



**GÖZENEKLİ YÜZEYLERDEKİ
GİZLİ PARMAK İZLERİNİN TESPİTİ İÇİN
POTANSİYEL PARMAKİZİ REAKTİFLERİ OLARAK
YENİ SÜBSTİTÜE-1,4-NAFTAKİNONLAR VE
SÜBSTİTÜE-1,4-ANTRAKİNONLARIN SENTEZİ**

BARIŞ ERAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

**KASIM - 2018
Her hakkı saklıdır**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GÖZENEKLİ YÜZEYLERDEKİ
GİZLİ PARMAK İZLERİNİN TESPİTİ İÇİN
POTANSİYEL PARMAKİZİ REAKTİFLERİ OLARAK
YENİ SÜBSTİTÜE-1,4-NAFTAKİNONLAR VE
SÜBSTİTÜE-1,4-ANTRAKİNONLARIN SENTEZİ**

BARIŞ ERAN

TOKAT

Kasım - 2018

Her hakkı saklıdır



Bu tez çalışması;

TÜBİTAK tarafından 115Z880 nolu proje ile desteklenmiştir.

Barış ERAN tarafından hazırlanan “Gözenekli Yüzeylerdeki Gizli Parmak İzlerinin Tespiti İçin Potansiyel Parmakizi Reaktifleri Olarak Yeni Sübstitüe-1,4-Naftakinonlar ve Sübstitüe-1,4-Antrakininonların Sentezi” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 19.11.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Dr.Öğr. Üyesi Kaymet BERKİL AKAR

Üye
Prof. Dr. Bilge Hilal ÇADIRCI

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Salih ÖKTEN

[Handwritten signatures in blue ink]

ONAY
[Handwritten signature]
Prof. Dr. Ebubekir ALTUNTAŞ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
14/11/2018

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 içerdığı 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.


BARİŞ ERAN

19 Kasım 2018

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GÖZENEKLİ YÜZEYLERDEKİ GİZLİ PARMAK İZLERİNİN TESPİTİ
İÇİN POTANSİYEL PARMAKİZİ REAKTİFLERİ OLARAK
YENİ SÜBSTİTÜE-1,4-NAFTAKİNONLAR
VE
SÜBSTİTÜE-1,4-ANTRAKİNONLARIN SENTEZİ**

BARIŞ ERAN

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

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

Bu çalışmada, 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (**16**) ve 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (**17**) bileşiklerinin O, N ve S atomu içeren nükleofillerle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları, bir baz varlığında (K_2CO_3 , TEA, DBU) gerçekleştirilmiş ve **62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75** no' lu bileşikleri %10-%90 verimle elde edilmiştir. Bu bileşiklerin yapıları 1H NMR, ^{13}C NMR, Kütle spektrumu, IR ve Elementel analiz ile aydınlatılmıştır. Daha sonra sentezlenen bileşiklerin parmak izi reaktifi olarak kullanılabilirlikleri test edilmiştir. Sonuçlar Bandey skalası yardımıyla değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme sonunda gözenekli yüzeylerde naftakinon türevi bileşiklerden **62, 63, 67** ve **68** no' lu bileşiklerin, antrakinon türevi bileşiklerden ise **72** ve **73** no' lu bileşiklerin parmak izi gelişimi üzerinde oldukça etkin olduğu tespit edilmiştir. Gazete üzerinde **62** ve **64** no' lu bileşikler en iyi sonucu vermiştir. Mavi fotokopi kağıdı için naftakinon türevlerinden **62, 64, 66** ve **67** no' lu bileşikler ve antrakinon türevlerinden **70, 74** ve **75** no' lu maddeler; termal fatura kağıdı için ise naftakinon türevlerinden **62, 63, 65, 66** ve **69** no' lu maddeler ve antrakinon türevlerinden ise **71** no' lu madde parmakizi reaktifi olarak önerilebilir.

2018, 128 SAYFA

ANAHTAR KELİMELER: Lawson, Naftakinon, Antrakinon, Gizli parmakizi

ABSTRACT

MASTER THESIS

SYNTHESIS OF NOVEL SUBSTITUTED-1,4-NAPHTHOQUINONES AND SUBSTITUTED-1,4-ANTHRAQUINONES AS POTENTIAL FINGERMARK REAGENTS FOR THE DETECTION OF LATENT FINGERMARKS ON POROUS SURFACES

BARIŞ ERAN

GAZIOSMANPASA UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

DEPARTMENT OF BIOENGINEERING

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

In this study, nucleophilic substitution reactions of 2,5,8-tribromo-1,4-naphthoquinone (**16**) and 2,9,10-tribromo-1,4-anthraquinone (**17**) were realized within the presence of nucleophile (O-, N-, S-) and base (K_2CO_3 , TEA, DBU) in yield of %10-90. Compounds of **62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75** were obtained. The structures of the compounds were confirmed by IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, MS and elemental analysis. Afterwards, the synthesized compounds were tested for their reactivity as fingerprints. The results were evaluated by Bandey scar. At the end of this evaluation it has been found that the compounds of naphthoquinone derivatives **62, 63, 66** and **68**, and the anthraquinone derivatives **72** and **73** are highly effective on the fingerprint development on porous surfaces. **62** and **64** compounds gave the best result on the newspaper. For blue photocopy paper, fingerprints of compounds **62, 64, 66** and **67** of naphthoquinone derivatives and of compounds **70, 74** and **75** of anthraquinone derivatives; for the thermal invoice paper, fingerprints of compounds **62, 63, 65, 66** and **69** of naphthoquinone derivatives and of compounds **71** of anthraquinone derivatives may be suggested as reactive.

2018, 128 PAGE

KEYWORDS: Lawsone, Naphthoquinone, Anthraquinone, Latent fingerprint

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca bana deneyler sırasında yardımcı olan, engin ve derin tecrübelerini benimle paylaşan sevgili danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Kıymet BERKİL AKAR' a,

Parmak izi fotoğraf çekimlerinde desteklerinden dolayı Tokat İl Emniyet Müdürlüğü Olay Yeri İnceleme ve Kimlik Tespit Şube Müdürlüğü Laboratuvarına,

Tez çalışmam boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme ve kardeşim Deniz ERAN' a,

Sonsuz Teşekkürler...

BARIŞ ERAN

19 Kasım 2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
TABLO LİSTESİ.....	xx
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Naftakinon ve Antrakinin Boyaları	6
2.2. Parmak İzi Tespiti ve Parmak İzi Çalışmalarının Tarihçesi	7
2.3. Parmak İzi Oluşumunda Derinin Yapısal ve Anatomik Kompozisyonu	11
2.4. Parmak İzi Sıvısının İçeriği.....	12
2.4.1. Aminoasitler.....	13
2.5. Parmak İzi Tespitinde Yüzey Özellikleri.....	13
2.5.1. Gözenekli Yüzeylerde Gizli Parmak İzi Tespiti	14
2.6. Parmak İzlerinde Baskı Türleri	14
2.7. Baskı Kalıntıları	15
2.8. Amino Asit Duyarlı Gizli Parmak İzi Reaktifleri	16
2.8.1. Ninhidrin	16
2.8.2. Ninhidrin Analogları	17
2.8.3. Alternatif Parmak İzi Reaktifleri.....	21
2.8.4. Doğal Ürün Bazlı Parmak İzi Ajanları.....	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Araç ve Malzemeler	25
3.1.1. Çözücüler ve kimyasal maddeler	25
3.1.2. Kolon ve ince tabaka kromatografisi dolgu maddeleri	26
3.2. Deneysel Kısım	26
3.2.1. 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiğinin sentezi.....	26
3.2.2. 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinin (17) bileşiğinin sentezi.....	29

3.3.	Nükleofilik Yerdeğiştirme Reaksiyonları	31
3.3.1.	2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiğinin nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları.....	32
3.3.2.	2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (17) bileşiğinin nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları.....	46
3.4.	Naftakinon ve Antrakinon Türevlerinin Parmakizi Testleri	59
3.5.	Parmakizlerinin Toplanması	59
3.6.	Parmakizi Reaktiflerinin Çözeltilerinin Hazırlanması.....	60
3.7.	Reaktiflerin Parmak izlerine Uygulanması	60
3.8.	İzlerin Fotoğraflanması	60
3.9.	Sonuçların Değerlendirilmesi	61
4.	BULGULAR VE TARTIşMA	62
4.1.	Parmakizi Testleri	68
4.1.1.	Naftakinon türevlerinin parmakizi testleri	68
4.1.2.	Antrakinon türevlerinin parmakizi testleri.....	82
5.	SONUÇ	93
6.	EKLER.....	95
	SAF BİLEşİKLERE AİT IR, KÜTLE ve NMR SPEKTRUMLARI	95
	KAYNAKLAR	124
	ÖZGEÇMİş	129

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Açıklama

J	Etkileşme Sabiti
δ	Kimyasal Kayma

Kısaltmalar

Açıklama

İTK	İnce Tabaka Kromatografisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	İnfrared
s	Singlet
d	Dublet
m	Multiplet
UV	Ultraviyole
mmol	Milimol
mL	Mililitre
mg	Miligram
R _f	İnce tabakada maddenin hareket ettiği uzaklık
ppm	Milyonda bir (Kimyasal kayma birimi)
¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
W	Watt
Hz	Hertz
PCC	Piridinyum kloro kromat

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. <i>Guaiacum</i> bitkisi ve etken maddesi Luminol (28)'un kimyasal yapısı9	
Şekil 2.2. Derinin yapısal ve anatomik kompozisyonu.....12	
Şekil 2.3. Ninhidrin ile geliştirilmiş parmak izi reaktifi (solda) ve çinko klorür solüsyonu uygulaması (ortada), mavi ışık altında (sağda).....17	
Şekil 2.4. Çinko klorür yardımıyla Solda ninhidrin, ortada DFO 2, sağda 5-MTN 45 ile geliştirilmiş izler (a); 530 nm de turuncu filtre ile DFO 2 ve 5-MTN 45 floresans tepkime göstermiştir (b); gri sprey yardımıyla izlerin daha görünür hale getirilmesi (c)19	
Şekil 2.5. 1,2-IND (3) (üst) ile DFO 2 (alt) kıyaslaması (1), yeşil ışık altında (505 nm) turuncu filtre ile lüminesans özelliklerinin incelenmesi (2).....20	
Şekil 2.6. 5-MTN (47) ile sırasıyla ninhidrin ve DFO kıyaslaması. Solda 5-MTN (45) ve sağda sırasıyla ninhidrin ve DFO 2 uygulaması; aynı parmak izinin floresans görüntüsü21	
Şekil 2.7. Kına bitkisi ve etken maddesi Lawson (10)'un kimyasal yapısı floresans modda görünümü (Jelly ve ark., 2008).....23	
Şekil 2.8. Lawson (10) ile muamele edilen parmak izlerinin beyaz ışık (solda) ve fotoluminesans modda (sağda) görünümü (Jelly ve ark., 2010)24	
Şekil 2.9. Sırasıyla (i) lawson 10; (ii) 1,4-dihidroksi-2-naftolik asit (50); (iii) 2-metoksi-1,4-naftokinon (48); (iv) 2-metil-1,4-naftokinon (49); (v) 1,2-naftokinon-4-sülfonat (51) bileşikleri ile muamele edilen parmakizlerinin fotoluminesans modda çekilmiş fotoğrafları24	
Şekil 3.1. Parmak izi örnek seti59	
Şekil 4.1. 62 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....69	
Şekil 4.2. 62 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....69	
Şekil 4.3. 62 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin sırasıyla 460 nm ve 440 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları70	

- Şekil 4.4. **62** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....70
- Şekil 4.5. **63** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm ve 490 dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları71
- Şekil 4.6. **63** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....71
- Şekil 4.7. **63** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....71
- Şekil 4.8. **63** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....72
- Şekil 4.9. **64** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....72
- Şekil 4.10. **64** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....73
- Şekil 4.11. **64** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....73
- Şekil 4.12. **64** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....73
- Şekil 4.13. **65** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin sırasıyla 490 ve 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları74

- Şekil 4.14. **65** No' lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....74
- Şekil 4.15. **65** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin sırasıyla 490 ve 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....75
- Şekil 4.16. **65** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....75
- Şekil 4.17. **66** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....76
- Şekil 4.18. **66** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....76
- Şekil 4.19. **66** Nolu bileşik (solda) ve lawson(sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....76
- Şekil 4.20. **66** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....77
- Şekil 4.21. **67** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....77
- Şekil 4.22. **67** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....78
- Şekil 4.23. **67** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....78

- Şekil 4.24. **67** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....78
- Şekil 4.25. **68** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....79
- Şekil 4.26. **68** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....79
- Şekil 4.27. **68** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....80
- Şekil 4.28. **68** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....80
- Şekil 4.29. **69** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin sırasıyla 460 ve 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....81
- Şekil 4.30. **69** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen.....81
- Şekil 4.31. **69** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin sırasıyla 490 ve 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....81
- Şekil 4.32. **69** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....82
- Şekil 4.33. **70** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....83

- Şekil 4.34. **70** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....83
- Şekil 4.35. **70** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izininsırasıyla 460 ve 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları84
- Şekil 4.36. **70** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....84
- Şekil 4.37. **71** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....85
- Şekil 4.38. **71** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....85
- Şekil 4.39. **71** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....85
- Şekil 4.40. **71** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....86
- Şekil 4.41. **72** No'lu bileşik (solda) ve lawson (solda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....86
- Şekil 4.42. **72** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....87
- Şekil 4.43. **72** No'lu bilşelik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....87

- Şekil 4.44. **72** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....87
- Şekil 4.45. **73** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490-460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları88
- Şekil 4.46. **73** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....88
- Şekil 4.47. **73** No' lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....89
- Şekil 4.48. **73** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....89
- Şekil 4.49. **74** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....90
- Şekil 4.50. **74** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....90
- Şekil 4.51. **74** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....90
- Şekil 4.52. **74** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....91
- Şekil 4.53. **75** No'lu (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....91

Şekil 4.54.	75 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....	92
Şekil 4.55.	75 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....	92
Şekil 4.56.	75 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları.....	92
Şekil E.1.	5,8-Dibromo-2-((4-metoksifenil)amino)naftalin-1,4-dion (62) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ¹ H NMR spektrumu d) ¹³ C NMR spektrumu	97
Şekil E.2.	5,8-Dibromo-2-((furan-2-ilmethyl)amino)naftalin-1,4-dion (63) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ¹ H NMR spektrumu d) ¹³ C NMR spektrumu	99
Şekil E.3.	5,8-Dibromo-2-(1-feniletoksi)naftalin-1,4-dion (64) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ¹ H NMR spektrumu d) ¹³ C NMR spektrumu.....	101
Şekil E.4.	5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)amino)naftalin-1,4-dion (65) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ¹ H NMR spektrumu d) ¹³ C NMR spektrumu	103
Şekil E.5.	2-((4-Aminofenil)amino)-5,8-dibromonaftalin-1,4-dion (66) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ¹ H NMR spektrumu d) ¹³ C NMR spektrumu	105
Şekil E.6.	5,8-Dibromo-2-(<i>p</i> -tolilamino)naftalin-1,4-dion (67) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ¹ H NMR spektrumu d) ¹³ C NMR spektrumu.....	107
Şekil E.7.	5,8-Dibromo-2-((4-klorofenil)amino)naftalin-1,4-dion (68) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ¹ H NMR spektrumu d) ¹³ C NMR spektrumu.....	109
Şekil E.8.	5,8-Dibromo-2-(4-hidroksifenoksi)naftalin-1,4-dion (69) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ¹ H NMR spektrumu.....	111
Şekil E.9.	9,10-Dibromo-2-(4-nitrofenoksi)antrasen-1,4-dion (70) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ¹ H NMR spektrumu d) ¹³ C NMR spektrumu.....	113

Şekil E.10. 9,10-Dibromo-2-((4-nitrofenil)amino)antrasen-1,4-dion (71) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ¹ H NMR spektrumu d) ¹³ C NMR spektrumu	115
Şekil E.11. 9,10-Dibromo-2-etoksiantrasen-1,4-dion (72) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ¹ H NMR spektrumu d) ¹³ C NMR spektrumu.....	117
Şekil E.12. 9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)amino)antrasen-1,4-dion (73) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ¹ H NMR spektrumu d) ¹³ C NMR spektrumu	119
Şekil E.13. 9,10-Dibromo-2-((4-klorofenil)amino)antrasen-1,4-dion (74) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ¹ H NMR spektrumu d) ¹³ C NMR spektrumu	121
Şekil E.14. 9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)amino)antrasen-1,4-dion (75) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ¹ H NMR spektrumu d) ¹³ C NMR spektrumu	123

ŞEMA LİSTESİ

<u>Sema</u>	<u>Sayfa</u>
Şema 1.1. Gizli parmak izlerinin tespitinde kullanılan parmak izi reaktifleri.....	1
Şema 1.2. Gizli parmak izlerinin tespitinde kullanılan alternatif parmak izi reaktifleri.....	2
Şema 1.3. Kinon bileşiklerinin temel kimyasal yapıları.....	3
Şema 1.4. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16) ve 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinin (17) bileşiklerinin kimyasal yapıları	3
Şema 1.5. Tez çalışmasında hedeflenen sentezler	4
Şema 2.1. Antrakinin boyalarına birkaç örnek	6
Şema 2.2. Naftakinon boyalarına birkaç örnek.....	7
Şema 2.3. Hematin 26 ve Hemokromojen 27 bileşiklerinin kimyasal yapıları	8
Şema 2.4. Kastle-Meyer testinde kullanılan kimyasallar	9
Şema 2.5. Adli araştırmalarda kullanılan parmak izi reaktifleri.....	10
Şema 2.6. Parmak izi tespitinde kullanılan diğer reaktiflerin kimyasal yapıları	10
Şema 2.7. Ruhmen moru oluşumunda ninhidrinin aminoasitlerle reaksiyon mekanizması	16
Şema 2.8. Parmak izi reaktifi olarak kullanılan ninhidrin 1 analoglarının kimyasal yapıları	18
Şema 2.9. DFO 2 ve bir amino asitin reaksiyon mekanizması	19
Şema 2.10. 1,2-indanedion ve amino asitlerin reaksiyonu mekanizması	20
Şema 2.11. Genipin'in 9 kimyasal yapısı	22
Şema 3.1. 1,4-Dibromnaftalin'in (55) eldesi	26
Şema 3.2. Dibromnaftalin'in (55) fotobromlanması	27
Şema 3.3. Hekzabromür'ün (56) gümüş destekli hidrolizi.....	28
Şema 3.4. Dihidroksinaftalin'in (57) PCC ile reaksiyonu	28
Şema 3.5. 9,10-Dibromantrasen'in (59) eldesi	29
Şema 3.6. Dibromantrasen'in (59) fotobromlanması	29
Şema 3.7. Hekzabromantrasen'in (60) gümüş destekli hidrolizi.....	30
Şema 3.8. Dihidroksiantrasen'in (61) PCC ile reaksiyonu	31
Şema 3.9. Nükeofilik yerdeğiştirme reaksiyonu.....	32
Şema 3.10. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 4-nitrofenol ile reaksiyonu	33
Şema 3.11. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) <i>p</i> -anisidin ile reaksiyonu.....	34
Şema 3.12. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 4-nitroanilin ile reaksiyonu.....	35
Şema 3.13. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) furfurilamin ile reaksiyonu	36
Şema 3.14. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 1-feniletanol ile reaksiyonu	37
Şema 3.15. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 4-metilsikloheksanol ile reaksiyonu	38

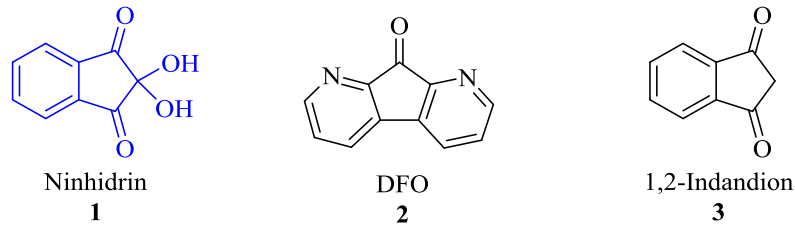
Şema 3.16. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) hidrazinmonohidrat ile reaksiyonu	38
Şema 3.17. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon' un (16) 1,3,5-trihidroksibenzen ile reaksiyonu	39
Şema 3.18. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 1-feniletanol ile reaksiyonu	39
Şema 3.19. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) <i>p</i> -fenilendiamin ile reaksiyonu	40
Şema 3.20. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) <i>p</i> -toluidin ile reaksiyonu.....	41
Şema 3.21. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 4-kloroanilin ile reaksiyonu.....	42
Şema 3.22. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 4-bromoanilin ile reaksiyonu....	43
Şema 3.23. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) furfural alkol ile reaksiyonu	44
Şema 3.24. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) hidrokinon ile reaksiyonu	44
Şema 3.25. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 4-(2-hidroksietil)morfolin ile reaksiyonu	45
Şema 3.26. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon'un (17) 4-nitrofenil ile reaksiyonu	47
Şema 3.27. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon'un (17) <i>p</i> -anisidin ile reaksiyonu.....	48
Şema 3.28. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) 4-nitroanilin ile reaksiyonu....	49
Şema 3.29. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) furfuralamin ile reaksiyonu	50
Şema 3.30. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon'un (17) 1-feniletanol ile reaksiyonu	50
Şema 3.31. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) 4-metilsikloheksanol ile reaksiyonu	51
Şema 3.32. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) hidrazinmonohidrat ile reaksiyonu	52
Şema 3.33. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) 1,3,5-trihidroksibenzen ile reaksiyonu	52
Şema 3.34. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) etanolamin ile reaksiyonu.....	53
Şema 3.35. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) <i>p</i> -fenilendiamin reaksiyonu ...	54
Şema 3.36. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) <i>p</i> -toluidin ile reaksiyonu.....	55
Şema 3.37. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) 4-kloroanilin ile reaksiyonu...55	
Şema 3.38. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon'un (17) 4-bromoanilin ile reaksiyonu..56	
Şema 3.39. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) furfural alkol ile reaksiyonu ...57	
Şema 3.40. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) hidrokinon ile reaksiyonu	58
Şema 3.41. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) 4-(2-hidroksietil) reaksiyonu .58	

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Gizli parmak izi tespitinde kullanılabilir ter bezi bileşimleri....	13
Çizelge 2.2. Bir parmak izi bileşiminde bulunan amino asitlerin miktarı	13
Çizelge 2.3. Bazı bileşiklerin yüzey özelliklerine göre etkinlikleri.....	14
Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar, özellikleri, markaları ve bulunduğu kurum	27
Çizelge 3.2. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiğinin çeşitli nükleofillerle gerçekleştirilen reaksiyonların şartları ve elde edilen ürünler.....	34
Çizelge 3.2. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiğinin çeşitli nükleofillerle gerçekleştirilen reaksiyonların şartları ve elde edilen ürünler	35
Çizelge 3.3. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (17) bileşiğinin çeşitli nükleofillerle gerçekleştirilen reaksiyonların şartları ve oluşan ürünler	48
Çizelge 3.3. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (16) bileşiğinin çeşitli nükleofillerle gerçekleştirilen reaksiyonların şartları ve oluşan ürünler (Devamı)	49
Çizelge 3.4. Bandey skalası	63
Çizelge 4.1. Naftakinon bileşiklerinin ¹ H ve ¹³ C NMR verileri.....	64
Çizelge 4.1. Naftakinon bileşiklerinin ¹ H ve ¹³ C NMR verileri (devamı).....	65
Çizelge 4.2. Antrakinon bileşiklerinin ¹ H ve ¹³ C NMR verileri	66
Çizelge 4.2. Antrakinon bileşiklerinin ¹ H ve ¹³ C NMR verileri (devamı).....	67
Çizelge 4.3. Kadın donörlerden alınan parmakizleri ile farklı gözenekli yüzeylerde süstitüe naftakinon bileşikleriyle (62, 63, 64, 65, 66, 67, 68 ve 69) gerçekleştirilen parmakizi testlerinin sonuçları	68
Çizelge 4.4. Erkek donörlerden alınan parmakizleri ile farklı gözenekli yüzeylerde süstitüe naftakinon bileşikleriyle (62, 63, 64, 65, 66, 67, 68 ve 69) gerçekleştirilen parmakizi testlerinin sonuçları.....	68
Çizelge 4.5. Kadın donörlerden alınan parmakizleri ile farklı gözenekli yüzeylerde süstitüe antrakinon bileşikleriyle (70, 71, 72, 73, 74 ve 75) gerçekleştirilen parmakizi testlerinin sonuçları	82
Çizelge 4.6. Erkek donörlerden alınan parmakizleri ile farklı gözenekli yüzeylerde süstitüe antrakinon bileşikleriyle (70, 71, 72, 73, 74 ve 75) gerçekleştirilen parmakizi testlerinin sonuçları	82

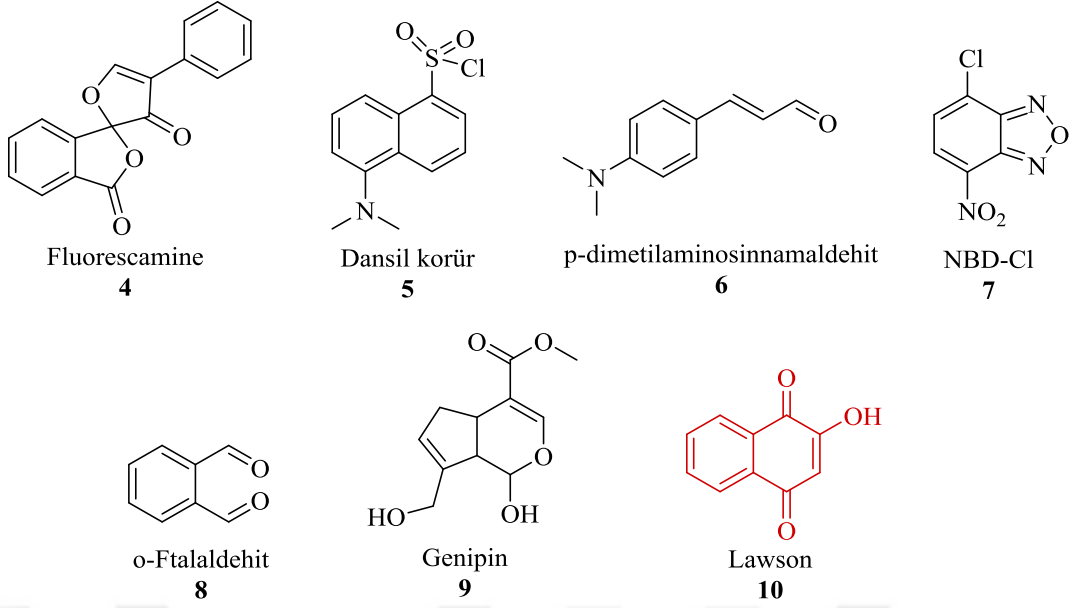
1. GİRİŞ

Parmak izleri adli ve kriminal soruşturmalarda kullanılan en önemli delillerdir. Parmak izleri sayesinde suçlu ve mağdur kişiler belirlenebilir. Parmak izleri ilk olarak 1982 yılında delil olarak kullanılmıştır (Drochioiu ve ark., 2013). Bir soruşturma kapsamında suçlunun ya da mağdurun belirlenebilmesi için kullanılacak en güvenilir deliller, parmak izleridir (Sapse ve Petraco, 2007). İzler gözeneksiz, gözenekli ve yarı gözenekli olmak üzere üç farklı yüzeyde bulunabilir. Bu yüzeyler de kendi içinde farklılık göstermektedir. Bu üç yüzey arasından parmak izinin en zor tespit edildiği yüzey gözenekli yüzeylerdir. Gözenekli yüzeylere termal kâğıt, fotokopi kağıdı, gazete, fatura, karton, ahşap ve selüloz türde malzemeler örnek verilebilir. Bu tarz yüzeylerde oluşan parmak izlerine “gizli parmak izleri” denir. Bu izler çıplak gözle görülemezler. Gözeneksiz yüzeylerde parmak izlerinin tespiti için son derece kullanışlı ve basit yöntemler mevcut iken gizli parmak izlerinin görünür hale getirilmesi için özel reaktifler ve çoğunlukla ileri görünür hale getirme işlemleri uygulanmalıdır. Bu amaçla kullanılan reaktifler ninhidrin **1**, 1,8-diazofluoren-9-on (DFO) (**2**) ve 1,2-indandion (IND)’dur (**3**) (Şema 1.1 ve Şema 1.2). Sınırlı sayıdaki bu reaktifler üzerinde hala yoğun şekilde çalışılmaktadır.



Şema 1.1. Gizli parmak izlerinin tespitinde kullanılan parmak izi reaktifleri

Gözenekli yüzeylerdeki gizli parmak izlerinin tespitinde yaygın olarak kullanılan metotlar doğal deri salgılarında bulunan aminoasitlerin belirlenmesine dayanmaktadır. Ayrıca yağ ve kirleticilerden kaynaklanan izlerden de yararlanılmaktadır. Kağıttan yapılmış maddelerde bulunan selüloza parmak salgılarındaki aminoasitler sıkı bir şekilde tutunurlar. Bu izler kâğıt ıslak değilse ve parmak izleri yoğun neme maruz kalmadıysa 40 yıl boyunca korunabilirler (Jelly ve ark., 2009).

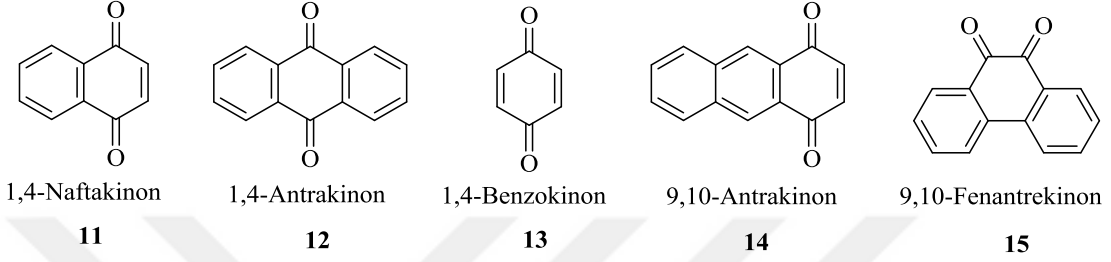


Şema 1.2. Gizli parmak izlerinin tespitinde kullanılan alternatif parmak izi reaktifleri

Günümüzde gizli parmak izlerinin tespitinde çeşitli reaktifler kullanılmasına rağmen yeni reaktiflerin geliştirilmesi oldukça önemlidir. Araştırmacılar yeni reaktiflerin geliştirilmesi konusunda doğal ürünlerden yararlanmışlardır. Bu doğrultuda *Gardenya* bitkisinden genipin **9** ve *Lawsonia inermis* bitkisinden lawson **10** bileşiklerini elde etmişlerdir. Bu bileşiklerinin oda sıcaklığında güçlü floresans verme özelliği nedeniyle rutin teknikler yerine kullanılması düşünülen alternatif reaktifler olmuşlardır (Aumeer-Donovan ve ark., 2009; Jelly ve ark., 2008).

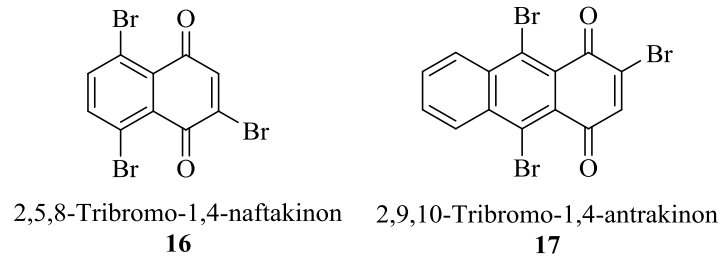
Araştırmacılar gizli parmak izlerinin tespitinde yeni reaktifler geliştirmek için kinon türevli bileşiklerden yararlanmışlardır. Kinonlar doğada çok yaygın olarak bulunan aromatik bileşiklerdir. Pek çok bitki familyasına ait bitkilerde bulunmakla birlikte fungi, alg ve bakteriden de izole edilmişlerdir. Kinonlar kimyasal yapılarından dolayı benzokinonlar, antrakinonlar, naftakinonlar ve fenantrekinonlar olmak üzere sınıflandırılırlar (Şema 1.3) (Lopez ve ark., 2014). Naftakinonlar, antrakinonlar ve bunların türevleri sergiledikleri özellikler ve geniş kullanım alanları nedeniyle geçmişten günümüze son derece ilgi çeken ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bileşikler olmasına rağmen parmak izi tespitinde bu bileşikler ile ilgili çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu bileşiklerin sitotoksik, antitümör, antiviral, antiplatelet (Lien ve ark., 1997), antialerjik, antimalarial, antibakteriyel, antifungal ve antiproliferatif aktivitesi gibi biyolojik etkinliklerini çeşitlendirmek amacıyla çok sayıda 1,4-naftakinon (**11**) ve 1,4-antrakinon (**12**) türevi bileşik sentezlenmiştir (Tandon ve ark., 2009).

Gizli parmak izi tespiti ile ilgili Jelly ve çalışma grubu 1,4-naftakinon türevli bileşiklerin testlerini gerçekleştirmiştir (Jelly ve ark., 2008; 2009; 2010) fakat bu çalışmalar birkaç bileşik ile sınırlı kalmıştır. Kinon ailesinin en önemli üyelerinden antrakinonlar ise kullanım alanı çok geniş olan son derece etkili boyalardır. Buna rağmen bugüne kadar bu bileşiklerin parmak izi reaktifi olarak kullanılabilirliğine yönelik literatürde herhangi bir çalışma mevcut değildir. Yapılan bu tez çalışmasında literatürdeki bu eksiklik giderilmeye çalışılmıştır.



Şema 1.3. Kinon bileşiklerinin temel kimyasal yapıları (Lopez ve ark., 2014)

Bu tez çalışmasında başlangıç maddesi olarak 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (**16**) ve 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (**17**) (Şema 1.4) bileşikleri kullanılmıştır. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (**16**) ve 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (**17**) bileşiklerinde 2-konumunda bulunan brom atomunun O-, N- ve S- atomu içeren nükleofillerle yerdeğiştirme tepkimeleri gerçekleştirilerek 2- O, N ve S sübtitüe-1,4-naftakinon ve sübtitüe-1,4-antrakinon bileşiklerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

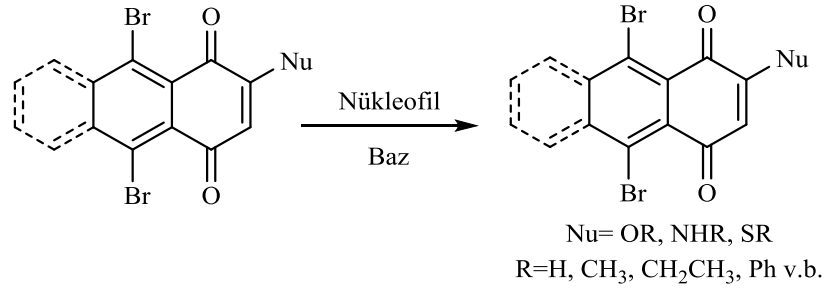


Şema 1.4. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (**16**) ve 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (**17**) bileşiklerinin kimyasal yapıları

Bu çalışmanın ilk aşamasında 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (**16**) ve 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (**17**) bileşiklerinin çeşitli N-, S- ve O- atomu içeren nükleofillerle yer değiştirme tepkimelerini gerçekleştirmektir. Daha sonra sentezlenen 2-sübtitüe-5,8-dibromo-1,4-naftakinon ve 2-sübtitüe-9,10-dibromo-1,4-antrakinon bileşiklerinin yapıları aydınlatılmıştır.

Çalışmamızın sonraki aşamasında ise saf kinon bileşiklerinden hazırlanan çözeltiler ile farklı kâğıt yüzeylerinde ve farklı donörlerden toplanan gizli parmak izleri ile muamele edilmesi ve bu bileşiklerin parmak izi reaktifi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmada kriminal testlerde kullanılmak üzere yeni ve etkili parmak izi reaktiflerinin literatüre kazandırılması hedeflenmiştir. Ana odak, renkli bileşikler oluşturmak ve ikincil işlemleri ortadan kaldırmaktır. Özellikle lawson gibi doğal ürünler tez çalışmasının ilham kaynağı olmuştur. Kınadaki aktif boya maddesi mevcut parmak izi reaktifleri ile yapısal benzerliklere sahiptir. Sentezlenen naftakinon ve antrakinon türevleride kâğıt yüzeyler üzerinde renkli parmak izleri geliştirmede oldukça başarılı olmuştur. Sonuç olarak bu tez kapsamında yapılması amaçlanan çalışmalar şu şekilde özetlenebilir:

1. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (**16**) ve 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (**17**) bileşiklerinin O-, N- ve S- atomu içeren nükleofillerle reaksiyonu ile 2- sübstitüe-1,4-naftakinonların ve antrakinonların eldesi (Şema 1.5),
2. 1,4-naftakinon (**11**) ve 1,4-antrakinon (**12**) türevlerinin eldesi sırasında yeni yöntem ve metodların oluşturulması,
3. Elde edilen bileşiklerin parmak izi reaktifleri olarak incelenmesi.



Şema 1.5. Tez çalışmasında hedeflenen sentezler

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Kinon bileşikleri materyal bilimi, nanoteknoloji ve tıpta çok önemli bir yere sahiptir. Özellikle arillenmiş kinon bileşikleri boya endüstrisinde kullanılmaktadır (Fujiwara ve ark., 2011). Naftakinon bileşikleri renkleri sarı-kırmızı aralığında olan doğal ve sentetik boyalar olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler ve türevleri doymamış karbonil bileşikleridir. Karbonil gruplarıyla çift bağlar arasındaki konjugasyon nedeniyle 1,4-naftakinonlar güçlü renk verme özelliğine sahiplerdir (Lopez ve ark., 2014).

1,4-Naftakinonlar ve 1,4-antrakınonlar pek çok doğal ürünün yapısında bulunmaktadır. Doğal kinonların ve onların sentetik analoglarının biyolojik aktif bileşiklerin ve ilaçların eldesinde önemli birer başlangıç bileşiği (Woo ve Kim, 2012) olmaları sebebiyle bu bileşiklerin sentezinde yeni metodolojilerin geliştirilmesi son derece önemlidir (Silva ve ark., 2005). Özellikle azot ve kükürt atomu içeren 1,4-naftakinonlar ve 1,4-antrakınonlar antiviral ve antifungal gibi biyolojik aktivite özelliği gösterirler. Ayrıca son zamanlarda yapılan çalışmalarda halojen atomu içeren naftakinon türevlerinin etkili birer antifungal bileşik oldukları ispatlanmıştır (Anderson, 2005).

Doğal biyolojik aktif kinonlarda en çok S, N ve O atomu içeren 1,4-naftakinon ve 1,4-antrakınon türevleriyle karşılaşılmaktadır. Sulu ortamda N, O ve S atomu içeren nükleofillerle 1,4-kinonların yer değiştirme tepkimeleri incelendiğinde bu ortamda O-nükleofillerine kıyasla N ve S- nükleofillerinin daha iyi tepkime verdiği belirlenmiştir. Reaksiyon karışımına sürfaktan olarak sıradan çamaşır deterjanı veya soydum dodesil sülfat eklenmiş ve yeni şartlar altında oksijen içeren nükleofillerin 1,4-naftakinonlarla çok yüksek verimlerle reaksiyona girdiği belirlenmiştir (Tandon ve Maurya, 2010). Naftakinon çekirdeği son derece reaktiftir. Naftakinon ve antrakınon türevi bileşikler radikal katılma, Diels-Alder reaksiyonları, aromatik yer değiştirme reaksiyonları, foto-kimyasal reaksiyon ve nükleofilik katılma gibi pek çok farklı türde reaksiyonu gerçekleştirmektedir (Kutyrev ve Moskva, 1991).

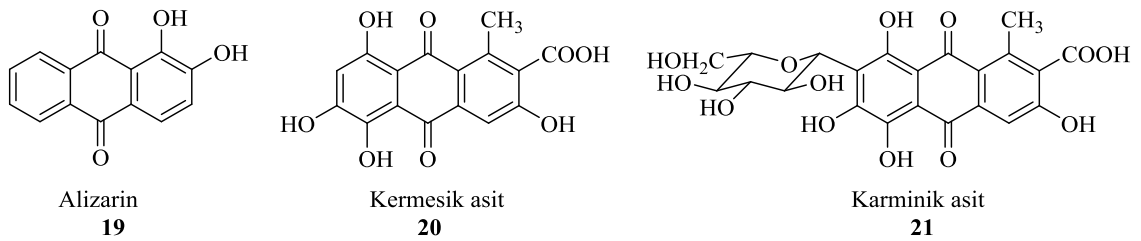
Araştırmacılar kinon türevlerini elde edebilmek için kinonların öncelikli olarak halojenli türevlerinin eldesini müteakip palladyum katalizli kenetlenme ve radikalik kenetlenme reaksiyonunu da içeren farklı metotlara yönelmişlerdir (Fujiwara ve ark., 2011). 2,3-Dibromo-1,4-naftokinon (**18**) ile gerçekleştirilen reaksiyon ürünleri 400 ve 600 nm arasında UV spektrumunda kırmızı renk göstermektedir.

Amino türevli 1,4-naftakinonların ve 1,4-antakinonların bir çoğu doğal ürünlerin bileşenidir ve bu ürünler önemli biyolojik uygulamalar için yani sentetik olarak gerçekleştirilecek sentezlerde ara madde olarak anahtar rol oynar ve boyar özelliklerinden çeşitli alanlarda yararlanılmaktadır (Sunita Salunke-Gawali ve ark., 2014). 1,4-Antrakininler ve 1,4-naftakinonlar tümörlü hücrelerde büyüme inhibitörleri olarak, optoelektronik boyalar ve organik iletkenler gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Fakat literatürde 9,10-dioksijene edilmiş çok az sayıda sentetik 1,4-antrakinin bileşiği vardır (Lopez ve ark., 2014).

Kinon türevli bileşiklerin biyoaktif özellikleri üzerine çalışmaların yoğunlaşması araştırmacıların kinonların boyar özelliklerine olan ilgisini azaltmıştır. Fakat doğal bir ürün olan lawson'un **10** keşfi ile beraber araştırmacılar kinon türevli bileşiklerin boyar özelliklerinden yararlanarak parmak izi tespitini yeni bir araştırma konusu haline getirmişlerdir. Lawson **10** içeren kına 4000 yıldan fazla bir süredir saç ve vücut boyası olarak kullanılmaktadır (Jelly ve ark., 2008).

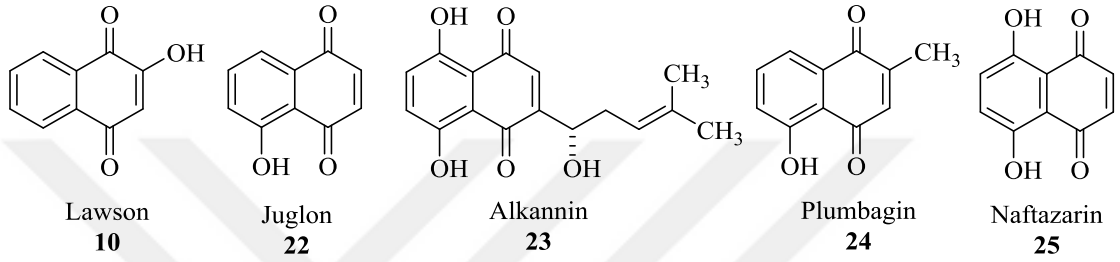
2.1. Naftakinon ve Antrakinin Boyaları

Antrakininler azo boyalarının ardından ikinci en önemli boya sınıfıdır ve bu boyalar arasında bilinen en eski boyalar da bulunmaktadır. 4000 yıllık mumyaların sargılarında antrakinin boyaları bulunmuştur. Sentetik boyalar olan azo boyalarının aksine bütün önemli kırmızı doğal boyalar antrakinin türevleridir. Antrakinin boyalarının yapısı daha çok 9,10-antrakinin' a (**14**) dayanır (Şema 2.1). Bu bileşik renksizdir. Ticari olarak kullanışlı boyaları üretmek için bir veya daha fazla amino ve hidroksil gibi kuvvetli elektron verici grupların alfa pozisyonlarına bağlanmalıdır (Hunger, 2003).



Şema 2.1. Antrakinin boyalarına birkaç örnek

Çok sayıda naftakinon boyası (Şema 2.2) bitkilerde doğal olarak bulunur ve geçmişte bunların çoğu boyar madde olarak kullanılmıştır. Sentetik analogları üzerine çalışmalar 1861 yılında Roussin tarafından naftazarinin keşfinden sonra başlamıştır. Naftazarin **25** ve türevleri ilk olarak odun ve ipek boyamada kullanılmıştır. Naftakinonlar antrakinonlarla benzer şekilde renk verme özelliğine sahiplerdir fakat molekül büyüklükleri antrakinona kıyasla daha küçüktür. Bu nedenle naftakinonlar örneğin plekorik boyalar olarak bazı özel uygulamalar için antrakinon boyalarına kıyasla daha kullanışlı bir alternatif sunar (Hunger, 2003).



Şema 2.2. Naftakinon boyalarına birkaç örnek

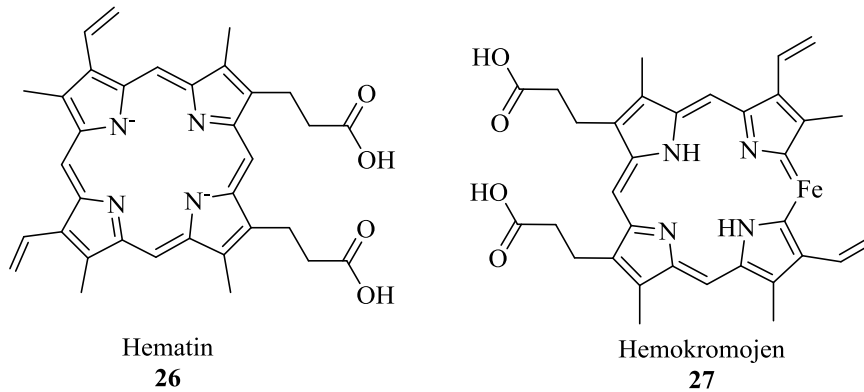
2.2. Parmak İzi Tespiti ve Parmak İzi Çalışmalarının Tarihçesi

Gizli parmak izi gelişimi, çoğu geçtiğimiz yüzyılda evrimleşmiş olan çok çeşitli optik, fiziksel ve kimyasal süreçlerle sağlanabilir. Bazı teknikler sürekli olarak değiştiği için, laboratuvara veya olay yeri işlemeye katılanların iyi eğitilmiş olmaları zorunludur (Trozzi ve ark., 2000; Kent, 1998). Suç mahallerinde bulunan ya da laboratuvarında geliştirilen parmak izleri, gizli baskı terimi ile ilişkili olmasına rağmen, patent, gizli veya plastik izler olarak kategorize edilir (Lee ve Gaennslen, 2001). Kriminal alanda parmak izi tespiti yüzey özelliklerine göre farklılık göstermektedir. Özellikle kağıt yüzeyler günümüz hayatında sıklıkla kullanılan ve gizli parmak izlerini taşıyan fiziksel delillerdir.

Adli araştırmalarda kişiler, nesnelere ve yerler arasındaki bağlantıyı kurma becerisi son derece önemlidir. Bu bağlantıyı kurmak için parmak izlerinden yararlanmak sonuçların kesinliği açısından önem taşımaktadır. Çünkü parmak izi olarak bilinen elin yüzeyindeki izler sadece kişinin varlığını göstermekle kalmaz aynı zamanda kişinin tanımlanması için yeterli delil özelliği taşırlar. En yaygın karşılaşılan ise derinin maddeler üzerinde bıraktığı doğal deri salgıları ve çeşitli kontaminantlar (yağ, kir gibi) yardımıyla yüzeye bırakılan ve gözle görülemeyen gizli parmak izleridir.

Başarılı bir geri kazanım ve bunu izleyen analiz teknikleri sonucunda gizli parmak izlerinin ortaya çıkarılması fiziksel geliştiriciler ve kimyasal metodlar ile mümkündür (Lee ve Gaennslen, 2001). Parmak izi belirlemede önemli olan kullanılacak kimyasal metod ile uygun seçiciliği sağlayabilmektir. Özellikle parmak izinin bırakıldığı yüzey ya da materyaller gizli parmak izlerinin görünür hale getirilmesinde uygulanacak metodun seçilmesinde çok etkilidir. Kriminal alanda en çok karşılaşılan fiziksel deliller dökümanlar, ambalaj kağıtları, mektuplar, faturalar, senetler gibi kağıt parçalarından oluşmaktadır. Bu kağıt parçaları kişilerin kimliğinin tespit edilebilmesi konusunda önem taşımaktadır. Kağıt parçaları için gizli parmak izlerinin ortaya çıkarılması ağırlıklı olarak aminoasite duyarlı ajanların kullanıldığı bir alandır. Aminoasitler parmak izleri katmanlarının sulu komponentinde bulunur ve kağıt yüzeye transfer edildiklerinde yüzey ıslak ya da nemli olmadığı zaman minimal bir göç ile yapışır. Bu aminoasit kalıntıları yüzeyde uzun bir zaman diliminde kalabilirler (Jelly ve ark., 2010).

Parmak izleri, 110 yılı aşkın bir süredir kimlik tespiti için kanıt olarak kullanılmaktadır ve günümüzde en önemli kanıt türlerinden biri olarak görülmektedir. 2002 yılında İngiltere'de yaklaşık 330 000 suç olayından parmak izi bulguları yardımıyla yaklaşık 34 000 şüpheli tespit edilmiştir (Neumann ve ark., 2012). Geçmişten günümüze parmak izleri ile ilgili ilk çalışmalar 1853 yılında Teichmann tarafından gerçekleştirilmiştir (Teichmann, 1853). Bu çalışmada Teichmann tarafından hematin **26** ve daha sonra 1912 yılında yapılan diğer bir çalışmada ise Takayama tarafından (Takayama, 1912) hemokromojen **27** kristalleri üretilmiştir (Şema 2.3).



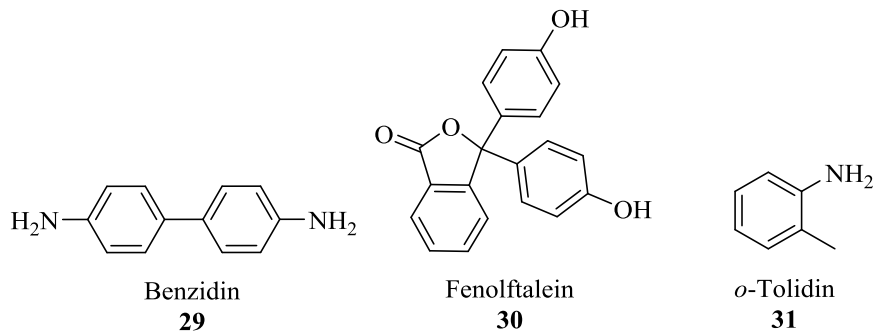
Şema 2.3. Hematin **26** ve Hemokromojen **27** bileşiklerinin kimyasal yapıları

Fakat hematin **26** ve hemokromojen **27** kullanılarak parmak izi tespiti sağlayan bu teknikler sadece kanın bulunduğu yüzeylerde kullanılmaktaydı ve kanın yüzeyden kazınmasını gerektirdiği için delillere zarar vermekteydi. Bunun üzerine delillere zarar vermeyecek yeni testler üzerine çalışılmıştır. 1862 Yılında Van Deen tarafından *guaiacum* bitkisinden elde edilen luminol **28** (Şekil 2.1) yeni parmak izi reaktifi olarak kullanılmaya başlanmıştır (Van Deen, 1862).



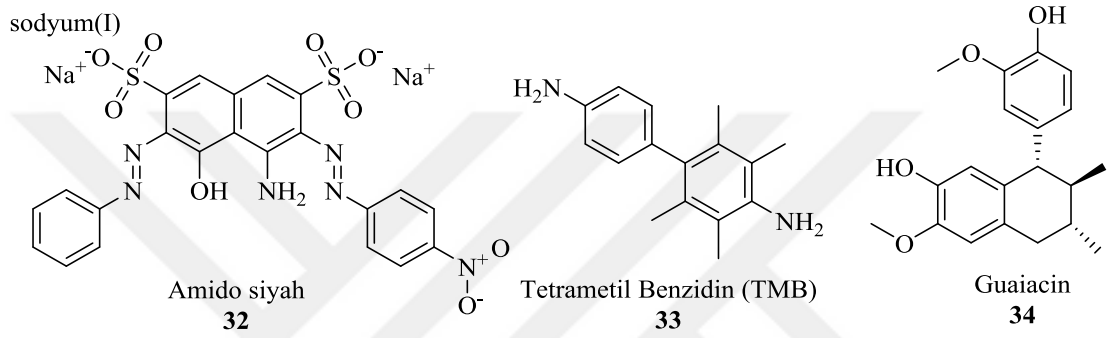
Şekil 2.1. *Guaiacum* bitkisi ve etken maddesi luminol'un **28** kimyasal yapısı

1904 Yılında Adidin ve Adler tarafından benzidin (**29**) kullanılarak parmak izleri tespit edilmiştir (Adler ve Adidin, 1904). Daha sonra benzidin'in (**29**) kullanıldığı parmak izi tespit yöntemini daha duyarlı hale getirmek için bu yöntem Medinger tarafından 1933 yılında (Medinger, 1933) revize edilmiştir. 1901 Yılında Kastle ve Shedd, 1903' te Meyer' in kanı saptamak üzere modifiye ettiği fenolftalein' i (Kastle ve Shedd, 1901) (**30**) kullanarak başka bir katalitik test geliştirmişlerdir. Kastle ve Amos tarafından 1906 yılında yapılan daha ileri araştırmalar, fenolftaleinin (**30**) kanda bulunan hemoglobinle reaksiyona girdiği kanıtlamıştır. Fenolftaleinin kullanıldığı bu test Kastle-Meyer testi olarak bilinir (Kastle ve Amos, 1906). 1912 yılında Ruttan ve Hardisty tarafından *o*-tolidin (**31**) (Ruttan ve Hardisty, 1912); 1937' de Specht tarafından luminol (3-amino-ftalhidrazid) (**28**) (Specht, 1937); ve 1939' da Gershenfeld tarafından *o*-toluidin (**31**) kullanılarak adli kullanım için yeni testler geliştirilmiştir (Şema 2.4) (Gershenfeld, 1939).



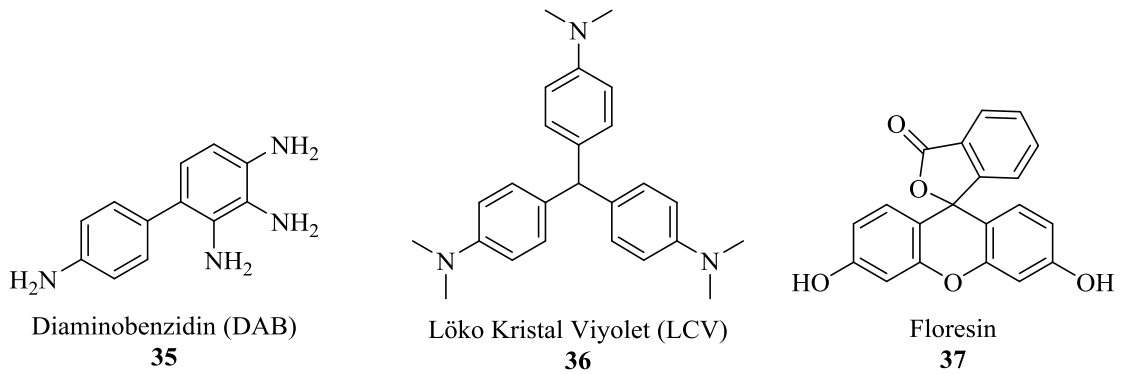
Şema 2.4. Kastle-Meyer testinde kullanılan kimyasallar

1911 Yılında Abderhalden ve Schmidt (Abderhalden ve Schmidt, 1911) ninhidrin **1** şişesinin etiketinde parmak izlerinin geliştiğini bildirmişlerdir. Bu keşif, 1951 yılına kadar Oden' in (Oden, 1954), aseton bazlı ninhidrin **1** formülasyonunu ürettiği zamana kadar parmak izlerinin saptanması için kullanılmamıştır. Protein boyası amido siyahının **32** kullanımı, adli araştırmalarda popüler hale gelmiş ve 1961 yılında Godsell tarafından adli bilim sempozyumunda tartışılmıştır (Godsell, 1963). 1976 Yılında Garner ve çalışma arkadaşları, tetrametil-benzidin (TMB)'in (**33**) (Şema 2.5) benzidin' den (**29**) daha güvenli ve daha etkili bir teknik olarak kullanılmasını önermişlerdir (Garner ve ark., 1976).



Şema 2.5. Adli araştırmalarda kullanılan parmak izi reaktifleri

Diğer olası testler için öneriler devam etmiştir; 1989 yılında Hussain ve Pound (Hussain ve Pounds, 1989) tarafından tetraamino-bifenil (TAB, diaminobenzidin, DAB olarak da bilinir) **35** (Hussain ve Pounds, 1989), Cheeseman ve DiMeo (Cheeseman ve DiMeo, 1995) tarafından Löko Kristal Viyolet (LCV) **36**, 1995 yılında Bodziak (Bodziak, 1996) tarafından floresin **37** parmak izleri tespitinde kullanılan yöntemler olarak literatürdeki yerlerini almıştır (Şema 2.6). Ayrıca 1969' da Crown ve 1974' te Morris ve Goode tarafından etkinliğini ve güvenliğini arttırmak için ninhidrin **1** formülasyonlarında birçok değişiklik yapılmıştır (Morris ve Goode, 1974).



Şema 2.6. Parmak izi tespitinde kullanılan diğer reaktiflerin kimyasal yapıları

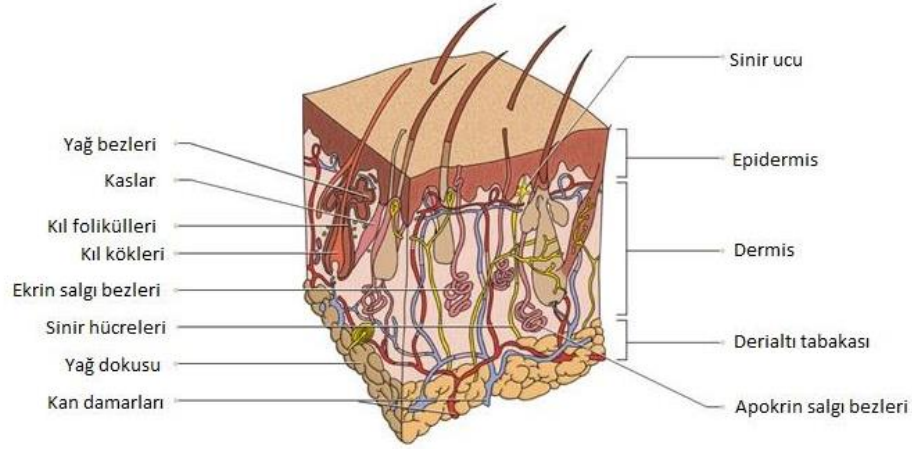
Ninhidrin **1** analoglarından birinin kullanımının parmak izlerinin tespitindeki duyarlılığı arttırdığı anlaşıldığında araştırmacılar ninhidrin **1** analogları üzerine çalışmalar yapmıştır. 1982 yılında Almog ve çalışma arkadaşları tarafından benzo ninhidrin **38** (Almog ve ark., 1982), 1988 yılında Almog ve Hirshfield tarafından 5-metoksininhidrin **39** (Almog ve Hirshfield, 1988) ve 1990 yılında Grigg ve çalışma arkadaşları tarafından 1,8-diazafluoren-9-on (DFO) (**2**) (Grigg ve ark., 1990) üzerine çalışmalar yapılmıştır. Tüm bu teknikler, esas olarak gözenekli yüzeyler üzerindeki gizli parmak izlerindeki amino asitlerle hedeflenmesine rağmen, kanda bulunan proteinler ile renkli veya floresan ürünlerle de reaksiyon göstermişlerdir. Oysaki suç mahallerinde çıplak gözle görülemeyen birçok gizli baskı mevcuttur. Bu gizli işaretlerin görüntülenmesi için hassas ve güvenilir geliştirme tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır (Wallace-Kunkel ve ark., 2007).

Proteinler ile reaksiyon veren reaktiflerin seçiciliğinin az olması sebebiyle araştırmacılar amino asit duyarlı reaktifleri incelemeye başlamışlardır. Bu incelemeler sonucunda doğal bir boya ve bir 2-sübstitüe-1,4-naftakinon türevidir olan lawson **10** ile 2008 yılında yapılan bir çalışmada bu bileşiğin gizli parmak izi reaktifi olarak kullanılabilirliği incelenmiş ve lawson' un **10** başta ninhidrin **1** olmak üzere aminoasitlerle tepkimesine dayanan parmak izi reaktiflerine alternatif olabileceği belirtilmiştir. Daha sonra bu konu üzerinde yapılan çalışmalar birkaç naftakinon türevidir ve birkaç makale ile sınırlı kalmıştır (Lopez ve ark., 2014).

2.3. Parmak İzi Oluşumunda Derinin Yapısal ve Anatomik Kompozisyonu

Deri insan vücudundaki en büyük organdır ve üç ana katmandan oluşur (Şekil 2.2): epidermis, dermis ve subkutan dokular. Dış tabaka, epidermis tabakasından oluşur ve keratinosit olgunlaşmasının gerçekleştiği yerdir (Ramotowski, 2001; Odland, 1991). Sonraki iki seviyede hücreler farklılaşır, çekirdeğini kaybeder ve hücreler arası boşluklara lipid salgırlar. Epiderminin en dış tabakası stratum corneum, zamanla ölü hücrelerin dökülmesiyle oluşan bir keratin tabakasıdır. Bu tabaka cildin daha derin kısımlarını koruyan önemli bir bariyer görevi görür. Dermis liflerden oluşur, hücrelere ve bağ dokusunun liflerinin içine gömülü olduğu hücre içi materyal, epidermise kuvvet ve besin sağlar. Ayrıca kıl folikülleri, yağ bezleri, apokrin bezler ve ekrin bezleri (ter bezleri) gibi kan damarları ve sinirleri de dahil olmak üzere özel yapılar bulunur.

Epiderminin bazal üretim alanında üretilen bazal hücreler, cildin dış tabakasında görülen sırt desenlerinden sorumludur (Watkins, 2013). Bir parmak izi, bir kişinin parmağının yüzeyindeki sırtların ve vadilerin benzersiz bir şeklidir (Hong ve ark., 1998).



Şekil 2.2. Derinin yapısal ve anatomik kompozisyonu

"Ter" salgısından sorumlu olan üç ana bez ekrin, apokrin ve sebakuzdur. Ekrin bezleri genelde vücudun her yerinde bulunur ve bu bezlerin salgıları gizli parmak izlerini geliştirmede kullanılır. Ter bileşimi yaklaşık % 99 oranında su olmasına rağmen çalışmalar önemli miktarda kimyasal bileşiklerin mevcut olduğunu gösterir. Yapılan çalışmalarda ter bileşiminde gizli parmak izleri geliştirmede kullanılacak 300' ün üzerinde bileşik olduğu tespit edilmiştir (Odland, 1991).

2.4. Parmak İzi Sıvısının İçeriği

Parmak izi sıvısı insan vücudunda ekrin, apokrin ve sebakuz bezlerinin salgıladığı kimyasal maddelerin karışımından oluşur (Çizelge 2.1) (Odland, 1991). Bu karışımın yaklaşık % 98,5 kadarı su ve % 0,5-1,5 kadar katı maddeden meydana gelmektedir. Bu katı ürünün 1/3' ü inorganik maddeler (NaCl, KCl), 2/3'ü organik maddeler (üre, uçucu yağ asitleri, formik asit, bütirik asit vb.) ve çok az miktarda da albumin içermektedir (Lee ve Gaeslen, 1991). Bu sıvı parmakların ilk boğumlarından tırnak diplerine kadar olan bölgedeki, deri üzerinde bulunan, papil hatları üzerinde sıralanan porlardan çıkar ve buralarda birikir. Parmakların herhangi bir yere teması ile papil hatlardan yüzeye aktarılan bu salgı, bu temas sonucunda gizli parmak izlerinin cisimler üzerinde kalmasına neden olur (Hadorn, 1967; Hamilton, 1965; Oro ve Skewes, 1965).

Çizelge 2.1. Gizli parmak izi tespitinde kullanılabilir ter bezi bileşimleri

İNORGANİK		ORGANİK	
Sodyum	Fosfat	Amino asit	Kreatin
Potasyum	Sülfat	Protein	Glikojen
Kalsiyum	Molibden	Glikoz	Yağ asitleri
Demir	Magnezyum	Laktat	Steroller
Klor	Kurşun	Üre	Vitamin
Flor	Kobalt	Pirüvat	
Brom	Bakır	Keratin	

2.4.1. Aminoasitler

Ninhidrin uygulamasında gizli izleri görselleştirmek için kritik önem taşıyan şey, aminoasitlerin ve proteinlerin konsantrasyonudur. Ekrin salgısında bulunan ilk aminoasit serin, β -naftalinsülfoserin olarak mikrobiyolojik bir yöntemle izole edilmiştir. Terde en çok rastlanan aminoasitler ise serin ve alanindir (Çizelge 2.2) (Ramasastry ve ark., 1970).

Çizelge 2.2. Bir parmak izi bileşiminde bulunan amino asitlerin miktarı (Hamilton, 1965)

AMİNO ASİT	MİKTAR (μ mol)
Serin	0.106
Glisin	0.071
Ornitin	0.034
Alanin	0.029
Asparajin	0.023
Treonin	0.018
Histidin	0.018
Valin	0.013

2.5. Parmak İzi Tespitinde Yüzey Özellikleri

Yüzey tipinin doğru şekilde tanımlanması parmak izine ulaşmada oldukça önemli bir adımdır. Yüzeyler genel olarak pürüzlü, pürüzsüz ve yarı pürüzlü (parlak) olarak üç sınıfa ayrılır. Gözenekli yüzeylerde genel olarak emici olan kağıt, karton, ahşap ve selüloz türde malzemeler bulunmaktadır. Aminoasit teknikleri aminoasitler emilip göç etmediğinde hareketsiz kalma eğilimlerinden dolayı oldukça tercih edilir (Almog, 2001). Pürüzsüz yüzeylerin emicilik ve absorblama özellikleri yoktur. Bu yüzeyler genelde nemi püskürten cilalı yüzeyler gibi görünür. Bu yüzeyler cam, metal, plastik, lake veya boyalı ahşap ve kauçuk içerir. Gözenekli yüzeylerde genellikle siyanoakrilat, çeşitli boyar maddeler ve tozlar ayrıca vakum yardımıyla metal biriktirme gibi teknikler kullanılır.

Pürüzsüz yüzeylerdeki parmak izi kalıntıları yüzeyin dışında olduklarından dış etkilere karşı daha duyarlıdır. Yarı gözenekli yüzeyler doğası gereği parmak izi kalıntısını absorbe etme özelliğindedir. Bu yüzeyler parlak karton, parlak dergi kapakları, bazı işlenmiş ahşap ve bazı selofan türde malzemelerden oluşur. Yarı gözenekli yüzeyler, gözenekli ve gözenekli olmayan yüzeyler için belirtilen proselere benzer biçimde muamele edilebilir (Guerrero, 1992; Kelly ve ark., 2001; Knaap ve Adach, 2002).

Çizelge 2.3. Bazı bileşiklerin yüzey özelliklerine göre etkinlikleri

TEKNİK	TİP (H:Kan, A:Amin, P:Protein)	YÜZEY ÖZELLİKLERİ *****= Mükemmel, *= Zayıf		
		Pürüzlü	Yarı Pürüzlü	Pürüzsüz
DAB	H	**	**	*
LCV	H	**	**	-
Floresan	A	*	*	-
DFO	A	*****	**	-
Ninhidrin	A	****	**	-
Asit siyah 1(metanol)	P	***	***	*****
Asit vıyolet 17	P	****	***	***
Asit sarı 7	P	-	-	*****

2.5.1. Gözenekli yüzeylerde gizli parmak izi tespiti

Kağıt ve karton gibi gözenekli yüzeyler için parmak izi tespitinde tipik bir sıra verilir. Optik tekniklerin uygulanmasının ardından, geliştirme yönteminin seçimi, maddenin ıslak olup olmadığına bağlıdır. Maddenin ıslak olması durumunda, gizli parmak izlerinin suda çözünen bileşeni artık mevcut olmayacaktır. Böyle bir durumda, fiziksel geliştiriciler tercih edilen bir yöntemdir. Diğer durumda uygulanabilecek teknikler DFO 2, ninhidrin 1, lawson 10, IND 3, genipin 9 ve metal tuzu tedavisini içerir. Fiziksel geliştiriciler daha sonra bu uygulamanın sonunda kullanılabilir (Lennard, 2001).

2.6. Parmak İzlerinde Baskı Türleri

Suç mahallerinde bulunan parmak izleri patent, latent veya plastik izler olarak kategorize edilir, ancak her üç tip de gizli baskılar terimiyle ilişkilidir (Lee ve Gaennslen, 2001). Patent baskısı sadece görünür bir belgedir.

Bu tür baskıların birçoğu çıplak gözle tamamen görülebilir ve sadece bir çeşit görüntüleme yöntemi kullanılarak korunma altına alınabilir. Patent baskının en iyi örneği cam yüzey üzerine bırakılan yağlı izlerdir. Patent baskılarında izlerin içeriği kan, boya, mürekkep, çamur veya toz olabilir. Gizli kelimesi gizli veya görünmeyen anlamına gelir. Gizli baskılar, gizli baskı kalıntısını ortaya çıkarmak üzere tasarlanmış fiziksel veya kimyasal bir işlem olmadıkça bulunmaz. Plastik baskılar temas sırasında cildin yumuşak bir yüzeye üç boyutlu özelliklerini aktarmasıyla oluşurlar. Sürtünmeyle derinin sırt yapısının bir kalıbını oluştururlar. Kıl, macun, balmumu, eritilmiş plastik, yağ ve boya plastik izlerin oluşturulması ve tutulması için elverişli olan yüzeylerdir (Lee ve Gaennslen, 2001).

2.7. Baskı Kalıntıları

Gizli baskı yatağında bulunan malzeme miktarı tipik olarak 10 ug' dan azdır ve yaklaşık 0.1 um' lik bir ortalama kalınlığa sahiptir (Scruton ve ark., 1975). Gizli baskı çeşitli bileşiklerin kompleks bir emülsiyonudur. Bir yüzeye biriktirildiğinde, baskının yaklaşık % 99' u sudan oluşur. Bu su biriktirmeden hızla buharlaşmaya başladıkça, baskı kurumaya başlar. Bu süreç, belirli reaktiflerin baskıyı görselleştirme yeteneğini değiştirmeye başlar. Örneğin, parmak izi tozu kurumuş bir gizli baskıda işe yaramaz, ancak ninhidrin **1** ve fiziksel geliştirici gibi diğer süreçler baskıları geliştirebilir (Mc Caldin, 1960). Gizli baskı kalıntısı genellikle suda çözünebilen ve suda çözünmeyen iki temel kategoriye ayrılır. Baskı içeriğinin suda çözünür kısmını tipik olarak tuzlar (örn., NaCl) oluşturur suda çözünmeyen kısmı ise ekrin salgısının oluşturduğu amino asitlerdir (ör. serin, glisin).

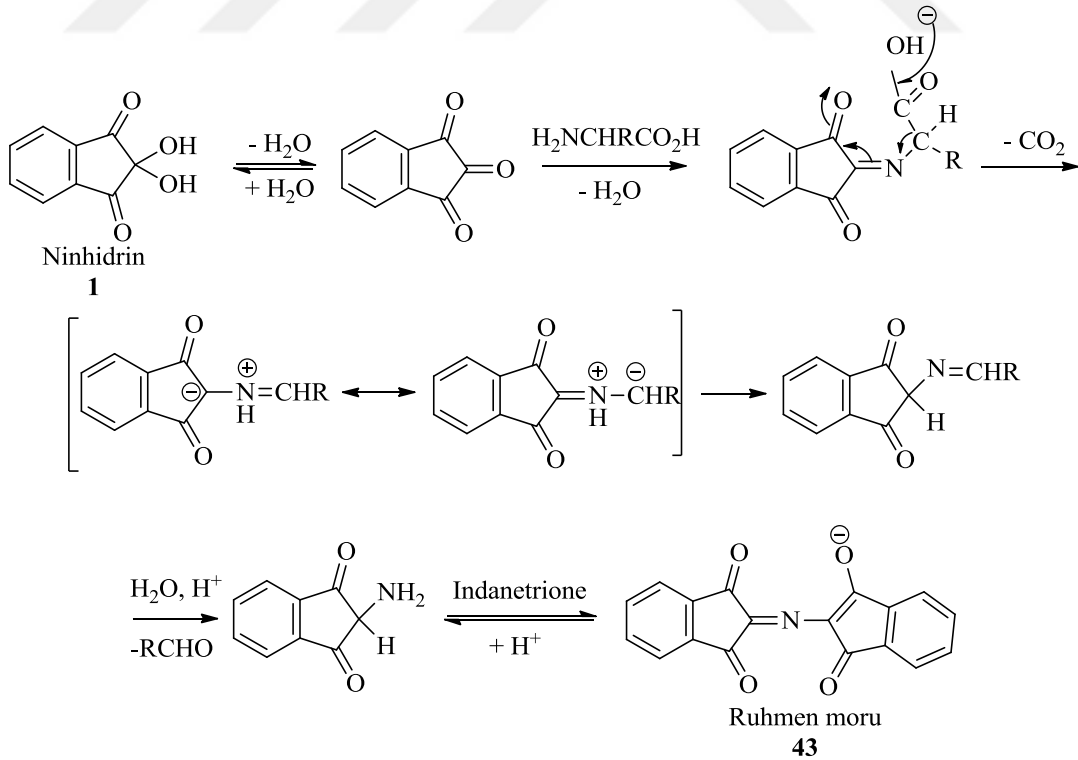
Ninhidrin **1** ve gümüş nitrat **40** gibi kimyasallar, tortunun bu suda çözünür kısmını görselleştirmek için etkili reaktiflerdir. Bu yüzden, 1970' lerde fiziksel geliştiricinin kullanılmaya başlanmasından önce, suya batırılmış belgelerden baskıların kurtarılması için güvenilir bir yöntem yoktu. Suda çözünmeyen kısım iki alt kategoriye ayrılabilir. Bu tortunun bir fraksiyonu, büyük, suda çözünmeyen moleküller (örneğin proteinler) içerir ve diğer fraksiyon esas olarak polar olmayan lipitlerden (örn., Yağlı asitler) oluşur. Fiziksel geliştirici gibi reaktiflerin, birinci fraksiyona benzer bileşiklerle tepkimeye girdiği düşünülmektedir ve petrol kırmızısı **41** veya nil kırmızısı **42** gibi reaktifler, ikinci fraksiyondan lipitler ile reaksiyona girmektedir (Boysen ve ark., 1984).

2.8. Amino Asit Duyarlı Gizli Parmak İzi Reaktifleri

2.8.1. Ninhidrin 1

Ninhidrin 1, ilk olarak 1910 yılında Siegfried Ruhemann'ın yanlışlıkla bir bileşiği hazırladığı zaman tanımlanmıştır (Ruhemann, 1910a). Ruhemann, hazırladığı bileşiğin, mor bir ürün üretmek için amino asitlerle reaksiyona girdiğini gözlemlemiştir (Ruhemann, 1910b). Tesadüfi olarak keşfettiği bu ve diğer reaksiyonlar (Ruhemann, 1911a; 1911b; 1911c), günümüzde Ruhemann moru **43** olarak bilinen renkli ürün (Ruhemann, 1911c) veren bir tepkimedir (Şema 2.7). Bunun üzerine biyolojik örneklerde eser miktarda amino asit ve protein ürünlerinin tespit edilmesinde reaksiyonun olası uygulanışı için bir yapı önerilmiştir (Ruhemann, 1911a).

1954 Yılında Oden ve von Hofsten tarafından gizli parmak izlerini geliştirmek için ninhidrinin kullanılabilceği öne sürülmüştür (Oden ve von Hofsten, 1954). O zamandan beri, ninhidrin gözenekli yüzeylerdeki baskıların görünür hale getirilmesi için kullanılan en yaygın reaktif halini almıştır (Lennard, 2001). Ninhidrin 1 reaksiyonu için kabul edilen genel mekanizma 1974 yılında Friedman ve Williams tarafından önerilmiştir (Friedman ve Williams, 1974) (Şema 2.7).



Şema 2.7. Ruhmen moru oluşumunda ninhidrinin aminoasitlerle reaksiyon mekanizması

Ninhidrin'in 1 avantajları;

- Reaksiyonları sonucu güçlü renk vermeleri,
- Düşük maliyet,
- İyi kontrast çözünürlük,
- Reaktifin üretilmesi kolay ve ucuz,
- Reaktifler farklı çözücü aralığında iyi bir çözünürlüğe sahip olmasıdır.

Ninhidrin'in 1 gözenekli yüzeylerde gizli parmak izleri geliştirmede başarılı olmasına rağmen, ninhidrinin bir dezavantajı zayıf baskıları algılamada floresan olmayan bir bileşik olmasıdır (Bicknell ve Ramotowski, 2008). Zayıf baskılarda kontrast eksikliği göstermektedir. Bu dezavantajı gidermek için yapılan çalışmalarda; kadmium veya çinko gibi metal tuzları ile muamele edilmesi ile güçlü floresan baskılar oluşturabileceği bulunmuştur (Wallace- Kunkel, 2007). Bir çinko tuzu ile muamele sonrasına parmak izleri mordan turuncu renge dönüşmüş ve 490 nm'de absorplanmıştır (Şekil 2.3). Kadmium ile yapılan muamele sonucunda ise mordan kırmızıya bir renk değişimi gözlemlenmiş ve 505 nm'de absorplanmıştır. Kadmium tuzu çinko tuzundan daha kararlı bir kompleks oluşturur, ancak kadmium daha yüksek bir toksisite göstermektedir, bu nedenle kullanımı önerilmez (Champod ve ark. 2004). İkincil işlemlerinde dezavantajlı olması lazer ve alternatif ışık kaynakları kullanılarak giderilmeye çalışılmıştır.

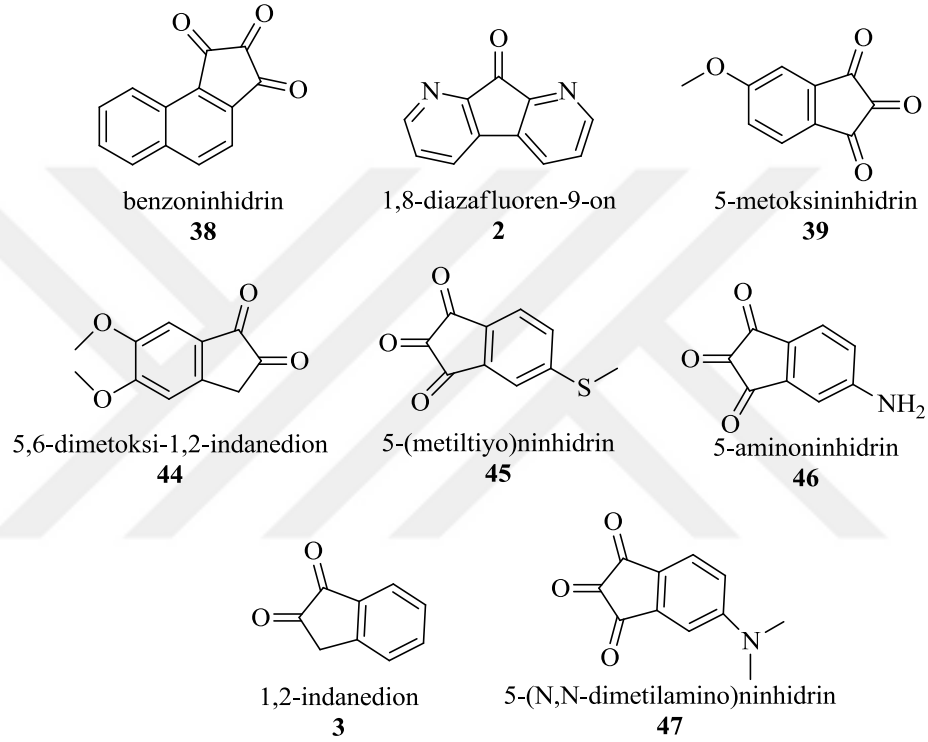


Şekil 2.3. Ninhidrin 1 ile geliştirilmiş parmak izi reaktifi (solda) ve çinko klorür solüsyonu uygulaması (ortada), mavi ışık altında (sağda)

2.8.2. Ninhidrin analogları

Parmak izlerinin kontrastının ve görselleştirmesinin iyileştirmesi ile ilgili konular ninhidrin formülasyonunun ve çalışma koşullarının basit bir şekilde modifiye edilmesiyle tamamen ortadan kaldırılamadığı anlaşılmıştır. Bunun üzerine araştırmacılar ninhidrin'e benzer yapısal özelliklere sahip çeşitli molekülleri araştırmaya yönelmişlerdir (Hansen ve Joullie, 2005).

1982 yılında Almog ve çalışma arkadaşları, bu yaklaşımı, parmak izi tespiti açısından geliştirmek için ninhidrin analogu olan özel olarak renklendirilmiş kompleksler geliştirmiştir ve sentezlenmiştir (Hark ve ark., 2001). Bu analoglardan bazıları (Şema 2.8) hem görselleştirmede hem de renk ve lüminesansta etkili bileşikler olmuştur. En çok dikkat çeken bileşikler ise 1,8-diazafluoren-9-on (DFO) (**2**) ve 1,2-indanedion (IND) (**3**) olmuştur. Çünkü bu bileşikler, gizli parmak izlerindeki amino asitlerle tepkime vermektedirler ayrıca ikincil bir işleme gerek duymadan renkli ve yoğun bir parlaklıkta izler üretmektedirler.

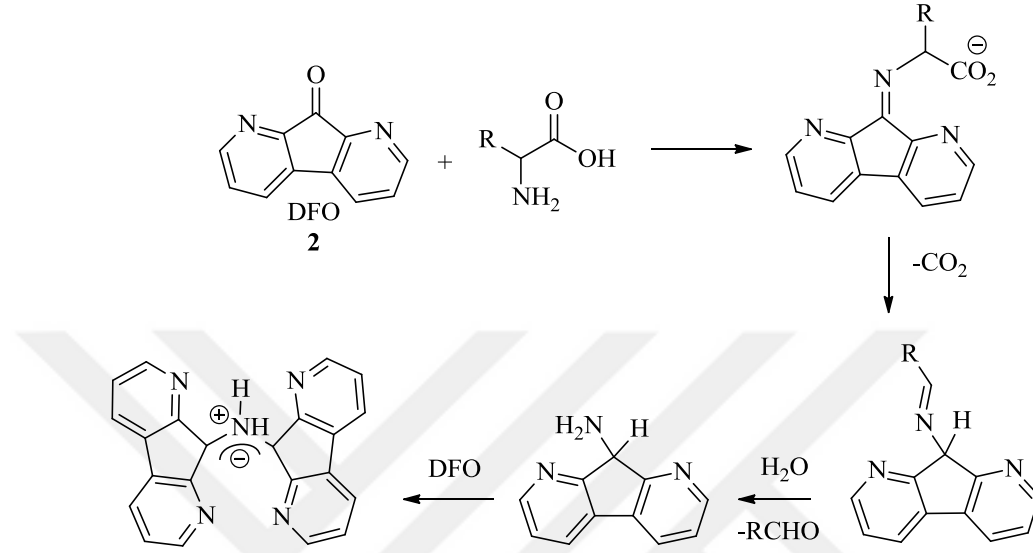


Şema 2.8. Parmak izi reaktifi olarak kullanılan ninhidrin **1** analoglarının kimyasal yapıları

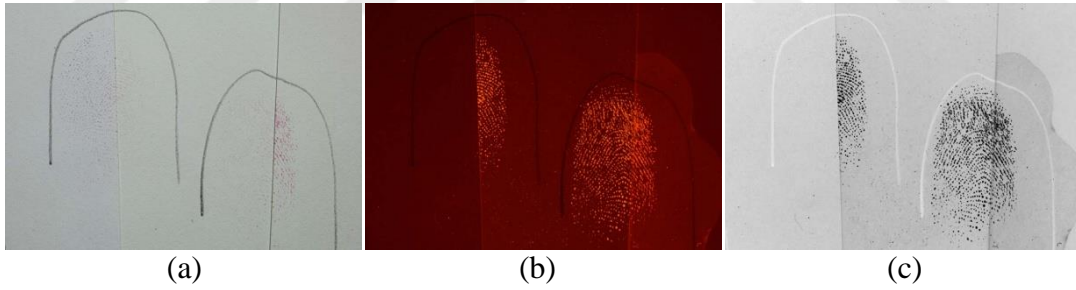
DFO **2**

DFO **2**, ilk kez 1950 yılında Druey ve Schmidt tarafından sentezlendi, ancak gözenekli yüzeylerde ilk kullanımı 1990 yılında Grigg ve Pounds tarafından gerçekleştirildi (Jelly ve ark., 2009). DFO **2** her ne kadar doğrudan bir ninhidrin analogu olmasa da, amino asitlerle benzer şekilde reaksiyona girdiği (Şema 2.9) için ninhidrin analogu olarak kategorize edilmiştir. Oluşan baskılar pembe-mor şeklindedir (Şekil 2.5) (Stoilovic ve Lennard, 2006). Oda sıcaklığında ikinci bir işleme gerek duymadan spesifik olarak güçlü lüminesans özelliklere sahip kırmızı bir ürün oluşturur (430-580 nm, 560-620 nm). Bu nedenle ninhidrin'e kıyasla daha avantajlıdır (Champod ve ark., 2004).

Reaksiyon ürününün izolasyonu ve tanımlanması, DFO' nun **2** bir aromatik amin oluşturan dekarboksilasyona ve hidrolize maruz kalan bir amin ara madde oluşturduğunu doğrulamıştır. Metal tuzları kullanımını ninhidrin **1** gelişimini arttırırken DFO **2** için metal uzularının kullanımı lüminesansta (Şekil 2.4) önemli bir gelişme göstermemiştir (Stoilovic ve Lennard, 2006).



Şema 2.9. DFO **2** ve bir amino asitin reaksiyon mekanizması

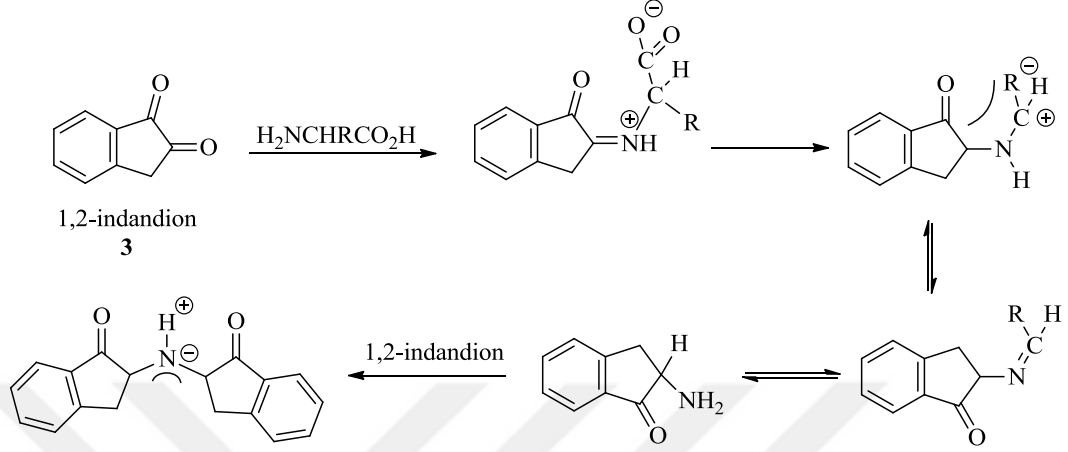


Şekil 2.4. Çinko klorür yardımıyla Solda ninhidrin, ortada DFO **2**, sağda 5-MTN **45** ile geliştirilmiş izler (a); 530 nm de turuncu filtre ile DFO **2** ve 5-MTN **45** floresans tepkime göstermiştir (b); gri sprey yardımıyla izlerin daha görünür hale getirilmesi (c)

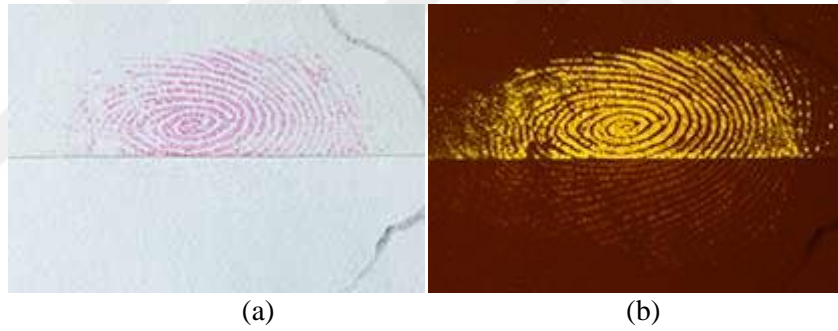
1,2-İndandion (IND) **3**

Ninhidrin analoglarına yönelik araştırmalarda parmak izi geliştirme konusunda ön plana çıkan başka bir ninhidrin analogu IND **3**' dir. IND **3**, 1997 yılında Joullié ve araştırma grubu tarafından sentezlenmiş ve gizli parmak izlerinin gelişimi için umut verici bir reaktif olarak değerlendirilmiştir (Bicknell ve Ramotowski, 2008). IND **3** ile gizli parmak izleri çalışıldığında baskılar ninhidrindeki gibi koyu baskılar oluşturmaz ama amino asitlerle reaksiyon (Şema 2.10) ürünleri oda sıcaklığında açık pembe lüminesan

(Şekil 2.5) özellik verir (Jelly ve diğerleri, 2009). Gizli baskılar ortama çinko klorür tuzlarının eklenmesiyle geliştirilebilir. Çinko klorür tuzları eklenmesi baskıların görünür rengini değiştirmez, ancak zayıf baskıların geliştirilmesi için kullanılabilir (Aumeer-Donovan ve ark., 2009).



Şema 2.10. 1,2-indanedion ve amino asitlerin reaksiyonu mekanizması



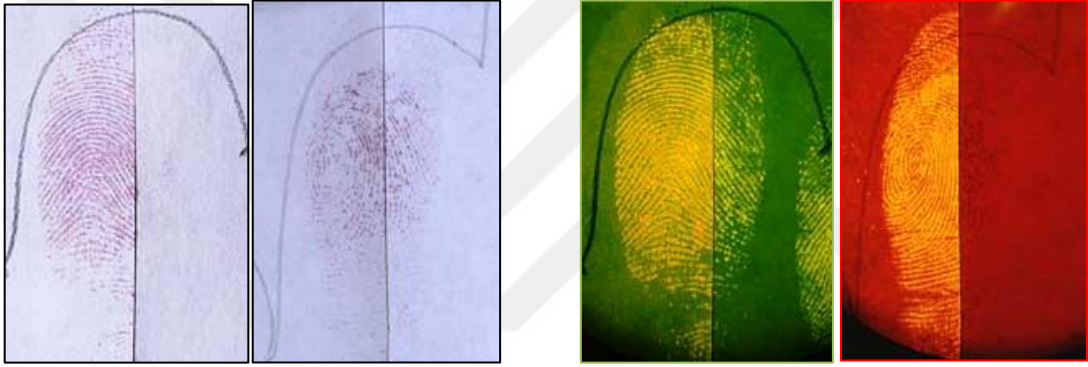
Şekil 2.5. IND (3) (üst) ile DFO (2) (alt) kıyaslaması (a), yeşil ışık altında (505 nm) turuncu filtre ile lüminesans özelliklerinin incelenmesi (b)

5-Metiltiyoninhidrin (5-MTN) 45

5-Metiltiyoninhidrin **45**, Madeleine Joullie ve Robert Heffner tarafından sentezlenmiştir (Heffner ve Joullie, 1991). 5-Metiltiyoninhidrin **45** normal ninhidrin gibi kağıt yüzeyler üzerinde amino asitlerle tepkime vererek mor baskılar oluşturmaktadır. Oluşan baskılar çinko klorür çözeltisiyle uygulandığında floresan hale gelir ve ninhidrin **1** ile geliştirilenlerden daha güçlü izler oluşur (Şekil 2.6). Ninhidrin **1** amino asitler veya proteinler ile reaksiyona girdiğinde oluşan kuvvetli mor renkli bileşik, nikel, bakır, kadmiyum ve çinko gibi çok sayıda metal iyonları ile kompleks oluşturabilir. Genellikle, bu kompleksleşme bir renk değişikliği getirir.

Ninhidrin **1** ile geliştirilmiş parmak izlerinin rengi, çinko ile muameleden sonra, mordan turuncuya dönüşür. 5-MTN **45** ile geliştirilmiş baskılar çinko ile işlendikten sonra kırmızı-mor bir renk elde edilir. Bu çinko kompleksi yeşil ışık altında güçlü bir şekilde floresan tepkime verir. Bu floresan görüntü DFO ile elde edilen floresan görüntüden daha iyidir. 5-MTN **45**, iyi bir görünürlük ve güçlü bir floresansı birleştirir. Bu nedenle, neredeyse hiç görülmeyen parmak izleri tanımlanabilir (Almog ve ark., 1992). 5-MTN'nin avantajları:

- Birçok uygulamada floresans etki gösterir.
- Aynı şartlar altında DFO ve ninhidrin'den daha etkindir.
- Oda sıcaklığında bile floresans geliştirebilir.



Şekil 2.6. 5-MTN **47** ile sırasıyla ninhidrin ve DFO kıyaslaması. Solda 5-MTN **45** ve sağda sırasıyla ninhidrin **1** ve DFO **2** uygulaması; aynı parmak izinin floresans görüntüsü

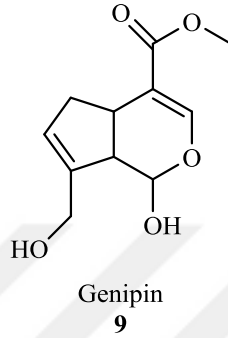
2.8.3. Alternatif parmak izi reaktifleri

Günümüzde ninhidrin'e **1** alternatif reaktifler; Fluoresamin **4**, *o*-ftaldehit **8** ve 7-kloro-4-nitrobenzo-2-oksa-1,3-diazol (NBD-klorid) (**7**) (Lee ve ark., 2001; Mi ve ark, 2005). Bununla birlikte, bu reaktifler ninhidrin **1** ve ninhidrin analogları ile karşılaştırıldığında dezavantajlı olmaları sebebiyle operasyonel kullanıma girmemişlerdir. Fluoresamin **4** ve *o*-ftaldehit **8**, UV ışığı altında parlayan ürünler oluşturmak için amino asitlerle reaksiyona girer fakat birçok kağıt materyalinde bulunan optik parlaticılar sebebiyle fotoluminesansın girişimi uygulamayı sınırlandırır (Lee ve ark., 2001). NBD-klorürün **7** amino asitlerle reaksiyon ürünleri, görünür bölgede uyarıldığında luminesans baskılar oluşturur. Fakat bazı kağıt yüzeylerinde amino asitler dışında, arka plan parlaklığını ya da kontrastı azaltan tanımlanmamış diğer bileşenlerle reaksiyona girdiği için spesifikliğe sahip değildir (Lee ve ark., 2001).

2.8.4. Doğal ürün bazlı parmak izi ajanları

Genipin 9

Genipin 9 (Şema 2.11), *Gardenya*'nın birçok farklı çeşidinden türetilmiştir. Araştırmacılar gıda endüstrisi, sentetik boyaların sağlığı ve güvenliği konularındaki artan endişeler sebebi ile doğal bir renklendirici olan genipine özellikle dikkat çekmişlerdir (Fujikawa ve ark., 1987; Paik ve ark., 2001).



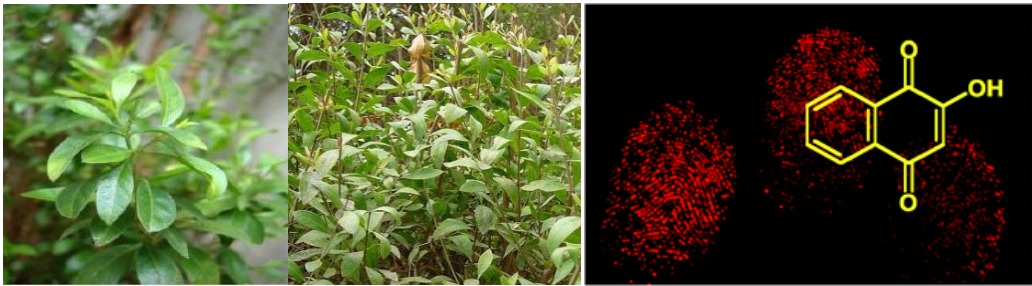
Şema 2.11. Genipin'in 9 kimyasal yapısı

Genipin 9, renksiz bir bileşiktir. Ancak deri ile temas ettiğinde silinmez mavimsi menekşe rengi üretir. Amino asitlerle çok hızlı bir şekilde reaksiyona girer (Almog ve ark., 2004; Dijerassi ve ark., 1960). TLC plakaları üzerinde yapılan bir incelemede genipin ürünleri Ruhemann morundan daha yüksek molar emilime sahip ve daha stabil olduğu bulunmuştur (Dijerassi ve ark., 1961). 2004 yılında Almog ve arkadaşları genipin' in 9 amino asitlerle tepkime veren bir bileşik olduğunu ortaya çıkarılmıştır (Jelly ve ark., 2009). Genipin 9, *Gardenia* meyvesinden elde edilen doğal bir üründür. 590 nm' de koyu mavi renk verir. Oda sıcaklığında güçlü floresans renk verme özelliği nedeniyle rutin teknikler yerine kullanılabilmesi düşünülen alternatif bir reaktif olmuştur. Ninhidrin 1 gibi reaktifler görünür izler elde etmek için ikincil işlemlere ihtiyaç duyarken genipin ikincil işlemlere ihtiyaç duymaz. Ayrıca diğer sentetik reaktifler ile karşılaştırıldığında doğal ürün olmasından dolayı çok düşük toksisiteye sahiptir (Shaheen ve ark., 2009). Genipin 9 parmak izi reaktifi olarak kullanıldığında renkli ve ışıldayan ürünlerin oluştuğu görülmüştür (Almog ve ark., 2008). Genipin 9, mevcut parmak izi reaktiflerine göre operasyonel avantajlar sağlamakta ve 600 nm' den büyük spektrumun kırmızı ucunda görünür izler oluşturmaktadır.

Reaksiyon mekanizması genipinin birincil aminler içeren basit bileşiklerle tepkimeye girdiğini ve bunun sonucunda heterosiklik aminlerin oluştuğunu göstermektedir. Bu aminler kısa zincirli dimer, trimer ve tetramer köprüleri içeren çapraz bağlama ağları oluşturmaktadır (Bulter ve ark., 2003; Mi ve ark., 2005; Chang ve ark., 2003; Fujikawa ve ark., 1988). Genipin'in **9** amino asitlerle reaksiyonunun birden fazla renkli bileşik ürettiği görülmüştür (Almog ve ark., 2004; Lee ve ark., 2003). Birden fazla renkli ürün oluşturmasının sebebi oksijen radikalının oluşturduğu polimerizasyon ve ara pigmentlerin karışımının dehidrasyonu yoluyla gerçekleşmektedir (Touyama ve ark., 1994a-1994b).

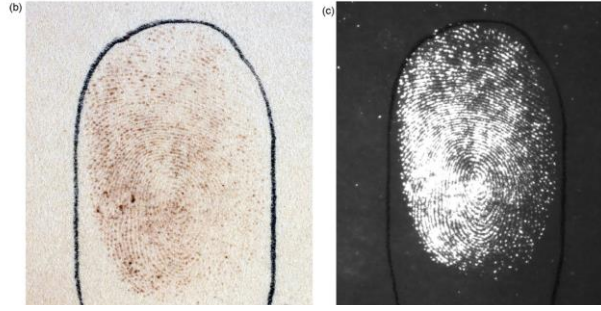
Lawson 10

2-Hidroksi-1,4-naftakinon (lawson) (**10**), *Lawsonia inermis* bitkisinin yapraklarından elde edilmektedir (Şekil 2.7) ve kınaya rengini veren madde olarak bilinmektedir. Jelly ve çalışma grubu tarafından lawson'un kâğıt yüzeyindeki parmak izlerinde bulunan aminoasitlerle mor-kahverengi bir ürün oluşturmak üzere reaksiyona girdiği ve aynı zamanda bu izlerin fotoluminesans özelliği gösterdiği ortaya konmuştur. Bu bileşik yeni bir parmak izi reaktifi sınıfının ilk üyesi olarak literatüre sunulmuştur (Jelly ve ark., 2008). Bir hidroksinaftakinon bileşiği olan lawson **10** ve diğer naftakinonların aminoasitlerle renkli ürünler verdikleri bilinmektedir (Şekil 2.12). Sübstitüe naftakinonlar bu nedenle potansiyel parmak izi reaktifi olarak önemli bir bileşik sınıfı oluşturmaktadır (Jelly ve ark., 2010).



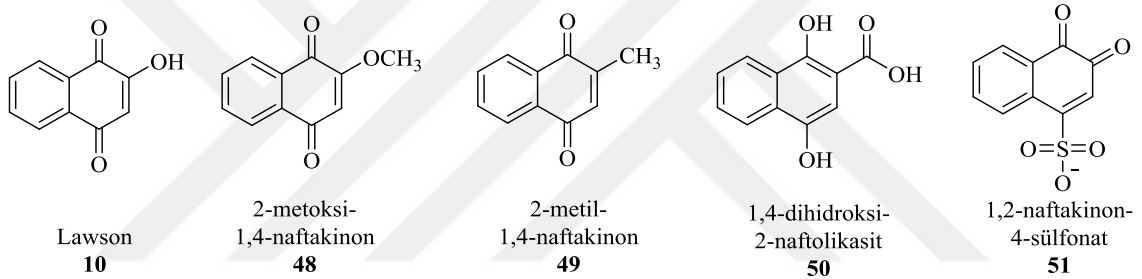
Şekil 2.7. Kına bitkisi ve etken maddesi lawson **10**'un kimyasal yapısı

Üzerinde gizli parmak izi bulunan bir kâğıt parçası parmak izinin görünür hale getirilmesi amacıyla lawson **10** çözeltisine daldırılıp daha sonra 1 saat süreyle 140-170 °C sıcaklıkta tutulmuştur ve neticede parmak izlerinin mor/kahverengi izler oluşturduğu görülmüştür. Bu izler ileri muamele gerektirmeden ışıldayan izlerdir (Şekil 2.8) (Jelly ve ark., 2010). Lawson' un **10** yanı sıra 1,2-naftakinon' un da sistein ve proteninlerle kahverengi/mor renkli ürün verdiği bilinmektedir (Jelly ve ark., 2010).



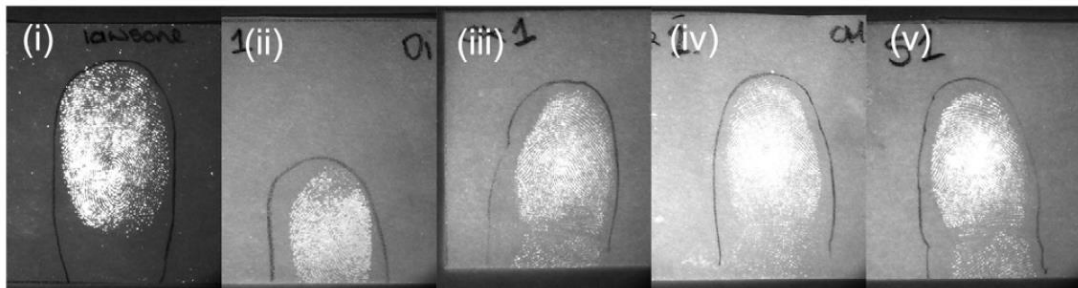
Şekil 2.8. Lawson **10** ile muamele edilen parmak izlerinin beyaz ışık (solda) ve fotoluminesans modda (sağda) görünümü (Jelly ve ark., 2010)

Daha sonra Jelly ve çalışma grubu 2-metoksi-1,4-naftakinon (**48**), 2-metil-1,4-naftakinon (**49**), 1,4-dihidroksi-2-naftolik asit (**50**) ve 1,2-naftokinon-4-sülfonat (**51**) bileşiklerinin (Şema 2.12), lawson'un **10** yanı sıra gizli parmak izlerindeki aminoasitlerle mor-kahverengi renkte bir ürün oluşturduğu ve aynı zamanda floresans özellik sergilediğini rapor etmişlerdir (Jelly ve ark., 2008; 2009; 2010).



Şema 2.12. Parmakizi reaktifi olarak önerilen 2-süstitüe-1,4-naftakinon türevleri

Yapılan bu çalışmada, oluşturulan parmak izleri 1,4-naftakinon (**11**) türevleri arasından seçilen 2-metoksi-1,4-naftakinonon (**48**), 2-metil-1,4-naftakinon (**49**), 1,4-dihidroksi-2-naftolik asit (**50**), 1,2-naftokinon-4-sülfonat (**51**) bileşiklerinin hazırlanan çözeltisi ile muamele edilmiştir. Tüm bileşiklerin mor-kahverengi ürünler oluşturdukları ve 555 nm' de fotoluminesans sergilediği görülmüştür (Şekil 2.9) (Jelly ve ark., 2010).



Şekil 2.9. Sırasıyla (i) lawson **10**; (ii) 1,4-dihidroksi-2-naftolik asit (**50**); (iii) 2-metoksi-1,4-naftokinon (**48**); (iv) 2-metil-1,4-naftokinon (**49**); (v) 1,2-naftokinon-4-sülfonat (**51**) bileşikleri ile muamele edilen parmakizlerinin fotoluminesans modda çekilmiş fotoğrafları

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez projesi kapsamındaki çalışmalar Gaziosmanpaşa Üniversitesi Biyomühendislik Bölümü Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

3.1. Araç ve Malzemeler

Manyetik karıştırıcı, döner buharlaştırıcı, cam malzemeler, etüv, ısıtıcı tabanca, hassas terazi, çok dalga boylu optik ışık kaynağı, dijital görüntüleme cihazı (fotoğraf makinesi), çeker ocak, buz makinesi, buzdolabı, UV lamba ve kabini, ütü, erime noktası tayin cihazı.

3.1.1. Çözücüler ve kimyasal maddeler

Reaktifler

Naftalin (Merck, 8.20846.1000, \geq %99), Antrasen (Fluka, 10790, $>$ %95), Br₂ (Merck, 1.01945.0250, \geq %99), AgClO₄ hidrat (Sigma-Aldrich, 1002043597, \geq %97), piridinyumklorokromat (Sigma-Aldrich, 101613892, \geq %98, PCC), NaOH (Merck, 1.06462.1000, \geq %97), trietilamin (Sigma-Aldrich, 101332173, \geq %99), K₂CO₃ (Sigma-Aldrich, 10123283, \geq %99)

Kurutucu Maddeler

Mavi silikajel, Na₂SO₄

Kullanılan Çözücüler

Çözücüler yüksek saflıkta temin edildiğinden tekrar saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı. Dötereo kloroform (\geq %99,8) (Merck, 103420.0500), Metilenklorür (Merck, 8.22271, %99), Karbontetraklorür (Riedel-deHaen, 32215, \geq %99,8), Hekzan (Merck, 1.04368, %95), Aseton (Sigma-Aldrich 24201, \geq %99), Etil Asetat (Sigma-Aldrich 27227, \geq %99.5), Kloroform (Merck, 1.02445.2500, \geq %99), Toluen (Merck, 1.08323.2500, \geq %99), Asetonitril (Merck, 8.00015.2500, \geq %99), Dietil eter (RPE, 447522, \geq %99.8), HFE 7100 (Novec).

3.1.2. Kolon ve ince tabaka kromatografisi dolgu maddeleri

Dolgu maddesi kolon kromatografisi için silika jel 60 (70–230 mesh ASTM, 230–400 mesh ASTM) kullanıldı. Reaksiyon takibinde ise 25 DC-Alufolien Silika jel 60 F₂₅₄ tabakalar kullanıldı.

Çizelge 3.1. Kullanılan cihazlar, özellikleri, markaları ve bulunduğu kurum

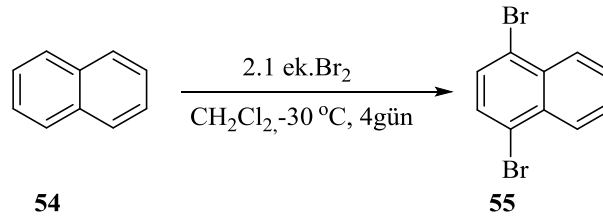
Kullanılan Cihaz	Cihazın Markası	Cihazın Bulunduğu Kurum
UV Lambası	CAMAG	Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Döner Buharlaştırıcı	HEIDOLPH	Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Çeker Ocak	TEZSAN	Gaziosmanpaşa Üniversitesi
NMR Spektrometresi (400 MHz)	BRUKER	Gaziosmanpaşa Üniversitesi
NMR Spektrometresi (600 MHz)	AGİLENT	Çankırı Karatekin Üniversitesi
FT/IR Spektrofotometresi	Jasco FT/IR 430	Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Kütle Spektrometresi	SHİMADZU	Amasya Üniversitesi
Erime Noktası Tayin Cihazı	Elektrotermal 1A-9100	Gaziosmanpaşa Üniversitesi

3.2. Deneysel Kısım

3.2.1. 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiğinin sentezi

2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiğinin sentezi literatür metoduna göre dört basamakta gerçekleştirilmiştir (Berkil Akar ve ark., 2013).

1,4-Dibromnaftalin'in (55) sentezi

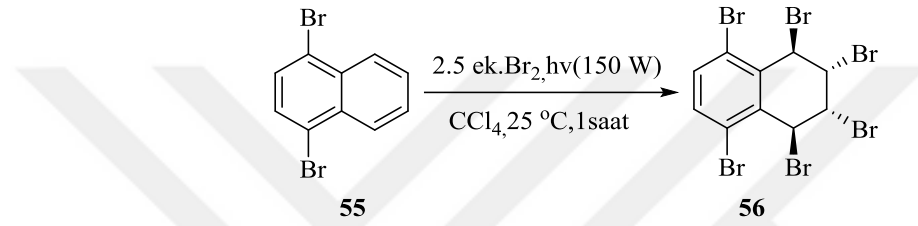


Şema 3.1. 1,4-Dibromnaftalin'in (55) eldesi

Şilifli bir balona (500 mL) içerisine naftalin'in (54) (8 g, 62,4 mmol) diklormetan (200 mL) içerisinde hazırlanan çözeltisi buzdolabının buzluğunda (-30 °C) soğumaya bırakıldı. Başka bir balonda 2,1 eşdeğer mol moleküler bromun (20,95 g, 164 mmol, 6,74 mL) diklormetan (30 mL) içerisindeki çözeltisi hazırlandı ve bu çözelti de buzdolabının buzluğunda (-30 °C) soğumaya bırakıldı. Naftalin (54) çözeltisi 30 dakika süreyle soğutulduktan sonra brom çözeltisi bir defada naftalin çözeltisine eklendi ve balona içerisinde NaOH ve mavi silikajel bulunan kurutma tüpü takılarak yerleştirildi.

Reaksiyon balonu -30 °C'deki buzdolabı buzlukunda karanlıkta 4 gün süreyle bekletildi. Reaksiyon esnasında oluşan dibromürün (2) büyük çoğunluğu kristallenerek dipte toplandı. Reaksiyon tamamlandığında kristal ve kristal üstü ayrıldı. Kristal üstünde kalan aşırı brom sodyum metabisülfite çözeltisiyle (50 mL) ekstrakte edilerek uzaklaştırıldı. Çözücünün bir kısmı uzaklaştırıldıktan sonra sıvı kısım kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristal süzülerek ayrıldıktan sonra çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen saf dibromürler (**55**) birleştirildi. ¹H NMR incelemesi neticesinde yapının 1,4-dibromnaftalin (**55**) (15,20 g, %85 verim) olduğu tespit edildi (Şema 3.1).

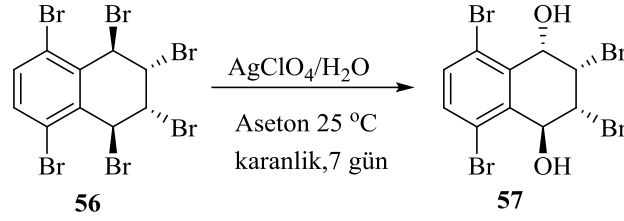
Trans,cis,trans-1,2,3,4,5,8-hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidronaftalin (**56**) sentezi



Şema 3.2. Dibromnaftalin'in (**55**) fotobromlanması

Silindir şeklindeki bir reaksiyon balonunda dibromnaftalin'in (**55**) (1 g, 3,5 mmol) CCl₄ (10 mL) içerisindeki çözeltisine 2,5 eşdeğer mol moleküler brom (1,397 g, 8,74 mmol, 0,45 mL) bir defada eklendi. Manyetik olarak karıştırılan karışım oda sıcaklığında projektör lambası (150 W) ile ışınlandırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi. Oluşan ürün dipte toplanmaktadır. Reaksiyon karışımı bir saat ışınlandırıldıktan sonra reaksiyonun tamamlandı. Reaksiyon sonunda çöken ürün (saf) süzülerek ayrıldı. Süzüntüde kalan aşırı brom doymuş sodyum metabisülfite çözeltisi (5 mL) yıkanarak uzaklaştırıldı ve su (10 mL) ile yıkandıktan sonra Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Sıvı kısım bir miktar çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra buzdolabının buzlukunda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller ayrıldı ve ilk başta süzülerek ayrılan saf ürün ile birleştirildi. ¹H NMR incelemesi neticesinde yapının trans,cis,trans-1,2,3,4,5,8-hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidronaftalin (**56**) olduğu tespit edildi (1,562 g, %74 verim) (Şema 3.2).

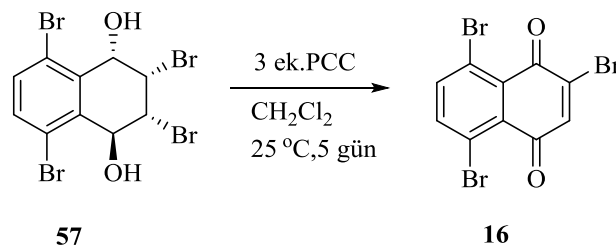
Trans,cis,trans-1,2,3,4,5,8-hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidronaftalin'in (56) gümüş destekli hidrolizi



Şema 3.3. Hekzabromür'ün (**56**) gümüş destekli hidrolizi

Bir reaksiyon balonuna (250 mL) alınan hekzabromür (**56**) (4 g, 8,6 mmol) saf asetonda (40 mL) çözüldü. Bu çözeltiye 3 eşdeğer mol AgClO_4 ' ın (4,11 g, 19,81 mmol) aseton-su karışımındaki (10 mL:15 mL) çözeltisi damlatma hunisi ile damla damla 5 dakikada ilave edildi (karanlık ve 0°C). Alüminyum folyo ile gün ışığına karşı korunan reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesine izin verildi ve oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandığında (7 gün-İTK) tek bir ürünün oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon balonunun dibinde oluşan gri çökelek (AgBr) süzgeç kâğıdından süzülerek uzaklaştırıldı. Ham ürünün üzerine CH_2Cl_2 eklendi ve su ile (3x50 mL) ekstrakte edildi. Organik kısım Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve beyaz renkte katı ham ürün elde edildi. Ham ürünün kristallendirilmesiyle *cis, cis, trans*-2,3,5,8-tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidronaftalin-1,4-diol (**57**) (2,55 g, %80 verim) saf olarak elde edildi (Şema 3.3).

Dihidroksinaftalin'in (**57**) PCC ile reaksiyonu



Şema 3.4. Dihidroksinaftalin'in (**57**) PCC ile reaksiyonu

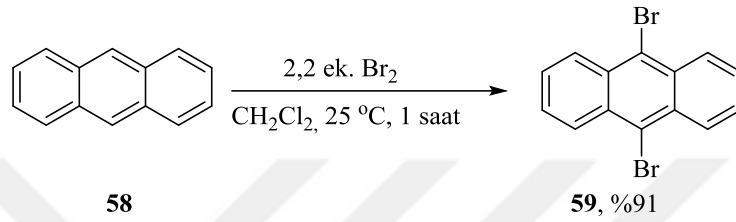
Dihidroksit (**57**) (2 g, 4.16 mmol) bileşiğinin metilen klorürdeki (30 mL) çözeltisi, 3 eşdeğer mol PCC' nin (2.69 g, 12.5 mmol) tuz-buz banyosundaki metilen klorür' deki (30 mL) çözeltisine basınç dengeli damlatma hunisiyle 5 dakikada eklendi. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesine izin verildi ve beş gün süreyle manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK takip edildi. Bu sürenin sonunda başlangıç maddesinin tükendiği ve tek bir ürünün oluştuğu görüldü.

Reaksiyon karışımı kısa SiO₂ (20 g) kolonundan hekzan-diklormetan karışımı (8:2) ile süzüldü. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla saf 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (**16**) bileşiği elde edildi (1,59 g, %96) (Şema 3.4).

3.2.2. 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinin (**17**) bileşiğinin sentezi

2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinin (**17**) bileşiklerinin sentezleri literatür metotlarına göre gerçekleştirilmiştir (Berkil Akar ve ark., 2011).

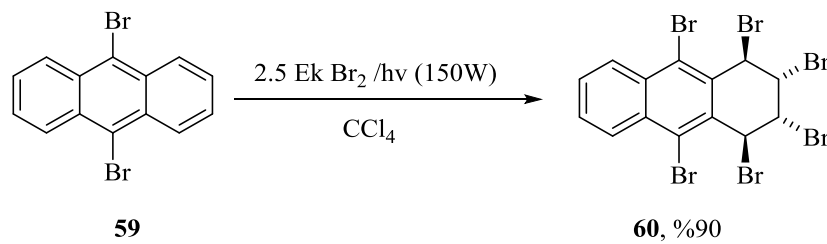
9,10-Dibromantrasen'in (**59**) sentezi



Şema 3.5. 9,10-Dibromantrasen'in (**59**) eldesi

Şilifli bir balon (250 mL) içerisindeki antrasen'in (**58**) (1,78 g, 10 mmol) diklormetan (110 mL) içerisindeki çözeltisine 2,2 eşdeğer mol moleküler bromun (3,45 g, 22 mmol, 1,11 mL) diklormetan (10 mL) içerisindeki çözeltisi 5 dakikada eklendi ve balona içerisinde NaOH ve mavi silikajel bulunan kurutma tüpü takılarak yine buzdolabının buzuğuna yerleştirildi. Reaksiyon takibi İTK ile yapıldı. Bromun ilavesinden kısa süre sonra sarı iğne kristaller halindeki ürün reaksiyon balonunda çökmeye başladı. Reaksiyon tamamlandığında kristal ve kristal üstü ayrıldı. Kristal üstünde kalan aşırı brom sodyum metabisülfite çözeltisiyle (70 mL) ekstrakte edilerek uzaklaştırıldı. Çözücünün bir kısmı uzaklaştırıldıktan sonra sıvı kısım kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristal süzülerek ayrıldıktan sonra çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen saf ürünler birleştirildi. ¹H NMR incelemesi neticesinde yapının 9,10-dibromantrasen (**59**) (3,05 g, %91 verim) olduğu tespit edildi (Şema 3.5).

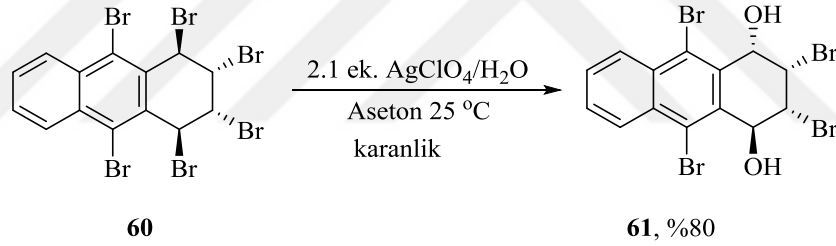
Trans,cis,trans-1,2,3,4,5,8-Hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen (**60**) sentezi



Şema 3.6. Dibromantrasen'in (**59**) fotobromlanması

Silindir şeklindeki bir reaksiyon balonunda dibromantrasen'in (**59**) (1 g, 2,98 mmol) CCl₄ (20 mL) içerisindeki çözeltisine 2,5 eşdeğer mol moleküler brom (1,2 g, 7,44 mmol, 0,385 mL) şırıngayla bir defada eklendi. Manyetik olarak karıştırılan karışım oda sıcaklığında projektör lambası (150 W) ile ışınılandırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile takip edildi. Ürün oluştuğu dipte toplanmaya başladı. Reaksiyon karışımı bir saat ışınılandırıldıktan sonra reaksiyonun tamamlandı (İTK). Reaksiyon sonunda çöken ürün (saf) süzülerek ayrıldı. Süzüntüde kalan aşırı brom doygun sodyum metabisülfid çözeltisi (10 mL) ile yıkanarak uzaklaştırıldı ve su (10 mL) ile yıkandıktan sonra Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Sıvı kısım bir miktar çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra buzdolabının buzlukunda kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller ayrıldı ve ilk başta süzülerek ayrılan saf ürün ile birleştirildi. ¹H NMR incelemesi neticesinde yapının *trans,cis,trans*-1,2,3,4,9,10-hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidrantrasen (**60**) olduğu tespit edildi (1,754 g, %90 verim) (Şema 3.6).

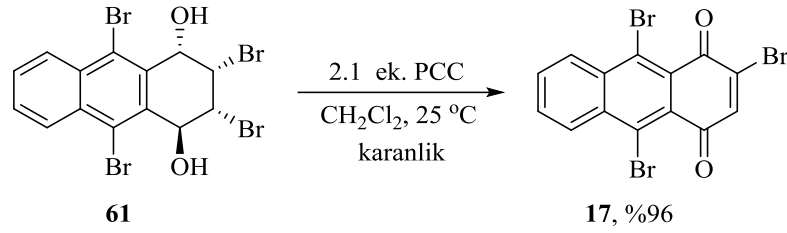
Trans,cis,trans-1,2,3,4,9,10-hekzabromo-1,2,3,4-tetrahidrantrasen'in (**60**) gümüş destekli hidrolizi



Şema 3.7. Hekzabromantrasen'in (**60**) gümüş destekli hidrolizi

Bir reaksiyon balonuna (500 mL) alınan hekzabromür (**60**) (3 g, 4,576 mmol) saf asetonda (350 mL) çözüldü. Bu çözeltiliye 2,1 eşdeğer mol AgClO₄' in (1,99 g, 9,6 mmol) aseton-su karışımındaki (20 mL:20 mL) çözeltisi damlatma hunisi ile damla damla 5 dakikada ilave edildi (karanlık ve 0 °C). Alüminyum folyo ile gün ışığına karşı korunan reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesine izin verildi ve oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandığında tek bir ürünün oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon balonunun dibinde oluşan gri çökelek (AgBr) süzgeç kâğıdından süzülerek uzaklaştırıldı. Ham ürünün üzerine CH₂Cl₂ eklendi ve su ile (3x100 mL) ekstrakte edildi. Organik kısım Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve beyaz renkte katı ham ürün elde edildi. Ham ürünün kristallendirilmesiyle *cis, cis, trans*-2,3,9,10-tetrabromo-1,2,3,4-tetrahidroantrasen-1,4-diol (**61**) (1,94 g, %80 verim) saf olarak elde edildi (Şema 3.7).

Dihidroksiantrasen'in (61) PCC ile reaksiyonu



Şema 3.8. Dihidroksiantrasen'in (61) PCC ile reaksiyonu

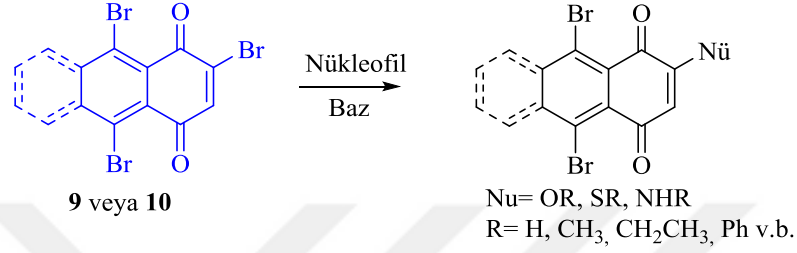
Dihidroksit **61** (2,5 g, 4,72 mmol) bileşiğinin metilen klorürdeki (110 mL) çözeltisi, PCC' nin (2.136 g, 9,91 mmol) tuz-buz banyosundaki diklormetandaki (150 mL) çözeltisine basınç dengeli damlatma hunisiyle 15 dakikada eklendi. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesine izin verildi ve beş gün süreyle manyetik olarak karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK takip edildi. Bu sürenin sonunda başlangıç maddesinin tükendiği ve tek bir ürünün oluştuğu görüldü. Reaksiyon karışımı kısa SiO₂ (20 g) kolonundan hekzan-diklormetan karışımı (8:2) ile süzüldü. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla saf 2,9,10-tribromo-1,4-naftakinon (**17**) bileşiği elde edildi (2,02 g, %96) (Şema 3.8).

3.3. Nükleofilik Yerdeğiştirme Reaksiyonları

Reaksiyonlar N, S ve O atomu içeren nükleofillerle gerçekleştirilmiştir (Şema 3.9). Nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları literatürdeki metotlarda küçük revizeler yapılarak kullanılmıştır (Bolognesi ve ark., 2008; Tandon ve ark., 2009; Sayıl, 2013).

Projede 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (**16**) ve 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (**17**) bileşiklerinin etanolamin, hidrazin monohidrat, *p*-fenilendiamin, *p*-metoksianilin, 4-nitroanilin, furfurilamin, *p*-toluidin, 4-kloroanilin, 4-bromanilin, furfurilalkol, hidrokinon, 4-nitrofenol, 4-metilsikloheksanol, 1,3,5-trihidroksibenzen, 1-feniletanol, 4-(2-hidroksietil)morfolin nükleofilleri kullanılmıştır. Çözücü (CHCl₃, CH₂Cl₂) içerisindeki nükleofilin üzerine 3 eşdeğer mol baz (K₂CO₃, TEA, DBU vb.) eklenerek bir süre (45 dakika) manyetik olarak karıştırılmıştır (Nükleofilin aynı zamanda çözücü olarak kullanılabilceği durumlarda ikinci bir çözücü ortama eklenmemiştir). Üzerine eşdeğer mol miktardaki 2,5,8-tribromo-1,4- naftakinon veya 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon bileşiğinin çözeltisi (CHCl₃ veya CH₂Cl₂ içerisindeki) damlatma hunisiyle damla damla ilave edilmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmıştır.

Reaksiyonlar farklı nükleofiller için farklı sıcaklıklarda (oda sıcaklığı veya reflüks sıcaklığı) gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon takibi İTK ile yapılmıştır. Reaksiyon tamamlandığında reaksiyon karışımı metilen klorür ile ekstrakte edilmiş ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulmuştur. Çözücü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra ürün kristallendirme ve/veya kolon kromatografisi yöntemleriyle saflaştırılmıştır. Projede hedeflenen ve bitirme tezi için seçilen nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonlarının çoğunluğu tamamlanmıştır.

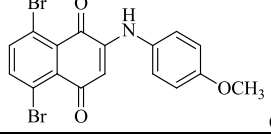
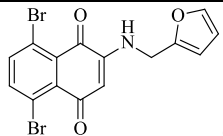


Şema 3.9. Nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu

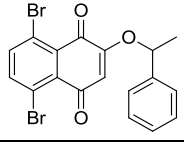
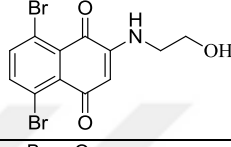
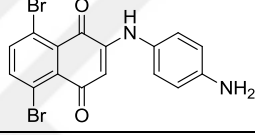
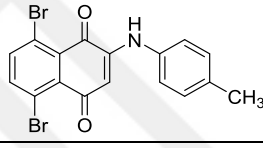
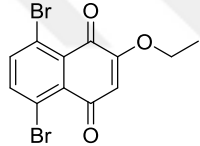
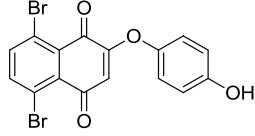
3.3.1. 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiğinin nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları

2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiğinin hidrazin monohidrat, *p*-metoksianilin, 4-nitroanilin, furfuralamin, 4-nitrofenol, 4-metilsikloheksanol, 1,3,5-trihidroksibenzen, 1-feniletanol, etanolamin, *p*-fenilendiamin, *p*-toluidin, 4-kloroanilin, 4-bromanilin, furfuralalkol, hidrokinon ve 4-(2-hidroksietil)morfolin nükleofilleri ile yerdeğiştirme tepkimeleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.2).

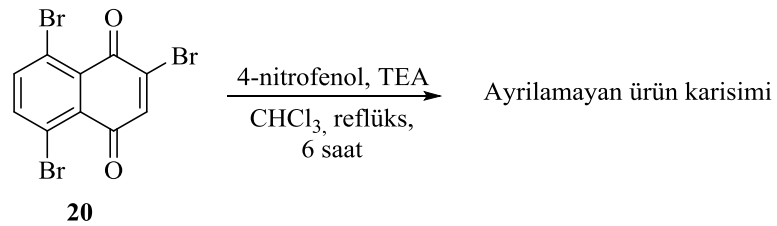
Çizelge 3.2. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiğinin çeşitli nükleofillerle gerçekleştirilen reaksiyonların şartları ve elde edilen ürünler

	Nükleofil	Çözücü	Baz	Sıcaklık	Reaksiyon Süresi	Ürünün Yapısı	İzole Verim
1	4-Nitrofenol	CHCl ₃	TEA	Reflüks sıcaklığı	6 saat	---	---
2	<i>p</i> -Metoksianilin	CH ₂ Cl ₂	TEA	Oda sıcaklığı	3 gün	 62	%73
3	4-Nitroanilin	CHCl ₃	TEA	Reflüks sıcaklığı	12 saat	---	---
4	Furfurilamin	CH ₂ Cl ₂	K ₂ CO ₃	Oda sıcaklığı	3 gün	 63	%90

Çizelge 3.2. (Devam) 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon (16) bileşiğinin çeşitli nükleofillerle gerçekleştirilen reaksiyonların şartları ve elde edilen ürünler

	Nükleofil	Çözücü	Baz	Sıcaklık	Reaksiyon Süresi	Ürünün Yapısı	İzole Verim
5	1-Feniletanol	CH ₂ Cl ₂	TEA	Oda sıcaklığı	3 gün	 64	%32
6	4-Metilsikloheksanol	CH ₂ Cl ₂	TEA	Reflüks sıcaklığı	10 gün	---	
7	Hidrazinmonohidrat	CH ₂ Cl ₂	K ₂ CO ₃	Oda sıcaklığı	5 saat	---	
8	1,3,5-Trihidroksibenzen	CHCl ₃	TEA	Reflüks sıcaklığı	2,5 saat	---	
9	Etanolamin	CH ₂ Cl ₂	K ₂ CO ₃	Oda sıcaklığı	4 gün	 65	%73
10	<i>p</i> -Fenilendiamin	CH ₂ Cl ₂	K ₂ CO ₃	Oda sıcaklığı	...	 66	%38
11	<i>p</i> -Toluidin	CH ₂ Cl ₂	TEA	Oda sıcaklığı	9 gün	 67	%10
12	4-Kloroanilin	CH ₂ Cl ₂	TEA	Oda sıcaklığı	...	 68	%12
13	4-Bromoanilin	CH ₂ Cl ₂	TEA	Oda sıcaklığı	10 gün	---	---
14	Furfuril alkol	CH ₂ Cl ₂	TEA	Oda sıcaklığı	3 gün	---	---
15	Hidrokinon	CH ₂ Cl ₂	TEA	Oda sıcaklığı	20 saat	 69	%26
16	4-(2-hidroksietil)morfolin	CH ₂ Cl ₂	TEA	Oda sıcaklığı	9 gün	---	---

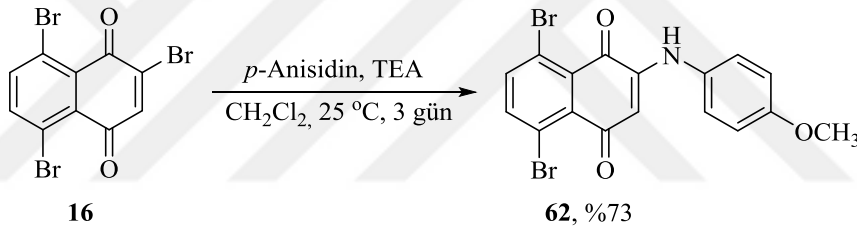
2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 4-nitrofenol ile reaksiyonu



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

4-Nitrofenol' ün (116,5 mg, 0,84 mmol) kloroform (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (0,230 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 (20) (0.3 g, 0,76 mmol) kloroform (10mL) içerisindeki çözeltisi 5 dakikada damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı reflüks sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyon ilerledikçe reaksiyon karışımın rengi sarıdan kahverengiye dönüştü. 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. Ham ürünün (598 mg) İTK incelemesi karışımın 4 ana üründen ibaret kompleks bir karışım olduğunu gösterdi. Kristallendirme ve kromatografik yöntemlerle ürünlerin saflaştırılma çabaları sonuç vermedi (Şema 3.10).

2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (16) *p*-anisidin ile reaksiyonu



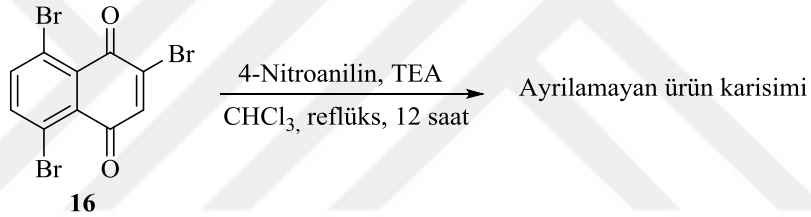
Şema 3.11. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) *p*-anisidin ile reaksiyonu

p-Anisidin'in (103 mg, 0,83 mmol) diklormetan (20 mL) içerisindeki çözeltisine TEA (230 mg, 2,28 mmol, 0,318 mL) 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 (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 ve reaksiyon karışımının rengi reaksiyon ilerledikçe sarıdan koyu kırmızı bir renge dönüştü. Reaksiyon tamamlandığında (2 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. Ham ürünün İTK incelemesi ağırlıklı olarak bir ana ürünün varlığını gösterdi. Ham ürünün (700 mg) diklormetan-hekzan karışımında (12:4

mL) kristallendirilmesiyle 5,8-dibromo-2-((4-metoksifenil)amino)naftalin-1,4-dion (**62**) (240 mg, %73) saf olarak elde edildi (Şema 3.11).

5,8-Dibromo-2-((4-metoksifenil)amino)naftalin-1,4-dion (**62**): Koyu kırmızı iğne kristaller, 240 mg, % 73 verim, E.N: 173-175 °C, $R_f= 0.51$ (etil asetat-hekzan 1:3); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.76 (AB sisteminin A kısmı, $J_{6,7}= 8.7$ Hz, 1H, H_7), 7.69 (AB sisteminin B kısmı, $J_{6,7}=8.7$ Hz, 1H, H_6), 7.35 (s, 1H, NH), 7.16 (AB sisteminin A kısmı, $J_{ab}= 7.5$ Hz, 1H, H_b), 6.94 (AB sisteminin B kısmı, $J_{ab}=7.5$ Hz, 1H, H_a), 6.21 (s, 1H, H_3), 3.83 (s, 3H, OCH_3); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 180.8, 179.9, 157.8, 144.9, 141.6, 139.1, 132.7, 130.3, 129.8, 124.7 (2C), 122.2, 121.1, 115.00 (2C), 103.3, 55.5; IR (ν_{max} , cm^{-1}) 3347, 3052, 3037, 2956, 2924, 2852, 1729, 1681, 1623, 1522, 1458, 1430, 1366, 1331, 1301, 1245, 1198, 1123, 1087, 1027873, 832, 817, 771, 734, 593, 544, 517, 472, 427, 418, 404; HPLC/MS m/z 436.0/437.9/440.0 $[\text{M}]^+$.

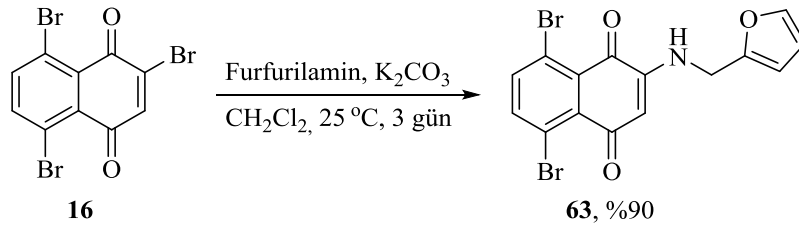
2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) 4-nitroanilin ile reaksiyonu



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

4-Nitroanilin' in (115 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 manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) (0.3 g) diklormetan (10mL) içerisindeki çözeltisi 5 dakikada damla damla ilave edildi ve reaksiyon reflüks sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında (12 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, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. İTK incelemesinde ham üründe 7 adet ürünün varlığı görüldü. Ham ürünün (290 mg) kristallendirme ve kromatografik ayırma teşebbüsleri sonuç vermedi (Şema 3.12).

2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (16) furfurilamin ile reaksiyonu



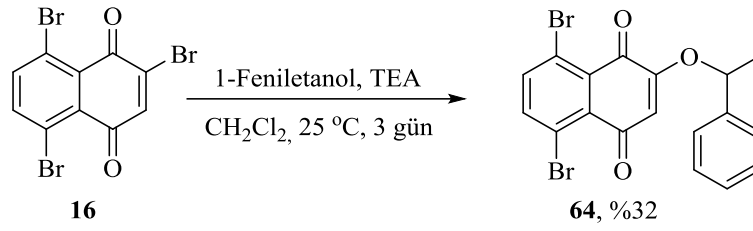
Şema 3.13. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) furfurilamin ile reaksiyonu

Furfurilamin'in (73,8 mg, 0,83 mmol) diklormetan (20 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 oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında (3 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 Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün (620 mg) küçük SiO_2 (10 g) kolonundan süzüldü ve diklormetan-hekzan karışımında (20:5 mL) kristallendirme neticesinde 5,8-dibromo-2-((furan-2-metil)amino)naftalin-1,4-dion (**63**) (278 mg, %90 verim) saf olarak elde edildi (Şema 3.13).

5,8-Dibromo-2-((furan-2-metil)amino)naftalin-1,4-dion (**63**): Koyu turuncu iğne kristaller, 278 mg, % 90 verim, E.N: 152-154 °C, $R_f = 0.46$ (etil asetat-hekzan 1:3); 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 7.74 (AB sisteminin A kısmı, $J_{6,7} = 8.4$ Hz, 1H, H_7), 7.65 (AB sisteminin B kısmı, $J_{6,7} = 8.4$ Hz, 1H, H_6), 7.39 (d, $J_{bc} = 1.2$ Hz, 1H, H_c), 6.35 (m, 1H, H_b), 6.31 (d, $J_{ab} = 3$ Hz, 1H, H_a), 6.07 (s, 1H, NH), 4.35 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, CH_2); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ 180.2, 179.5, 148.9, 146.6, 142.9, 141.5, 139.0, 132.6, 130.3, 122.1, 121.1, 110.6, 108.6, 102.5, 39.7; IR (ν_{max} , cm^{-1}) 3368, 3113, 3056, 2946, 2888, 1671, 1617, 1542, 1509, 1432, 1369, 1315, 1259, 1204, 1134, 1064, 1013, 916, 817, 737, 595, 517, 478, 451, 413, 403; HPLC/MS m/z 410.0/412.0/413.9 $[M]^+$.

2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 1-feniletanol ile reaksiyonu

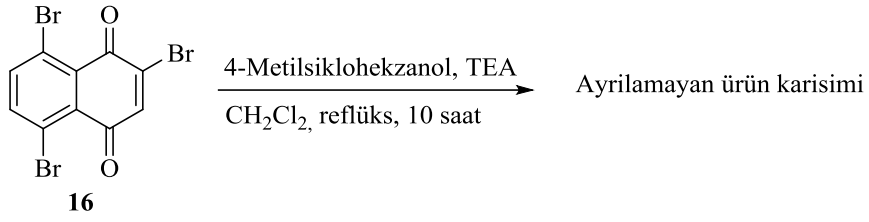


Şema 3.14. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 1-feniletanol ile reaksiyonu

1-Feniletanol'ün (102 mg, 0,83 mmol) diklormetan (20 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (230 mg, 2,28 mmol, 0,318 mL) 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 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. Ham ürünün (diklormetan-hekzan karışımında (282 mg) kristallendirilmesiyle 5,8-dibromo-2-(1-feniletoksi)naftalin-1,4-dion (64) (67 mg, %32 verim) saf olarak elde edildi (Şema 3.14).

5,8-Dibromo-2-(1-feniletoksi)naftalin-1,4-dion (64): Açık kahve rengi iğne kristaller, 67 mg, %32 verim, E.N: 198-200 °C, R_f= 0.58 (etil asetat-hekzan 1:3); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.70 (s, 2H, H₆ ve H₇), 7.35 (s, 5H, Ph), 6.00 (s, 1H, H₃), 5.30-5.27 (m, 2H, CH), 1.74 (d, J= 5.4 Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 181.9, 178.3, 157.5, 140.8, 140.1, 139.9, 131.4, 131.1, 129.1(2C), 128.5, 125.4 (2C), 122.0, 121.1, 112.1, 78.4, 23.9; IR (ν_{max}, cm⁻¹) 3100, 3074, 2982, 2886, 1921, 1828, 1779, 1691, 1649, 1621, 1541, 1492, 1447, 1428, 1370, 1344, 1312, 1249, 1200, 1124,1091, 1051, 1013, 925, 876, 866, 825, 769, 750, 732, 704, 668, 583, 545, 512, 442, 421; HPLC/MS m/z 436.1 [M]⁺.

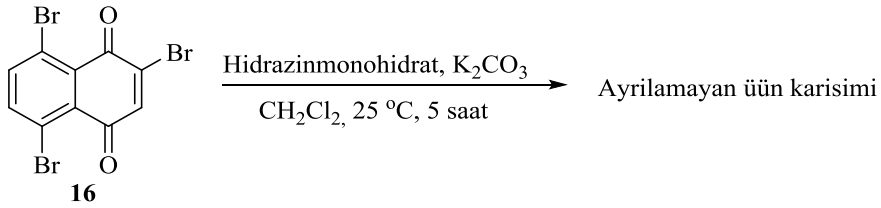
2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 4-metilsikloheksanol ile reaksiyonu



Şema 3.15. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 4-metilsikloheksanol ile reaksiyonu

4-Metilsikloheksanol' ün (89,1 mg, 0,78 mmol) kloroform (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (215 mg, 2,13 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) (0,28 g, 0,709 mmol) kloroform (10 mL) 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 (10 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 Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen karışımdan ibaret olan ham üründen (250 mg) ürünlerin saf olarak eldesi için yapılan ayırma ve saflaştırma çalışmaları sonuç vermemiştir (Şema 3.15).

2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (16) hidrazinmonohidrat ile reaksiyonu

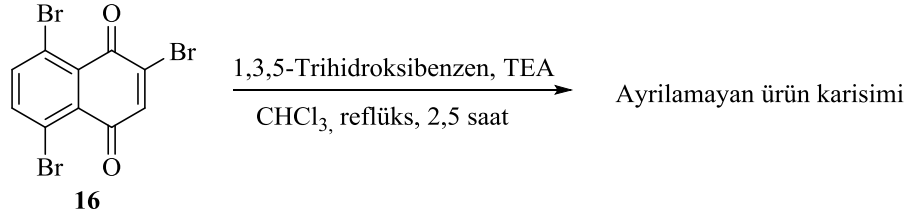


Şema 3.16. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) hidrazinmonohidrat ile reaksiyonu

Hidrazinmonohidrat' ın (41,8 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 oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında (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, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen siyah renkteki ham ürünün İTK incelemesinde 6 üründen ibaret bir karışım olduğu tespit edildi. Bu kompleks karışımdan ürünlerin saf olarak eldesi mümkün olmadı (Şema 3.16).

2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 1,3,5-trihidroksibenzen reaksiyonu

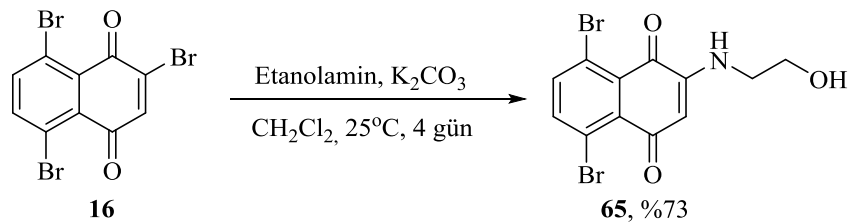


Şema 3.17. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon' un (16) 1,3,5-trihidroksibenzen ile reaksiyonu

1,3,5-Trihidroksibenzen' in (105,4 mg, 0,83 mmol) kloroform (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (230 mg, 2,28 mmol, 0,318 mL) 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) 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 2,5 saatte tamamlandı.

Su ve diklormetan (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek su ile (100 mL) yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen kahverengi renkteki ham ürünün (116 mg) İTK incelemesinde 4 üründen ibaret bir karışım olduğu tespit edildi. Tüm teşebbüslere rağmen ürünlerin saf olarak eldesi mümkün olmadı (Şema 3.17).

2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (16) etanolamin ile reaksiyonu

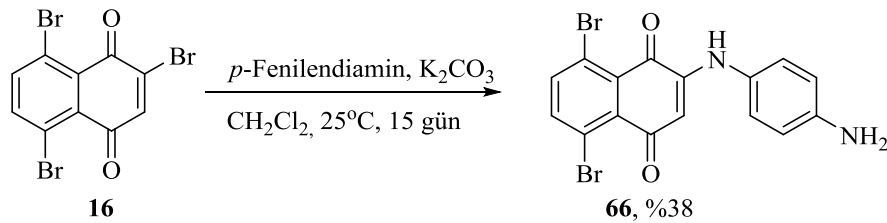


Şema 3.18. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) 1-feniletanol ile reaksiyonu

Etanolamin'in (51 mg, 0,83 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, 0,76 mmol) diklormetan (10mL) içerisindeki çözeltisi 1 dakikada ilave edildi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırılmaya bırakıldı. Reaksiyonun ilerleyişi İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında (4 gün) reaksiyon karışımına bir miktar daha diklormetan (50 mL) eklendi ve su (6x100 mL) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu kırmızı renkte katı ham ürün (373 mg) elde edildi. Ham ürünün diklormetan (14 mL) içerisinde çözülerek kristallendirilmesiyle 5,8-dibromo-2-((2-hidroksietil)amino)naftalin-1,4-dion (**65**) (208 mg, %73 verim) saf olarak elde edildi (Şema 3.18).

5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)amino)naftalin-1,4-dion (65**):** Koyu turuncu rengi iğne kristaller, 208 mg, %73 verim, E.N: 170-171 °C, $R_f = 0.03$ (etil asetat-hekzan 1:3); 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 7.75 (AB sisteminin A kısmı, $J_{6,7} = 8.4$ Hz, 1H, H_6), 7.65 (AB sisteminin B kısmı, $J_{6,7} = 8.4$ Hz, 1H, H_7), 6,13 (bs, 1H, NH), 5,78 (s, 1H, H_3), 3,91 (bs, 2H, O- CH_2), 3,34 (m, 2H, N- CH_2), 1,72 (bs, OH); ^{13}C NMR (150 MHz, $CDCl_3$) δ 180.2, 179.6, 147.3, 141.5, 139.0, 132.7, 130.4, 122.1, 121.1, 101.8, 60.0, 44.4; IR (ν_{max} , cm^{-1}) 3366, 3094, 3049, 2943, 2883, 1677, 1614, 1598, 1540, 1502, 1446, 1415, 1320, 1312, 1282, 1255, 1202, 1136, 1086, 1054, 1009, 877, 835, 809, 748, 614, 515, 481, 135, 417; HPLC/MS m/z 374/375.9/378 $[M]^+$.

2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) *p*-fenilendiamin ile reaksiyonu



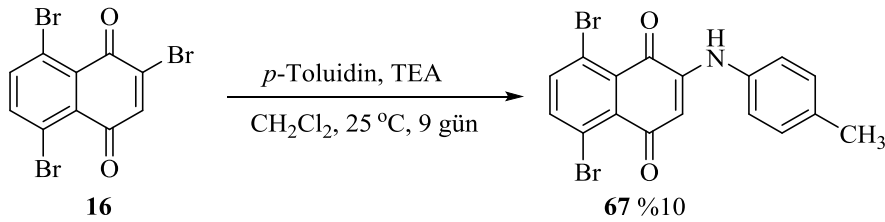
Şema 3.19. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) *p*-fenilendiamin ile reaksiyonu

p-Fenilendiamin' in (75,3 g, 0,7 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol K_2CO_3 (263 mg, 1,90 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**) (0,250 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 (15 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 Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen koyu mor renkteki ham ürünün (477 mg) diklormetan-hekzan (20:5 mL) kristallendirilmesiyle 2-((4-aminofenil)amino)-5,8-dibromonaftalin-1,4-dion (**66**) (101 mg, %38 verim) saf olarak elde edildi (Şema 3.19).

2-((4-Aminofenil)amino)-5,8-dibromonaftalin-1,4-dion (**66**): Koyu mor renkte toz, 101 mg, %38 verim, E.N: 182-184 °C, $R_f=0.14$ (etil asetat-hekzan 1:3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.78 (AB sisteminin A kısmı, $J_{67}=8.8$ Hz, 1H, H_7), 7.69 (AB sisteminin B kısmı, $J_{67}=8.8$ Hz, 1H, H_6), 7.33 (s, 1H, NH), 7.04 (AB sisteminin A kısmı, $J_{67}=8.6$ Hz, 2H, H_b), 7.047 (AB sisteminin B kısmı, $J_{67}=8.6$ Hz, 2H, H_a), 6.20 (s, 1H, H_3), 3.78 (s, 2H, NH_2); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 180.7, 180.1, 145.2, 144.9, 141.6, 139.0, 132.9, 130.4, 124.7, 124.8 (2C), 122.2, 121.0, 115.8 (2C), 103.1; IR (ν_{max} , cm^{-1}) 3337, 3230, 3099, 3056, 1673, 1619, 1541, 1516, 1436, 1366, 1326, 1286, 1247, 1229, 1196, 1172, 1121, 1088, 1006, 868, 823, 731, 637, 615, 532, 507, 441, 425, 415, 404; HPLC/MS m/z 421.0/422.9/424.9 $[\text{M}]^+$.

2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) *p*-toluidin ile reaksiyonu



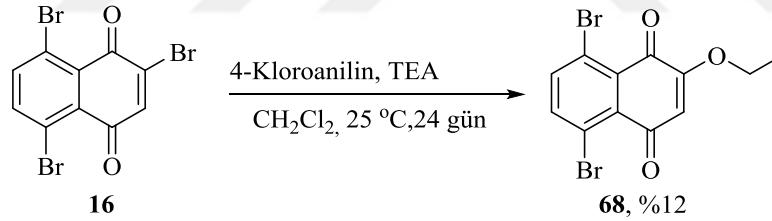
Şema 3.20. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) *p*-toluidin ile reaksiyonu

p-Toluidin' in (89,0 g, 0,83 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (205 mg, 2,28 mmol, 0,32 mL) 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 (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 (9 gün) reaksiyon karışımına bir miktar daha diklormetan

(50 mL) ilave edildi ve su ile (3x100 mL) ile yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen koyu kırmızı renkteki ham üründen (411 mg) ürün küçük SiO₂ kolonundan %10'luk etil asetat-hekzan karışımı kullanılarak süzüldü ve 5,8-Dibromo-2-(*p*-tolilamino)naftalin-1,4-dion (**67**) (32 mg, %10 verim) saf olarak elde edildi (Şema 3.20).

5,8-Dibromo-2-(*p*-tolilamino)naftalin-1,4-dion (**67**): Kayverengi toz, 32 mg, %10 verim, E.N: 153-155°C, R_f= 0.3 (etil asetat-hekzan 1:3); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.77 (AB sisteminin A kısmı, 1H, J₆₇= 8.7 Hz, H₆), 7.70 (AB sisteminin B kısmı, 1H, J₆₇= 8.7 Hz, H₇), 7.44 (s, 1H, NH), 7.22 (AB sisteminin A kısmı, 1H, J_{ab}= 7.2 Hz, H_b), 7.70 (AB sisteminin B kısmı, 1H, J_{ab}= 7.2 Hz, H_a), 6.34 (s, 1H, H₃), 2.36 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 181.0, 179.9, 144.4, 141.6, 139.1, 135.8, 134.5, 132.6, 130.3 (2C), 130.2, 122.6 (2C), 122.3, 121.1, 103.7, 19.3; IR (ν_{max}, cm⁻¹) 3235, 3100, 3054, 2952, 2922, 2854, 1673, 1636, 1618, 1522, 1370, 1321, 1301, 249, 1229, 1198, 1125, 1089, 1009, 853, 809, 766, 746, 620, 483, 458, 438, 416; HPLC/MS m/z 420.0/421.9/423.9 [M]⁺.

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



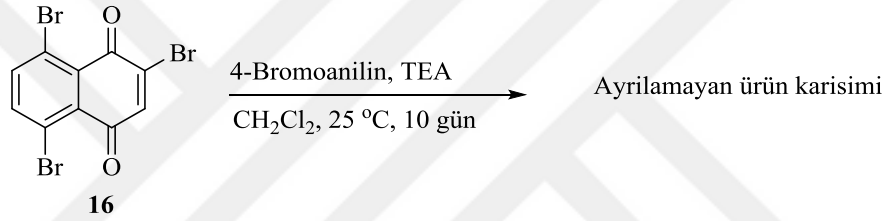
Şema 3.21. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) 4-kloroanilin ile reaksiyonu

4-Kloroanilin' in (89,0 g, 0,83 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (205 mg, 2,28 mmol, 0,32 mL) 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 (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 (24 gün) reaksiyon karışımına bir miktar daha diklormetan (50 mL) ilave edildi ve su ile (3x100 mL) ile yıkandı. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen koyu kırmızı renkteki ham üründen (497 mg) ürün küçük SiO₂ kolonundan %10'luk etil

asetat-hekzan karışımı kullanılarak süzüldü. Ham ürünün diklormetn-hekzan karışımında (7:2 mL) kristallendirilmesi neticesinde beklenen ürün yerine 5,8-dibromo-2-etoksifaftalin-1,4-dion (**68**) (33 mg, %12 verim) saf olarak elde edildi (Şema 3.21).

5,8-Dibromo-2-etoksifaftalin-1,4-dion (**68**): Koyu kırmızı kristaller, 33 mg, %12 verim, E.N: 223-224 °C, $R_f = 0.33$ (etil asetat-hekzan 1:9); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 7.79-7.73 (m, 2H, H_6 ve H_7), 6.15 (s, 1H, H_3), 4.10 (m, 2H, CH_2), 1.55 (t, $J = 6.8\text{Hz}$, 3H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ 182.1, 178.2, 158.8, 140.9, 139.9, 131.6, 131.2, 122.2, 121.2, 110.1, 65.6 (CH_2), 13.9 (CH_3); IR (ν_{max} , cm^{-1}) 3349, 3100, 3064, 2976, 2933, 1936, 1684, 1654, 1630, 1542, 1430, 1407, 1375, 1352, 1314, 1257, 12121, 1133, 1092, 1043.

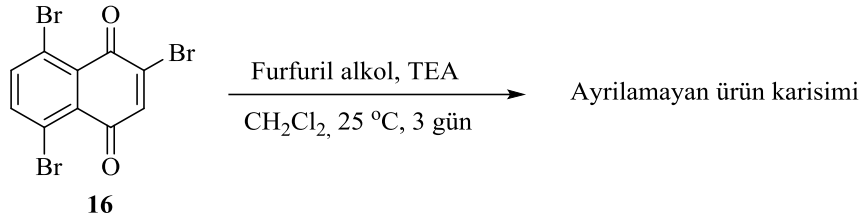
2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) 4-bromoanilin ile reaksiyonu



Şema 3.22. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) 4-bromoanilin ile reaksiyonu

4-Bromoanilin' in (144,0 g, 0,83 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (205 mg, 2,28 mmol, 0,32 mL) 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 (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 (10 gün) reaksiyon karışımına bir miktar daha diklormetan (50 mL) ilave edildi ve su ile (3x100 mL) ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen ham üründen (398mg) üründen saf ürün eldesi tüm çabalara rağmen mümkün olamamıştır (Şema 3.22).

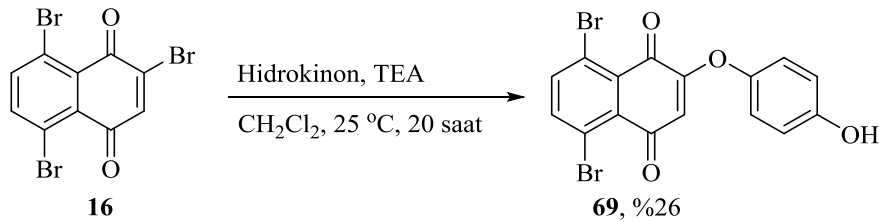
2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (16) furfuril alkol ile reaksiyonu



Şema 3.23. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) furfuril alkol ile reaksiyonu

Furfuril alkol' ün (68,3 g, 0,7 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (193 mg, 1,90 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) (0,250 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 (3 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 Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen kahverengi renkteki ham üründen (398 mg) ürünlerin kristallendirme ve kromatografik yöntemlerle ayırma ve saflaştırma işlemlerinde başarılı olunamadı (Şema 3.23).

2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (16) hidrokinon ile reaksiyonu



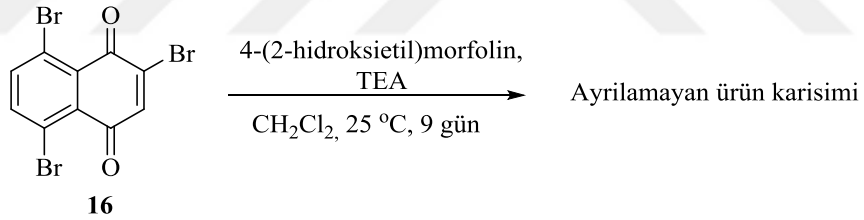
Şema 3.24. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (16) hidrokinon ile reaksiyonu

Hidrokinon' un (92 mg, 0,83 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (205 mg, 2,28 mmol, 0,32 mL) 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 (20 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 Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı kırmızı-kahve renkteki ham üründen (309 mg) küçük SiO₂ kolonundan kloroform kullanılarak süzüldü. Süzülen ham ürünün küçük SiO₂ kolonundan kloroformla süzülmesi ve müteakip diklometan-hekzan ile kristallendirilmesiyle 5,8-Dibromo-2-(4-hidroksifenoksi) naftalin-1,4-dion (**69**) (83mg, %26 verim) saf olarak elde edildi (Şema 3.24).

5,8-Dibromo-2-(4-hidroksifenoksi)naftalin-1,4-dion (**69**): Açık kahve rengi toz kristaller, 83 mg, %26 verim, E.N: 220-222 °C, R_f= 0.24 (etil asetat-hekzan 1:3); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.77 (s, 2H, H₆ ve H₇), 7.00 (AB sisteminin A kısmı, J_a= 7.8 Hz, 2H, H_a), 6.90 (AB sisteminin B kısmı, J_{ab}=7.8 Hz, 2H, H_b), 5.95 (s, 1H, H₃), 4.93 (bs, 1H, OH); IR (ν_{max}, cm⁻¹) 3268, 3054, 2975, 2946, 2886, 2833, 1748, 1682, 1631, 1540, 1507, 1460, 1429, 1357, 1318, 1265, 1211, 1122, 1090, 999, 865, 827, 807, 736, 629, 583, 543, 527, 506, 438, 416, 406; HPLC/MS m/z 424.6 [M]⁺.

2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) 4-(2-hidroksietil)morfolin ile reaksiyonu



Şema 3.25. 2,5,8-Tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) 4-(2-hidroksietil)morfolin ile reaksiyonu

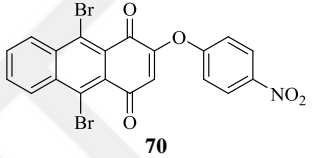
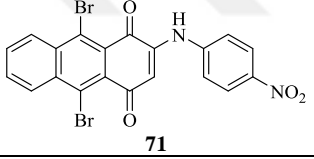
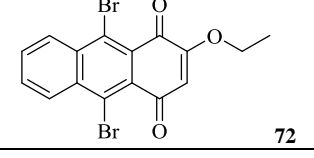
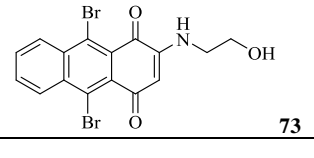
4-(2-Hidroksietil)morfolin' in (109 mg, 0,83 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol TEA (205 mg, 2,28 mmol, 0,32 mL) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon'un (**16**) (0,3 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 (9 gün) reaksiyon karışımına bir miktar daha (50 mL) diklormetan ilave edildi ve su ile (3x100 mL) ekstrakte edildi. Organik faz Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı.

Elde edilen katı kahverengi renkteki ham üründen (350 mg) kromatografik yöntemlerle ve kristallendirme yöntemleriyle saf ürün eldesi mümkün olmamıştır (Şema 3.25).

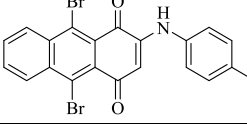
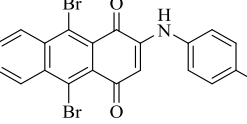
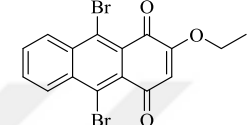
3.3.2. 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (17) bileşiğinin nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları

2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (17) bileşiğinin etanolamin, hidrazin monohidrat, *p*-metoksianilin, 4-nitroanilin, furfurilamin, 4-kloroanilin, 4-bromanilin, 4-nitrofenol, 1,3,5-trihidroksibenzen, 1-feniletanol, 4-metilsikloheksanol, *p*-toluidin, hidrokinon, furfurilalkol, *p*-fenilendiamin ve 4-(2-hidroksietil)morfolin, nükleofilleri ile yerdeğiştirme tepkimeleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.3).

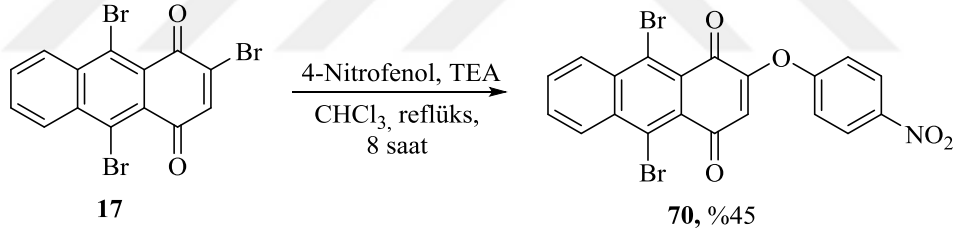
Çizelge 3.3. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (17) bileşiğinin çeşitli nükleofillerle gerçekleştirilen reaksiyonların şartları ve oluşan ürünler

	Nükleofil	Çözücü	Baz	Sıcaklık	Reaksiyon Süresi	Ürünün Yapısı	İzole Verim
1	4-Nitrofenol	CHCl ₃	TEA	Reflüks sıcaklığı	8 saat		%53
2	<i>p</i> -Anisidin	CH ₂ Cl ₂	TEA	Oda sıcaklığı	2 gün	---	---
3	4-Nitroanilin	CH ₂ Cl ₂	K ₂ CO ₃	Oda sıcaklığı	2 gün		%54
4	Furfurilamin	CHCl ₃	K ₂ CO ₃	Oda sıcaklığı	3 gün	---	---
5	1-Feniletanol	CHCl ₃	TEA	Oda sıcaklığı	3 gün		%84
6	4-Metilsikloheksanol	CHCl ₃	TEA	Oda sıcaklığı	28 gün	---	---
7	Hidrazinmonohidrat	CH ₂ Cl ₂	K ₂ CO ₃	Oda sıcaklığı	7 saat	---	---
8	1,3,5-Trihidroksibenzen	CHCl ₃	TEA	Reflüks sıcaklığı	5 saat	---	---
9	Etanolamin	CH ₂ Cl ₂	K ₂ CO ₃	Oda sıcaklığı	3,5 saat		%97
10	<i>p</i> -Fenilendiamin	CHCl ₃	K ₂ CO ₃	Oda sıcaklığı	17 gün	---	---

Çizelge 3.3. (Devam) 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon (17) bileşiminin çeşitli nükleofillerle gerçekleştirilen reaksiyonların şartları ve oluşan ürünler

	Nükleofil	Çözücü	Baz	Sıcaklık	Reaksiyon Süresi	Ürünün Yapısı	İzole Verim
11	<i>p</i> -Toluidin	CHCl ₃	K ₂ CO ₃	Oda sıcaklığı	11 gün	---	---
12	4-Kloroanilin	CH ₂ Cl ₂	TEA	Oda sıcaklığı	2 gün		%42
13	4-Bromoanilin	CH ₂ Cl ₂	TEA	Oda sıcaklığı	2 gün		%20
14	Furfuril alkol	CHCl ₃	TEA	Oda sıcaklığı	8 gün		%10
15	Hidrokinion	CHCl ₃	TEA	Oda sıcaklığı	8 gün	---	---
16	4-(2-hiroksietil)morfolin	CHCl ₃	TEA	Oda sıcaklığı	7 gün	---	---

2,9,10-tribromo-1,4-naftakinon'un (17) 4-nitrofenol ile reaksiyonu



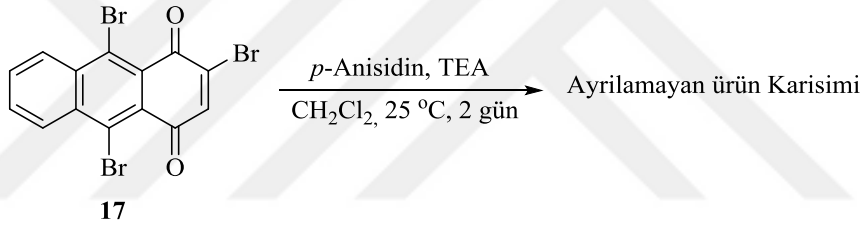
Şema 3.26. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon'un (17) 4-nitrofenil ile reaksiyonu

4-Nitrofenil' in (103,1 mg, 0,742 mmol) kloroform (25 mL) içerisindeki çözeltisine TEA 205 mg, 2,02 mmol, 0,281mL) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon'un (17) (0,3 g, 0,674 mmol) kloroform (10 mL) 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 (8 saat) reaksiyon karışımına su (50 mL) ve bir miktar daha diklormetan (25 mL) eklenerek ekstrakte edildi. Ayrılan sulu faz daha sonra tekrar diklormetan (3x25 mL) ile tekrar edildi. Organik fazlar birleştirilerek sodyumsülfat üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Kahverengi renkteki ham ürünün diklormetan-hekzan karışımında (10:3 mL) buzdolabı

buzluğunda kristallendirilmesi neticesinde 9,10-Dibromo-2-(4-nitrofenoksi)antrasen-1,4-dion (**70**) (151 mg, %45 verim) saf olarak elde edildi (Şema 3.26).

9,10-Dibromo-2-(4-nitrofenoksi)antrasen-1,4-dion (**70**): Sarı toz, 151 mg, %45 verim, E.N: 268-269 °C, $R_f=0.24$ (etil asetat-hekzan 1:3); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 8.85-8.83 (AA'BB' sisteminin A kısmı, 2H, H_5 ve H_8), 8.36 (AB sisteminin A kısmı, $J_{ab}=9$ Hz, 2H, H_b), 7.88-7.87 (AA'BB' sisteminin B kısmı, 2H, H_6 ve H_7), 7.30 (AB sisteminin A kısmı, $J_{ab}=9$ Hz, 2H, H_a), 6.32 (s, 1H, H_3); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ 182.4, 174.1, 158.2, 145.4, 135.5, 135.1, 131.7, 131.4, 131.0, 130.9, 128.2, 127.6, 126.2, 126.2 (2C), 120.7 (2C), 117.8, 115.6, 105.4; IR (ν_{max} , cm^{-1}) 3108, 3071, 2971, 1678, 1658, 1613, 1588, 1514, 1491, 1474, 1375, 1343, 1294, 1260, 1248, 1220, 1160, 1109, 1073, 1024, 991, 895, 857, 783, 761, 685, 637, 548, 510, 495, 469, 404; HPLC-TOF/MS m/z 505.1 $[\text{M}]^+$.

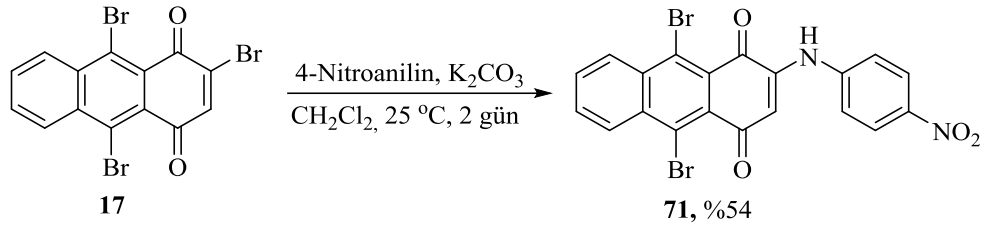
2,9,10-tribromo-1,4-naftakinon'un (**17**) *p*-anisidin ile reaksiyonu



Şema 3.27. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakınon'un (**17**) *p*-anisidin ile reaksiyonu

p-Anisidin' in (91,3 mg, 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-antrakınon'un (**17**) (0,3 g, 0,67 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 (2 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 Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu kırmızı renkteki ham ürün (432 mg) elde edildi. Ham ürünün İTK incelemesi karışımdan ibaret olduğunu gösterdi. Bunun üzerine gerçekleştirilen kromatografik ve kristallendirme yöntemleriyle saf ürün eldesi mümkün olmamıştır (Şema 3.27).

2,9,10-tribromo-1,4-naftakinon' un (17) 4-nitroanilin ile reaksiyonu

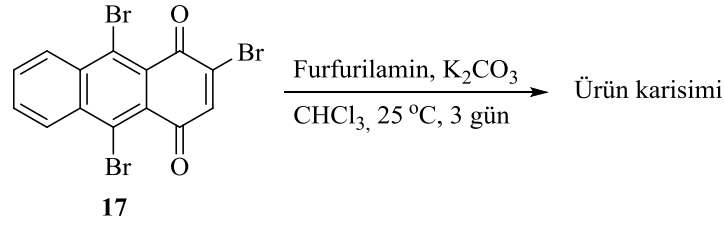


Şema 3.28. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (**17**) 4-nitroanilin ile reaksiyonu

4-Nitroanilin' in (102 mg, 0,74 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol K_2CO_3 (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 (**17**) (0,3 g, 0,67 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 (2 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 Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Kahverengi renkteki ham ürünün (248 mg) diklormetan-hekzan karışımında (7:3 mL) buzdolabı buzlüğünde kristallendirilmesi neticesinde 9,10-dibromo-2-((4-nitrofenil)amino)antrasen-1,4-dion (**71**) (180 mg, %53 verim) saf olarak elde edildi (Şema 3.28).

9,10-Dibromo-2-((4-nitrofenil)amino)antrasen-1,4-dion (**71**): Koyu sarı toz, 180 mg, % 53verim, E.N: 242-244 °C, $R_f = 0.13$ (etil asetat-hekzan 1:3) (180 mg, %53 verim); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.85-8.81 (AA'BB' sisteminin A kısmı, 2H, H_5 ve H_8), 8.31 (AB sisteminin A kısmı, 2H, H_b), 7.90 (s, 1H, NH), 7.87-7.83 (AA'BB' sisteminin B kısmı, 2H, H_6 ve H_7), 7.38 (AB sisteminin B kısmı, 2H, H_a), 6.76 (s, 1H, H_3); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 182.0, 179.8, 170.6, 158.4, 143.2, 135.9, 134.8, 131.7, 131.0, 130.9, 130.7, 126.3, 125.7, 125.5 (2C), 120.3 (2C), 113.3, 110.0, 109.0; IR (ν_{max} , cm^{-1}) 3367, 3042, 2978, 2943, 2888, 2833, 1676, 1637, 1591, 1536, 1508, 1377, 1343, 1324, 1298, 1265, 1232, 1159, 1110, 1086, 1004, 872, 846, 754, 668, 631, 514, 483, 458, 417, 406; HPLC/MS m/z 456.7/458.8/460.7 $[\text{M}-\text{NO}_2]^+$.

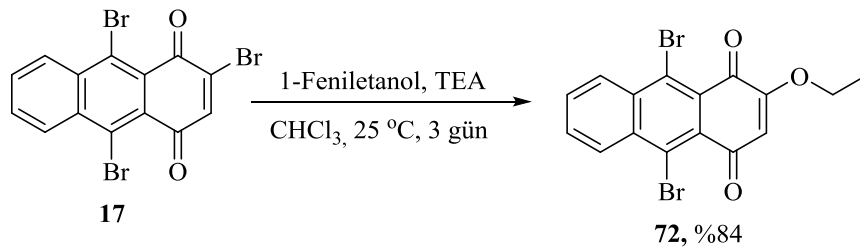
2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon' un (17) furfurilamin ile reaksiyonu



Şema 3.29. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) furfurilamin ile reaksiyonu

Furfurylamin' in (72,0 mg, 0,74 mmol) kloroform (25 mL) içerisindeki çözeltisine 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 (17) (0,3 g, 0,67 mmol) kloroform (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 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–kahverengi renkteki ham ürünün (178 mg) İTK incelemesi dört üründen ibaret bir karışım olduğunu gösterdi. Ürünlerin saf olarak eldesi için yapılan çalışmalar sonuç vermedi (Şema 3.29).

2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon' un (17) 1-feniletanol ile reaksiyonu



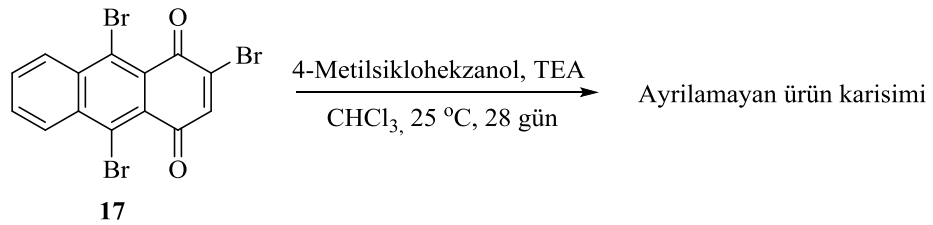
Şema 3.30. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon'un (17) 1-feniletanol ile reaksiyonu

1-Feniletanol' ün (90,6 mg, 0,74 mmol) kloroform (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 (17) (0,3 g, 0,67 mmol) kloroform (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 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 (449 mg) diklormetan-hekzan karışımında kristallendirilmesi neticesinde beklenen ürün yerine etanolün reaksiyonu neticesinde oluşan 9,10-dibromo-2-etoksiantrazen-1,4-dion (**72**) (234 mg, %84 verim) saf olarak elde edildi (Şema 3.30). Etanol çözücü olarak kullanılmadığı için etanolün nükleofil içerisinde safsızlık olarak bulunduğu tahmin edilmektedir.

9,10-Dibromo-2-etoksiantrazen-1,4-dion (72): Sarı iğne kristaller, 234 mg, %84 verim, E.N: 200-201 °C, R_f= 0.30 (etil asetat-hekzan 1:3); ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 8.78-8.74 (AA'BB' sisteminin A kısmı, 2H, H₅ ve H₈), 7.81-7.77 (AA'BB' sisteminin B kısmı, 2H, H₆ ve H₇), 6.21 (s, 1H, H₃), 4,10 (m, 2H, O-CH₂), 1.54 (t, 3H, CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 182.8, 179.3, 159.9, 135.4, 134.8, 131.2, 130.9, 130.7, 130.5, 128.3, 127.9, 126.7, 125.2, 111.2, 65.6 (OCH₂), 14.0 (CH₃); IR (ν_{max}, cm⁻¹) 3064, 2976, 2929, 2861, 1686, 1655, 1633, 1605, 1474, 1406, 1375, 1357, 1324, 1270, 1237, 1195, 1165, 1147, 1100, 1025, 104, 904, 880, 822, 805, 782, 754, 610, 586, 550, 518, 465, 443, 417; HPLC/MS m/z 408.9/410.9/413.0 [M]⁺.

2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon'un (17) 4-metilsikloheksanol ile reaksiyonu

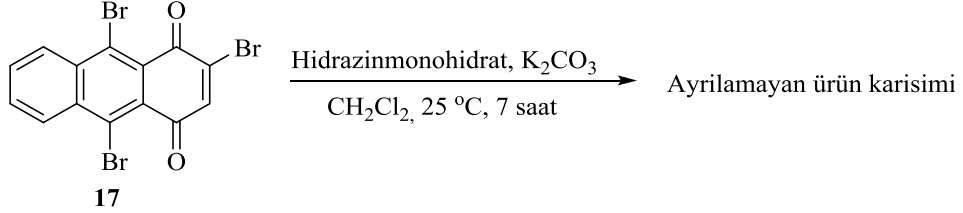


Şema 3.31. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon'un (17) 4-metilsikloheksanol ile reaksiyonu

4-Metilsikloheksanol'ün (85 mg, 0,74 mmol) kloroform (25 mL) içerisindeki çözeltisine 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 (17) (0,3 g, 0,67 mmol) kloroform (10mL) 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 (28 gün) reaksiyon karışımına bir miktar daha kloroform (25 mL) ilave edildi ve su (3x50 mL) ile ekstrakte edildi.

Organik faz sodyumsülfat üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu kahverengi renkteki ham üründen (370 mg) saf ürün eldesi mümkün olmamıştır (Şema 3.31).

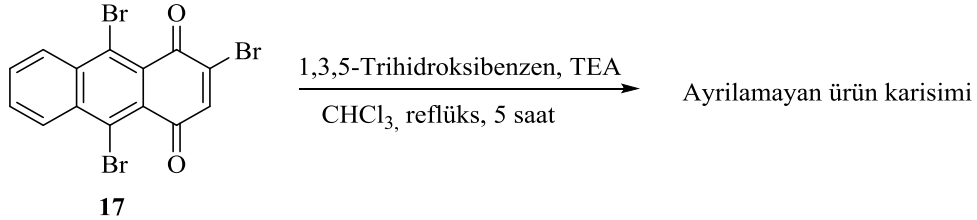
2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon'un (17) hidrazinmonohidrat ile reaksiyonu



Şema 3.32. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) hidrazinmonohidrat ile reaksiyonu

Hidrazinmonohidrat' ın (37,1 mg, 0,74 mmo) kloroform (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol K_2CO_3 (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 (17) (0.3 g, 0,67 mmol) kloroform (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 (7 saat) siyah renkteki 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, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu kahverengi renkte çok az miktarda (23 mg) ham ürün elde edildi. Ham ürünün 4 üründen ibaret bir karışım olduğu belirlendi ve ürünler krsitallendirme yöntemiyle saf olarak elde edilmeye çalışıldı. Fakat bu çabalar sonuç vermedi (Şema 3.32).

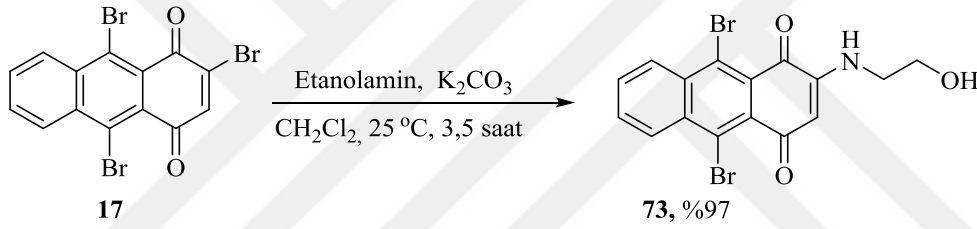
2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon' un (17) 1,3,5-trihidroksibenzen ile reaksiyonu



Şema 3.33. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) 1,3,5-trihidroksibenzen ile reaksiyonu

1,3,5-Trihidroksibenzen' in (93,5 mg, 0,74 mmol) kloroform (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-antrakininon'un (**17**) (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 (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. Sonuçta 97 mg açık kahverenginde ham ürün elde edildi. Ha ürünün İTK incelemesi 4 üründen ibaret bir karışım olduğunu gösterdi. Ürünler saf olarak elde edilemedi (Şema 3.33).

2,9,10-tribromo-1,4-antrakininon' un (**17**) etanolamin ile reaksiyonu

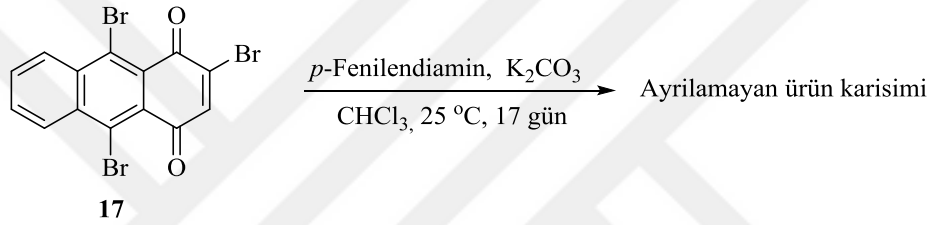


Şema 3.34. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakininon' un (**17**) etanolamin ile reaksiyonu

Etanolamin' in (45,3 mg, 0,74 mmol) diklormetan (25 mL) içerisindeki çözeltisine 3 eşdeğer mol K_2CO_3 (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-antrakininon'un (**17**) (0,3 g, 0,67 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 (3,5 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. Kahverengi renkteki ham ürünün (583 mg) diklormetan-hekzan (12:3mL) kristallendirilmesiyle 9,10-dibromo-2-((2-hidroksietil)amino)antrasen-1,4-dion (**73**) bileşiği (272 mg, %97 verim) saf olarak elde edildi (Şema 3.34).

9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)amino)antrasen-1,4-dion (73): Sarı toz, 272 mg, %97 verim, E.N: 205-207 °C, $R_f = 0.21$ (etil asetat-hekzan 6:4); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ 8.83 (d, 1H, $J=8.4$ Hz, H_5 veya H_8), 8.78 (d, 1H, $J=8.4$ Hz, H_5 veya H_8), 7.82-7.77 (m, 2H, H_6 ve H_7), 6.17 (s, 1H, NH), 5.91 (s, 1H, H_3), 3.94 (t, $J=5.4$ Hz, 2H, O-CH_2), 3.94 (m, 2H, N-CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 181.1, 181.0, 168.2, 148.4, 141.6, 136.0, 131.2, 130.7, 130.5, 130.4, 127.4, 124.8, 103.6, 88.1, 60.2 (OCH_2), 44.5 (NCH_2); IR (ν_{max} , cm^{-1}) 3376, 2954, 2924, 2852, 1736, 1667, 1635, 1617, 1509, 1474, 1455, 1378, 1324, 1290, 1239, 1207, 1165, 1148, 1123, 1050, 1036, 978, 897, 869, 828, 803, 762, 728, 615, 579, 523, 493, 480, 436, 402; HPLC/MS m/z 424.0/426.0/428.0 $[\text{M}]^+$.

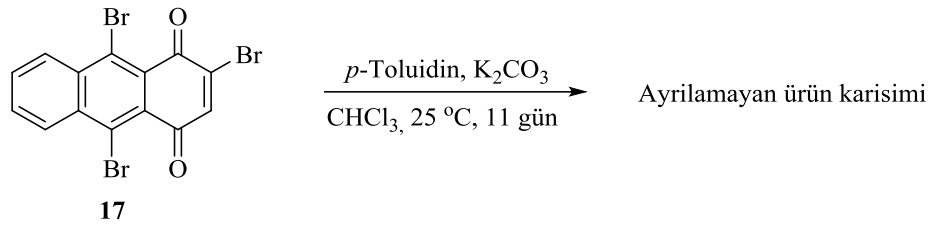
2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon' un (17) p-fenilendiamin ile reaksiyonu



Şema 3.35. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) p-fenilendiamin ile reaksiyonu

p-Fenilendiamin' in (80 mg, 0,742 mmol) kloroform (20 mL) içerisindeki çözeltisine K_2CO_3 (205 mg, 1,88 mmol) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon'un (17) (0,3 g, 0,673 mmol) kloroform (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 (17 gün) reaksiyon karışımına bir miktar daha kloroform (25 mL) ilave edildi ve su (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyumsülfat üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Siyah renkteki katı ham ürün (453 mg) elde edildi. Ham ürünün İTK incelemesi son derece polaritesi yüksek ürünlerden ibaret bir karışımın oluştuğunu göstermiştir. R_f değerlerinin çok yakın olması sebebiyle kromatografik yöntemlere başvurulmamış bunun yerine fraksiyonlu kristallendirilme yöntemi ile ürünler saflaştırılmaya çalışılmıştır. Fakat bu çabalar sonuç vermemiştir (Şema 3.35).

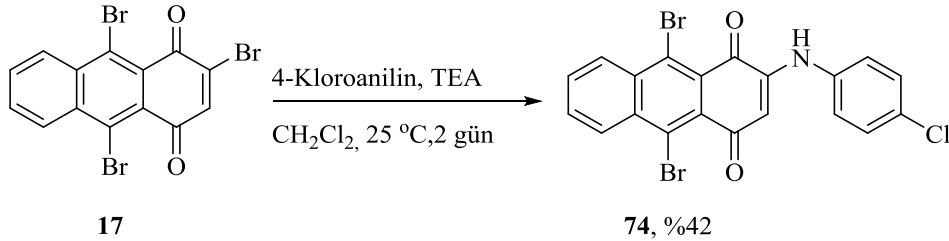
2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon' un (17) p-toluidin ile reaksiyonu



Şema 3.36. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) p-toluidin ile reaksiyonu

p-Toluidin' in (79,5 mg, 0,69 mmol) kloroform (25 mL) içerisindeki çözeltisine K_2CO_3 (205 mg, 1,88 mmol) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon'un (17) (279,6 mg, 0,628 mmol) kloroform (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 (11 gün) reaksiyon karışımına bir miktar daha kloroform (25 mL) ilave edildi ve su (5x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyumsülfat üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Kahverengi renkte katı ham ürün (449 mg) elde edilmiş ve karışımdan ibaret ham üründen tüm çabalara rağmen saf ürün elde edilememiştir (Şema 3.36).

2,9,10-tribromo-1,4-naftakinon' un (17) 4-kloroanilin ile reaksiyonu



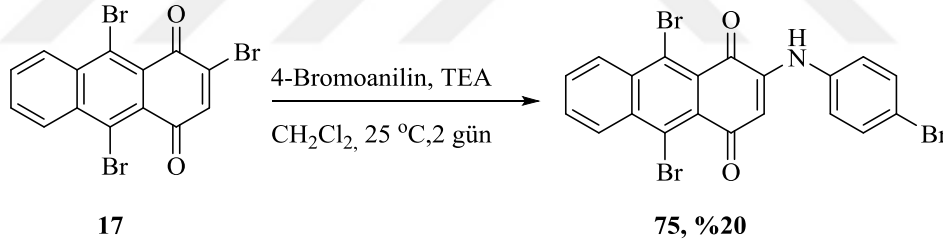
Şema 3.37. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) 4-kloroanilin ile reaksiyonu

4-Kloroanilin' in (94,6 mg, 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 (17) (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 (2 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 Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu kırmızı renkteki ham ürünün diklormetan-hekzan karışımında (10:3 mL) kristallendirilmesi neticesinde 9,10-dibromo-2-((4-klorofenil)amino)anrasen-1,4-dion (**74**) (139 mg, %42 verim) (Şema 3.37).

9,10-Dibromo-2-((4-klorofenil)amino)anrasen-1,4-dion (74): Turuncu toz, 139 mg, %42 verim, E.N: 140-142°C, $R_f = 0.51$ (etil asetat-hekzan 1:3); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.84-8.80 (AA'BB' sisteminin A kısmı, 2H, H_5 ve H_8), 7.83-7.80 (AA'BB' sisteminin B kısmı, 2H, H_6 ve H_7), 7.52 (s, 1H, NH), 7.39 (AB sisteminin A kısmı, 2H, H_b), 7.21 (AB sisteminin B kısmı, 2H, H_a), 6.48 (s, 1H, H_3); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 181.9, 170.2, 144.9, 136.0, 135.9, 134.6, 131.5, 130.8, 130.7, 130.6, 129.9 (2C), 129.8, 129.5, 129.1, 127.7, 123.6 (2C), 122.6, 106.3; IR (ν_{max} , cm^{-1}) 3299, 2952, 2923, 2855, 1636, 1621, 1573, 1527, 1491, 1456, 1380, 1342, 1311, 1293, 1274, 1256, 1226, 1169, 1093, 1077, 1013, 902, 827, 812, 766, 680, 619, 507, 490, 453, 438, 417, 408; HPLC-TOF/MS m/z 454.6 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.492.3 $[\text{M}]^+$.

2,9,10-tribromo-1,4-naftakinon'un (17) 4-bromoanilin ile reaksiyonu



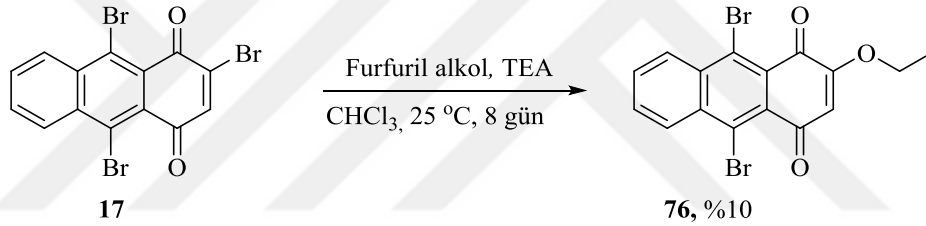
Şema 3.38. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakininon'un (17) 4-bromoanilin ile reaksiyonu

4-Bromoanilin'in (127 mg, 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-antrakininon'un (**17**) (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 (2 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 Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı.

Koyu kahverengi renkteki ham ürünün diklormetan-hekzan karışımında (8:3 mL) kristallendirilmesi neticesinde yapı aydınlatılmasına yetecek kadar 9,10-dibromo-2-((4-bromofenil)amino)anrasen-1,4-dion (**75**) saf olarak elde edildi (Şema 3.38).

9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)amino)anrasen-1,4-dion (**75**): Kahverengi toz, 47 mg, %20 verim, E.N: 200-201 °C, $R_f = 0.39$ (etil asetat-hekzan 1:3) ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.85-8.80 (AA'BB' sisteminin A kısmı, 2H, H_5 ve H_8), 7.85-7.80 (AA'BB' sisteminin B kısmı, 2H, H_6 ve H_7), 7.52 (s, 1H, NH), 7.55 (d, 2H, H_b), 7.15 (d, 2H, H_a), 6.50 (s, 1H, H_3); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) 181.9, 180.2, 144.7, 136.5, 136.0, 134.6, 132.8, 132.7, 132.4, 131.5, 130.8, 130.7, 130.6, 129.1, 123.8, 122.9, 118.4, 106.4; IR (ν_{max} , cm^{-1}) 3296, 2914, 2847, 1621, 1572, 1526, 1488, 1397, 1380, 1341, 1310, 1292, 1274, 1256, 1226, 1166, 1071, 1010, 997, 902, 878, 823, 810, 783, 766, 678, 610, 553, 503, 489, 447, 422, 411; HPLC-T/MS m/z 535.8 $[\text{M}+2]^+$.

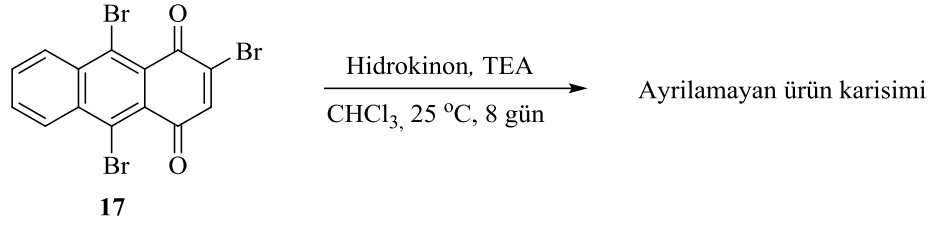
2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon' un (**17**) furfural alkol ile reaksiyonu



Şema 3.39. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (**17**) furfural alkol ile reaksiyonu

Furfural alkol' ün (72,7 mg, 0,742 mmol) kloroform (25 mL) içerisindeki çözeltisine TEA (205 mg, 2,02 mmol, 0,281mL) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon'un (**17**) (0,3 g, 0,673 mmol) kloroform (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 (8 gün) reaksiyon karışımına bir miktar daha kloroform (25 mL) ilave edildi ve su (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyumsülfat üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu sarı renkteki katı ham ürünün (420 mg) küçük SiO_2 kolonundan %50' lik diklormetan-hekzan karışımı ile süzülmesi neticesinde beklenen yerdeğiştirme ürünü yerine 9,10-dibromo-2-etoksiantrasen-1,4-dion (**76**) (26 mg, %10 verim) saf olarak elde edildi (Şema 3.39).

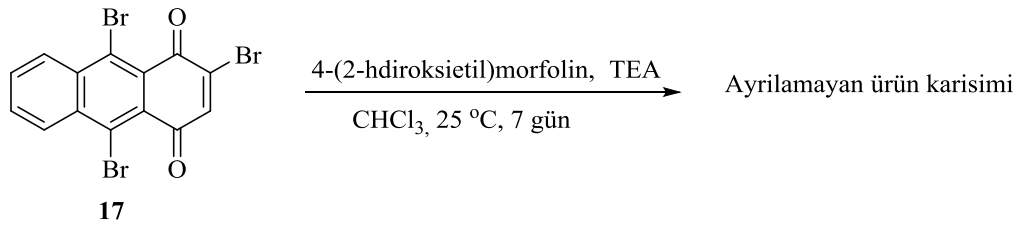
2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon' un (17) hidrokinon ile reaksiyonu



Şema 3.40. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) hidrokinon ile reaksiyonu

Hidrokinon' un (81 mg, 0,742 mmol) kloroform (25 mL) içerisindeki çözeltisine TEA (205 mg, 2,02 mmol, 0,281mL) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon'un (17) (0,3 g, 0,673 mmol) kloroform (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 (8 gün) reaksiyon karışımına bir miktar daha kloroform (25 mL) ilave edildi ve su (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyumsülfat üzerinden kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu kahverengi renkteki ham ürünün (340 mg) kristallendirme ve kromatografik yöntemlerle ayırma ve saflaştırma çabaları sonuç vermedi (Şema 3.40).

2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon' un (17) morfolin ile reaksiyonu



Şema 3.41. 2,9,10-Tribromo-1,4-antrakinon' un (17) 4-(2-hidroksietil) ile reaksiyonu

4-(2-hidroksietil)' in (97 mg, 0,742 mmol) kloroform (15 mL) içerisindeki çözeltisine TEA (205 mg, 2,02 mmol, 0,281mL) ilave edilerek 45 dakika boyunca oda sıcaklığında manyetik olarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda bu karışıma 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon'un (17) (0,3 g, 0,674 mmol) kloroform (15 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 bir miktar daha kloroform (25 mL) ilave edildi ve su (3x50 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyumsülfat üzerinden

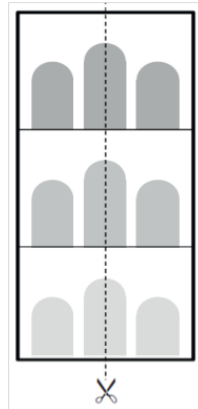
kurutuldu, süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Koyu sarı renkteki katı ham ürün (572 mg) elde edildi. Karışımdan ibaret ham üründen ürünlerin saf olarak eldesi mümkün olmamıştır (Şema 3.41).

3.4. Naftakinon ve Antrakininon Türevlerinin Parmakizi Testleri

3.5. Parmakizlerinin Toplanması

Parmakizi testleri yapılırken üç farklı yaş grubu yerine 20-40 yaş aralığında tek bir yaş grubu seçilerek kullanılmıştır. Her bir yüzey için bir erkek ve bir kadın olmak üzere iki donörden parmakizi toplanmıştır. Ayrıca gözenekli yüzey olarak gazete, beyaz fotokopi kağıdı, mavi renkte fotokopi kağıdı ve termal kağıttan üretilmiş fatura kağıdı olmak üzere dört farklı yüzey kullanılmıştır.

Donörler 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 3'er parmakizinden oluşan setler halinde toplanmıştır (Şekil 3.1). Herbir parmakizi seti oluşturulurken setler arasında parmakizi salgılarının yeniden üretilip eski haline gelmesi için bir süre 30 dakika beklenmiştir. Elde edilen 1,4-naftakinon ve 1,4-antrakininon bileşiklerinin parmakizi tespiti testleri lawson ile kıyaslamalı olarak yapılmıştır. Oluşturulan setler biri referans maddemiz olan lawson, diğeri ise 1,4-kinon bileşikleriyle muamele edilmek üzere kullanılmadan önce ortadan ikiye kesilmiştir.



Şekil 3.2. Parmak izi örnek seti

3.6. Parmakizi Reaktiflerinin Çözeltilerinin Hazırlanması

5-100 mg 1,4-kinon bileşiği (62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74 ve 75) alınarak etil asetat (50 mL) içerisinde çözülmüş ve üzerine yavaş bir şekilde HFE 7100 (50 mL) eklenerek seyreltilmiştir. Maddeler farklı çözünürlüklere sahip olduklarından hazırlanan özeltelerin derişimleri birbirinden farklı olmuştur. Düşük çözünürlüğe sahip maddeleri daha iyi çözebilmek ve HFE 7100 çözücüsü eklendiğinde çoğunlukla çökme meydana geldiğinden bu sorunun giderebilmek için etil asetat miktarı artırılmıştır. Hazırlanan çözeltiler test yapılacağı gün hazırlandığından dolapta bekletilmeden hemen kullanılmıştır.

3.7. Reaktiflerin Parmak İzlerine Uygulanması

Toplanan parmak izi setleri ortadan ikiye kesildikten sonra yarısı kinon çözeltilisine diğer yarısı ise lawson çözeltilisine 1 dakika süreyle daldırılmış ve çıkarılarak oda şartlarında kurumaları sağlanmıştır. Daha sonra örnekler renk ve lüminesansın gelişmesi için fırında 150 °C' de 1 saat süreyle ısıtılmıştır. Isıtma işlemini örnekleri bir kâğıt havlunun arasına koyulduktan sonra buharsız olarak yaklaşık 1 dakika süreyle ütüleme şeklinde de denenmiş ve parmak izlerinin geliştiği gözlenmiştir.

3.8. İzlerin Fotoğraflanması

Elde edilen parmakizleri 8 farklı renkteki ışık altında 55 mm lense sahip dijital kamera kullanılarak fotoğraflanmıştır. Daha yakın çekim yapılabilmesi için fotoğraf makinesine bir makro adaptör takılmıştır. Fotoğraf makinesinde arka planın luminesansının azaltılması ve parmak izinin daha görünür hale getirilmesi için kırmızı renkte (590 nm) filtre kullanılmıştır. Kullanılacak ışık renkleri UV (350-395 nm), mor (395-405 nm), mavi (440-460 nm), mavi-yeşil (490-520 nm), yeşil (520-550 nm), amber (588-595 nm), kırmızı (620-645 nm) ve beyaz' dır. Fotoğraf makinası, bir fotoğraf makinası standı kullanılarak sabitlenmiş ve geliştirilen parmakizleri minimum uzaklıkta olacak şekilde yerleştirilmiştir. Işık kaynakları yaklaşık 45 derecelik açıyla parmak izlerine tutulduktan sonra fotoğraflama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem her bir farklı dalga boyundaki ışık ile tekrarlanmıştır. Elde edilen parmak izleri bilgisayar ortamına aktarıldıktan sonra Adobe Photoshop programı kullanılarak kontrast ve parlaklık ayarlanarak daha belirgin hale getirilmesi sağlanmıştır.

İzlerin fotoğraflanması amacıyla satın alınan ışık kaynağı beklendiği gibi istenilen ışık yoğunluğuna sahip olmadığından Tokat İl Emniyet Müdürlüğü Olay Yeri İnceleme ve Kimlik Tespit Şube Müdürlüğü Laboratuvarında fotoğraflanmıştır. Parmakizlerinin fotoğraf çekiminde tüm dalga boyları taranmış ve en uygun dalga boyundaki ışık tespit edilerek bu ışık altında parmakizlerinin fotoğraf çekimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen parmak izleri bilgisayar ortamına aktarıldıktan sonra Adobe Photoshop programı kullanılarak kontrast ve parlaklık ayarlanarak daha belirgin hale getirilmesi sağlanmıştır.

3.9. Sonuçların Değerlendirilmesi

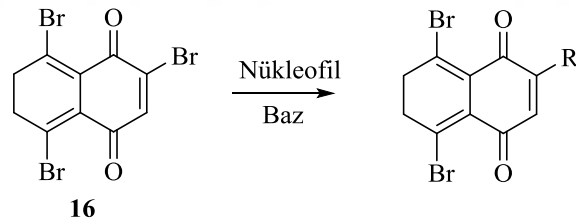
1,4-Naftakinon ve 1,4-antrakinon bileşikleriyle görünürlük artırılarak elde edilen parmak izleri lawsonla muamele sonucunda elde edilen parmakizleriyle kıyaslanmıştır. Elde edilen her bir parmak izini kıyaslayabilmek için Bandey skalası (Çizelge 3.4) ile puanlama yapılmıştır (Bandey, 2004).

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 $1/3$ ' ünü oluşturuyor; geriye kalan kısım görünmüyor veya noktalar şeklinde
3	Devamlı papil hatları izin $2/3$ ' ünü oluşturuyor; geriye kalan kısım görünmüyor veya noktalar şeklinde
4	Tam gelişme: İzdeki bütün papil hatları görülüyor

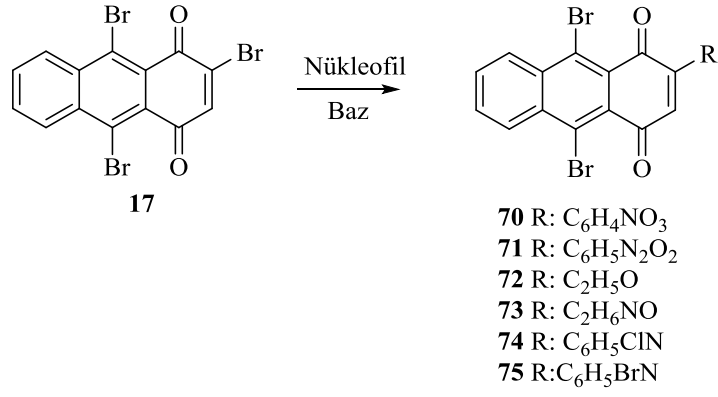
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmada 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (**16**) ve 2,9,10-tribromo-1,4-antrakinon (**17**) bileşiklerinin etanolamin, hidrazin monohidrat, *p*-fenilendiamin, *p*-metoksianilin, 4-nitroanilin, furfuralamin, *p*-toluidin, 4-kloroanilin, 4-bromoanilin, furfuralalkol, hidrokinon, 4-nitrodenol, 4-metilsikloheksanol, 1,3,5-trihidroksibenzen, 1-feniletanol ve 4-(2-hidroksietil)morfolin nükleofilleri ile nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu 5,8-dibromo-2-((4-metoksifenil)amino) naftalin-1,4-dion (**62**), 5,8-dibromo-2-((furan-2-metil)amino) naftalin-1,4-dion (**63**), 5,8-dibromo-2-(1-feniletoksi) naftalin-1,4-dion (**64**), 5,8-dibromo-2-((2-hidroksietil)amino) naftalin-1,4-dion (**65**), 2-((4-aminofenil)amino)-5,8-dibromonaftalin-1,4-dion (**66**), 5,8-dibromo-2-(*p*-tolilamino) naftalin-1,4-dion (**67**), 5,8-dibromo-2-etoksifaftalin-1,4-dion (**68**), 5,8-dibromo-2-(4-hidroksifenoksi) naftalin-1,4-dion (**69**) (Şema 4.1), 9,10-dibromo-2-(4-nitrofenoksi) antrasen-1,4-dion (**70**), 9,10-dibromo-2-((4-nitrofenil)amino) antrasen-1,4-dion (**71**), 9,10-dibromo-2-etoksiantrasen-1,4-dion (**72**), 9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)amino) antrasen-1,4-dion (**73**), 9,10-dibromo-2-((4-klorofenil)amino)anrasen-1,4-dion (**74**) ve 9,10-dibromo-2-((4-bromofenil)amino) anrasen-1,4-dion (**75**) (Şema 4.2) bileşikleri %10-%90 verimlerle sentezlenmiştir.



- 62** R: C₇H₈NO
- 63** R: C₅H₆NO
- 64** R: C₈H₉O
- 65** R: C₂H₆NO
- 66** R: C₆H₇N₂
- 67** R: C₇H₈N
- 68** R: C₂H₅O
- 69** R: C₆H₅O₂

Şema 4.1. Naftakinon türevli sentezlenmiş test bileşikleri

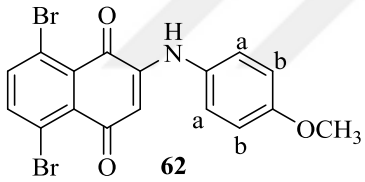
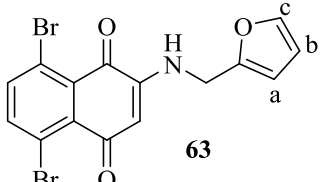
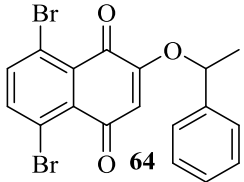
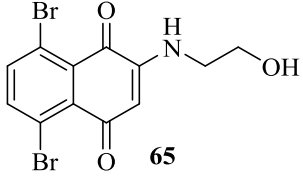


Şema 4.2. Antrakinon türevli sentezlenmiş test bileşikleri

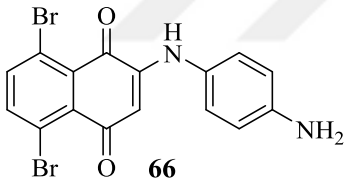
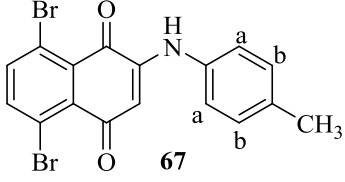
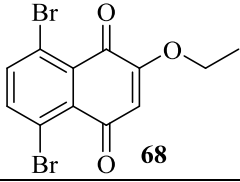
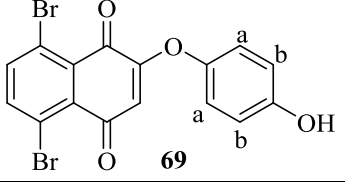
Elde edilen ürünler kristallendirme ve/veya kolon kromatografisi yöntemleri kullanılarak ayrılmış ve saflaştırılmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapısı ¹H ve ¹³C NMR, IR ve Kütle spektroskopileri kullanılarak aydınlatılmıştır. ¹H ve ¹³C NMR analizi sonucu elde edilen veriler Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Erkek ve kadın donörlerden alınan parmak izlerinin farklı yüzeyler için süstitüe kinon bileşikleri ile parmak izi testleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar fotoğraflanmıştır. Elde edilen fotoğraflar bandey skalası yardımı ile değerlendirilmiş ve araştırmadaki yüzeyler için en iyi sonucu veren bileşikler lawson ile kıyaslamalı olarak incelenmiştir (Çizelge 4.3, Çizelge 4.4, Çizelge 4.5, Çizelge 4.6). Beklenildiği gibi birkaç yüzey dışında hemen hemen tüm sentez bileşikleri en az bir iyi sonuç vermiştir. Böylece naftakinon ve antrakinon türevlerinin parmak izi tespiti konusunda bir potansiyeli olduğu anlaşılmıştır. Özellikle doğal naftakinon ve antrakinon türevli bileşiklerin parmak izi tespitinde kullanılabilirliği daha sonraki çalışmalara bırakılmıştır.

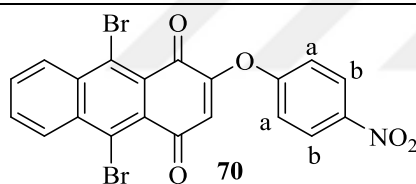
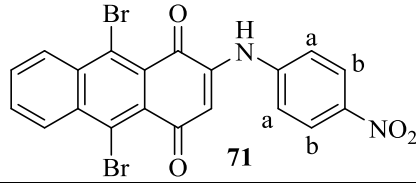
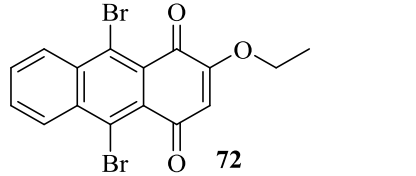
Çizelge 4.1. Naftakinon bileşiklerinin ¹H ve ¹³C NMR verileri

No	Sentez Bileşikleri	¹ H NMR (δ)						¹³ C NMR (δ)		
		H ₆ ve H ₇	H ₃	NH, NH ₂	OH	Fenil Protonları	Alifatik Protonlar	Karbonil	Aromatik ve Olefinik Karbonlar	Alifatik Karbonlar
1	 <p>62</p>	7.69, 7.76	6.21	7.35 (NH)	-	6.94 (H _a) 7.16 (H _b)	3.83 (OCH ₃)	180.8, 179.9	157.8, 144.9, 141.6, 139.1, 132.7, 130.3, 129.8, 124.7 (2C), 122.2, 121.1, 115.0 (2C), 103.3	55.5 (OCH ₃)
2	 <p>63</p>	7.74, 7.65	-	6.07 (NH)	-	6.31 (H _a) 6.35 (H _b) 7.39 (H _c)	4.35 (CH ₂)	180.2, 179.5	148.9, 146.6, 142.9, 141.5, 139.0, 132.6, 130.3, 122.1, 121.1, 110.6, 108.6, 102.5	39.7 (CH ₂)
3	 <p>64</p>	7.70	6.00	-	-	7.35	5.30-5.27 (CH) 1.74 (CH ₃)	181.9, 178.3	157.5, 140.8, 140.1, 139.9, 131.4, 131.1, 129.1 (2C), 128.5, 125.4 (2C), 122.0, 121.1, 112.1	78.4 (CH), 23.9 (CH ₃)
4	 <p>65</p>	7.75 7.65	5.78	6.13 (NH)	1.72	-	3.91 (OCH ₂) 3.34 (NCH ₂)	180.2, 179.6	147.3, 141.5, 139.0, 132.7, 130.4, 122.1, 121.1, 101.8	60.0 (OCH ₂), 44.4 (NCH ₂)

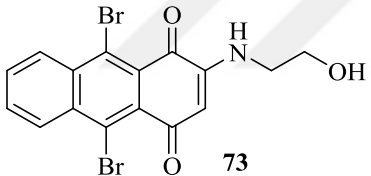
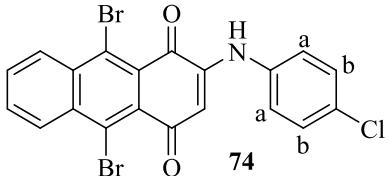
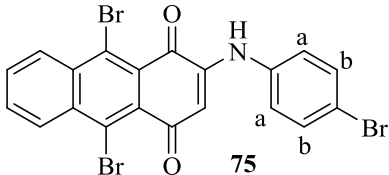
Çizelge 4.1. (Devam) Naftakinon bileşiklerinin ^1H ve ^{13}C NMR verileri

No	Sentez Bileşikleri	^1H NMR(δ)						^{13}C NMR(δ)		
		H ₆ ve H ₇	H ₃	NH, NH ₂	OH	Fenil Protonları	Alifatik Protonlar	Karbonil	Aromatik ve Olefinik Karbonlar	Alifatik Karbonlar
5	 66	7.69,7.78	6.20	7.33(NH) 3.78(NH ₂)	-	7.04, 7.047	-	180.7, 180.1	145.2, 144.9, 141.6, 139.0, 132.9, 130.4, 124.7, 124.8 (2C), 122.2, 121.0, 115.8 (2C), 103.1	-
6	 67	7.77, 7.70	6.34	7.44 (NH)	-	7.70 (H _a) 7.22 (H _b)	2.36 (CH ₃)	181.0, 179.9	144.4, 141.6, 139.1, 135.8, 134.5, 132.6, 130.3 (2C), 130.2, 122.6 (2C), 122.3, 121.1, 103.7	19.3 (CH ₃)
7	 68	7.79- 7.73	6.15	-	-	-	4.10 (CH ₂) 1.55 (CH ₃)	182.1, 178.2	158.8, 140.9, 139.9, 131.6, 131.2, 122.1,121.2, 110.1	13.9 (CH ₃), 65.6 (CH ₂)
8	 69	7.77	5.95	-	4.93	7.00 (H _a) 6.90 (H _b)	-	---	----	-

Çizelge 4.2. Antrakinon bileşiklerinin ¹H ve ¹³C NMR verileri

No	Sentez Bileşikleri	¹ H NMR(δ)						¹³ C NMR(δ)			
		H ₆ ve H ₇	H ₃	H ₅ ve H ₈	NH, NH ₂	OH	Fenil Protonları	Alifatik Protonlar	Karbonil	Aromatik	Alifatik karbonlar
1	 <p>70</p>	7.88-7.87	6.32	8.85, 8.83	-	-	7.30 (H _a) 8.36 (H _b)	-	182.4, 174.1	158.2, 145.4, 135.5, 135.1, 131.7, 131.4, 131.0, 130.9, 128.2, 127.6, 126.2, 126.2 (2C), 120.7 (2C), 117.8, 115.6, 105.4	-
2	 <p>71</p>	7.87, 7.83	6.76	8.85-8.81	7.90 (NH)	-	7.38 (H _a) 8.31 (H _b)	-	182.0, 179.8	170.6, 158.4, 143.2, 135.9, 134.8, 131.7, 131.0, 130.9, 130.7, 126.3, 125.7, 125.5 (2C), 120.3 (2C), 113.3, 110.0, 109.0	-
3	 <p>72</p>	7.81-7.77	6.21	8.78, 8.74	-	-	-	4.10 (OCH ₂) 1.54 (CH ₃)	182.8, 179.3	159.9, 135.4, 134.8, 131.2, 130.9, 130.7, 130.5, 128.3, 127.9, 126.7, 125.2, 111.2	65.6 (OCH ₂), 14.0 (CH ₃)

Çizelge 4.2. (Devam) Antrakinon bileşiklerinin ¹H ve ¹³C NMR verileri

No	Sentez Bileşikleri	¹ H NMR(δ)					¹³ C NMR(δ)			
		H ₆ ve H ₇	H ₃	H ₅ ve H ₈	NH, NH ₂	Fenil Protonları	Alifatik Protonlar	Karbonil	Aromatik	Alifatik Karbonlar
4	 <p>73</p>	7.82-7.77	5.91	8.83, 8.78	6.17 (NH)	-	3.94 (OCH ₂), 3.94 (NCH ₂)	181.1, 181.0	168.2, 148.4, 141.6, 136.0, 131.2, 130.7, 130.5, 130.4, 127.4, 124.8, 103.6, 88.1	60.2 (OCH ₂), 44.5 (NCH ₂)
5	 <p>74</p>	7.83-7.80	6.48	8.84-8.80	7.52 (NH)	7.21 (H _a), 7.39 (H _b)	-	181.9, 170.2	144.9, 136.0, 135.9, 134.6, 131.5, 130.8, 130.7, 130.6, 129.9 (2C), 129.8, 129.5, 129.1, 127.7, 123.6 (2C), 122.6, 106.3	-
6	 <p>75</p>	7.85- 7.80	6.50	8.85-8.80	7.52 (NH)	7.15 (H _a), 7.55 (H _b)	-	181.9, 180.2	144.7, 136.5, 136.0, 134.6, 132.8, 132.7, 132.4, 131.5, 130.8, 130.7, 130.6, 129.1, 123.8, 122.9, 118.4, 106.4	-

4.1. Parmakizi Testleri

Elde edilen naftakinon ve antrakinon türevleri için gazete, beyaz fotokopi kağıdı, mavi renkli fotokopi kağıdı ve termal kağıttan üretilmiş fatura olmak üzere dört farklı gözenekli yüzey için birer kadın ve birer erkek donörden toplanan parmakizi setleri için parmak izi testleri gerçekleştirildi. Daha önce de bahsedildiği üzere ortadan ikiye kesilen parmak izlerinin soldaki yarısı sentezlenen yeni bileşiklerle sağ yarısı ise lawson çözeltisi ile muamele edilmiştir. Elde edilen her bir parmak izi için Bandey skalası kullanılarak puanlama yapılmıştır (Bandey, 2004).

4.1.1. Naftakinon türevlerinin parmakizi testleri

Tez çalışması süresince üretilen süstitüe naftakinon türevleri (**62, 63, 64, 65, 66, 67, 68 ve 69**) ile muamele edilen parmak izleri için lawson ile karşılaştırılmalı olarak oluşturulan Bandey skalası Tablo 4.3. ve Tablo 4.4.'de görülmektedir.

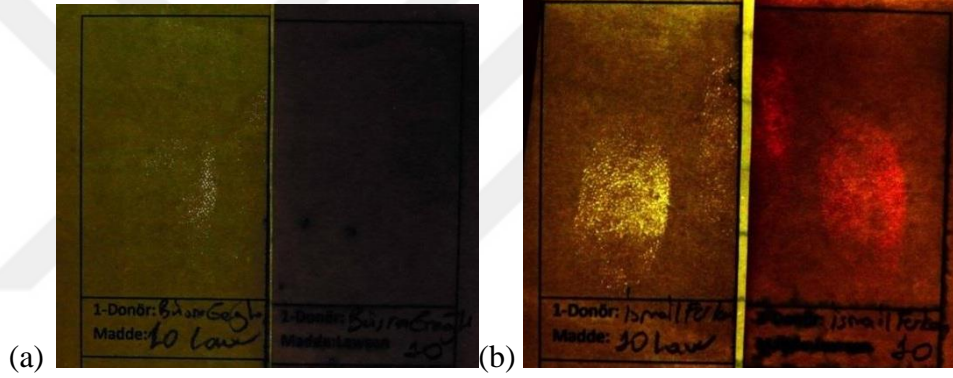
Çizelge 4.3. Kadın donörlerden alınan parmakizleri ile farklı gözenekli yüzeylerde süstitüe naftakinon bileşikleriyle (**62, 63, 64, 65, 66, 67, 68 ve 69**) gerçekleştirilen parmakizi testlerinin sonuçları

	Test Bileşiği	Gazete		Beyaz fotokopi kağıdı		Mavi renkli fotokopi kağıdı		Termal fatura kağıdı	
1	62	0	0	1	0	4	1	0	1
2	63	0	0	3	0	1	0	4	1
3	64	0	0	2	2	0	0	2	0
4	65	0	0	1	0	0	0	3	3
5	66	0	0	3	0	2	0	2	0
6	67	0	0	2	1	0	0	0	0
7	68	0	0	0	0	0	0	1	0
8	69	0	0	1	0	0	1	3	0

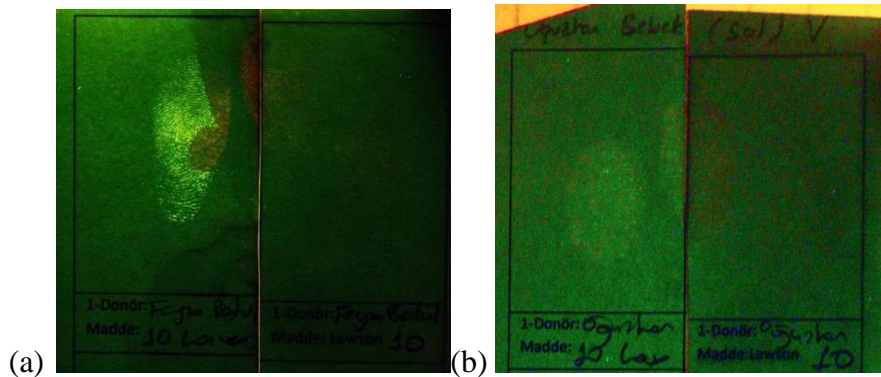
Çizelge 4.4. Erkek donörlerden alınan parmakizleri ile farklı gözenekli yüzeylerde süstitüe naftakinon bileşikleriyle (**62, 63, 64, 65, 66, 67, 68 ve 69**) gerçekleştirilen parmakizi testlerinin sonuçları

	Test Bileşiği	Gazete		Beyaz fotokopi kağıdı		Mavi renkli fotokopi kağıdı		Termal fatura kağıdı	
1	62	4	0	3	1	1	0	3	1
2	63	0	0	3	0	0	0	4	1
3	64	3	2	0	0	4	4	1	1
4	65	1	0	0	0	0	1	2	0
5	66	1	0	2	0	3	0	4	2
6	67	0	0	1	1	4	3	0	0
7	68	0	0	0	0	1	0	2	2
8	69	2	0	0	0	0	0	4	1

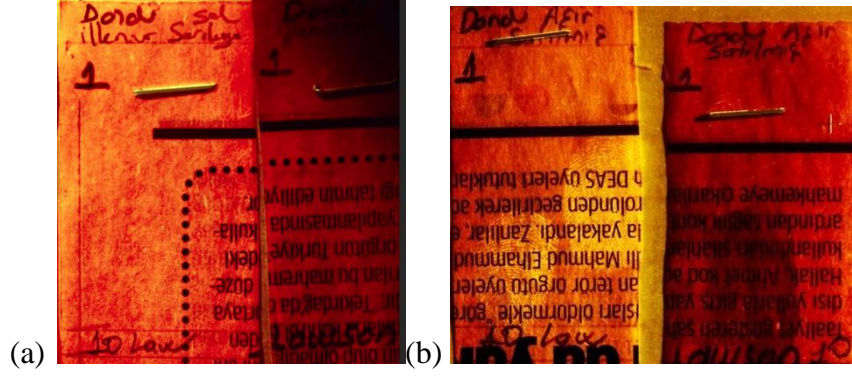
5,8-Dibromo-2-((4-metoksifenil)amino)naftalin-1,4-dion (**62**) bileşiğinin test sonuçlarına (kadın) bakıldığında beyaz fotokopi kağıdında çok az iz gelişimi olduğu ve lawsonun hiç iz gelişimi göstermediği görülmektedir. Tam tersi bir durum termal fatura kağıdında gözlenmiştir. Burada da **62** no'lu bileşik iz gelişimi göstermezken lawson çok az iz gelişimi göstermiştir. Mavi fotokopi kağıdında ise **62** no'lu bileşik papil hatlarının tamamını görünür hale getirmeyi başarırken lawson papil hatlarını görünür hale getirememiştir. Erkeklerin test sonuçlarında tüm kağıt türlerinde iz gelişiminin gözlendiği görülmektedir. Gazete testinde lawsonda iz gelişimi gözlenmezken **62** no'lu bileşik papil hatlarının tamamı görünür hale gelmiştir. Beyaz fotokopi kağıdı ve termal fatura kağıdında bileşik papil hatlarının 2/3' ünü görünür hale getirirken lawson çok az iz gelişimi göstermiştir. Mavi fotokopi kağıdında ise **62** no'lu bileşik çok az iz gelişimi gösterirken lawson iz gelişimi göstermemiştir.



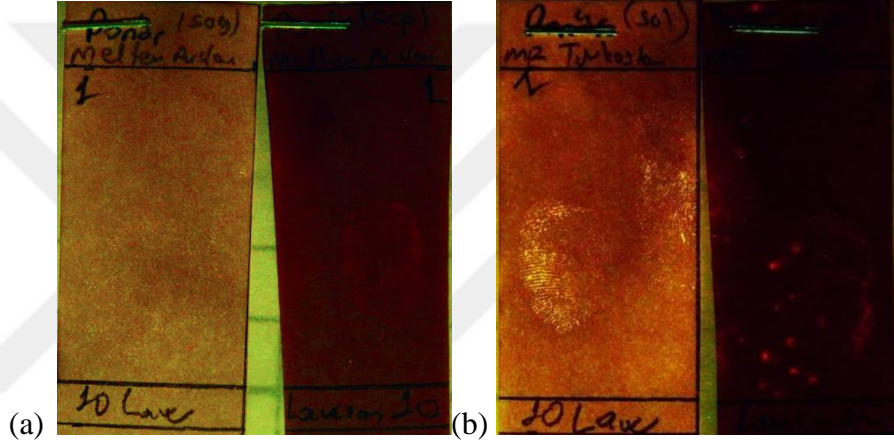
Şekil 4.1. **62** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.2. **62** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



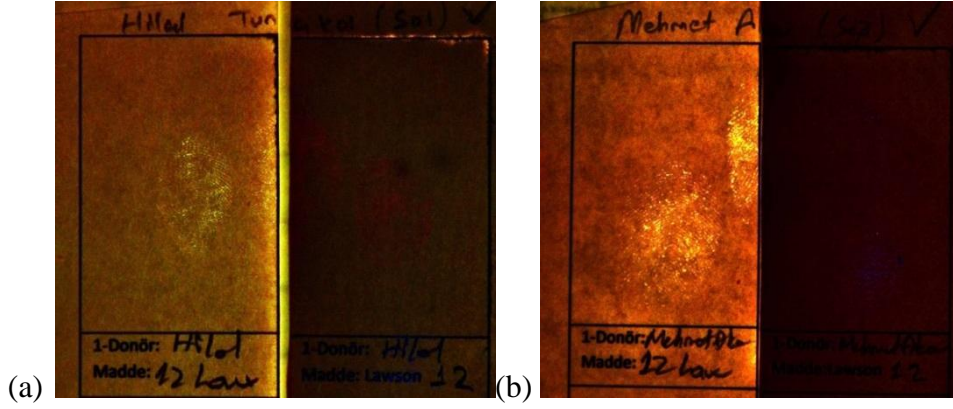
Şekil 4.3. **62** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin sırasıyla 460 nm ve 440 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



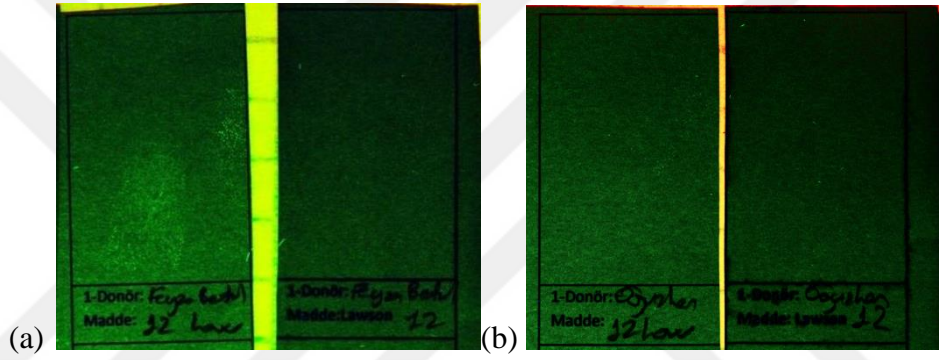
Şekil 4.4. **62** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

5,8-Dibromo-2-((furan-2-metil)amino)naftalin-1,4-dion (**63**) bileşiği için kadınların test sonuçları incelendiğinde beyaz fotokopi kağıdında papil hatlarının 2/3'ünü görünür hale getirmiş ve mavi renkli fotokopi kağıdında ise çok az iz gelişimi gösterdiği görülmektedir. Lawson ise bu testlerde iz gelişimi göstermemiştir. Termal fatura kağıdında ise **63** no'lu bileşik papil hatlarının tamamını görünür hale getirirken lawson çok az iz gelişimi göstermiştir.

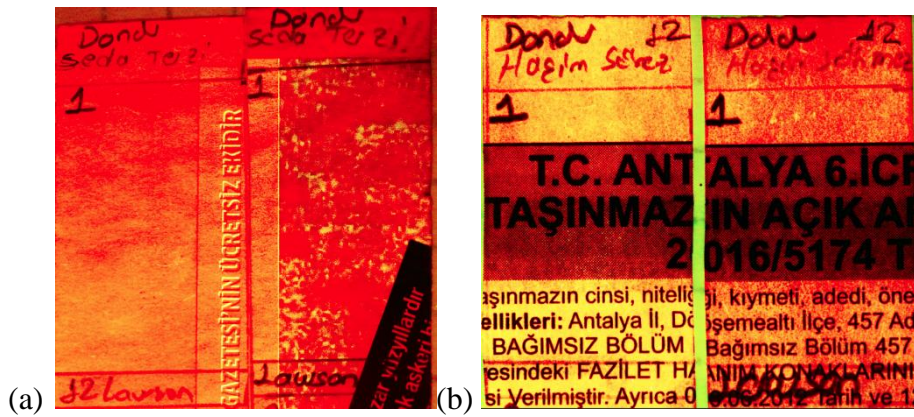
63 No'lu bileşiğin erkeklerin parmakizi testlerinde ise gazete ve mavi fotokopi kağıdında hiç bir iz gelişimi gözlenmemiştir. Bileşik beyaz fotokopi kağıdında papil hatlarının 2/3'ünü görünür hale getirmiş lawson ise iz gelişimi göstermemiştir. Termal fatura kağıdında ise **63** no'lu bileşik papil hatlarının tamamını görünür hale getirirken lawson çok az iz gelişimi göstermiştir.



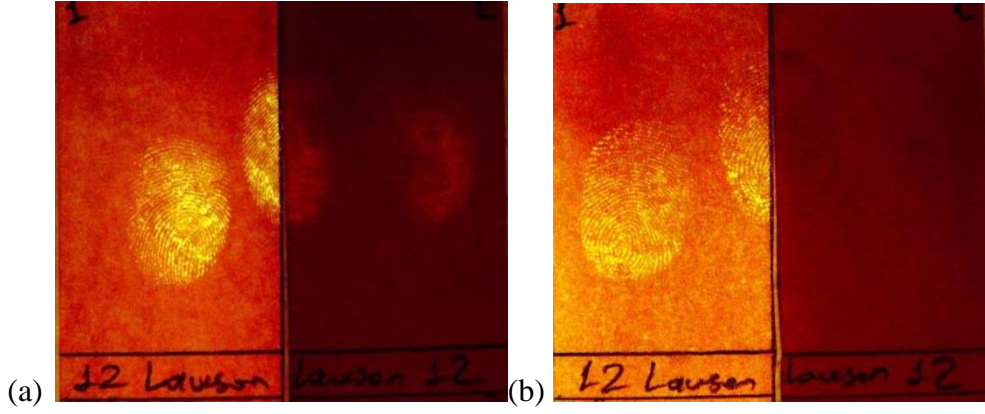
Şekil 4.5. 63 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm ve 490 dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.6. 63 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



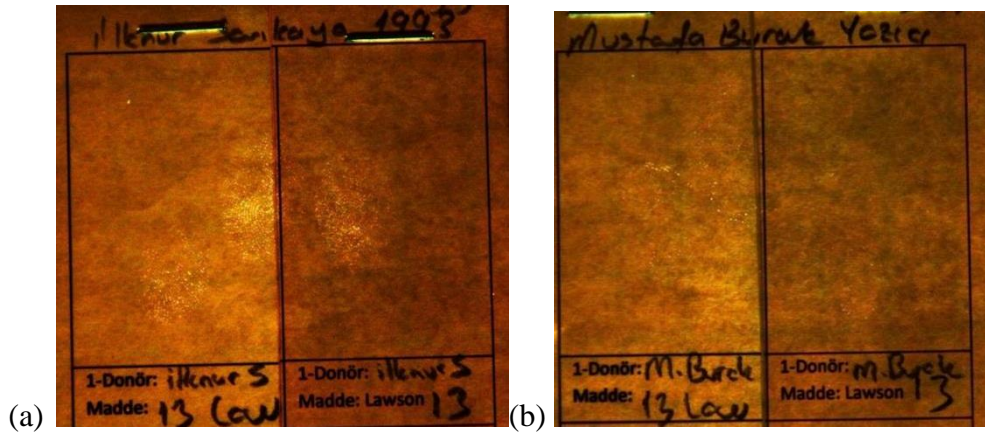
Şekil 4.7. 63 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



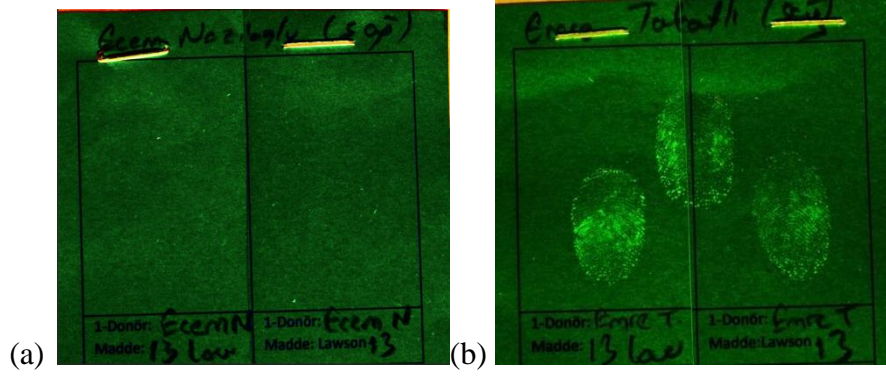
Şekil 4.8. **63** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

Kadınların parmak izlerinin 5,8-Dibromo-2-(1-feniletoksi)naftalin-1,4-dion (**64**) bileşiği ile gerçekleştirilen testlerde bileşik **64** ve lawson beyaz fotokopi kağıdındaki izlerin papil hatalarının 1/3'ünü görünür hale getirirken mavi fotokopi kağıdında her iki bileşik de iz gelişimi göstermemiştir. Termal fatura kağıdında ise lawson iz gelişimi göstermezken **64** no'lu bileşik papil hatlarının 1/3'ünü görünür hale getirebilmiştir.

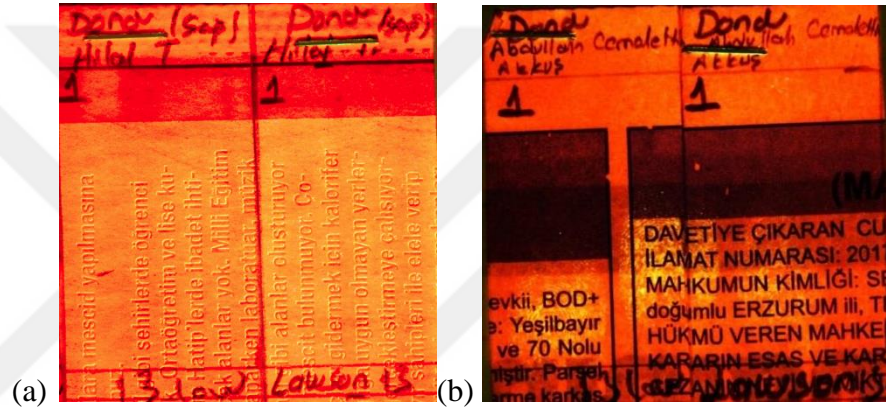
64 No'lu bileşik ile gerçekleştirilen erkek parmak izlerinde ve lawson beyaz fotokopi kağıdında iz gelişimi gösteremezken mavi fotokopi kağıdında her ikisi de izlerin tamamını görünür hale getirmişlerdir. Termal fatura kağıdında ise bileşik ve lawson çok az iz gelişimi göstermişlerdir. Gazetede ise **64** no'lu bileşik papil hatlarının 2/3'ünü görünür hale getirirken lawson papil hatlarının 1/3'ünü görünür hale getirebilmiştir.



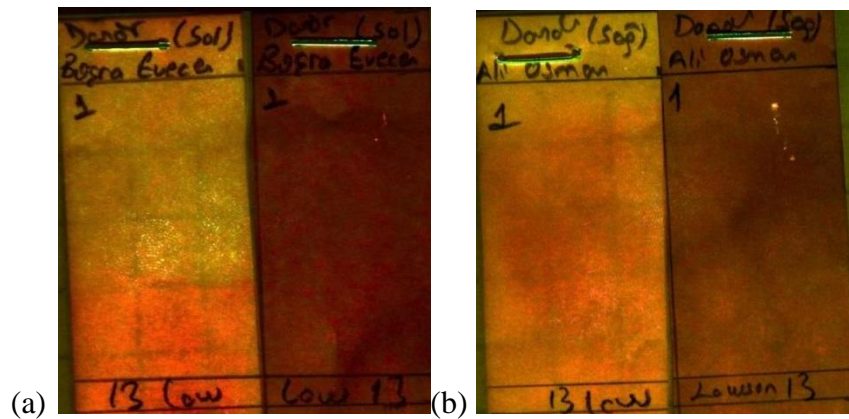
Şekil 4.9. **64** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.10. 64 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



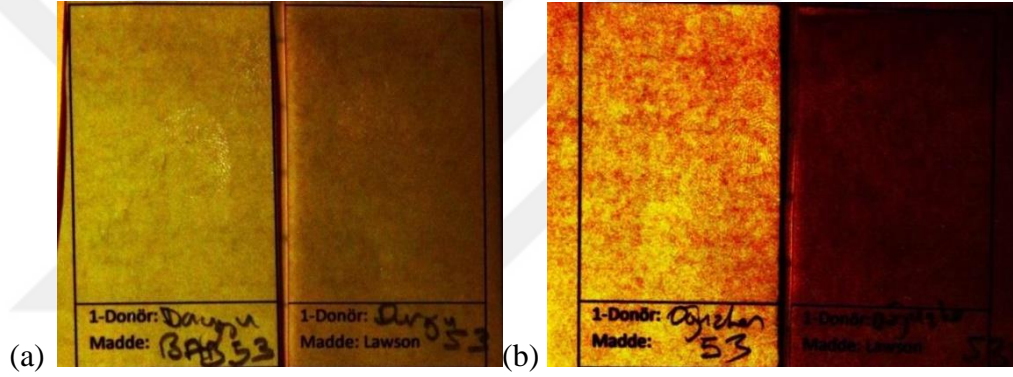
Şekil 4.11. 64 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



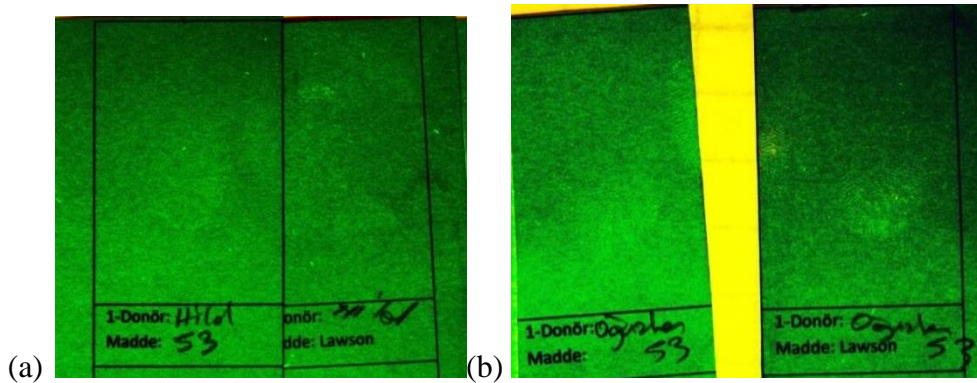
Şekil 4.12. 64 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)amino)naftalin-1,4-dion (**65**) bileşiği ile gerçekleştirilen kadın parmakizlerinin testlerinde termal fatura da lawsonla birlikte papil hatlarının 2/3'ünü görünür hale getirmeyi başarmıştır. Mavi fotokopi kağıdında ise ne bileşik ne de lawson iz gelişimi göstermemiştir.

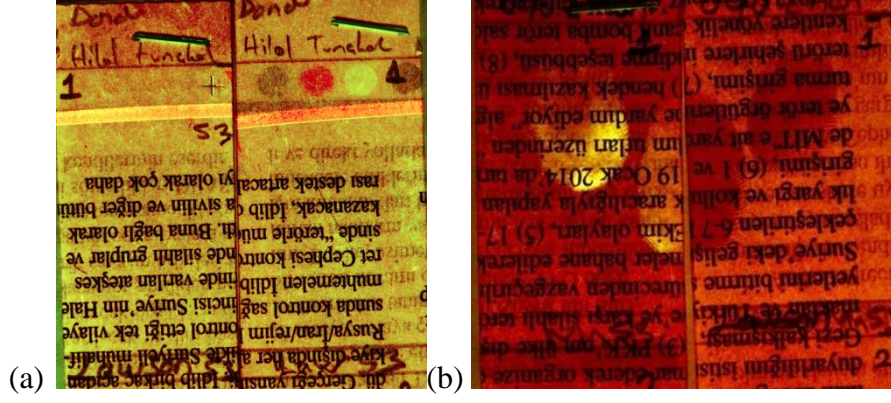
65 No'lu bileşik ile gerçekleştirilen erkek parmak izlerinin testlerinde gazetede çok az iz gelişimi meydana getirirken lawson iz gelişimi göstermemiştir. Beyaz fotokopi kağıdında ise ne bileşik ne de lawson iz gelişimi göstermemiştir. Mavi fotokopi kağıdında ise bileşik iz gelişimi göstermezken lawson çok az iz gelişimi göstermiştir. Termal fatura kağıdında ise bileşik papil hatlarının 1/3'ünü görünür hale getirirken lawson yine iz gelişimi göstermemiştir.



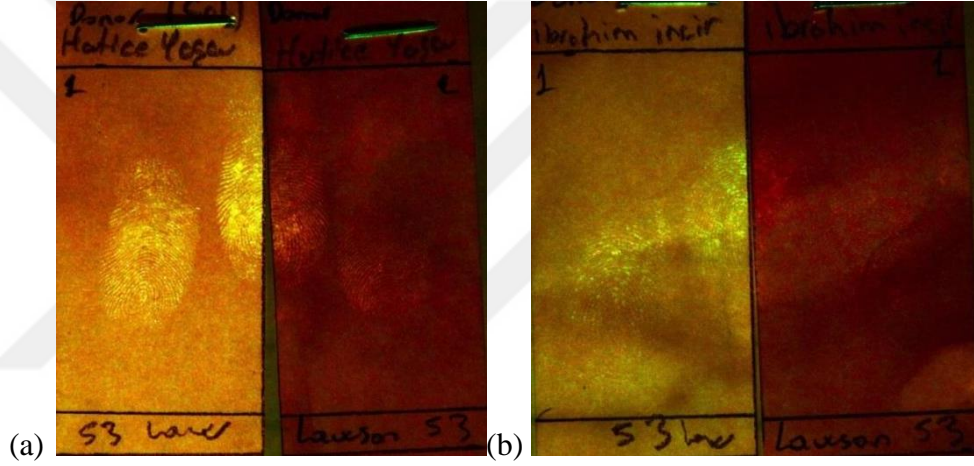
Şekil 4.13. **65** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin sırasıyla 490 ve 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.14. **65** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



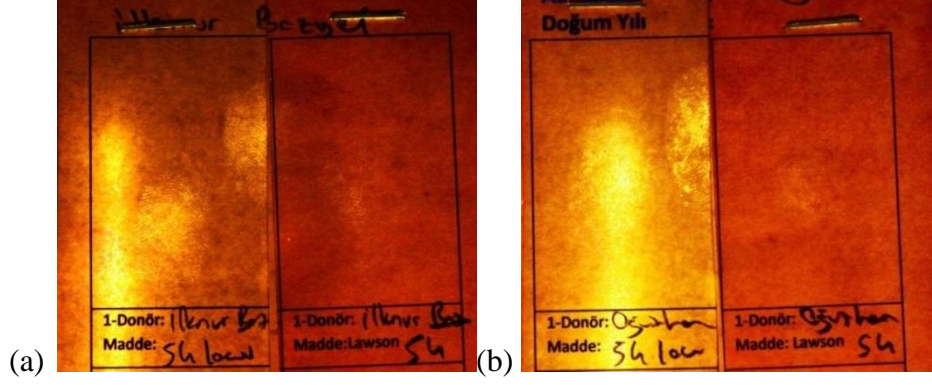
Şekil 4.15. **65** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin sırasıyla 490 ve 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



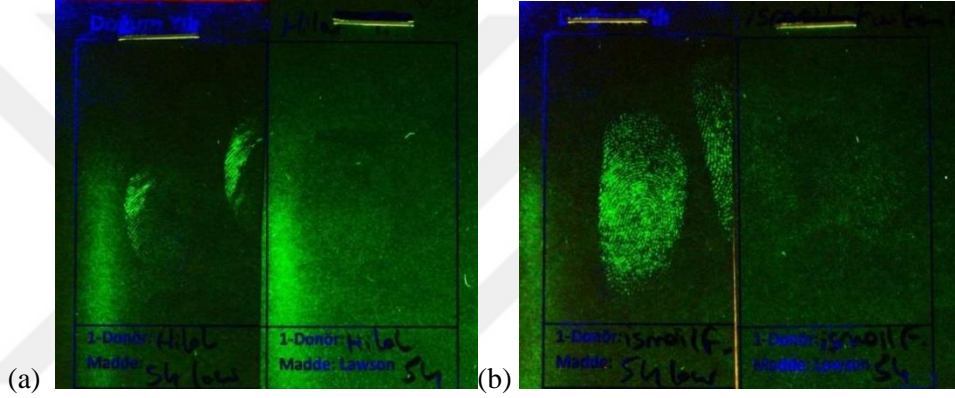
Şekil 4.16. **65** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

2-((4-Aminofenil)amino)-5,8-dibromonaftalin-1,4-dion (**66**) bileşiği ile yapılan kadın parmak izlerinin testlerde kıyaslama maddemiz lawson hiçbir yüzeyde iz gelişimi göstermezken bileşik beyaz fotokopi kağıdında papil hatlarının 2/3'ünü, mavi fotokopi kağıdı ve termal fatura kağıdında papil hatlarının 1/3'ünü görünür hale getirmiştir.

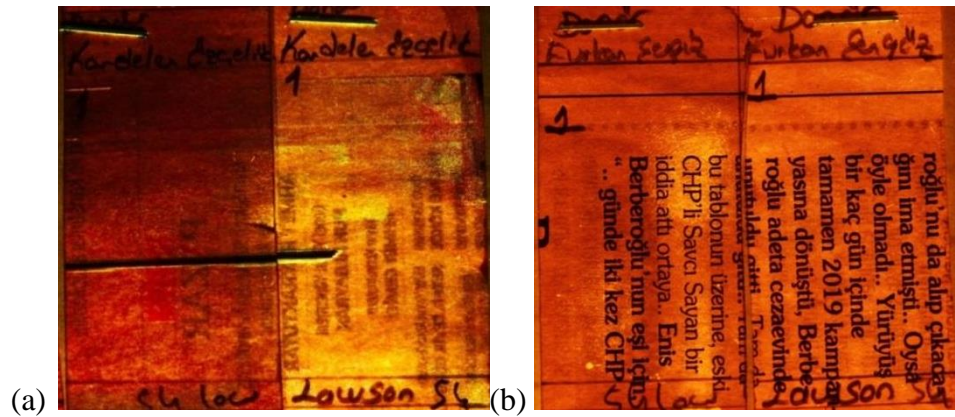
66 No'lu bileşik ile yapılan erkek parmak izlerinin testlerinde ise lawson gazete, beyaz fotokoği kağıdı ve mavi fotokoği kağıdında iz gelişimi göstermemiştir. Bileşik ise gazetede çok az iz gelişimi gösterirken beyaz fotokopi kağıdında papil hatlarının 1/3'ünü ve mavi fotokopi kağıdında ise papil hatlarının 2/3'ünü görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında ise bileşik izin tamamını görünür hale getirirken lawson papil hatlarının 1/3'ünü görür hale getirmiştir.



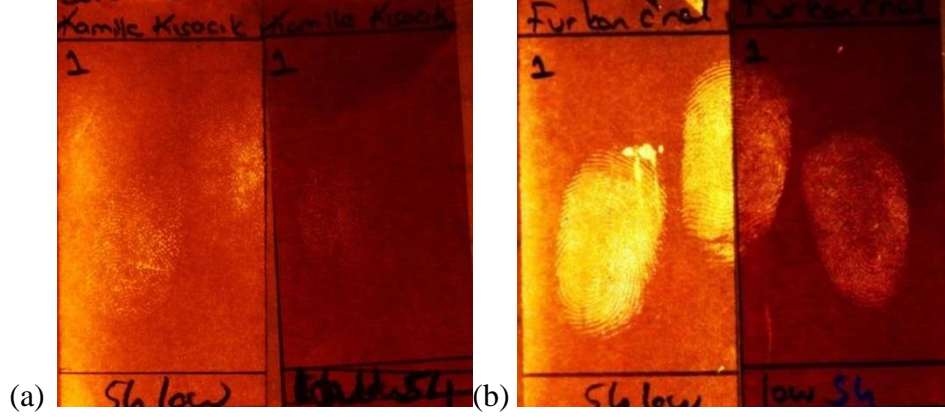
Şekil 4.17. 66 Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.18. 66 Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



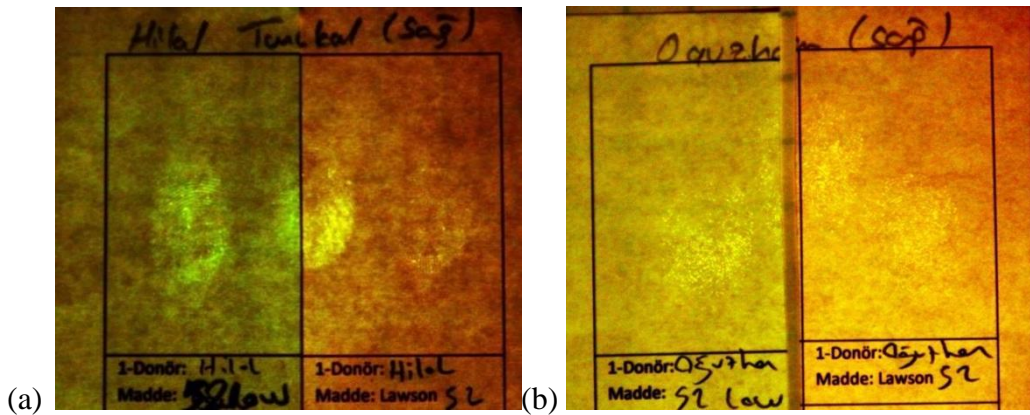
Şekil 4.19. 66 Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



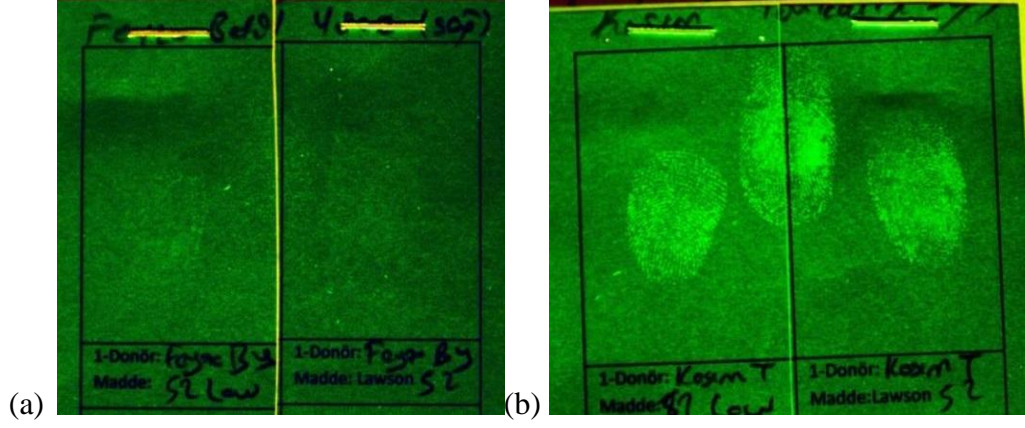
Şekil 4.20. **66** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

Kadın parmak izlerinin 5,8-Dibromo-2-(*p*-tolilamino)naftalin-1,4-dion (**67**) bileşiği ile yapılan testlerinde hem bileşik hem de lawson sadece beyaz fotokopi kağıdında iz gelişimi göstermiştir. Bu testte bileşik **67** papil hatlarının 1/3'ünü görünür hale getirirken lawson çok az iz gelişimi göstermiştir.

67 No'lu bileşik ile yapılan erkek parmak izlerinin testlerinde ise hem bileşik **67** hem de lawson sadece beyaz ve mavi fotokopi kağıtlarında iz gelişimi göstermiştir. Bu testte beyaz fotokopi kağıdında hem bileşik hem de lawson çok az iz gelişimi göstermiştir. Mavi fotokopi kağıdında ise bileşik **67** izin tamamını görünür hale getirirken lawson papil hatlarının 2/3'ünü görünür hale getirebilmiştir.



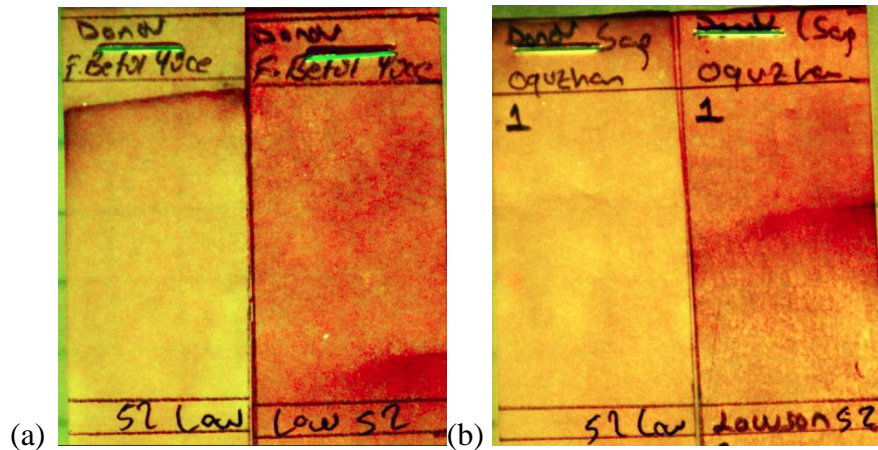
Şekil 4.21. **67** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.22. 67 Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



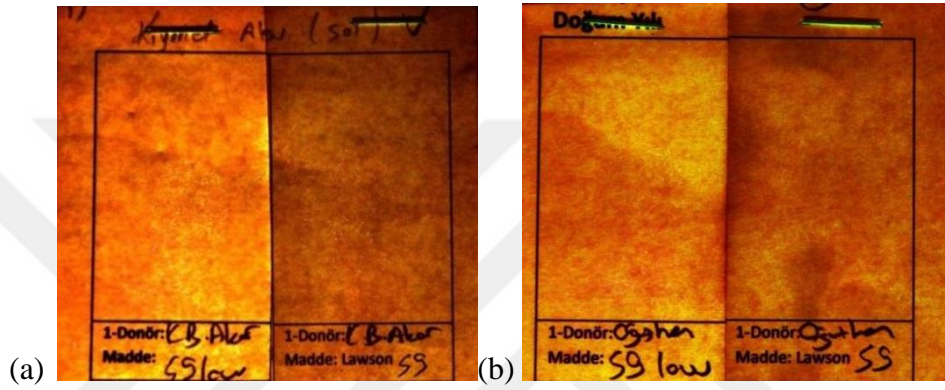
Şekil 4.23. 67 Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



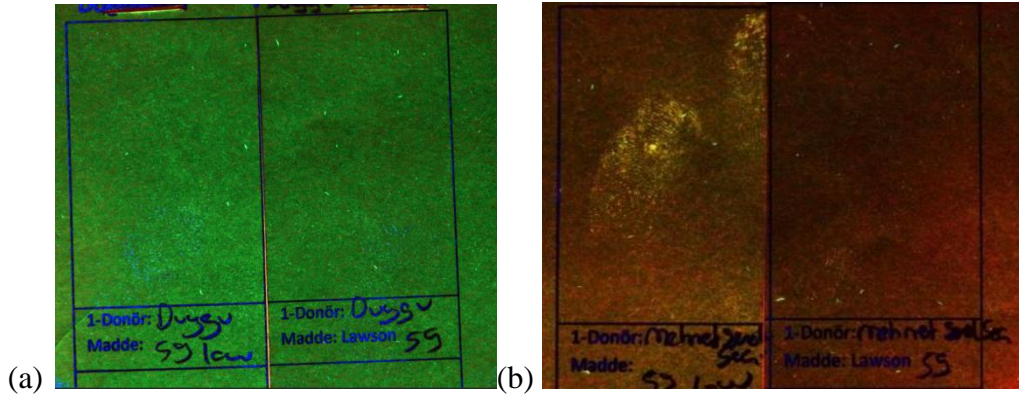
Şekil 4.24. 67 Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

5,8-Dibromo-2-etoksifaftalin-1,4-dion (**68**) bileşiği ile yapılan kadın parmak izi testlerinin hiçbirinde lawson iz gelişimi göstermezken bileşik sadece termal fatura kağıdında çok az iz gelişimi göstermiştir.

68 No'lu bileşik ile yapılan erkeklerin parmakizi testlerinde ise gazete ve beyaz fotokopi kağıdında hiçbir iz gelişimi gözlenmemiştir. Mavi renkli fotokopi kağıdında ise lawson iz gelişimi göstermezken bileşik çok az iz gelişimi göstermiştir. Termal fatura kağıdında ise hem bileşik hem de lawson papil hatlarının 1/3'ünü görünür hale getirebilmişlerdir.



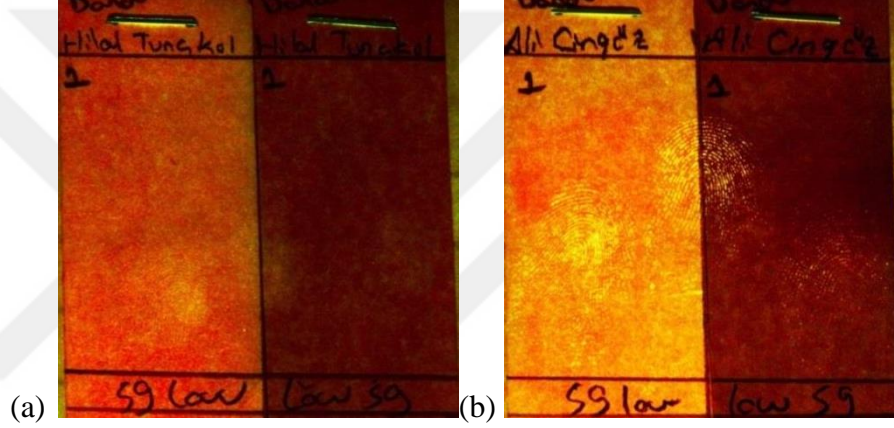
Şekil 4.25. **68** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.26. **68** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



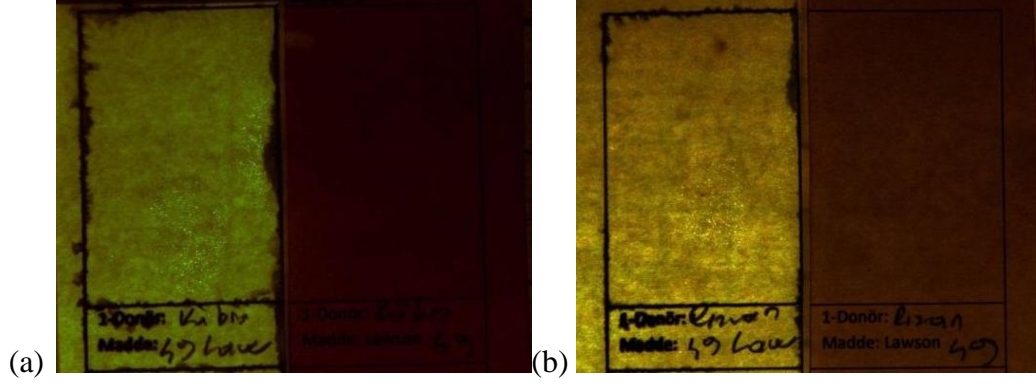
Şekil 4.27. **68** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



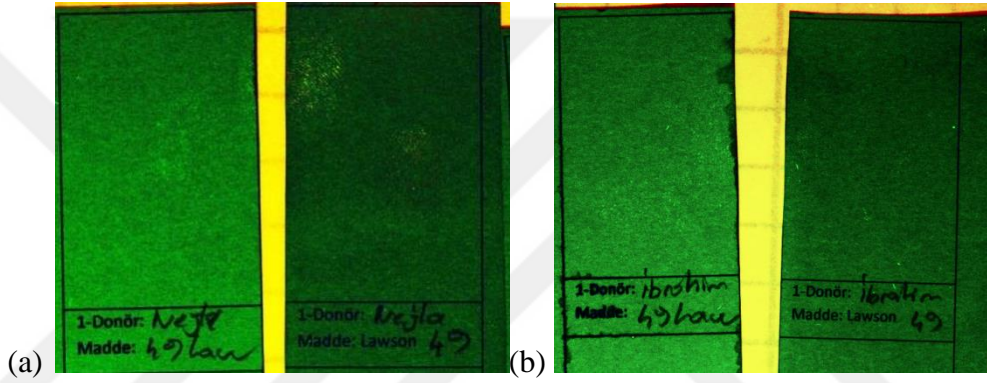
Şekil 4.28. **68** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

5,8-Dibromo-2-(4-hidroksifenoksi)naftalin-1,4-dion (**69**) bileşiğinin kadın parmak izleri ile yapılan testlerinde beyaz fotokopi kağıdında ve termal fotokopi kağıdında lawson iz gelişimi göstermezken **69** no'lu bileşik termal fatura kağıdında papil hatlarının 2/3'ünü görünür hale getirmiş ve beyaz fotokopi kağıdında çok az iz gelişimi göstermiştir. Mavi renkli fotokopi kağıdında ise **69** no'lu bileşik iz gelişimi göstermemiş ama lawson çok az da olsa iz gelişimi göstermiştir.

69 no'lu bileşik ile yapılan erkeklerin parmak izi testlerinde ise beyaz fotokopi kağıdında ve mavi fotokopi kağıdında ne lawson ne de **69** no'lu bileşik iz gelişimi göstermemiştir. Gazetede ise lawson iz gelişimi göstermezken bileşik papil hatlarının 1/3'ünü görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında ise **69** no'lu bileşik izinin tamamını görünür hale getirirken lawson çok az iz gelişimi göstermiştir.



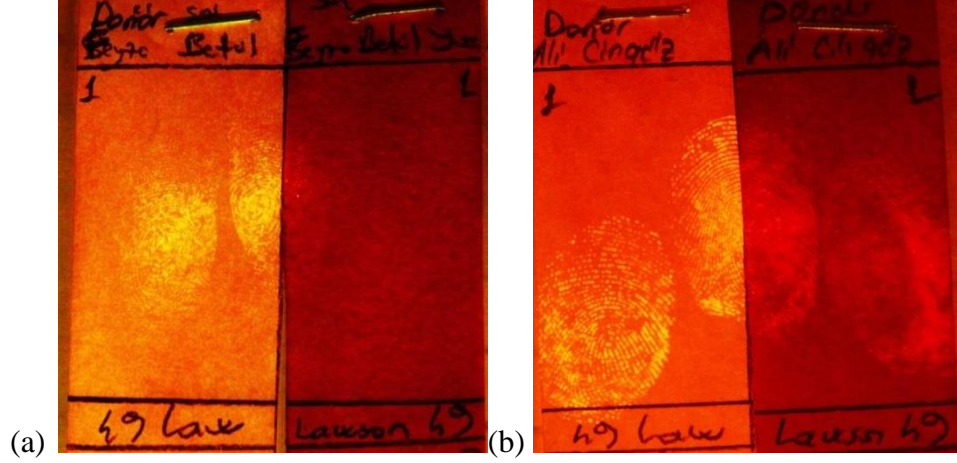
Şekil 4.29. 69 Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin sırasıyla 460 ve 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.30. 69 Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.31. 69 Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin sırasıyla 490 ve 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.32. **69** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

4.1.2. Antrakinin türevlerinin parmakizi testleri

Bu tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen **70, 71, 72, 73, 74** ve **75** no'lu antrakinin bileşiklerinin parmak izi testleri gerçekleştirilmiştir. Testler sonucunda Bandey skalasına göre elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6' de görülmektedir.

Çizelge 4.5. Kadın donörlerden alınan parmakizleri ile farklı gözenekli yüzeylerde süstitüe antrakinin bileşikleriyle (**70, 71, 72, 73, 74** ve **75**) gerçekleştirilen parmakizi testlerinin sonuçları

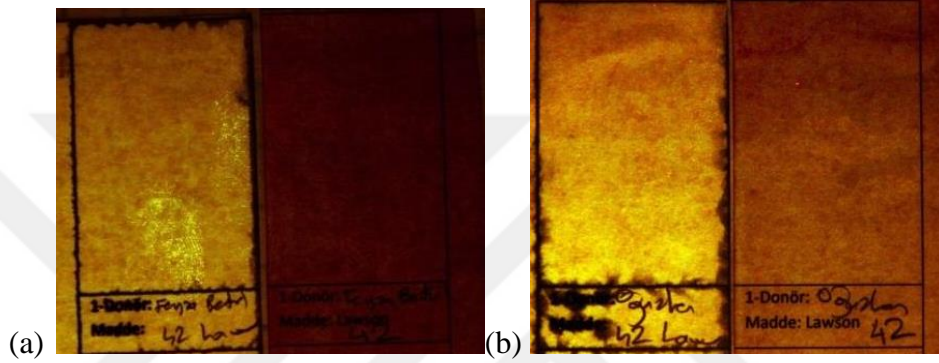
	Test Bileşiği	Gazete		Beyaz fotokopi kağıdı		Mavi renkli fotokopi kağıdı		Termal fatura kağıdı	
1	70	0	0	1	0	0	0	0	0
2	71	0	0	0	0	0	0	0	0
3	72	0	0	0	0	2	1	1	1
4	73	0	0	3	0	1	0	0	0
5	74	0	0	1	2	4	4	4	3
6	75	0	0	0	0	1	1	0	0

Çizelge 4.5. Erkek donörlerden alınan parmakizleri ile farklı gözenekli yüzeylerde süstitüe antrakinin bileşikleriyle (**70, 71, 72, 73, 74** ve **75**) gerçekleştirilen parmakizi testlerinin sonuçları

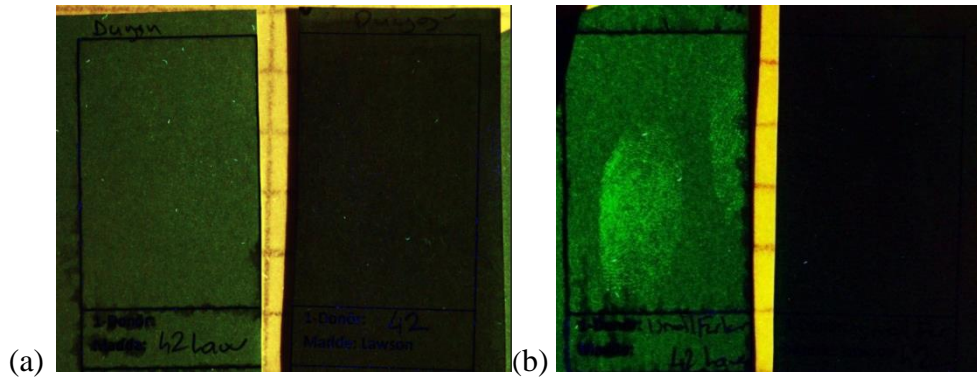
	Test Bileşiği	Gazete		Beyaz fotokopi kağıdı		Mavi renkli fotokopi kağıdı		Termal fatura kağıdı	
1	70	3	0	0	0	1	0	2	0
2	71	0	0	0	0	0	0	3	3
3	72	0	0	3	0	2	0	2	1
4	73	0	0	2	0	0	0	2	0
5	74	1	0	1	1	2	3	0	0
6	75	0	0	1	1	3	2	0	0

9,10-Dibromo-2-(4-nitrofenoksi)antrasen-1,4-dion (**70**) bileşiği kadın parmak izi testlerinde yalnızca beyaz fotokopi kağıdında parmak izi gelişimi gözlenmiştir. Bileşik çok az iz gelişimi gösterirken lawson yine iz gelişimi göstermemiştir.

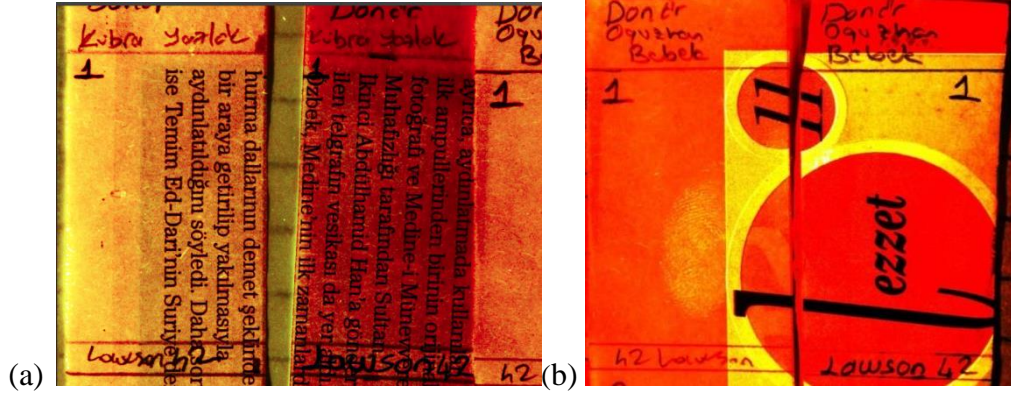
70 No'lu bileşiğin erkek parmak izi testlerinde lawson hiçbir yüzeyde iz gelişimi göstermemiştir. Bileşik **70** ise beyaz fotokopi kağıdı dışındaki tüm yüzeylerde iz gelişimi göstermiştir. Gazetede bileşik papil hatlarının 2/3'ünü görünür hale getirirken mavi fotokopi kağıdında çok az iz gelişimi göstermiştir. Termal fatura kağıdında ise bileşik papil hatlarının 1/3'ünü görünür hale getirmiştir.



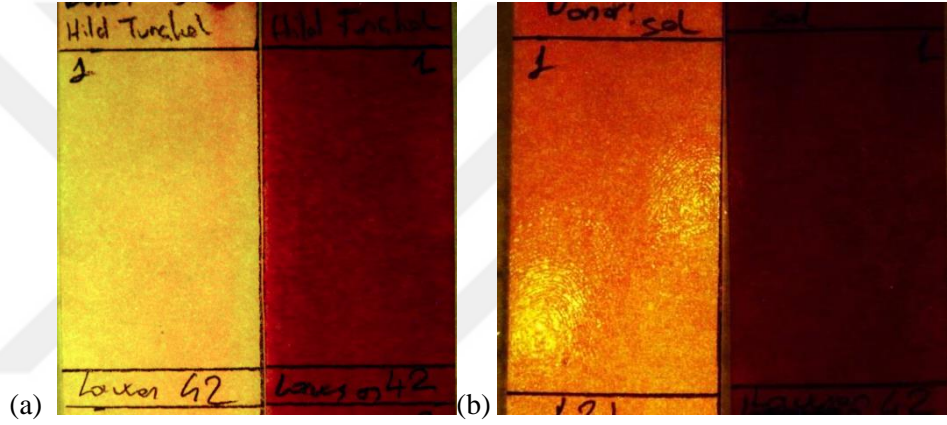
Şekil 4.33. **70** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.34. **70** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



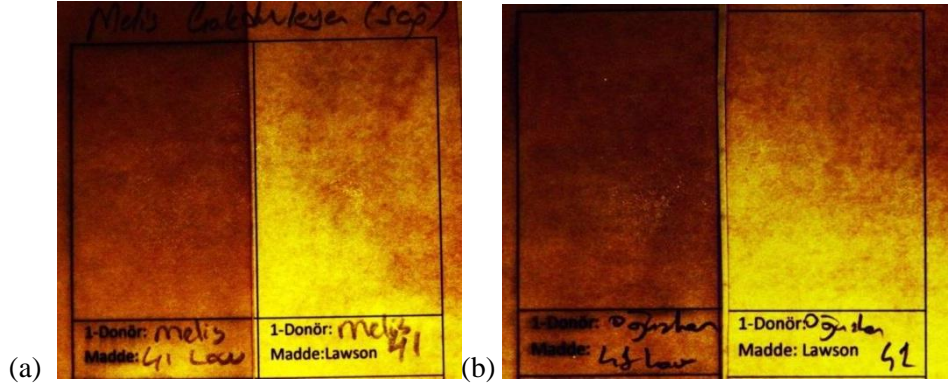
Şekil 4.35. **70** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin sırasıyla 460 ve 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



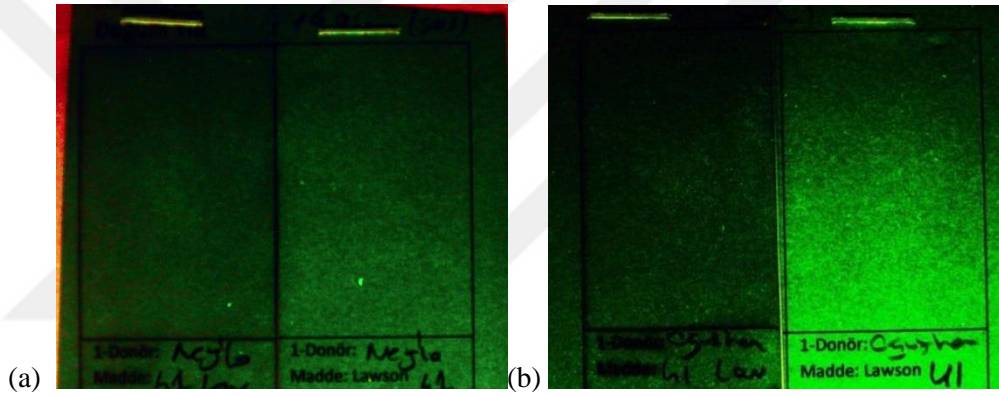
Şekil 4.36. **70** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

9,10-Dibromo-2-((4-nitrofenil)amino)antrasen-1,4-dion (**71**) bileşiği için kadın parmak izi testlerinin hiçbirinde parmak izi gelişimi gözlenmemiştir. Lawson ile de iz gelişimi gözlenmediğinden testler tekrarlanmalıdır.

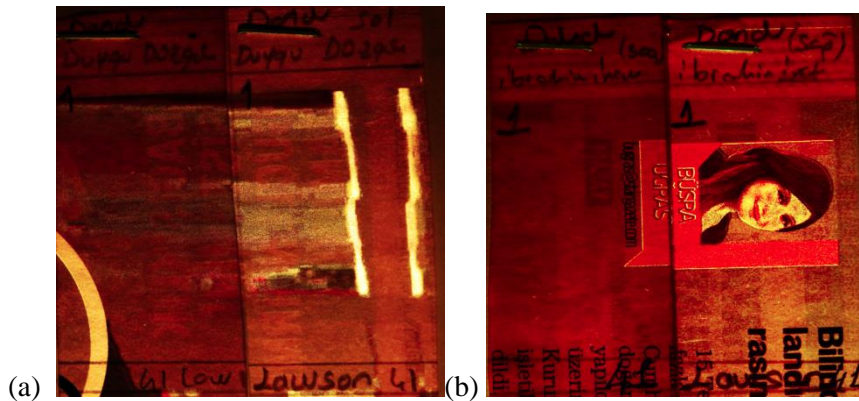
71 No'lu maddenin erkek parmak izi testlerinde yalnızca termal fatura kağıdında iz gelişimi gözlenmiştir. Hem bileşik **71** hem de lawson papil hatlarının 2/3'ünü görünür hale getirebilmişlerdir.



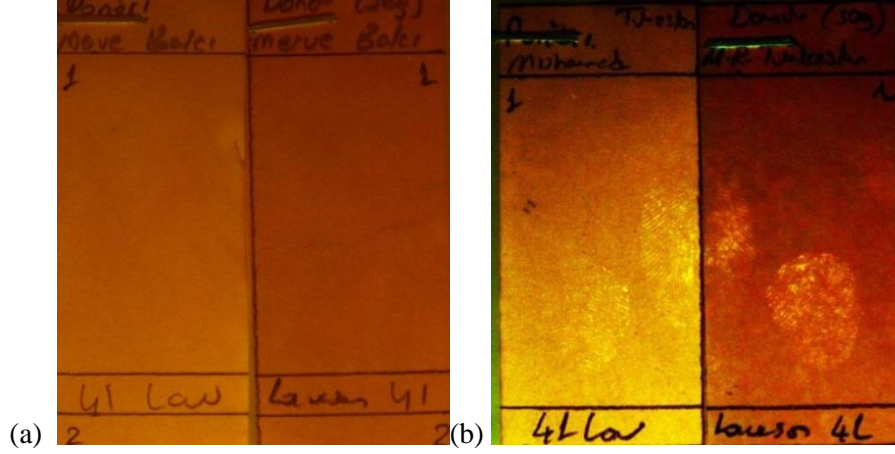
Şekil 4.37. 71 Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.38. 71 Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

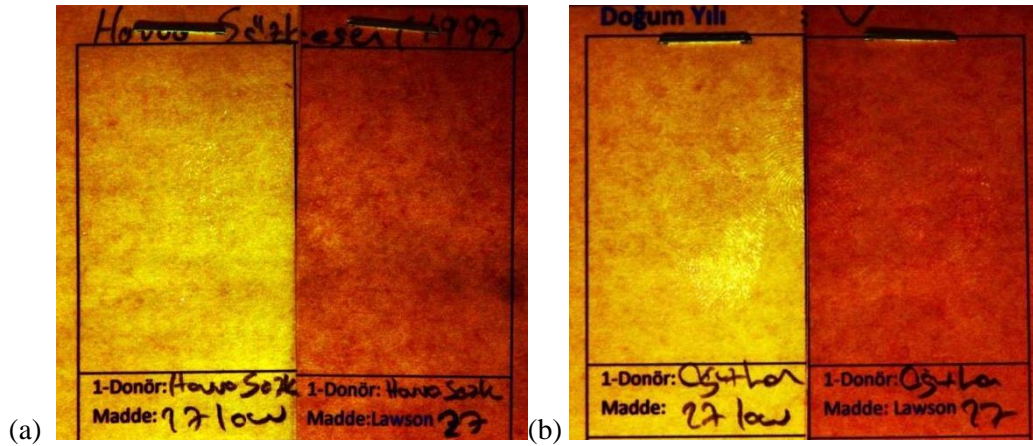


Şekil 4.39. 71 Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

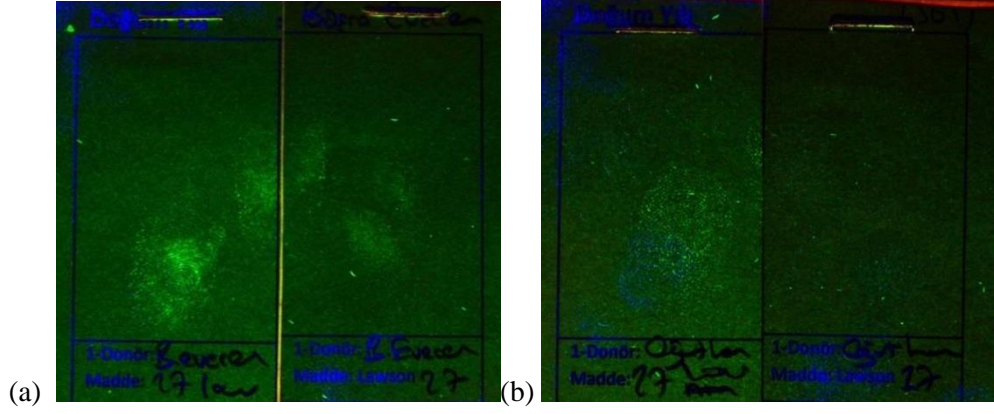


Şekil 4.40. **71** Nolu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

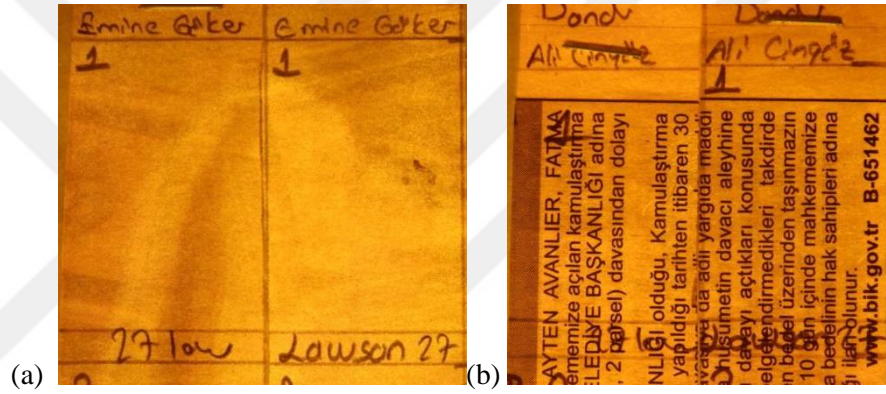
9,10-Dibromo-2-etoksiantrasen-1,4-dion (**72**) bileşiği ile gerçekleştirilen kadın parmak izi testlerinde gazete ve beyaz fotokopi kağıdında iz gelişimi gözlenmemiştir. Mavi fotokopi kağıdı ve termal fatura kağıdının her ikisinde de lawson hiçbir iz gelişimi göstermezken bileşik **72** ise mavi fotokopi kağıdında papil hatlarının 1/3'ünü görünür hale getirmiş ve termal fatura kağıdında ise çok az iz gelişimi göstermiştir. **72** No'lu bileşik ile gerçekleştirilen erkek parmak izi testlerinde gazetede iz gelişimi gözlenmemiştir. Beyaz ve mavi fotokopi kağıdında ise lawson iz gelişimi göstermezken bileşik **72** sırsısıyla papil hatlarının 2/3'ünü ve 1/3'ünü görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında bileşik **72** papil hatlarının 1/3'ünü görünür hale getirirken lawson çok az iz gelişimi göstermiştir.



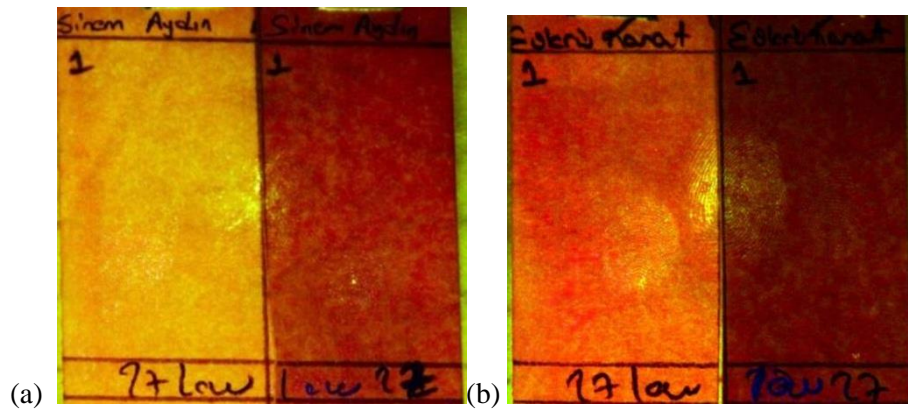
Şekil 4.41. **72** No'lu bileşik (solda) ve lawson (solda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.42. 72 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



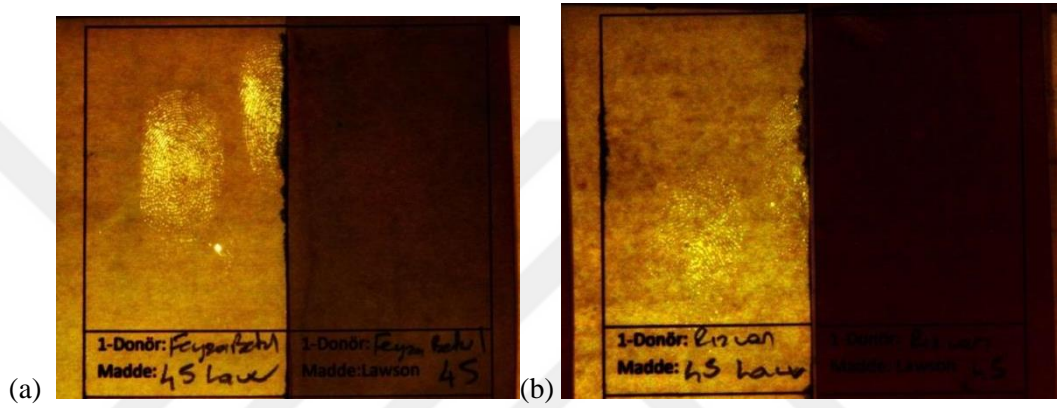
Şekil 4.43. 72 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



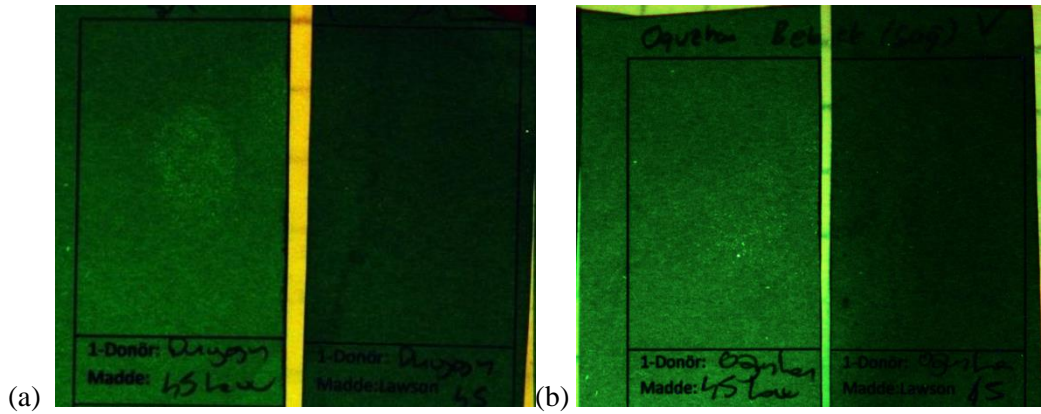
Şekil 4.44. 72 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)amino)antrasen-1,4-dion (**73**) bileşiğinin kadın parmak izi testlerinde gazetede ve termal fatura kağıdında hiçbir iz gelişimi gözlenmemiştir. Beyaz fotokopi kağıdında **73** no'lu bileşik papil hatlarının 2/3'ünü görünür hale getirirken lawson iz gelişimi göstermemiştir. Mavi fotokopi kağıdında bileşik çok az iz gelişimi gösterirken lawson yine iz gelişimi göstermemiştir.

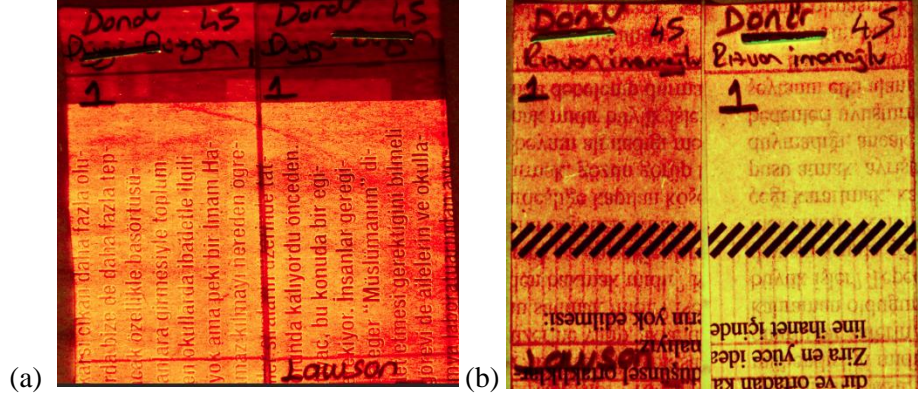
73 No'lu bileşiğin erkek parmak izi testlerinde gazetede ve mavi fotokopi kağıdında hiçbir iz gelişimi gözlenmemiştir. Beyaz fotokopi kağıdında ve termal fotokopi kağıdında ise bileşik **73** ve lawson papil hatlarının 1/3'ünü görünür hale getirmişlerdir.



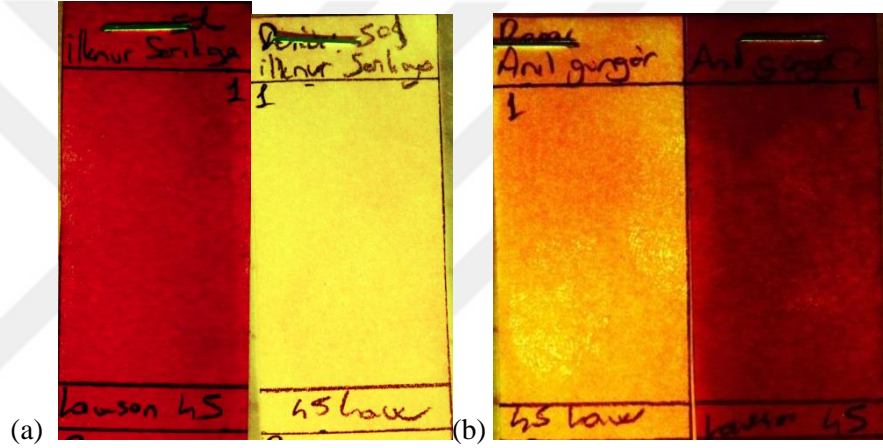
Şekil 4.45. **73** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490-460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.46. **73** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 490 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



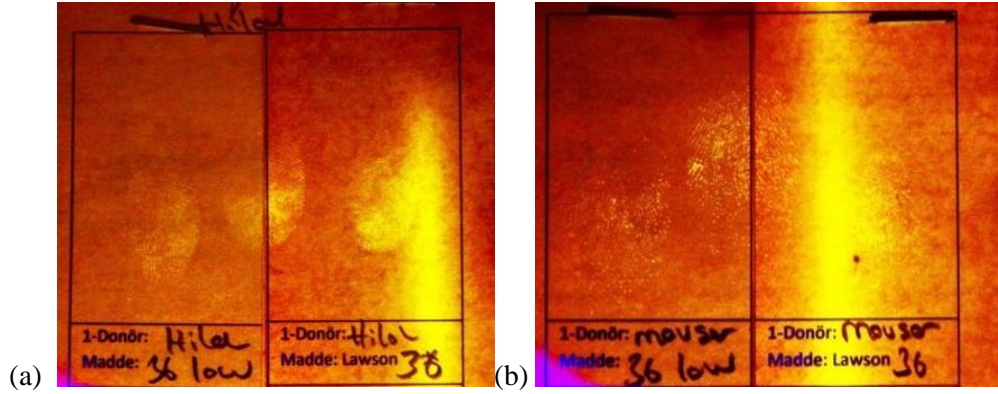
Şekil 4.47. **73** No' lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



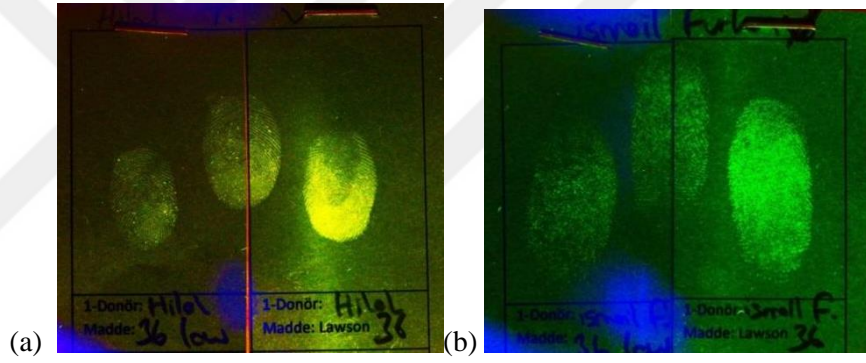
Şekil 4.48. **73** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

9,10-Dibromo-2-((4-klorofenil)amino)anrasen-1,4-dion (**74**) bileşiğinin kadın parmak izi testlerinde gazetede hiçbir iz gelişimi gözlenmemiştir. Beyaz fotokopi kağıdında bileşik çok az iz gelişimi gösterirken lawson papil hatlarının 1/3'ünü görünür hale getirmiştir. Mavi fotokopi kağıdında ise hem bileşik hem de lawson izin tamamını görünür hale getirmiştir. Termal fatura kağıdında ise bileşik papil hatlarının tamamını görünür hale getirirken lawson papil hatlarının 2/3'ünü görünür hale getirmiştir. **74** No'lu bileşiğin erkek parmak izi testlerinde termal fatura kağıdında hiçbir iz gelişimi gözlenmemiştir. Gazetede bileşik **74** çok az iz gelişimi gösterirken lawson iz gelişimi göstermemiştir. Beyaz fotokopi kağıdında hem bileşik **74** hem de lawson çok az iz gelişimi göstermişlerdir. Mavi fotokopi kağıdında ise lawson daha iyi sonuç vermiştir.

Lawson papil hatlarının 2/3'ünü görünür hale getirirken bileşik 74 ise papil hatlarının 1/3'ünü görünür hale getirmiştir.



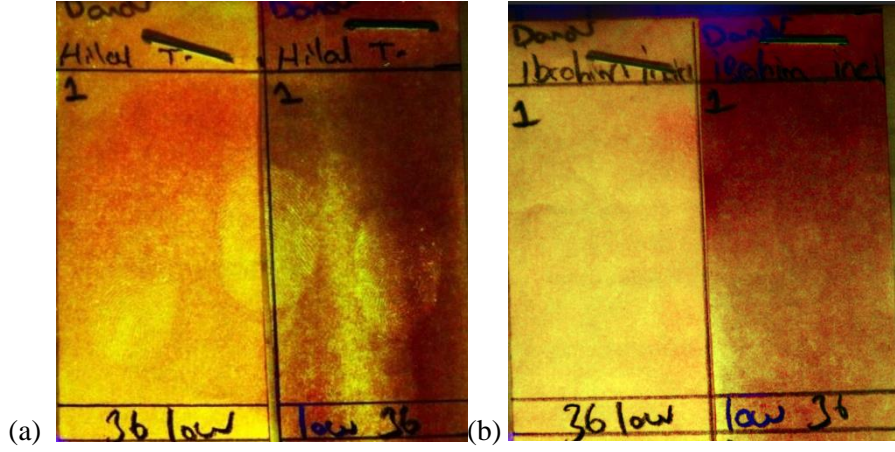
Şekil 4.49. 74 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.50. 74 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



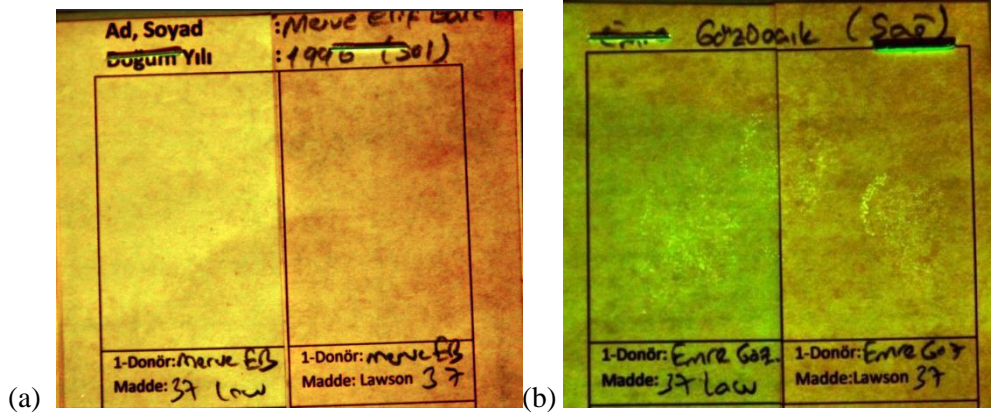
Şekil 4.51. 74 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



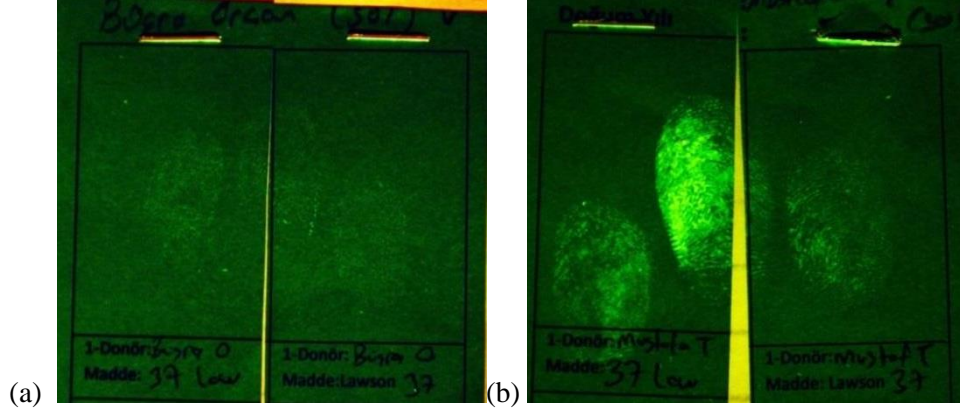
Şekil 4.52. **74** No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)amino)anrasen-1,4-dion (**75**) bileşiğinin kadın parmak izi testlerinde sadece mavi fotokopi kağıdında iz gelişimi gözlenmiştir. Burada hem bileşik hem de lawson çok az iz gelişimi göstermiştir.

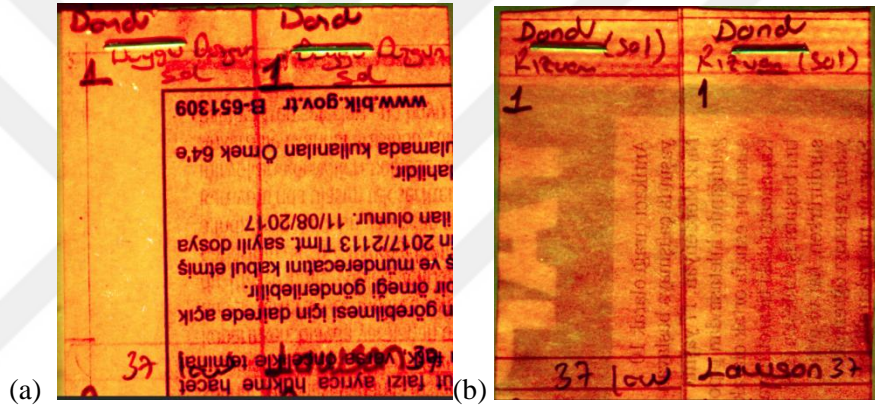
75 No'lu bileşik ile yapılan erkek parmak izi testlerinde gazete ve termal fatura kağıdında hiçbir iz gelişimi gözlenmemiştir. Beyaz fotokopi kağıdında hem bileşik **75** hem de lawson çok az iz gelişimi göstermişlerdir. Mavi fotokopi kağıdında ise bileşik **75** papil hatlarının 2/3'ünü görünür hale getirirken lawson papil hatlarının 1/3'ünü görünür hale getirmiştir.



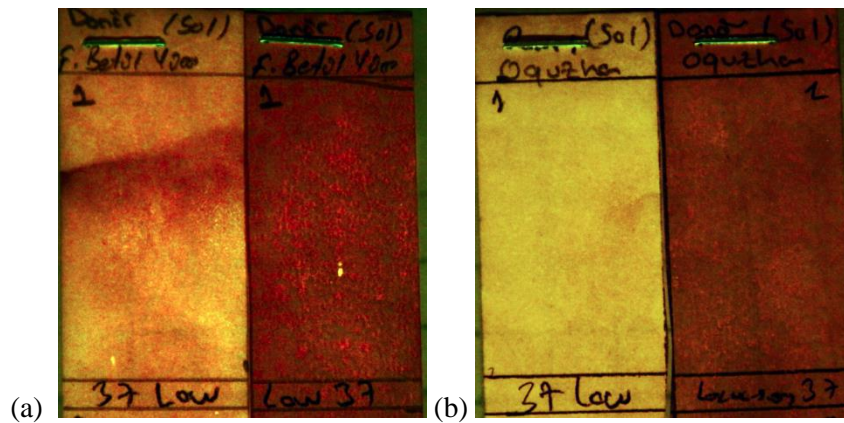
Şekil 4.53. **75** No'lu (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen beyaz fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.54. 75 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen mavi fotokopi kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.55. 75 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen gazete üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları



Şekil 4.56. 75 No'lu bileşik (solda) ve lawson (sağda) çözeltileri ile muamele edilen termal fatura kağıdı üzerindeki (a) bir kadın ve (b) bir erkeğe ait parmak izinin 460 nm dalgaboyundaki ışık altında turuncu filtre kullanılarak çekilen fotoğrafları

5. SONUÇ

Tez kapsamında ilk önce 2,5,8-tribromo-1,4-naftakinon (**16**) ve 2,9,10-tribromo-1,4-antakinon (**17**) bileşiklerinin hidrazin monohidrat, *p*-metoksianilin, 4-nitroanilin, furfuralamin, 4-nitrofenol, 4-metilsikloheksanol, 1,3,5-trihidroksibenzen, 1-feniletanol, 2-furanmetantiyol, 2-aminotiyofenol, 4-metiltiyofenol, 4-metoksitiyofenol, 4-klorotiyofenol, 2-merkaptotanol, 1-propantiyol etanolamin, *p*-fenilendiamin, *p*-toluidin, 4-kloroanilin, 4-bromanilin, furfuralalkol, hidrokinon, 4-(2-hidroksietil)morfolin 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 5,8-dibromo-2-((4-metoksifenil)amino) naftalin-1,4-dion (**62**), 5,8-dibromo-2-((furan-2-metil)amino) naftalin-1,4-dion (**63**), 5,8-dibromo-2-(1-feniletoksi) naftalin-1,4-dion (**64**), 5,8-dibromo-2-((2-hidroksietil)amino) naftalin-1,4-dion (**65**), 2-((4-aminofenil)amino)-5,8-dibromonaftalin-1,4-dion (**66**), 5,8-dibromo-2-(*p*-tolilamino) naftalin-1,4-dion (**67**), 5,8-dibromo-2-etoksifaftalin-1,4-dion (**68**), 5,8-dibromo-2-(4-hidroksifenoksi) naftalin-1,4-dion (**69**) (Şema 4.1), 9,10-dibromo-2-(4-nitrofenoksi) antrasen-1,4-dion (**70**), 9,10-dibromo-2-((4-nitrofenil)amino) antrasen-1,4-dion (**71**), 9,10-dibromo-2-etoksiantrasen-1,4-dion (**72**), 9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)amino) antrasen-1,4-dion (**73**), 9,10-dibromo-2-((4-klorofenil)amino) anrasen-1,4-dion (**74**) ve 9,10-dibromo-2-((4-bromofenil)amino) anrasen-1,4-dion (**75**) bileşikleri %10-%90 verimlerle saf olarak elde edilmiştir.

Daha sonra elde edilen saf bileşiklerin parmakizi testleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla beyaz fotokopi kağıdı, mavi renkli fotokopi kağıdı, gazete ve termal fatura kağıdında erkek ve kadın donörlerden toplanan parmak izleri ortadan ikiye kesilerek yarısı hazırlanan bileşik çözeltisi diğer yarısı ise lawson çözeltisi ile muamele edilmiş ve kurumaları sağlanmıştır. Tüm dalga boyları taranarak bileşiklerle muamele edilen parmakizlerinin 460 ve 490 nm dalga boyundaki ışık altında görünür hale geldikleri belirlenmiştir. Fotoğraflanan parmakizleri photoshop programı ile kontrast ve parlaklık ayarları yapılarak lawson ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır. Bileşiklerin tamamı en az bir gözenekli yüzeyde parmak izini görünür hale getirebilmiştir. Hem erkek hem de

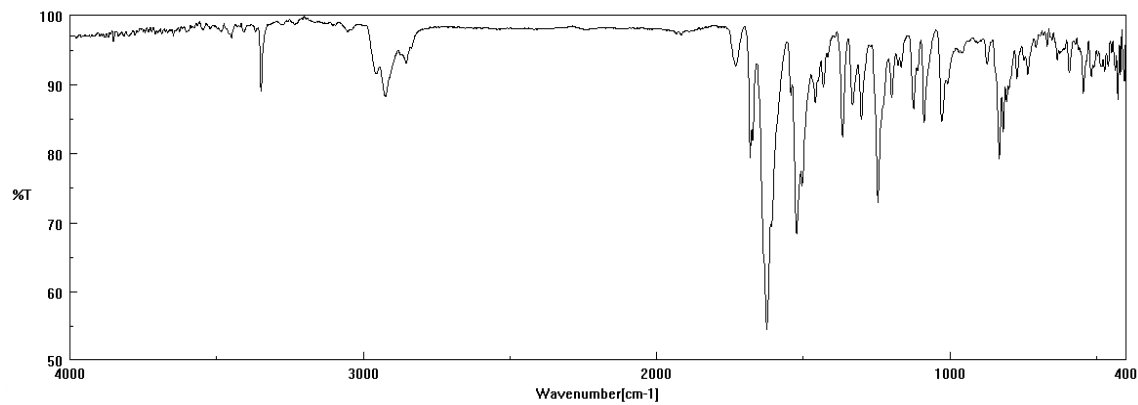
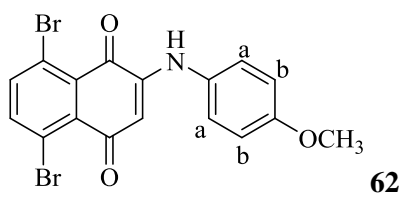
kadın parmak izlerinde sonuçlar oldukça iyi çıkmıştır. Lawson ile kıyaslandığında ise bileşikler bir iki test haricinde genellikle daha iyi sonuç vermişlerdir.

Gazetede **62** no'lu ve **64** no' lu bileşikler iyi sonuç vermiştir ve parmakizi reaktifi olarak önerilebilir. Diğer gözenekli yüzeylerde beyaz fotokopi kağıdı için: naftakinon türevi bileşiklerinden **62, 63, 67,** ve **68** no'lu maddeler, antrakininon türevi bileşiklerden ise **72** ve **73** no'lu bileşikler; mavi fotokopi kağıdı için naftakinon türevlerinden **62, 64, 66** ve **67** no'lu bileşikler ve antrakininon türevlerinden **70, 74** ve **75** no'lu maddeler; termal fatura kağıdı için ise naftakinon türevlerinden **62, 63, 64, 66** ve **69** no'lu maddeler ve antrakininon türevlerinden ise **71** no'lu madde parmakizi reaktifi olarak önerilebilir. İlave olarak özellikle konsantrasyon ve parmak izinin kalitesi testlerde çok önemli etkiye sahip olduğundan tüm bileşikler için ilave testler yapılmalı ve geliştirilmelidir.

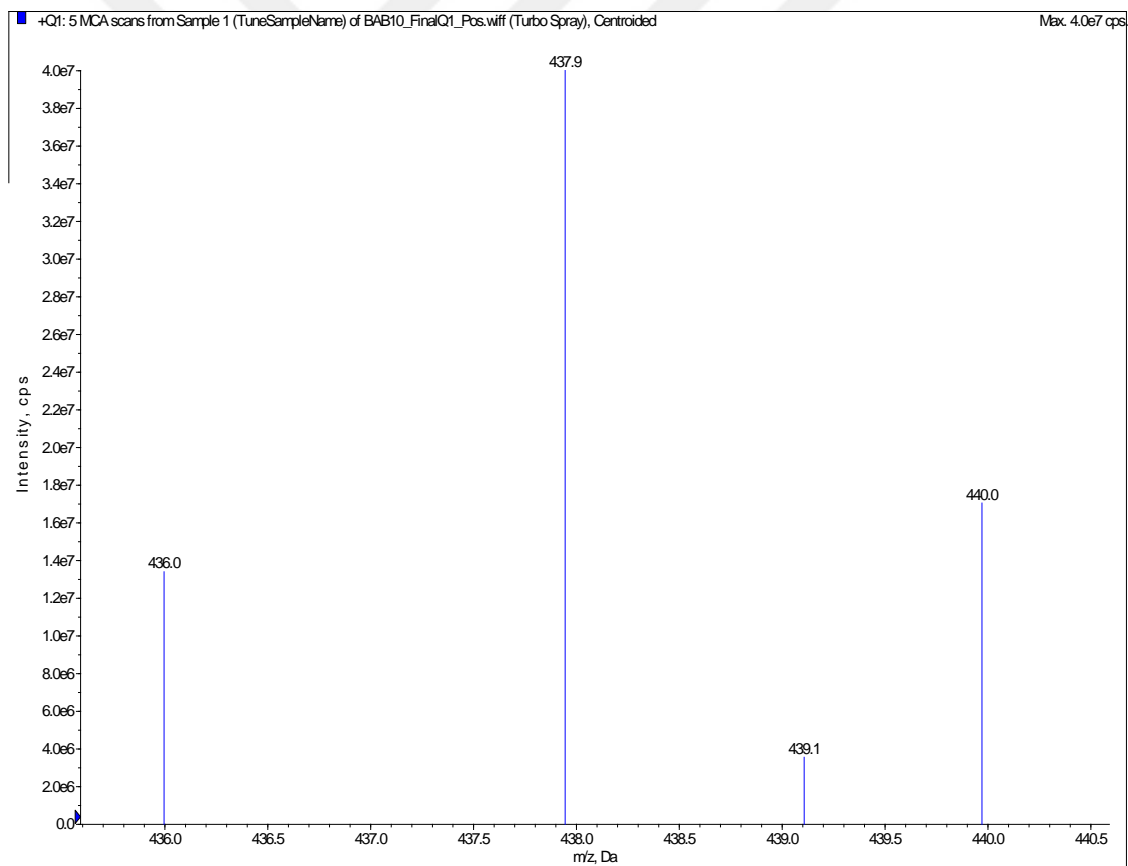
6. EKLER

SAF BİLEŞİKLERE AİT IR, KÜTLE VE NMR SPEKTRUMLARI

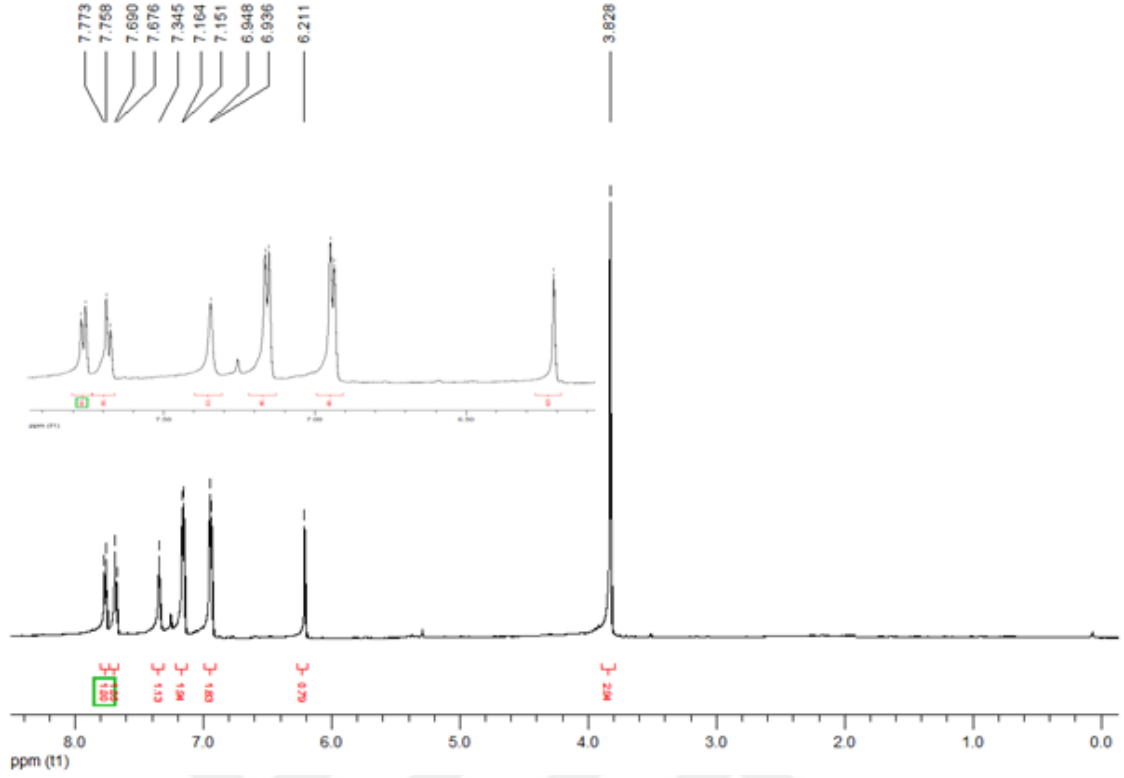




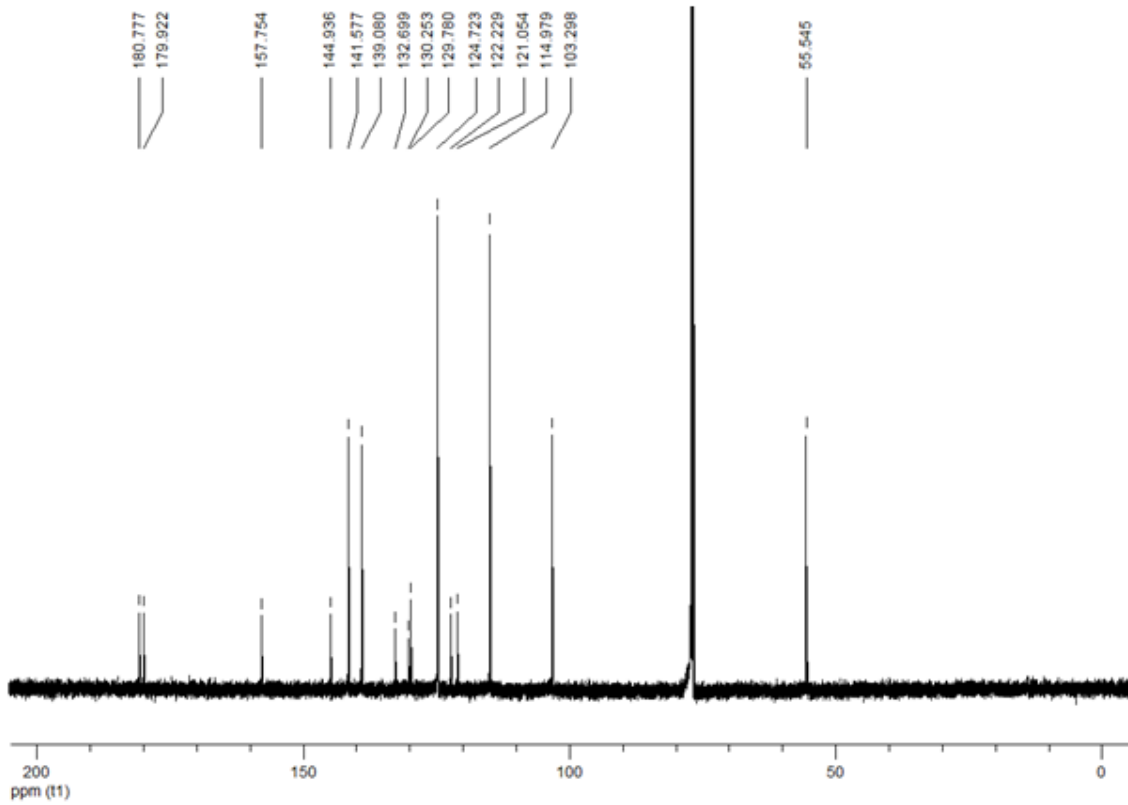
(a)



(b)

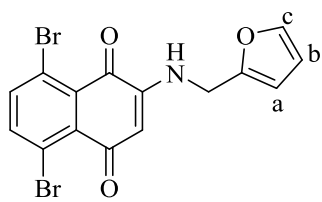


(c)

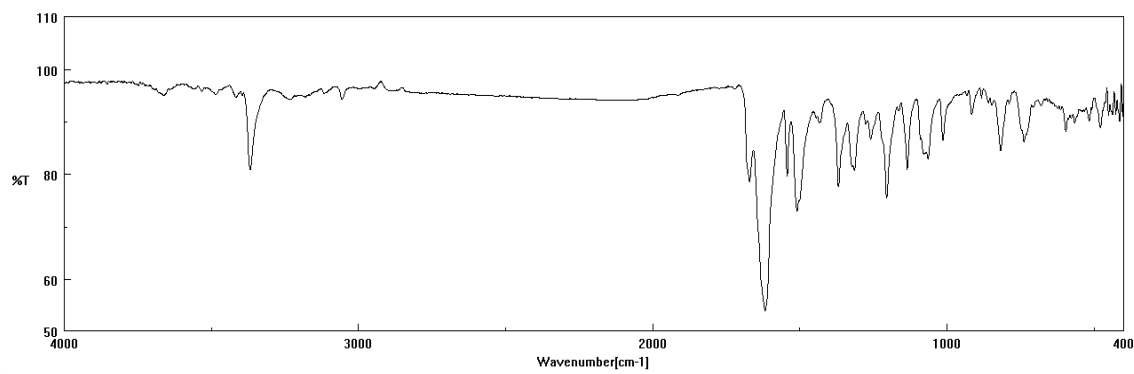


(d)

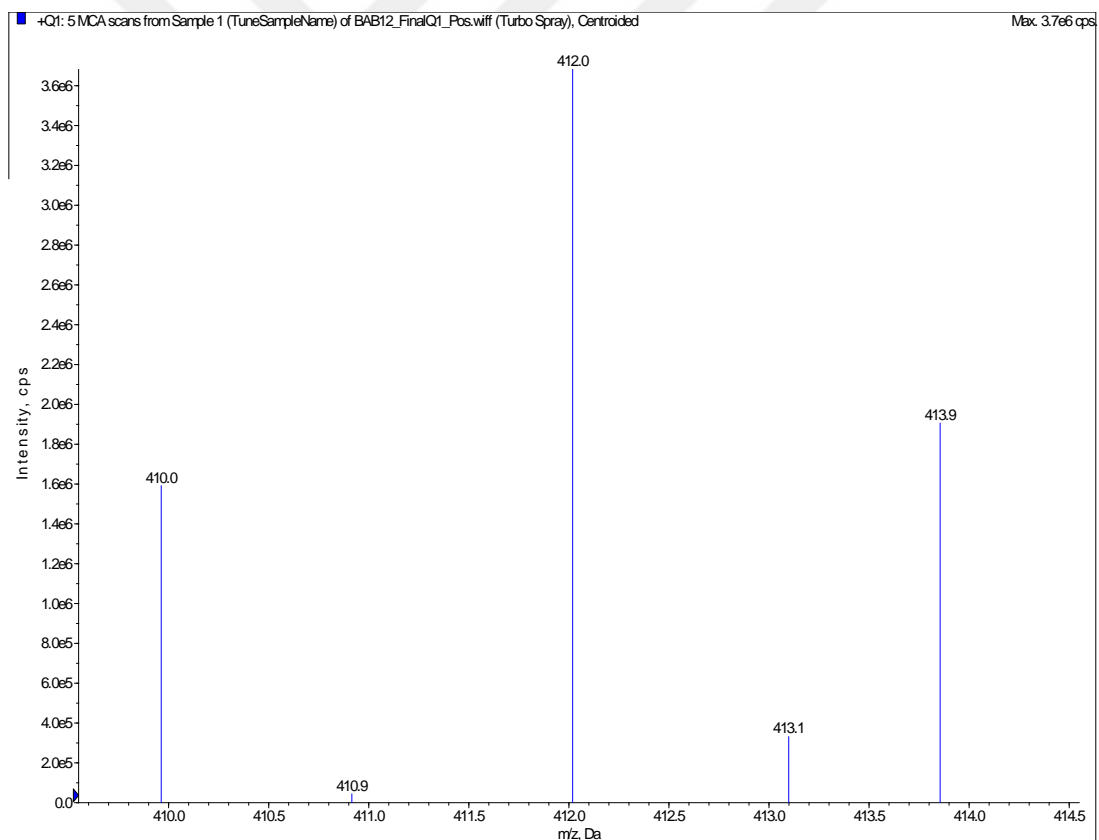
Şekil E.1. 5,8-Dibromo-2-((4-methoksifenil)amino)naftalin-1,4-dion (**62**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ^1H NMR spektrumu d) ^{13}C NMR spektrumu



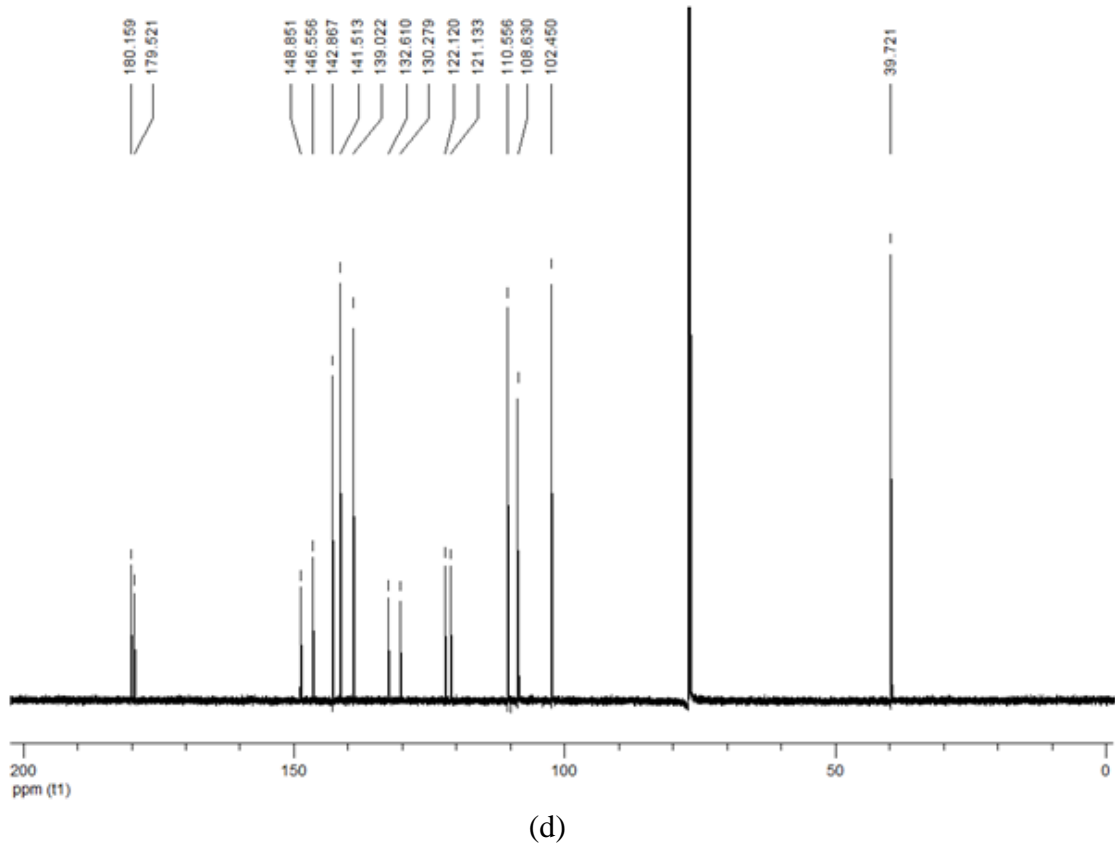
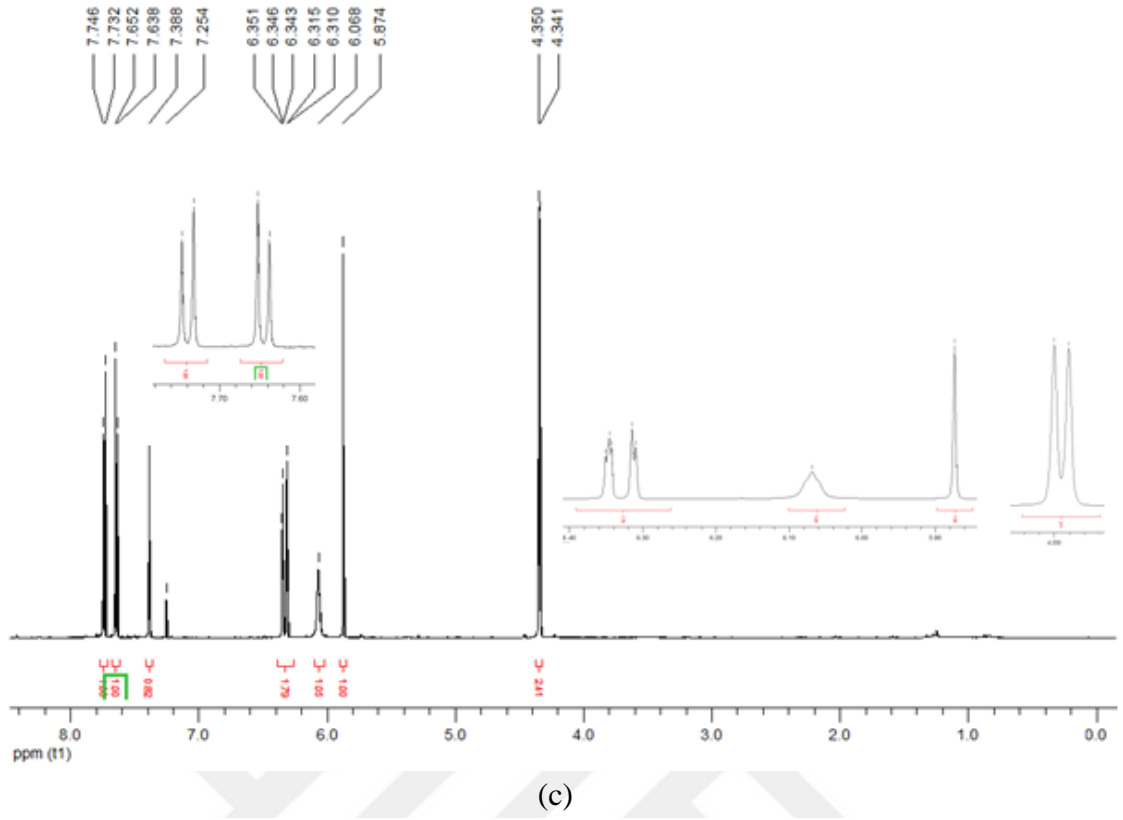
63



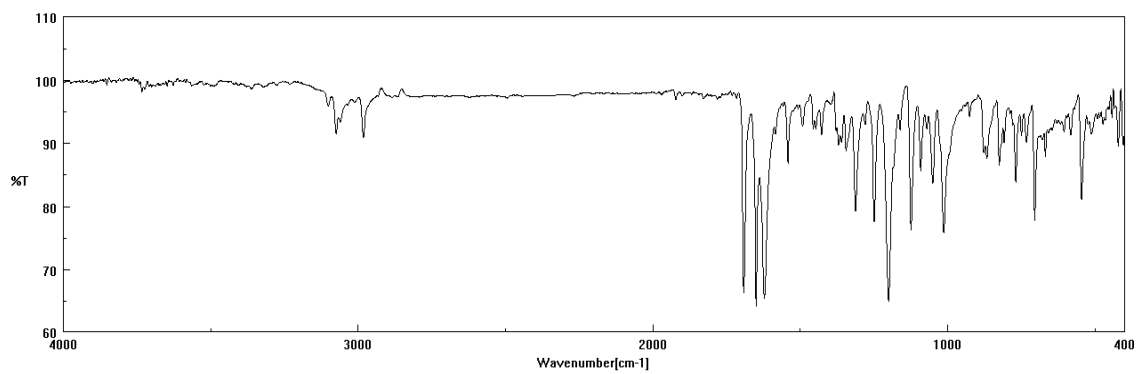
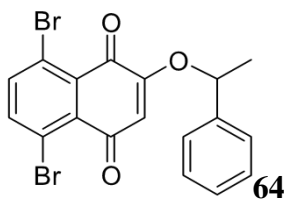
(a)



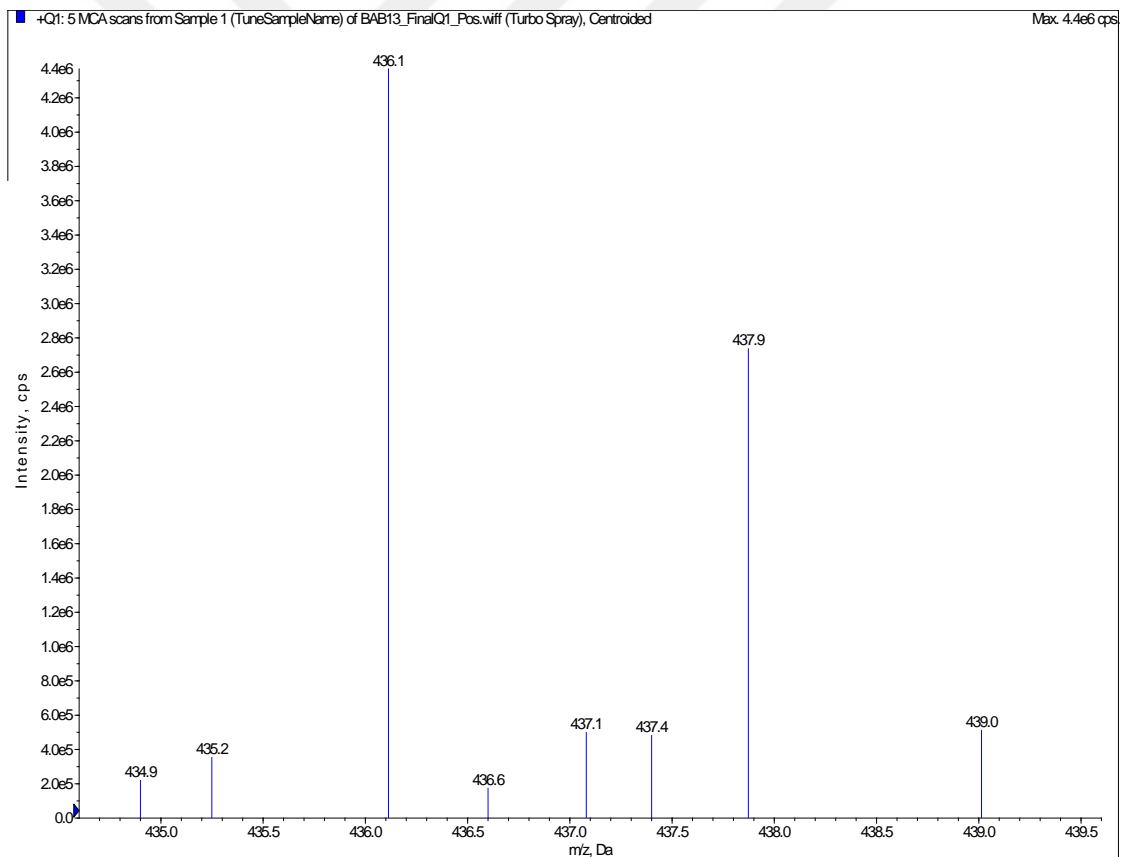
(b)



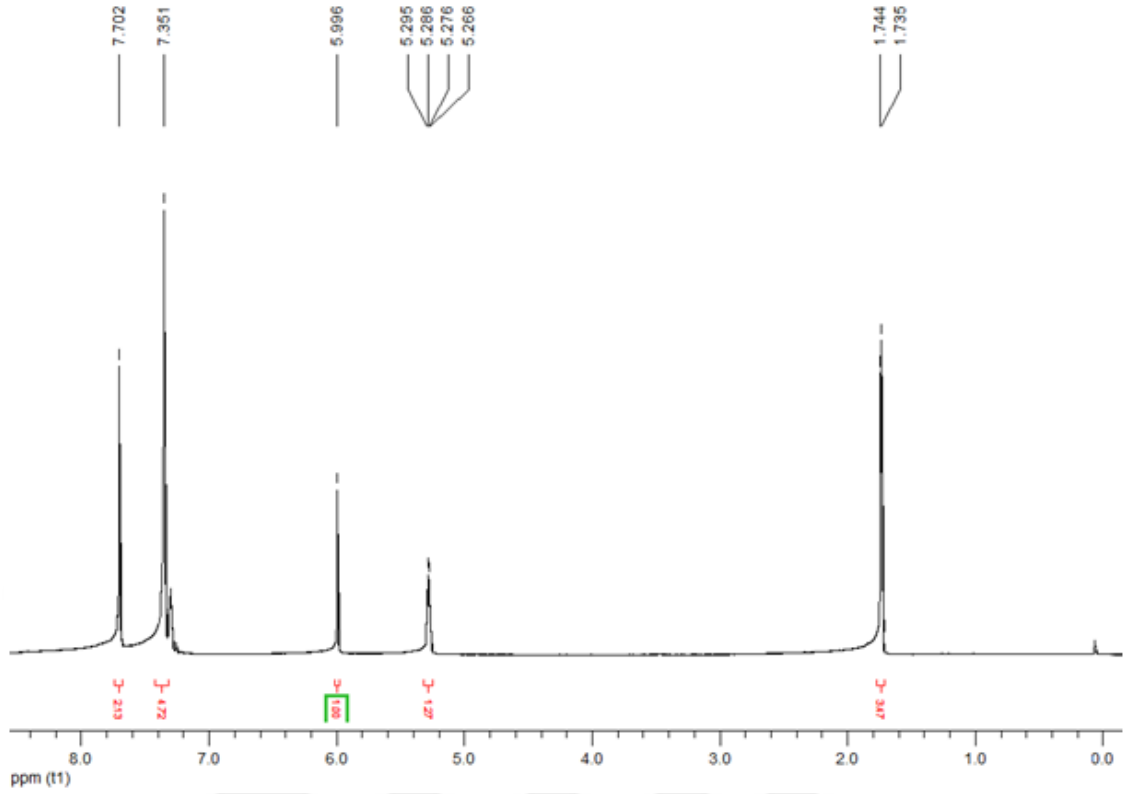
Şekil E.2. 5,8-Dibromo-2-((furan-2-ilmethyl)amino)naftalin-1,4-dion (**63**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ^1H NMR spektrumu d) ^{13}C NMR spektrumu



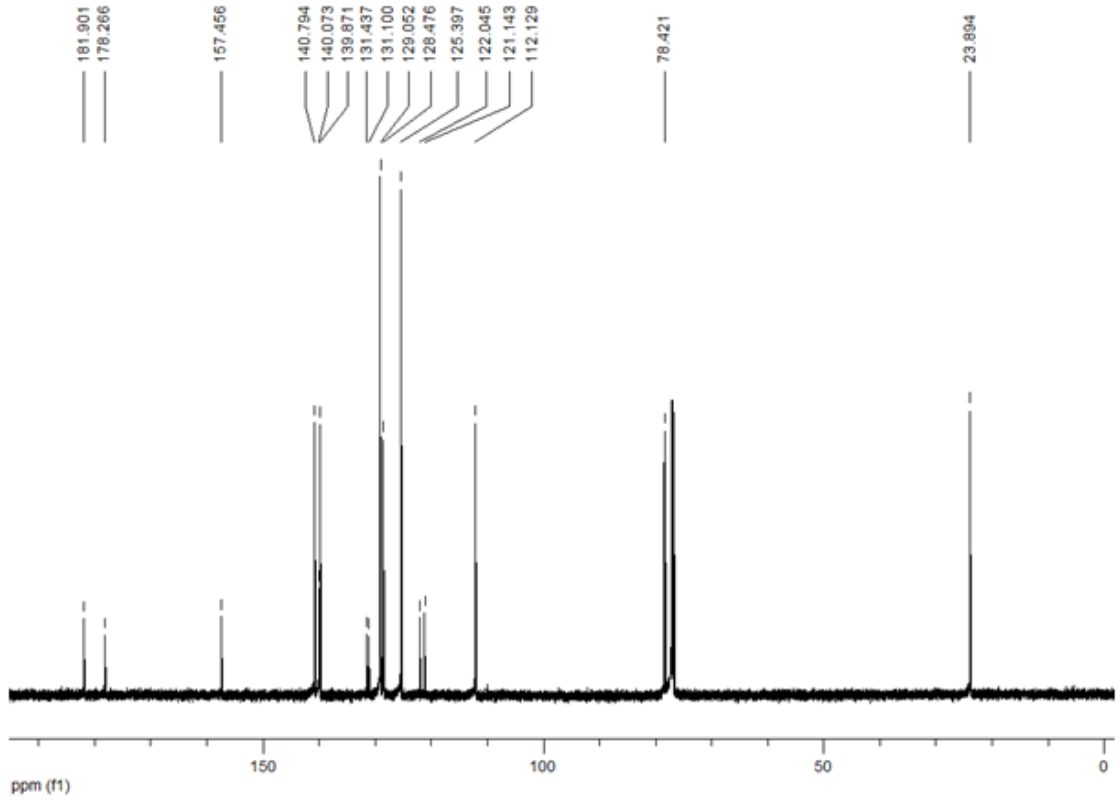
(a)



(b)

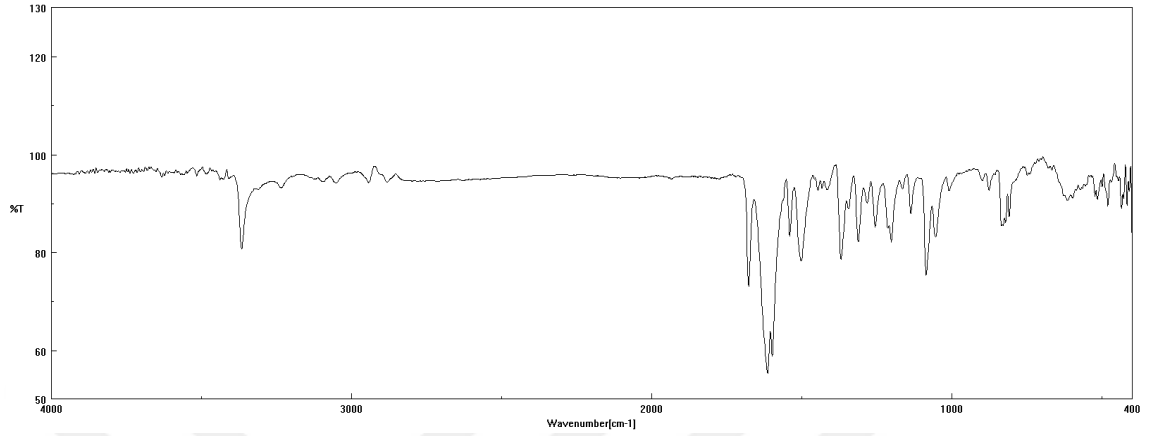
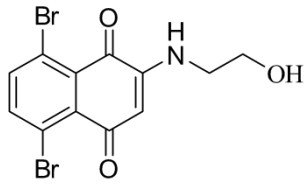


(c)

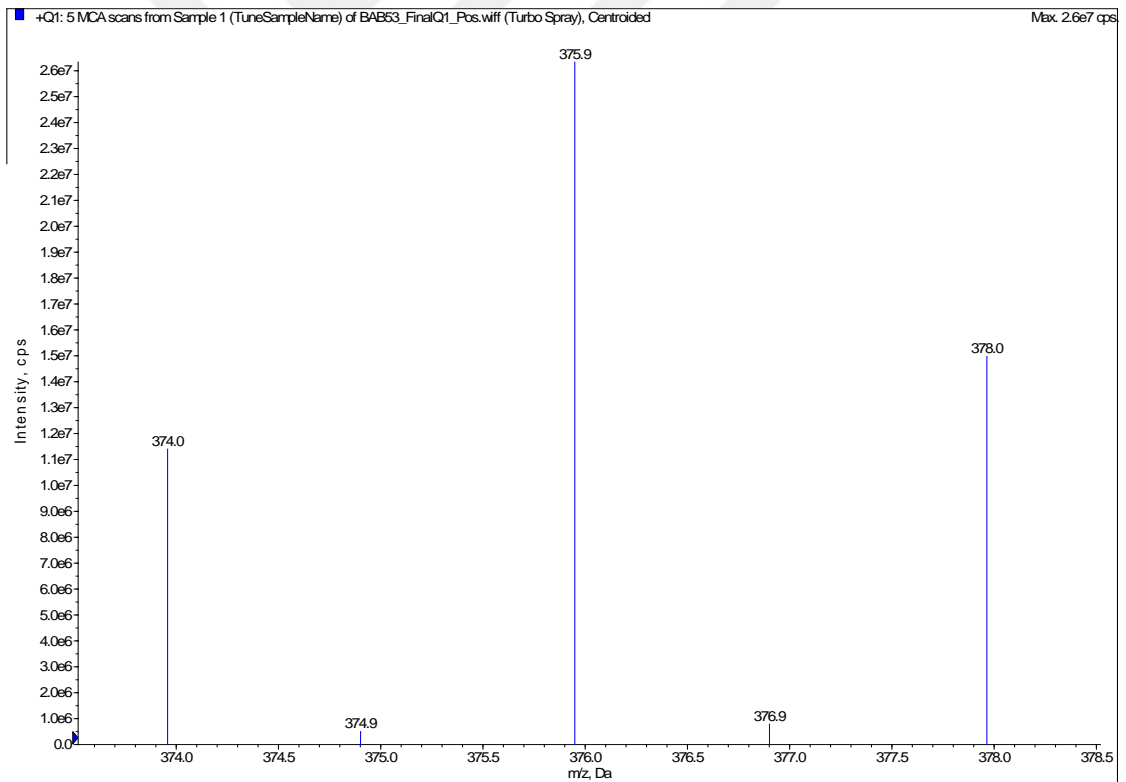


(d)

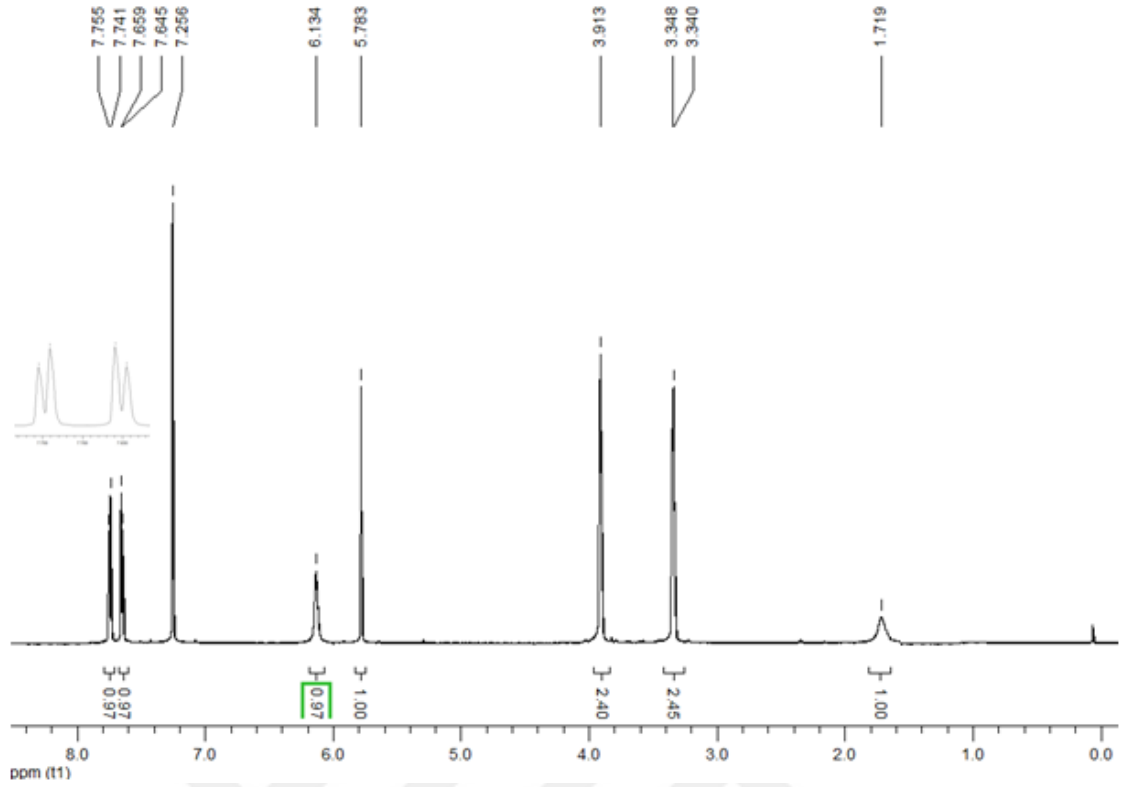
Şekil E.3. 5,8-Dibromo-2-(1-feniletoksi)naftalin-1,4-dion (**64**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ^1H NMR spektrumu d) ^{13}C NMR spektrumu



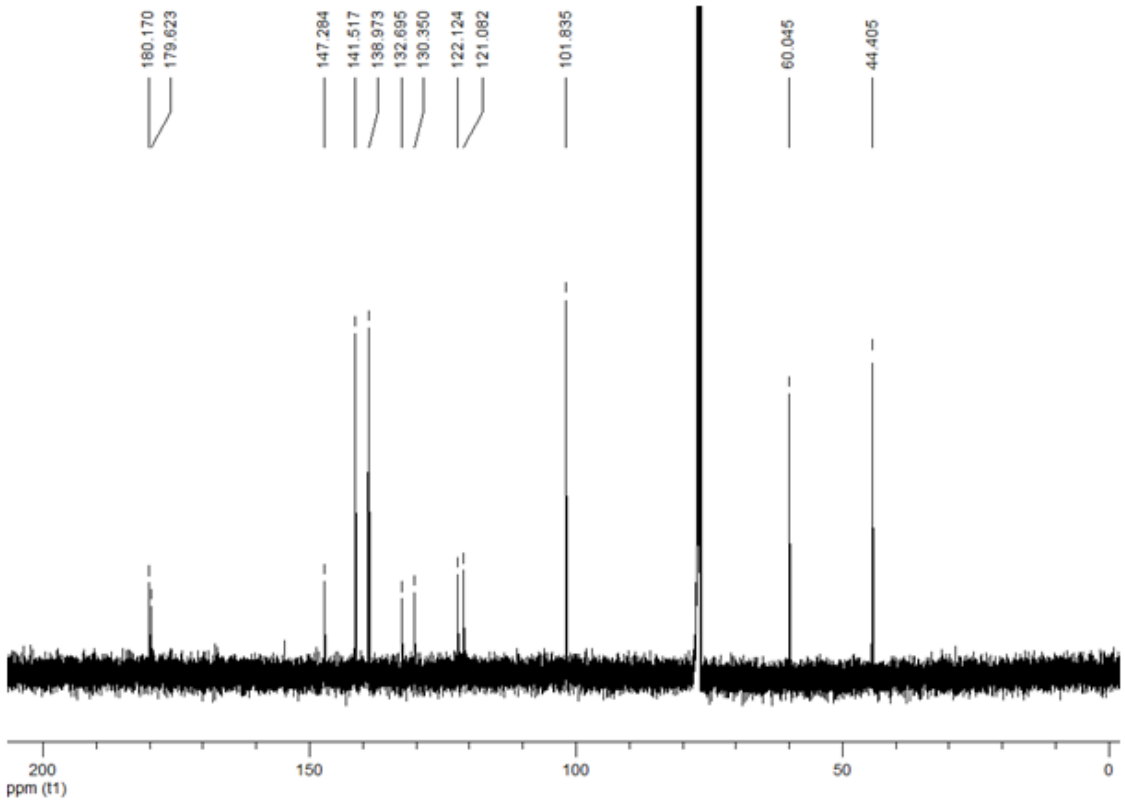
(a)



(b)

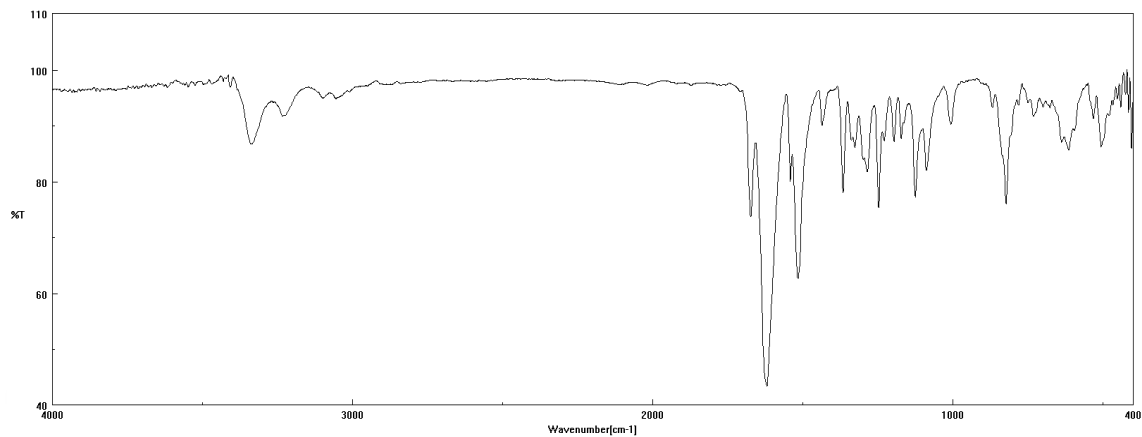
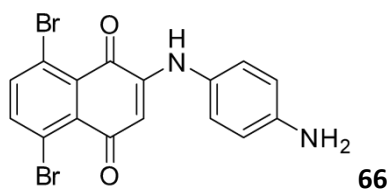


(c)

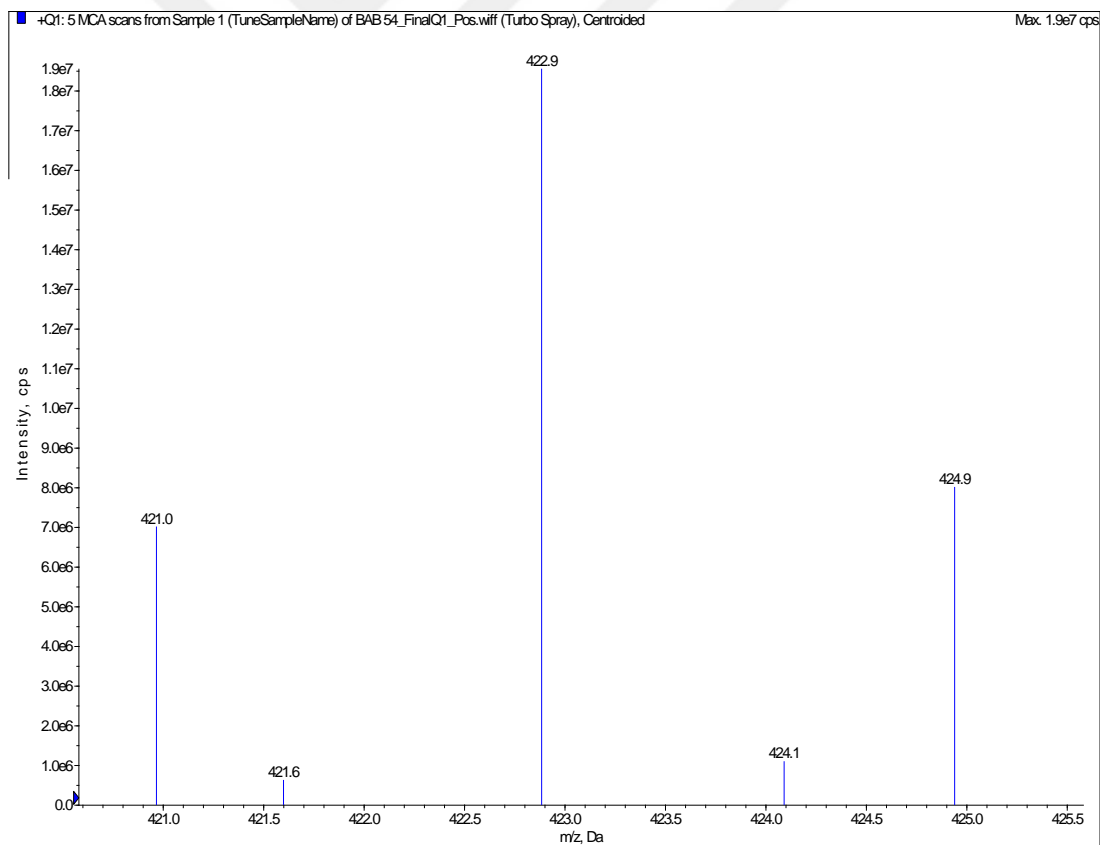


(d)

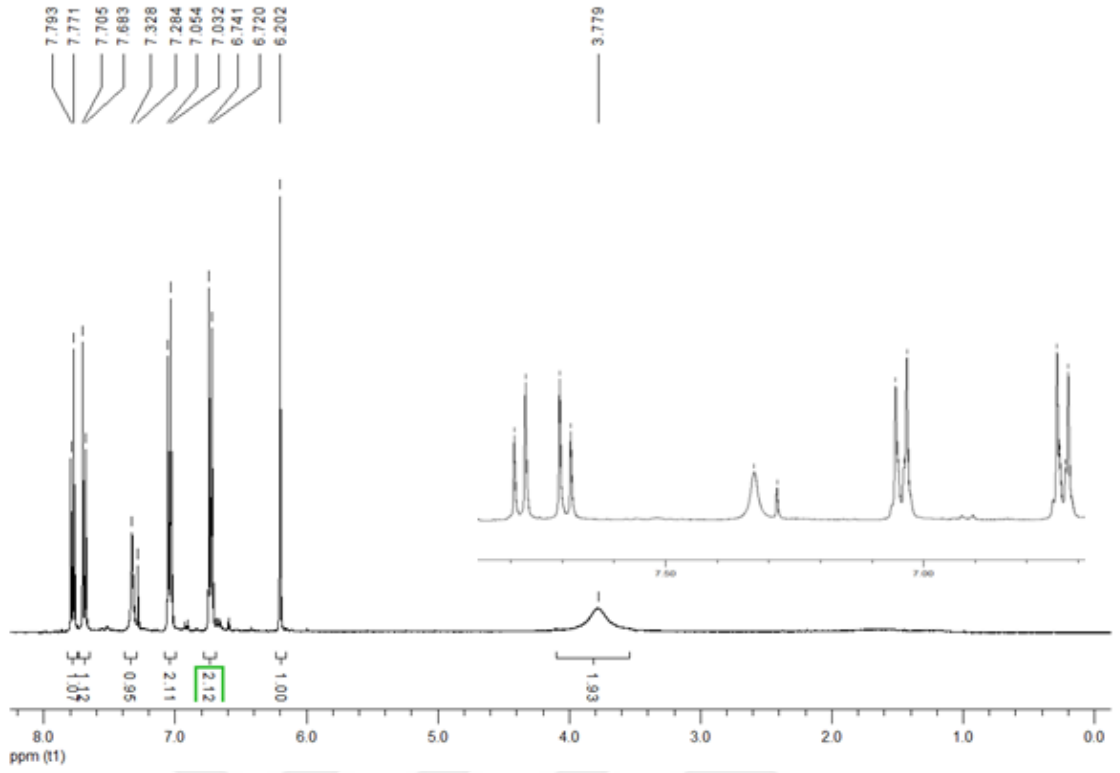
Şekil E.4. 5,8-Dibromo-2-((2-hidroksietil)amino)naftalin-1,4-dion (**65**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ^1H NMR spektrumu d) ^{13}C NMR spektrumu



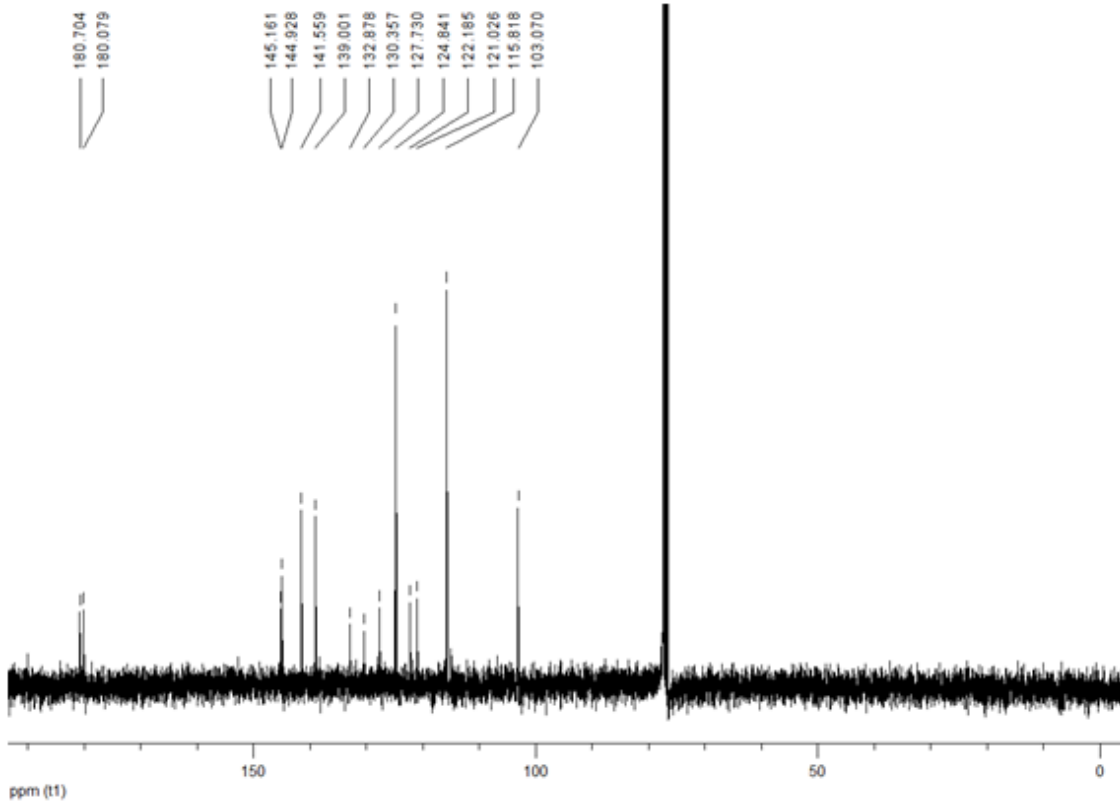
(a)



(b)

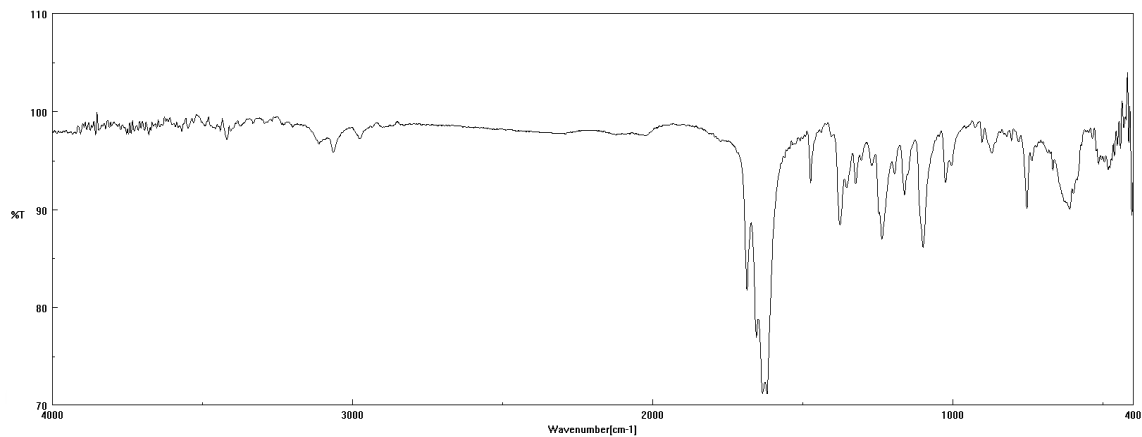
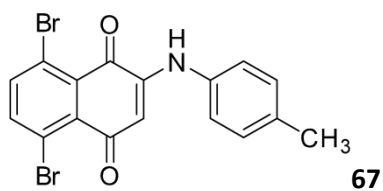


(c)

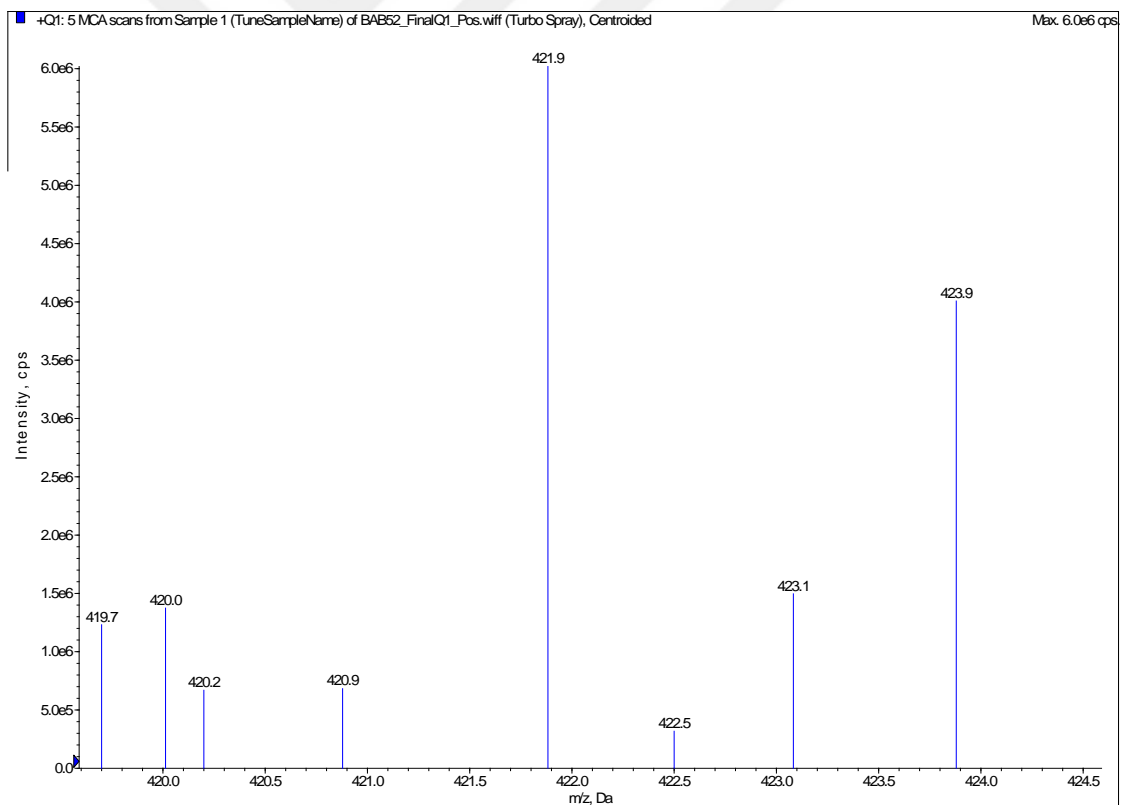


(d)

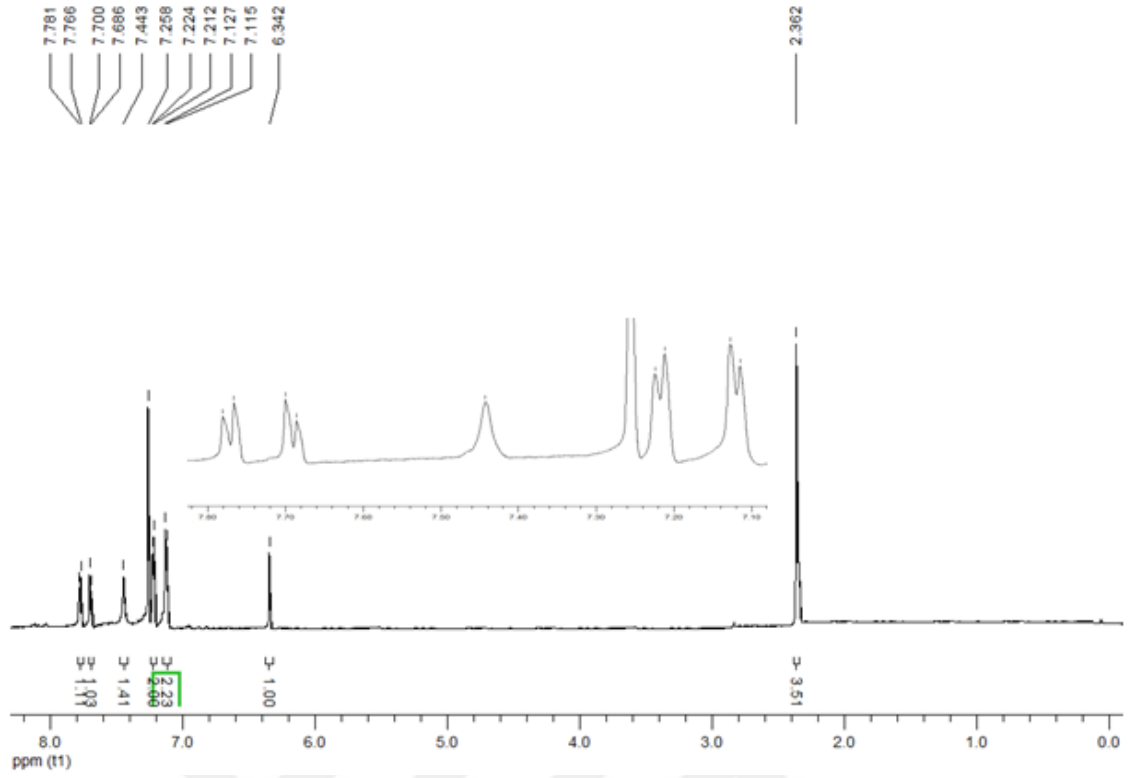
Şekil E.5. 2-((4-Aminofenil)amino)-5,8-dibromonaftalin-1,4-dion (**66**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ^1H NMR spektrumu d) ^{13}C NMR spektrumu



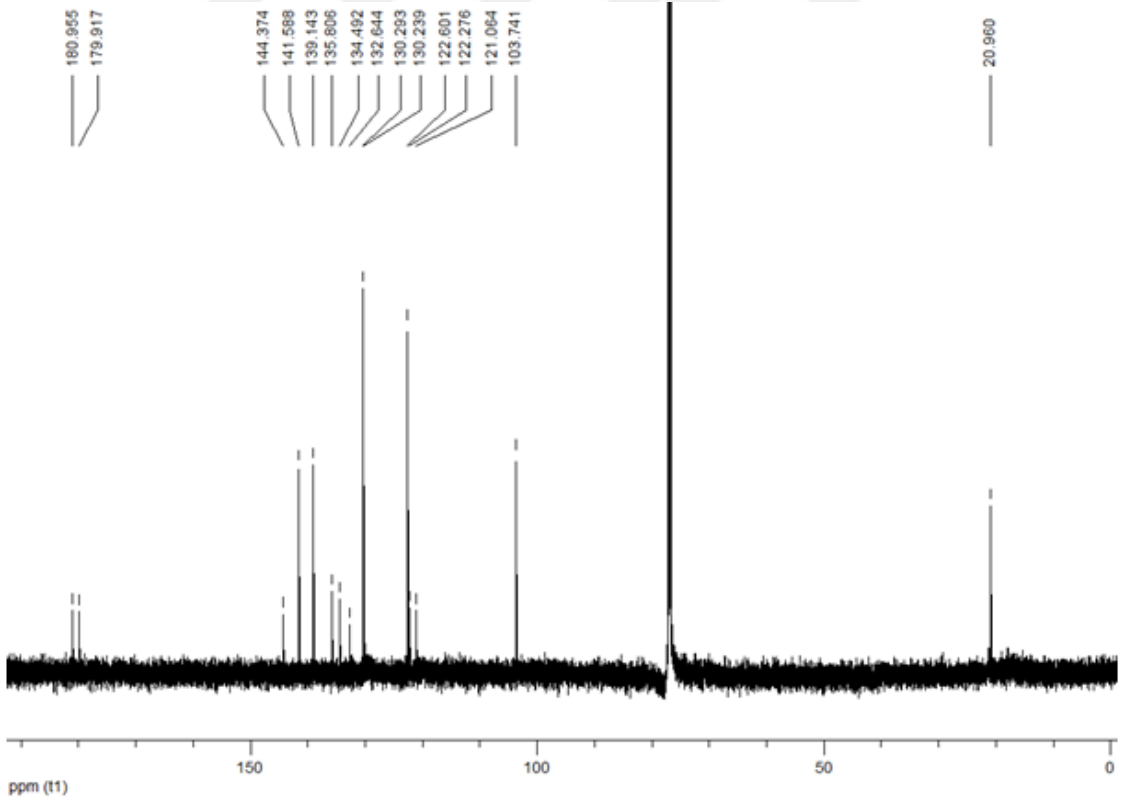
(a)



(b)

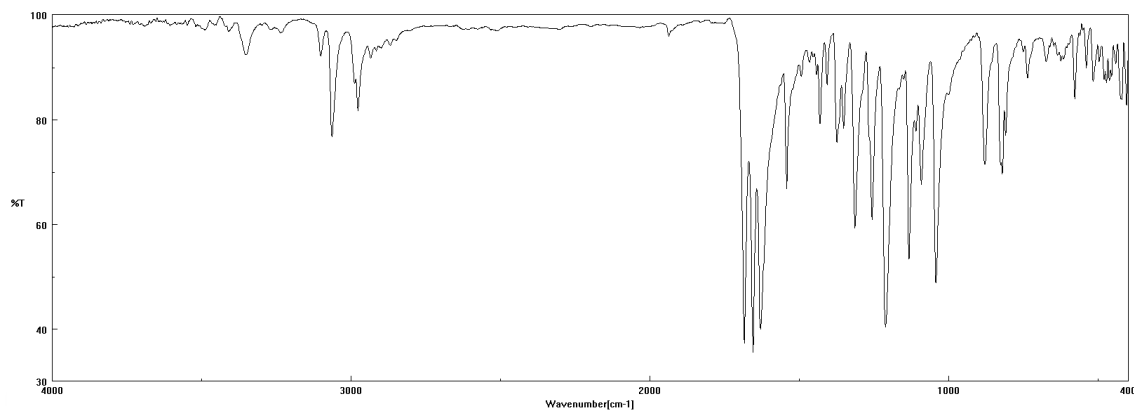
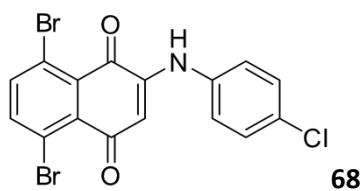


(c)

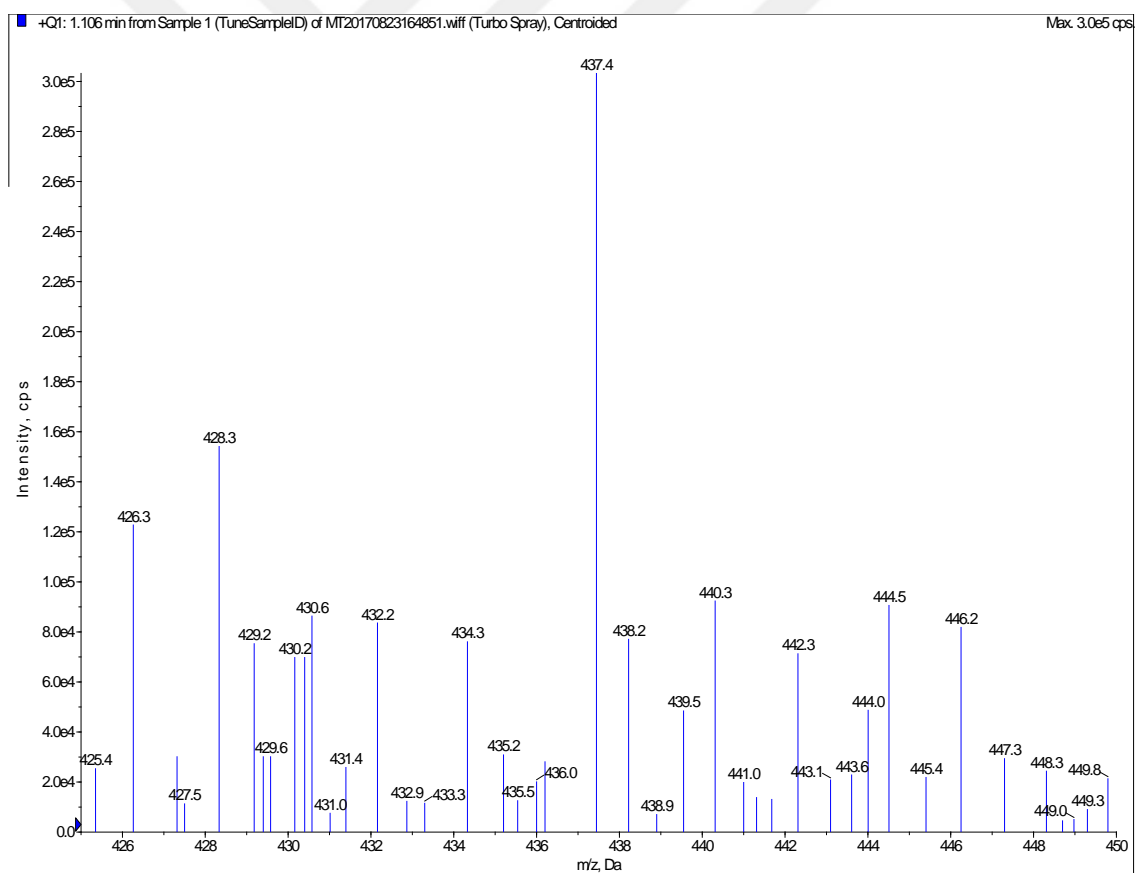


(d)

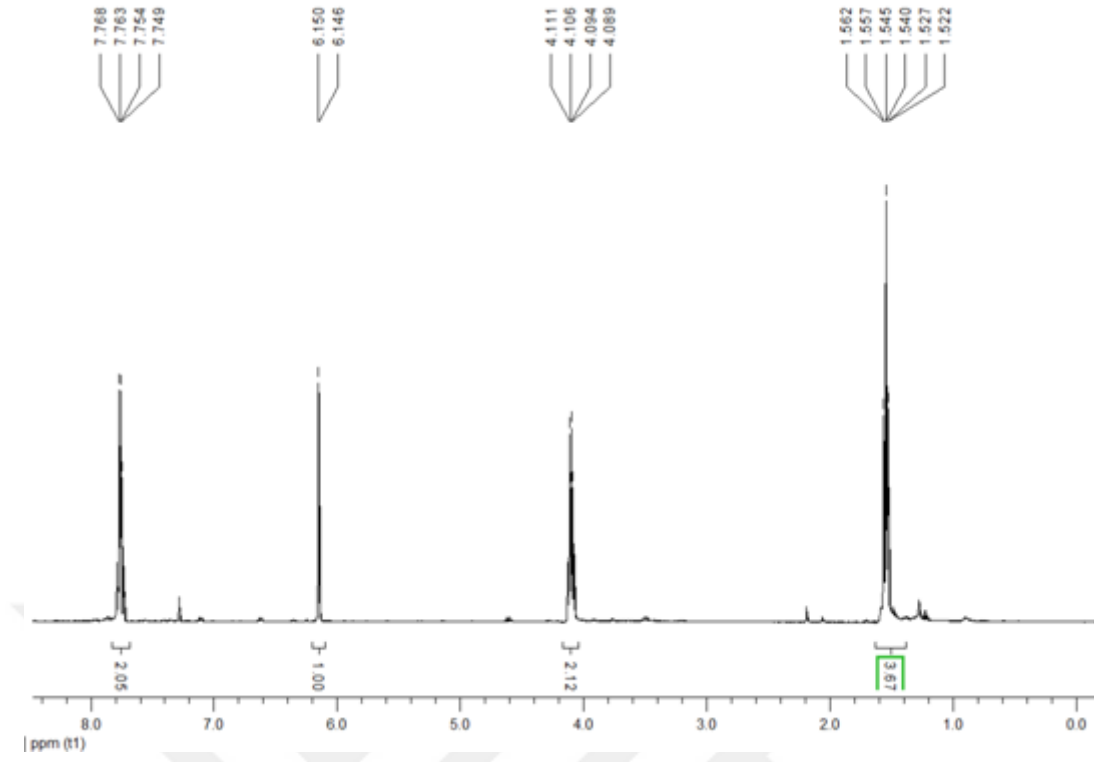
Şekil E.6. 5,8-Dibromo-2-(*p*-tolilamino)naftalin-1,4-dion (**67**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ^1H NMR spektrumu d) ^{13}C NMR spektrumu



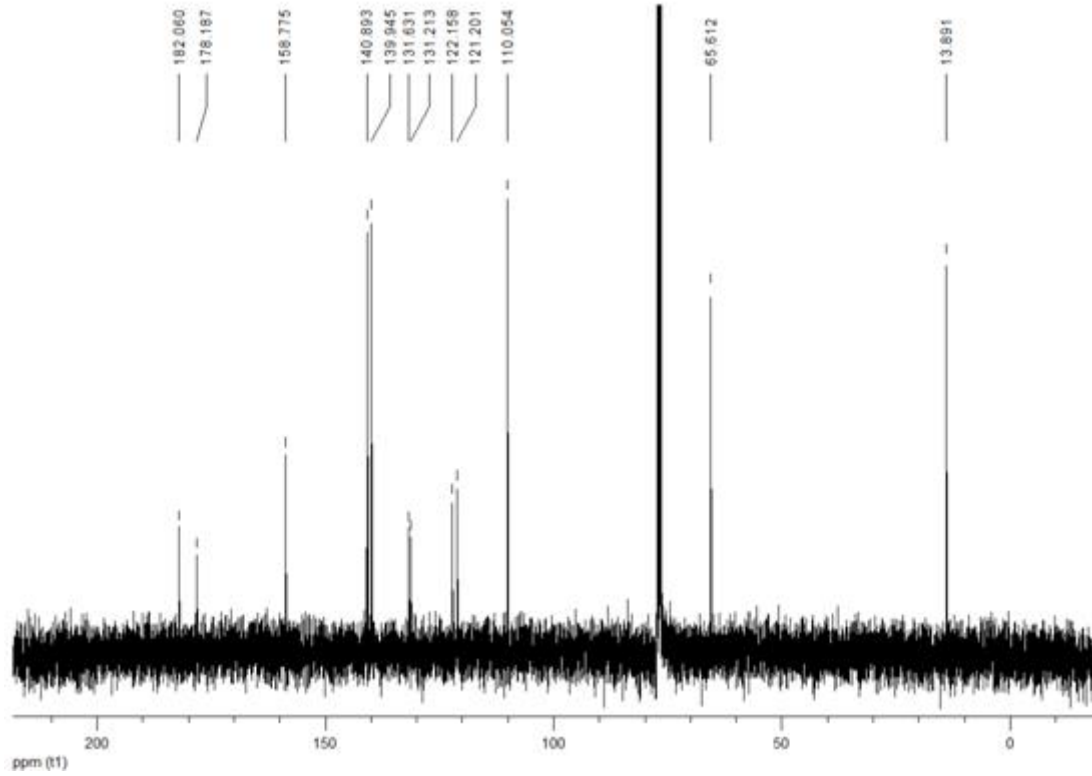
(a)



(b)

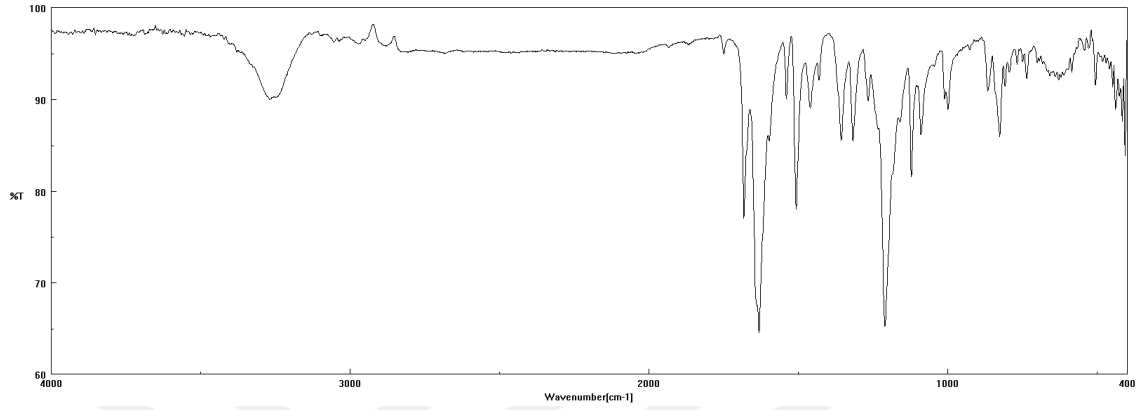
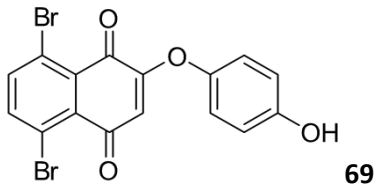


(c)

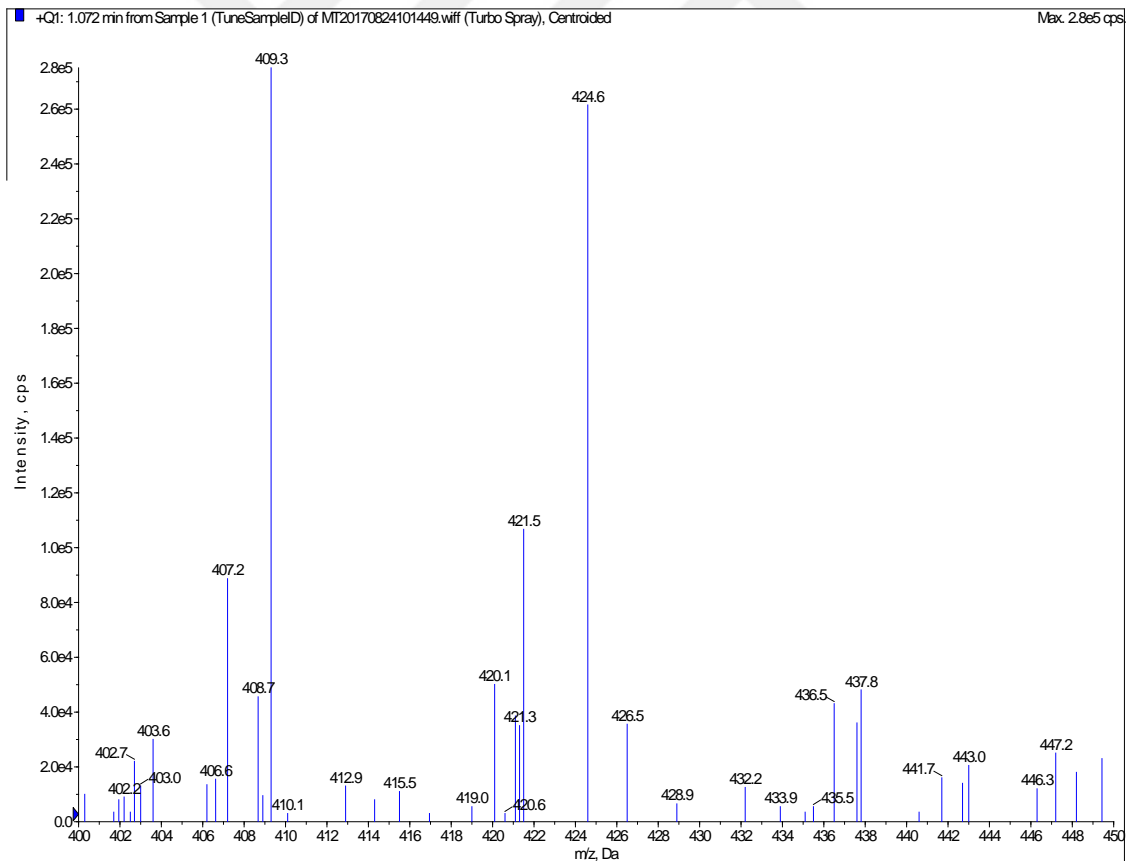


(d)

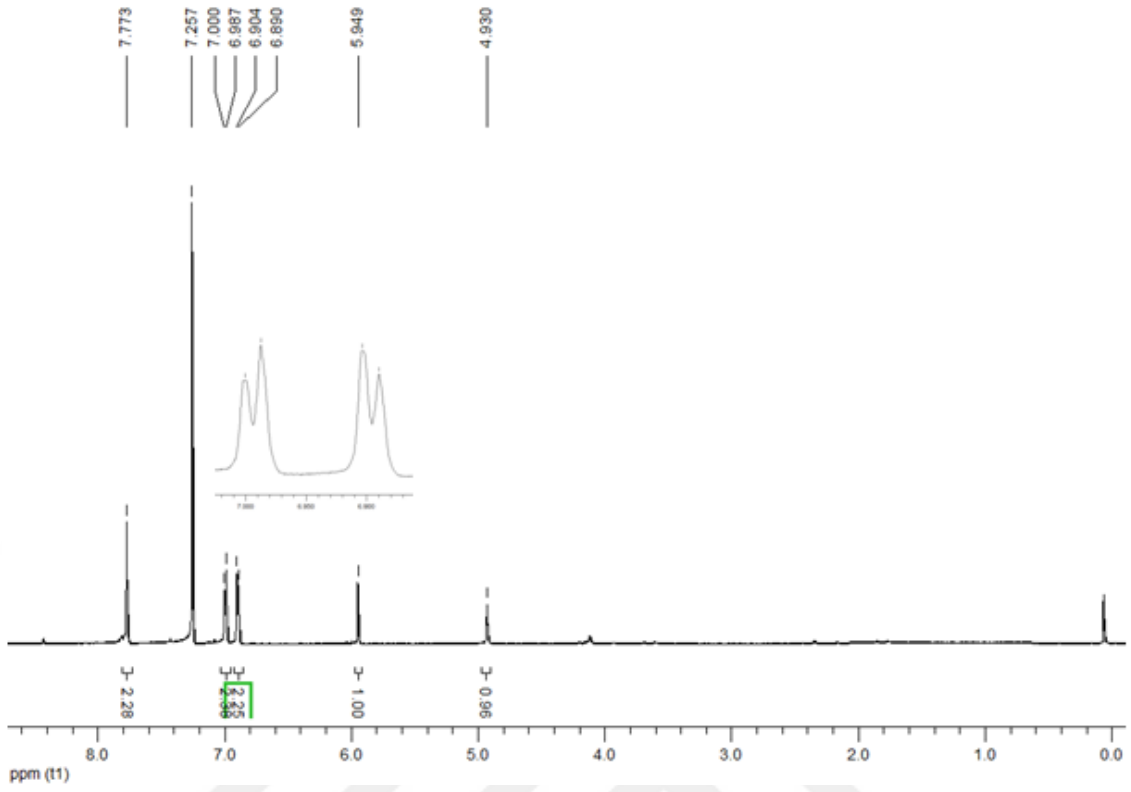
Şekil E.7. 5,8-Dibromo-2-((4-klorofenil)amino)naftalin-1,4-dion (**68**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ^1H NMR spektrumu d) ^{13}C NMR spektrumu



(a)

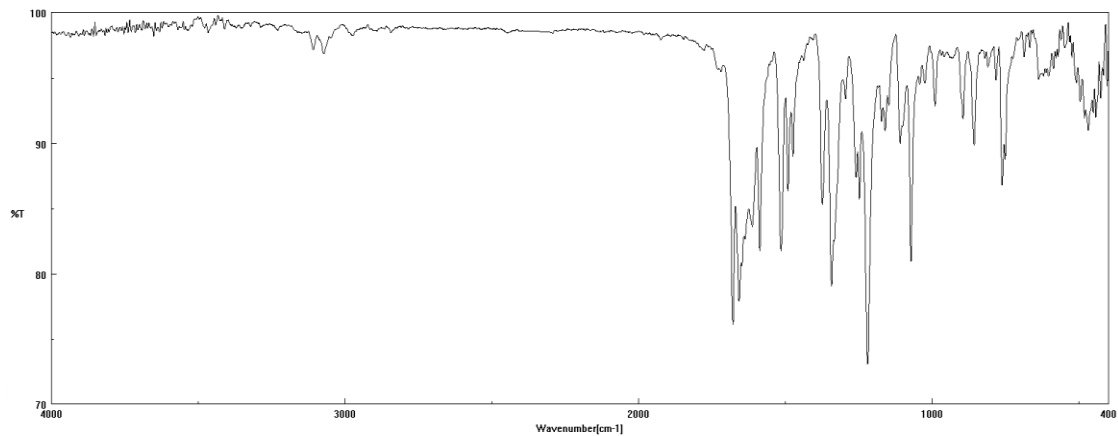
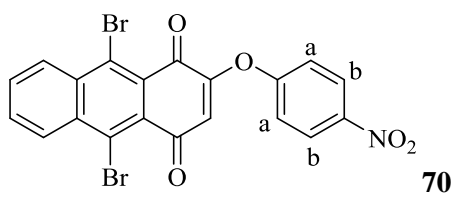


(b)

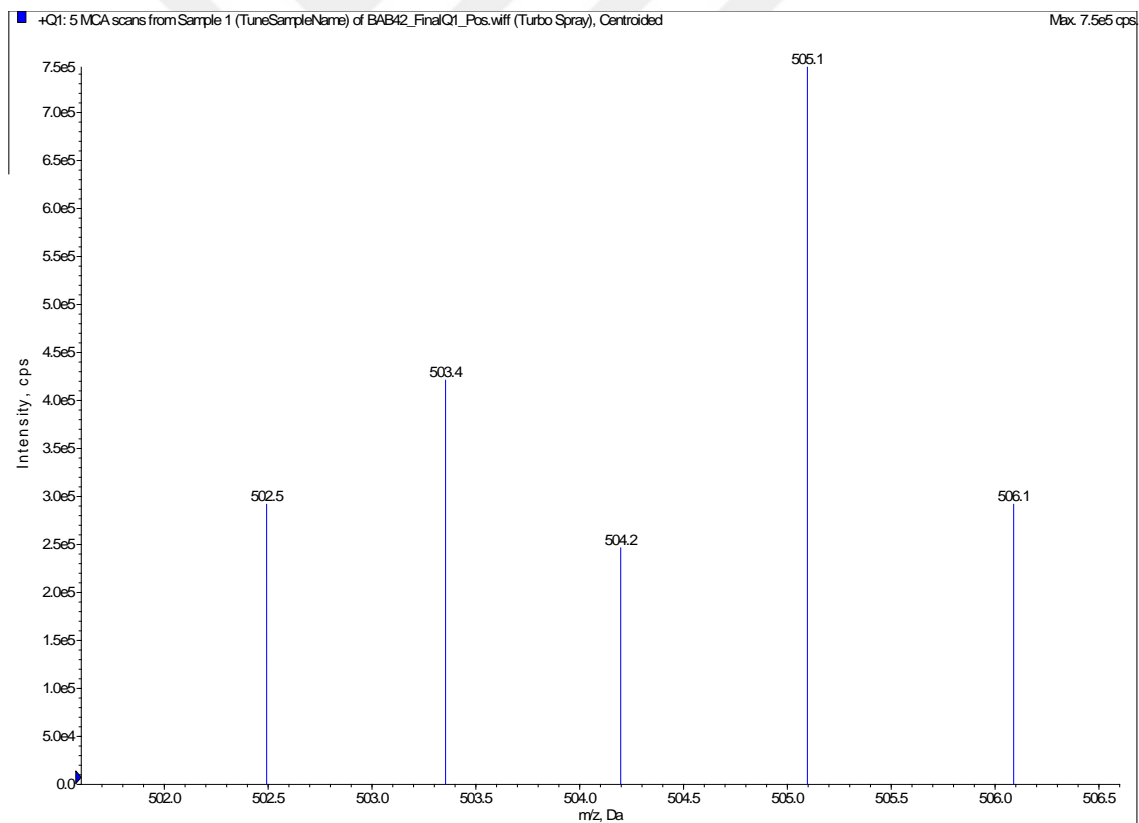


(c)

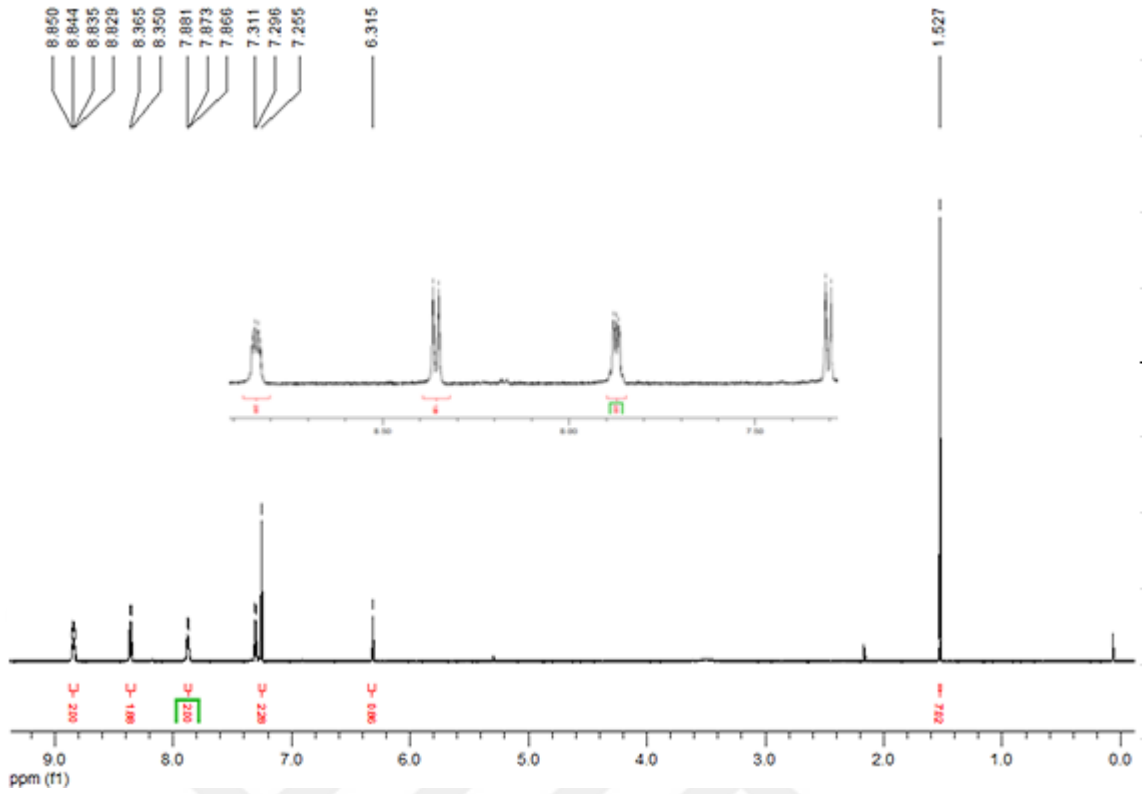
Şekil E.8. 5,8-Dibromo-2-(4-hidroksifenoksi)naftalin-1,4-dion (**69**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ^1H NMR spektrumu



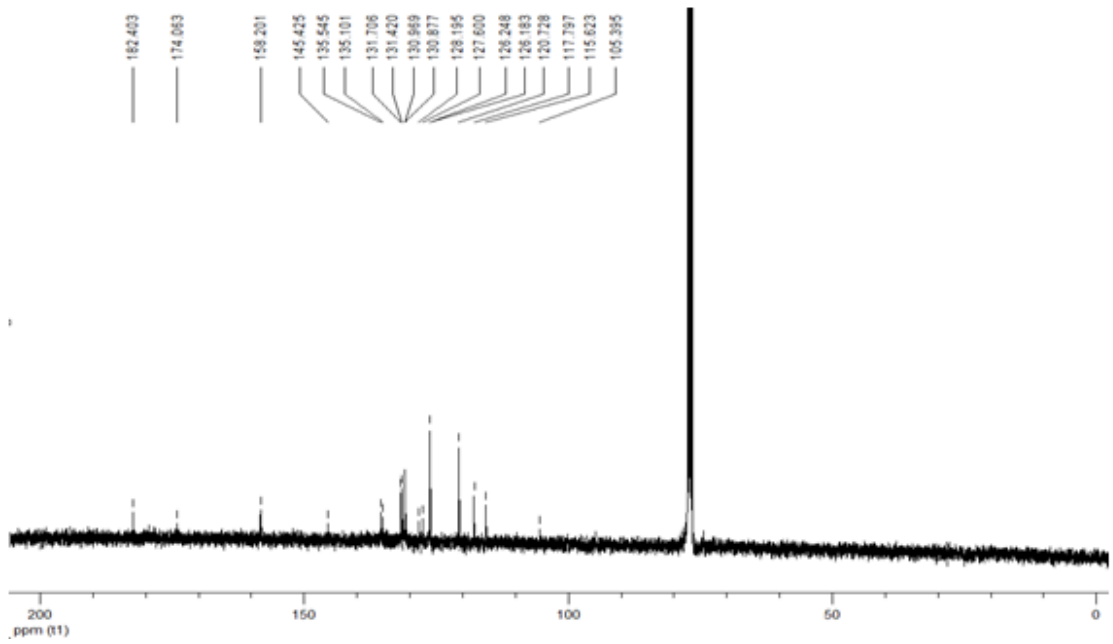
(a)



(b)

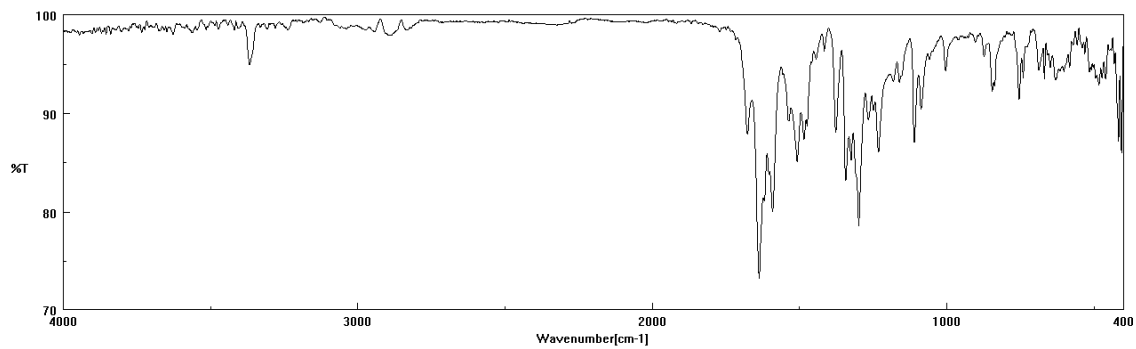
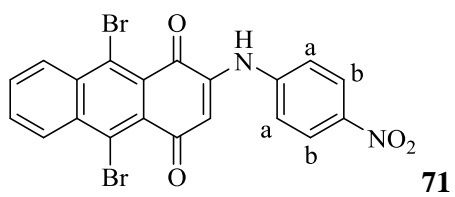


(c)

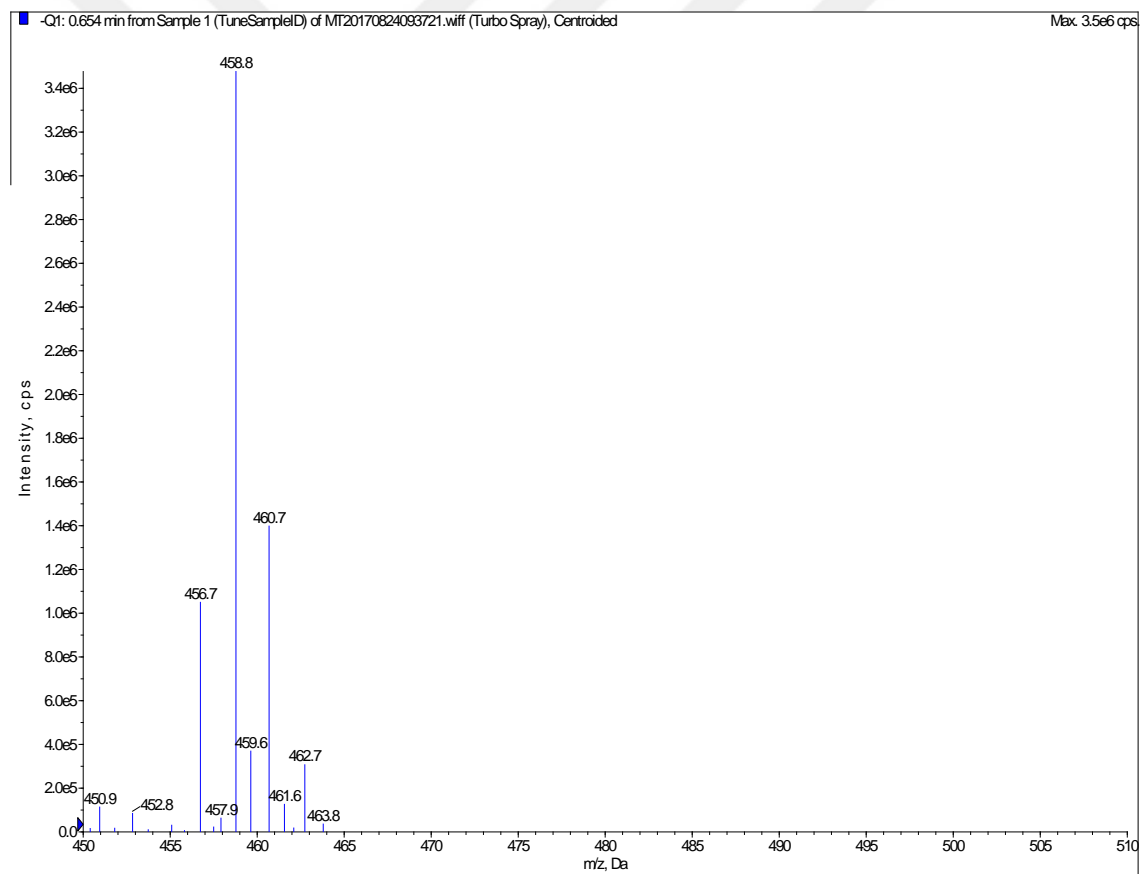


(d)

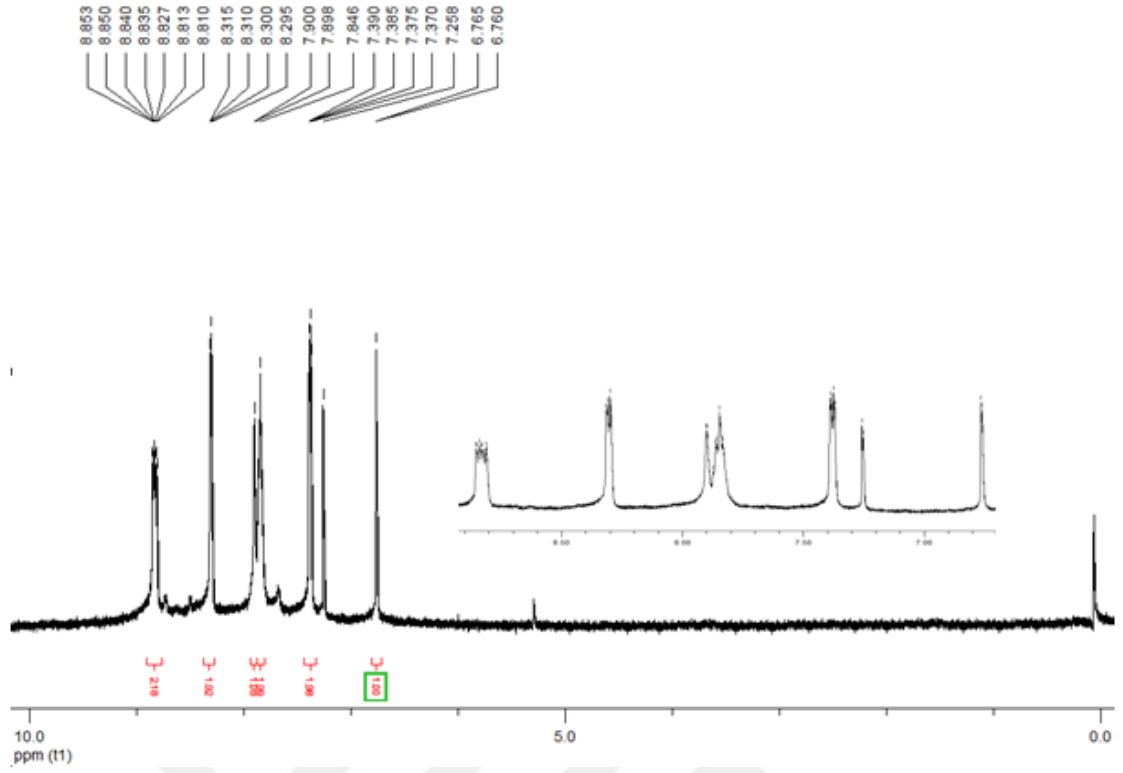
Şekil E.9. 9,10-Dibromo-2-(4-nitrofenoksi)antrasen-1,4-dion (**70**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ^1H NMR spektrumu d) ^{13}C NMR spektrumu



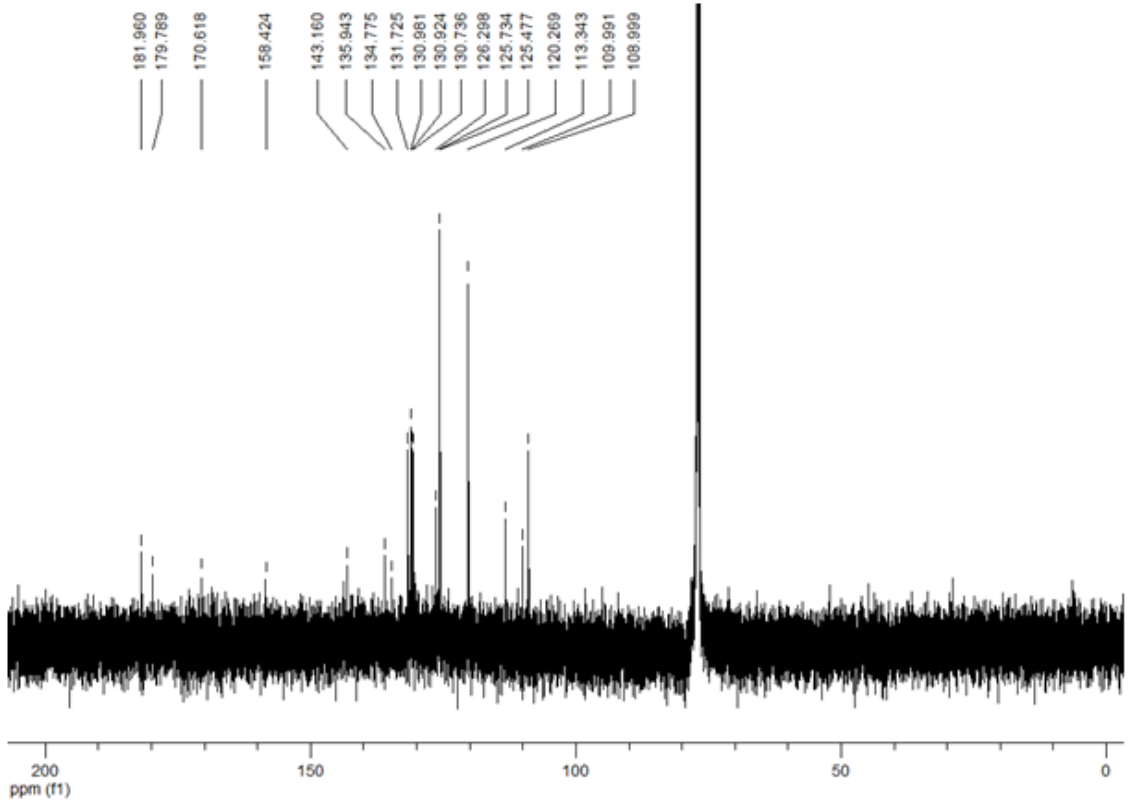
(a)



(b)

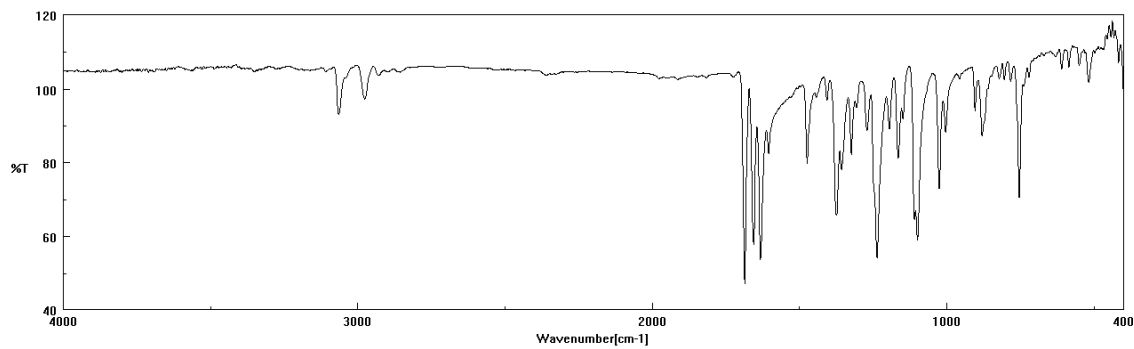
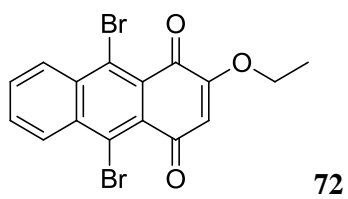


(c)

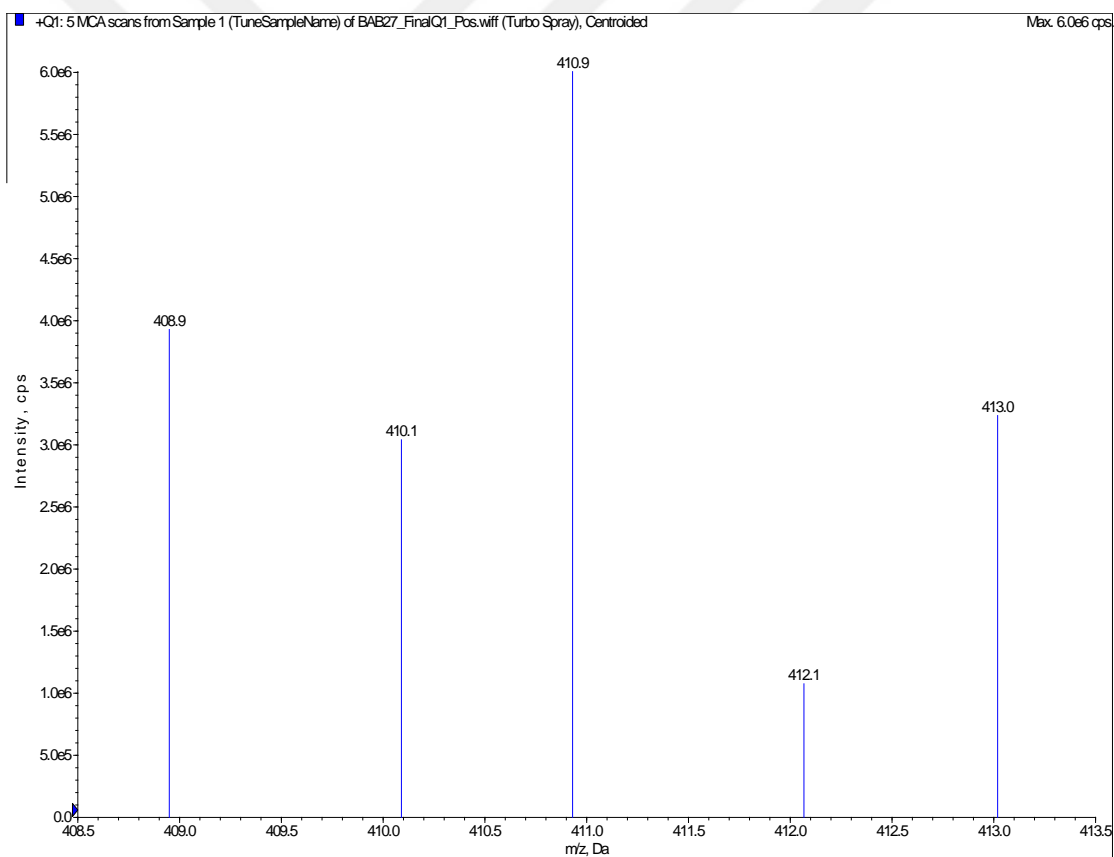


(d)

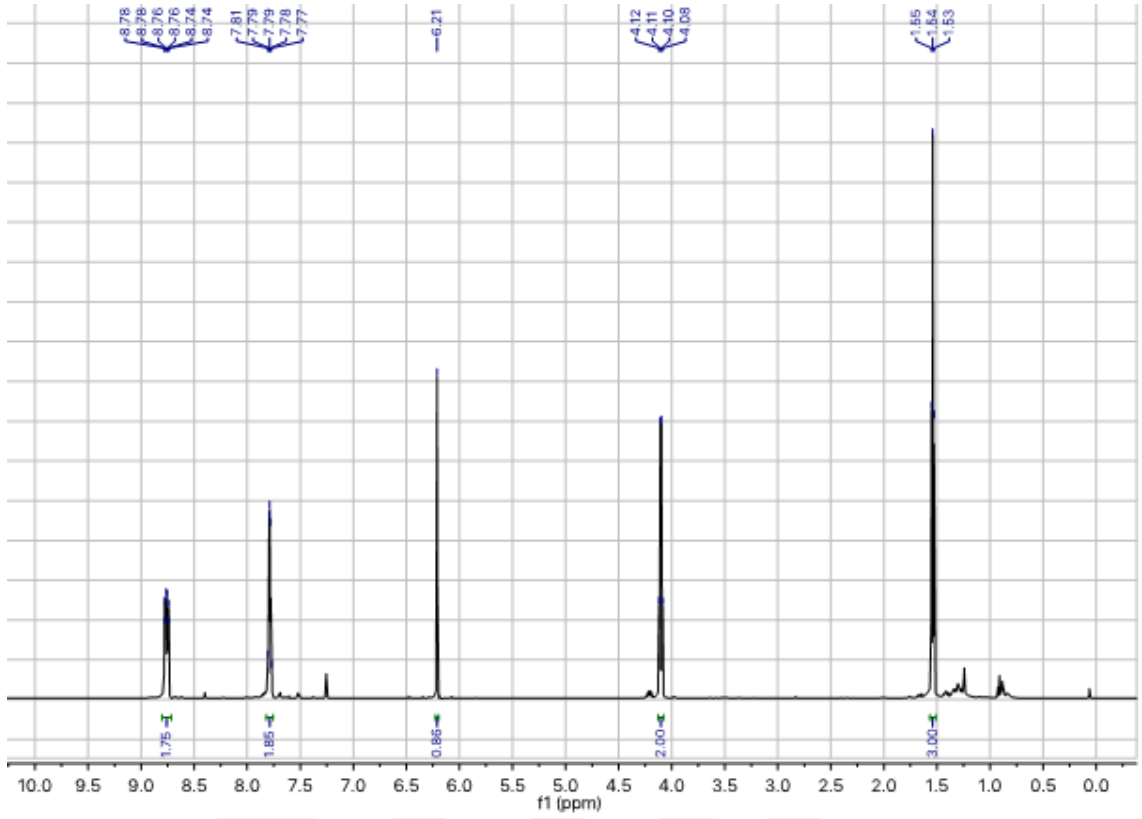
Şekil E.10. 9,10-Dibromo-2-((4-nitrofenil)amino)antrasen-1,4-dion (**71**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ^1H NMR spektrumu d) ^{13}C NMR spektrumu



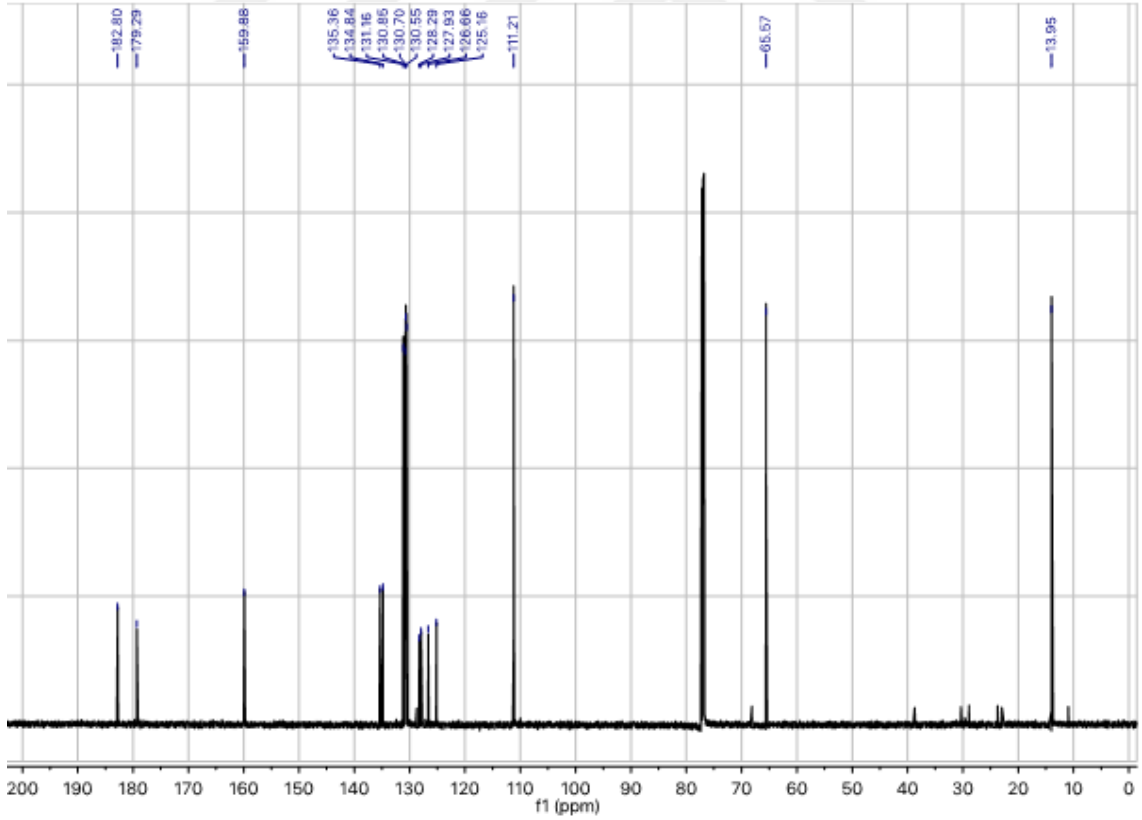
(a)



(b)

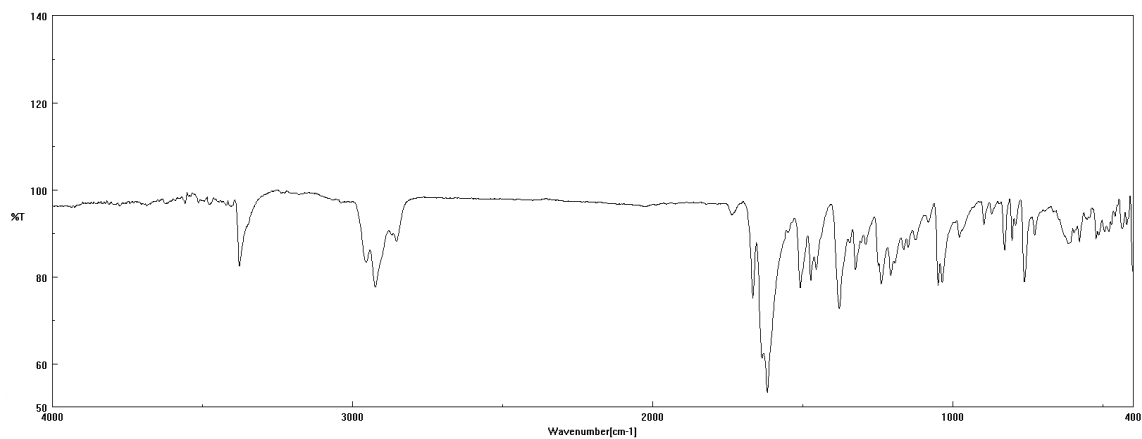
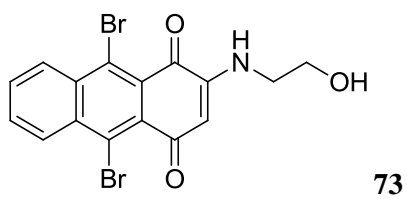


(c)

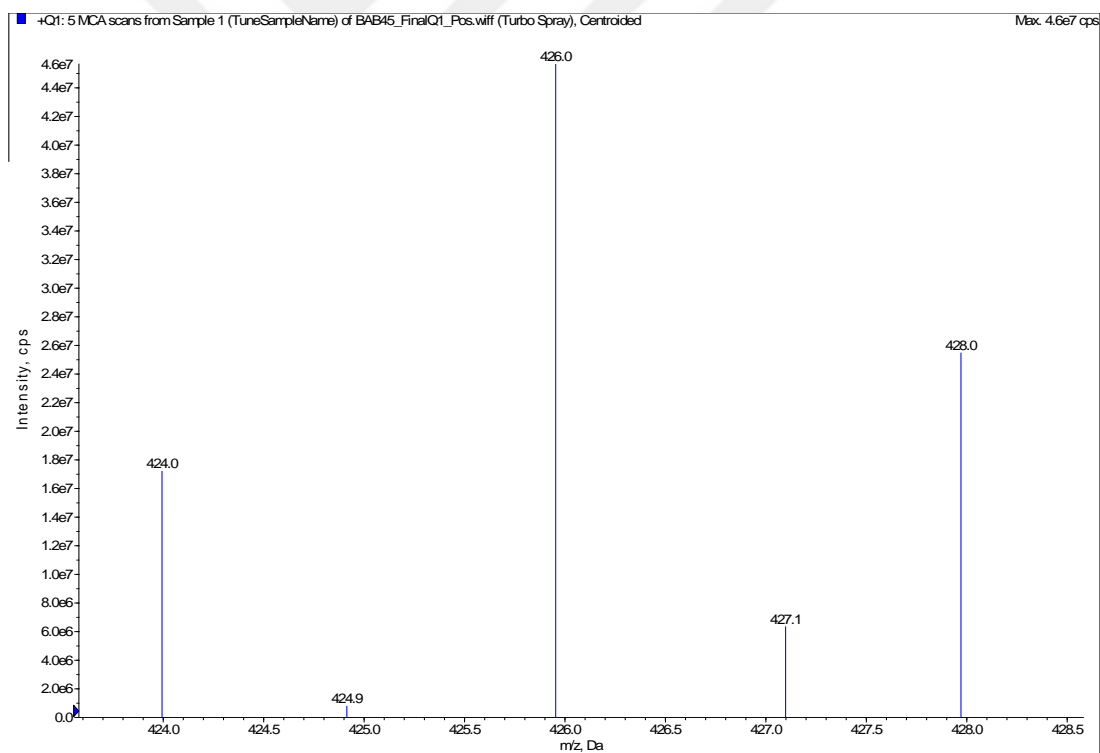


(d)

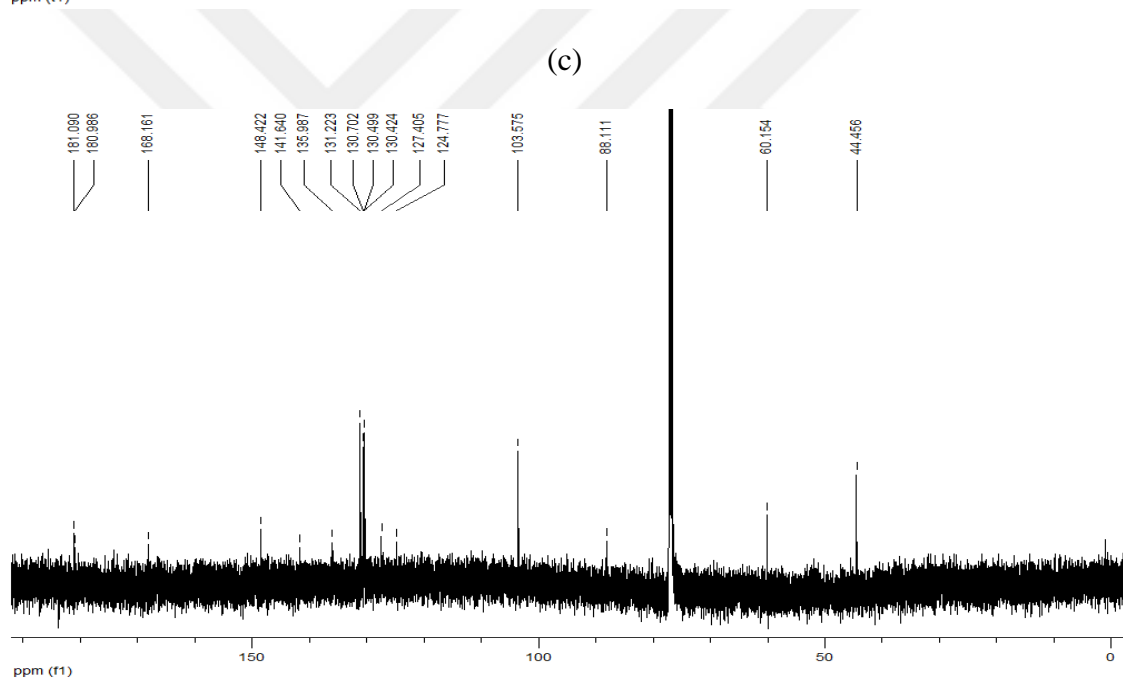
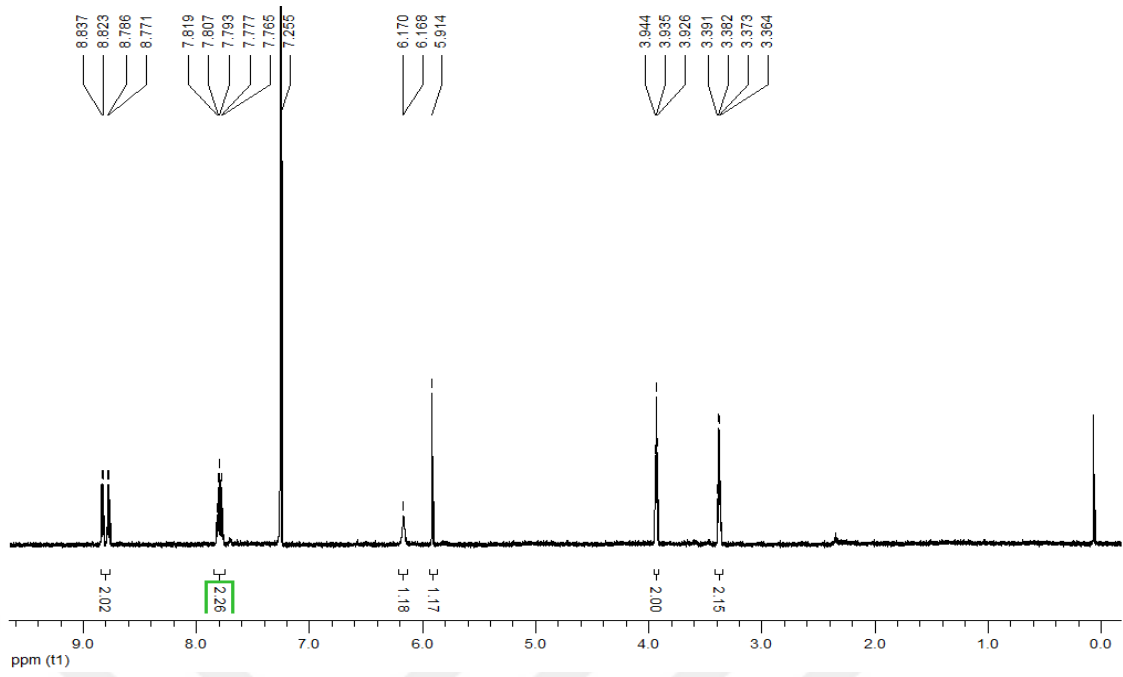
Şekil E.11. 9,10-Dibromo-2-etoksiantrasen-1,4-dion (**72**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ^1H NMR spektrumu d) ^{13}C NMR spektrumu



(a)

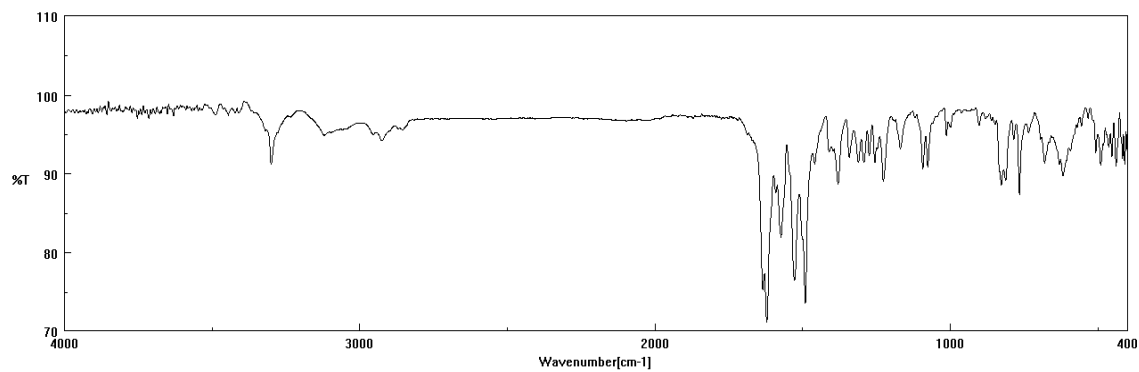
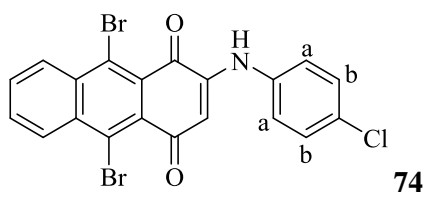


(b)

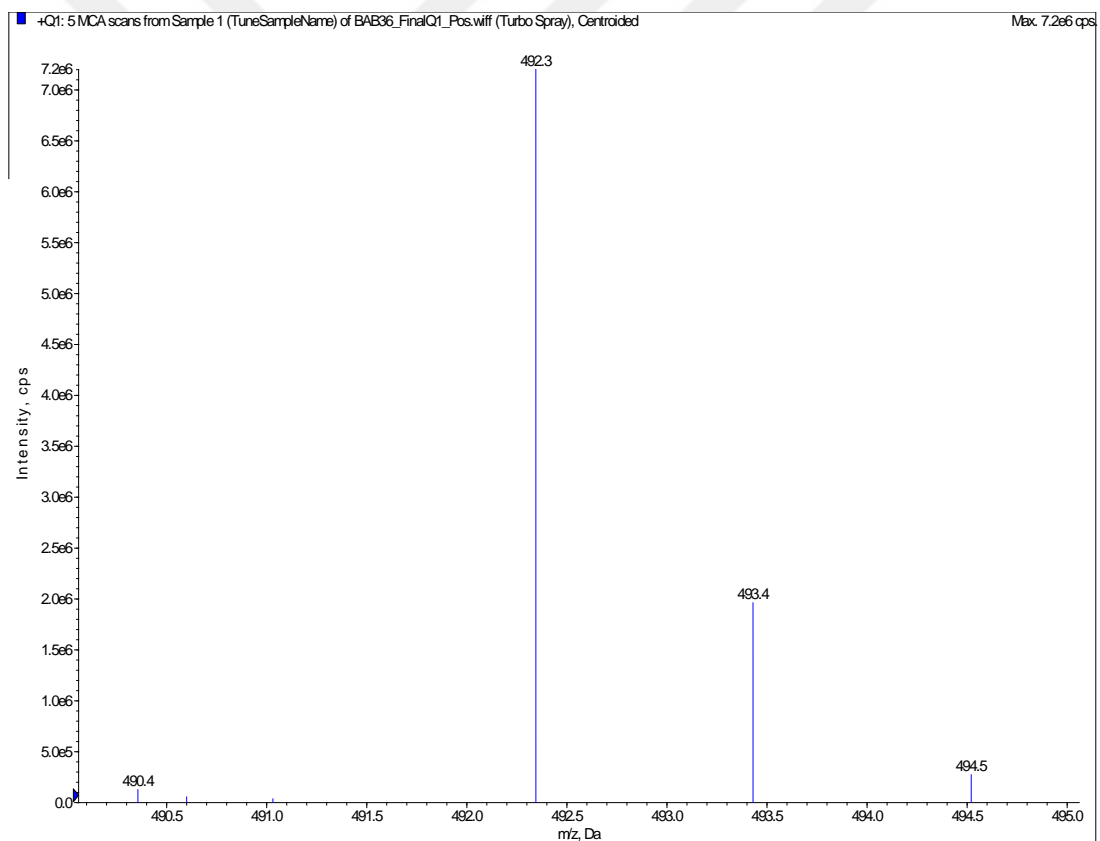


(d)

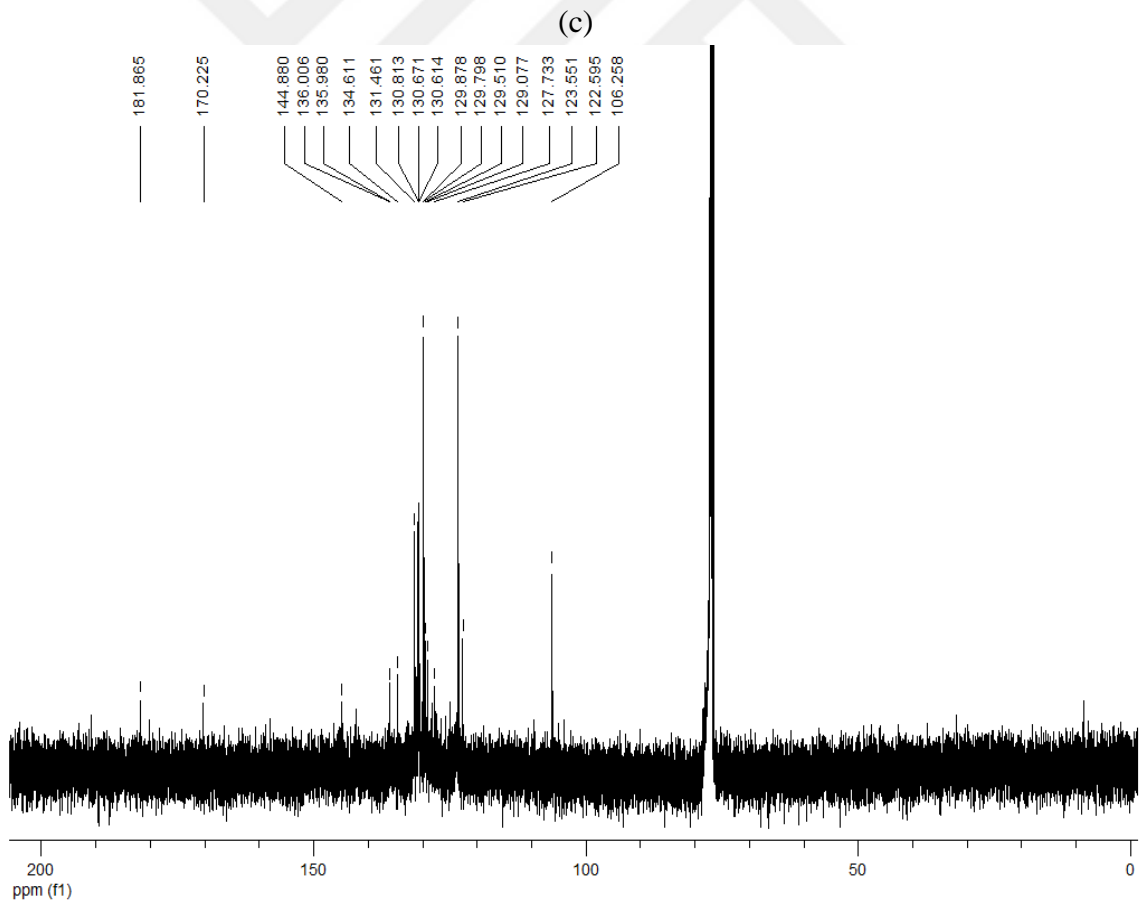
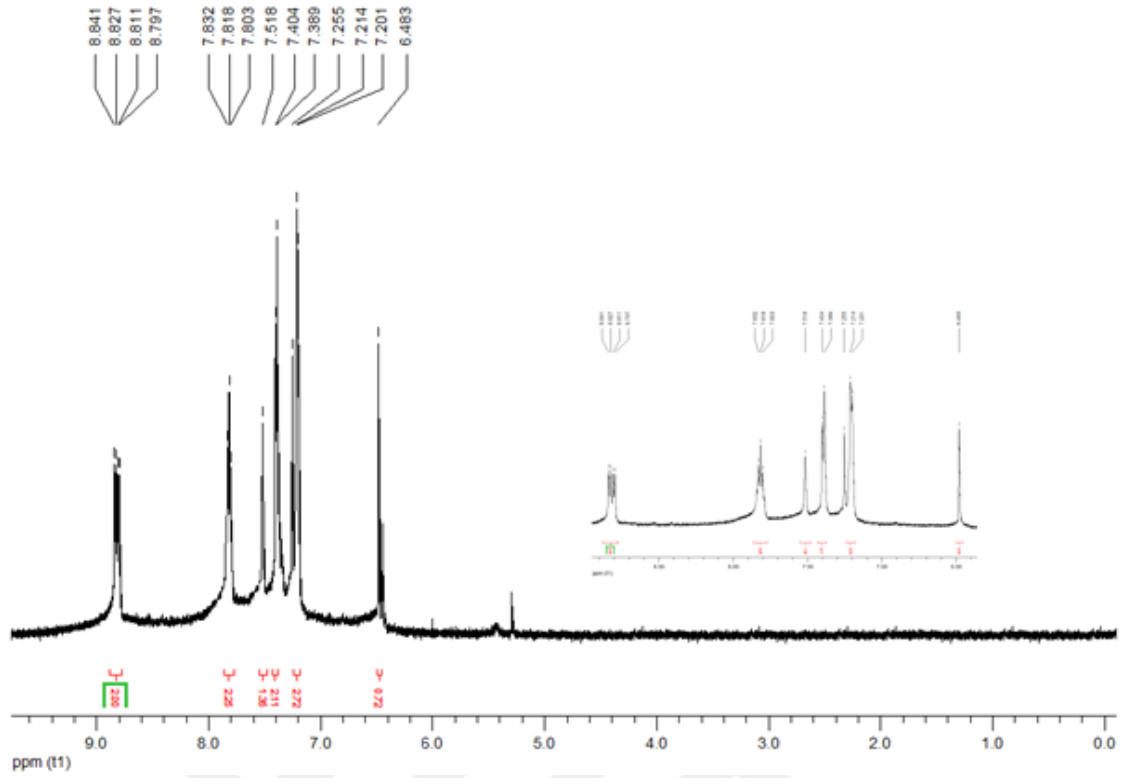
Şekil E.12. 9,10-Dibromo-2-((2-hidroksietil)amino)antrasen-1,4-dion (**73**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ^1H NMR spektrumu d) ^{13}C NMR spektrumu



(a)

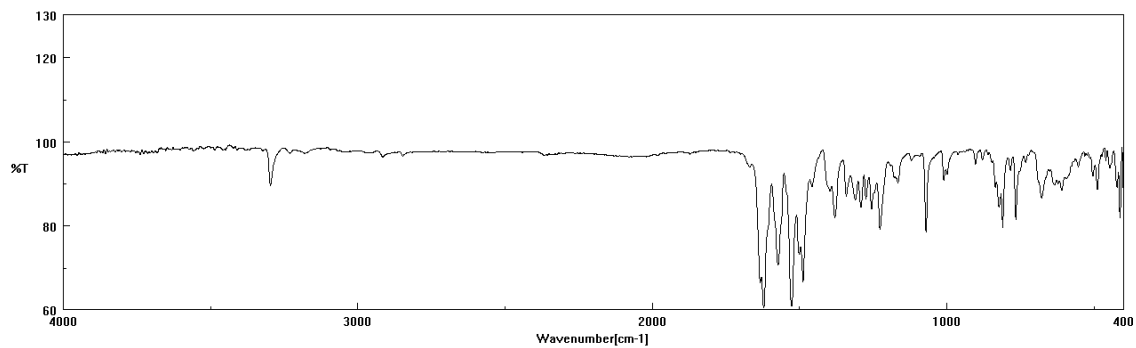
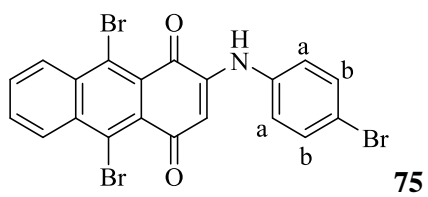


(b)

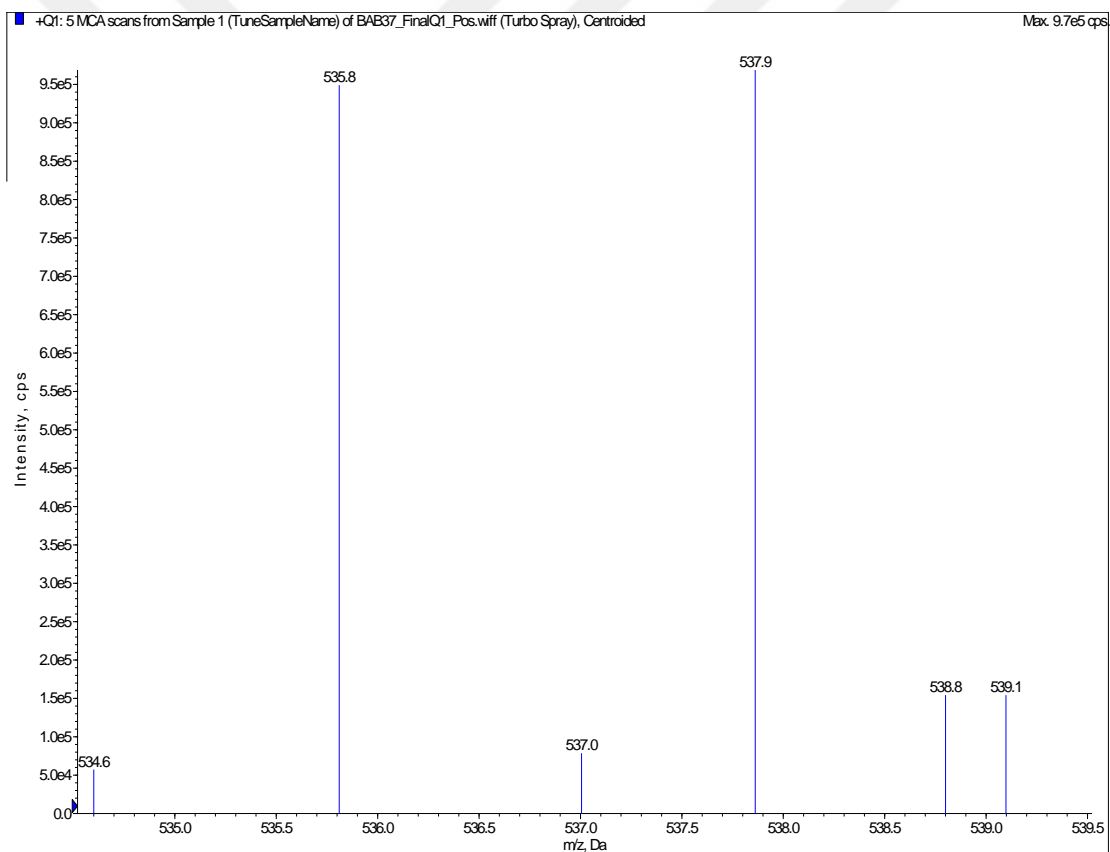


(d)

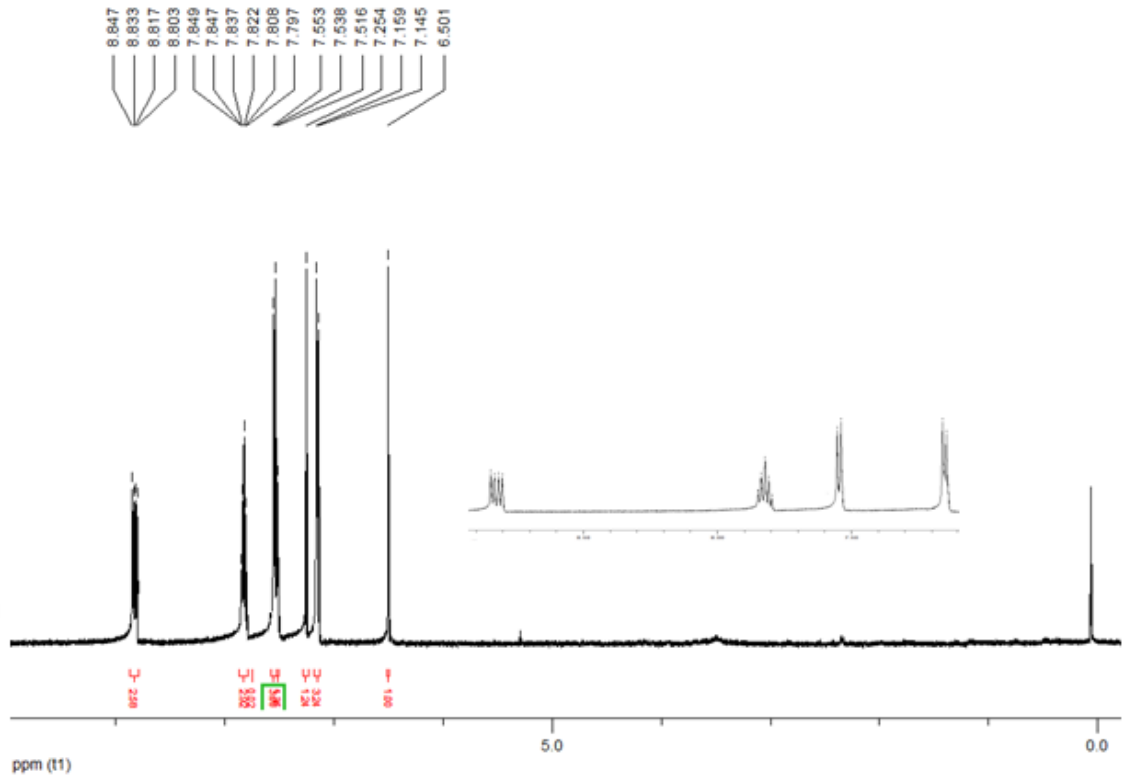
Şekil E.13. 9,10-Dibromo-2-((4-klorofenil)amino)anasen-1,4-dion (**74**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ^1H NMR spektrumu d) ^{13}C NMR spektrumu



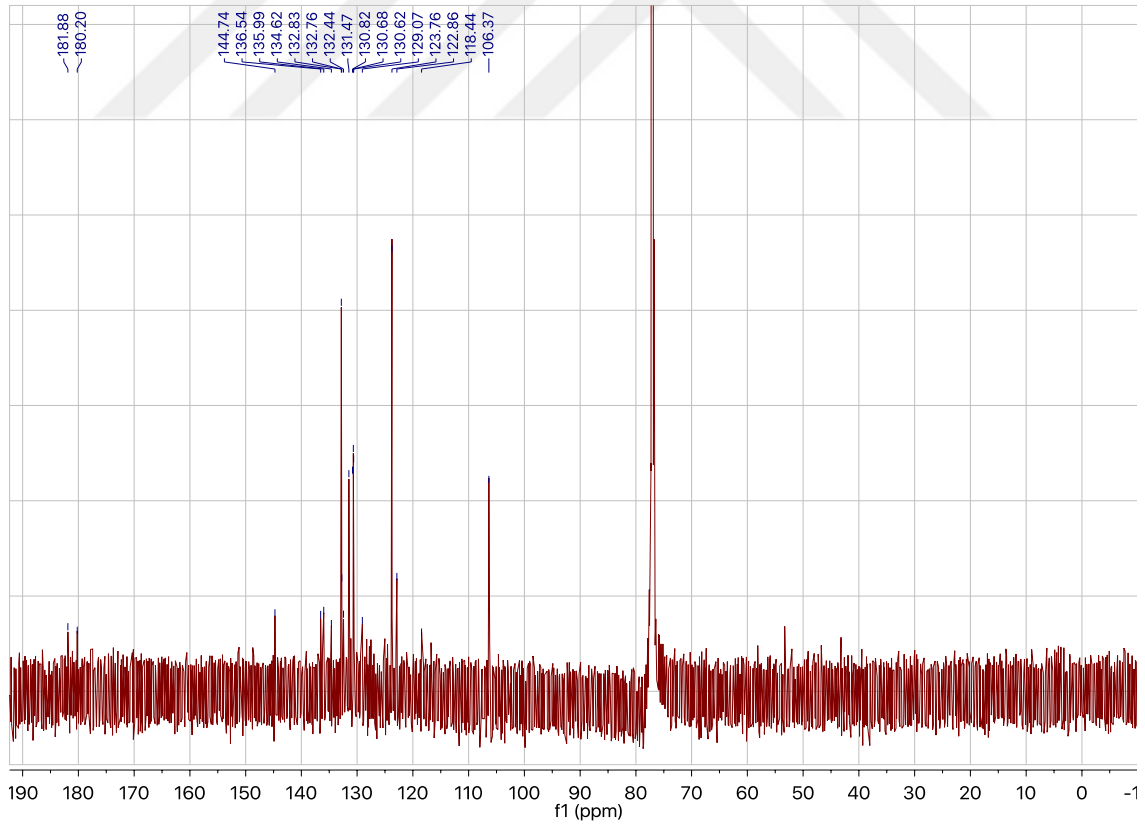
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil E.14. 9,10-Dibromo-2-((4-bromofenil)amino)antrasen-1,4-dion (**75**) bileşiğinin a) IR spektrumu, b) Kütle spektrumu, c) ^1H NMR spektrumu d) ^{13}C NMR spektrumu

KAYNAKLAR

- Abderhalden, E. ve Schmidt, H., 1911. Utilization of Triketohydrindene Hydrate for the Detection of Proteins and Their Cleavage Products, *Zeit. Physiol. Chem.*, 72, 37.
- Adler, O. ve Adler, R., 1904. Über das Verhalten gewisser organischer Verbindungen gegenüber Blut mit besonderer Berücksichtigung des Nachweises von Blut, *Z. Physiol. Chem.*, 41, 59.
- Almog, J., Cohen, Y., Azoury, M., Hahn, T.R., 2004. Genipin - A novel fingerprint reagent with colorimetric and fluorogenic activity, *J. Forensic Sci.*, 49, 255-257.
- Almog, J., Hirshfield, A. ve Klug, J. T., 1982. Reagents for the Chemical Development of Latent Fingerprints: Synthesis and Properties of some Ninhydrin Analogues, *J. Forens. Sci.*, 27 (4), 912.
- Almog, J. ve Hirshfield, A., 1988. 5-methoxyninhydrin: A Reagent for the Chemical Development of Latent Fingerprints that is Compatible with the Copper Vapour Laser, *J. Forens. Sci.*, 33 (4), 1027.
- Almog, J., Hirshfeld, A., Frank, A., Grant, H., Harel, Z., Ittah, Y., 1992. 5-Methylthio Ninhydrin and Related Compounds: A Novel Class of Fluorogenic Reagents, *Journal of Forensic Sciences*, 37, 3, 688-694.
- Almog, J., 2001, Fingerprint Development by Ninhydrin and its Analogues in Lee, H.C., Gaensslen, R.E., *Advances in Fingerprint Technology 2nd Edition*, 177-192.
- Almog, J., Levinton-Shamuilov, G., Cohen, Y., Azoury, M., 2007. Fingerprint reagents with dual action: Color and fluorescence, *J. Forensic Sci.*, 52, 330-334.
- Anderson, J.B., 2005. Evolution of antifungal-drug resistance: mechanisms and pathogen fitness, *Nature Reviews Microbiology*, 3, 547-556.
- Bandey, H. L., 2004. Fingerprint development and imaging newsletter: the powders process, study 1, Sandridge, UK: Police Scientific Development Branch, Home Office, Report No.:54/04.
- Berkil Akar, K., Çakmak, O., Büyükgüngör, O., 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., Şahin, E., 2013. Synthesis and Characterization of a novel conformation of 2,9,10-tribromoanthracene-1,4-dione, *J. Chem. Crystallogr.*, 43, 677-684.
- Bicknell, D.E. ve Ramotowski, R.S., 2008. Use of an Optimised 1,2-Indanedione Process for the Development of Latent Prints, *Journal of Forensic Sciences*, 53, 5, 1108-1116.
- Bodziak, W. J., 1996. Use of Leuco-Crystal Violet to Enhance Shoeprints in Blood, *Forens. Sci. Int.*, 82, 45.
- Bolognesi, M.L., Lizzi, F., Perozzo, R., Brun, R., 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.
- Boysen, T. C., Yanagawa, S., Sato, F., Sato, K., 1984. A Modified Anaerobic Method of Sweat Collection. *J. Applied Physiol.* 56 (5), 1302-1307.

- Bulter, M.F., Ng, Y.F., Pudney, P.D.A., 2003. Mechanism and kinetics of the crosslinking reaction between biopolymers containing primary amine groups and genipin, *J. Polym. Sci.*, 41, 3941-3953.
- Champod, C., Lennard, C., Margot, P. ve Stoilovic, M., 2004. *Fingerprints and Other Ridge Skin Impressions*, CRC Press.
- Chang, W.H., Chang, Y., Lai, P.H., Sung, H.W., 2003. A genipin-crosslinked gelatin membrane as wound-dressing material: in vitro and in vivo studies, *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*, 14, 481-495.
- Cheeseman, R. ve DiMeo, L. A., 1995. Fluorescein as a Field-worthy Latent Bloodstain Detection System, *J. Forens. Ident.*, 45 (6), 631.
- Crown, D. A., 1969. The Development of Latent Fingerprints with Ninhydrin. *J. Crim. Law Criminol. Police Sci.* 60 (2), 258-264.
- Drochioiu, G., Sandu I., Olteanu, G.I., Mangalagiu, I., 2013. Ninhydrin-based forensic investigations 1. fingerprints, *International Journal of Criminal Investigation*, 1, 37-58.
- Friedman, M., ve Williams, L. D., 1974. Stoichiometry of Formation of Ruhemann's Purple in the Ninhydrin Reaction. *Bioorg. Chem.* 3, 267-280.
- Fujikawa, S., Kuku, Y., Koga, K., 1987. Kumada, Brilliant skyblue pigment formation from gardenia fruits, *J. Ferment. Technol.*, 65, 419-424.
- Fujiwara, Y., Domingo, V., Seiple, I.B., Gianatassio, R., Bel, M.D., Baran, P.S., 2011. Practical C-H Functionalization of Quinones with Boronic Acids, *Journal of American Chemical Society*, 133, 3292-3295.
- Garner, D. D., Cano, K. M., Peimer, R. S. and Yeshion, T. E., 1976. An Evaluation of Tetramethylbenzidine as a Presumptive Test for Blood, *J. Forens. Sci.*, Oct, 21 (4), 816.
- Gershenfeld, L., 1939. Orthotolidine and Orthotoluidine Tests for Occult Blood, *Am. J. Pharm.*, 111, 17.
- Godsell, J., 1963. *Fingerprint Techniques*, *J. Forens. Sci. Soc.*, 3 (2), 79.
- Grigg, R., Mongkolaussavaratana, T., Pounds, C. A. ve Sivagnanam, S., 1990. 1,8-Diazafluorenone and Related Compounds. A new Reagent for the Detection of -Amino Acids and Latent Fingerprints, *Tetrahedron Letters*, 31 (49), 7215.
- Guerrero, M. B. L., 1992. The Transparent, Liquid Adhesive, Latent Print Lifter. *J. Forensic Ident.* 42 (2), 101-105.
- Hamilton, P.B., 1965. Amino-Acids on Hands. *Nature*, 205, 284-285.
- Hansen, D.B., Joullie, M.M., 2005. The development of novel ninhydrin analogues, *Chem. Soc. Rev.*, 34, 408-417.
- Hark, R.R., Hauze, D.B., Petrovskaia, O., Joullie, M.M., 2001. Synthetic studies of novel ninhydrin analogs, *Can. J. Chem.*, 79, 1632-1654.
- Heffner, R.J., Joullie, M.M., 1991. Synthetic Routes to Ninhydrins, Preparation of Ninhydrin, 5-Methoxyninhydrin, and 5-(Methylthio)ninhydrin, *Synthetic Communications*, 21, 21, 2231-2256.
- Hong, L., Wan, Y. ve Jain, A., 1998, Fingerprint image enhancement: Algorithm and performance evaluation, *IEEE Transactions on Patter Analysis & Machine Intelligence*, 20, 8, 777-789.
- Hunger, K., Herbst, W., 2003. *Industrial Organic Pigments Production, Properties, Applications*. British Library press, 660 p, Frankfurt, Germany.
- Hussain, J. I. ve Pounds, C. A., 1989. The Enhancement of Marks Made in Blood with 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, *Forensic Science Service UK, CRSE Report 653*. London: Home Office.

- 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., Patton, E.L.T., 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.
- Jelly, R., Lewis, S.W., Lennard, C., Lim, K.F., Almog J., 2010. Substituted naphthoquinones as novel amino acid sensitive reagents for the detection of latent fingermarks on paper surfaces, *Talanta*, 82, 1717-24.
- Kastle, J. H. ve Shedd O. M., 1901. Phenolphthalin as a reagent for the oxidizing ferments, *Am. Chem. J.*, 26, 526.
- Kastle, J. H. ve Amos H. L., 1906. Variations in the Peroxidase Activity of the Blood in Health and Disease, *US Hygien. Lab. Bull.*, No. 31. USA, Washington DC: Public Health and Marine Hospital Service, US Government Printing Office.
- Kelly, G., Bird, D., Burt, D., Massey, S., Morhart, B., Swiderski, D., 2001. Use of Children's Glue as an Aid in Fingerprint Lifting. *Ident. Canada*, 24 (4), 7-12.
- Kent, T., Ed., 1998. *Manual of Fingerprint Development Techniques*, 2nd ed.; Home Office Police Scientific Development Branch: Sandridge, U.K.
- Knaap, W., Adach, E., 2002. The Knaap Process: Lifting Two- Dimensional Footwear and Fingerprint Impressions Using Dental Stone. *J. Forensic Ident.* 52 (5), 561-571.
- Kutyrev, A.A., Moskva, V.V., 1991. Nucleophilic reactions of quinones, *Russian Chemical Reviews*, 60, 1, 72-88.
- Lee, H.C., Gaensslen, R.E., 2001. *Methods of Latent Fingerprint Development*, in: Lee, H.C., Gaensslen, R.E., (Eds.) *Advances in Fingerprint Technology*, Second Edition, CRC Press.
- 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., 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., 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.
- McCaldin, D. J., 1960. The Chemistry of Ninhydrin. *Chem. Rev.* 60 (1), 39-51.
- Medinger, P., 1933. Zum Nachweis minimalster Blutspuren, *Dtsch. Z. Gesamte Gerichtl. Med.*, 20, 74.
- Mi, F.L., Shyu, S.S., Peng, C.K., 2005. Characterization of ring-opening polymerization of genipin and pH-dependent cross-linking reactions between chitosan and genipin, *J. Polym. Sci.*, 43, 1985-2000.
- Morris, J. R. ve Goode, G. C., 1974. NFN an improved Ninhydrin Reagent for the Detection of Latent Fingerprints, *Police Res. Bull.*, (24), 45.
- Neumann, C., Evett, I.W. ve Skerrett, J., 2012. Quantifying the weight of evidence from a forensic fingerprint comparison: a new paradigm, *Journal of the Royal Statistical Society*, 175, 2, 371-415.
- Oden, S. ve von Hofsten, B., 1954. Detection of Fingerprints by the Ninhydrin Reaction, *Nature*, 173, 4401, 449-450.

- Odland, G. F., 1991. Structure of the skin. In Goldsmith, L. A., Ed. *Physiology, Biochemistry, and Molecular Biology of the Skin*. 2nd ed. New York: Oxford University Press.
- Paik, Y.S., Lee, C.M., Cho, M.H., Hahn, T.R., 2001. Physical stability of the blue pigments formed from geniposide of gardenia fruits: Effects of pH, temperature, and light, *J. Agric. Food Chem.*, 49, 430-432.
- Ramasasthy, P., Downing, D.T., Pochi, P.E., Strauss, J.S., 1970. Chemical composition of human skin surface lipids from birth to puberty, *J. Invest. Dermatol.*, 54, 143.
- Ramotowski, R.S., 2001. Composition of Latent Print Residue in H.C. Lee, R.E. Gaensslen, *Advances in Fingerprint Technology* 2nd Edition, 63-104.
- Ruhemann, S., 1910a. Cyclic Di- and Tri-Ketones. *J. Chem. Soc. Trans.* 97, 1438–1449.
- Ruhemann, S., 1910b. Triketohydrindene Hydrate. *J. Chem. Soc. Trans.* 97, 2025–2031.
- Ruhemann, S., 1911a. Triketohydrindene Hydrate, Part III: Its Relation to Alloxan. *J. Chem. Soc. Trans.* 99, 792–800.
- Ruhemann, S., 1911b. Triketohydrindene Hydrate, Part IV: Hydrindantin and Its Analogues. *J. Chem. Soc. Trans.* 99, 1306–1310.
- Ruhemann, S., 1911c. Triketohydrindene Hydrate, Part V: The Analogues of Uramil and Purpuric Acid. *J. Chem. Soc. Trans.* 99, 1486–1492.
- Ruttan, R. F. ve Hardisty, R. H. M., 1912. A new reagent for detecting occult blood, *Can. Med. Assoc. J.*, 41 (2), 995.
- Sayil, Ç., Kurban, S., Ibis, C., 2013. Synthesis and Characterization of Nitrogen and Sulfur Containing 1,4-Naphthoquinones, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 188(12), 1855-1867.
- Sapse, D., 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.
- Scruton, B., Robins, B. W., Blott, B. H., 1975. The Deposition of Fingerprint Films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 8 (6), 714–723.
- Silva, T.M.S., Camara, C.A., Barbosa, T.P., Soares, A.Z., da Cunha, L.C., Pinto, A.C., Vargas, M.D., 2005. Molluscicidal activity of synthetic lapachol amino and hydrogenated derivatives, *Bioorg. Med. Chem.* 13, 193–196.
- Specht, W., 1937. Die Chemiluminescenz des Hämins, ein Hilfsmittel zur Auffindung und Erkennung forensisch wichtiger Blutspunn, *Angew. Chem.*, 50, 155.
- Stoilovic, M. ve Lennard, C., 2006. *AFP Workshop Manual: Fingerprint Detection and Enhancement*, 3rd ed., Forensic Services, Australian Federal Police, Canberra.
- Sunita, S.V., Omkar, P., Milind, N., Rishikesh, P., Thomas, W., Vedavati, G. P., 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.
- Takayama, M., 1912. A Method for Identifying Blood by Hemochromogen Crystallization, *Kokka Igakkai Zasshi*, 306, 463.
- Tandon, V.K., Maurya, H.K., Mishra, N.N., 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.

- Tandon, V.K., Maurya, H.K., Tripathi, A., ShivaKesva, G.B., Shukla, P.K., Srivastava, A., Panda, D., 2009. 2,3-Disubstituted-1,4-naphthoquinones, 12H-benzo [b] phenothiazine-6,11-diones and related compounds: synthesis and biological evaluation as potential antiproliferative and antifungal agents, *Eur. J. Med. Chem.* 44, 1086–1092.
- Tandon, V.K., Chhor, R.B., Singh, R.V., Rai, S., Yadav, D.B., 2004. Design, synthesis and evaluation of novel 1,4-naphthoquinone derivatives as antifungal and anticancer agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14, 1079-1083.
- Tandon, V.K. ve Maurya, H.K., 2010. Water-promoted unprecedented chemoselective nucleophilic substitution reactions of 1,4-quinones with oxygen nucleophiles in aqueous micelles, *Tetrahedron Letters*, 51, 3843-3847.
- Teichmann, L., 1853. Ueber die Krystallisation des Orpnischen Be-standtheile des Blutes, *Z. Ration. Med.*, 3, 375.
- Touyama, R., Inoue, K., Takeda, Y., Yatsuzuka, M., Ikumoto, T., Moritome, N., Shingu, T., Yokoi, T., Inouye, H., 1994a. Studies on the Blue Pigments Produced from Genipin and Methylamine. II. On the Formation Mechanisms of Brownish-Red Intermediates Leading to the Blue Pigment Formation, *Chem. Pharm. Bull.*, 42, 1571-1578.
- Touyama, R., Takeda, Y., Inoue, K., Kawamura, I., Yatsuzuka, M., Ikumoto, T., Shingu, T., Yokoi, T., Inouye, H., 1994b. Studies on the Blue Pigments Produced from Genipin and Methylamine. I. Structures of the Brownish-Red Pigments, Intermediates Leading to the Blue Pigments, *Chem. Pharm. Bull.*, 42, 668-673.
- Trozzi, T., Schwartz, R., Hollars, 2000. M. Processing Guide for Developing Latent Prints; Federal Bureau of Investigation, Laboratory Division, U.S. Department of Justice, U.S. Government Printing Office: Washington, DC.
- Van Deen, J., 1862. Tinctura Guajaci und ein Ozontrager, als Reagens auf schrgeringe Blutmenge, namentlich in medico-forensischen, *Fallen Arch, Hollend, Beitr, Natur-Heilk*, 3 (2), 228.
- 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.
- Watkins, J., 2013. Skin rashes, part 1: Skin structure and taking a dermatological history, *Practical Nursing*, 24, 1, 30-33.
- 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, 699-704.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	BARIŞ ERAN
Doğum Yeri	İZMİR/KONAK
Doğum Tarihi	11.02.1991

LİSANS EĞİTİM BİLGİLERİ

Üniversite	GAZİOSMANPAŞA
Fakülte	DOĞA BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİK
Bölüm	BİYOMÜHENDİSLİK

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurum	BETA TARIM ve CCPA GROUPE
Görevi/Pozisyonu	LABORATUVAR SORUMLUSU VE SAHA ARGE UZMANI
Tecrübe Süresi	1 YIL

İLETİŞİM

Adres	Bornova/ İZMİR
E-mail	bariseran@gmail.com bariseran@hotmail.com
GSM	507 966 73 53