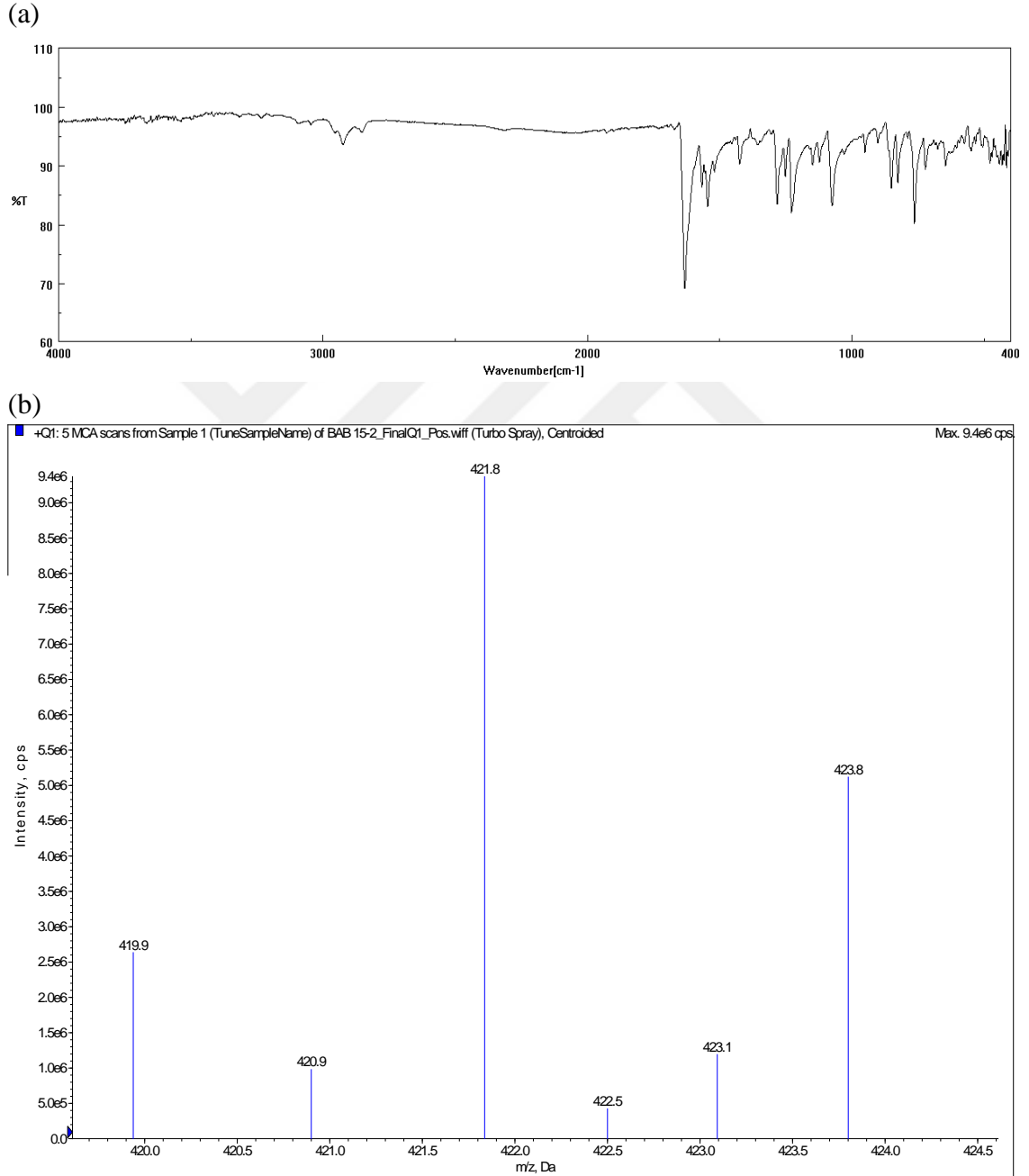
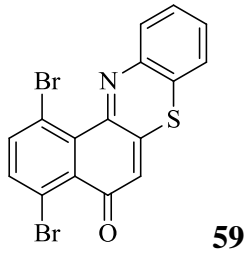
(b)



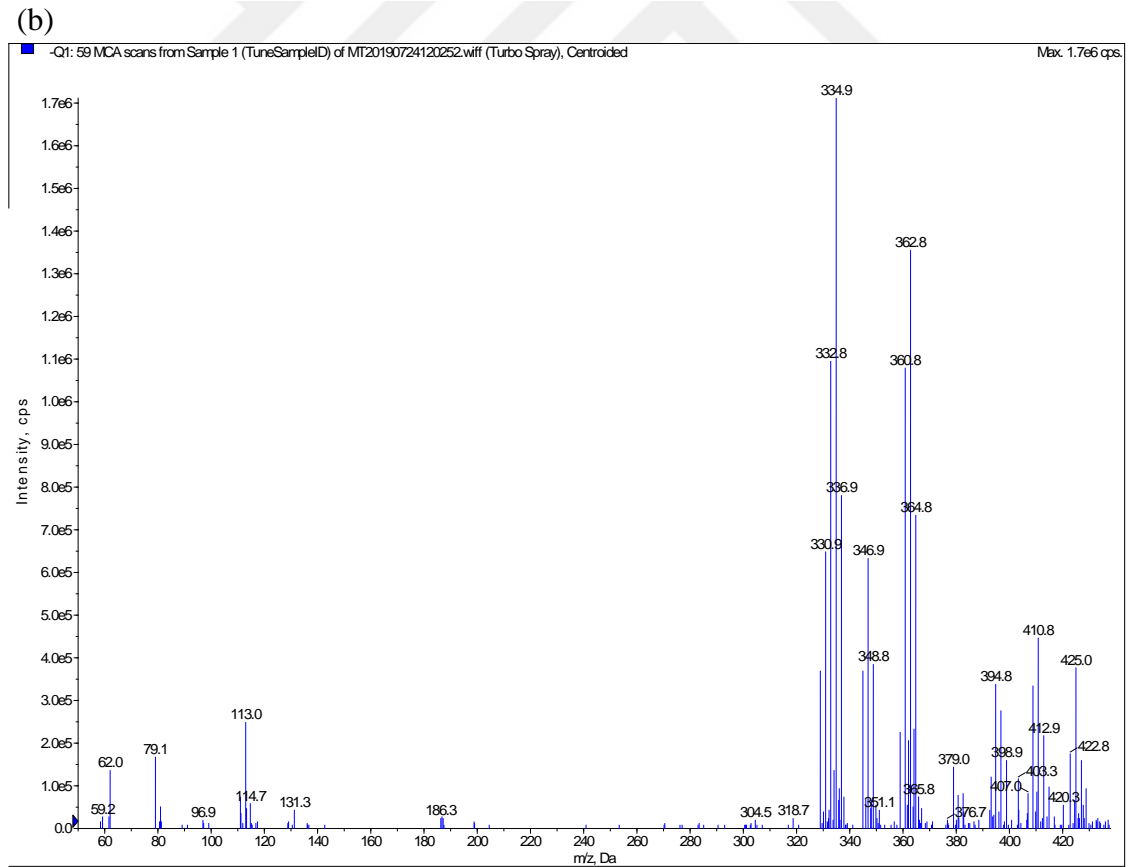
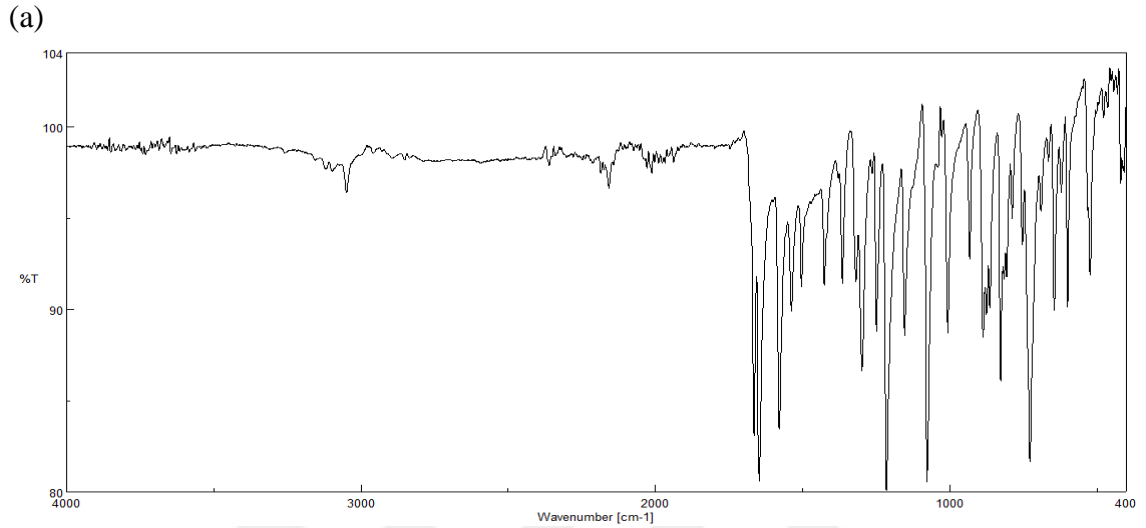
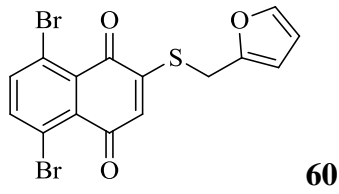
Şekil E.5. 9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)antrasen-1,4-dion (**57**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu



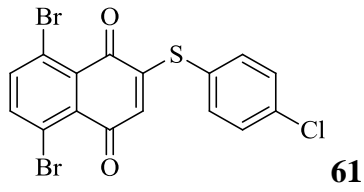
Şekil E.6. 5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**58**) bileşğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu



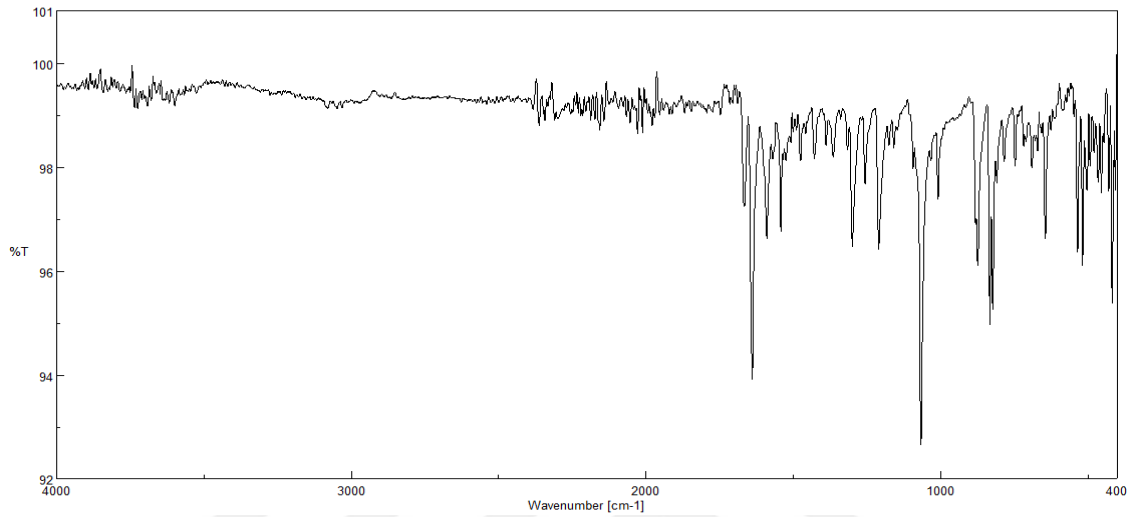
Şekil E.7. 1,4-Dibromo-5H-benzo[a]fenotiyazin-5-on (**59**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu



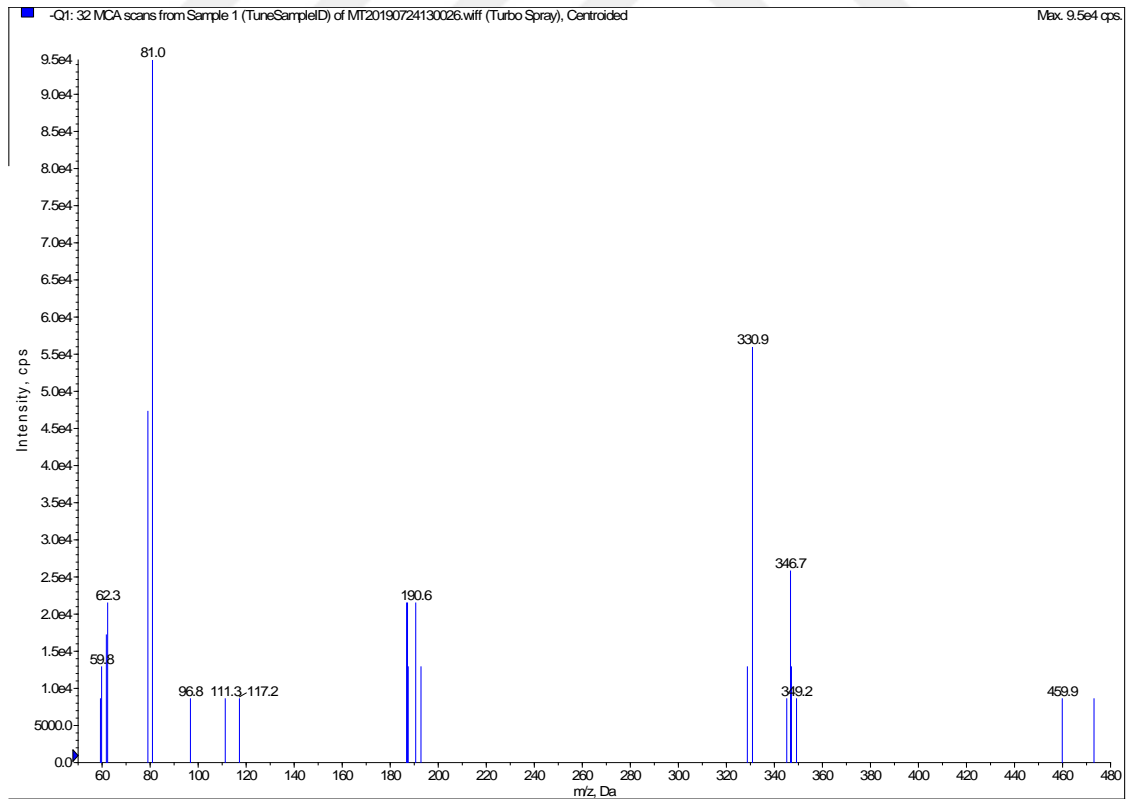
Şekil E.8. 5,8-Dibromo-2-((furan-2-ilmetil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**60**) bileşğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu



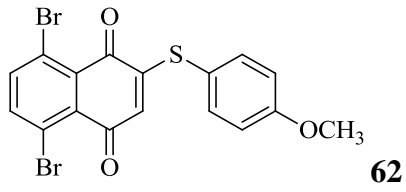
(a)



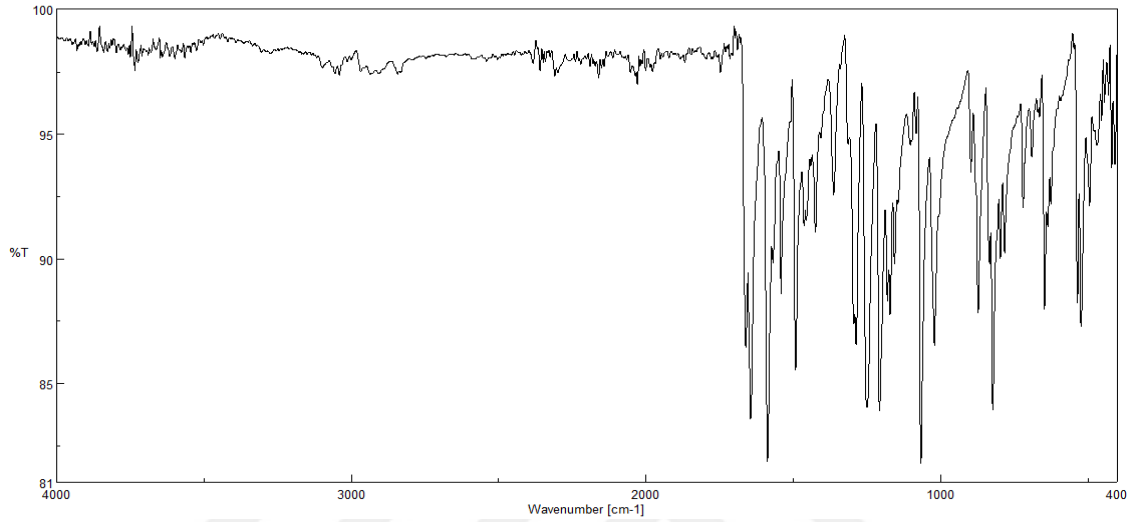
(b)



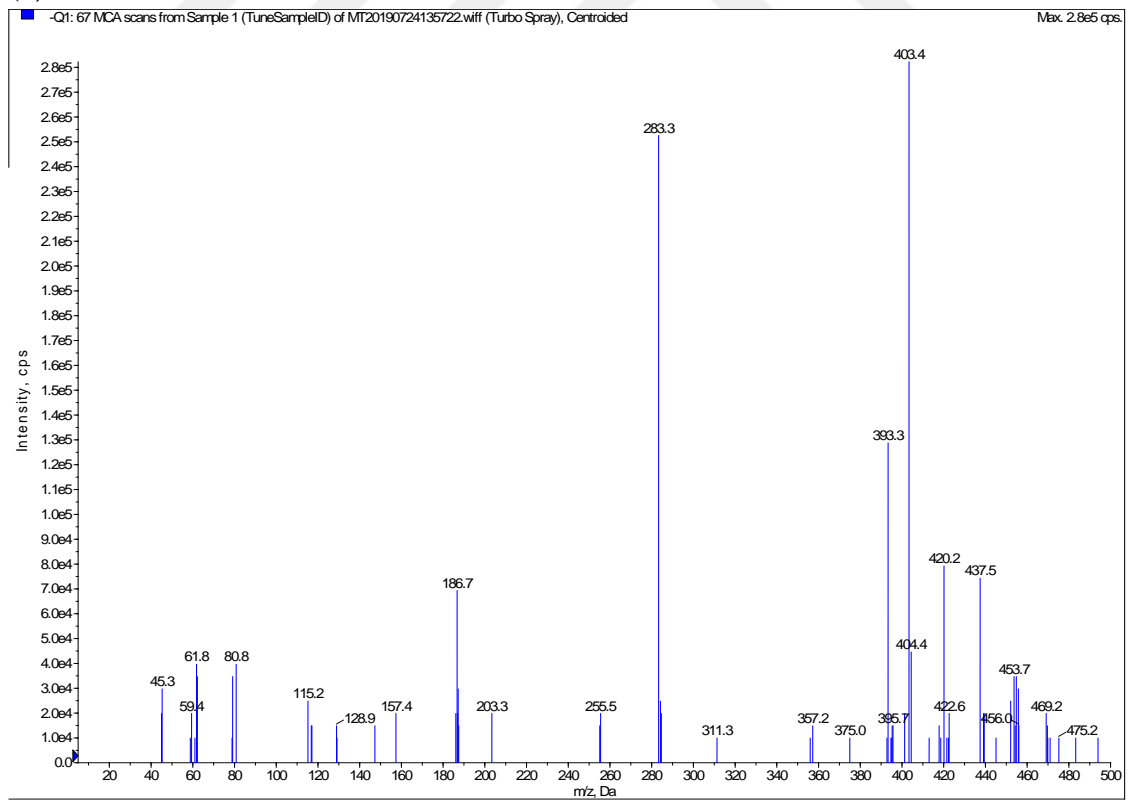
Şekil E. 9. 5,8-Dibromo-2-((4-klorofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**61**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu



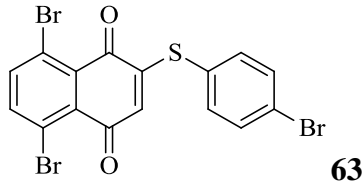
(a)



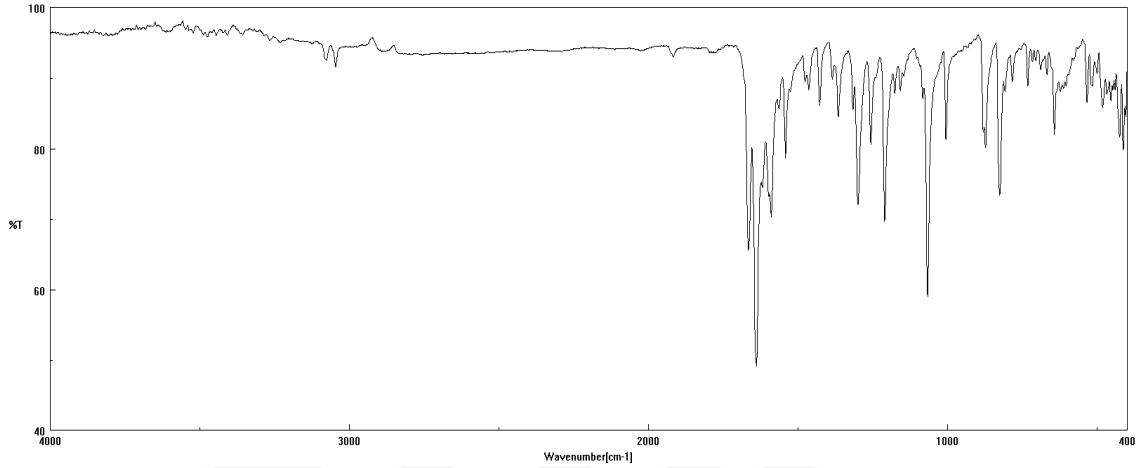
(b)



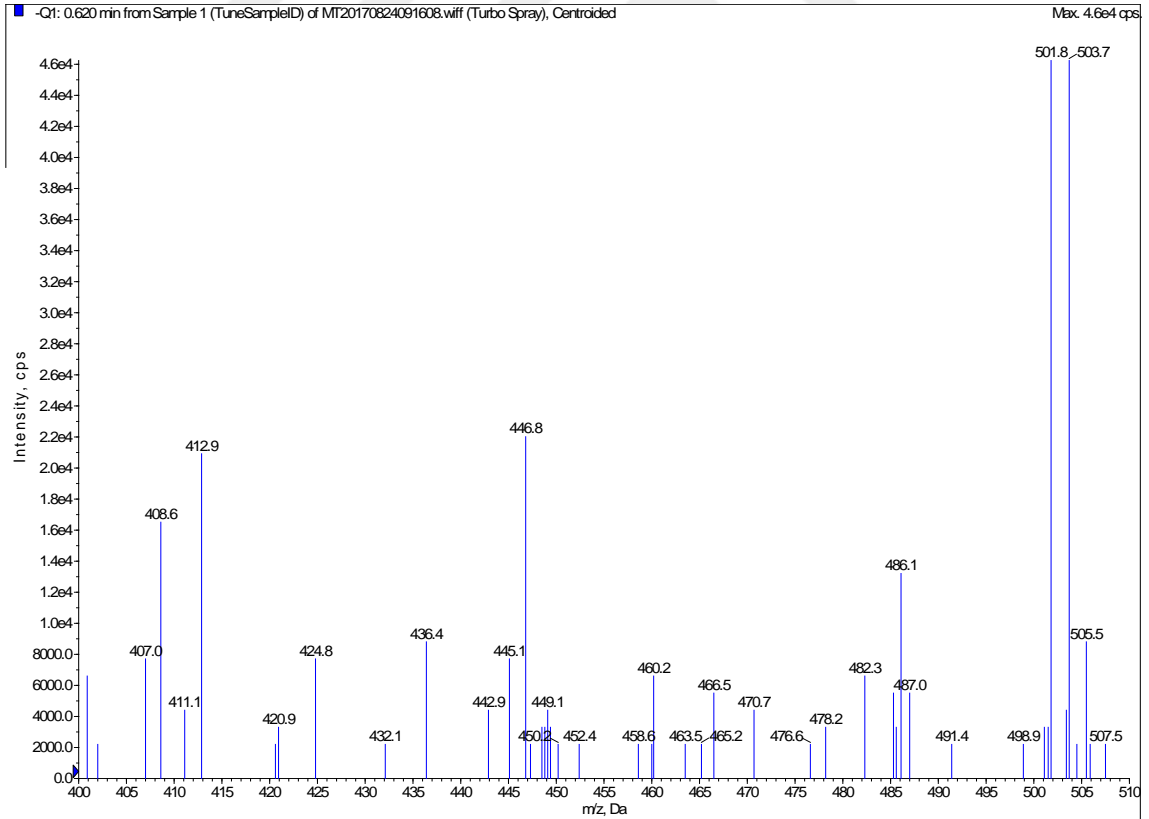
Şekil E.10. 5,8-Dibromo-2-((4-metoksifenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**62**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu



(a)



(b)



Şekil E.11. 5,8-Dibromo-2-((4-bromofenil)tiyo)naftalin-1,4-dion (**63**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu

8. ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	Oğuzhan BEBEK
Doğum Yeri	Mersin/Anamur
Doğum Tarihi	07.09.1992

LİSANS EĞİTİM BİLGİLERİ

Üniversite	Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi
Bölüm	Biyomühendislik Bölümü

Üniversite	Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi
Bölüm	Gıda Mühendisliği Bölümü

İLETİŞİM

Adres	Tokat/ Merkez
E-mail	ogzhnbbk@gmail.com oguzhanbebek@hotmail.com
GSM	0532 062 60 93