



**T.C.  
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**DOKTORA TEZİ**

**PENTAKLORDİENLER VE HALONAFTOKİNONLARIN S- VE N-  
NÜKLEOFİLLERLE YENİ SÜBSTİTÜE DİEN, TRİEN VE KİNON  
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

**Elvira BABAYEVA**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Organik Kimya Programı**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Cemil İBİŞ**

**Ekim, 2017**

**İSTANBUL**

Bu çalışma, 4.10.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

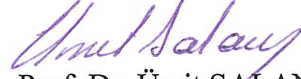
**Tez Jürisi**



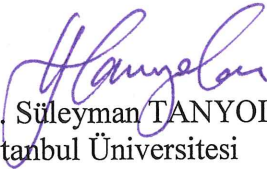
Prof. Dr. Cemil İBİŞ(Danışman)  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



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



Prof. Dr. Ümit SALAN  
Marmara Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Süleyman TANYOLAÇ  
İstanbul Üniversitesi  
Mühendislik Fakültesi



Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi



20.04.2016 tarihli resmi gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi'nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 42390 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

Doktora çalışmamın oluşması ve bu süre boyunca gösterdiği her türlü destek ve yardımlarından dolayı değerli danışman hocam Prof. Dr. Cemil İBİŞ'e en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışma sürecinde yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. F. Serpil GÖKSEL'e teşekkür ederim.

Doktora çalışmam zamanı her türlü yardım ve desteklerini esirgemeyen hocalarım Doç.Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLAY'a, Araş. Gör.Dr.Hakan BAHAR'a, Araş. Gör.Dr. Funda ÖZKÖK'e, Doç.Dr. Nihal ONUL'a, Doç.Dr. Zeliha GÖKMEN'e, Araş. Gör. Dr. Ayşecik ŞAHİN ve yüksek lisans arkadaşım Dinara Tülegenova'ya, ayrıca yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarımdan her birine teşekkür ederim. İleri Analizler Laboratuvarı'ndaki çalışanlarına ve projemizi destekleyen İ.Ü. Bilimsel Araştırma Birimi'ne teşekkür ederim.

Hayatımın her sayfasında beni cesaretlendirip güçlü yapan aileme: çok değerli babam Ferman Babayev'e, kıymetli annem Elina Ağayeva Babayeva'ya, sevgili abilerim Elçin Babayev ve Elvin Babayev'e, ayrıca güzel ailemin herbir ferdine sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ekim 2017

Elvira BABAYEVA

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	x
TABLO LİSTESİ.....	xvi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ .....	xvii
ÖZET .....	xviii
SUMMARY .....	xx
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENEL KISIMLAR</b> .....	<b>5</b>
2.1. TİYOLLER .....	5
2.1.1. Tiyoller hakkında genel bilgi.....	5
2.1.2. Tiyollerin Fiziksel Özellikleri .....	6
2.1.3 Tiyollerin Sentez Yöntemleri .....	8
2.1.4. Tiyollerin Reaksiyonları .....	10
2.1.5. Tiyollerin Kullanım Alanları .....	13
2.2. AMİNLER.....	14
2.2.1.Aminler hakkında genel bilgi .....	14
2.2.2. Aminlerin fiziksel özellikleri.....	16
2.2.3. Aminlerin elde edilişleri .....	18
2.2.4. Aminlerin kimyasal özellikleri .....	21
2.2.5. Aminlerin kullanım alanları .....	24
2.3. PİPERAZİN .....	25
2.3.1. Piperazin hakkında genel bilgi .....	25
2.3.2. Piperazinin özellikleri.....	25
2.4. KİNONLAR .....	29
2.4.1. Kinonlar hakkında genel bilgi .....	29
2.4.2. Kinonların fiziksel özellikleri.....	30
2.4.3. Kinonların sentezi.....	31
2.4.4. Kinonların Kimyasal özellikleri ve reaksiyonları.....	31
2.5. DİENLER.....	36

2.5.1. Dienler hakkında genel bilgi .....	36
2.5.2. Dienlerin elde edilme yöntemleri .....	36
2.5.3. Dienlerin Fiziksel özellikleri: .....	39
2.5.4. Dienlerin Kimyasal özellikleri ve reaksiyonları .....	39
<b>2.6. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>43</b>
2.6.1. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon.....	43
2.6.2. 6-merkpto-1-heksamol.....	44
2.6.3. 3-merkpto-2-butanol .....	44
2.6.4. 1-merkpto-2-propanal .....	44
2.6.5. 2-merkpto-benzil alkol.....	44
2.6.6. 2-merkptofenol .....	45
2.6.7. Tert-dodesilmerkptan.....	45
2.6.8. 1-metilpiperazin.....	45
2.6.9. 3-amino-1,2-propandiol.....	45
2.6.10. Butil-3-merkptopropiyonat .....	46
2.6.11. Metil-3-merkptopropiyonat .....	46
2.6.12. 4-florotiyofenol.....	46
2.6.13. 4-bromotiyofenol.....	47
2.6.14. 5-merkpto-1-metil tetrazol.....	47
2.6.15. 2 2'-(ethilendioksi)bis(etilamin) .....	47
2.6.16. Pentafloro tiyo fenol .....	48
2.6.17. 4-t- oktil fenol.....	48
2.6.18. 1-(4-klorbenzil)piperazin.....	48
<b>3. MALZEME VE YÖNTEM.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1. YENİ SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİNİN SENTEZ YÖNTEMLERİ .....</b>	<b>49</b>
3.1.1. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon ile 3-amino 1,2 propandiol Reaksiyonu: .....	49
3.1.2. 2-(2,3- Dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon'un 6-merkpto-1- heksanol ile reaksiyonu: .....	53
3.1.3. 2-(2,3-Dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon'un 3-merkpto-2- butanol ile Reaksiyonu: .....	57
3.1.4. 2-(2,3-Dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon'un 2-merkptofenol ile Reaksiyonu: .....	61
3.1.5. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile 4-florotiyofenol reaksiyonu:.....	65

3.1.6. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile 1-merkaptto-2-propanol reaksiyonu: .....	68
3.1.7. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile tert-dodesilmerkaptan reaksiyonu: .....	72
3.1.8. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile butil-3-merkaptto propiyonat reaksiyonu: .....	76
3.1.9. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile 4-bromtiofenol reaksiyonu:.....	80
3.1.10. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile 2-merkaptobenzil alkol reaksiyonu:.....	84
3.1.11. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile metil 3-merkaptto propiyonat reaksiyonu: .....	88
3.1.12. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile 2,2'-(etilendioksi)-bis(etilenamin) reaksiyonu:.....	92
3.1.13. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon'un 1-metil piperazin ile Reaksiyonu:.....	96
3.1.14. 2-(4-Metilpiperazinil)-3-kloro-1,4-naftakinon'un butil-3-merkaptopropiyonat ile Reaksiyonu: .....	100
3.1.15. 2-(4-Metilpiperazinil)-3-Kloro-1,4-Naftakinon'un metil-3-merkaptto propiyonat ile Reaksiyonu: .....	104
3.1.16. 2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro 1,4-naftakinon ile 6-merkaptto-1-heksanol reaksiyonu.....	107
3.1.17. 2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro 1,4-naftakinon ile 4-fluorotiofenol reaksiyonu: .....	111
3.1.18. 2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro-1,4-naftakinon ile 4-bromtiofenol reaksiyonu:.....	115
3.1.19. 2-(4-Metilpiperazinil)-3-kloro-1,4-naftakinon'un pentaflortiyofenol ile Reaksiyonu: .....	119
3.1.20. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon ile 5-merkaptto- 1-metil tetrazol reaksiyonu.....	123
3.1.21. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon ile 4-t-oktilfenol reaksiyonu.....	127
3.1.22. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon ile n-butyl-4-hidroksibenzoat reaksiyonu .....	131
3.1.23. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon ile 1-(4-klorobenzil)-piperazin reaksiyonu .....	135
3.1.24. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon ile 2-floro-5(triflorometil)fenol reaksiyonu .....	139
3.1.25. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 ile t-nonil-merkaptan reaksiyonu: .....	143
3.1.26. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 ile 2,3-dimerkaptto-1-propanol reaksiyonu.....	150
3.1.27. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 ile tert-dodesil-merkaptan reaksiyonu.....	157
3.1.28. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 ile tert-dodesil-merkaptan reaksiyonu.....	161
3.1.29. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 ile toluen-3,4 ditiyol reaksiyonu .....	168
3.1.30. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 ile toluen-3,4 ditiyol reaksiyonu .....	172

3.1.31. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 ile 7-merkapt-4-metil kumarin reaksiyonu .....	175
3.1.32. 1,1,4,4- (tert-nonyl-mercaptan)-3-klor- 1,3-butadien (27) ile Potasyum- tersiyer-Butoksit'in reaksiyonu .....	182
<b>4. BULGULAR.....</b>	<b>187</b>
4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER .....	187
4.2. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	187
4.2.1 Sentez Yöntemi 1 .....	187
4.2.2. Sentez Yöntemi 2 .....	188
4.2.3. Sentez Yöntemi 3 .....	188
4.2.4. Sentez Yöntemi 4 .....	188
4.2.5. Sentez Yöntemi 5 .....	189
4.3. SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER .....	189
4.3.1. Deneme 1: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-klor-1,4-naftakinon (2).....	189
4.3.2. Deneme 2: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(6-merkapt-1-heksanol)- 1,4- naftakinon (3).....	189
4.3.3 Deneme 3: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(3-merkapt-2-butanol)-1,4- naftakinon (4).....	190
4.3.4. Deneme 4: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(2-merkaptofenol) 1,4- naftakinon (5).....	191
4.3.5. Deneme 5: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(4- florotiyofenol) 1,4- naftakinon (6).....	191
4.3.6. Deneme 6: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(1-merkapt-2-propanol) 1,4- naftakinon (7).....	192
4.3.7. Deneme 7: 2-( tert-dodecylmerkaptan)-3-etanol 1,4-naftakinon (8).....	192
4.3.8. Deneme 8: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-( butil-3-merkapt- propiyonat) 1,4-naftakinon (9) .....	193
4.3.9. Deneme 9: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-( 4-bromtuyofenol) 1,4- naftakinon (10).....	193
4.3.10. Deneme 10: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-( 2-merkaptobenzil alkol) 1,4-naftakinon (11) .....	194
4.3.11. Deneme 11: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-( metil 3-merkapt- propiyonat) 1,4-naftakinon (12).....	195
4.3.12. Deneme 12: 2,3-(2,2'-(etilendioksi)-bis(etilenamin))-1,4-naftakinon (13).....	195
4.3.13. Deneme 13: 2-(4-metilpiperazinil)-3- klor 1,4-naftakinon (14).....	196
4.3.14. Deneme 14 : 2-(4-metilpiperazinil)-3- (butil-3- merkapt- propiyonat)- 1,4- naftakinon (15).....	196
4.3.15. Deneme 15: 2-(4-metilpiperazinil)-3-( metil-3- merkapt- propiyonat) 1,4- naftakinon (16).....	197

4.3.16. Deneme 16: 2-(4-metilpiperazinil)-3-(6-merkaptol-1-heksanol) 1,4-naftakinon (17).....	197
4.3.17. Deneme 17: 2-(4-metilpiperazinil)-3-(4-florotiyofenol) 1,4-naftakinon (18).....	198
4.3.18. Deneme 18: 2-(4-metilpiperazinil)-3-(4-bromotiyofenol ) 1,4-naftakinon (19).....	199
4.3.19. Deneme 19: 2-(4-metilpiperazinil)-3-( pentaflorotiyofenol) 1,4-naftakinon (20).....	199
4.3.20. Deneme 20: 2-(5-merkaptol-1-metil tetrazol)-3-etoksi 1,4-naftakinon (21) ....	200
4.3.21. Deneme 21: 2-(4-t-oktilfenol)- 3-kloro 1,4-naftakinon (22) .....	200
4.3.22. Deneme 22: 2-( n-butyl-4-hidroksibenzoat)- 3-kloro 1,4-naftakinon (23).....	201
4.3.23. Deneme 23: 2-( 1-(4-klorobenzil)-piperazin)- 3-kloro 1,4-naftakinon (24)....	201
4.3.24. Deneme 24: 2-( 2-floro-5(triflorometil)fenol)- 3-kloro 1,4-naftakinon (25) .....	202
4.3.25. Deneme 25: 1,1,4,4- (t-nonil-merkaptan)-3-klor- 1,3-butadien (27) ve 1,1,4- (t-nonil-merkaptan)-3,4-diklor-1,3-butadien (28) .....	202
4.3.26. Deneme 26: 1,1- (2,3-dimerkaptol-1-propanol)-3,4,4- triklor- 1,3-butadien (29) ve 1,1,4,4- (2,3-dimerkaptol-1-propanol)-3-klor-1,3-butadien (30) .....	203
4.3.27. Deneme 27: 1 - (t-dodesil-merkaptan)-1,3,4,4- tetraklor-1,3-butadien (31) ...	204
4.3.28. Deneme 28: 1,4- (tert-dodesil-mercaptan)-1,4- diklor -1-buten-3-in (32) ve 1,1,4,4- (tert-dodesil-mercaptan)-3-klor-1,3-butadien (33).....	204
4.3.29. Deneme 29: 1- (toluen-3,4 ditiyol)-1,3,4,4- tetraklor-1,3-butadien (34).....	205
4.3.30. Deneme 30: 1,4,4- (toluen-3,4 ditiyol)-1,3-diklor-1,3-butadien (35).....	206
4.3.31. Deneme 31: 1,1,3,4,4- (7-merkaptol-4-metil kumarin)- 1,3-butadien (36) ve 1,1,4,4- (7-merkaptol-4-metil kumarin)-3-klor-1,3-butadien (37) .....	206
4.3.32. Deneme 32: 1,1,4,4-(t-nonil-merkaptan)- 12,3-butatrien (38) ve 1,1,2,4- (tert-nonil-merkaptan)-1-buten-3-in (39).....	207
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>208</b>
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ .....	212
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>218</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>225</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa No

Şekil 3.1: 2 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	50
Şekil 3.2: 2 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	51
Şekil 3.3: 2 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	52
Şekil 3.4: 2 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	53
Şekil 3.5: 3 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	54
Şekil 3.6: 3 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	55
Şekil 3.7: 3 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	56
Şekil 3.8: 3 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	57
Şekil 3.9: 4 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	58
Şekil 3.10: 4 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	59
Şekil 3.11: 4 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	60
Şekil 3.12: 4 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	61
Şekil 3.13: 5 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	62
Şekil 3.14: 5 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	63
Şekil 3.15: 5 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	64
Şekil 3.16: 5 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	65
Şekil 3.17: 6 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	66
Şekil 3.18: 6 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	67
Şekil 3.19: 6 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	67
Şekil 3.20: 6 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	68
Şekil 3.21: 7 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	69
Şekil 3.22: 7 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	70
Şekil 3.23: 7 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	71

<b>Şekil 3.24:</b> 7 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu .....	72
<b>Şekil 3.25:</b> 8 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	73
<b>Şekil 3.26:</b> 8 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	74
<b>Şekil 3.27:</b> 8 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	75
<b>Şekil 3.28:</b> 8 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	76
<b>Şekil 3.29:</b> 9 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	77
<b>Şekil 3.30:</b> 9 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	78
<b>Şekil 3.31:</b> 9 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	79
<b>Şekil 3.32:</b> 9 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	80
<b>Şekil 3.33:</b> 10 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	81
<b>Şekil 3.34:</b> 10 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	82
<b>Şekil 3.35:</b> 10 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	83
<b>Şekil 3.36:</b> 10 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu.....	84
<b>Şekil 3.37:</b> 11 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	85
<b>Şekil 3.38:</b> 11 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu. ....	86
<b>Şekil 3.39:</b> 11 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu.....	87
<b>Şekil 3.40:</b> 11 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu.....	88
<b>Şekil 3.41:</b> 12 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	89
<b>Şekil 3.42:</b> 12 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu. ....	90
<b>Şekil 3.43:</b> 12 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu.....	91
<b>Şekil 3.44:</b> 12 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu.....	91
<b>Şekil 3.45:</b> 13 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	93
<b>Şekil 3.46:</b> 13 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu. ....	94
<b>Şekil 3.47:</b> 13 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu.....	95
<b>Şekil 3.48:</b> 13 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu.....	96
<b>Şekil 3.49:</b> 14 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	97
<b>Şekil 3.50:</b> 14 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	98

<b>Şekil 3.51:</b> 14 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	99
<b>Şekil 3.52:</b> 14 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	100
<b>Şekil 3.53:</b> 15 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	101
<b>Şekil 3.54:</b> 15 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu. ....	102
<b>Şekil 3.55:</b> 15 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	103
<b>Şekil 3.56:</b> 15 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	104
<b>Şekil 3.57:</b> 16 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	105
<b>Şekil 3.58:</b> 16 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	106
<b>Şekil 3.59:</b> 16 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	106
<b>Şekil 3.60:</b> 16 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	107
<b>Şekil 3.61:</b> 17 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	108
<b>Şekil 3.62:</b> 17 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	109
<b>Şekil 3.63:</b> 17 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	110
<b>Şekil 3.64:</b> 17 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	111
<b>Şekil 3.65:</b> 18 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	112
<b>Şekil 3.66:</b> 18 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu ....	113
<b>Şekil 3.67:</b> 18 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	114
<b>Şekil 3.68:</b> 18 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	115
<b>Şekil 3.69:</b> 19 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	116
<b>Şekil 3.70:</b> 19 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	117
<b>Şekil 3.71:</b> 19 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	118
<b>Şekil 3.72:</b> 19 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	119
<b>Şekil 3.73:</b> 20 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	120
<b>Şekil 3.74:</b> 20 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu. ....	121
<b>Şekil 3.75:</b> 20 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	122
<b>Şekil 3.76:</b> 20 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	123
<b>Şekil 3.77:</b> 21 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	124

<b>Şekil 3.78:</b> 21 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	125
<b>Şekil 3.79:</b> 21 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	126
<b>Şekil 3.80:</b> 21 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	127
<b>Şekil 3.81:</b> 22 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	128
<b>Şekil 3.82:</b> 22 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	129
<b>Şekil 3.83:</b> 22 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	130
<b>Şekil 3.84:</b> 22 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	131
<b>Şekil 3.85:</b> 23 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	132
<b>Şekil 3.86:</b> 23 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu. ....	133
<b>Şekil 3.87:</b> 23 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	134
<b>Şekil 3.88:</b> 23 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	135
<b>Şekil 3.89:</b> 24 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	136
<b>Şekil 3.90:</b> 24 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	137
<b>Şekil 3.91:</b> 24 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	138
<b>Şekil 3.92:</b> 24 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	139
<b>Şekil 3.93:</b> 25 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	140
<b>Şekil 3.94:</b> 25 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	141
<b>Şekil 3.95:</b> 25 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	142
<b>Şekil 3.96:</b> 25 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	142
<b>Şekil 3.97:</b> 27 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	144
<b>Şekil 3.98:</b> 27 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu. ....	145
<b>Şekil 3.99:</b> 27 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	146
<b>Şekil 3.100:</b> 27 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	147
<b>Şekil 3.101:</b> 28 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	148
<b>Şekil 3.102:</b> 28 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu. ....	148
<b>Şekil 3.103:</b> 28 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	149
<b>Şekil 3.104:</b> 28 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	150

<b>Şekil 3.105:</b> 29 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	151
<b>Şekil 3.106:</b> 29 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu. ....	152
<b>Şekil 3.107:</b> 29 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	153
<b>Şekil 3.108:</b> 29 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	153
<b>Şekil 3.109:</b> 30 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	154
<b>Şekil 3.110:</b> 30 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	155
<b>Şekil 3.111:</b> 30 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	156
<b>Şekil 3.112:</b> 30 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	157
<b>Şekil 3.113:</b> 31 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	158
<b>Şekil 3.114:</b> 31 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	159
<b>Şekil 3.115:</b> 31 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	160
<b>Şekil 3.116:</b> 31 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	160
<b>Şekil 3.117:</b> 32 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	162
<b>Şekil 3.118:</b> 32 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu. ....	163
<b>Şekil 3.119:</b> 32 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	164
<b>Şekil 3.120:</b> 32 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	164
<b>Şekil 3.121:</b> 33 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	165
<b>Şekil 3.122:</b> 33 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	166
<b>Şekil 3.123:</b> 33 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	167
<b>Şekil 3.124:</b> 33 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	167
<b>Şekil 3.125:</b> 34 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	169
<b>Şekil 3.126:</b> 34 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	170
<b>Şekil 3.127:</b> 34 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	171
<b>Şekil 3.128:</b> 34 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	171
<b>Şekil 3.129:</b> 35 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu. ....	172
<b>Şekil 3.130:</b> 35 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu. ....	173
<b>Şekil 3.131:</b> 35 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) Spektrumu. ....	174

Şekil 3.132: 35 No'lu Bileşiğın $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu. ....	175
Şekil 3.133: 36 No'lu Bileşiğın IR (KBr) Spektrumu. ....	176
Şekil 3.134: 36 No'lu Bileşiğın MS (-ESI) Spektrumu. ....	177
Şekil 3.135: 36 No'lu Bileşiğın $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu. ....	178
Şekil 3.136: 36 No'lu Bileşiğın $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu. ....	179
Şekil 3.137: 37 No'lu Bileşiğın IR (KBr) Spektrumu. ....	179
Şekil 3.138: 37 No'lu Bileşiğın MS (-ESI) Spektrumu. ....	180
Şekil 3.139: 37 No'lu Bileşiğın $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu. ....	181
Şekil 3.140: 37 No'lu Bileşiğın $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu. ....	181
Şekil 3.141: 38 ve 39 No'lu Bileşiğın IR (KBr) Spektrumu. ....	183
Şekil 3.142: 38 ve 39 No'lu Bileşiğın MS (+ESI) Spektrumu. ....	184
Şekil 3.143: 38 ve 39 No'lu Bileşiğın $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu. ....	185
Şekil 3.144: 38 ve 39 No'lu Bileşiğın $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu. ....	186

## TABLO LİSTESİ

	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 2.1.</b> Bazı Tiyol ve alkollerin kaynama noktaları .....	6
<b>Tablo 2.2:</b> Bazı Tiyollerin fiziksel özellikleri .....	7
<b>Tablo 2.3:</b> Aminlerin fiziksel özellikleri .....	18
<b>Tablo 2.4:</b> Bazı piperazinler .....	26



## SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
$\delta$	: Kimyasal Kayma
$\nu$	: Dalga sayısı
$^{\circ}\text{C}$	: Sıcaklık
$d_4^{20}$	: Bağıl yoğunluk

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
$\text{CHCl}_3$	: Kloroform
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	: Diklorometan(Metilen klorür)
$\text{DMF}$	: Dimetilformamid
$\text{ESI}$	: Elektrosprey iyonizasyonu
$\text{IR}$	: Infrared
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	: Sodyum Karbonat
$\text{NMR}$	: Nükleer Manyetik Rezonansı
$\text{MS}$	: Kütle Spektroskopisi
$M_A$	: Molekül Ağırlığı
$\text{TEA}$	: Trietilamin

## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

#### PENTAKLORDİENLER VE HALONAFTOKİNONLARIN S- VE N- NÜKLEOFİLLERLE YENİ SÜBSTİTÜE DİEN, TRIEN VE KİNON BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

**Elvira BABAYEVA**

**İstanbul Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman : Prof. Dr. Cemil İBİŞ**

Bu çalışmanın ilk aşamasında etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 2,3-Dikloro-1,4-naftakinon 3-amino 1,2 propandiol ve 1- metil piperazin ile reaksiyonundan N-süstitüe başlangıç maddelerden 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-klor-1,4-naftakinon (2) ve 2-(4-metilpiperazinil)-3- klor 1,4-naftakinon (14) sentezlendi.

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-klor-1,4-naftakinon (2) bileşiği etanol ve sodyum karbonat ortamında 6-Merkapto-1-heksanol, 3-Merkapto-2-butanol, 2-merkaptofenol, 4-florotiyofenol, 1-merkaptto-2-propanol, tert-dodesilmerkaptan, 2,2'-(etilendioksi)-bis(etilenamin), butil-3-merkaptto propiyonat, 4-bromtiefenol, 2-merkaptobenzil alkol, metil 3-merkaptto propiyonat ile bileşikleri ile oda sıcaklığında reaksiyona sokularak yeni N,S-, N,N-süstitüe bileşikleri 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(6-merkaptto 1-heksanol)- 1,4-naftakinon (3), 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(3-merkaptto 2-butanol) -1,4-naftakinon (4), 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(2-merkaptofenol)1,4-naftakinon (5), 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(4-florotiyofenol) 1,4-naftakinon (6), 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(1-merkaptto-2-propanol) 1,4-naftakinon (7), 2-(t-dodesillmerkaptan)-3-etanol 1,4-naftakinon (8), 2-(2,3-dihidroksi propilamino)-3-(butil-3-merkapttopropiyonat)1,4-naftakinon(9), 2-(2,3-dihidroksi propilamino)-3-(4-bromtiefenol) 1,4-naftakinon (10), 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(2-merkaptobenzil alkol) 1,4-naftakinon (11), 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(metil-3-merkapttopropiyonat) 1,4-naftakinon (12), 2,3-(2,2'-(etilendioksi)- bis(etilenamin))-1,4-naftakinon (13) bileşikleri elde edildi.

2-(4-metilpiperazinil)-3- klor 1,4-naftakinon (14) bileşiğini etanol ve sodyum karbonat ortamında Butil-3-merkaptto propiyonat, metil-3-merkaptto propiyonat, 6- merkaptto-1-

heksanol, 4-florotiyofenol, 4-bromotiyofenol, pentaflorotiyofenol ile reaksiyona sokarak yeni N,S- 2-(4-metilpiperazinil)-3- (butil-3- merkaptopropiyonat)- 1,4-naftakinon (15), 2-(4-metilpiperazinil)-3-( metil-3- merkaptopropiyonat) 1,4-naftakinon (16), 2-(4-metilpiperazinil)-3-(6-merkpto-1-heksanol) 1,4-naftakinon (17), 2-(4-metilpiperazinil)-3-(4-florlotiyofenol) 1,4-naftakinon (18), 2-(4-metilpiperazinil)-3-(4-bromotiyofenol ) 1,4-naftakinon (19), 2-(4-metilpiperazinil)-3-( pentaflorotiyofenol) 1,4-naftakinon (20) bileşigi senrezlendi.

2,3-Diklor-1,4-Naftakinon'un, etil alkol ve sodyum hidroksil varlığında 5-merkpto-1-metil tetrazol, 4-t-oktilfenol, n-butil-4-hidroksibenzoat, 1-(4-klorobenzil)-piperazin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 2-(5-merkpto- 1-metil tetrazol)-3-etoksi 1,4-naftakinon (21), 2-(4-tert oktilfenol)- 3-kloro 1,4-naftakinon (22), 2-( n-butil-4-hidroksibenzoat)- 3-kloro 1,4-naftakinon (23), 2-( 1-(4-klorobenzil)-piperazin)- 3-kloro 1,4-naftakinon (24), 2-( 2-flüoro-5-triflorometilfenol)- 3-kloro 1,4-naftakinon (25) bileşikleri elde edildi.

Bu çalışmanın diğer başlangıç maddesi trikloretilenin dibenzilperoksit varlığında serbest radikaller üzerinden yürüyen dimerizasyonu sonucu 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 (26) bileşigi sentez edildi. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1'nin, farklı ortamlarda tert-nonil-merkaptan, toluen-3,4 ditiyol, tert-dodesil-merkaptan, 2,3-dimerkpto-1-propanol, 7-merkpto-4-metil kumarin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni 1,1,4,4- (tert-nonyl-mercaptan)-3-klor-1,3-butedien (27), 1,1,4- (tert-nonil-merkaptan)-3,4-diklor-1,3-butedien (28), 1,1- (2,3-dimerkpto-1-propanol)-3,4,4- triklor- 1,3-butedien (29), 1,1,4,4- (2,3-dimerkpto-1-propanol)-3-klor-1,3-butedien (30), 1 - (tert-dodesil-mercaptan)-1,3,4,4- tetraklor-1,3-butedien (31), 1,4- (tert-dodesil-mercaptan)-1,4- diklor -1-buten-3-in (32), 1,1,4,4- (tert-dodesil-mercaptan)-3-klor-1,3-butedien (33), 1- (toluen-3,4 ditiyol)-1,3,4,4- tetraklor-1,3-butedien (34), 1,4,4- (toluen-3,4 ditiyol)-1,3-diklor-1,3-butedien (35), 1,1,3,4,4- (7-merkpto-4-metil kumarin)- 1,3-butedien (36), 1,1,4,4- (7-merkpto-4-metil kumarin)-3-klor-1,3-butedien (37), 1,1,4,4-(tert-nonyl-mercaptan)- 12,3-butatrien (38), 1,1,2,4-(tert-nonyl-mercaptan)-1-buten-3-in (39) bileşikleri elde edildi.

Sentezlenen yeni bileşikler kolon kromatografisi ile ayrılıp saflaştırıldıktan sonra yapıları mikroanaliz, NMR (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR), FT-IR, MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı.

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 42390

Ekim 2017, 247 sayfa.

**Anahtar kelimeler:** sentez, nükleofil, naftokinon, spektroskopi, dien

## SUMMARY

### Ph.D. THESIS

#### SYNTHESIS OF NOVEL DIENE, TRIENE AND QUINONE COMPOUNDS FROM THE REACTIONS OF PENTACHLORDIENES AND HALONAPHTHOQUINONES WITH -S AND -N NUCLEOPHILES

**Elvira BABAYEVA**

**İstanbul University**

**Institute of Graduate Studies in Science and Engineering**

**Department of Chemistry**

**Supervisor : Prof. Dr. Cemil İBİŞ**

In the first phase of this study, N-substitution starting materials 2- (2,3-dihydroxypropylaminy) -3-chloro-1,4-naphthoquinone (2) and 2- (1-methylpiperaziny) -3-chloro 1,4-naphthoquinone (14) were synthesized from the reactions of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone (1) with 3-amino 1,2-propanediol and 1-methyl piperazine in the presence of ethyl alcohol and sodium carbonate. Unknown new N, S-, N, N-substituted compounds 2- (2,3-dihydroxypropylamino) -3- (6-mercapto 1-hexanol) -1,4-naphthoquinone (3), 2- (2,3-dihydroxypropylamino) -3- (3-mercapto 2-butanol) -1,4-naphthoquinone (4), 2- (2,3-dihydroxypropylamino) -3- (2-mercaptophenol) 1,4-naphthacinone (5), 2- (2,3-dihydroxypropylamino) -3- (4-fluorothiophenol) 1,4-naphthoquinone (6), 2- (2,3-dihydroxypropylamino) -3- (1-mercapto-2-propanol) 1,4-naphthoquinone (7), 2- (tert-dodecylmercaptan) -3-ethanol 1,4-naphthacinone (8), 2- (2,3-dihydroxypropylamino) -3- (butyl-3-mercapto propionate) 1,4-naphthoquinone (9), 2- (2,3-dihydroxypropylamino) -3- (4-bromothiophenol) 1,4-naphthoquinone (10), 2- (2,3-dihydroxypropylamino) -3- (2-mercaptobenzyl alcohol) 1,4-naphthoquinone (11), 2- (2,3-dihydroxypropylamino) -3- (methyl 3-mercapto propionate) 1,4-naphthoquinone (12), 2,3- (2,2'- (ethylenedioxy) -bis (ethyleneamine)) - 1,4-naphthoquinone (13), were synthesized from the reactions of starting material 2- (2,3-dihydroxypropylamino) -3-chloro-1,4-naphthoquinone (2) with 6-mercapto-1-hexanol, 3-mercapto-2-butanol, 2-mercaptophenol, 4-fluorothiophenol, 1-mercapto-2-propanol, tert-dodecylmercaptan, 2,2'-(ethylenedioxy)-bis(ethyleneamine), Butyl-3-mercapto propionate, 4-bromothiophenol, 2-mercaptobenzyl alcohol, methyl 3-mercapto propionate in the presence of ethyl alcohol and sodium carbonate at room temperature.

New N, S- substituted compounds 2- (4-methylpiperazinyl) -3- (butyl-3-mercapto propionate) -1,4-naphthoquinone (15), 2- (4-methylpiperazinyl) -3- (methyl-3-mercapto propionate) -1,4-naphthoquinone (16), 2- (4-methylpiperazinyl) -3- (6-mercapto-1-hexanol) -1,4-naphthoquinone (17), 2- (4-methylpiperazinyl) -3- (4-fluorothiophenol) -1,4-naphthoquinone (18), 2- (4-methylpiperazinyl) -3- (4-bromothiophenol) -1,4-naphthoquinone (19), 2- (4-methylpiperazinyl) -3- (pentafluorothiophenol) 1,4-naphthoquinone (20) were synthesized from the reactions of starting material 2- (4-methylpiperazinyl) -3-chloro-1,4-naphthoquinone (14) with Butyl-3-mercapto propionate, Methyl-3-mercapto propionate, 6-mercapto-1-hexanol, 4-fluorothiophenol, 4-bromothiophenol, pentaflortiofenol in the presence of ethyl alcohol and sodium carbonate at room temperature.

New compounds 2- (5-mercapto-1-methyl tetrazole) -3-ethoxy 1,4-naphthoquinone (21), 2- (4-tert-octylphenol) -3-chloro 1,4-naphthoquinone (22), 2- (n-butyl-4-hydroxybenzonate) -3-chloro 1,4-naphthoquinone (23), 2- (1- (4-chlorobenzyl) -piperazine) -3-chloro 1,4-naphthoquinone (24) were synthesized from the reactions of 2,3-Dichloro-1,4-naphthoquinone (1) with 5-mercapto-1-methyl tetrazole, 4-tert-octylphenol, N-butyl-4-hydroxybenzonate, 1- (4-chlorobenzyl) -piperazine in the presence of ethyl alcohol and Sodium hydroxide at room temperature.

In this work, other firstly compound 1,1,3,3,4,4-hexachloro-1-butene (20) was synthesized from the trichloroethylene's free radical dimerization with dibenzoylperoxide. 1,1,4,4- (tert-nonyl-mercaptan) -3-chloro-1,3-butadiene (27), 1,1,4- (tert-nonyl-mercaptan) -3,4-dichloro-1,3-butadiene (28), 1,1- (2,3-dimercapto-1-propanol) -3,4,4-trichloro- 1,3 -butadiene (29), 1,1,4,4- (2,3-dimercapto-1-propanol) -3-chloro-1,3-butadiene (30), 1 - (tert-dodecyl-mercaptan) -1,3,4,4-tetrachlor-1,3-butadiene (31), 1,4- (tert-dodecyl-mercaptan) -1,4-dichloro-1-buten-3-yne (32), 1,1,4,4- (tert-dodecyl-mercaptan) -3-chloro-1,3-butadiene (33), 1- (toluene-3,4 dithiol) -1,3,4,4-tetrachlor-1,3-butene (34), 1,4,4- (toluene-3,4 dithiol) -1,3-dichloro-1,3-butene (35), 1,1,3,4,4- (7-mercapto-4-methylcarbamoyl) -1-buten-3-one (36), 1,1,4,4- (7-mercapto-4-methylcarbamoyl) -3-chloro-1,3-butadiene (37), 1,1,4,4- (tert-nonyl-mercaptan) -1,2,3-butatriene (38), 1,1,2,4- (tert-nonyl-mercaptan) -1 -buten-3-yne (39) were synthesized from the reaction of starting compound 1,1,3,3,4,4-hexachloro-1-butene (26) with Tert-nonylmercaptan, toluene-3,4 dithiol, tert-dodecylmercaptan, 2,3-dimercapto-1-propanol, 7-mercapto-4-methyl coumarin in the presence of in different situations.

The structures of these newly synthesized compounds were characterized by using microanalyses, IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and MS spectroscopy.

This work was supported by Scientific Research Projects Coordination Unit of Istanbul University. Project number: 42390

October 2017, 247 pages.

**Keywords:** Synthesis, nucleophile, naphthoquinone, spectroscopy, dienes

## 1. GİRİŞ

Kinonlar renklendirici özelliğe sahip bileşiklerin büyük bir çoğunluğunu oluştururlar. Kinonlar yapılarına göre benzokinonlar, naftokinonlar ve antrakinonlar olarak sınıflara ayrılırlar. Kinonlar sübstitüsyon ve kondesasyon reaksiyonlarına yatkındır.

Cehri (*Rhamnus petiolaris* Boiss) bitkisinin meyveleri kinonlardan emodini içerir. Emodin doğal kinonların en geniş grubunu oluşturan 170'den daha fazla doğal bileşiklerin bir grubu olan antrakinon sınıfındandır. Emodin başlıca üç bitki familyası olan Fabaceae (*Cassia* türleri), Polygonaceae (*Rheum*, *Rumex* ve *Polygonum* türleri) ve Rhamnaceae (*Rhamnus* ve *Ventilago* türleri) de bulunmaktadır. Bazı kinonlar endüstriyel seviyede gıda renklendiricileri olarak kullanılmıştır.

Endüstriyel seviyede en önemli kinonlar koşinil (*Dactylopusis coccus* Costa'nın Meksika türlerinden elde edilen karminik asit ve lak böceği *Laccifer lacca* Kerr'nden elde edilen karmesik asit antrokinonlarıdır. Kökboya (*Rubia tinctorum* L.) bitkisinin kökleri boyarmadde kaynağıdır. Bugüne kadar yaklaşık 36 antrakinon çeşitli araştırmacılar tarafından saptanmıştır. Bu doğal boyar maddelerden bazıları alizarin, pseudopurpurin, purpurin, munjistin, rubiadin, ksantopurpurin, purpuroksantin, lusidin, chinizarin, christofin ve antragalloldur.

Biyolojik ve farmakolojik aktivitelerinden dolayı ilgi odağı olan naftalin ve naftakinon türevleri doğada geniş bir alana yayılmıştır (Thomson, 1971). Eskiden beri, naftakinonlar ve naftalin türevleri boya maddesi, ağrı kesici, ateş düşürücü ve antibakteriyel madde olarak kullanılmaktadır (Papageorgious, 1978).

Yakın zamanda yapılan bir çalışmada Boraginaceae familyasının değişik türlerinden bazı naftakinonlar elde edilmiştir. Özellikle iki enantiomerik boyar madde olan ve biyolojik öneme sahip alkanin ve shikonin bileşikleri sırasıyla *Alkana tinctoria* ve *lithospermum erythrorhizon* bitkilerinden ekstrakte edilmiştir (Papageorgious, 1999).

Metoksi naftalin türevlerinden başlanarak 2- veya 6-asetil-5,8-dimetoksi-1,4 naftakinon (DMNQ) türevleri sentezlenerek bu bileşiklerin DNA topoizomeraz enzimi üzerinde inhibitör etkisinin olduğu ve saytoksit (hücre içi zehir) özelliğine sahip olduğu ortaya konmuştur.

Anti-sıtma ajanı olarak kullanılan kına ağacının yapı ve özelliğinin araştırılması sonucunda kinonlar elde edilmiştir. İlk defa kinonlar hakkında bilgiler A.A. Voskresenski'nin çalışmalarında gösterilmiştir. Voskresenski'nin benzokinon çalışmalarını F.Veler devam etmiş ve benzokinonla hidrojen sülfid reaksiyonu ile hidrokinonu sentezlemiştir. Kinonbileşikleri, biyolojiyle ilgili farklı işlemlerde büyük önem taşımaktadır.

Kinonlar, doğada bulunurlar ve tüm gelişen ülkelerde endüstriyel olarak da üretilmektedir. Eskilerden beri kinonların ilk ve bugün de en büyük kullanım alanı boya endüstrisidir. Ayrıca şu anda, kinoidal bileşikleri boyalar ve luminofor olarak fotoğraf ve elektrofotografya, optik quantum jeneratörde (lazerler), sıvı kristal ve foto kromik malzemeler, vesintilatörler olarak da kullanılır.

Bununla birlikte, kinonların önemi boya kimya ile sınırlı değildir. Kinonların biyolojik aktivitesi hakkında bilgilerimiz sadece K vitamini grubunun bulunması ile değil, aynı zamanda ilaç, herbisitler, fungusitler, ve bitki büyüme düzenleyicileri hazırlanmasıyla büyük ölçüde kullanıldı.

Kinonlar analitik reaktifler, polimer değiştiriciler, foto dirençler, ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Halojen siyano-kinonlar vazgeçilmez dehidrojenasyon ajanları olarak organik sentezlerde kullanılır, bunlardan 2,3-dikloro-5,6-disiyano-1,4-benzokinon ise en güçlü organik oksidanlardan birisidir.

Tiyol, amin ve indoller de biyolojik aktiviteleri açısından önemli bileşiklerdir. Naftakinon bileşiklerinin aktivitelerini daha da arttıracaklarını ön görmekteyiz.

Tiyoller alkollerdeki hidroksil grubunda bulunan oksijen yerine kükürt geçmiş bileşiklerdir. Daha önceleri merkaptan olarak bilinirdi. Bu maddeler grubundan ilk kez etantiyol'ü ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-SH}$ ) sentezleyen bilim adamı Zeise'dir. Bu sentez 1834 yılında gerçekleştirilmiştir. O tarihten sonra değişik alifatik ve aromatik tiyoller sentezlenmiştir.

Tiyoller, civa ve ağır metal tuzları ile suda zor çözünen kristaller meydana getirirler. Tiyoller adlandırılırken en uzun karbon zinciri baz alınarak adlandırma yapılır.  $-\text{SH}$  gruplarının adedi molekülde ne kadar çoksa ditiyol, tiritiyol v.b. şekilde adlandırma yapılır. IUPAC adlandırmasına göre  $-\text{SH}$  grubundan başka bir fonksiyonel grup mevcutsa merkaptan ön eki kullanılabilir.

Kükürt atomunun atom ve iyon çapı oksijen atomundan daha büyüktür ve daha fazla polarize olur. Bu yüzden kükürt bileşikleri daha güçlü nükleofillerdir ve yapılarında –SH içeren bileşikler oksijen benzerlerinden daha asidiktir. Örneğin etantiyolat iyonu karbon atomu ile olan tepkimelerinde etoksit iyonundan çok daha güçlü bir nükleofildir. S-H bağları daha zayıf oldukları için tiyoller, ılımlı yükseltgenme reaktifleriyle tepkimeye girdiklerinde yükseltgemeli kenetlenme tepkimeleri verirler. Tepkime ürünleri ise disülfürlerdir.

SH-grubu ve disülfid bağlarını içeren bileşikler bitkisel veya hayvansal kaynaklı olabilir. Böyle olunca biyolojik aktivitede önemli roller üstlenirler. Bitkisel kaynaklı bileşiklerde düşük molekül ağırlığına sahip tiyoller bulunurlar. Örnek olarak: Sarımsakta 2-propen-1-tiyol (allilmerkaptan), soğanda ise propantiyol bulunmaktadır. Merkaptanlar bu bitkisel kaynaklı maddelerde enzimatik reaksiyon sonucu meydana gelirler. Peynir, süt, kahve gibi gıda maddelerinde ppm derecesinde metilmerkaptan gibi tiyollere rastlamak mümkündür. Alkanmerkaptanlar petrol ürünlerinde belirli bir oranda mevcuttur. Ham petroldeki petrolün kükürt içeriği coğrafik kaynaklara göre değişiklik göstermektedir.

Tiyoller alkollere göre daha reaktiftirler. Bunun sebebi –SH grubundaki hidrojenin kolayca ayrılabilmesindedir. Tiyoller alkollerden daha asidik özellik gösterirler ve bu nedenle alkali çözelti içinde kolayca çözünürler, tuzları meydana getirirler. Tuzlarına Merkaptidler denir. Merkaptidler suda çözünmezler. Gümüş merkaptidlerden tiyolleri analitik ve kantitatif tayinlerinde yararlanılmaktadır. Aynı şekilde petrol fraksiyonlarından tiyollerin çıkarılması için kurşun, bakır gibi metal iyonlarıyla tuzları oluşturulur. Bu amaçla kullanılan en eski yöntem “Doktor yöntemi”dir. Bu yöntemle ilk olarak kurşun merkaptid elde edilmiştir. Bu bileşik kükürtle disülfüre dönüşür ve kurşunsülfür çöker.

Tiyoller, hidrojen sülfürün monoalkil türevleri olarak da bilinirler. Genel formülleri R-SH'tır. Hoşa gitmeyen karakteristik kokuları vardır. Tiyoller bir başka deyişle alkollerin kükürt analoglarıdır. Tiyollerdeki SH- grubu, alkollerdeki OH- grubundan daha güçlü bir nükleofildir. Bu özellik onlara pek çok reaksiyona girmeleri için olanak sağlar. Doymamış polihalojenli bileşikler de yapılarındaki çifte bağdan ötürü çok reaktif bileşiklerdir ve bu bileşikler nükleofilik tiyollerle kolaylıkla reaksiyona girdikleri bilinmektedir.

Aminler azot atomuna bir ya da daha fazla alkil veya aril grubunun bağlı olduğu bileşiklerdir. Aminler; amino asitler, peptidler, proteinler, alkaloidler, DNA ve RNA gibi bileşiklerin

yapısında bulunan amino ( $-NH_2$ ) grubu dolayısıyla bir çok önemli biyokimyasal olaylarda aktif rol alırlar.

Bu çalışmalarda halonaftokinon ve pentaklordienlerden çıkarak yeni süstitüe bileşiklerin sentezi  $-S$ ,  $-N$  ve  $-O$  nüklefillerle gerçekleştirilecek ve sentezlenen bu yeni bileşiklerin yapıları Mikro analiz,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, IR, ve MS ile aydınlatılacaktır.



## 2. GENEL KISIMLAR

### 2.1.TİYOLLER

#### 2.1.1. Tiyoller hakkında genel bilgi

Tiyoller veya merkaptanlar, alkollerin kükürt analogları olup olaganüstü nahoş olan kokularıyla karakterize edilirler. Büyük olasılıkla da kötü kokularından dolayı tiyollerin kimyasından fazlaca araştırma yapılmamıştır. Kükürt bileşikleri ve düşük molekül kütleli tiyoller genellikle hoşla gitmeyen kokuları ile tanınırlar. Hidrojen sülfür kullanılan bir kimya laboratuvarının yanından geçtiğimizde hissettiğimiz, çürük yumurta kokusunu andıran bir kokudur. Diğer bir kükürt birleşği olan 3-metil-1-butantiyol ise kokarcanın bir savunma silahı olarak kullandığı sıvının pis kokulu bir bileşenidir. 1-propantiyol taze kesilmiş soğandan yayılır ve allil merkaptan ise sarımsaktaki kokudan sorumlu bileşiklerden biridir. Bununla birlikte tiyoller organizmalar için çok önemli bir rol oynarlar ve organizmanın yaşamını tiyolsüz sürdürmesi çok zor demekle de abartmayız.

Bu maddeler grubundan etantiyol'ü ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-SH}$ ) ilk kez sentezleyen bilim adamı Zeise'dir. Bu sentez 1834 yılında gerçekleşmiştir. O tarihten sonra değişik değişik tiyoller sentezlenmiştir[1].Tiyoller alkollerin hidroksil grubunda bulunan oksijen yerine kükürt geçmiş maddelerdir. Daha önceleri merkaptan olarak tanınırlardı. Merkaptan adı 'civa yakalayan' anlamındaki mercurium captans latince deyiminden gelir. Merkaptanlar civa iyonları ve diğer ağır metal iyonlarıyla çökelek oluşturmak üzere tepkimeye girerler. British-Anti-Lewisite (BAL) bileşği civa zehirlenmesi için ve savaş gazı olarak kullanılan zehirli arsenik bileşikleri için panzehir olarak geliştirildi [2]. Tiyoller, civa ve ağır metal tuzları ile suda zor çözünen kristaller meydana getirirler. Tiyoller adlandırılırken en uzun karbon zinciri baz alınarak adlandırma yapılır. -SH gruplarının adedi molekülde ne kadar çoksa ditiyol, tiritiyol v.b. şekilde adlandırma yapılır[3]. SH-grubu ve disülfid bağlarını içeren bileşikler bitkisel veya hayvansal kaynaklı olabilir. Böyle olunca biyolojik aktivitede önemli roller üstlenirler [4]. Bitkisel kaynaklı bileşiklerde düşük molekül ağırlığına sahip tiyoller bulunurlar. Örnek olarak: Sarımsakta 2-propen-1-tiyol (allilmerkaptan), soğanda ise propantiyol bulunmaktadır [5,6]. Merkaptanlar bu bitkisel kaynaklı maddelerde enzimatik reaksiyonlar sonucu meydana gelirler. Peynir, süt, kahve gibi gıda maddelerinde ppm derecesinde metilmerkaptan gibi tiyollere rastlamak mümkündür [7,8]. Alkanmerkaptanlar petrol ürünlerinde belirli bir oranda

mevcutturlar. Ham petroldeki petrolün kükürt içeriği coğrafik kaynağa göre değişiklik göstermektedir [9].

### 2.1.2. Tiyollerin Fiziksel Özellikleri

Tiyoller çok zayıf hidrojen bağı oluştururlar; tiyollerin hidrojen bağları alkollerin hidrojen bağları kadar kuvvetli değildir. Bu nedenle düşük molekul kütleli tiyoller, benzer molekul kütleli alkollere göre daha düşük kaynama noktasına sahiptirler.

Tiyoller renksiz sıvılar olarak karşımıza çıkmaktadır. Tiyollerin kaynama noktaları alkollere göre daha düşüktür ve suda çözünmezler. Bunun nedeni ise tiyollerin hidrojen bağının daha zayıf olmasından ileri gelir. Yedi karbonludan büyük olan düz zincirli alkil merkaptanlar alkollerden daha yüksek sıcaklıkta kaynar.

Tiyollerde bulunan hidrojen bağları, alkollerde bulunan hidrojen bağlarından çok daha zayıftır. Bu NMR spektroskopisinde doğrulanmıştır. Örnek olarak ise oda sıcaklığında  $CCl_4$ 'ün içinde çözülmüş tiyofenolün, monomer ve dimer yapıları arasında oluşmuş dengede; denge sabiti  $0.0001 \text{ mol}^{-1}$ 'dür. Ayrıca Tablo 1'te kaynama noktalarına bakılarak da tiyollerin alkollerden daha zayıf hidrojen bağı oluşturma eğilimleri görülebilir.

**Tablo 2.1.** Bazı Tiyol ve alkollerin kaynama noktaları.

Bileşik	K.N., °C	
	X=S	X=O
$H_2X$	-61	100
$CH_3XH$	6	65
$C_2H_5XH$	37	78
$C_6H_5XH$	168	181.4

S-H (C-S) baę enerjisi O-H (C-O) baę enerjisinden daha dūşüktür. Bunu ise S-H bağında sebest radikal olan hidrojenin O-H bağından daha kolay ayrılmasına olmasına bağlanır. İyi bir hidrojen donörü olan brom atomunun H-Br bağından kopma enerjisi 87.5 kcal/mol'dür. Tiyollerde kükürt atomunun etrafındaki baę açıları, oksijen analoglarında yer alan oksijen atomunun baę orbitallerinden daha fazla p karakteri gösterdiği sonucuna götürür. Dūşük molekül ağırlığına sahip alkil merkaptanların buharlaşmasının kolay olmasından ötürü meydana gelen kokuların çevreye zarar vermesini engellemek için özel saklama koşullarına ihtiyaç duyulmaktadır. Metil, etil, bütül merkaptanların 760 torr basıncında, 250 C'de havadaki hacmi 0.5 ppm olması gerekmektedir. Aynı şekilde laboratuarda saklandığı zaman duman başlığı kullanmak çok gereklidir [10].

**Tablo 2.2:** Bazı Tiyollerin fiziksel özellikleri.

TİYOL	E.N. °C	K.N. °C	d4	nD
Metil merkaptan	-122.97	5.96		
Etil merkaptan	-147.89	34.7	0.83914	1.43105
n-Propil merkaptan	-113.13	67.8	0.84150	1.43832
n-Bütül merkaptan	-115.67	98.4	0.84161	1.44298
Tert-Bütül merkaptan	1.11	64.2	0.80020	1.42320
n-Heksil merkaptan	-81	151.5	0.84243	1.44968
n-Heptil merkaptan	-43.4	176.2	0.84292	1.45215

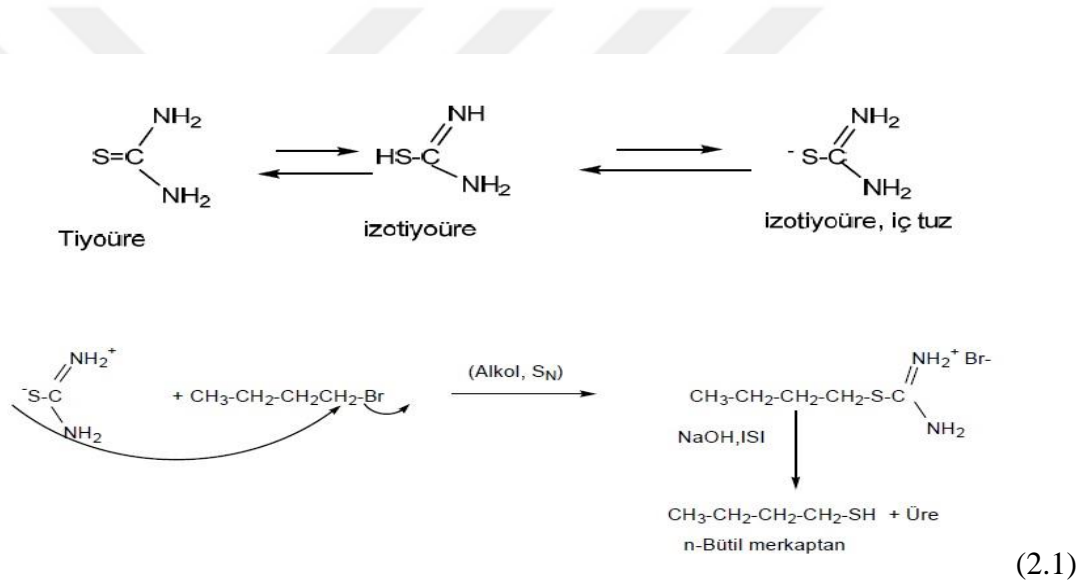
Ayrıca tiyoller zehirli maddelerdir. Küçük moleküllü tiyollerin yüz milyonda bir derişimin insan burnu fark edebilir. Bu nedenle, çok az miktarda küçük moleküllü tiyoller LPG ve doğal gaza katılmaktadırlar. Bunun nedeni sızıntı halinde gaz kaçağının hemen anlaşılabilmesidir [17].

### 2.1.3 Tiyollerin Sentez Yöntemleri

#### Nükleofilik süstitüsyon

#### Alkil Halojenürler ve Tiyöüreden Tiyol Eldesi

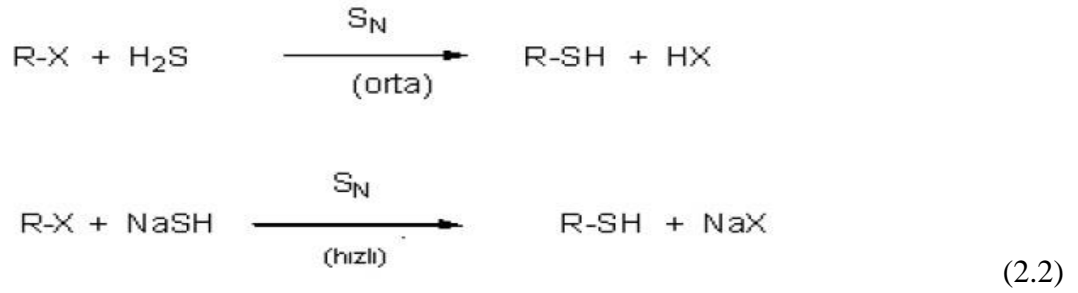
En çok uygulanan yöntemlerden biri alkil halojenürle tiyöürenin reaksiyona girip devamında tiyöüronyum tuzunun alkali ortamda hidrolizi ile butil merkapt (butan tiyol) oluşmuştur. Tiyöüre, alkil halojenürlerle S- üzerinden alkillenerek S- alkilzotiyoüreler oluşur. Bunların baz katalizli hidrolizi ile tiyol + üre meydana gelir. Tiyöüre erime noktası 180 °C olan, suda ve alkolde çözünen katı bir bileşiktir.



#### Alkil Halojenürlerden Tiyol Eldesi

Tiyoller; organohalojenürlerin, NaSH gibi metallik hidrosülfürlerle reaksiyonu ile de direkt olarak elde edilirler. Alkil sülfatlar da aynı şekilde reaksiyon verirler. Fakat genelde alkil sülfatlar reaksiyonda yan ürün olarak ortaya çıkarlar.

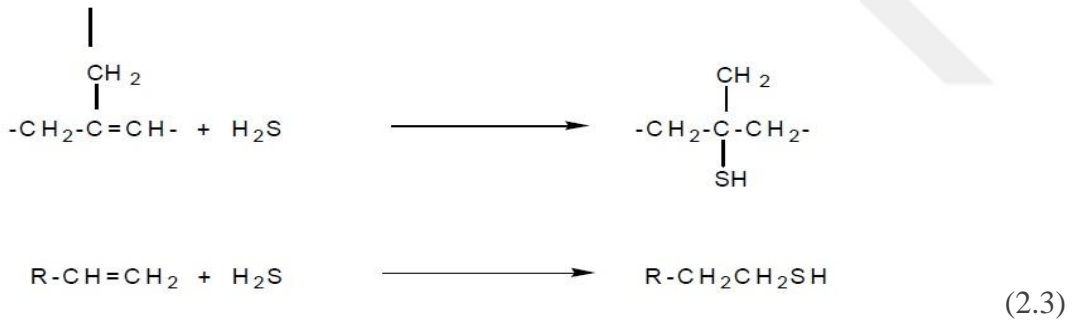
Tiyollerin elde edilmesindeki kullanılan yöntemlerden ilki, sodyum hidrosülfürün alkil halojenürlerle reaksiyonudur. Bu reaksiyon  $S_N$  reaksiyonları gibi meydana gelir ve maliyeti uygun olduğundan dolayı kullanımı oldukça yaygındır[11].



### Olefinlere katılma

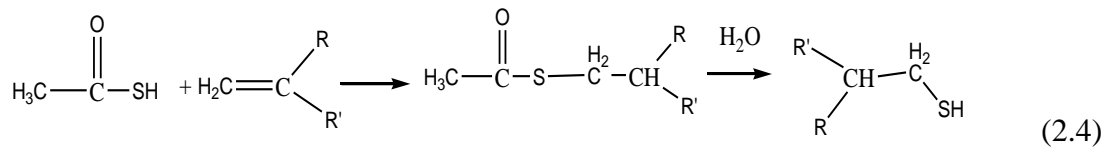
#### Alkenlerin H<sub>2</sub>S ile Reaksiyonundan Tiyol Eldesi

Hidrojen sülfürlerin olefinlere katılımıyla az miktarda bir tiyol oluşumu gözlenir ve reaksiyon Markovnikoff kuralına uyar. Bu reaksiyonun meydana gelebilmesi için asidik bir katalizör varlığında gerçekleştirilmesi gerekir [12].



#### Alkenlerin tiyoasetik asid ile Reaksiyonundan Tiyol Eldesi

Katılma reaksiyonunda daha karışık olan bir yöntem ise tiyoasetik asidin radikal olarak katılımı ve ardından da hidrolizidir. Bu reaksiyon ise anti-Markovnikof kuralına uyar.



## İNDİRGENME

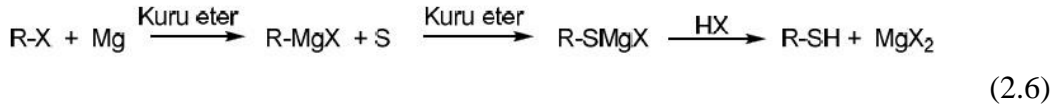
### Disülfürlerin indirgenmesinden Tiyol Eldesi

Sülfonil klorürün indirgenmesi aromatik tiyol hazırlamak için sıkça kullanılan bir yöntemdir. Ayrıca tiyollerin eldelerinde başlangıç maddesi olarak disülfürler de kullanılabilir. İndirgenme aracı olarak  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaHSO}_3$  ve  $\text{Ph}_3\text{P}$  gibi indirgenler kullanılmaktadır [14].



### Grignard Reaktiflerinden Tiyol Eldesi

Tiyoller Grignard reaktifinin elementel kükürtle olan reaksiyonu ile de elde edilir. Organolitium bileşikleri de aynı şekilde kullanılır. Kükürt, grignard reaktiflerine katılabilir ve halomagnezil tiyol tuzları oluşur. Bunların asitli ortamda hidrolizi tiyolleri verir [13].



#### 2.1.4. Tiyollerin Reaksiyonları

##### Nükleofilik katılma

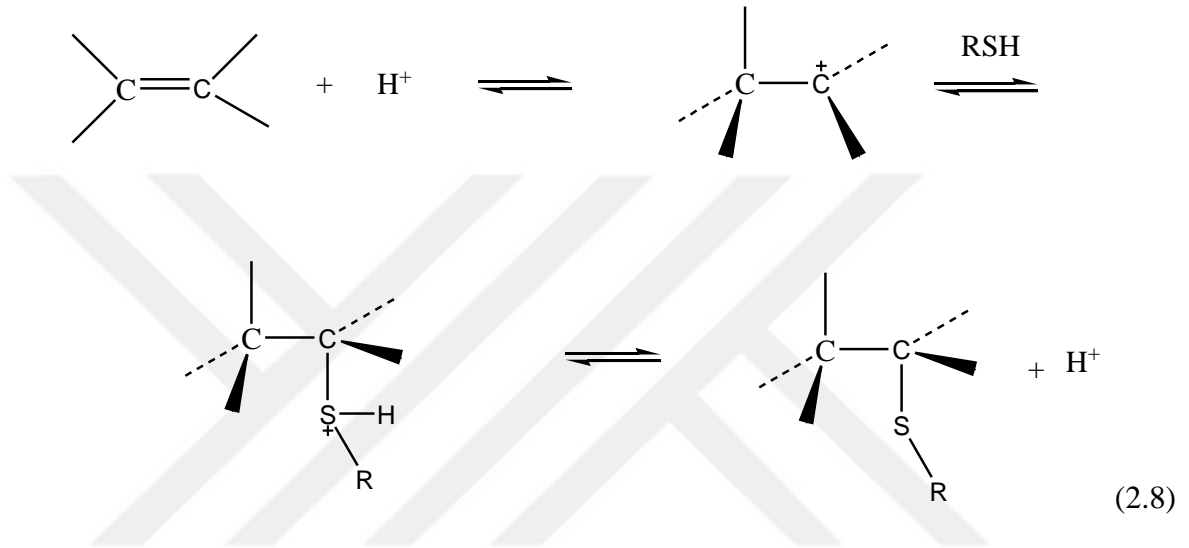
Sadece elektron eksikliği olan olefinler bazik ortamda tiyollerde reaksiyona girebilirler. Örnek olarak; tiyolat anyonları, akrilonitril veya metil akrilata  $\text{C}_\beta$  pozisyonunda bağlanabilirler [15].



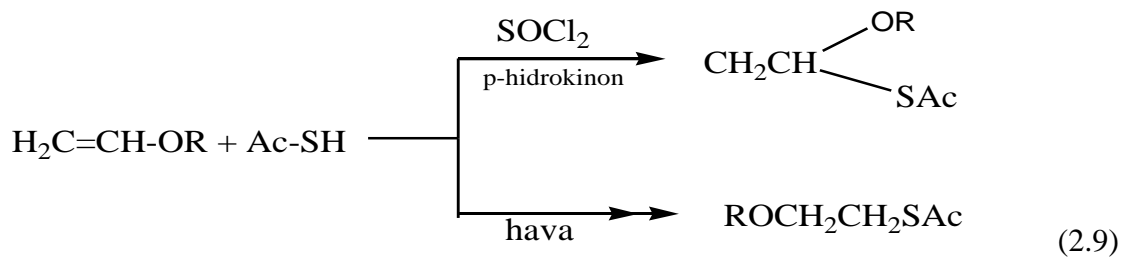
Bu tipte bir Michael katılması tersinirdir ve bazik ortamda ısıtılırsa sülfürler tiyolu ayrıştırarak  $\alpha,\beta$ -doymamış bileşikler verir.

### Elektrofilik katılma

Nükleofilik katılma ile karşılaştırılacak olursak, tiyollerde ve hidrojen sülfürlerde elektrofilik katılma, güçlü asidik ortamda olefinlerle kolayca gerçekleşir. Aşağıda gösterilen yöntemlerde Markovnikoff katılmaları olur [16].



Divalent kükürt bileşikleri alkol veya sudan daha iyi nükleofiller oldukları için, tiyollerin ortalama bir karbonyum iyonuna katılması kolayca olur. Tiyolasetik asitin vinil etere elektrofilik katılması ise çok az miktarda tiyonil klörür ve p-hidrokinon varlığında asitsiz ortamda gerçekleşebilir. Böylece nükleofilik ve radikalik katılmayla elde edilmeyen bir tiyoketal elde edilir. Reaksiyon havanın olduğu bir ortamda gerçekleşirse radikalik reaksiyon sadece aşağıdaki şekilde gerçekleşebilir.

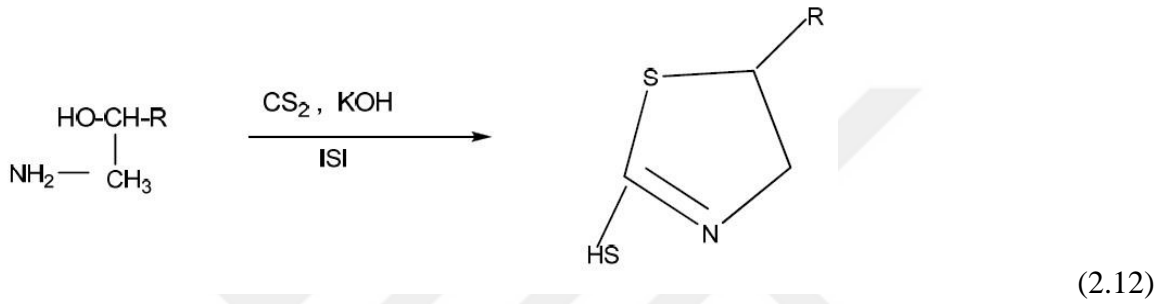


Alifatik tiyollerin konjuge dienlere asit katalizörlü katılması sadece 1,4- ve 1,2- katılması şeklindedir.



## Heterosiklik Tiyoller

Heterosiklik yapıya sahip olan maddeler, reaktif halojenli organik bileşiklerin tiyöüre ile reaksiyonu sonucu heterosiklik tiyoller meydana gelir. Aynı şekilde bu türlü organik bileşiklerin sodyum hidrojen sülfür (NaSH) veya sodyum sülfür (Na<sub>2</sub>S) ile reaksiyonu sonucunda da heterosiklik tiyoller meydana gelebilir. Örnek verilmesi gerekirse 2-aminoalkanoller, bazik ortamda karbon disülfür ile merkaptotiazolinleri vermek üzere reaksiyona girerler [10].



Heterosiklik tiyoller, kauçuk yardımcı maddesi olarak, boyar madde sentezinde, fotoğrafçılıkta, bitki koruyucu olarak ve ilaç sanayinde kullanılırlar [10].

### 2.1.5. Tiyollerin Kullanım Alanları

Tiyoller, antioksidant özelliklerinin yanı sıra aynı zamanda kanser önleyici özelliklerinden dolayı araştırmalara konu olmuştur. (Hansen ve Jones 2006). Vücudun antioksidan savunma sistemlerinde yer alan bazı önemli enzimatik antioksidantlar vardır. Radikallerin sebep olduğu hasar vücutta süperoksit dismutaz, katalaz ve glutatyon S-tranferaz enzim sistemleri ve aynı zamanda glutatyon (GSH), sistein (CYS), homosistein (HCYS) ve N-asetilsistein gibi önemli biyolojik tiyoller tarafından önlenir.

Tiyollerin kanser önleyici etkileri ve gıdaların tiyol içerikleri ile ilgili araştırmalar mevcut olup, baharatların tiyol içerikleri üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır. Ayrıca, tüm geleneksel ve yenilikçi gıda işleme proseslerinin tiyol bileşikleri üzerine olan etkisi üzerine detaylı araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Tiyollerin aynı zamanda meyve ve sebzelerde bulunan fotokimyasalların antioksidan özelliklerini artırdığı da bildirilmiştir. (Jones ve arkadaşları 1992).

Tiyoller, endüstride çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Polimerizasyon sisteminde, polimer zincirinin uzunluğunu kontrol etmek amacıyla alifatik tiyoller kullanılır [18]. Çeşitli tipteki (C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub> arasındaki) tersiyer alifatik tiyol karışımları, özel amaçlı elastomerlerin ve akrilonitril-bütadien-stiren polimerlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Lastik ve plastik endüstrisinde, alifatik tiyoller ve tiyofenoller polimerizasyon düzenleyicisi olarak kullanılırlar[18].

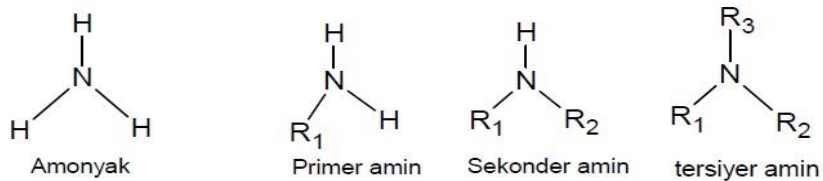
Daha az molekül ağırlığına sahip alkantiyoller (etantiyol, propantiyol, 1-bütantiyol ve p-klobenzentiyyoller tarım kimyasallarının üretiminde ara madde görevi yapmaktadır. Merkaptoasit esterleri ve alkan tiyoller reçine stabilizasyonu için kullanılan bazı sülfürlern hazırlanmasında ara madde olarak kullanılmaktadır [19]. Arentiyollerin en önemli endüstriyel uygulamaları, boya üretiminde ara ürün olarak, eczacılıkta, pigment olarak ve elektronik endüstrisinde monomer ve modifiyer olarak kullanılmalarıdır [20].

## 2.2. AMİNLER

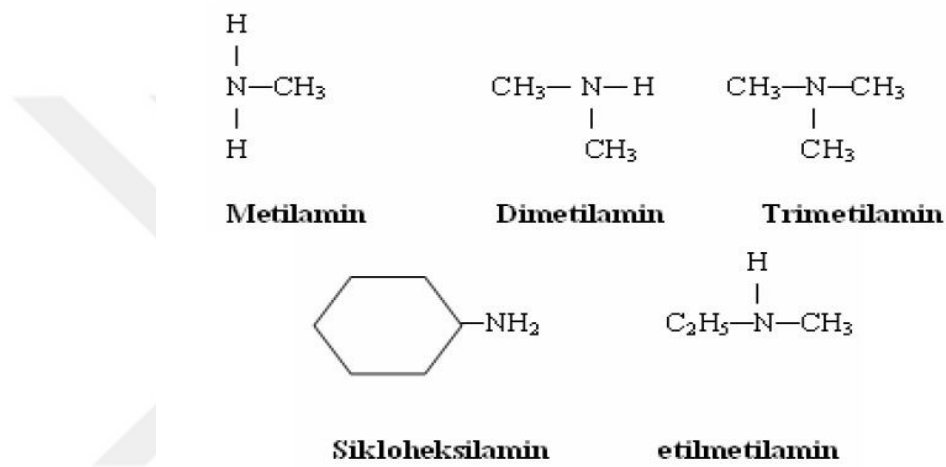
### 2.2.1.Aminler hakkında genel bilgi

Bir azot atomuna bağlı bir, iki veya üç tane alkil grubu taşıyan, amonyak molekülündeki hidrojenlerin alkil gruplarıyla değişmesi ile oluşmuş bileşiklere amin denir. Aminler amonyaktan türeyen azotlu bileşiklerdir. Bir alkil ya da aril köküne –NH<sub>2</sub> bağlanması ile aminler oluşur. Amonyak hidrojenlerinden bir, iki veya üçünün alkil veya aril grupları ile yer değiştirmesi sonucu primer, sekonder ve tersiyer aminler oluşur[21].

Azota bağlı alkil grubu sayısına göre; Primer aminler azota bağlı bir alkil ve iki hidrojen, sekonder aminler iki alkil ve bir hidrojen, Tersiyer aminler ise üç alkil içerirler. Bu alkil grupları aynı veya farklı olabilir; alifatik, sikloalifatik, aromatik ya da heterosiklik yapıda olabilirler. Buna göre alifatik aminler, aromatik aminler vb. Alt gruplar halinde incelenebilirler.



Aminler adlandırılırken alkil ya da aril grubu belirtilir, sonra amin son eki eklenir veya alkil grubunun türediği alkan adının sonuna amin son eki getirilir. Aminler, azota bağlı alkilerin isimlerinin sonuna amin kelimesi getirilerek isimlendirilirler[22]. Gruplar farklı olduklarında önce küçük veya basit yapıdaki grubun, daha sonra daha kompleks yapıdaki grubun ismi söylenir. Gruplar aynı cinsten oldukları durumda isim tekrarlanmaz; di, tri gibi çokluk ifadeleri kullanılır.

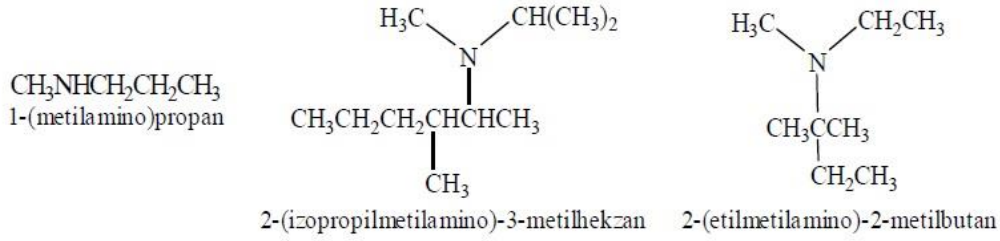


Molekülde amin grubundan başka fonksiyonel grup içeren bileşikler, amin grubuna göre isimlendirilemez. Bunlarda amin grubu ismin başında, rakamlarla konum belirtilerek, amino tabiri ile süstitüent gibi belirtilir. Amin azotuna bağlı gruplar varsa bunların isimleri, amino tabirinden önce yazılır. Azota bağlı gruplarla, molekülün diğer süstitüentlerini ayırdedebilmek için, azota bağlı grupların isimlerinin başına N yazılır. Alifatik bir zincir üzerinde iki tane -NH<sub>2</sub> grubu taşıyan bileşikler, diamin kelimesi eklenerek isimlendirilir.



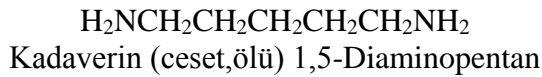
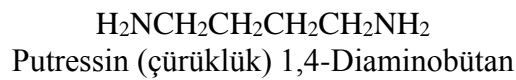
Etilendiamin

IUPAC kurallarına göre aminler türedikleri hidrokarbon adının önüne amino- öneki getirilerek adlandırılır. İkincil ve üçüncül aminlerin adlandırılmasında azotun bağlı bulunduğu en uzun zincirli hidrokarbon adı temel alınır. Diğer alkil grupları azota bağlı takılar olarak adlandırılır.

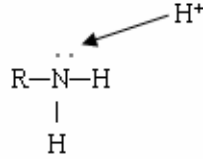


### 2.2.2. Aminlerin fiziksel özellikleri

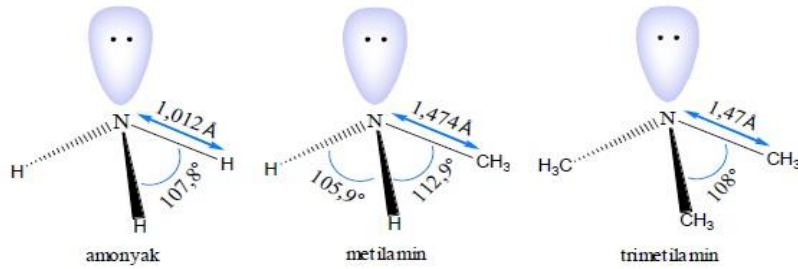
Aminler genellikle gaz veya kolay uçucu sıvılardır. Kokusu, balık kokusu gibidir. Orta derecede polar bileşiklerdir. Aminler su ile H bağı yaparlar. N—H bağının kuvveti O—H bağından daha zayıftır. Dolayısıyla aminlerin kaynama noktaları alkollere göre daha düşüktür. Tersiyer aminler hidrojen bağı yapamadıklarından dolayı kaynama noktaları daha da düşmektedir. Aminler su ile hidrojen bağı yaptıklarından, özellikle küçük moleküller suda daha çok çözünür. Normal şartlarda, metilaminler (metil-, dimetil- ve trimetil-amin) ve etilamin gaz, diğer aminlerin çoğu sıvı haldedir; bazı büyük molekülü veya hidrojen bağları yapabilen süstitüentleri içeren aminler ise katıdır[23]. Gaz aminlerin karakteristik bir amonyak kokusu vardır. Sıvı aminlerin kendilerine has “balıgımsı” bir kokuları vardır. Çoğu alifatik amin hidrojen bağı kurma yeteneğinden dolayı suda çözünebilir. Karbon atomu sayısı arttıkça çözünürlük azalır (özellikle 6’dan sonra). Hidrojen bağlanması birincil ve ikincil aminlerin ayrıca protonlanmış tüm aminlerin özelliklerine önemli ölçüde etki eder. Böylece aminlerin kaynama noktası benzer fosfinlerinkinden daha yüksek, fakat genelde benzer alkollerinkinden daha düşüktür. Alkoller aminlere benzerler fakat -NR<sub>2</sub> yerine bir -OH grubuna sahiptirler. Oksijen azottan daha elektronegatif olduğundan R-OH kendisine benzeyen R<sub>2</sub>NH bileşiğine kıyasla daha asidiktir. Organik çözücülerde de çözünürler. Küçük molekülü alifatik aminler amonyak gibi kokar, orta büyüklükteki alifatik aminler çok kötü kokuludur, büyük molekülü alifatik aminler ve aromatik aminler hafif kokulu bileşiklerdir[36].



Azotun 4.üncü orbitali, bağ yapmayan ortaklanmamış elektron çifti içerir. Bu elektron çifti, aminlere bazik ve nükleofilik özellik kazandırır. Aminlerde azot  $\text{NH}_3$ 'ta olduğu gibi  $\text{sp}^3$  melez orbitalleri ile bağ yapar. Aminlerde de azot üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulunmaktadır. Bu elektron çiftinin proton tutma özelliğinden dolayı aminler bazik özellik gösterirler[24].



Amonyak molekülünde azot atomu H-atomlarına üç adet  $\text{sp}^3$ -s,  $\sigma$ -bağlarıyla bağlanmış ve bir adet bağ yapmayan elektron çifti dördüncü  $\text{sp}^3$ -orbitalini işgal etmektedir. Bu yüzden amonyak piramit şeklinde molekül geometrisine sahiptir. Amonyak molekülünde azot hidrojen bağ uzunluğu 1,012 Å ve H-N-H bağ açısı da 107,8°'dir. Aminlerin yapısı da amonyağinkine benzemekle birlikte R- (alkil) ve Ar- (aril) gruplarının ne olduğuna bağlı olarak küçük farklılıklar gösterirler.



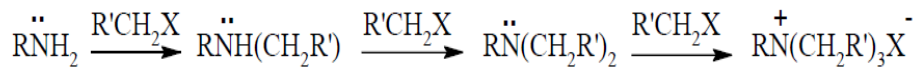
**Tablo 2.3:** Aminlerin fiziksel özellikleri.

Adı	Formülü	E.N.(°C)	K.N.(°C)	Yoğ.(20°C'ta)
Metilamin	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-93,5	-6,3	0,663
Etilamin	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-81	16,6	0,683
n-propilamin	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-83	47,8	0,717
n-butilamin	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	-49,1	77,8	0,741
Tert-butilamin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	-67,5	44,4	0,696
n-pentilamin	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	-55	104,4	0,755
n-heksilamin	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	-19	130	0,766

### 2.2.3. Aminlerin elde edilişleri

#### *Hofmann amin sentezi*

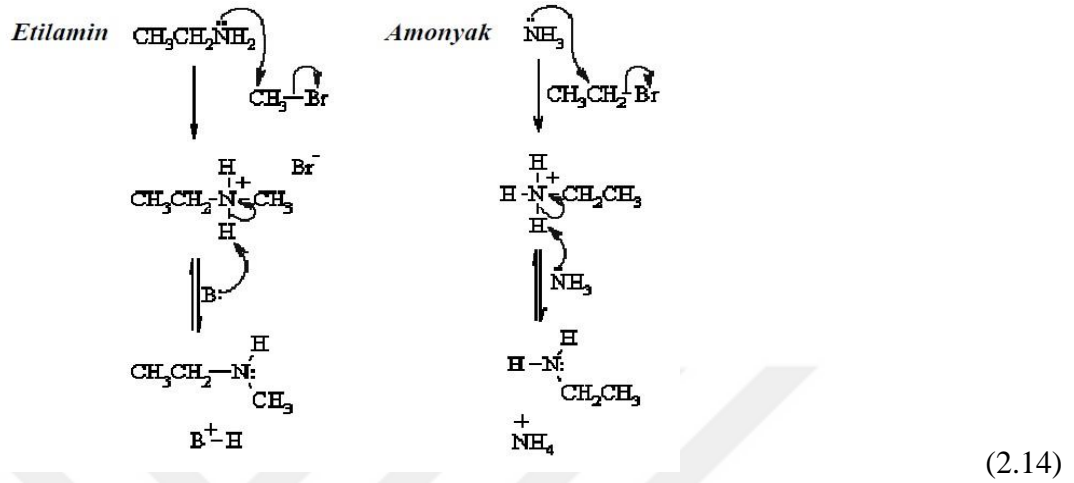
Aminlerin elde edilmesinde kullanılan en eski yöntemlerden biri amonyağın alkillenmesidir. Alkillenme sonucu oluşan primer aminlerle amonyağın bazikliği birbirine yakın olduğundan, alkillenme oluşan amin üzerinden de devam eder, sekonder ve tersiyer aminler ve kuaterner amonyum tuzları oluşur[25]



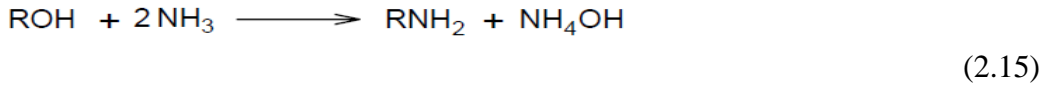
(2.13)

Amonyağın alkillenmesi bakımından alkil halojenürlerin aktiviteleri, halojen cinsine göre iyodür> bromür> klorür, alkil zincir cinsine göre ise S<sub>N</sub>2 tepkimelerinde olduğu gibi primer> sekonder> tersiyer sırasını izler. Tersiyer alkil halojenürlerin reaksiyon şartlarında hidrojen

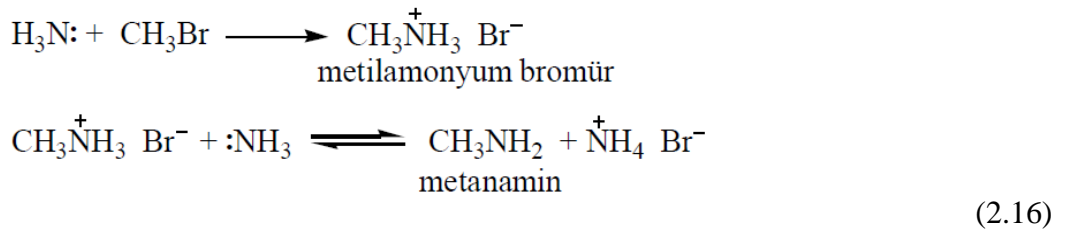
halojenür eliminasyonu ile alkenlere dönüşme olasılığı yüksektir. Bu durumda alkilleme işleminde, alkil halojenür yerine alkil sülfat kullanılabilir[27].



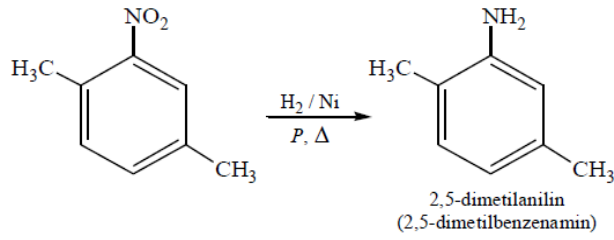
Endüstriyel önemi olan pek çok amin bileşiği amonyaktan alkol ile alkilenmeyle elde edilir. Ancak, bu reaksiyonlar özel katalizörler, özel reaksiyon düzenekleri ve ilave saflaştırma yöntemleri gerektirmesi sebebiyle zor yürütülen reaksiyonlardır[26].



Amonyak ve diğer aminlerin doğrudan alkilenmesi: Amonyak alkil halojenürlerle alkilamonyum tuzları vermek üzere tepkimeye girerler. Alkilamonyum tuzlarının kuvvetli bir bazla tepkimesinden aminler elde edilir[36].

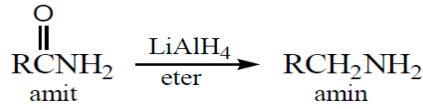


Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi: Hem alifatik hem de aromatik nitro bileşikleri PtO<sub>2</sub>, Pd-C, Raney-Ni gibi metal katalizörler eşliğinde hidrojenlenme veya indirgeyici kimyasal reaktifler aracılığıyla ilgili aminlere indirgenirler[28].



(2.17)

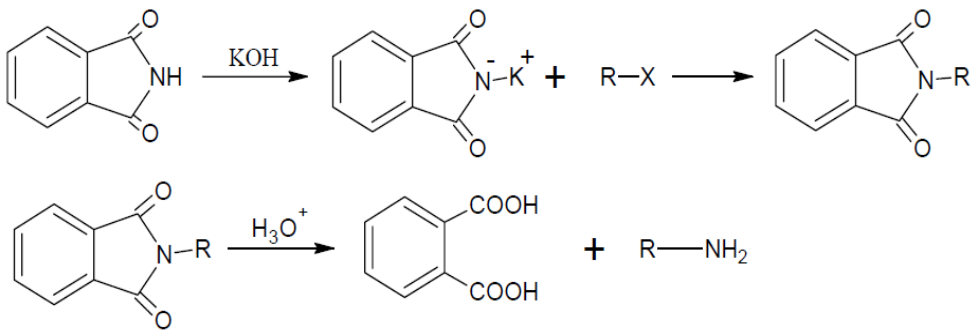
Amitlerin İndirgenmesinden: Amitlerin karbonil grubunun  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  gibi indirgen maddelerle eter ve THF gibi aprotik çözügen içerisinde indirgenmesi sonucunda aminler elde edilir.



(2.18)

### Gabriel amin sentezi

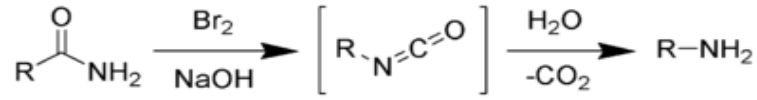
Alifatik primer aminlerin sentezlerinde yararlanılan önemli yöntemlerden bir diğeri, ftalimitlerle yapılan aminolize dayanır[29]. Bu yöntemde, potasyum ftalimit alkil halojenürlerle reaksiyona sokularak önce N-alkil ftalimitler hazırlanır, daha sonra elde edilen bu ara ürünler hidroliz edilir ve karşı gelen aminler elde edilir.



(2.19)

### Hofmann çevrilmesi

Alifatik, aromatik ya da heterosiklik primer aminlerin sentezlerinde, amidlerin alkali ortamda hipoklorit veya hipobromitlerle reaksiyonu oldukça sık kullanılır. Reaksiyonda ara ürün olarak oluşan izosiyanatlar hidrolizle amin haline dönüşür[30].



(2.20)

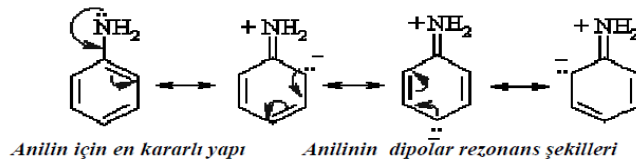
#### 2.2.4. Aminlerin kimyasal özellikleri

##### Aminlerin bazikliği

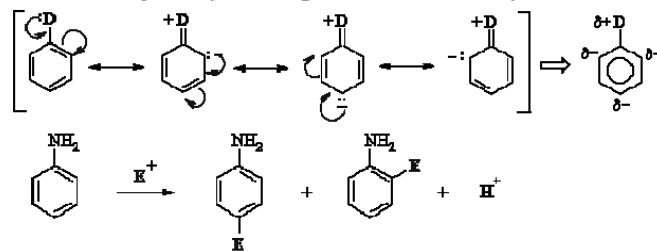
Aminler bazik bileşiklerdir. Mineral ve organik asitlerle, azot üzerindeki ortaklaşmamış elektron çifti üzerinden protonize olarak tuz oluştururlar. Bu tuzlar suda iyi çözünürler[31].

Alifatik aminlerde, alkil gruplarının indüktif yolla e- verici özelliği nedeniyle azot üzerindeki elektropozitif yük nötralize edilerek kararlılık artırılır. Sekonder aminlerin baziklikleri, iki tane alkil grubu içerdikleri için, primer aminlerden daha fazladır. Ancak tersiyer aminlerde alkil gruplarının meydana getirdiği sterik engel nedeni ile tersiyer aminler, sekonder aminlerden daha zayıf bazdır.

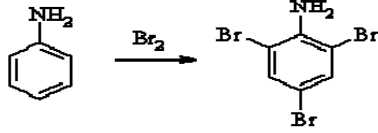
Alkil zincirleri üzerinde, amine yakın konumlarda, elektron çekici gruplar bulunması halinde baziklik azalır. Aromatik aminlerin baziklikleri alifatiklerinkinden çok daha azdır[32]. Bu durum, aromatik aminlerin, rezonanslarında azotun ortaklaşmamış elektron çiftinin delokalizasyonu azottaki elektron yoğunluğunu azaltırken aromatik halka sistemininkini artırır.



##### Elektrofilik yer değiştirme reaksiyonu

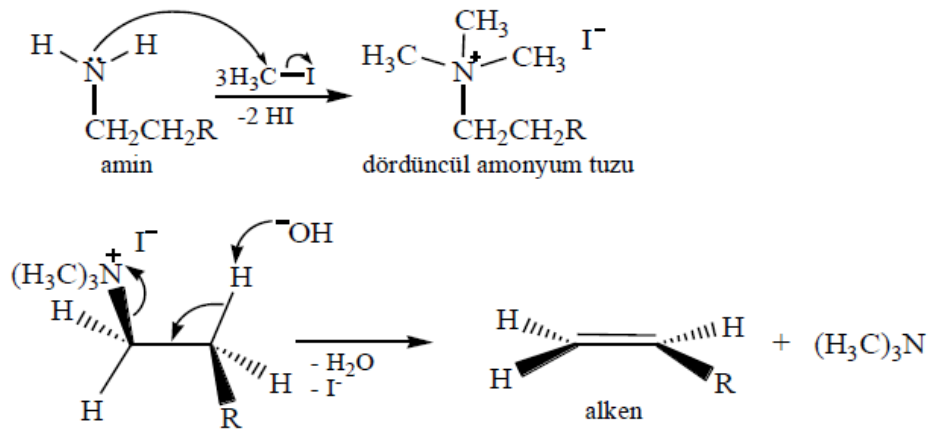


Aminin orto ve para yönlendirici etkisinden dolayı bu bölgeler nükleofildir. Bu nedenle elektrophil bu bölge ile reaksiyona girer ve yeni amin türevleri oluşturur.



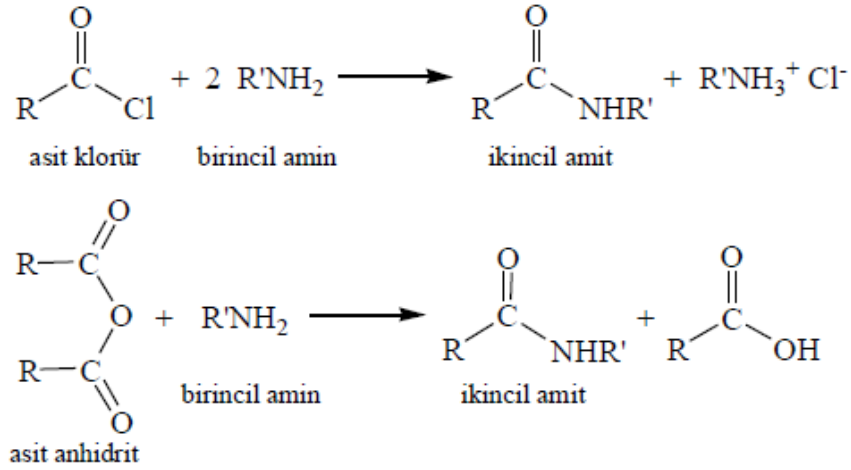
(2.21)

Dördüncül Amonyum Tuzlarının Hofmann Eliminasyonu: Alkenler elde edilir.



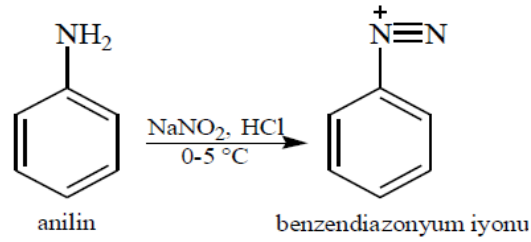
(2.22)

Amit Oluşumu: Asit halojenürlerle ya da asit anhidritlerle tepkimeye girerek amidleri oluşturur.



(2.23)

Diazonyum Tuzu Oluşumu: Aminler 0 °C'ye yakın sıcaklıklarda HCl ya da H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi kuvvetli bir asit katalizörlüğünde nitroz asit ile tepkimeye girerek diazonyum tuzlarını oluştururlar[33].



(2.24)

### Biyolojik etkili moleküller

Canlı organizmanın birçok biyolojik işlemleri için önemli maddelerden birisi olan kolin ve sinirsel iletişimde kimyasal medyatör rol oynayan asetil kolin kuaterner amonyum bileşikleridir.



**Kolin**



Kuaterner amonyum grubu taşıyan oldukça çok sayıda ilaç vardır. Ayrıca uzun alkil zincir taşıyan çok sayıda bileşik, yüzey aktif-deterjan olarak kullanılmaktadır[38].

### 2.2.5. Aminlerin kullanım alanları

Nitrozamin ve Nitrozamid (N-nitrozo bileşikleri) N-nitrozasyon denen bir işlemle oluşur. Besin yoluyla alınan nitrit ve nitratın neden olduğu nitrozamin oluşumu askorbat, erithorbat ve tokoferol tarafından engellenir[39]. Yüksek düzeyde nitrozamin oluşumu kanser yapıcı özelliktedir. Bira, viski ve diğer malt alkollü içeceklerde çok az miktarda nitrozamin oluşumuna rastlanmıştır.

#### Kokain

–Koka bitkisi yapraklarından elde edilen bir merkezi sinir sistemi uyarıcısıdır.

#### •Histamin

–Tüm memelilerin dokularında ve çavdar mahmuzunda değişik oranlarda bulunur.

–Nörotransmitter maddedir.

#### •Serotonin

–Epifiz bezinden salgılanan bir hormondur.

–Bazı ruhsal bozuklukların beyinde serotonin düzeyine bağlı olduğuna inanılmaktadır.

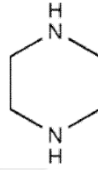
#### •Adrenalin (Epinefrin)

–Adrenalinden salgılanan bir hormondur. Canlıyı kavgaya ya da kaçışa hazırlar.

## 2.3. PİPERAZİN

### 2.3.1. Piperazin hakkında genel bilgi

Piperazin, karşılıklı iki azot atomu içeren altılı bir halkadan oluşmuş organik bir bileşiktir. Suda ve etilen glikolde çözünür [40]. Piperazin bileşikleri, bitkilerden elde edilebildiği gibi sentetik olarak da üretilir.



Yeni tasarım ilaçlarından piperazin grubu bileşikler, farmakolojik olarak benzil piperazinler ve fenilpiperazinler olarak ikiye ayrılmaktadır[41]. Benzilpiperazinlerden olan N-benzil piperazin ilk kez 1944 yılında antiparaziter bir ilaç olarak sentez edilmiştir [55]. Antiparaziter etkinliği yeterli olmadığı ve deney hayvanlarında nöbet oluşumu gibi ters reaksiyonlara yol açtığı için ilaç olarak geliştirilmemiştir. Antidepresan olarak da üretimi olmuş fakat yaygın kabul görmemiştir. Bugün benzilpiperazin (BZP)'in ve bir fenilpiperazin olan triflurometilfenilpiperazin (TFMPP)'in insanda tedavi amaçlı uygulaması yoktur. Bu tür psikoaktif bileşiklerin diğer örnekleri, “1-[3-klorofenil]-piperazin (mCPP), 1-[4- metoksifenil]-piperazin (pMeOPP), 1-[3,4-metilendioksibenzil]-piperazin (MDBP), 1-[2-[bis(4-florofenil)-metoksi]etil]-4-(3-fenilpropil) piperazin dihidroklorid (PFPP)” olarak sayılabilir [42-45].

### 2.3.2. Piperazinin özellikleri

Piperazin, antiparaziter bir ilaç olarak tanınmakla birlikte, piperazin grubunu içeren çeşitli moleküllerin psikoaktif etkilerinin bilinmesi yeni değildir. Bu etkileri nedeni ile piperazinden türetilen bazı moleküller depresyon ve psikoz tedavisinde kullanılmaktadır [46,47]. Piperazin türevleri, psikiyatrik hastalıklar dışındaki klinik tablolar için de ilaç olarak geliştirilmiştir. Bunlar arasında, allerji, vertigo, bulantı-kusma, ağrı, lösemi, demans, angina pectoris ve erektil disfonksiyon tedavisinde kullanılan bazı ilaçlar sayılabilir [48,49] Piperazinden türetilen yeni moleküller, günümüzde de yeni ilaç geliştirme çalışmalarında denenmektedir [50]. Öte yandan, çeşitli tıbbi endikasyonlarla ruhsat almış, tedavide kullanılan piperazin türevlerinin ve endüstriyel piperazin türevlerinin kötüye kullanılan bu moleküllerden ayırt edilmesi gerekir. Bu

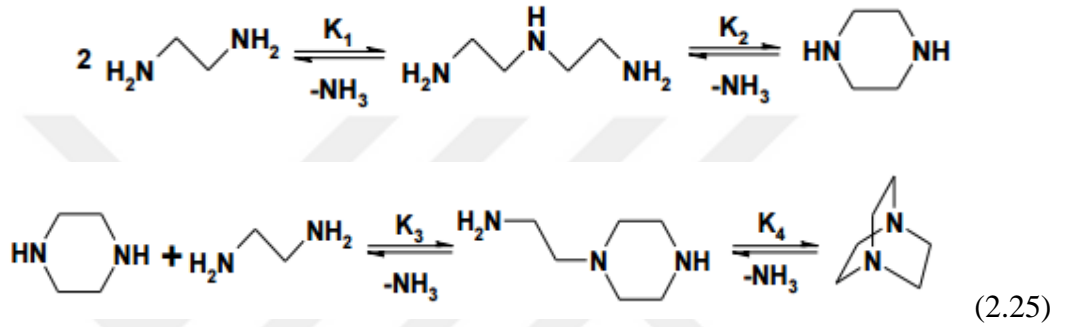
nedenle, biyolojik sıvıların toksikolojik analizinde ya da ele geçen toz, tablet ya da sıvılarda saptanan piperazin türevinin hangisi olduğunun belirtilmesi önemlidir. Tıbbi endikasyonla kullanılan ilaçlar arasında metaboliti, bu tasarım ilaçlarından biri olan moleküller bulunmaktadır. Bu durumda, söz konusu ilaçların diğer metabolitlerinin ya da ana ilacın kendisinin araştırılması ile esas ilaca ulaşma yolunun bulunması gerekmektedir. Arilpiperazin türevlerinin bazıları için kararlı kan konsantrasyonu durumuna ulaştığında metabolit/ana ilaç oranı saptanmış ve bireysel farklılıkların çok olduğu görülmüştür [51].

**Tablo 2.4:** Bazı piperazinler.

<b>İlaç adı</b>	<b>Farmakolojik sınıfı</b>	<b>1-arilpiperazin-benzeri metaboliti</b>
Piberalin	Antidepresan	BZP
Enziprazol	Antidepresan	<i>m</i> CPP
Etoperidon	Antidepresan	<i>m</i> CPP
Mepiprazol	Trankilizan	<i>m</i> CPP
Nefazodon	Antidepresan	<i>m</i> CPP
Trazodon	Antidepresan	<i>M</i> cpp
Ensiprazion	Anksiyolitik	<i>O</i> MeOPP
Milipertin	Antipsikotik	<i>O</i> MeOPP
MJ-7378	Antihipertansif	<i>O</i> MeOPP
Urapidil	Antipsikotik	<i>O</i> MeOPP
Antrafenin	Analjezik	TFMPP

1-arilpiperazin benzeri metaboliti olan bazı 4-substitue 1-aril-piperazin benzeri tedavide kullanılan ilaçlar [52].

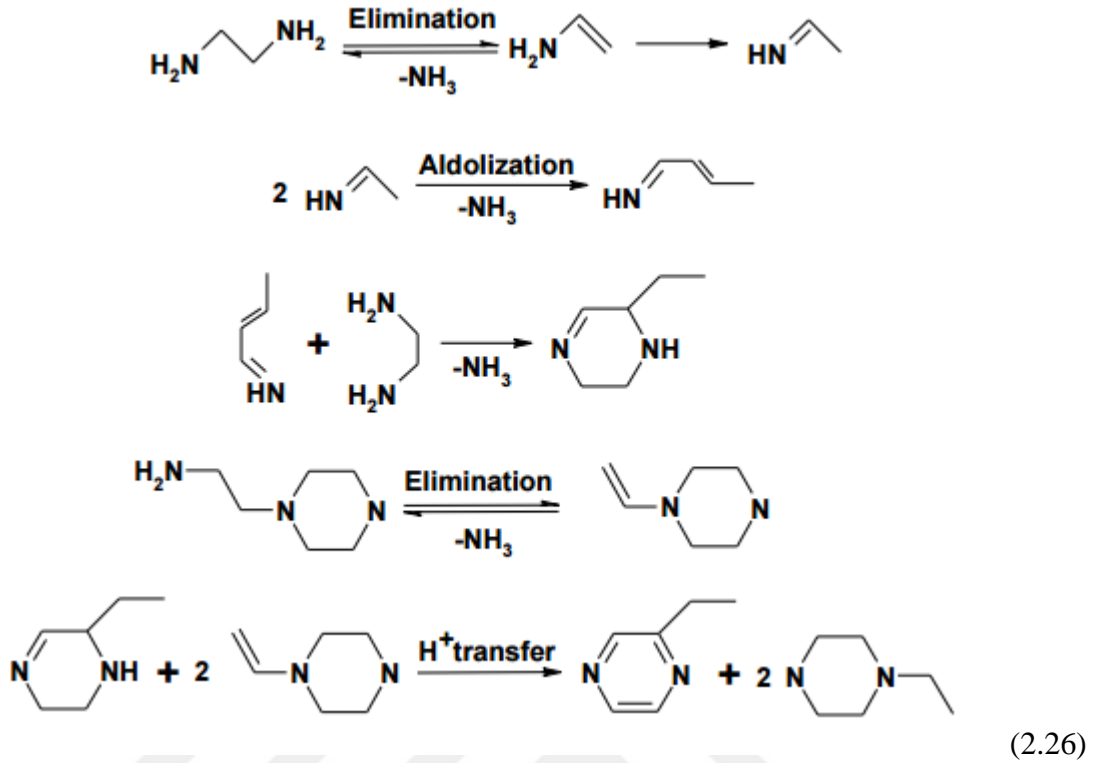
Etilen diaminden piperazin sentezi ve piperazinden TEDA (1,4-diazabisiklo [2,2,2] oktan) elde edilişi 350°C ısıda 101.325 kPa basınç altında reaksiyona sokulur.  $K_1 = 14$ ,  $K_2 = 21120875$ ,  $K_3 = 0.92$ ,  $K_4 = 665997$ . Bu reaksiyonda etilen diaminden %80 çıkımla piperazin elde edilmiştir. Piperazinden sentezlenen TEDA reaksiyon çıkımı %90 oranındadır.



Etilen diaminden piperazin ve piperazinden TEDA sentezi.

Yan ürünler öncelikle etilpirazin ve 2,3-dimetilpirazin ile temsil edilen N-etilpiperazin ve pirazinlerdir. Pirazin oluşumu Srinivas ve ark. tarafından tarif edilmiştir. Pirazinleri ve hidrojen üreten piperazin halkasının direkt hidrojenasyonu varsayarlar. Bununla birlikte, bu mekanizma asidik bir katalizör üzerinde pek muhtemel değildir. Reichle, çalışmasında [52], pirazin oluşumunu engellemek için hidrojeni bir taşıyıcı gaz olarak kullanmış ve hiçbir olumlu etki tespit etmemiştir. EPIP ve pirazinlerin oluşumundaki reaksiyon bizim elimizdeki [53] elimine etme, aldolizasyon ve hidrojen transfer reaksiyonlarının bir dizisi olarak açıklanmıştır.

Eliminasyon, aldollaşma ve hidrojen transferi yolu ile piperazin türevlerinin çeşitli reaksiyona sokulmaktadır.



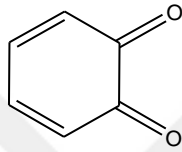
Eliminasyon, aldolizasyon ve hidrojen transfer reaksiyonları ile pirazin oluşumuna örnek

Piperazin türevleri arasında santral sinir sistemini uyararak amfetamin benzeri etki oluşturanlar bulunmaktadır. Bunlar tedavide kullanılan moleküller değildir ve son yıllarda yaygın bir şekilde kötüye kullanıldıkları bildirilmektedir [54]. Tıbbi amaçlar için kullanılmayan bu tür maddelere “tasarım ilaçları” denilmektedir. Tasarım ilaçları, genel olarak, gizli üretilen ve yasaklanmış ilaçlar listesinde yer almayan sokak ilaçlarını içerir. Bu tür maddeler, halüsinojen ya da narkotik etkili, yasaklanmış bir maddenin veya tıbbi endikasyonu olan bir ilacın moleküler yapısının değiştirilmesi ile elde edilir. Tıbbi kullanımlarının olmaması nedeni ile de uzun yıllar süren güvenlik testlerinden geçemediklerinden toksisiteyi tanımlanmamıştır. Maddelerin kendilerinin toksik etkileri yanında illegal üretim koşulları da insanda olumsuz etkilere yol açabilmektedir.

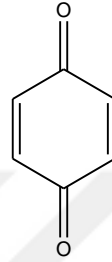
## 2.4. KİNONLAR

### 2.4.1. Kinonlar hakkında genel bilgi

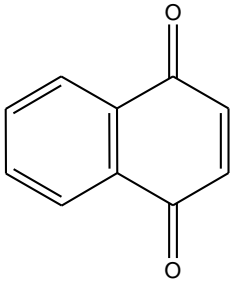
1837 yılında A.N.Voskrenski 2,5-sikloheksadien-1,4-dionu almış ve bu bileşiği kinon adlandırmıştı. Bundan sonra uygun yapıları tüm bileşikler kinonlar, A.N. Voskrenski tarafından alınan kinon ise para-benzokinon olarak adlandırmıştır [56-59]:



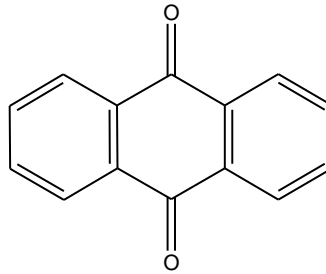
o-Benzokinon



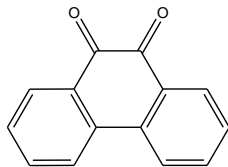
p-Benzokinon



p-Naftokinon



antrakinon

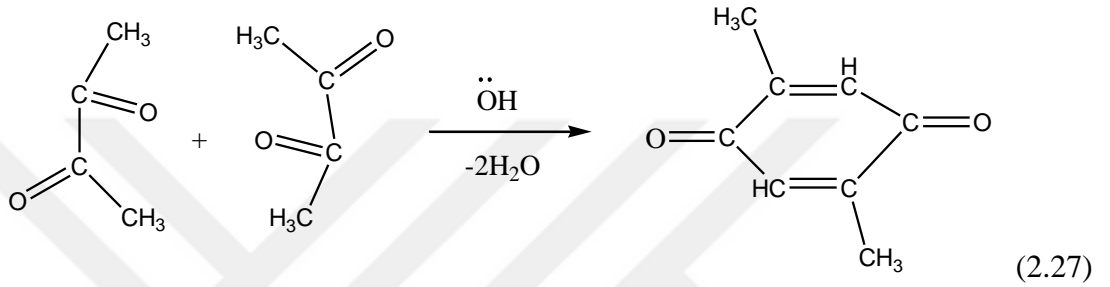


fenontrenkinon



### 2.4.3. Kinonların sentezi

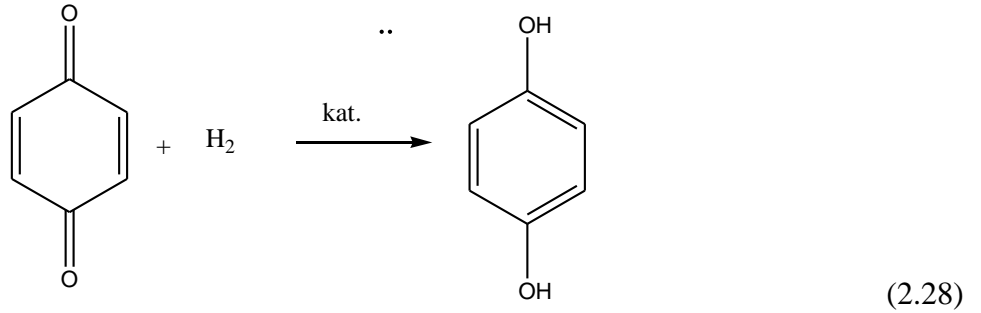
Kinonlar keskin kokulu, renkli sert bileşiklerdir. Önceden söylenildiği gibi, kinonlar anilinin, naftalinin, antrasenin, fenantrenin ve çeşitli iki atomlu fenollerin oksidlenmesinden elde edilir. Alifatik 1,2-diketonların baz ortamında kondensleşmesinden 2,5-dialkilbenzokinonlar elde edilir[60,61]:



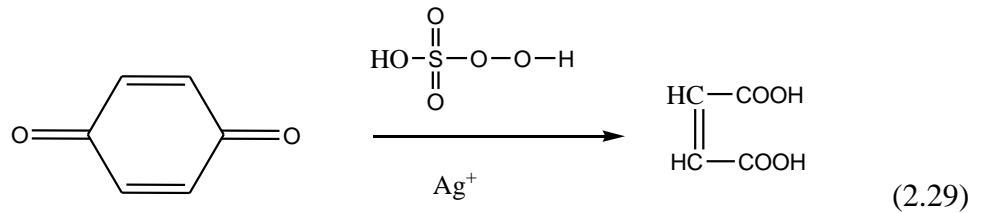
### 2.4.4. Kinonların Kimyasal özellikleri ve reaksiyonları

Para-benzokinon çok sayıda reaksiyon vermektedir [62-65].

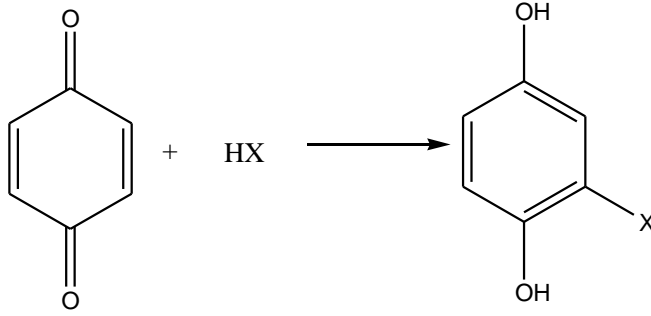
1. Kinonlar indirgendiklerinde dihidroksibenzin bileşiği verirler:



2. p-Benzokinon,  $\text{Ag}^+$  varlığında sülfanik asitle yükseltgenmesinden elde edilir:



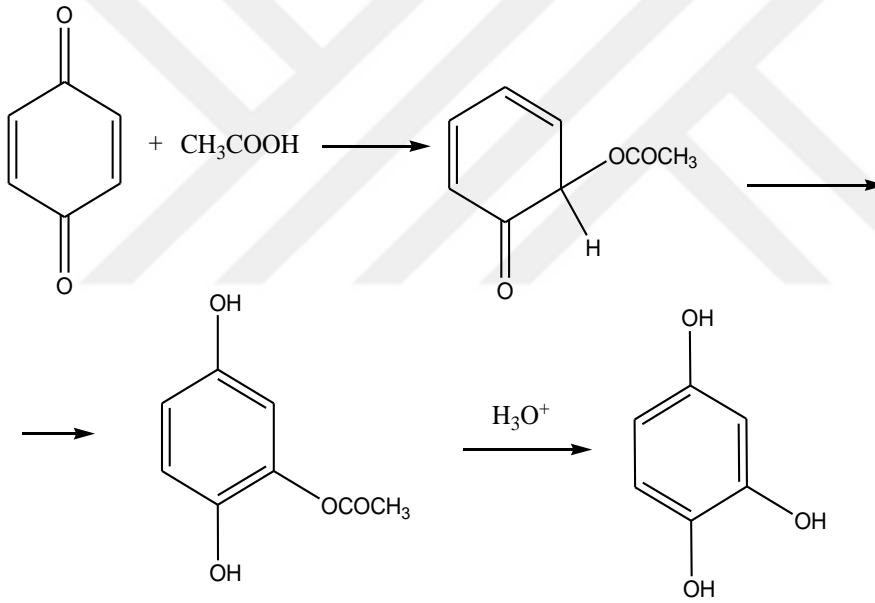
3. p-Benzokinon bazı reaktifler ile 1,4- konumunda birleşerek kendini  $\alpha$ -,  $\beta$ - doymamış keton gibi gösterir:



X= Cl; CH<sub>3</sub>COO; CH<sub>3</sub>O; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH vs.

(2.30)

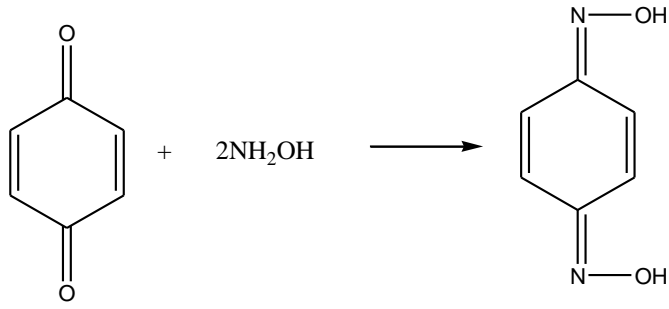
Bu metod ile fenol-1,2,4-trihidroksilbenzen elde edilir:



(2.31)

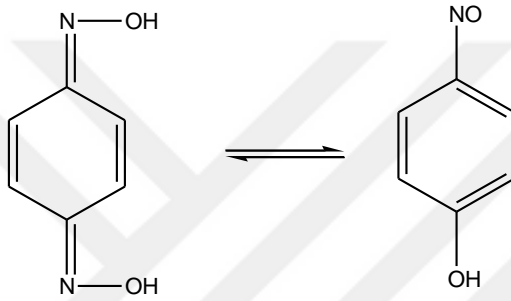
Belirlenmiştir ki,  $\alpha$ -,  $\beta$ - doymamış ketonlarla karşılaştırıldığında p-benzokinon ile birleşme daha kolay olmaktadır. Bu, birleşme sonucunda enerji almasına imkan veren aromatik sisteminin yaranması ile izah olunur[66].

4. p-Benzokinon hidroksilaminle reaksiyonunda dioksim elde edilir [67]:



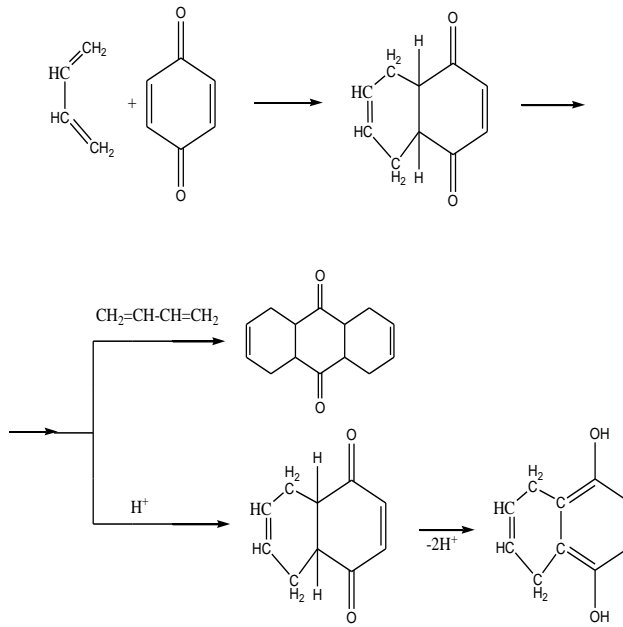
(2.32)

Benzokininun monooksimi fenolün mitrolaşmasından elde edilir. O, nitrofenollerle tautomerdir:



(2.33)

5. p-Benzokininon aktif dienofil olarak Diels-Alder reaksiyonu verir:

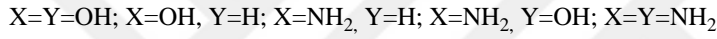
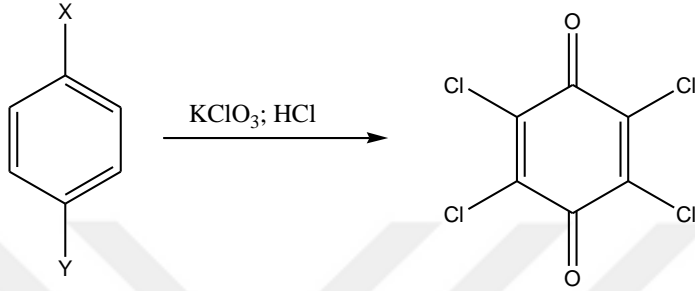


(2.34)

Butadienle reaksiyon zamanı mono- ve diaddukt oluşuyor. Asit iştirakında monoaddukt hidrokinonun türemesine çevriliyor:

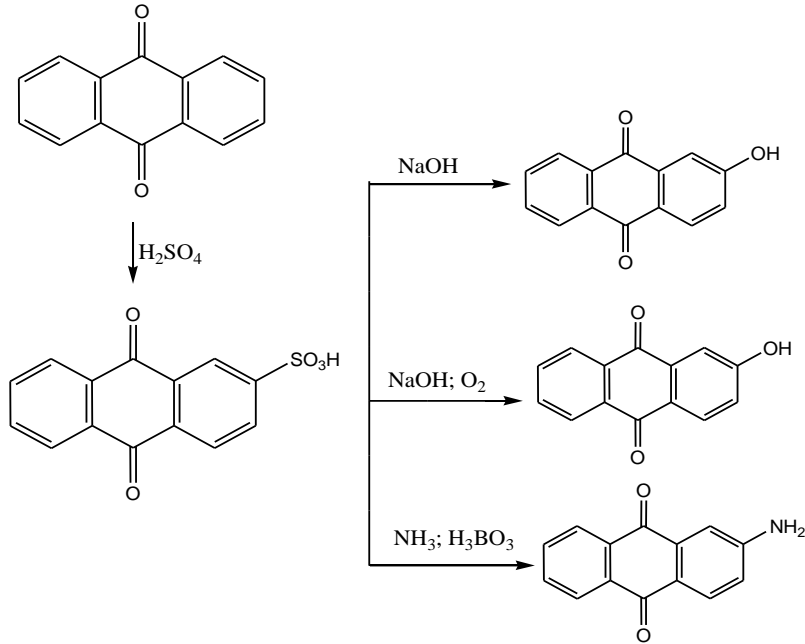
Kinonlar yükseltgendiricidirler

Örneğin, sulu çözeltilerinde kinonlar iyodit anyonun serbest iyoda yükseltgenirler. Elektronakseptor grubu olan kinonlar oksitleştirici gibi daha aktiftir. Oksitleştirici gibi genelde kloranil adlanan tetraklor-p-benzokinon kullanılır. Anilini, fenolü, n-aminfenolü, hidrokinonu ve p-fenilendiamini potassiumklorat ve klörür asit ile ısıtılarak elde edilir [68-71].



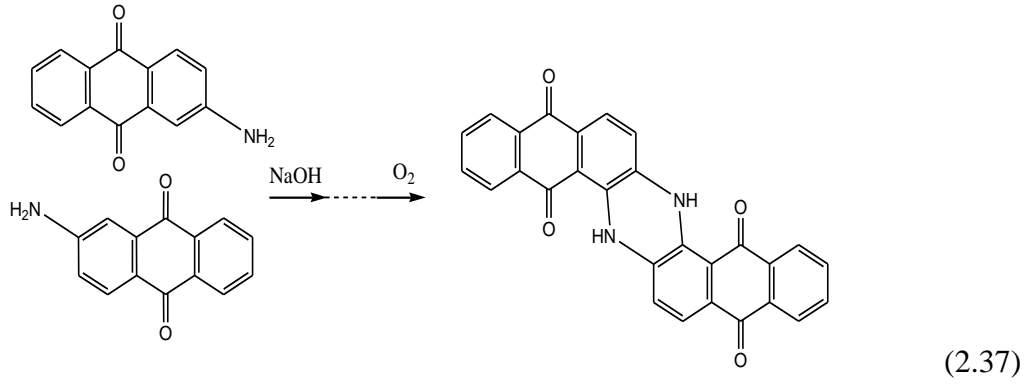
(2.35)

Kinonlardan antrakinon ile ilgili çok çalışma bulunmaktadır. Antrakinon sülfürik asit ile ısıtılmasından antrakinon-2-sülfo asit verir, sonuncu antrakinon-2-sülfo asit 2-hidroksi-, 1,2-dihidroksi- ve 2-aminantrakinonların eldelerinde başlangıç bileşiğidir [72,73]:

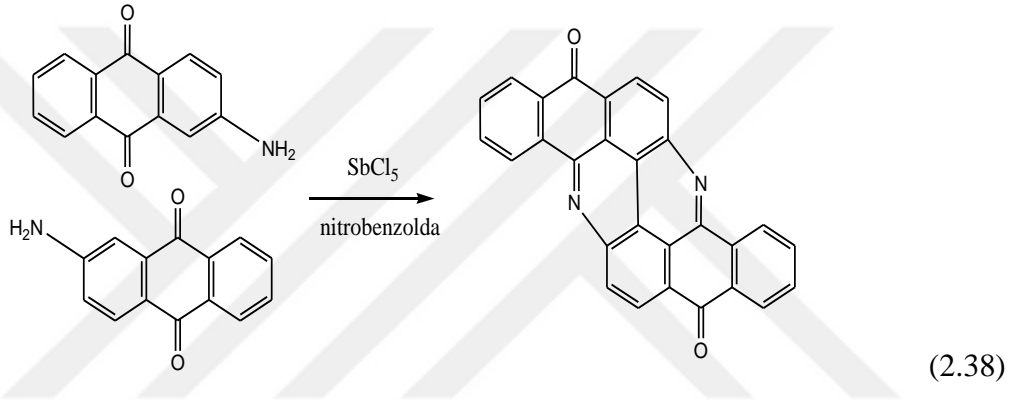


(2.36)

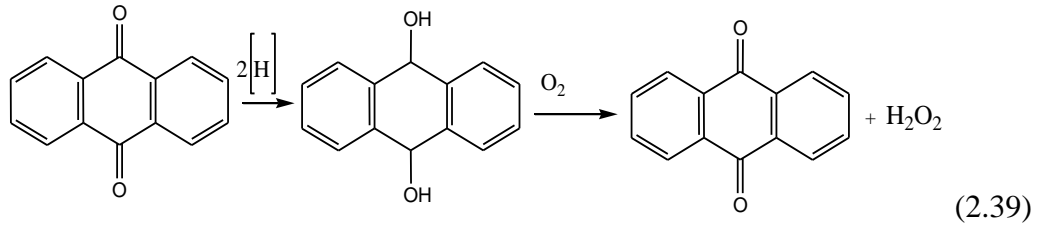
2-aminantrakinonun baz ile eritilmesinden ve onun sonraki oksitleşmesinden boyar maddesi elde edilir:



Kondensleşme  $\text{SbCl}_5$  eşliğinde reaksiyona sokulduktaki sarı flavantren boyar maddesi oluşuyor:



Antrakinon baz ortamında çinko ile indirgendiğinde antrahidrojene dönüşüyor, sonuncu bileşiğin havanın oksijeni ile oksitlenmesinden hidrojen peroksit oluşuyor [74,75]:



Bu reaksiyon hidrojen peroksitin katı halde elde edilmesinde kullanılmaktadır.

Kinon yapısındaki N-, S- ve O- nükleofillerle değişik çözücü ortamlarındaki reaksiyonları son yıllarda pek çok çalışmada yer almıştır [76-78]. Sentezlenen yeni bileşiklerin antifungal aktiviteleri *Candida tenuis* ve *Aspergillus niger* bakterilerine karşı difüzyon metoduyla, antibakteriyal aktiviteleri ise *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* ve *Mycobacterium luteum* bakterilerine karşı seri difüzyon metoduyla incelenmiştir [79-83]. Kinon bileşiklerinin ayrıca

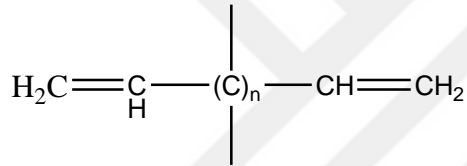
polimer ile reaksiyonları da araştırılmış ve yeni kinon-amin polimerleri sentezlenmiştir [84]. Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir [85].

## 2.5. DİENLER

### 2.5.1. Dienler hakkında genel bilgi

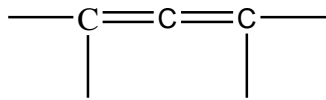
Alkadienler  $C_nH_{2n-2}$  genel formülüne sahip karbon-karbon zincirinde iki ikili bağ bulunduran hidrokarbonlardır. İkili bağın bileşikde pozisyonuna göre dienler üç sınıfa ayrılır[86]:

-İzole dienler, vinil grupları arasında bir veya bir kaç tane metilen grupları bulunan alkadienlerdir:

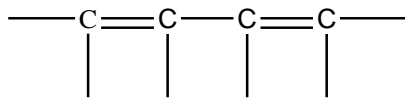


Bu tip alkadienlerin karakteri alkenlerden çok az farklıdır.

- kumule dienler, ikili bağların her ikisinin aynı karbon atomunda bulunduğu alkadienlerdir:

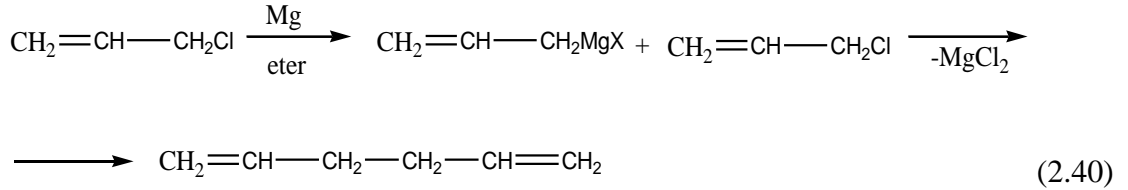
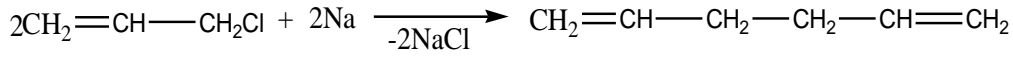


- konjuge dienler ikili bağları komşu olan, yani her iki vinil grubunun birbirine komşu olduğu alkadienlerdir:

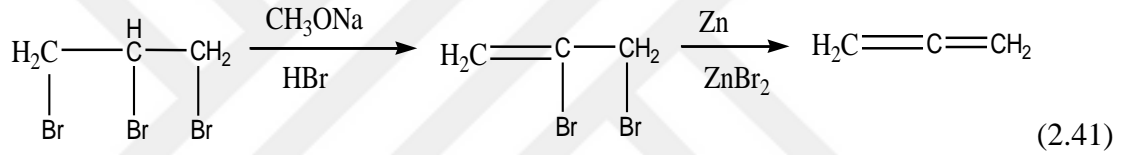


### 2.5.2. Dienlerin elde edilme yöntemleri.

Diallil (1,5-hekzadien) allilklörür veya allilbrom'un metallerle (Na, Mg) reaksiyonundan kolaylıkla elde edilir[87]:

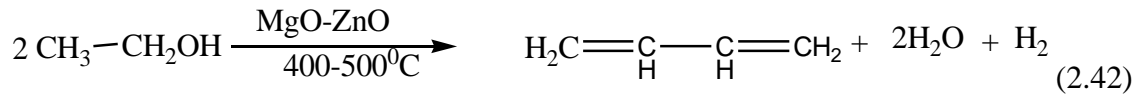


Allenlerin ilk örneği olan propadien (allen), 1,2,3-tribrompropan'ın aşağıda verilen reaksiyonundan elde edilir:

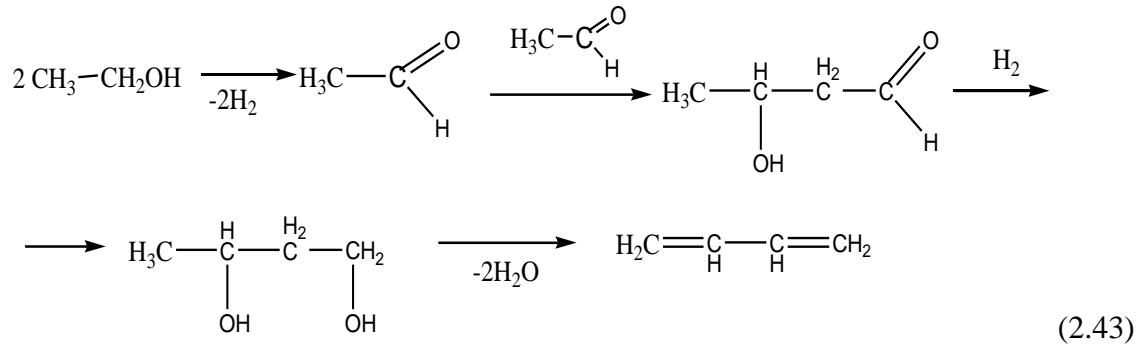


İkili bağları komşu olan basit dienler büyük pratik önem taşıdığından onlar için elverişli elde edilmiş yöntemleri geliştirmişler[88].

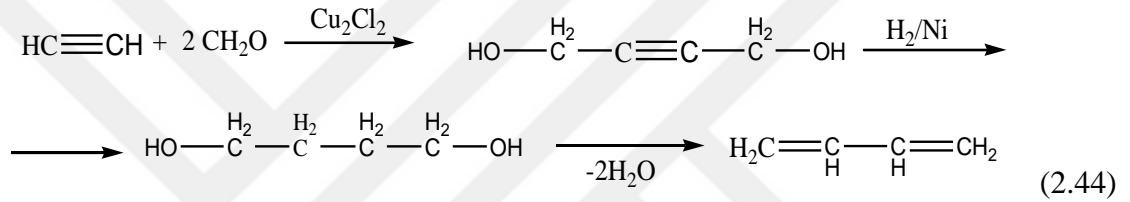
Divinilin ilk sanayide elde edilmiş yöntemi 1932 yılında S.V.Lebedev tarafından hazırlanmıştır. Yöntem dehidratlaşdırıcı, hidrojenleşdirici ve dihidrojenleşdirici katalizatörler ortamında reaksiyona giriyor[89]:



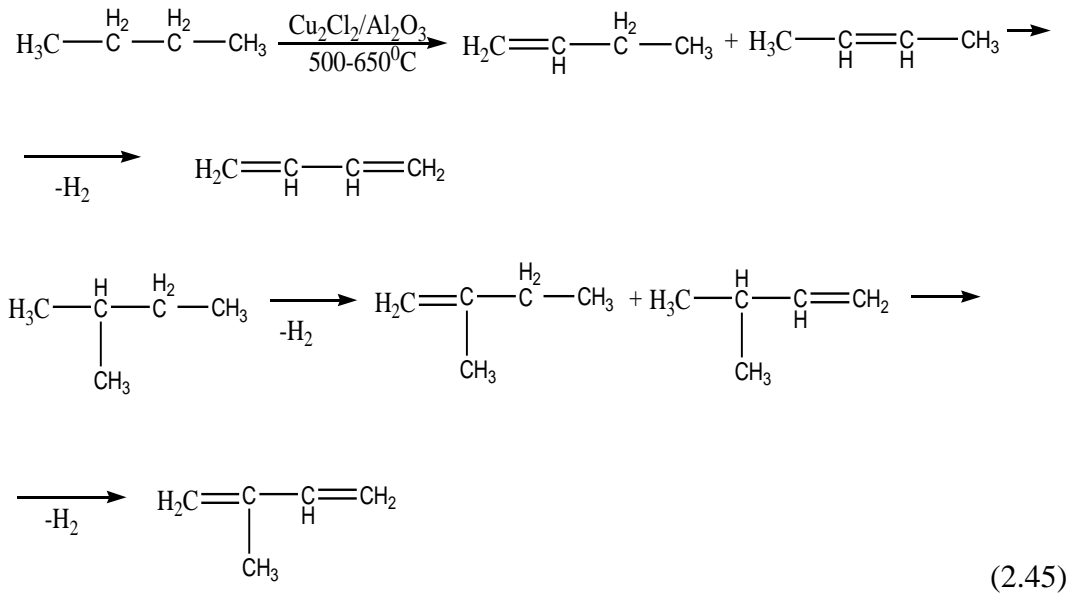
Reaksiyon aşağıda verilen mekanizma ile gerçekleşiyor:



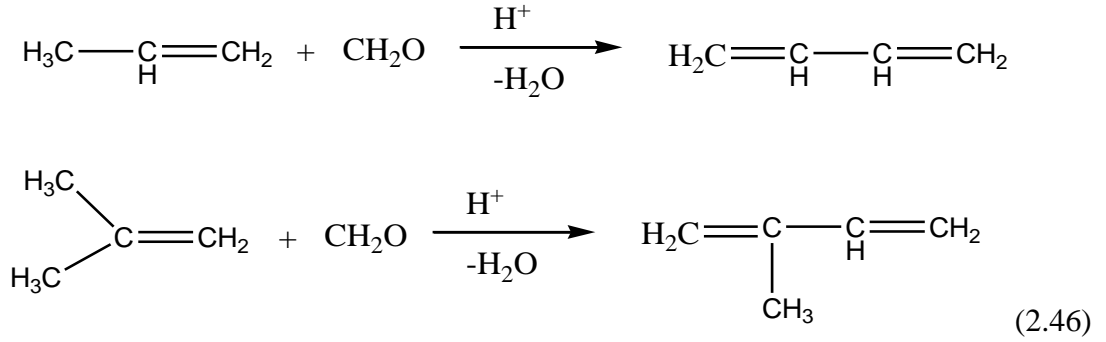
Divinilin diğer önemli reaksiyonu Reppe reaksiyonudur:



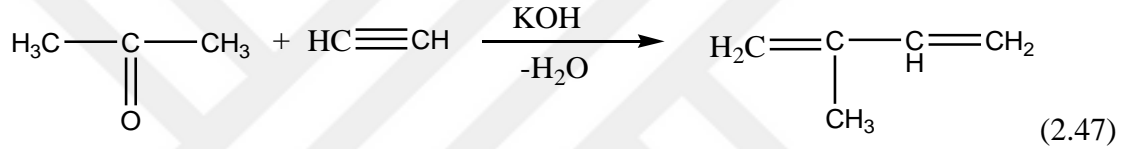
Alüminyum katalizörü ortamında butanın, pentanın veya butan-butilen ve pentan-amilen fraksiyonundan dehidrojenleşmesidir:



Divinil ve izopren asit ortamında uygun alkenlerin-propilen ve izobutilenin formaldehitle reaksiyonundan elde edilir[89]:



Laborator ortamında Favorovski reaksiyonu izopren KOH ortamında asetonun asetenle reaksiyonundan elde edilir:



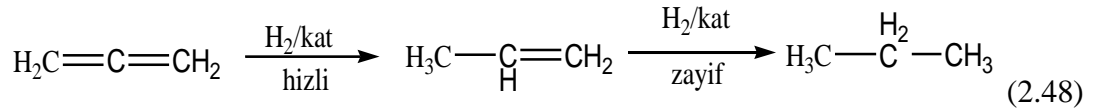
### 2.5.3. Dienlerin Fiziksel özellikleri:

Oda sıcaklığında divinil gaz halinde, izopren ve diğer sade alkadienler ise sıvı halinde bileşiklerdir.

1,3-Butadienin  $\pi$  moleküler orbitallerinin ikisi bağlayıcı molekül orbitallerdir. Temel halde bu orbitallerin her biri dört  $\pi$  elektronunu, ikişer adet, spin çiftleşmiş elektronlar şeklinde bulundurur. Diğer 2  $\pi$  moleküler orbital karşıtbağlayıcı moleküler orbitallerdir. Temel halde bu orbitaller boşdur. 1,3-Butadien, 217 nm dalga boyunda bir ışık soğurduğunda bir elektron, en yüksek dolu moleküller orbitalden (HOMO), en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) çıkabilir.

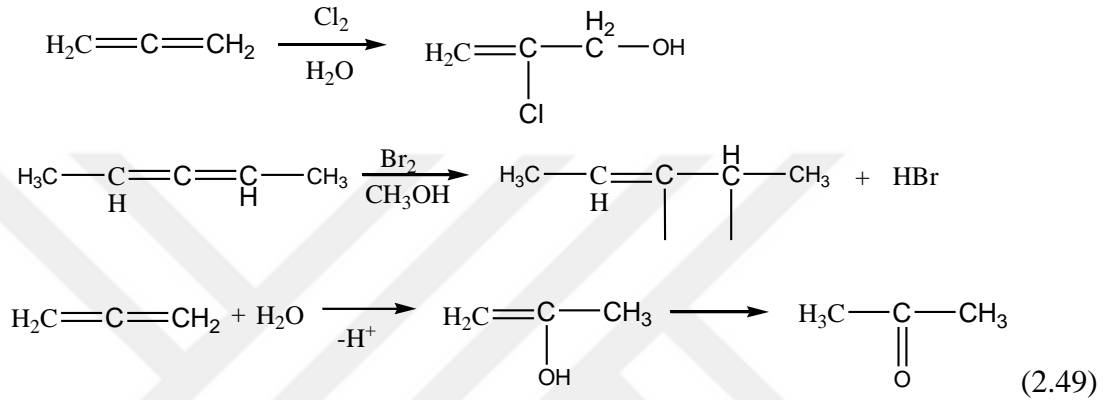
### 2.5.4. Dienlerin Kimyasal özellikleri ve reaksiyonları.

Allende karbon-karbon ikili bağlarından biri alkenlerdeki ikili bağa nispeten daha kolay hidrojenleşir:

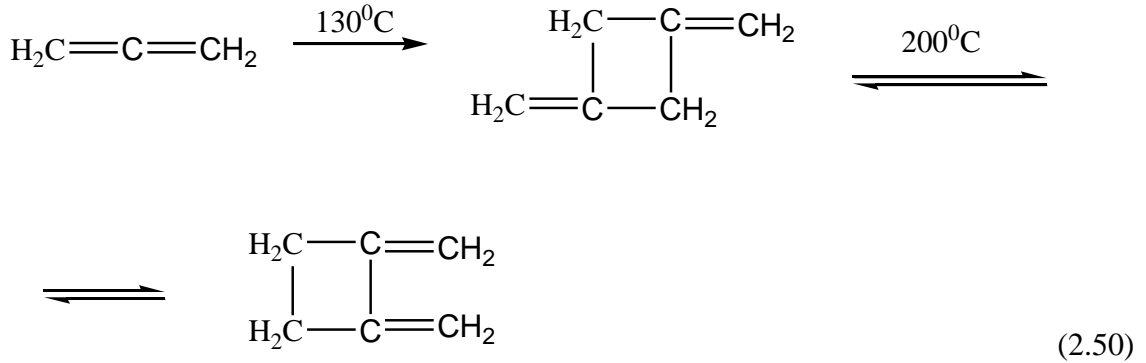


Allenin hidrojenleşme enerjisi propilenin hidrojenleşmesinden 2 defa hızlı, bu da onun kimyasal özelliklerini artmasına neden oluyor.

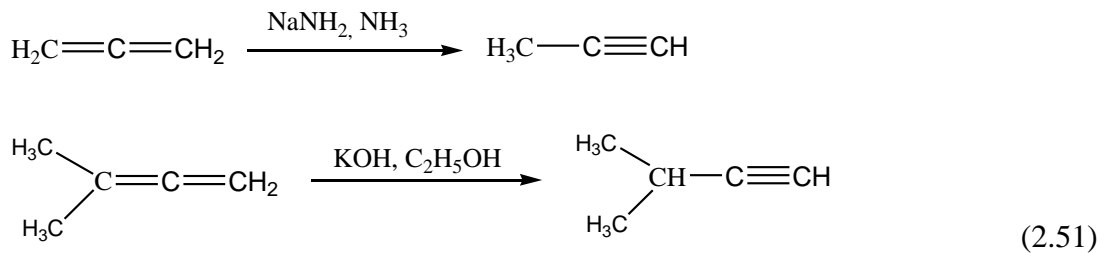
Allenin, su, alkol ve bromla reaksiyonu aşağıdaki gibi reaksiyona giriyor[90]:



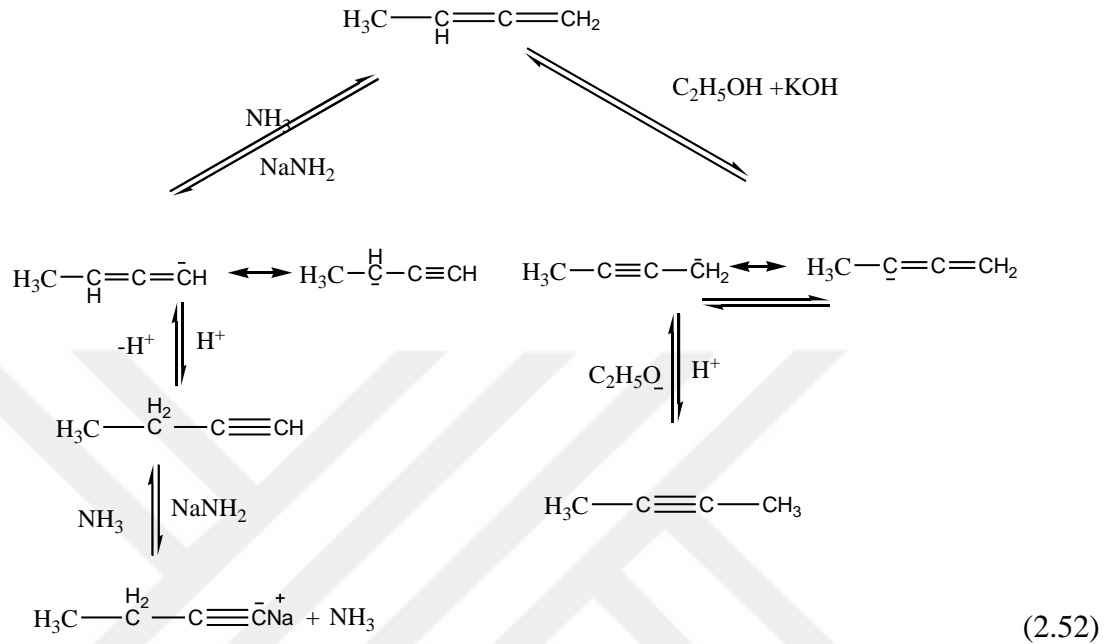
Isıtılan allen 1,3-dimetilensiklobutan dimerleşir, ısıyı artırdıkta 1,2-dimetilensiklobutana izomerleşir, daha yüksek ısılarda ise çeşitli oligomerler oluşturur:



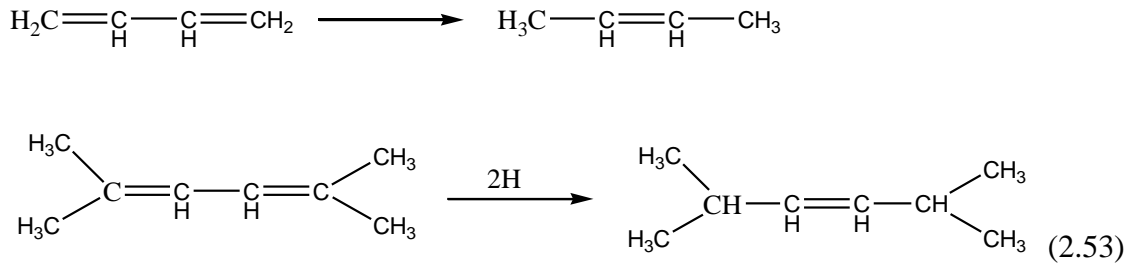
Allen onunla aynı terkibli metilenasetilenle nispeten daha kararsızdır. Güçlü baz ortamında allenler uygun alkinlere izomerleşir:



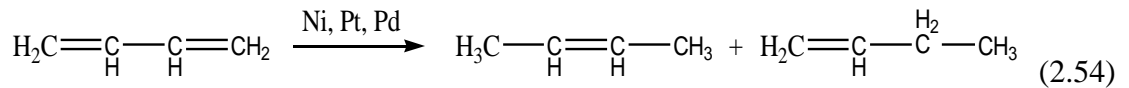
Amonyak ortamında sodyum amidin etkisi ile metilallen etilasetilene, baz ve alkol ortamında ise dimetilasetilene izomerleşir. Bu olay dimetilasetilenin daha dengeli olması ve ve sodyum amid ortamında etilasetilenin sodyum tuzu formasında daha kolay ayrılması ile izah olunur[88]:



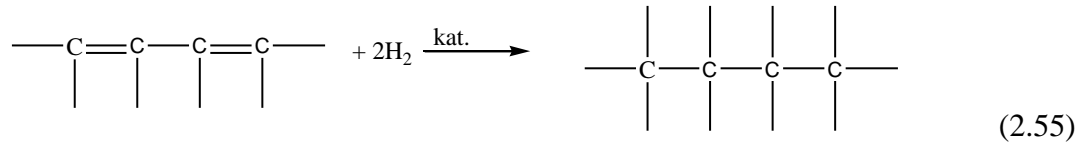
Alkenlerden farklı olarak divinil alınan andaki hidrojenle 1,4-pozisyonunda hidrojenleşiyor.



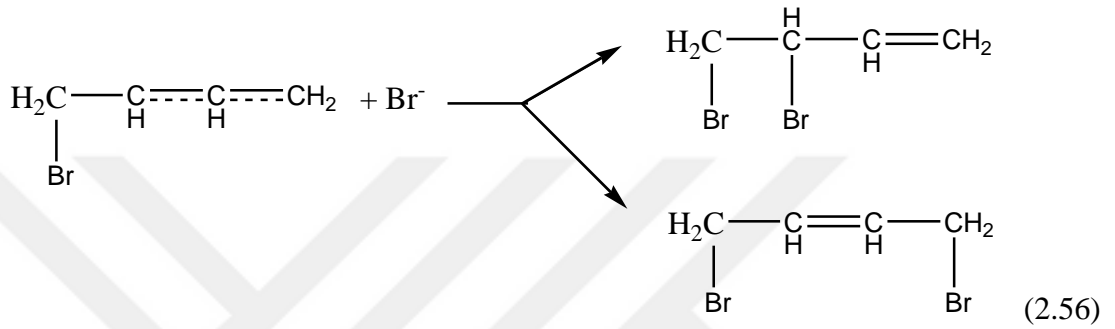
Hidrojenleştirici katalizörlerin (Ni, Pt, Pd) ortamında 1,2- ve 1,4- bileşikleri elde ediliyor[100]:



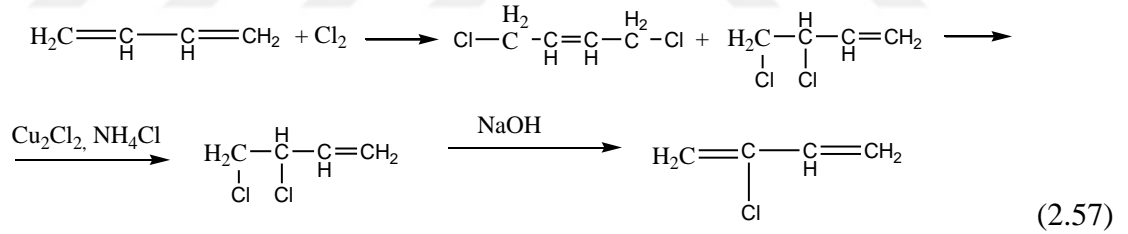
Hidrojen fazla götürüldüğü zaman dienler uygun alkana kadar hidrojenleşir:



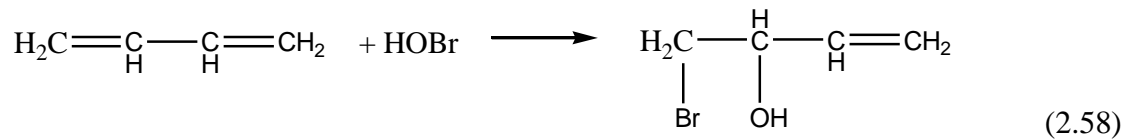
Bir molekül butadien bir molekül elektrofil reaktif ile reaksiyona girdiğinde reaksiyon ortamına bağlı olarak genelde 1,2- veya 1,4- katılma bileşikleri elde edilir. Örneğin, butadien'in bromlaşma reaksiyonları aşağıdaki mekanizma ile gerçekleşiyor:



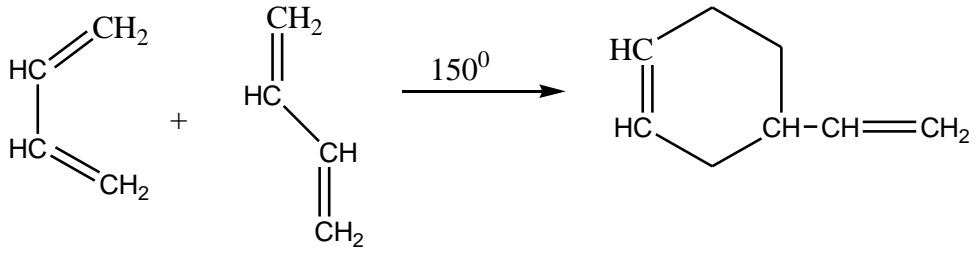
Klorun divinile uygun birleşme reaksiyonu polimerleşme ürünü için gerekli olan kloroprenin elde edilmesinde kullanılır:



Halojenleşme ve hidrojenleşme reaksiyonlarından farklı olarak divinilin hipohalojenleşme reaksiyonu genelde 1,2- karbon atomuna birleşme ile gerçekleşiyor:

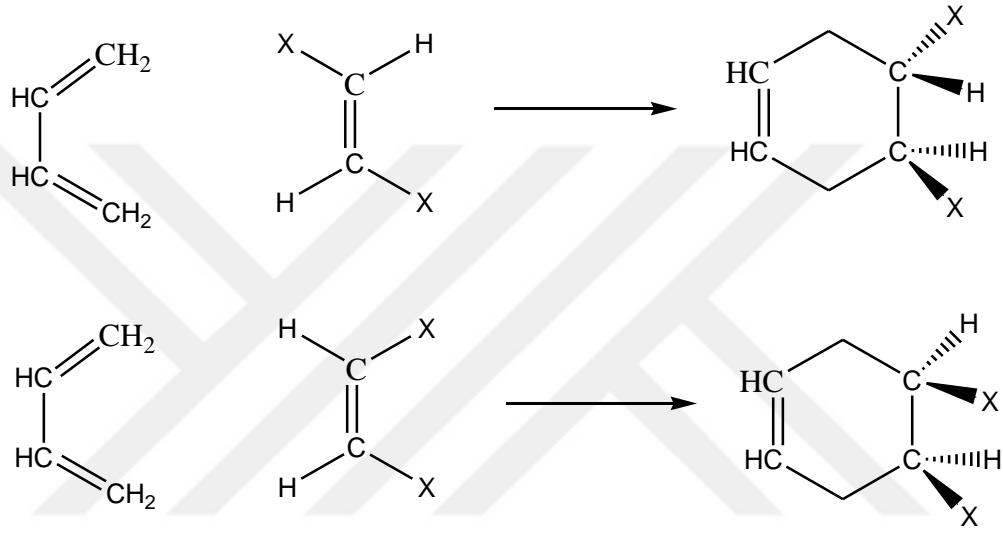


S.B.Lebedev tarafından 150°C'de divinil divinil siklodimerleşmektedir. Bu zaman bir divinil molekulu dienofil gibi 1,2- pozisyonunda reaksiyona giriyor:



(2.59)

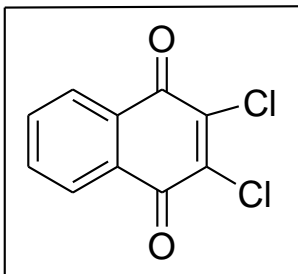
Reaksiyonda dienofilin konfigurasyon deęişmemektedir:



(2.60)

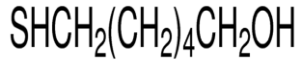
## 2.6. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

### 2.6.1. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon



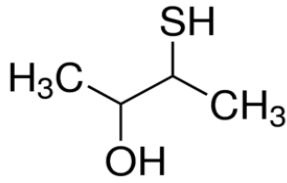
Molekül formülü:  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Molekül ağırlığı: 227,05 g/mol. Altın sarı renğinde kristal şeklinde bulunan organik bir bileşiktir. E.n.: 192-195°C (Süblimleşme >32°C). K.n.: 275°C. Soğuk suda az çözünür, organik çözücülerde ise kolayca çözünür.

### 2.6.2. 6-merkпто-1-heksamol



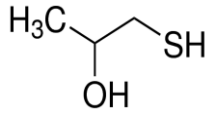
Kapalı Formül:  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{SO}$ . Molekül ağırlığı: 134,24 g/mol kütlesine sahip keskin kokulu bir tiyoldür. Kaynama noktası: 225° C. Yoğunluk: 0,981 g/mL. Parlama noktası: 110 °C.

### 2.6.3. 3-merkпто-2-butanol



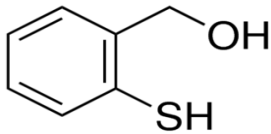
Molekül Formül:  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}$ . Molekül ağırlığı: 106,09 g/mol kütlesine sahip keskin kokulu bir tiyoldür. Kaynama noktası: 59-61 °C. Yoğunluk: 0,999 g/mL. Parlama noktası 67 °C.

### 2.6.4. 1-merkпто-2-propanal



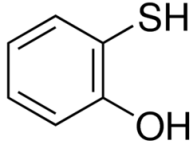
Molekül Formül:  $\text{C}_3\text{H}_8\text{SO}$ . Molekül ağırlığı: 92,16 g/mol kütlesine sahip keskin kokulu bir tiyoldür. Kaynama noktası: 58-61 °C. Yoğunluk: 1,048 g/ml. Parlama noktası 63 °C.

### 2.6.5. 2-merkпто-benzil alkol



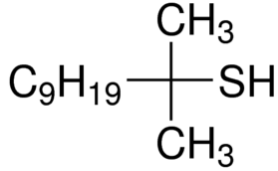
Molekül Formül:  $\text{C}_7\text{H}_8\text{SO}$ . Molekül ağırlığı: 140,20 g/mol kütlesine sahip keskin kokulu bir tiyoldür. Erime noktası: 31-32 °C. Yoğunluk: 1,21 g/ml. Parlama noktası 113 °C.

### 2.6.6. 2-merkaptofenol



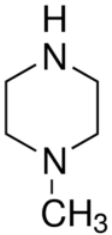
Molekül Formül:  $C_6H_6SO$ . Molekül ağırlığı: 126,18 g/mol kütlesine sahip keskin kokulu bir tiyoldür. Yoğunluk: 1,255 g/mL. Parlama noktası 110 °C.

### 2.6.7. Tert-dodesilmerkaptan



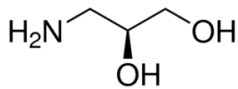
Kapalı Formül:  $C_{12}H_{26}S$ . Molekül ağırlığı: 202,40 g/mol kütlesine sahip keskin kokulu bir tiyoldür. Kaynama noktası: 227-248 °C. Yoğunluk: 0,86 g/mL. Parlama noktası 97 °C.

### 2.6.8. 1-metilpiperazin



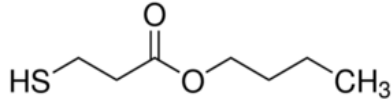
Molekül Formül:  $C_5H_{12}N_2$ . Molekül ağırlığı: 100,16 g/mol kütlesine sahip piperazindir. Kaynama noktası: 138 °C. Yoğunluk: 0,903 g/mL. Parlama noktası 39 °C.

### 2.6.9. 3-amino-1,2-propandiol



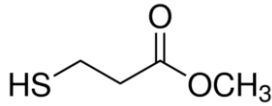
Molekül Formül:  $C_3H_9NO_2$ . Molekül ağırlığı: 91,11 g/mol kütesine sahip dihidroksi amindir. Kaynama noktası: 264-265 °C. Yoğunluk: 1,175 g/mL. Parlama noktası 113 °C.

#### 2.6.10. Butil-3-merkaptopropiyonat



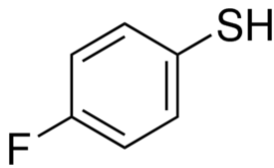
Molekül Formül:  $C_7H_{14}SO_2$ . Molekül ağırlığı: 162,25 g/mol kütesine sahip keskin kokulu ester gruplu bir tiyoldür. Kaynama noktası: 101 °C. Yoğunluk: 0,999 g/mL. Parlama noktası 93 °C.

#### 2.6.11. Metil-3-merkaptopropiyonat



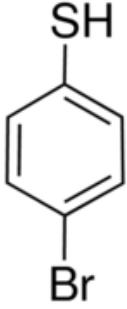
Molekül Formül:  $C_4H_8SO_2$ . Molekül ağırlığı: 120,17 g/mol kütesine sahip ester gruplu keskin kokulu bir tiyoldür. Kaynama noktası: 54-55 °C. Yoğunluk: 1,085 g/mL. Parlama noktası 60 °C.

#### 2.6.12. 4-florotiyofenol



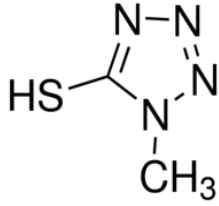
Molekül Formül:  $C_6H_5SF$ . Molekül ağırlığı: 128,17 g/mol kütesine sahip keskin kokulu bir tiyoldür. Yoğunluk: 1,203 g/mL. Parlama noktası 54 °C.

### 2.6.13. 4-bromotiyofenol



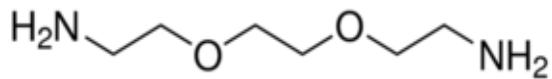
Molekül Formül:  $C_6H_5SBr$ . Molekül ağırlığı: 189,07 g/mol kütlesine sahip keskin kokulu bir tiyoldür. Erime noktası: 73-76 °C. Kaynama noktası: 239 °C. Yoğunluk: 1,051 g/mL.

### 2.6.14. 5-merkaptto-1-metil tetrazol



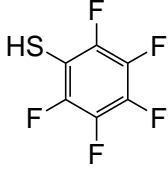
Molekül Formül:  $C_2H_4N_4S$ . Molekül ağırlığı: 116,14 g/mol kütlesine sahip keskin kokulu bir tiyoldür. Erime noktası: 125-128 °C.

### 2.6.15. 2 2'-(etilendioksi)bis(etilamin)



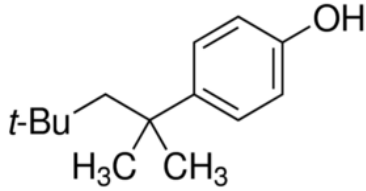
Molekül Formül:  $C_6H_{16}N_2O_2$ . Molekül ağırlığı: 148,20 g/mol kütlesine sahip keskin kokulu bir diamindir. Kaynama noktası: 105-109 °C Yoğunluk: 1,015 g/mL. Parlama noktası 121 °C.

### 2.6.16. Pentafloro tiyo fenol



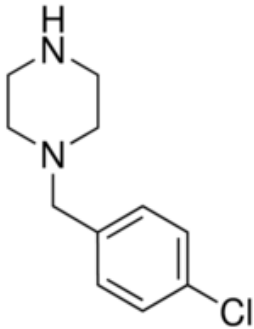
Molekül Formül:  $C_6HF_5S$ . Molekül ağırlığı: 200,13 g/mol kütlesine sahip keskin kokulu bir tiyoldür. Erime noktası:  $-24\text{ }^\circ\text{C}$ . Kaynama noktası:  $143\text{ }^\circ\text{C}$ . Yoğunluk: 1,57 g/mL. Parlama noktası  $51\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.6.17. 4-t- oktil fenol



Molekül Formül:  $C_{14}H_{22}O$ . Molekül ağırlığı: 206,32 g/mol kütlesine sahip fenoldür. Erime noktası:  $79-82\text{ }^\circ\text{C}$ . Kaynama noktası:  $175\text{ }^\circ\text{C}$ . Yoğunluk: 0,07 g/mL.

### 2.6.18. 1-(4-klorbenzil)piperazin



Molekül Formül:  $C_{11}H_{15}ClN_2$ . Molekül ağırlığı: 210,70 g/mol kütlesine sahip piperazindir. Kaynama noktası:  $104-106\text{ }^\circ\text{C}$ . Yoğunluk: 1,140 g/mL. Parlama noktası

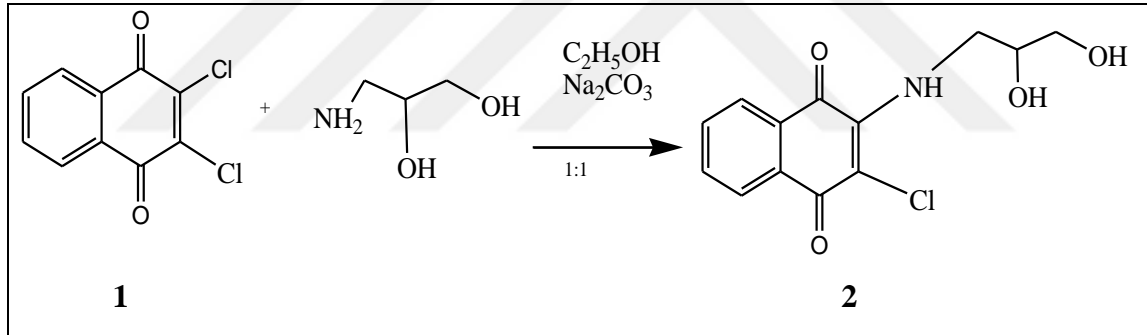
### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. YENİ SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİNİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

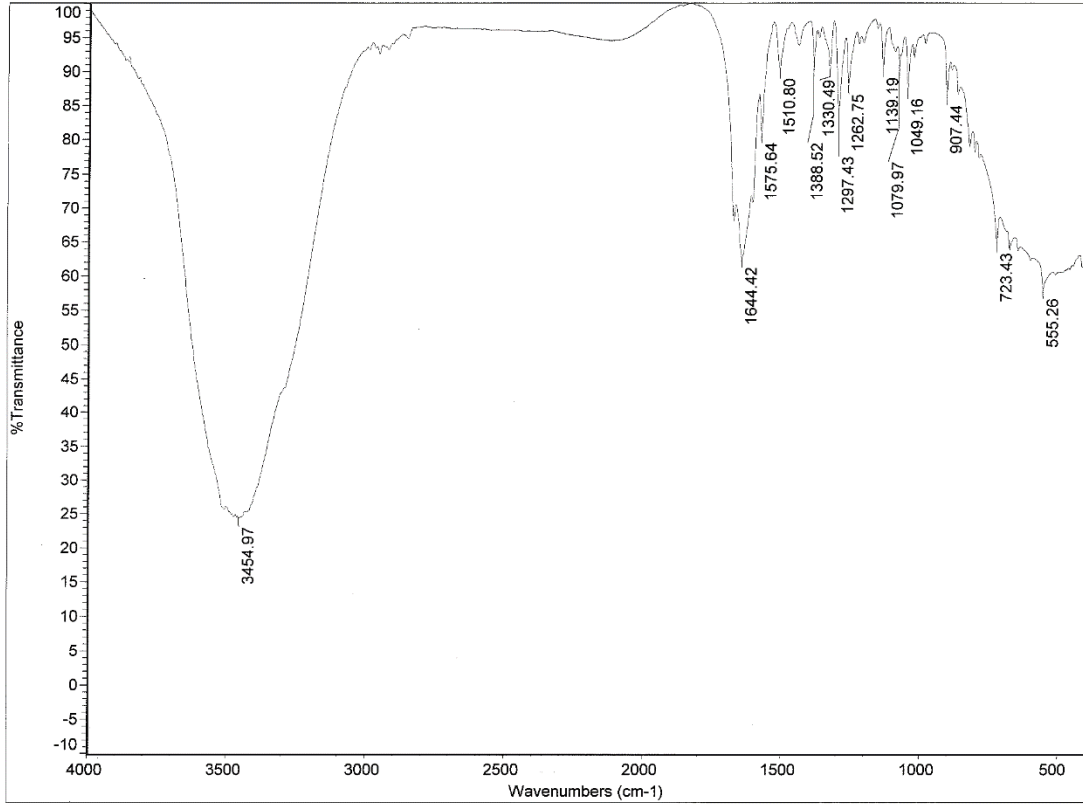
Bu bölümde deneysel çalışmalarda elde edilen ürünlerin spektroskopik verileri ve bu yapıları destekleyen analiz sonuçları (Mikroanaliz, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS) verilmektedir.

##### 3.1.1. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon ile 3-amino 1,2 propandiol Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-Naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 3-amino-1,2 propandiol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinen *N*-Süstitüe Naftakinon **2** [91] bileşiği elde edildi. Sentezlenen bu bileşik, kolon kromatografisi ile ayrıldı ve kristallendirildi. **2** bileşiği kırmızı renkli ve kararlıdır.

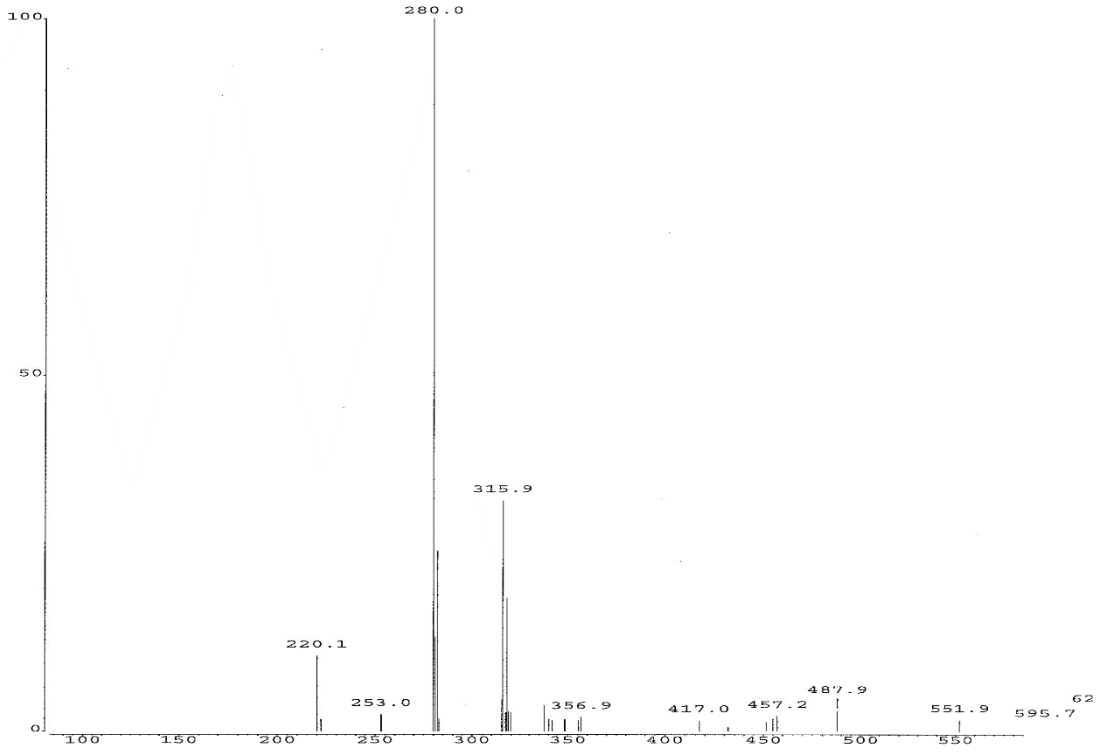


**2** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; amin (N-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3454 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü. Naftakinon yapısındaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1644 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1575 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü. **2** bileşiği IR spektrumunda ayrıca karakteristik OH- grubu bantları da gözlemlendi. -NH- ve -OH gerilme titreşimleri IR spektrumunda girişim yapmıştır.



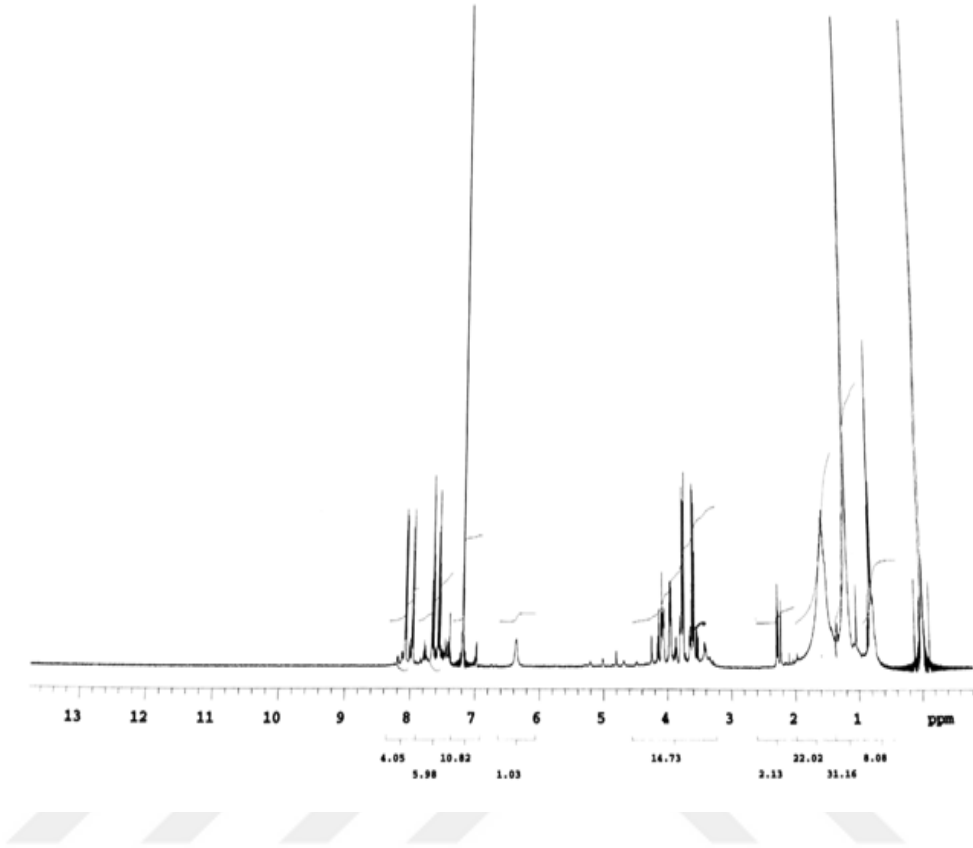
Şekil 3.1: 2 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{13}H_{12}ClNO_4$  ( $M_A = 281.69$  g/mol) olan **2** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **2** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 280$   $[M-H]^-$  olarak belirlendi.



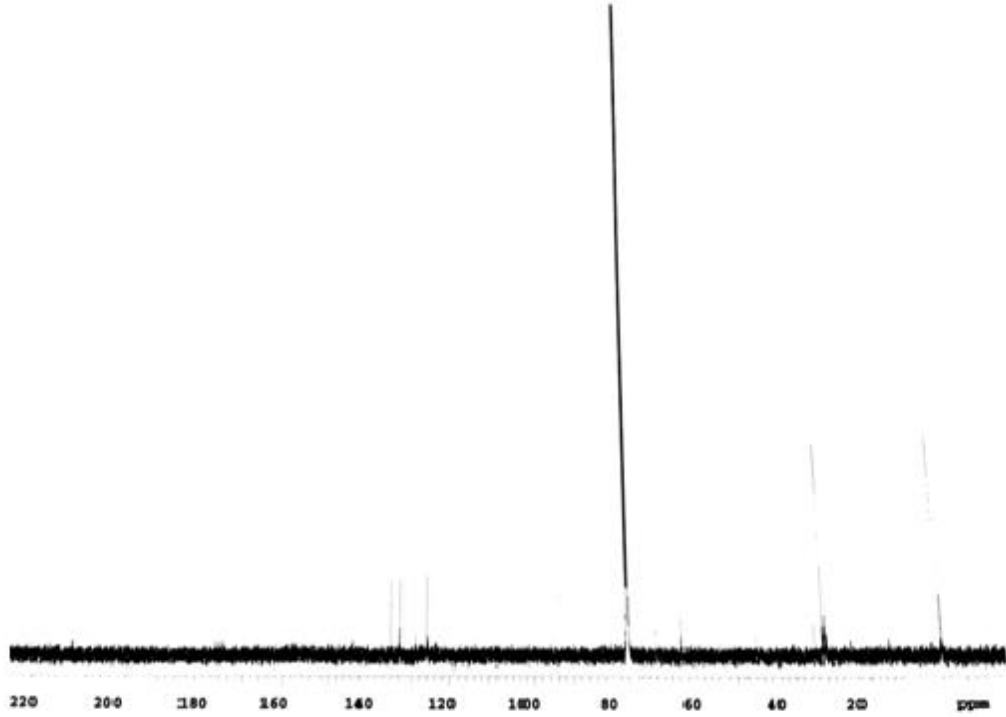
**Şekil 3.2:** 2 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

2 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; (-OH, NH) grubunda bulunan protonlar singlet olarak  $\delta = 1.53\text{-}1.60$  ppm'de, (-NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) grubunda bulunan protonlar singlet olarak  $\delta = 2.29$  ppm'de, (-CH-OH) grubunda bulunan protonlar multiyet olarak  $\delta = 3.97\text{-}3.93$  ppm'de, (-OCH<sub>2</sub>) grubunda bulunan protonlar multiyet olarak  $\delta = 4.13\text{-}4.05$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $\text{H}_{\text{arom}}$ ) ise  $\delta = 7.96\text{-}8.07$  ppm'de multiyet olarak görüldü.



**Şekil 3.3:** 2 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

2 bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 45.82$  ppm'de ( $\text{NH-CH}_2$ ),  $\delta = 70.07$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ),  $\delta = 75.56$  ppm'de ( $\text{CH-OH}$ ) görülürken, aromatik gruba ( $C_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar 133.90, 131.54, 128.93, 125.86 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ( $\text{C=O}$ ) ait karbonlar ise  $\delta = 179.50$ , 179.00 ppm'de gözlemlendi.

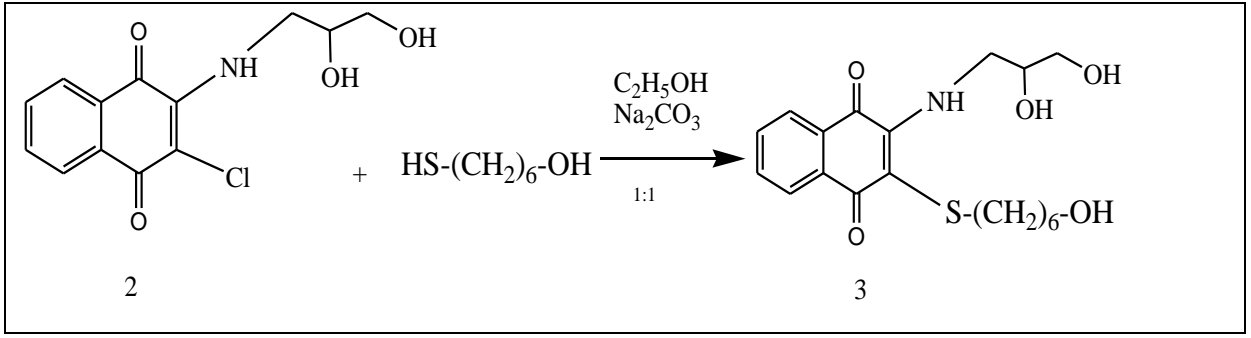


Şekil 3.4: 2 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

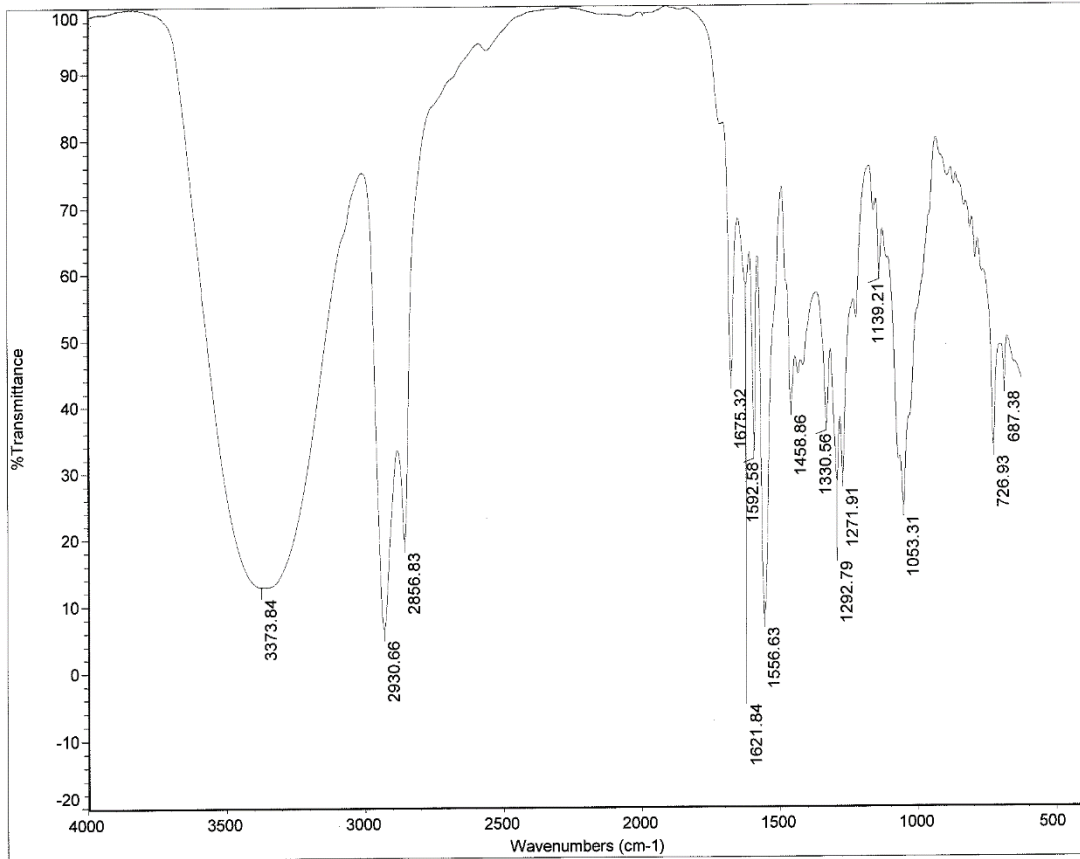
2 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.2. 2-(2,3- Dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon'un 6-merkpto-1-heksanol ile reaksiyonu:

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 6-merkpto-1-heksanol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal *N,S*-Süstitüe naftakinon **3** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

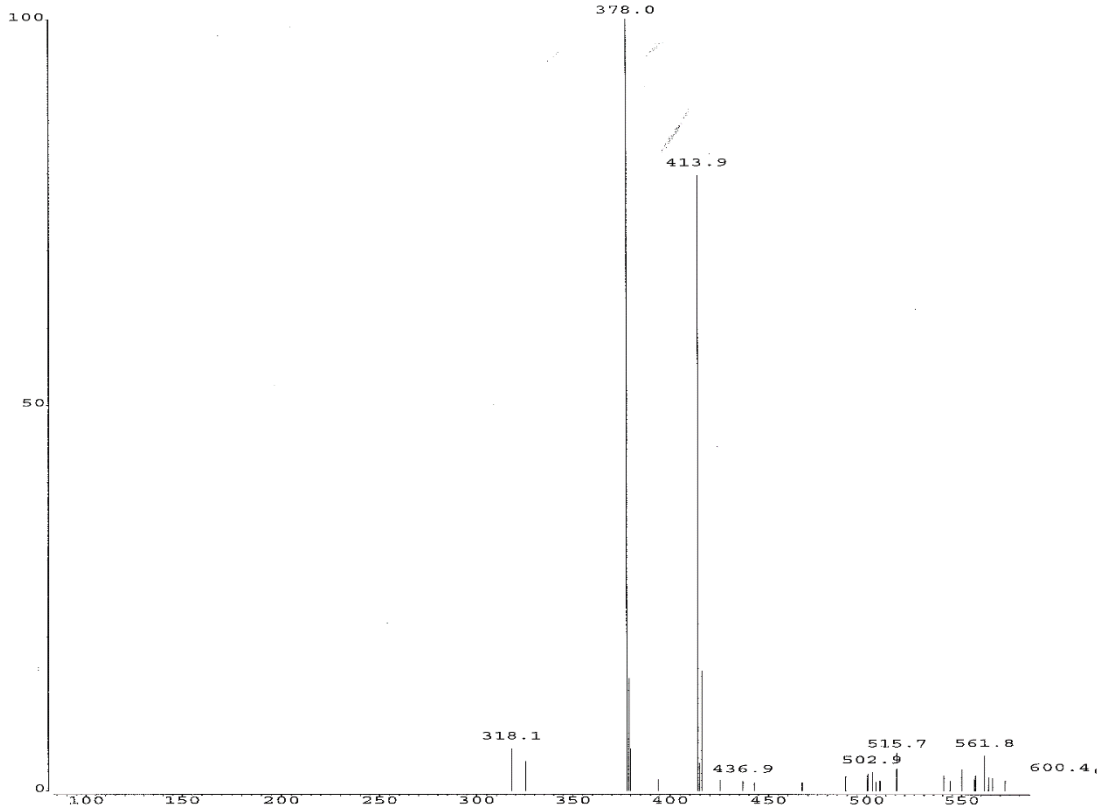


3 bileşiminin IR(KBr) spektrumunda, amin (N-H) ve (-OH) bağlarına ait gerilme bandları girişim yaparak  $\nu = 3373 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2930, 2856 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1675 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü.



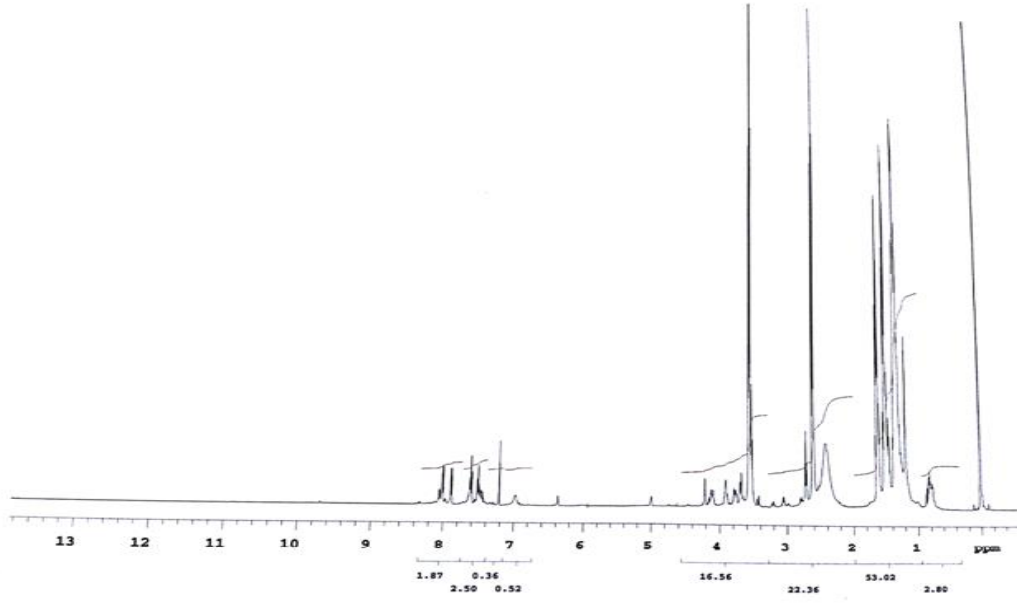
Şekil 3.5: 3 No'lu Bileşimin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{19}H_{25}NO_5S$  ( $M_A = 379.47$  g/mol) olan **3** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **3** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 378$   $[M-H]^+$  olarak belirlendi.



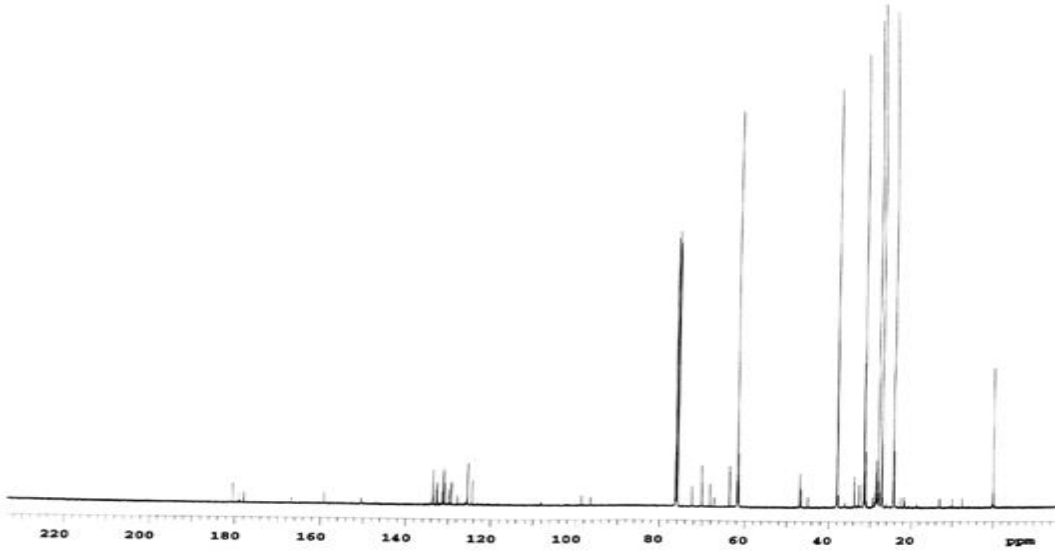
**Şekil 3.6:** 3 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**3** bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda;  $(-CH_2)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.33-1.86$  ppm'de,  $(S-CH_2)$  grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.51-3.52$  ppm'de,  $(-N-CH_2)$  grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.54-3.57$  ppm'de,  $(-CH-O)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.88-3.93$  ppm'de,  $(-OCH_2)$  grubunda bulunan proton multiplet olarak  $\delta = 4.09-4.14$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $H_{arom}$ ) ise  $\delta = 7.52-8.05$  ppm'de dublet olarak görüldü.



Şekil 3.7: 3 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

3 bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 70.09, 68.13$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ),  $\delta = 76.32$  ppm'de ( $\text{C-OH}$ ) görülürken, aromatik gruba ( $C_{\text{arom}}, \text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar  $133.60, 132.74, 132.59, 131.36, 131.11, 130.74, 129.91, 129.79, 129.27, 127.79, 125.52, 125.46, 125.42, 124.38$  ppm'de görüldü. Diğer alifatik gruba ait karbonlar ( $\text{CH}_2$ )  $\delta = 38.02, 37.98, 37.93, 37.71, 33.85, 31.52$  ppm'de, karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 180.51, 179.04$  ppm'de ( $\text{C=O}$ ) gözlemlendi.

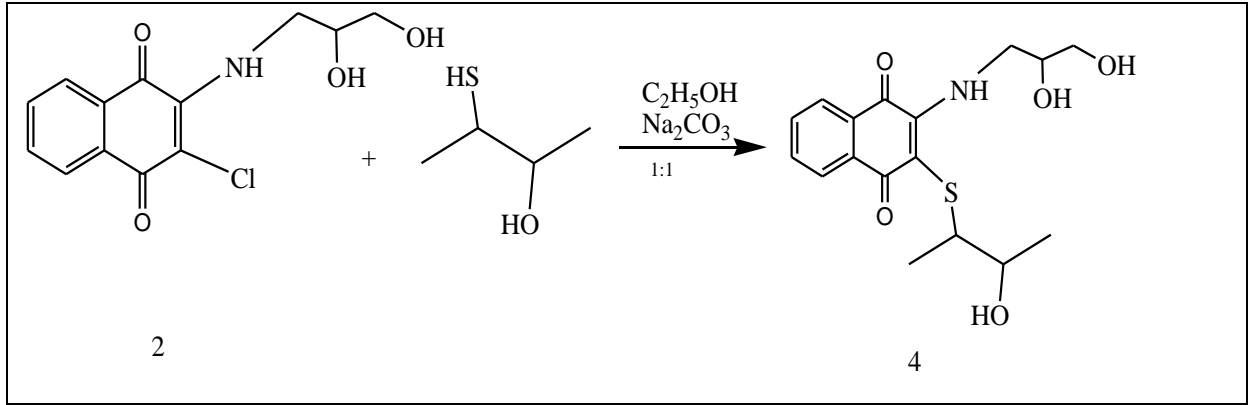


Şekil 3.8: 3 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

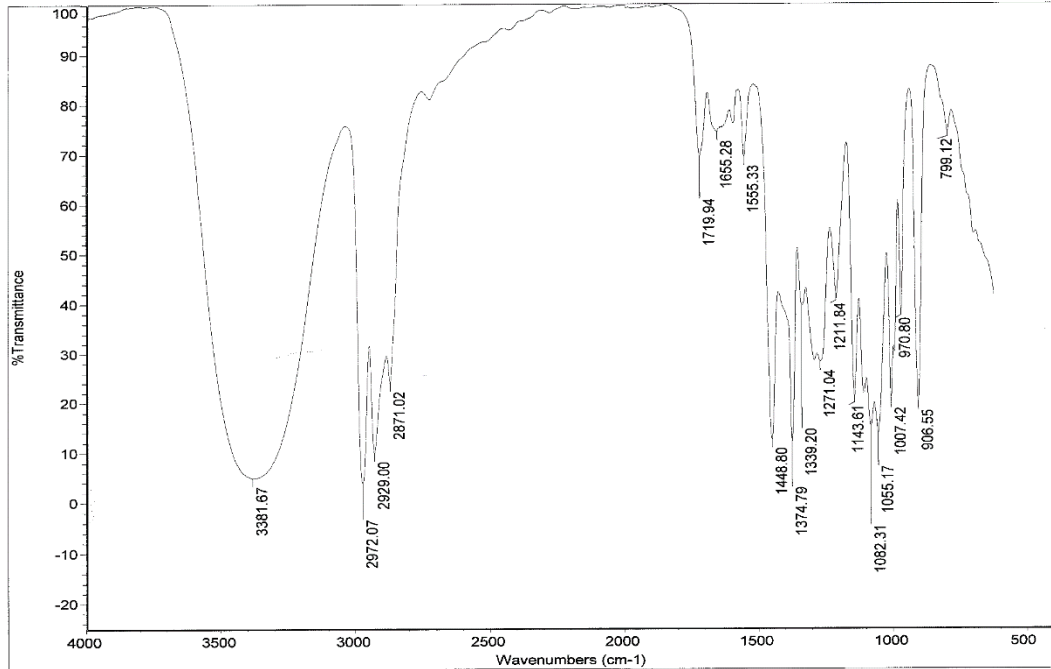
3 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır. 2'nin tiyoalkolle reaksiyonundan oluşan 3 bileşiğinin oluşumu adisyon-eliminasyon reaksiyon mekanizması üzerinden gerçekleşmiştir.

### 3.1.3. 2-(2,3-Dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon'un 3-merkpto-2-butanol ile Reaksiyonu:

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 3-merkpto-2-butanol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal *N,S*-Süstitüe naftakinon 4 bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

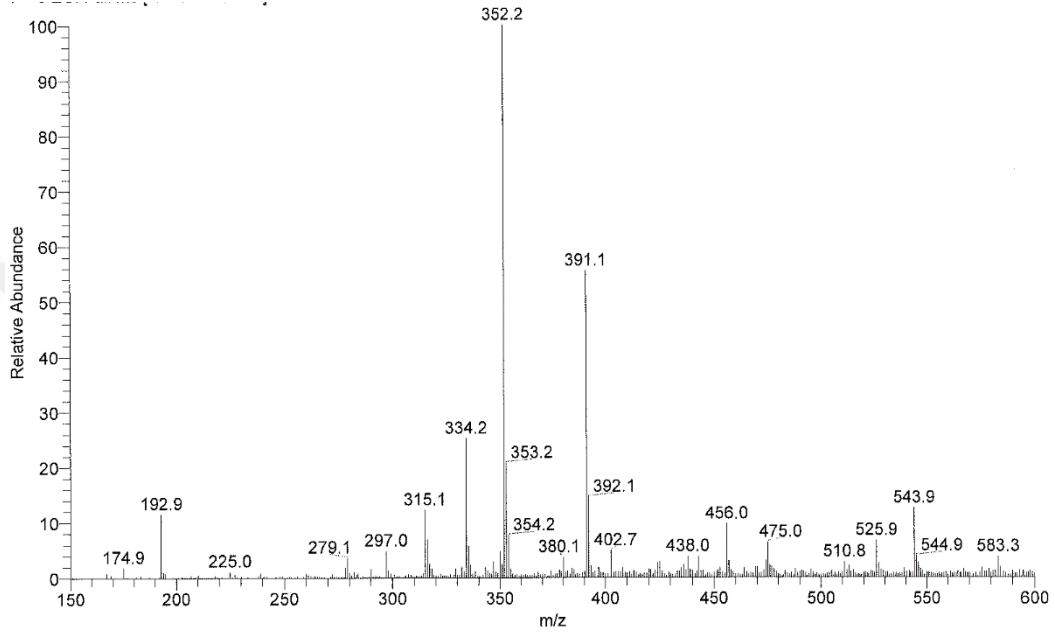


**4** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, (-NH) ve (-OH) bağlarına ait gerilme bandı girişim yaparak  $\nu = 3381 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2871, 2972, 2929 \text{ cm}^{-1}$  görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1719, 1655 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1555 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Burada da **4** bileşiğinin IR-spektrumunda -NH ve -OH grupları bandları bir biri içine girmiştir. IR-spektrumunda naftakinon bileşiğinin kinon karbonil bandları simetrik olduğu zaman aynı yerde tek farklı süstitüe grupları içeriyorsa bir birine yakın iki band vermesi beklenir.



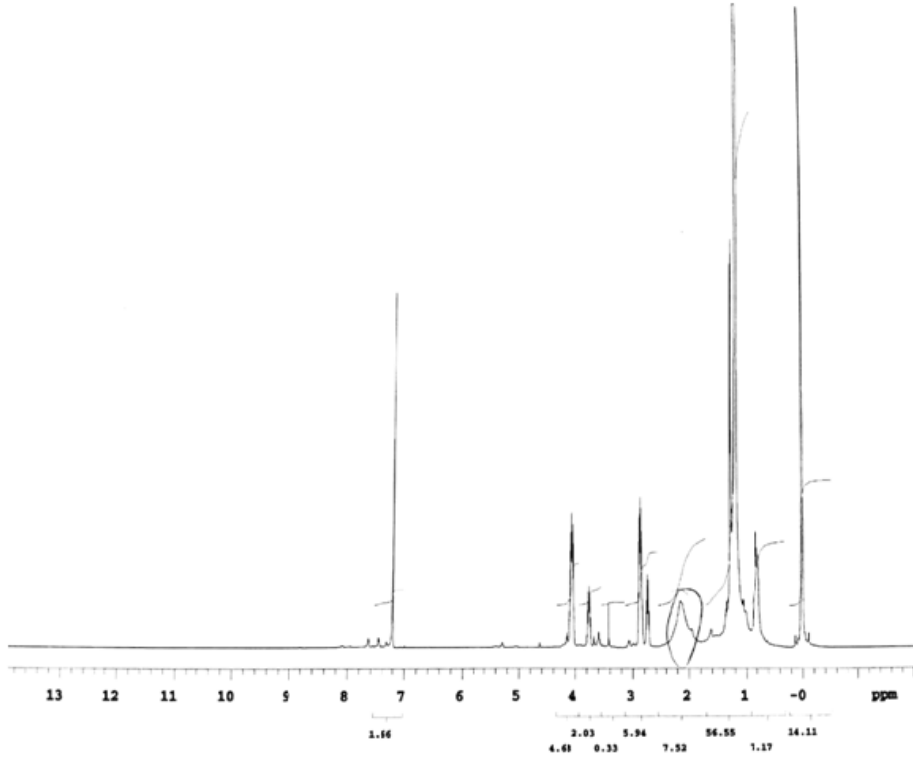
**Şekil 3.9:** 4 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{17}H_{21}NO_5S$  ( $M_A = 351.42$  g/mol) olan **4** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **4** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 352$   $[M+H]^+$  olarak belirlendi.



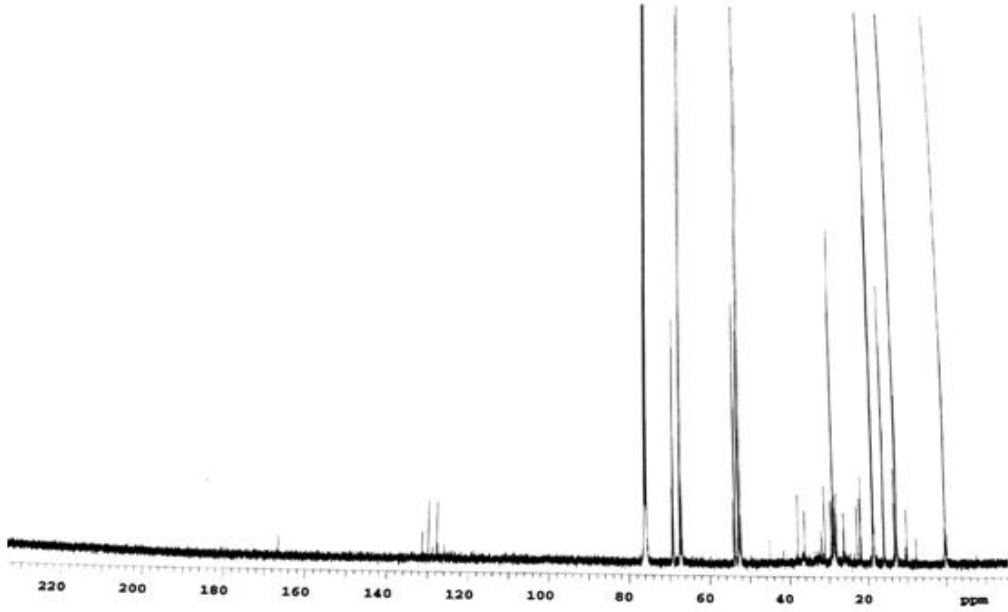
Şekil 3.10: 4 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**4** bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda;  $(-CH_3)$  grubunda bulunan protonlar singlet olarak  $\delta = 1.21-1.18$  ppm'de,  $(-OH,-NH)$  grubunda bulunan protonlar singlet olarak  $\delta = 2.11-2.15$  ppm'de,  $(S-CH_2)$  grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 2.83-2.90$  ppm'de,  $(-NH-CH_2)$  grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 3.74-3.77$  ppm'de,  $(-CH-O, -OCH_2)$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 4.09-4.17$  ppm'de, Aromatik hidrojenler ( $H_{arom}$ ) ise  $\delta = 7.64-7.20$  ppm'de multipler olarak görüldü.



Şekil 3.11: 4 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

4 bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 18.49, 18.44$  ppm'de ( $\text{CH}_2$ ) grbuna ait karbonlar,  $\delta = 38.50$  ppm'de ( $\text{S-CH}_2$ ) grbuna ait karbonlar,  $\delta = 52.58, 52.19$  ppm'de ( $-\text{NH-CH}_2$ ),  $\delta = 67.38$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ),  $\delta = 76.22, 69.32$  ppm'de ( $-\text{HC-OH}$ ) görülürken, aromatik gruba ( $\text{C}_{\text{arom}}, \text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar  $131.42, 129.87, 127.78$  ppm'de görüldü. karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 180.20, 179.80$  ppm'de ( $\text{C=O}$ ) gözlemlendi.

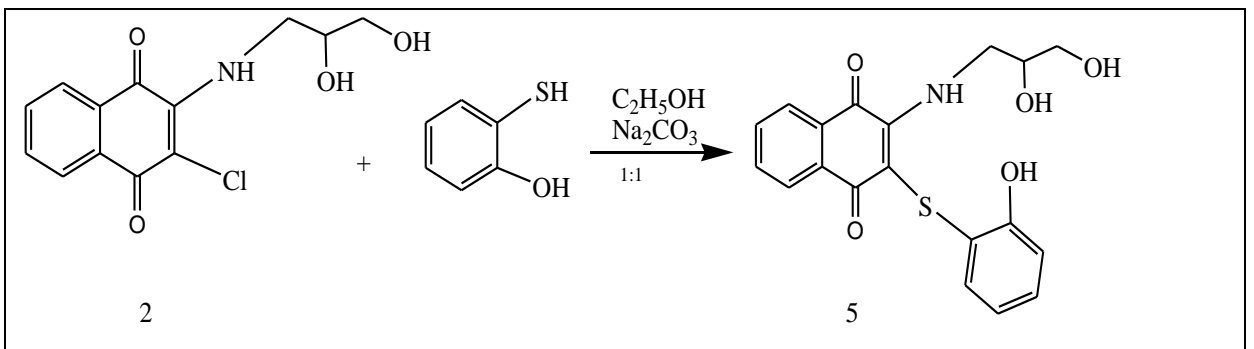


Şekil 3.12: 4 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

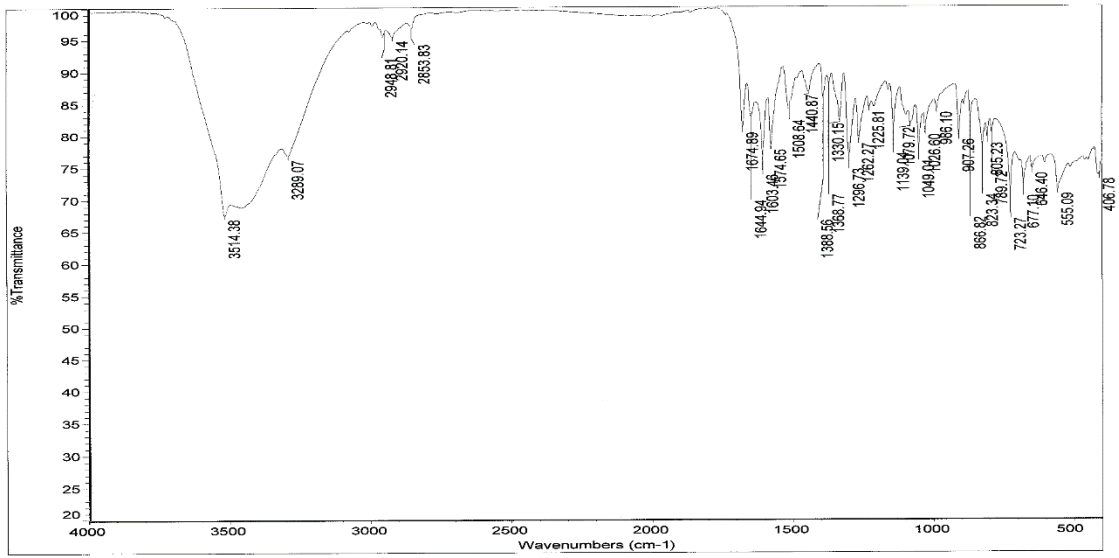
4 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.4. 2-(2,3-Dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon'un 2-merkaptofenol ile Reaksiyonu:

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 2-merkaptofenol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal *N,S*-Süstitüe naftakinon 5 bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

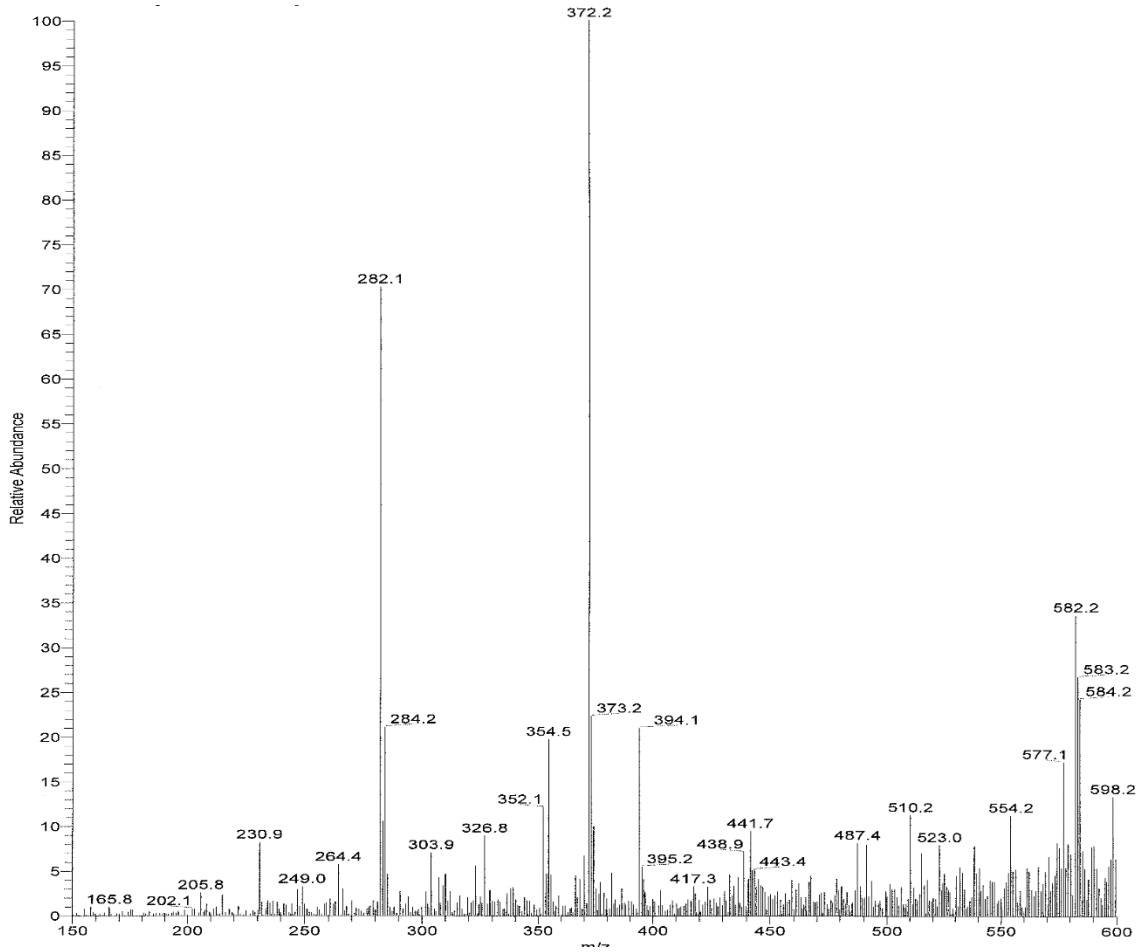


**5** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2948, 2920, 2853 \text{ cm}^{-1}$ 'de, naftakinon bileşiğinin karbonil grupları (C=O)  $\nu = 1674, 1644 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1574 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki -NH ve -OH (fenol, alkol grupları) bantları girişim yaparak  $3514 \text{ cm}^{-1}$  gözlemlendi.



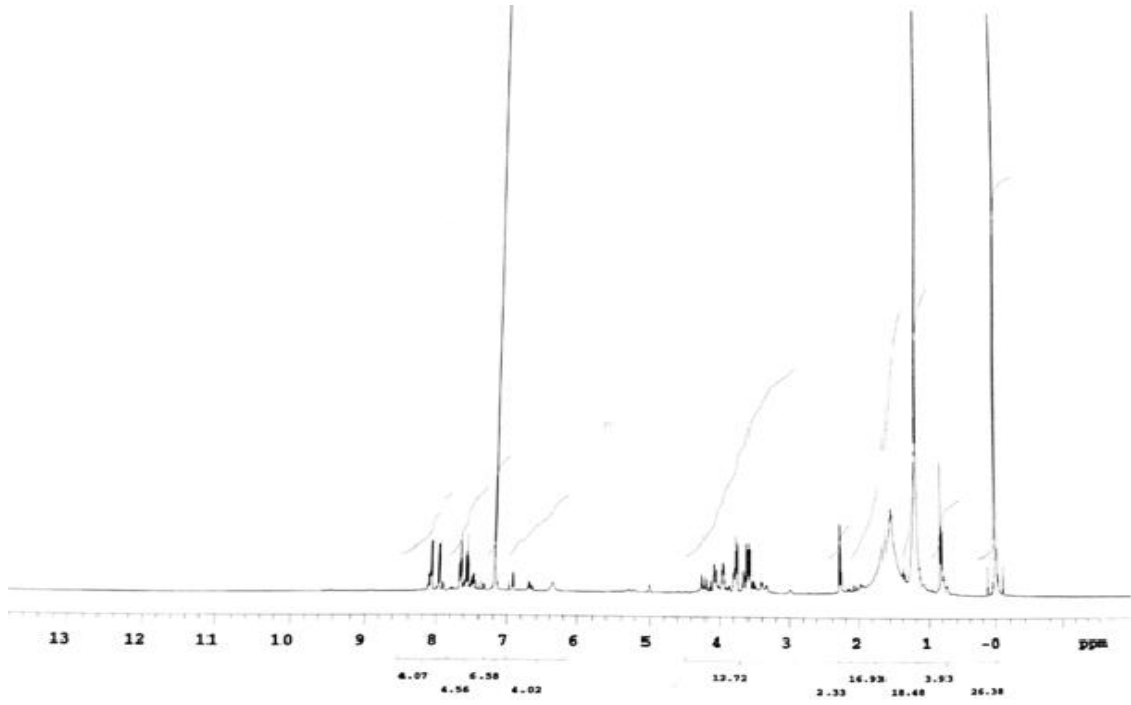
**Şekil 3.13:** 5 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{S}$  ( $M_A = 371.41 \text{ g/mol}$ ) olan **5** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **5** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 372 [\text{M}+\text{H}]^+$  olarak belirlendi.



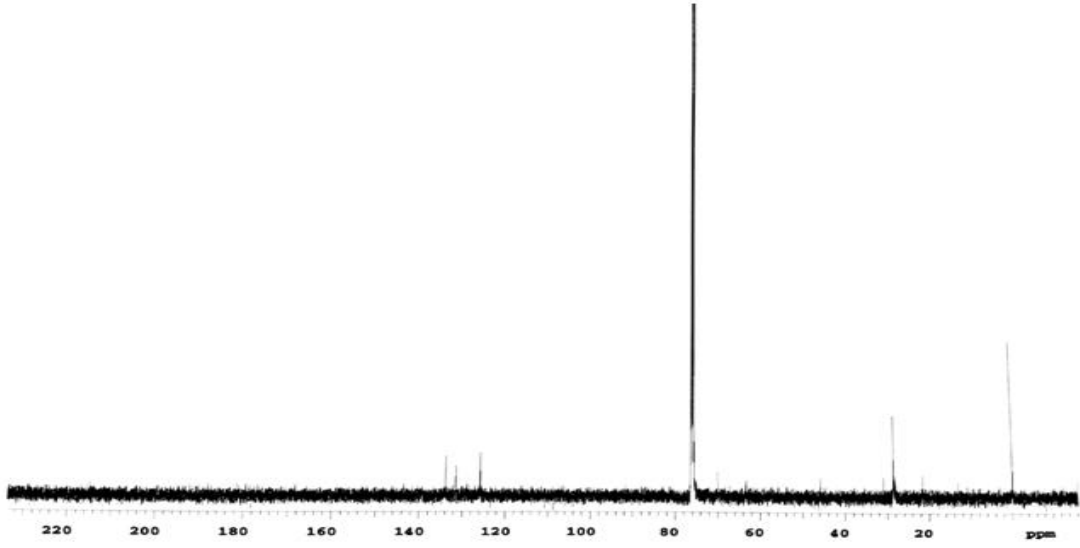
**Şekil 3.14:** 5 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu

**5** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; (-OH, -NH) grubunda bulunan protonlar singlet olarak  $\delta = 2.11\text{-}2.15$  ppm'de, (S- $\text{CH}_2$ ) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.26\text{-}2.29$  ppm'de, (-N- $\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.74\text{-}3.77$  ppm'de, (-CH-O) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 4.06\text{-}4.08$  ppm'de, (- $\text{OCH}_2$ ) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 4.10\text{-}4.20$  ppm'de, aromatik hidrojenler ( $\text{H}_{\text{arom}}$ ) ise  $\delta = 7.56\text{-}8.09$  ppm'de multiplet olarak görüldü.



Şekil 3.15: 5 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

5 bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 28.68$  ppm'de ( $-\text{N-CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 70.07$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ),  $\delta = 75.54$  ppm'de ( $-\text{CH-OH}$ ) görülürken, aromatik gruba ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar 133.91, 133.90, 131.54, 131.50, 125.85 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 179.50$ , 179.05 ppm'de ( $\text{C=O}$ ) gözlemlendi.

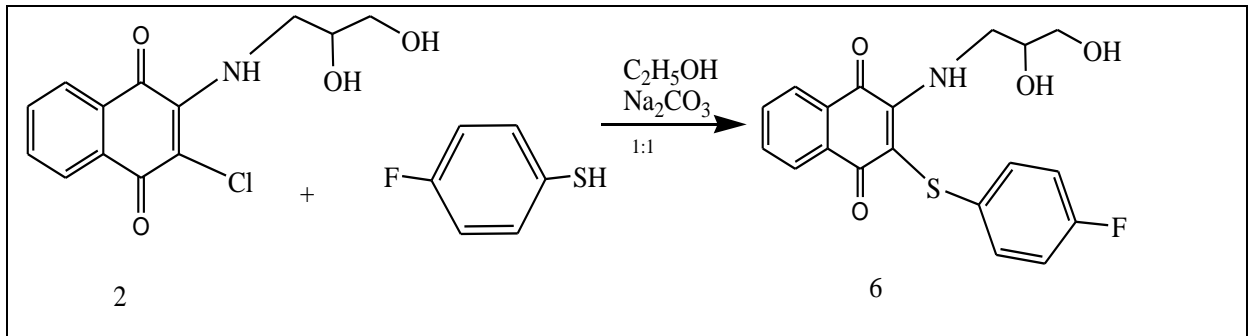


Şekil 3.16: 5 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

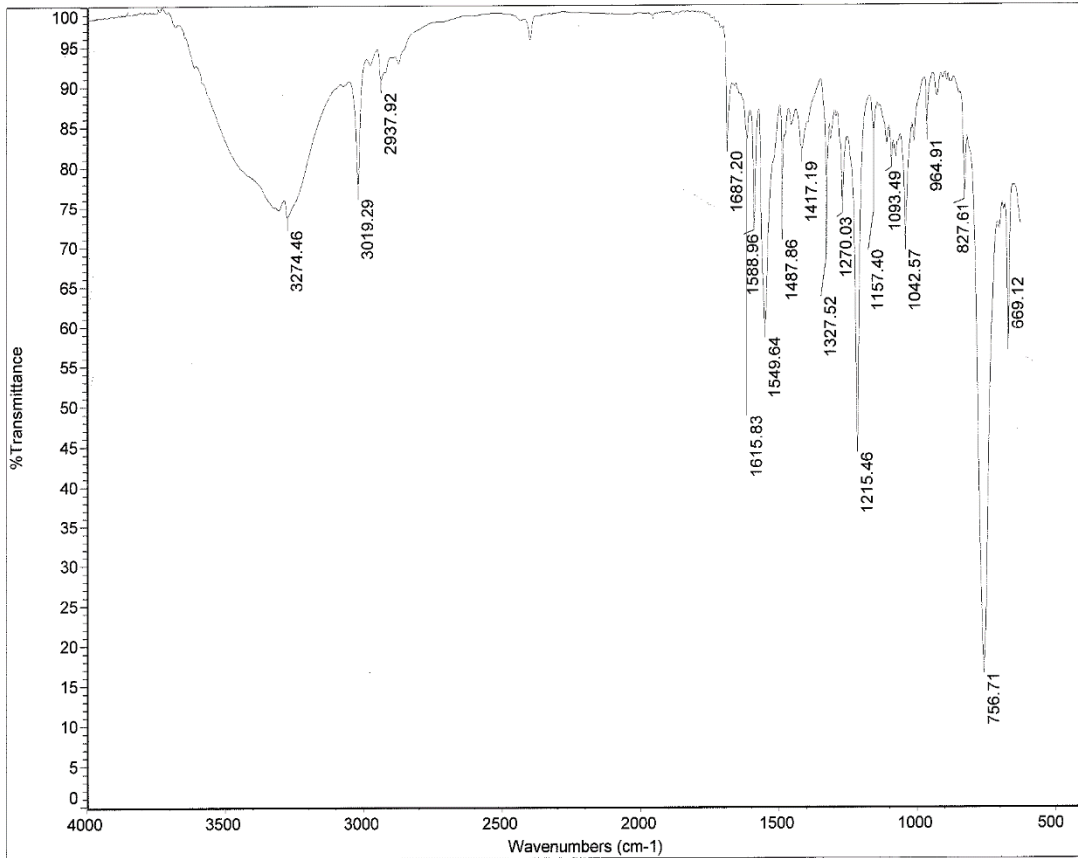
5 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.5. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile 4-florotiyofenol reaksiyonu:

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 4-florotiyofenol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni *N,S*-Süstitüe naftakinon **6** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

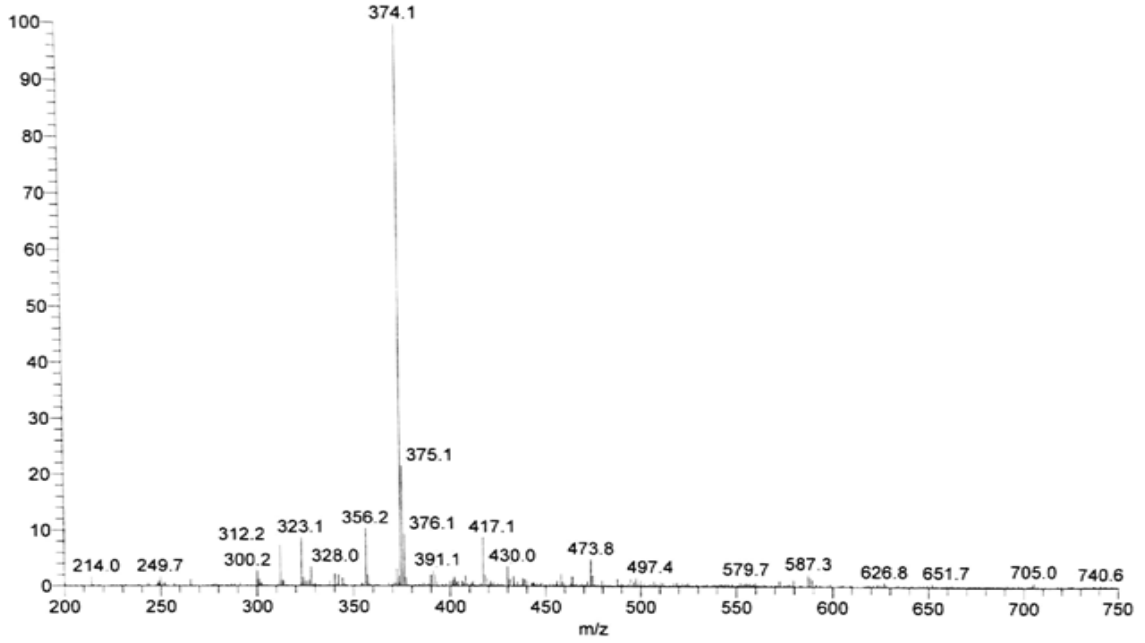


**6** bileşiminin IR(KBr) spektrumunda, (-NH) ve (-OH) bandları girişim yaparak  $\nu = 3274 \text{ cm}^{-1}$ , aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3019 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2937 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki (C=O) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1687 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı ise  $\nu = 1549 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



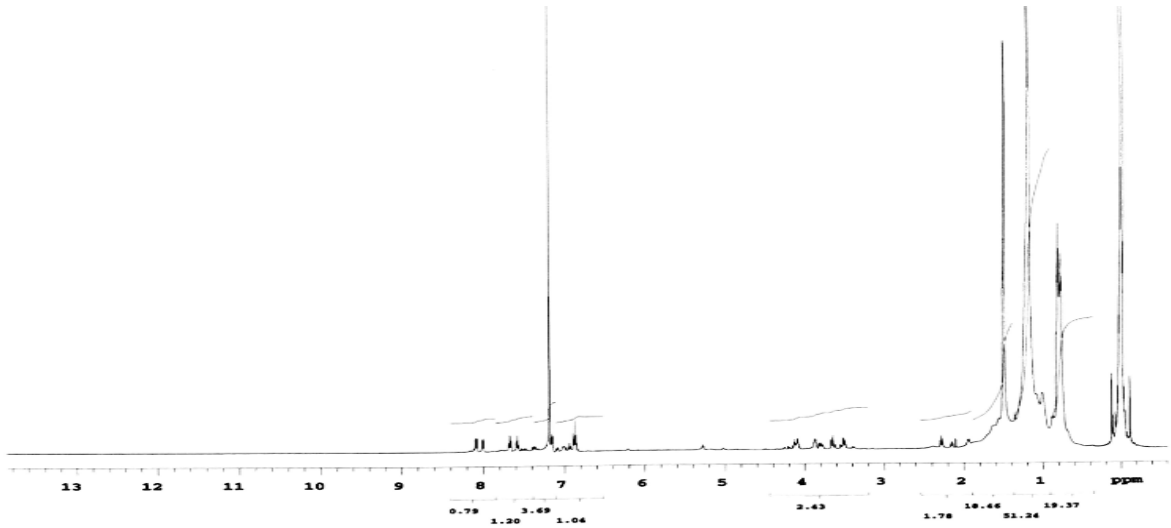
**Şekil 3.17:** 6 No'lu Bileşimin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{FNO}_4\text{S}$  ( $M_A = 373.40 \text{ g/mol}$ ) olan **6** bileşiminin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **6** bileşiminin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 374 [\text{M}+\text{H}]^+$  olarak belirlendi.



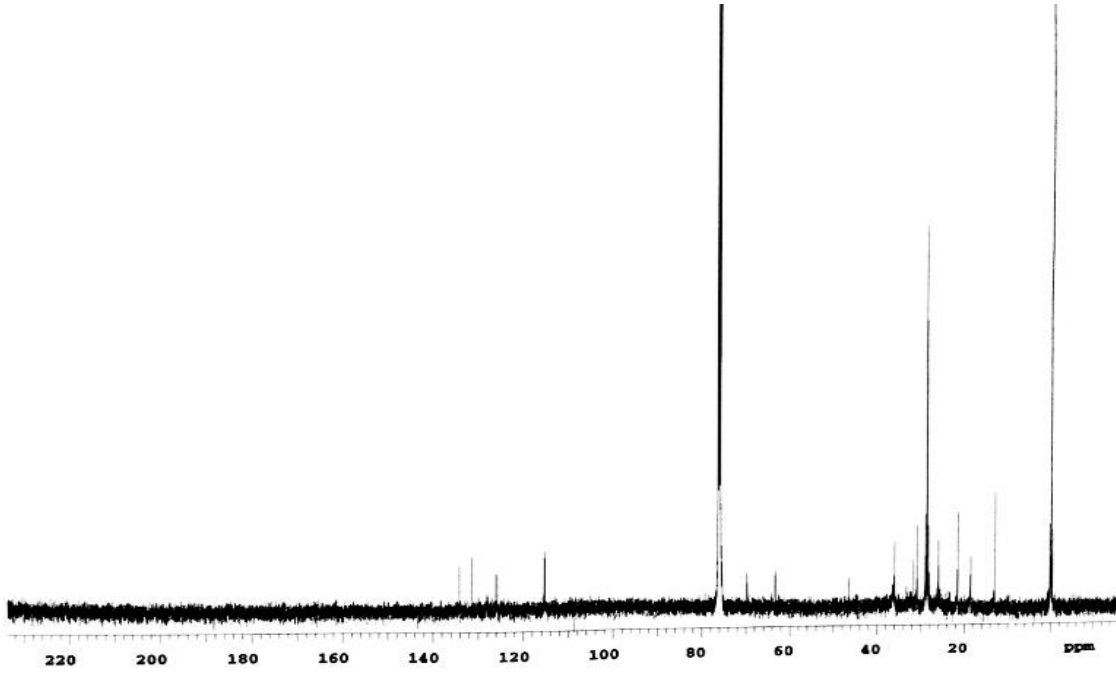
Şekil 3.18: 6 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

6 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; (-OH ve -NH) grubunda bulunan protonlar singlet olarak  $\delta = 2.11\text{-}2.15$  ppm'de, (-N- $\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multipleret olarak  $\delta = 3.77\text{-}3.88$  ppm'de, (-CH-O, - $\text{OCH}_2$ ) grubunda bulunan protonlar multipleret olarak  $\delta = 4.07\text{-}4.13$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $\text{H}_{\text{arom}}$ ) ise  $\delta = 7.23\text{-}8.09$  ppm'de multipleret olarak görüldü.



Şekil 3.19: 6 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**6** bileşiminin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 28.68$  ppm'de ( $\text{N-CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 63.28$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ),  $\delta = 69.72$  ppm'de ( $\text{CH-OH}$ ) görülürken, aromatik gruba ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar 134.08, 131.40, 126.13, 125.74, 115.33, 115.15 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 180.07$ , 179.80 ppm'de gözlemlendi.

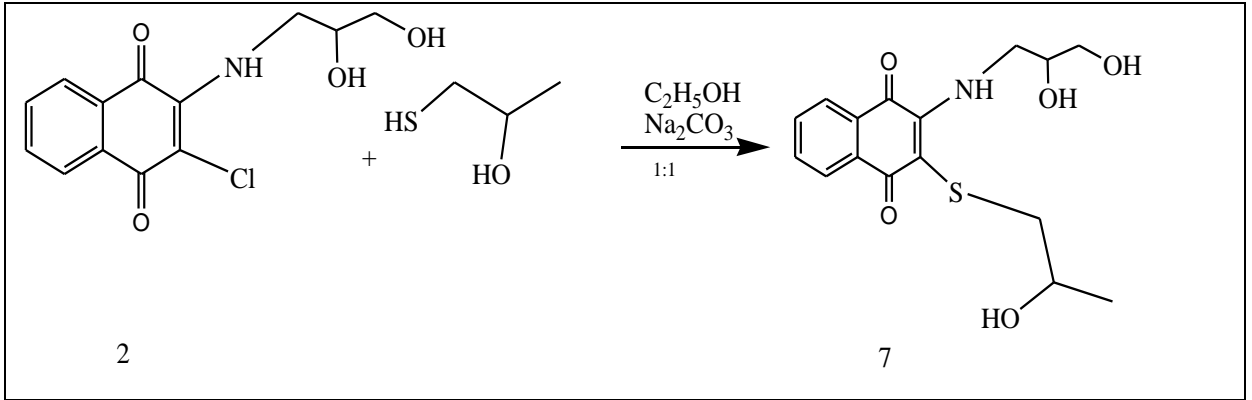


**Şekil 3.20:** 6 No'lu Bileşimin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

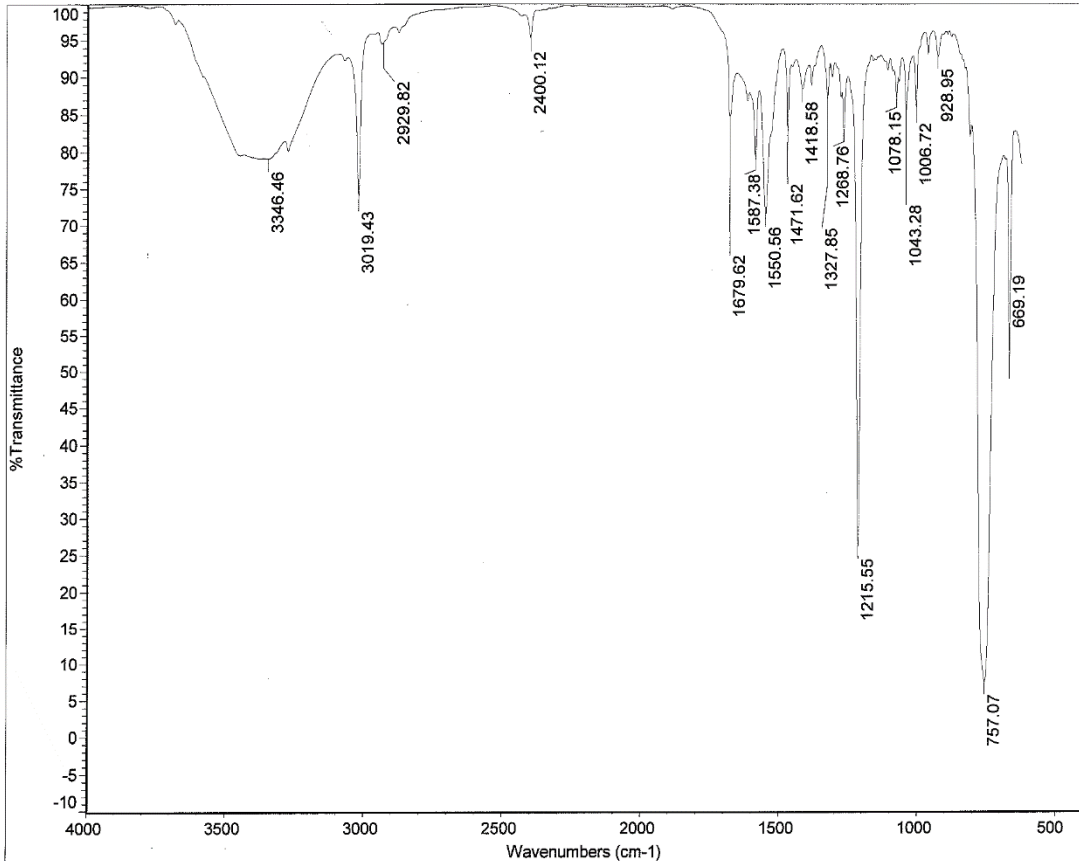
**6** bileşiminin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.6. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile 1-merkpto-2-propanol reaksiyonu:

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 1-merkpto-2-propanol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni *N,S*-Süstitüe **7** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

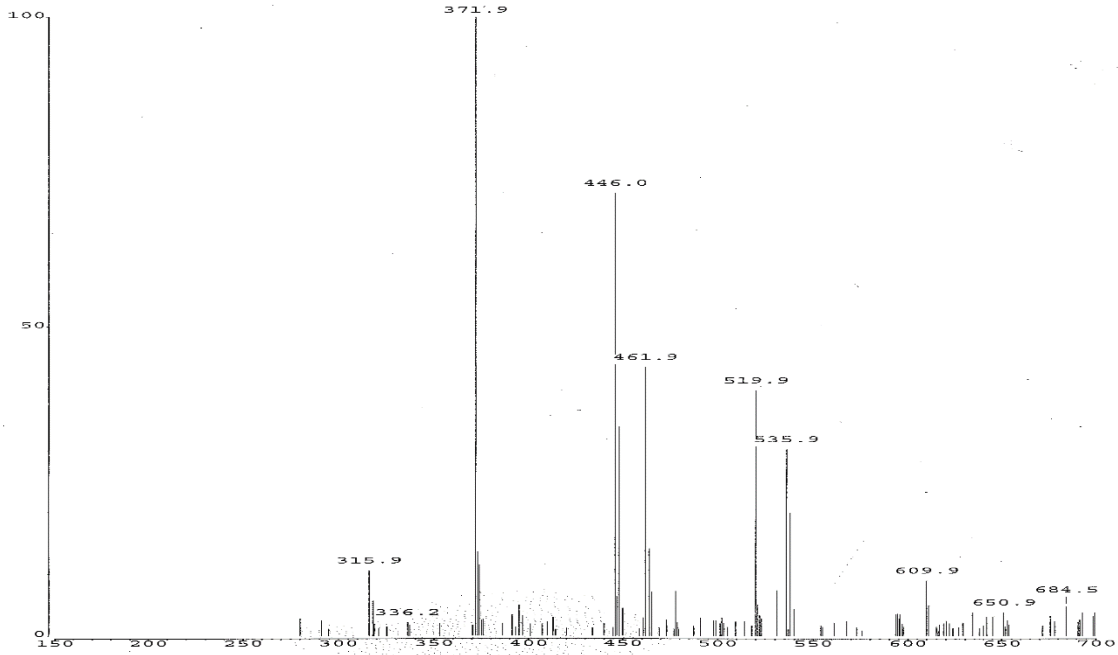


7 bileşiminin IR(KBr) spektrumunda, (-NH) ve (-OH) bandları girişim yaparak  $\nu = 3346 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2929 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki (C=O) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1679 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1550 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



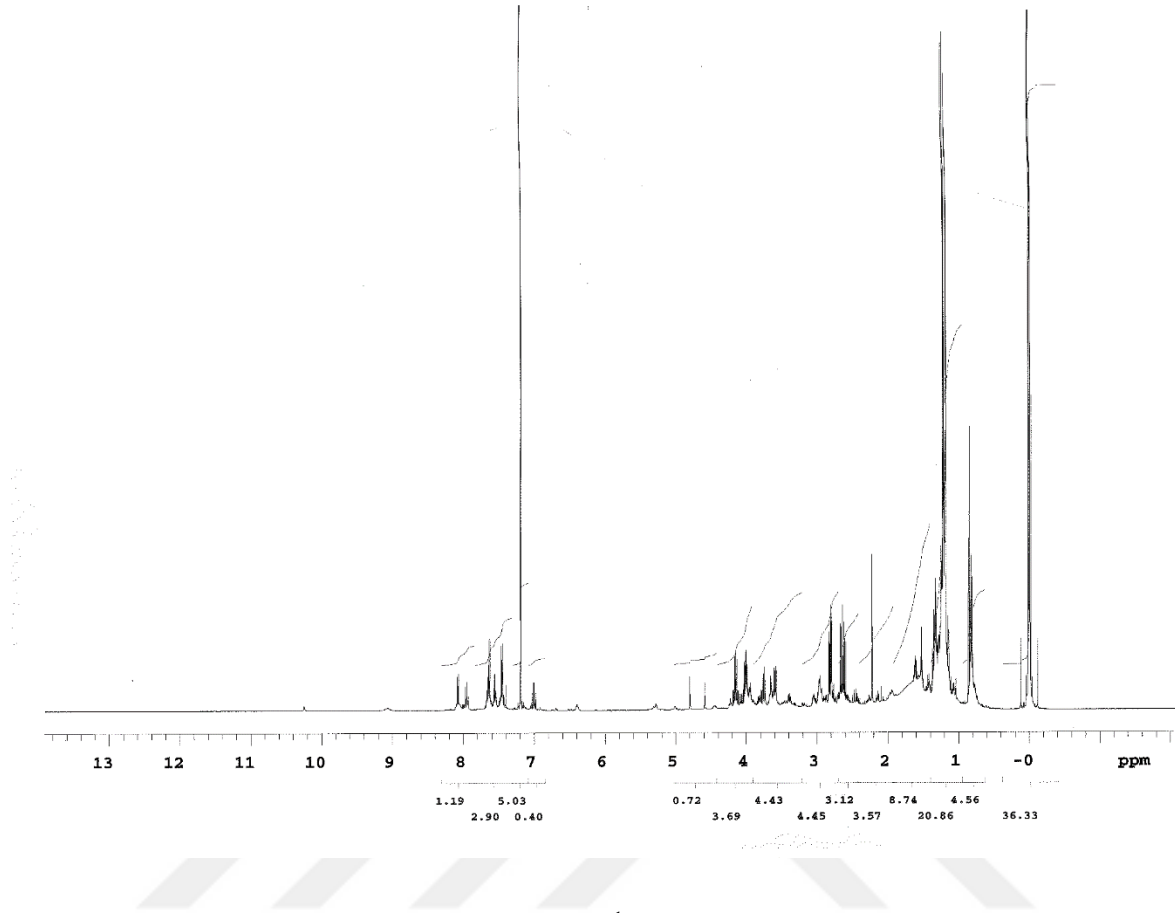
Şekil 3.21: 7 No'lu Bileşimin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{16}H_{19}NO_5S$  ( $M_A = 337.10$  g/mol) olan **7** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **7** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 371$   $[M+Cl]^-$  olarak belirlendi.



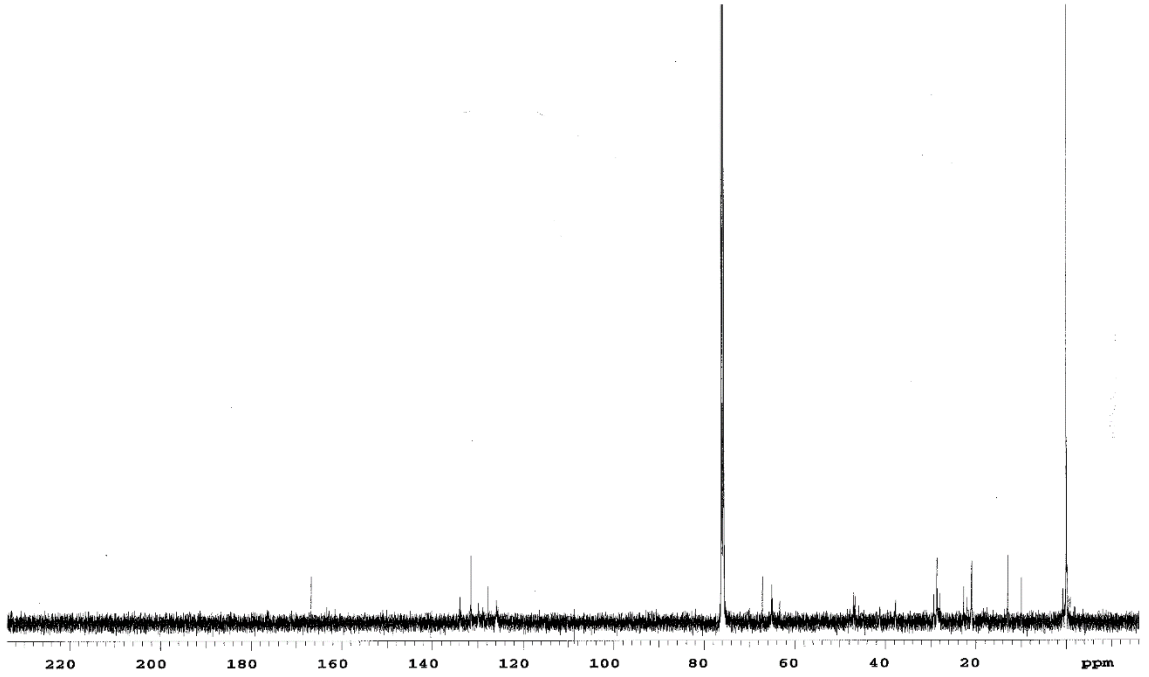
**Şekil 3.22:** 7 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**7** bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda;  $(-CH_3)$  grubunda bulunan protonlar multipleret olarak  $\delta = 1.33-1.86$  ppm'de,  $(S-CH_2)$  grubuna ait protonlar multipleret olarak  $\delta = 3.51-3.52$  ppm'de,  $(-N-CH_2)$  grubuna ait protonlar multipleret olarak  $\delta = 3.54-3.57$  ppm'de,  $(-CH-OH)$  grubunda bulunan protonlar multipleret olarak  $\delta = 3.88-3.93$  ppm'de,  $(-OCH_2)$  grubunda bulunan proton multipleret olarak  $\delta = 4.09-4.14$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $H_{arom}$ ) ise  $\delta = 7.52-8.05$  ppm'de dublet olarak görüldü.



Şekil 3.23: 7 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) Spektrumu.

7 bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\delta = 37.79$  ppm'de (-S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 46.68$  ppm'de (N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 67.17$ ,  $65.04$  ppm'de (CH-OH) görülürken, aromatik gruba ( $C_{arom}$ ,  $CH_{arom}$ ) ait karbonlar  $133.60$ ,  $132.74$ ,  $132.59$ ,  $131.36$ ,  $131.11$ ,  $130.74$ ,  $129.91$ ,  $129.79$ ,  $129.27$ ,  $127.79$ ,  $125.52$ ,  $125.46$ ,  $125.42$ ,  $124.38$  ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 180.51$ ,  $179.04$  ppm'de (C=O) gözlendi.

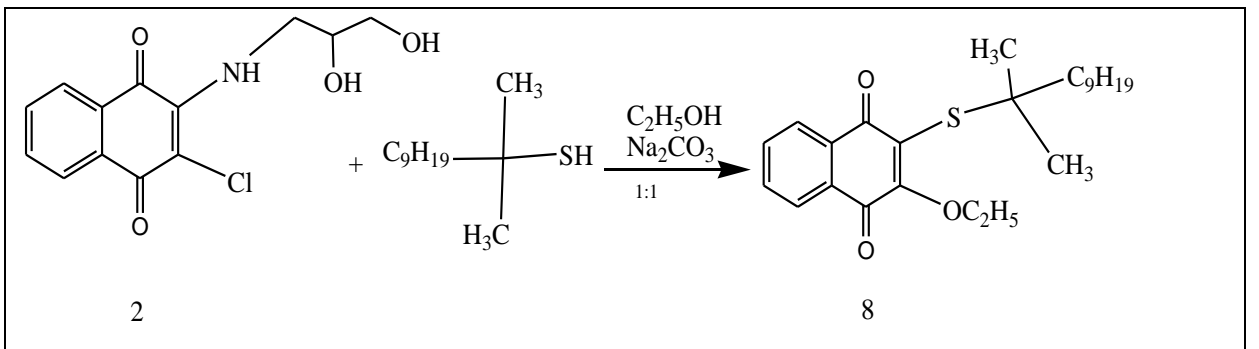


Şekil 3.24: 7 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu

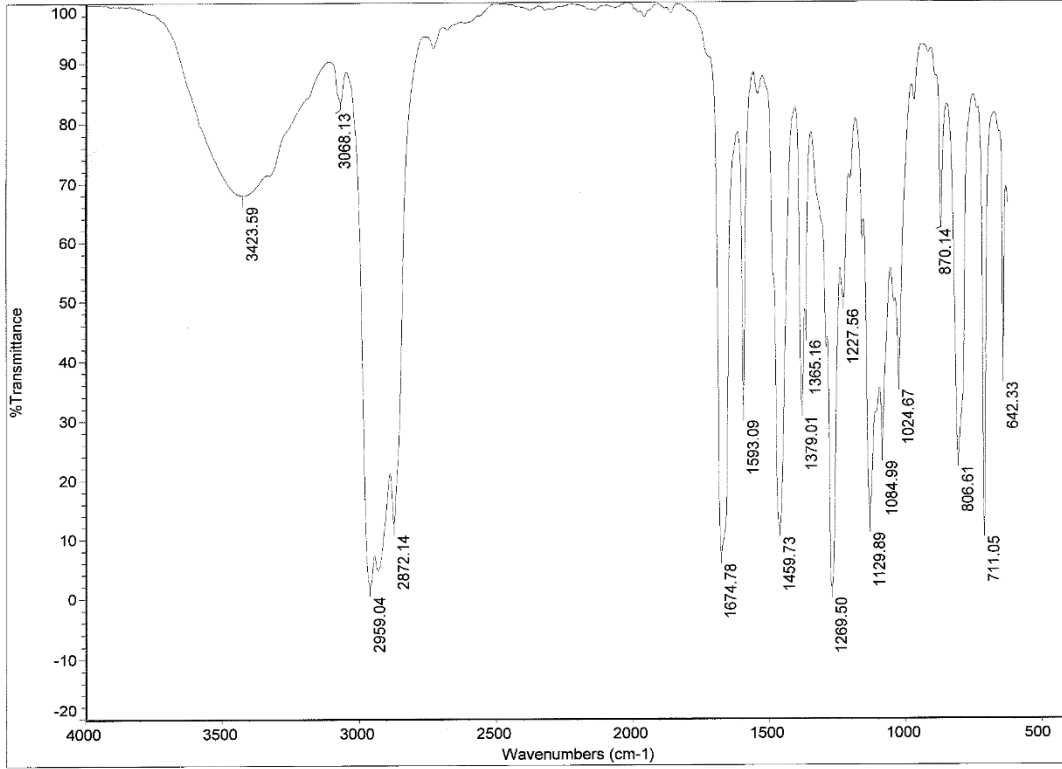
7 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.7. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile tert-dodesilmerkaptan reaksiyonu:

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında tert-dodesilmerkaptan ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni *S,O*-Süstitüe **8** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

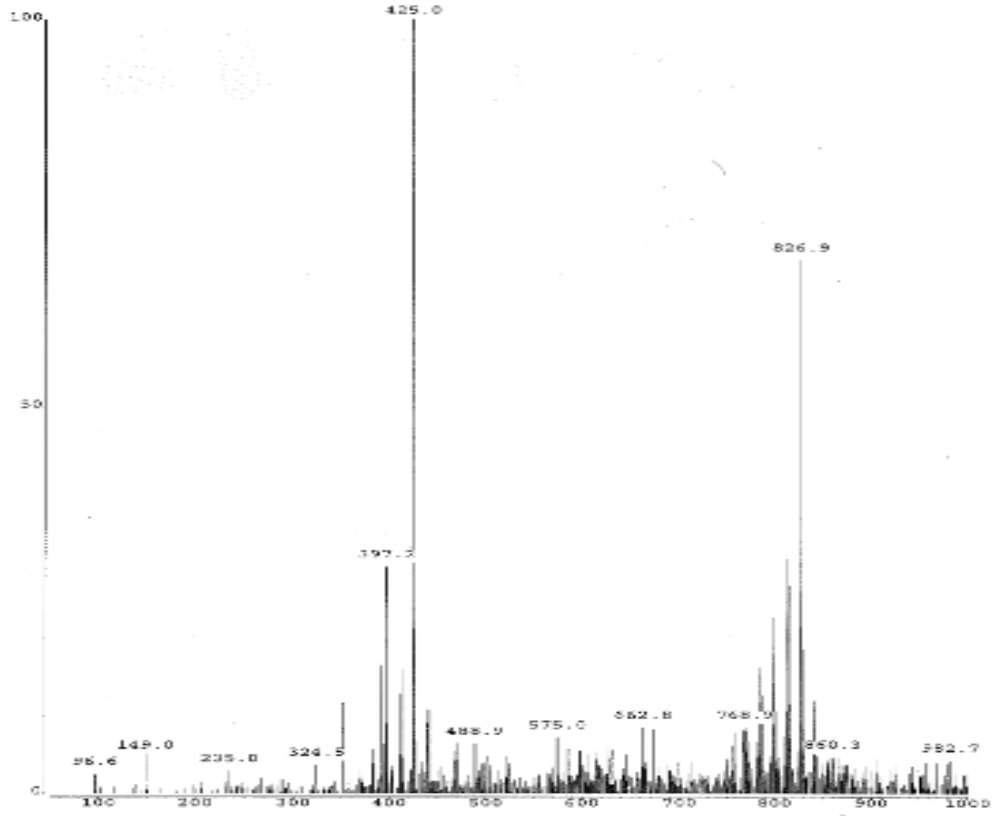


**8** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3068 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2959, 2872 \text{ cm}^{-1}$  görüldü. Yapıdaki (C=O) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1674 \text{ cm}^{-1}$ 'de(C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1593 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



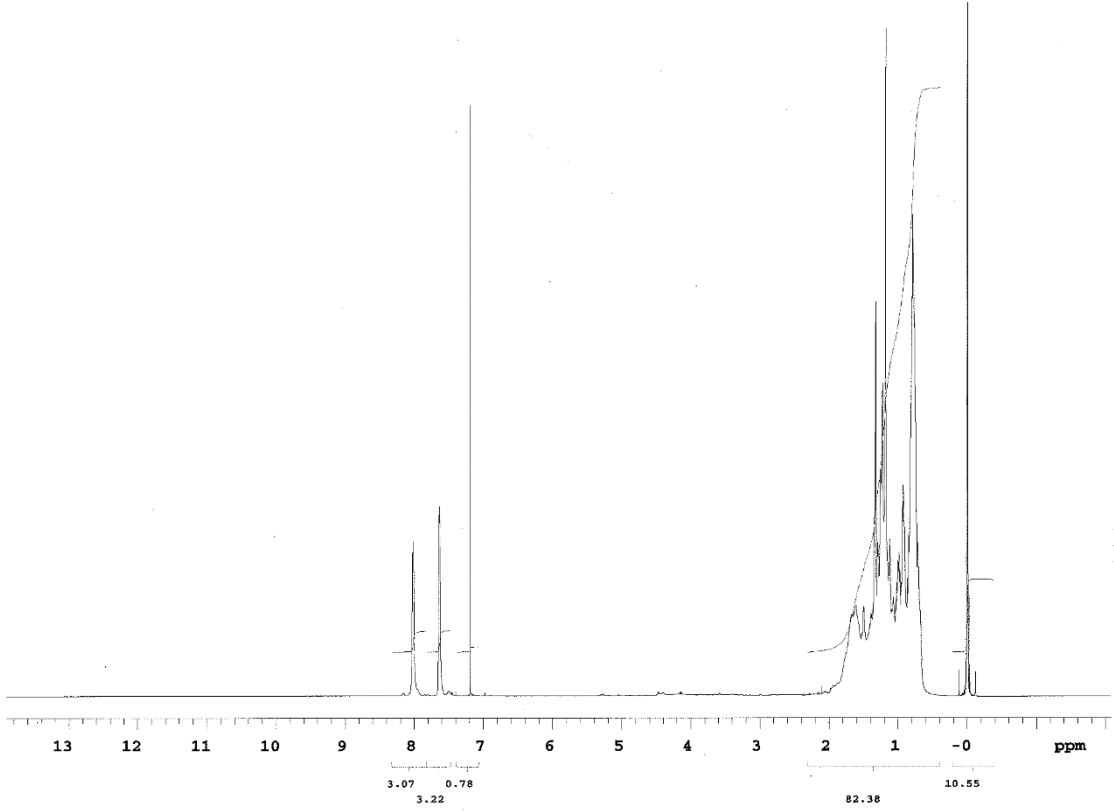
**Şekil 3.25:** 8 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{S}$  ( $M_A = 402.59 \text{ g/mol}$ ) olan **8** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **8** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 425 [\text{M}+\text{Na}]^+$  olarak belirlendi.



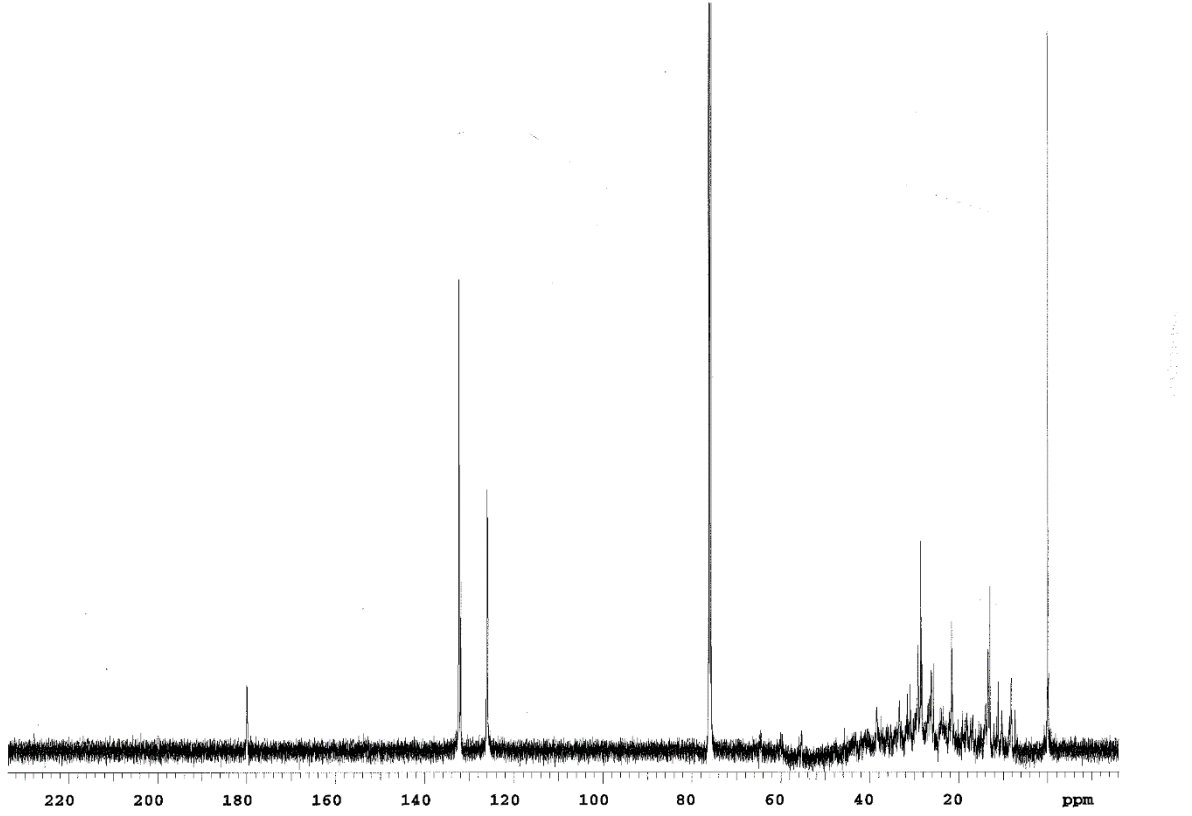
Şekil 3.26: 8 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**8** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; ( $-\text{CH}_3$ ) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 0.98$  ppm'de, ( $\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.18-1.82$  ppm'de, ( $-\text{O}-\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 4.08$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $\text{H}_{\text{arom}}$ ) ise  $\delta = 7.63-8.01$  ppm'de görüldü.



Şekil 3.27: 8 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**8** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 13.38, 15.06, 28.68, 29.17$  ppm'de ( $-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 21.67, 23.52, 25.69, 28.37, 28.68, 29.17, 30.91, 31.57$  ppm'de ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 64.65$  ppm'de ( $-\text{O-CH}_2$ ) görülürken, aromatik gruba ( $C_{\text{arom}}, \text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar  $132.43, 132.14, 132.00, 131.38, 131.14, 130.74, 129.91, 129.79, 128.27, 127.79, 126.52, 126.46, 126.06$  ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 180.01, 179.80$  ppm'de ( $\text{C=O}$ ) gözlemlendi.

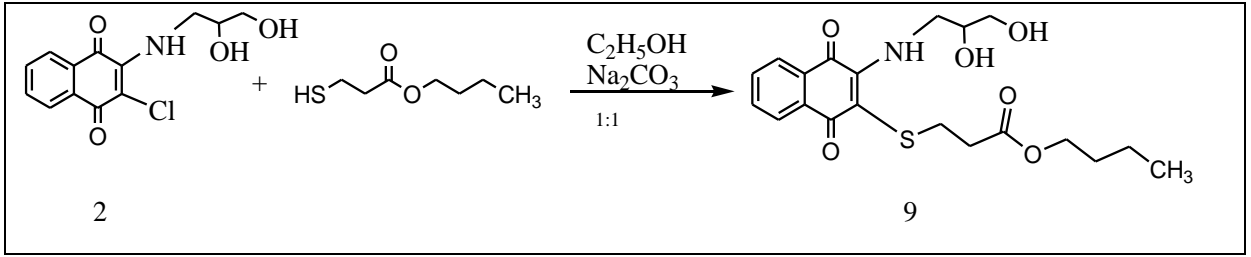


Şekil 3.28: 8 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

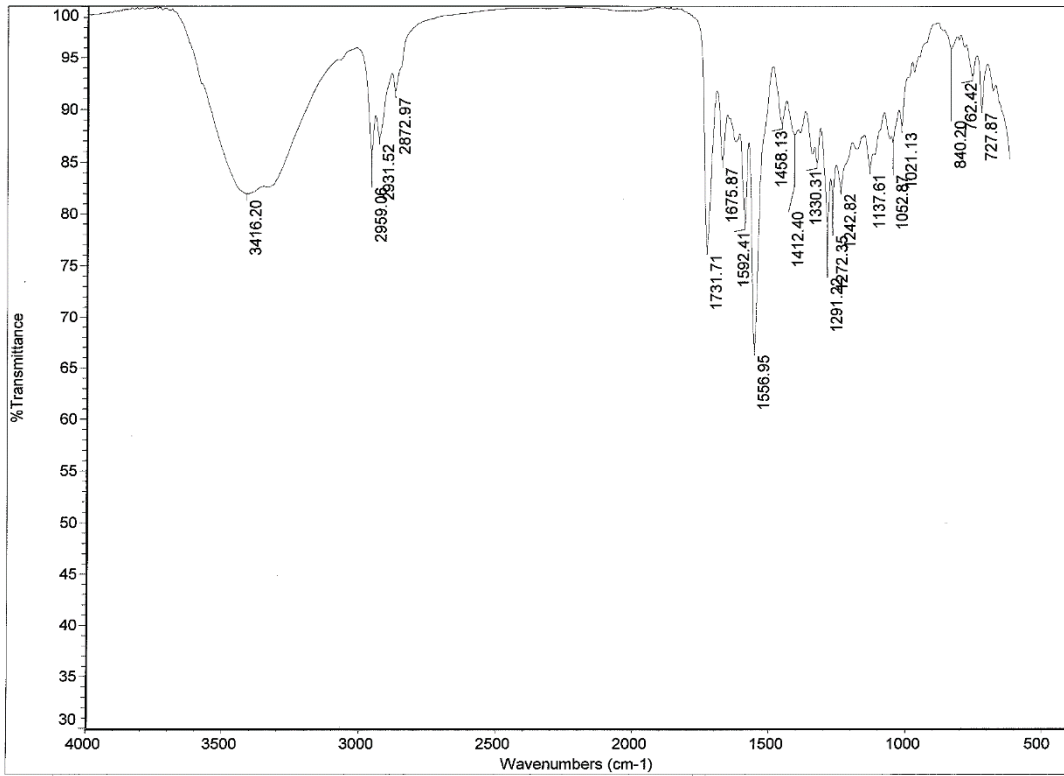
8 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.8. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile butil-3-merkpto propiyonat reaksiyonu:

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında butil-3-merkpto propiyonat ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni *N,S*-Süstitüe 9 bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

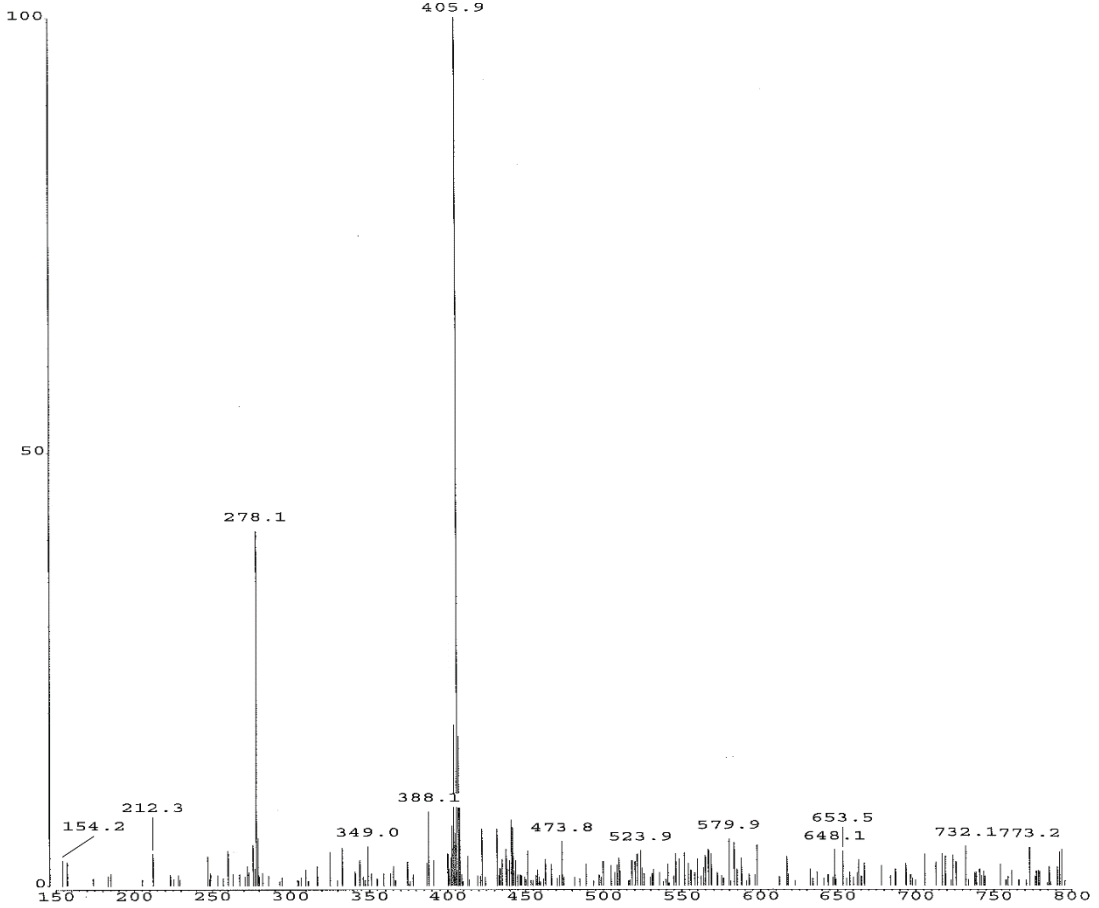


**9** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, amin (N-H) ve (-OH) bağlarına ait gerilme bandı girişim yaparak  $\nu = 3416 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2931, 2959 \text{ cm}^{-1}$  de, aldehit (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2872 \text{ cm}^{-1}$  de, görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1675, 1731 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1556 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü.



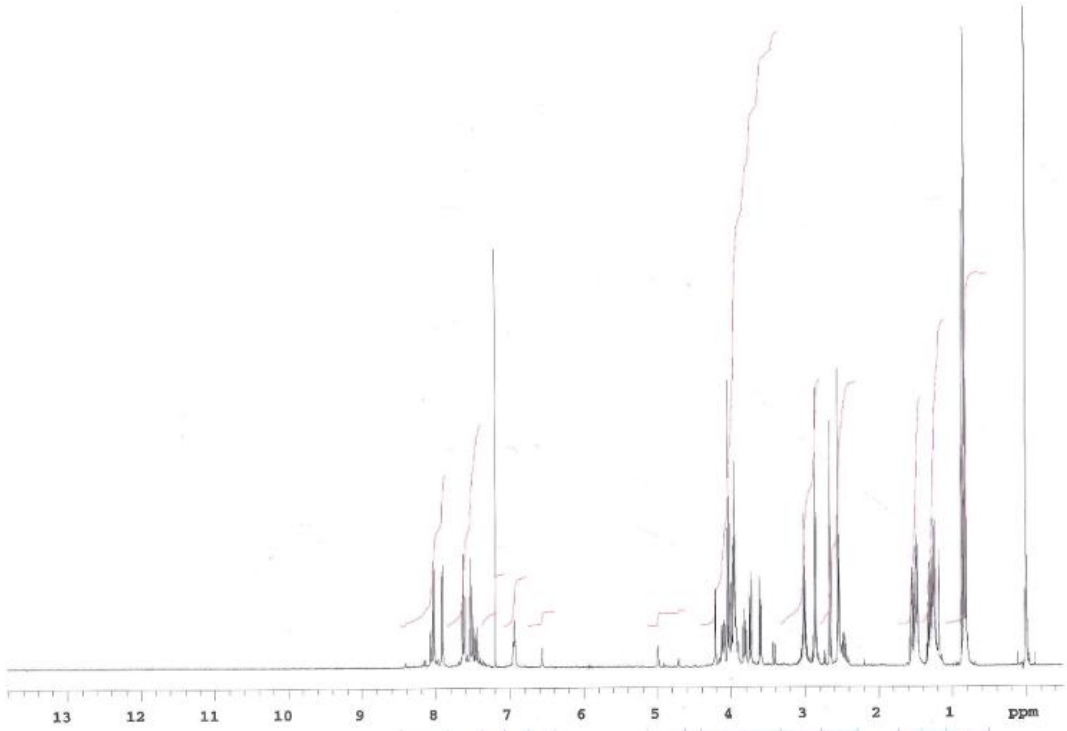
**Şekil 3.29:** 9 No'lu Bileşiğinin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{20}H_{25}NO_6S$  ( $M_A = 407.14$  g/mol) olan **9** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **9** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 405$   $[M-H]^+$  olarak belirlendi.



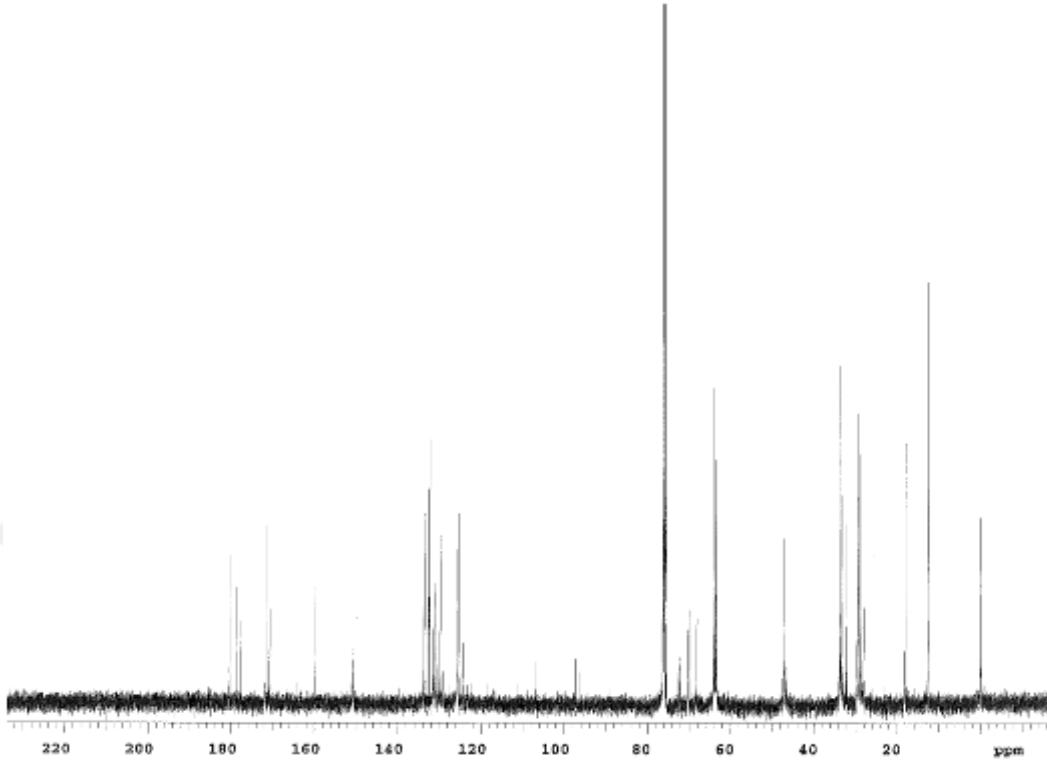
**Şekil 3.30:** 9 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**9** bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda;  $(CH_3)$  grubuna ait protonlar multiyet olarak  $\delta = 0.81-1.25$  ppm'de,  $(CH_2)$  grubuna ait protonlar multiyet olarak  $\delta = 1.28-1.56$  ppm'de,  $(-S-CH_2)$  grubuna ait protonlar multiyet olarak  $\delta = 2.45-3.03$  ppm'de,  $(-N-CH_2)$  grubuna ait protonlar multiyet olarak  $\delta = 3.58-3.79$  ppm'de,  $(CH-O)$  grubuna ait protonlar multiyet olarak  $\delta = 3.93-3.98$  ppm'de,  $(O-CH_2)$  grubuna ait protonlar multiyet olarak  $\delta = 4.01-4.21$  ppm'de, gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $H_{arom}$ ) ise  $\delta = 7.19-8.08$  ppm'de multiyet olarak görüldü.



Şekil 3.31: 9 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**9** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 20.81$  ppm'de ( $\text{CH}_3$ ) grubuna ait karbon,  $\delta = 28.14, 29.51, 32.16$  ppm'de ( $\text{CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 45.93$  ppm'de ( $\text{N-CH}_3$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 41.99$  ppm'de ( $\text{S-CH}_2-$ ),  $\delta = 46.54$  ppm'de ( $\text{S-CH-}$ ),  $\delta = 51.30$  ppm'de ( $\text{N-CH}_2-$ ),  $\delta = 56.16$  ppm'de ( $-\text{CH}_3-\text{O}$ ),  $\delta = 63.85$  ppm'de ( $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ),  $\delta = 70.06$  ppm'de ( $-\text{CH-OH}$ ), aromatik gruba ( $C_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar 125.55, 127.77, 129.85, 130.68, 131.40, 132.54, 133.87 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 180.44, 178.86, 171.78$  ppm'de üç signal ( $\text{C=O}$ ) olarak gözlendi.

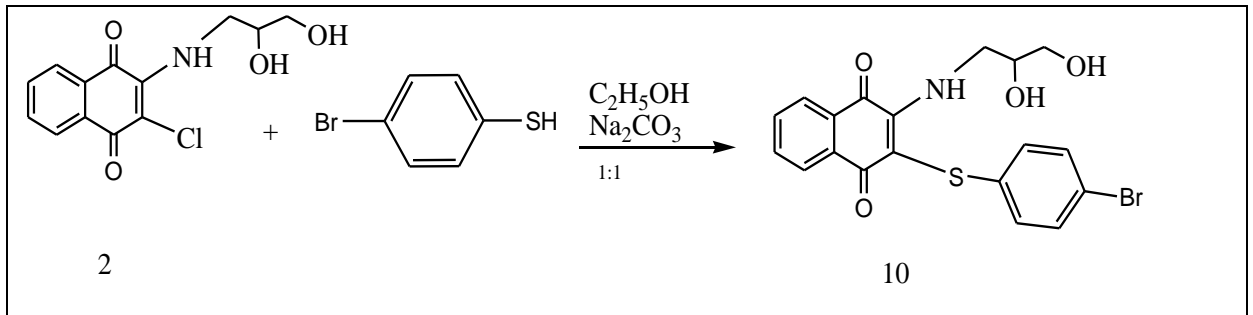


Şekil 3.32: 9 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

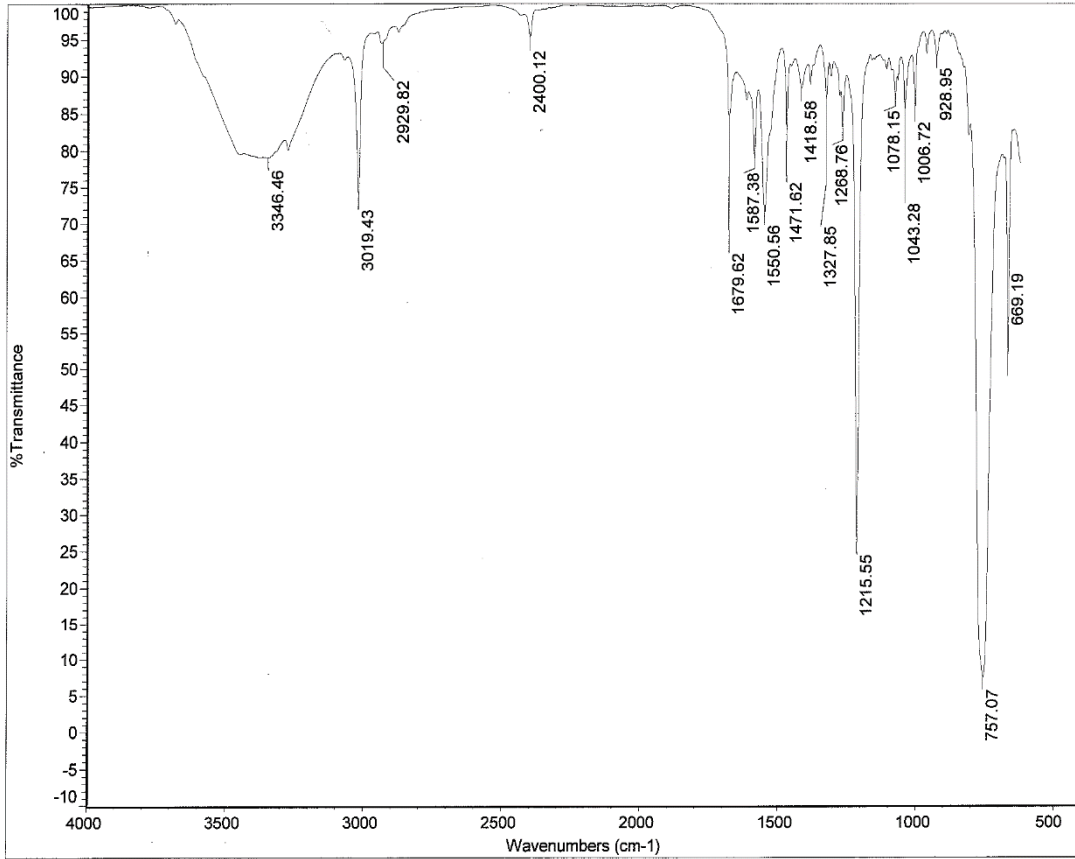
9 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.9. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile 4-bromtiofenol reaksiyonu:

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 4-bromtiofenol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni N,S-Süstitüe **10** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

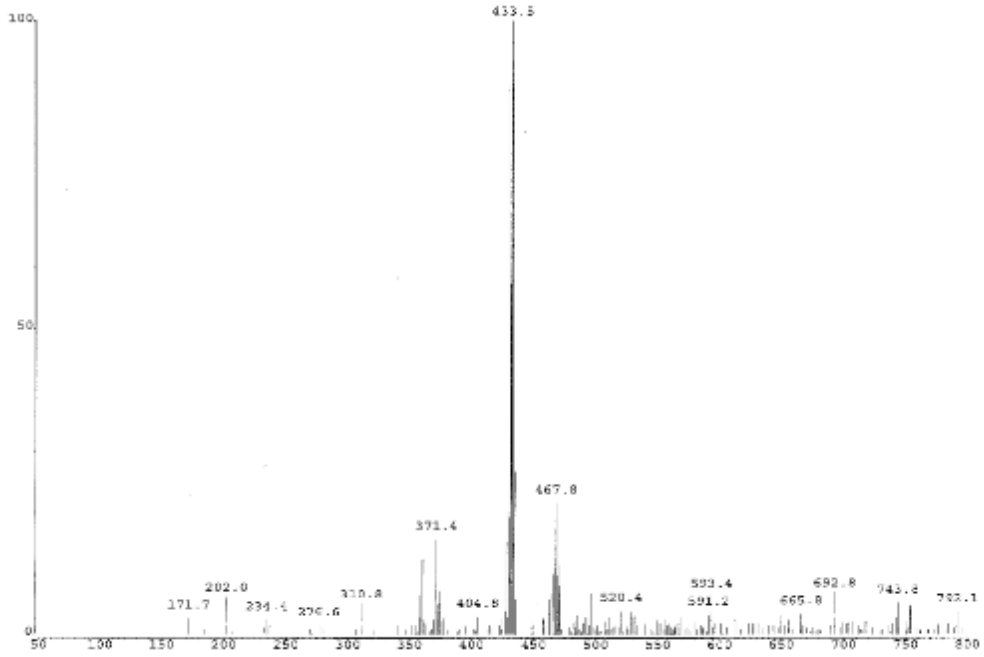


**10** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, amin (N-H) ve (-OH) bağlarına ait gerilme bandları girişim yaparak  $\nu = 3343 \text{ cm}^{-1}$ , aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3019 \text{ cm}^{-1}$  de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2929 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1679 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1587 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü.



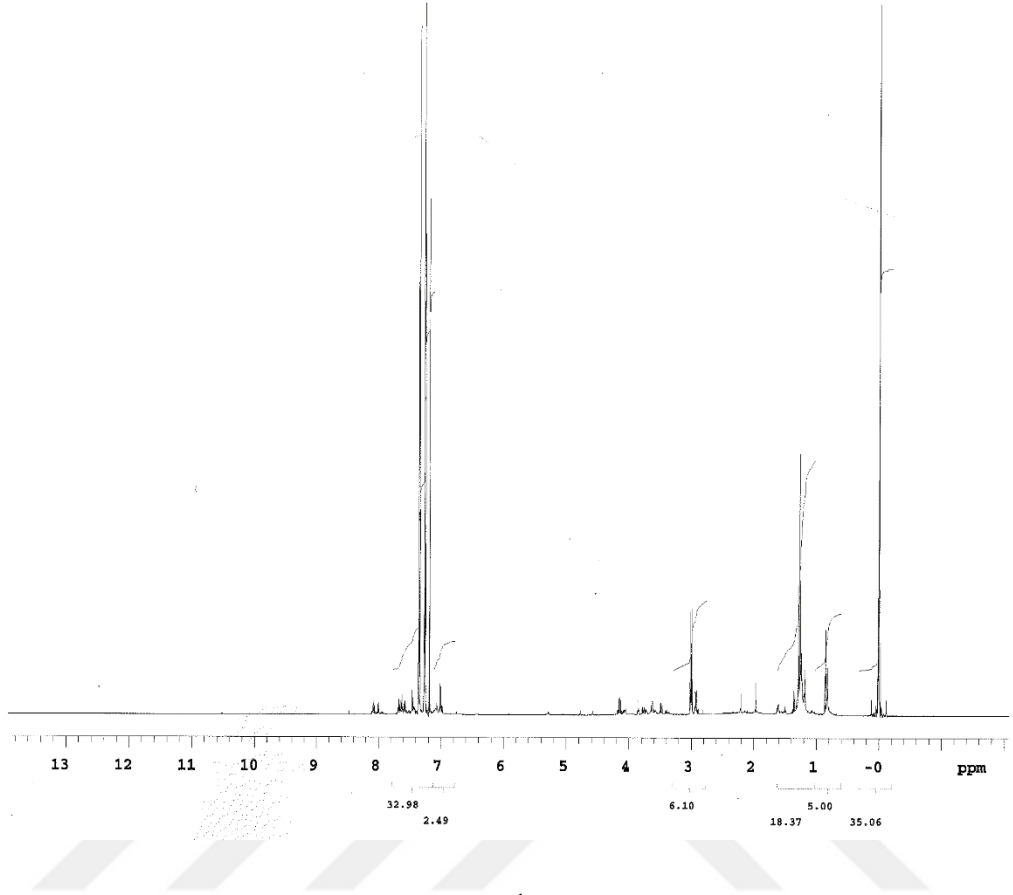
**Şekil 3.33:** 10 No'lu Bileşiğın IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{BrNO}_4\text{S}$  ( $M_A = 433.30 \text{ g/mol}$ ) olan **10** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniğı kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **10** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 433 [\text{M}]^+$  olarak belirlendi.



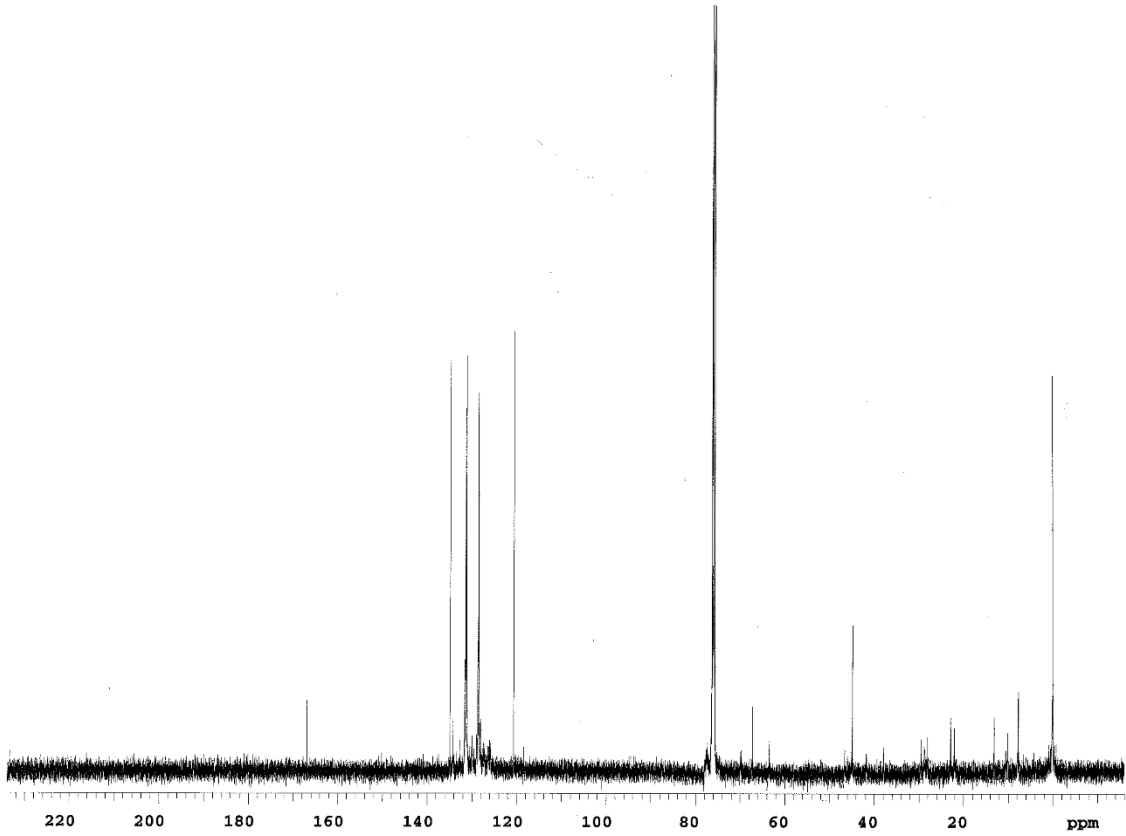
**Şekil 3.34:** 10 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**10** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; ( $-\text{CH}_2$ ) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.32\text{-}1.86$  ppm'de, (OH, NH) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.96\text{-}2.20$  ppm'de, (S- $\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar  $\delta = 2.92\text{-}2.99$  ppm'de, (-N- $\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.48\text{-}3.62$  ppm'de, (O- $\text{CH}_2$ -) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 4.13\text{-}4.16$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $\text{H}_{\text{arom}}$ ) ise  $\delta = 7.36\text{-}8.08$  ppm'de dublet olarak görüldü.



Şekil 3.35: 10 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**10** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 29.51$  ppm'de ( $\text{Br-CH}_2$ ),  $\delta = 44.93$  ppm'de ( $\text{S-CH}_2$ ),  $\delta = 63.53$  ppm'de ( $\text{N-CH}_2$ ),  $\delta = 67.31$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ), aromatik gruba ( $C_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar 134.90, 134.25, 132.71, 131.61, 131.11, 131.46, 128.69 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 180.44$ , 166.87 ppm'de ( $\text{C=O}$ ) gözlemlendi.

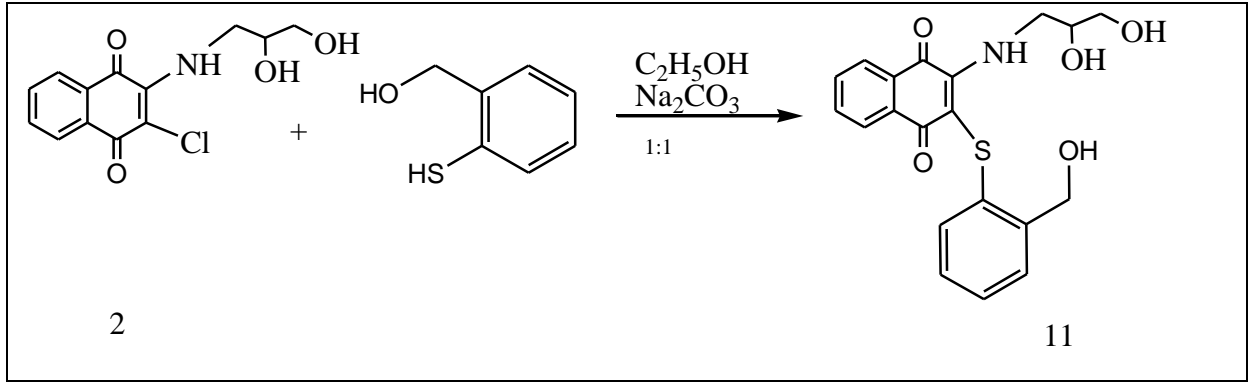


Şekil 3.36: 10 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

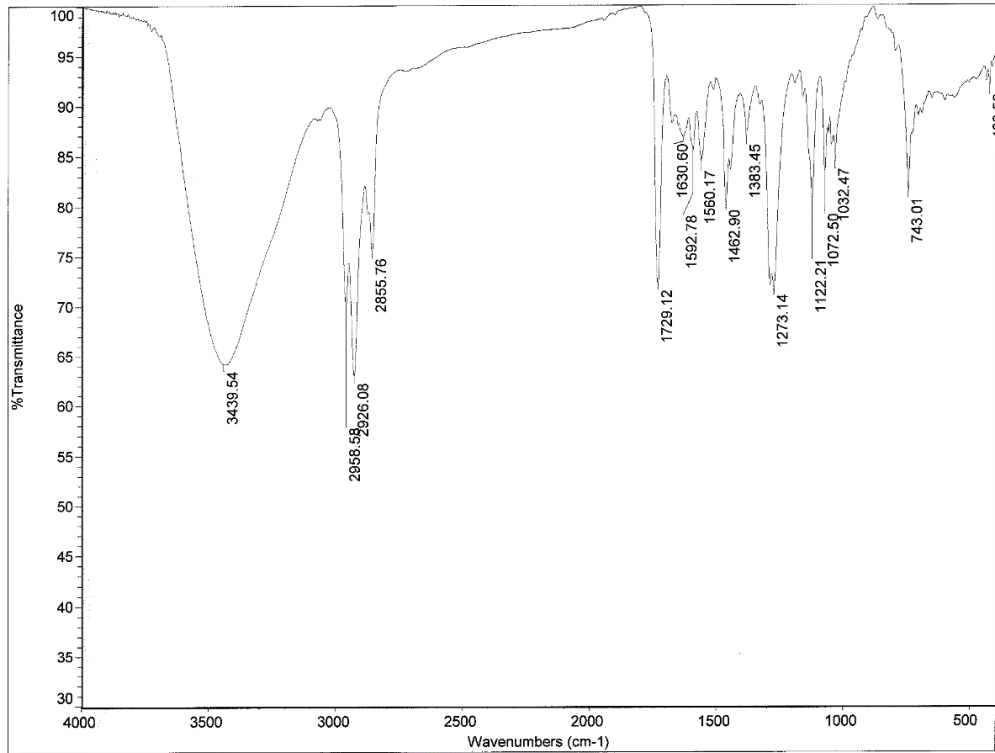
10 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.10. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile 2-merkaprobenzil alkol reaksiyonu:

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 2-merkaprobenzil alkol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni *N,S*-Süstitüe **11** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

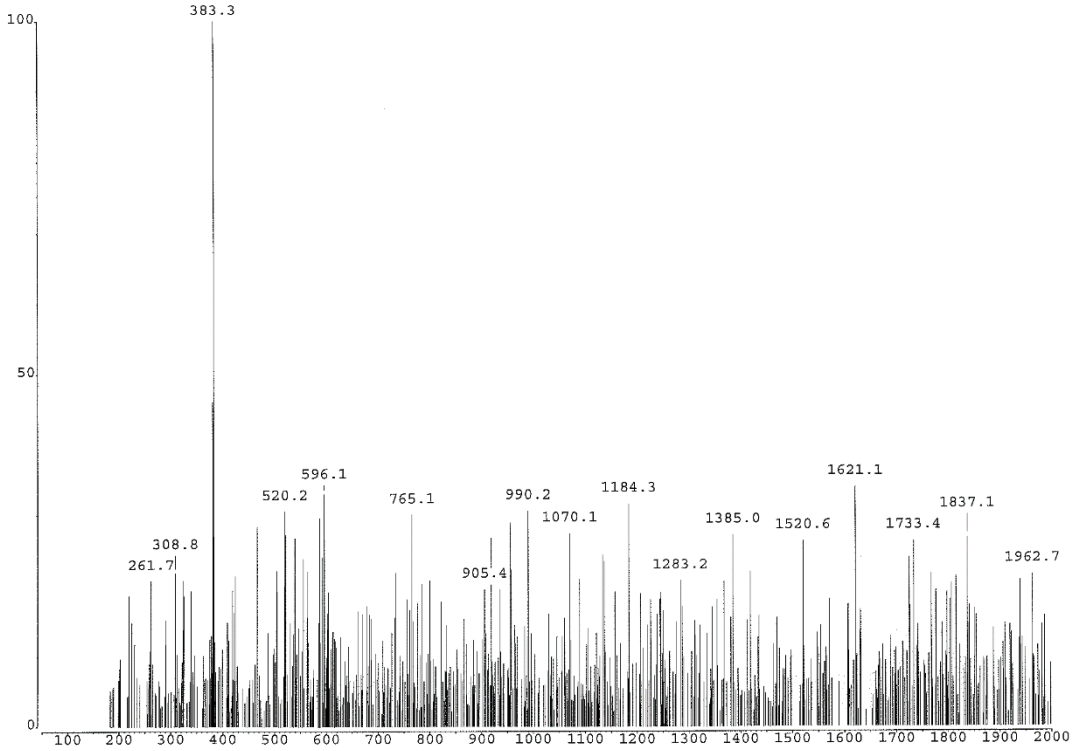


**11** bileşiminin IR(KBr) spektrumunda, amin (N-H) ve (-OH) bağlarına ait gerilme bandı girişim yaparak  $\nu = 3439 \text{ cm}^{-1}$ , aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2926, 2958 \text{ cm}^{-1}$  de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2855 \text{ cm}^{-1}$  de, görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1630, 1729 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü.



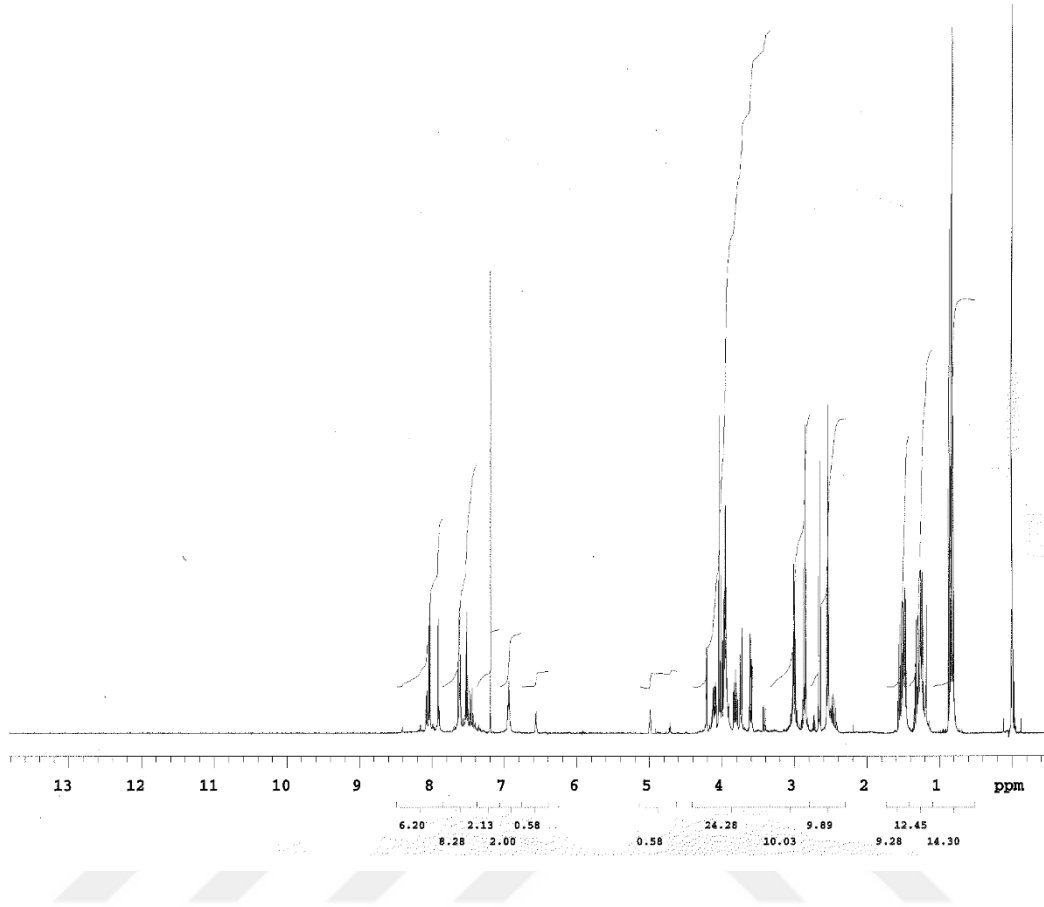
**Şekil 3.37:** 11 No'lu Bileşimin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{20}H_{19}NO_5S$  ( $M_A = 385.1$  g/mol) olan **11** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **11** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 383$   $[M-H]^+$  olarak belirlendi.



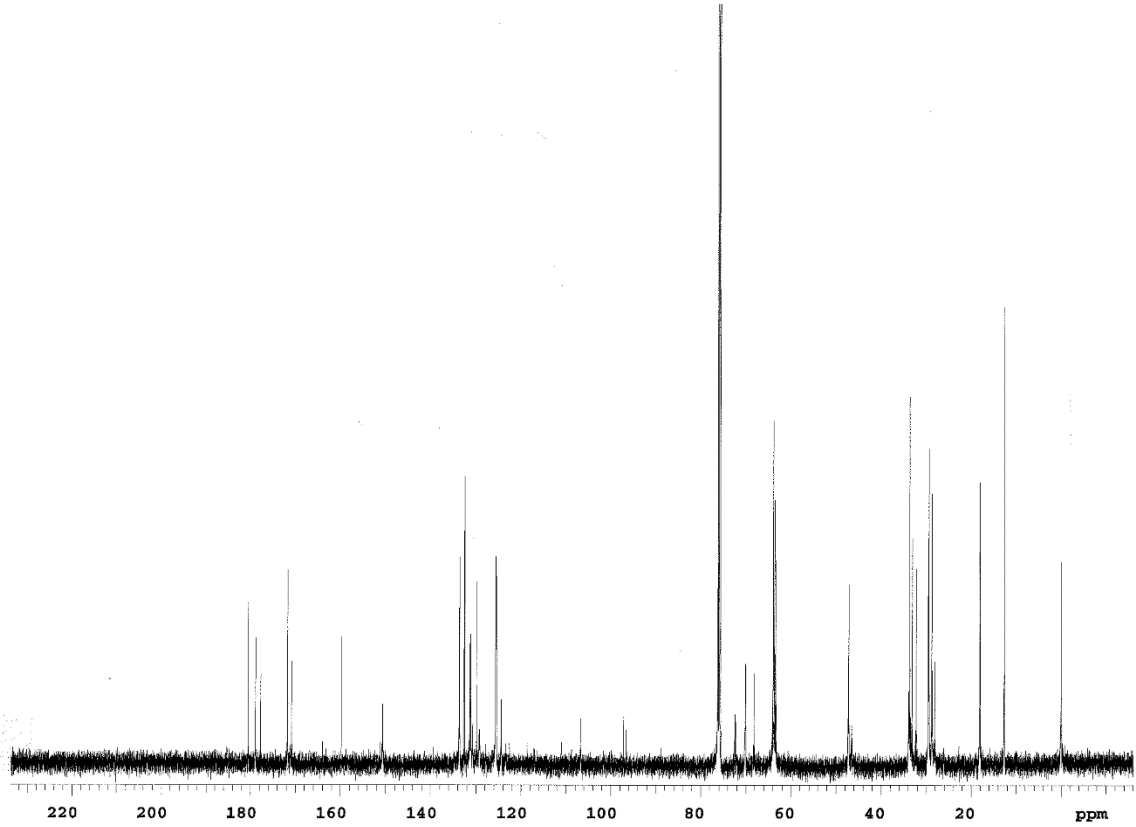
**Şekil 3.38:** 11 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.

**11** bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda; (S- $CH_2$ ) grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 2.90-2.94$  ppm'de, (-N- $CH_2$ ) grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 3.37-3.85$  ppm'de, (HO-CH-) grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 4.02-4.78$  ppm'de, (HO- $CH_2$ -) grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 4.68-4.86$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $H_{arom}$ ) ise  $\delta = 7.96-8.04$ ,  $7.03-7.66$  ppm'de görüldü.



Şekil 3.39: 11 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**11** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 37.73$  ppm'de ( $\text{S-CH}_2$ -),  $\delta = 44.89$  ppm'de ( $\text{N-CH}_2$ -),  $\delta = 67.18, 63.14$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ),  $\delta = 76.01$  ppm'de ( $-\text{CH-OH}$ ), aromatik gruba ( $C_{\text{arom}}, \text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar 133.92, 133.47, 132.47, 131.96, 131.49, 131.13, 131.04, 129.81, 127.81, 127.65, 127.57, 126.12 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 180.44, 179.88$  ppm'de ( $\text{C=O}$ ) gözlemlendi.

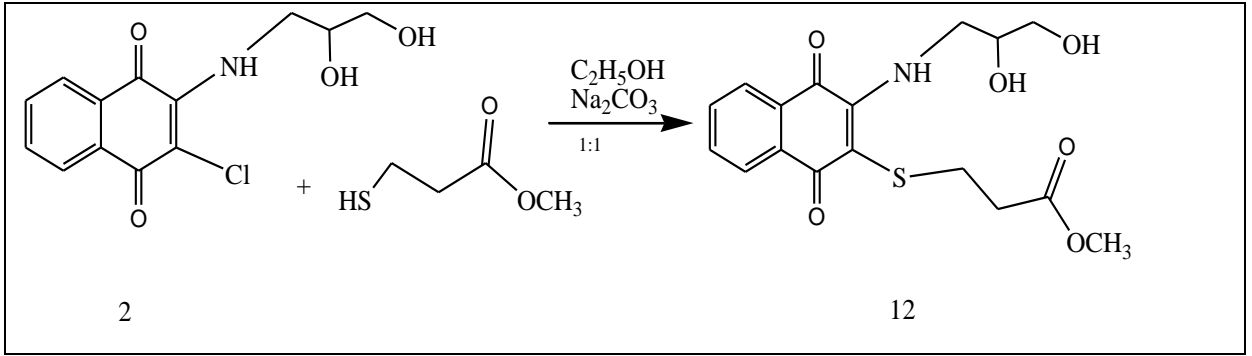


Şekil 3.40: 11 No'lu Bileşğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

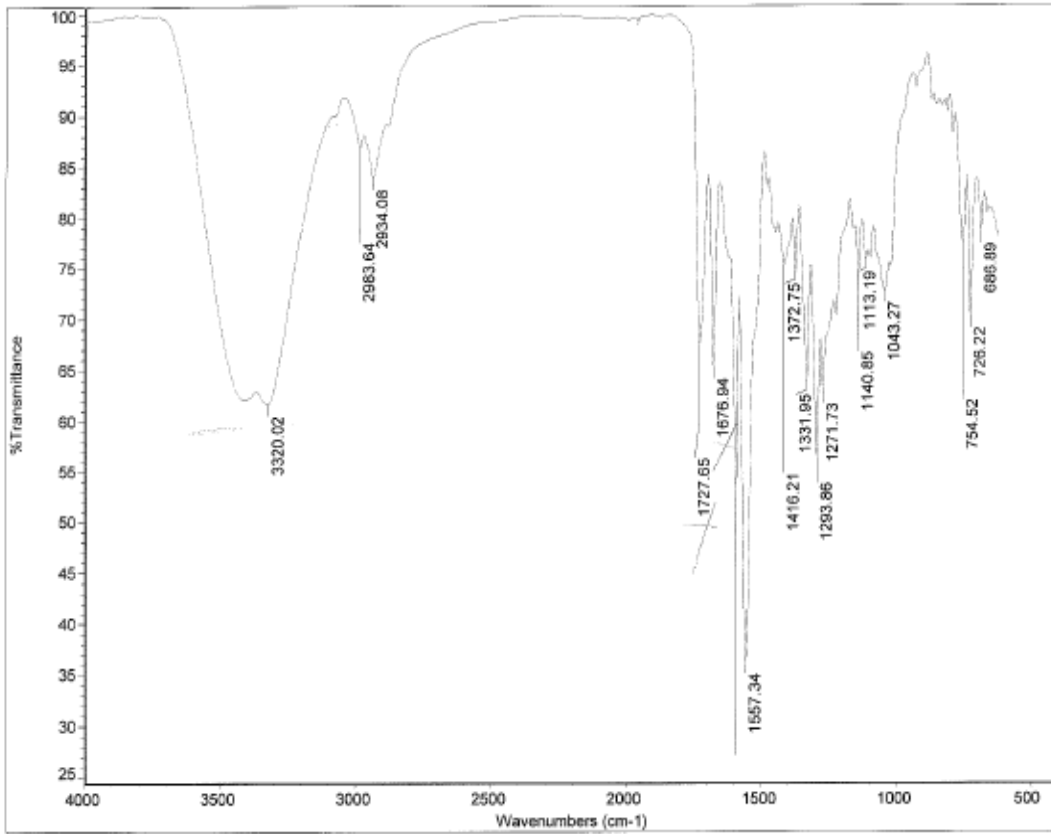
11 bileşğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.11. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile metil 3-merkpto propiyonat reaksiyonu:

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında metil 3-merkpto propiyonat ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal *N,S*-Süstitüe 12 bileşğii elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

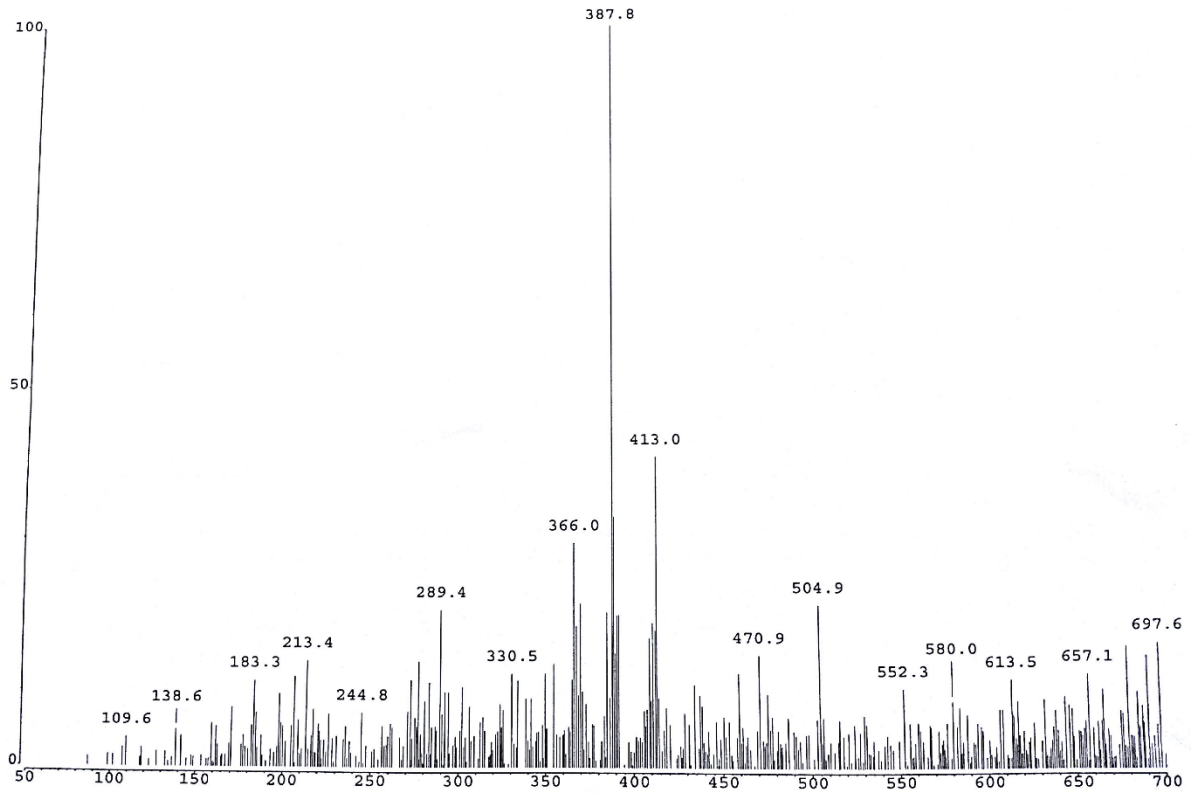


**12** bileşğinin IR(KBr) spektrumunda, amin (N-H) ve (-OH) bağlarına ait gerilme bandı girişim yaparak  $\nu = 3320 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2983, 2934 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1675, 1727 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1557 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



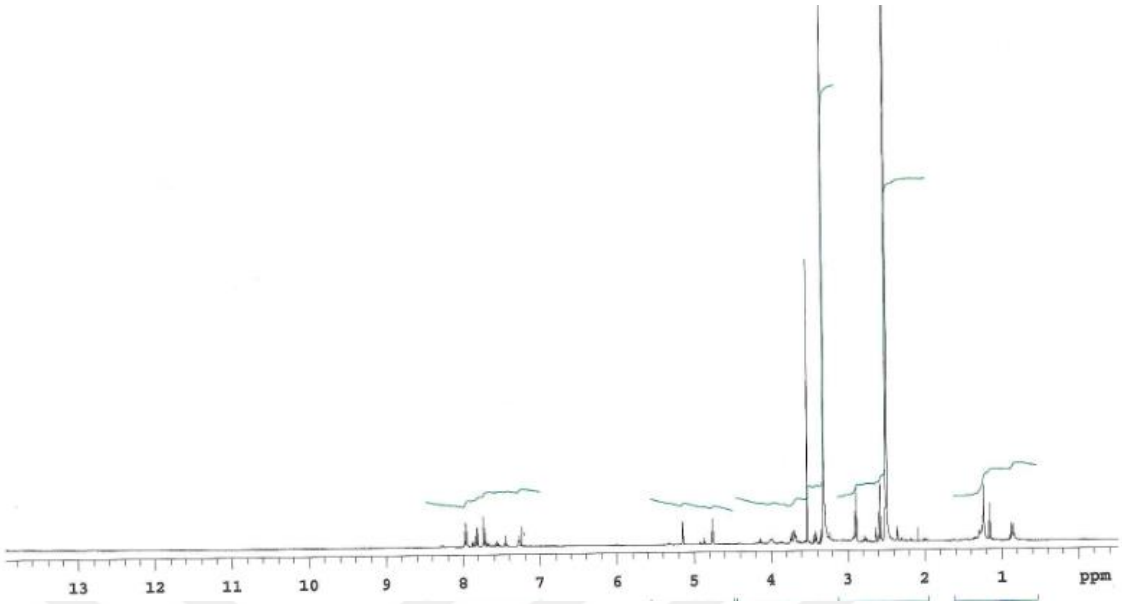
**Şekil 3.41:** 12 No'lu Bileşğın IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{17}H_{19}O_6NS$  ( $M_A = 364$  g/mol) olan **12** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **12** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 387 [M+ Na]^+$  olarak belirlendi.



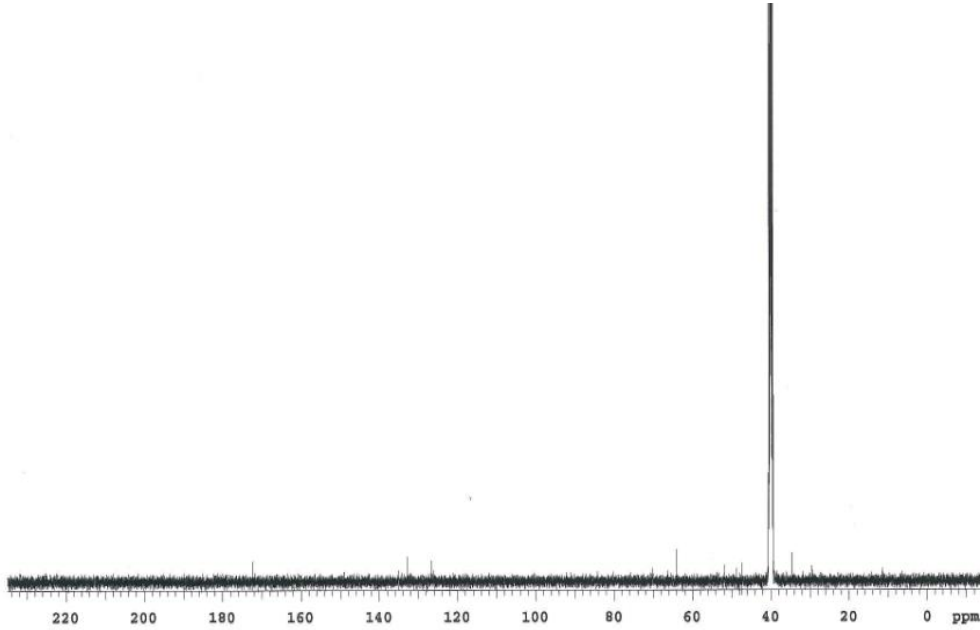
Şekil 3.42: 12 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.

**12** bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda; (S- $CH_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.20-2.83$  ppm'de, (-N- $CH_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.44-3.86$  ppm'de, (HO-CH-) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 4.25-4.60$  ppm'de, (HO- $CH_2$ -) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 4.96-5.20$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $H_{arom}$ ) ise  $\delta = 7.24-7.96$  ppm'de görüldü.



**Şekil 3.43:** 12 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**12** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 40.25$  ppm'de ( $\text{S-CH}_2$ -),  $\delta = 47.49$  ppm'de ( $\text{N-CH}_2$ -),  $\delta = 51.83$  ppm'de ( $-\text{CH}_3\text{-O}$ ),  $\delta = 66.25$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ),  $\delta = 70.24$  ppm'de ( $-\text{CH-OH}$ ), aromatik gruba ( $C_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar 126.63, 132.76, 135.10 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 180.44$ , 179.88, 172.39 ppm'de ( $\text{C=O}$ ) gözlemlendi.

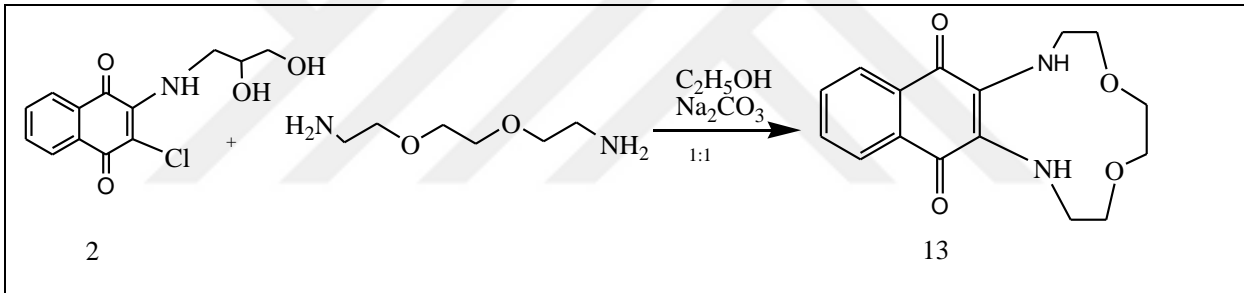


**Şekil 3.44:** 12 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu

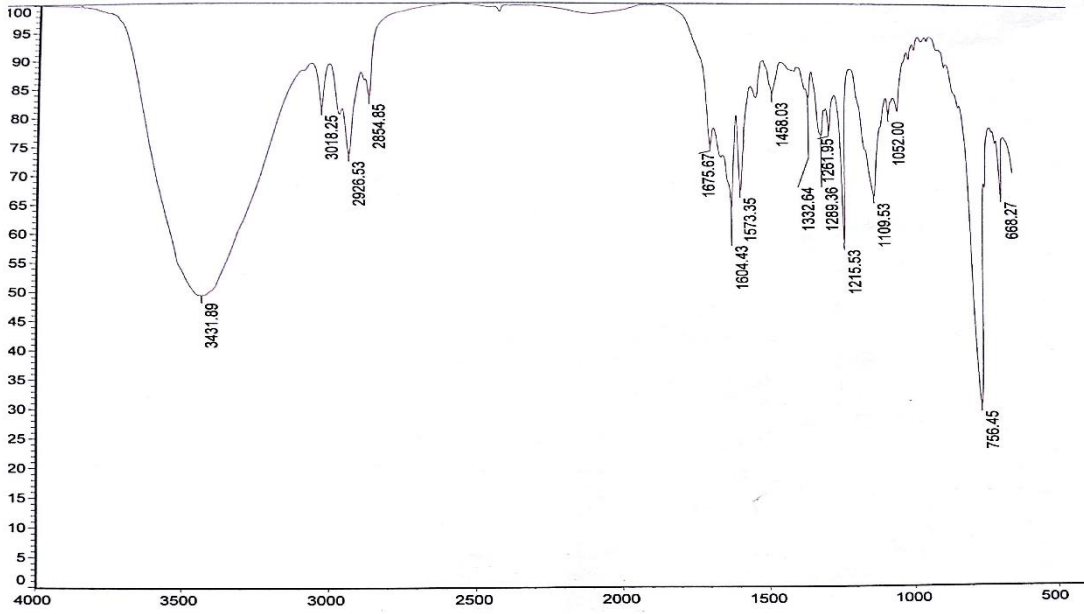
12 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.12. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro-1,4-naftakinon ile 2,2'-(etilendioksi)-bis(etilenamin) reaksiyonu:

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 2,2'-(etilendioksi)bis(etilenamin) ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal siklik yapıda *N,N*-Süstitüe **13** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı. Diamin bileşiği naftakinon bileşiğine bağlı olan  $-HN-CH_2-CHOH-CH_2-OH$  grubunu kovmuştur. Reaksiyon adisyon-eliminasyon mekanizması üzerinden yürümüştür.

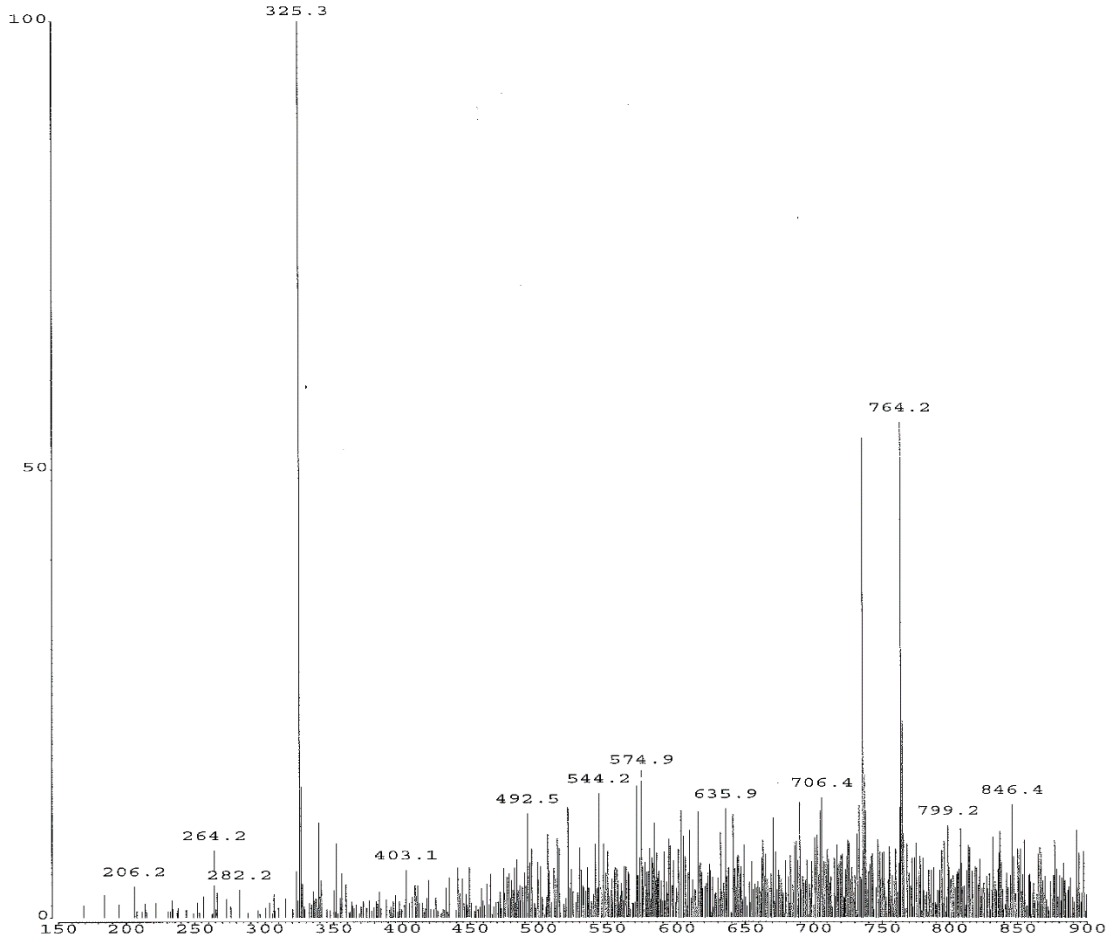


**13** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, amin (N-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3431 \text{ cm}^{-1}$ , aromatik (C-H) bağına ait gerilme bandı  $\nu = 3018 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2926, 2854 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki (C=O) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1675 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1573 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



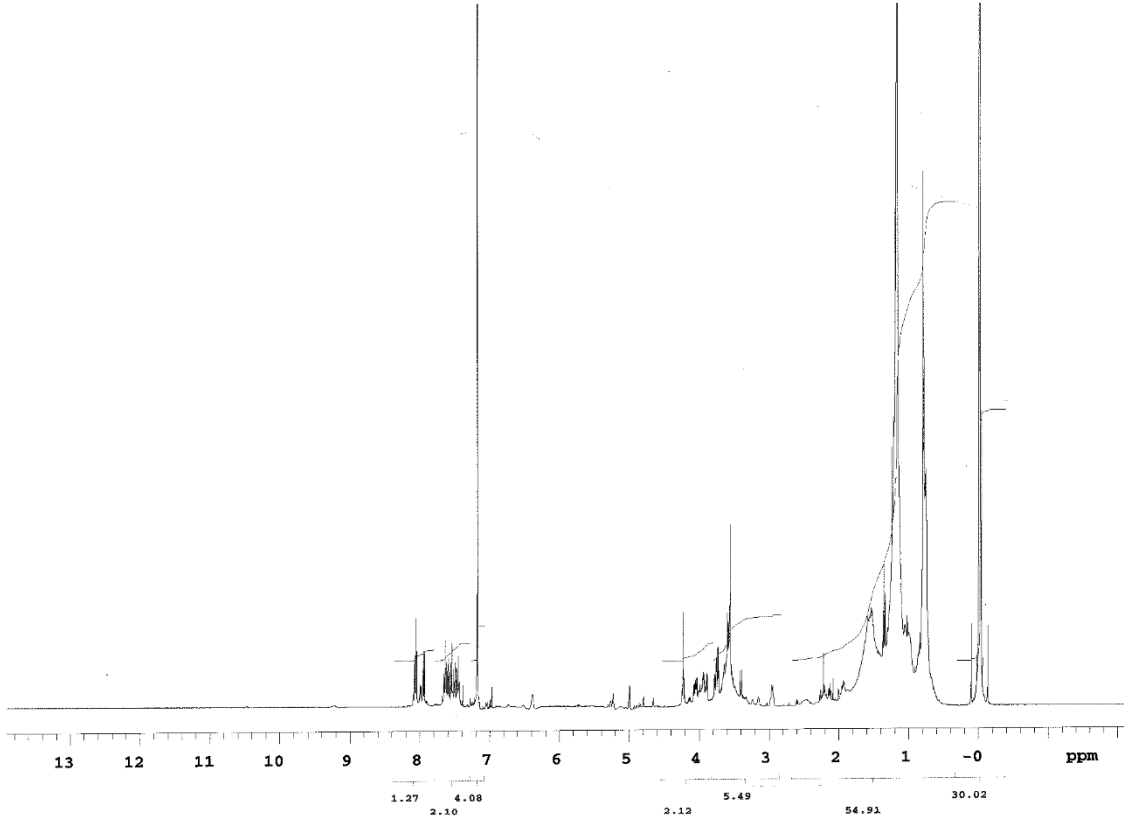
Şekil 3.45: 13 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{16}H_{18}N_2O_4$  ( $M_A = 302.23$  g/mol) olan **13** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **13** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 325$   $[M+Na]^+$  olarak belirlendi.



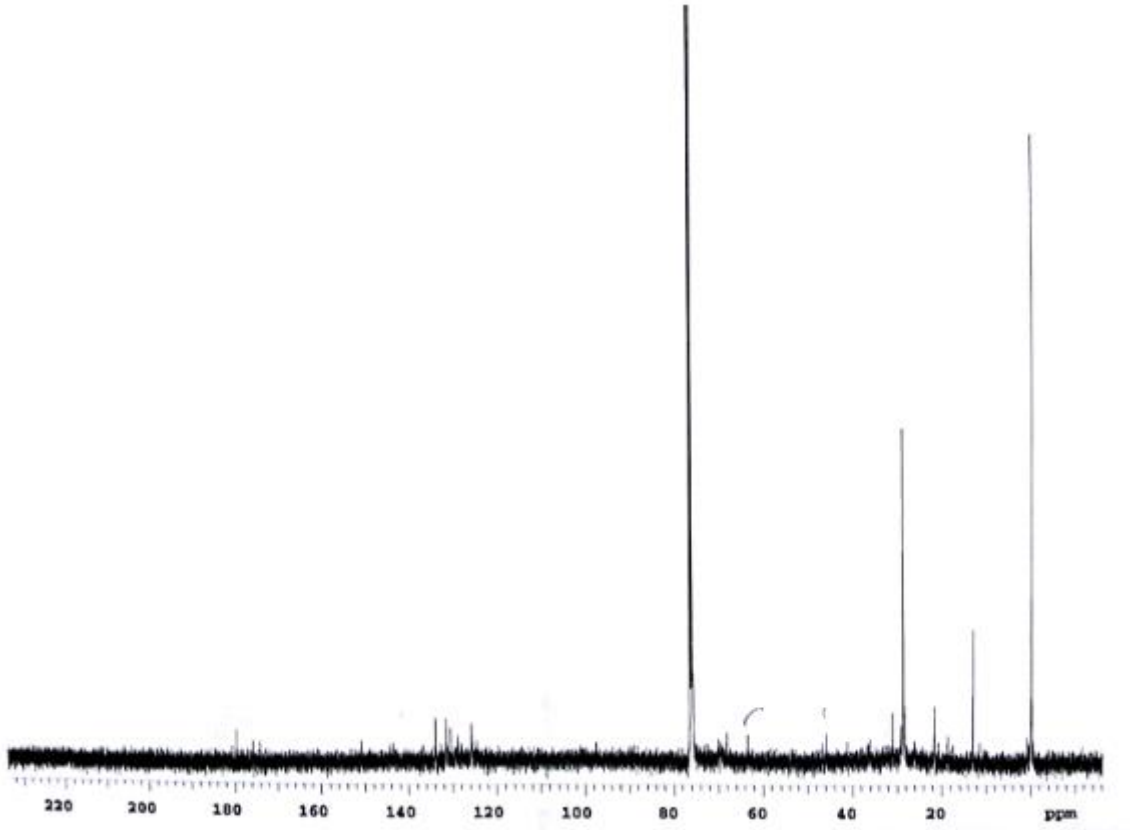
**Şekil 3.46:** 13 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.

**13** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; (-N-H) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.18-1.97$  ppm'de, (- $\text{CH}_2$ -NH) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.21-2.97$  ppm'de, (-O- $\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.40-3.99$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $\text{H}_{\text{arom}}$ ) ise  $\delta = 7.19-8.10$  ppm'de dublet olarak görüldü.



Şekil 3.47: 13 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) Spektrumu.

**13** bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\delta = 45.89, 46.55$  ppm'de (CH<sub>2</sub>-NH) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 75.74, 75.99$  ppm'de (-CH<sub>2</sub>-O) grubuna ait karbonlar görülürken, aromatik gruba (*C<sub>arom</sub>*, *CH<sub>arom</sub>*) ait karbonlar 133.87, 132.64, 131.57, 130.51, 128.91, 125.84, 124.56 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 179.47, 175.74$  ppm'de (C=O) gözlendi.

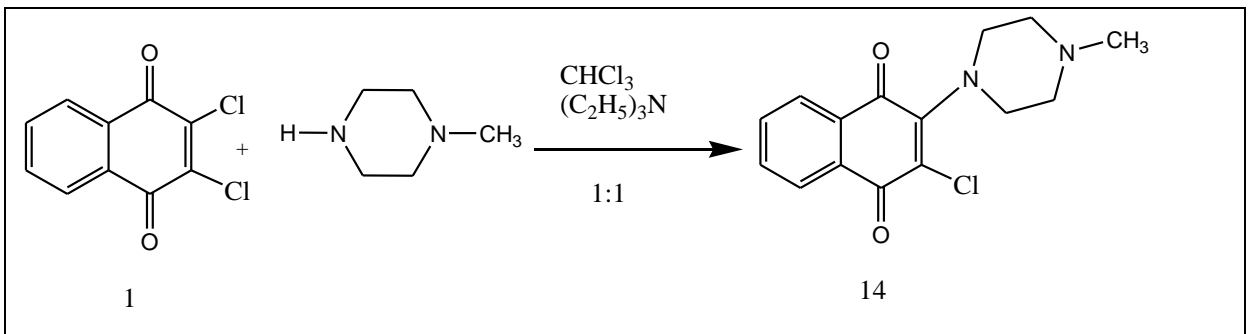


Şekil 3.48: 13 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

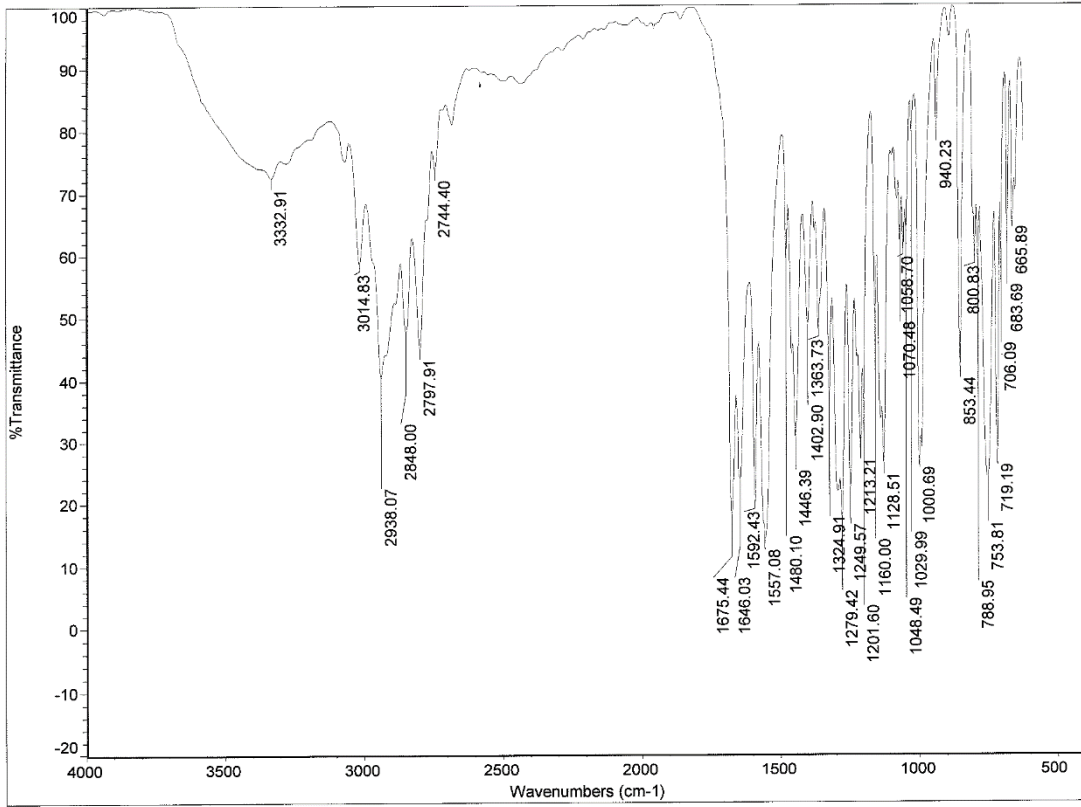
**13** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.13. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon'un 1-metil piperazin ile Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-Naftakinon'un, kloroform ve trietilamin varlığında 1-metil piperazin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinen *N*-Süstitüe **14** bileşiği [92] elde edildi. Sentezlenen bu bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

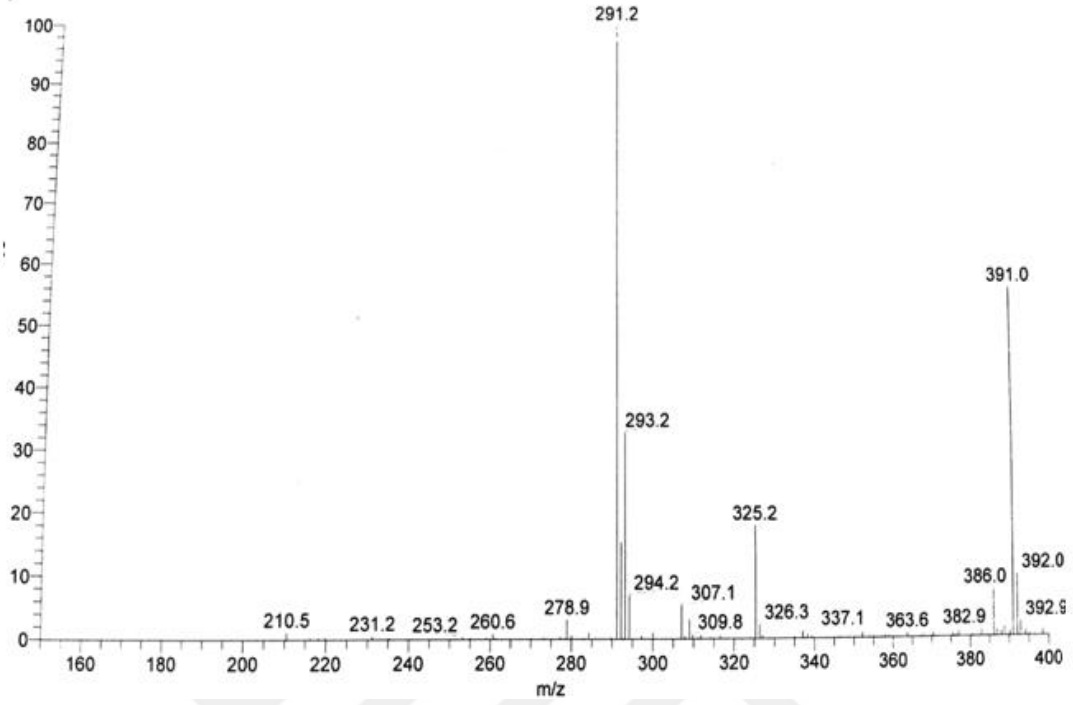


**14** bileşiminin IR(KBr) spektrumunda, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3014 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2938, 2848 \text{ cm}^{-1}$  görüldü. Yapıdaki (C=O) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1646, 1675 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağları ise  $\nu = 1557 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



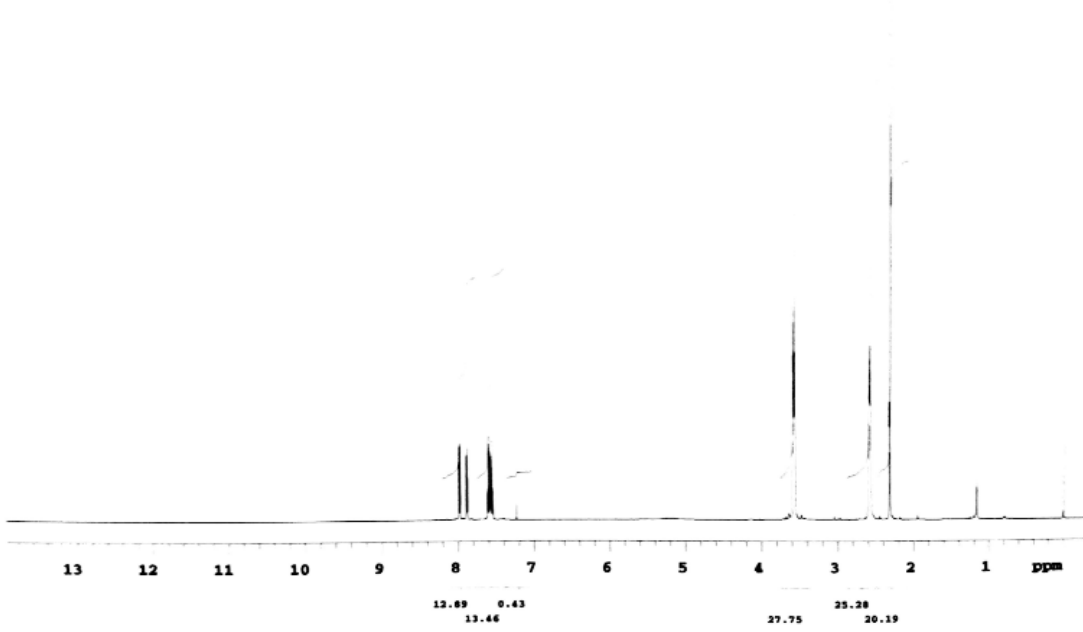
**Şekil 3.49:** 14 No'lu Bileşimin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}_2$  ( $M_A = 290.74 \text{ g/mol}$ ) olan **14** bileşiminin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **14** bileşiminin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 291 [\text{M}+\text{H}]^+$  olarak belirlendi.



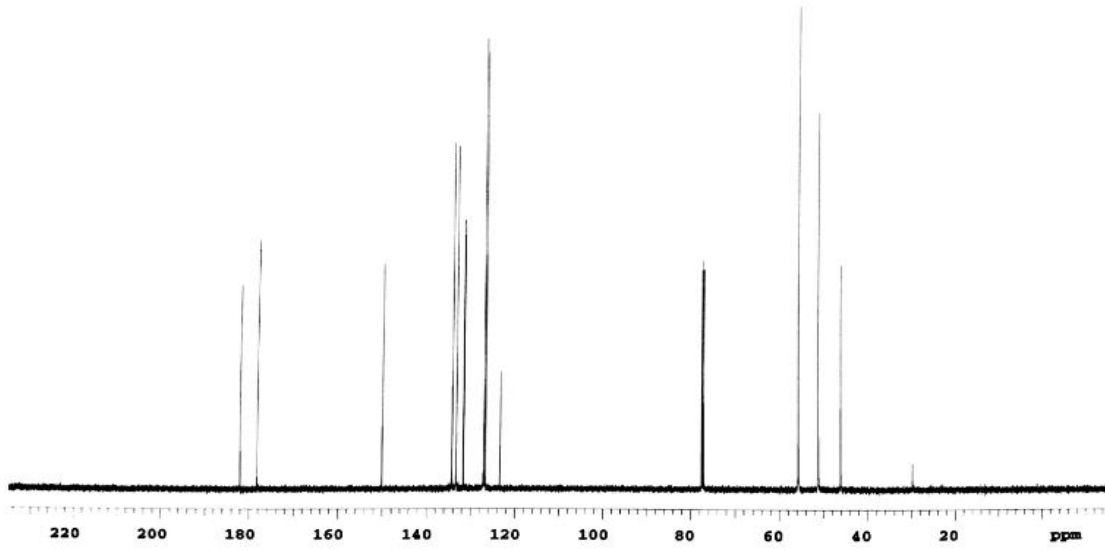
Şekil 3.50: 14 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**14** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; (-N- $\text{CH}_3$ ) grubunda bulunan protonlar singlet olarak  $\delta = 2.31$  ppm'de, piperazin halkasındaki (-N- $\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar triplet olarak  $\delta = 2.58$ - $3.56$ - $3$  ppm'de gözlendi. Aromatik hidrojenler ( $H_{\text{arom}}$ ) ise  $\delta = 7.54$ - $7.98$  ppm'de multipleret olarak görüldü.



**Şekil 3.51:** 14 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**14** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 46.17$  ppm'de ((N- $\text{CH}_3$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 55.76, 51.23$  ppm'de piperazin halka karbonları (N- $\text{CH}_2$ ) görülürken, aromatik gruba ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar 134.25, 133.28, 131.74, 131.59, 127.04, 126.80, 126.70, 123.38 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 181.94, 178.10$  ppm'de ( $\text{C}=\text{O}$ ) gözlemlendi.

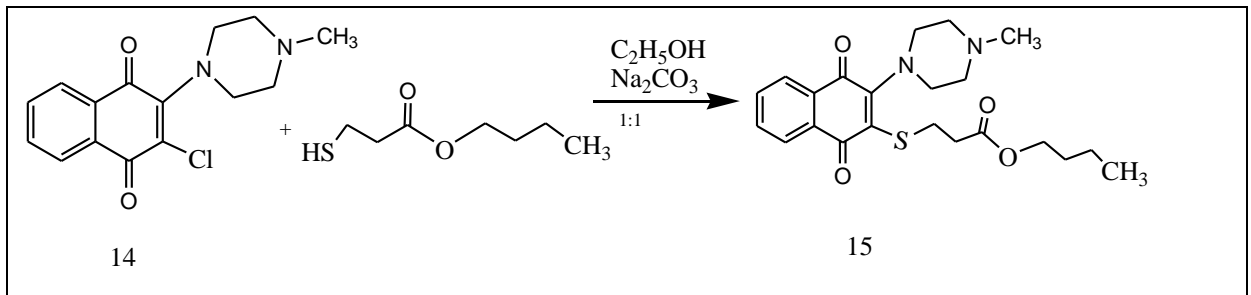


Şekil 3.52: 14 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

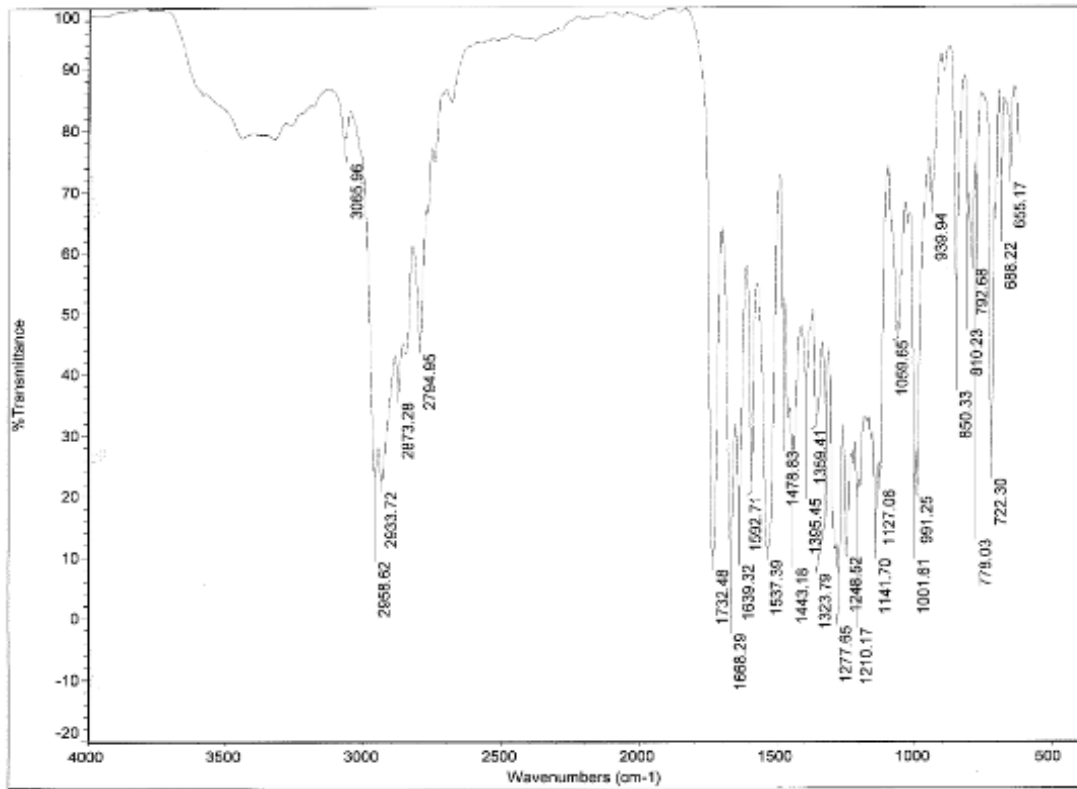
14 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.14. 2-(4-Metilpiperazinil)-3-kloro-1,4-naftakinon'un butil-3-merkaptopropiyonat ile Reaksiyonu:

2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında butil-3-merkaptopropiyonat ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal *N,S*-Süstitüe 15 bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

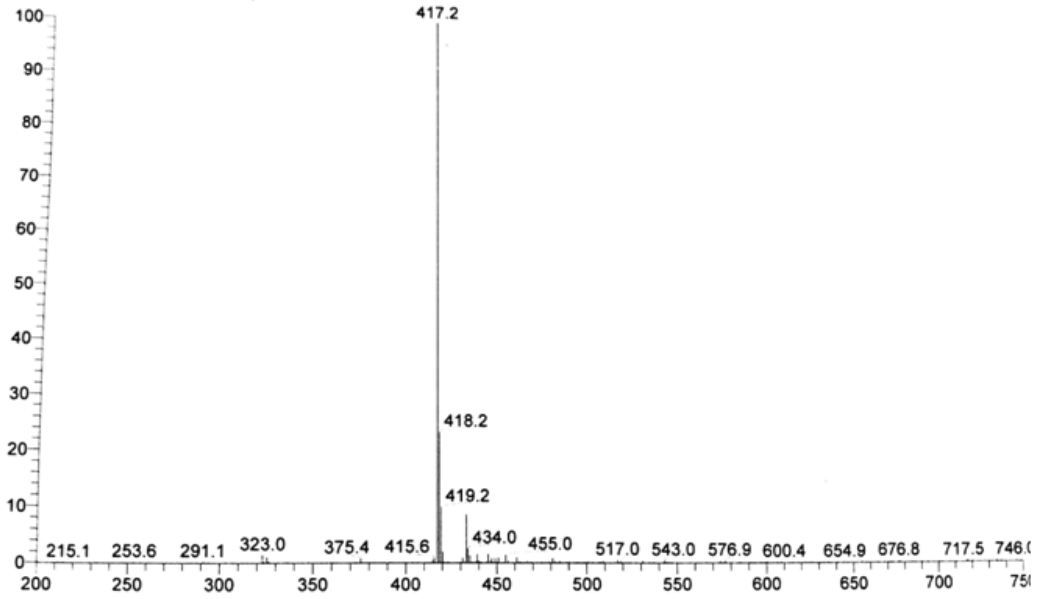


**15** bileşinin IR(KBr) spektrumunda, , aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3065 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2958, 2933, 2873, 2794 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1668, 1639 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ester grubuna ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1732 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1537 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



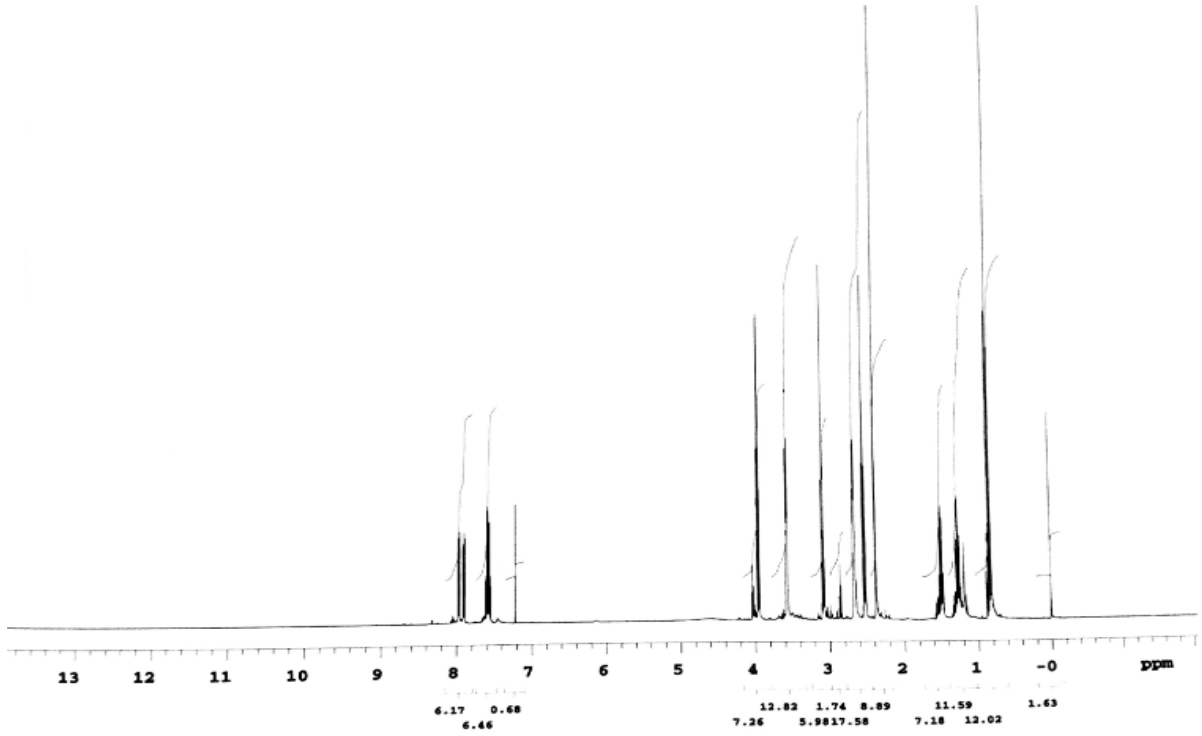
**Şekil 3.53:** 15 No'lu Bileşinin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  ( $M_A = 416.53 \text{ g/mol}$ ) olan **15** bileşinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **15** bileşinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 417 [\text{M}+\text{H}]^+$  olarak belirlendi.



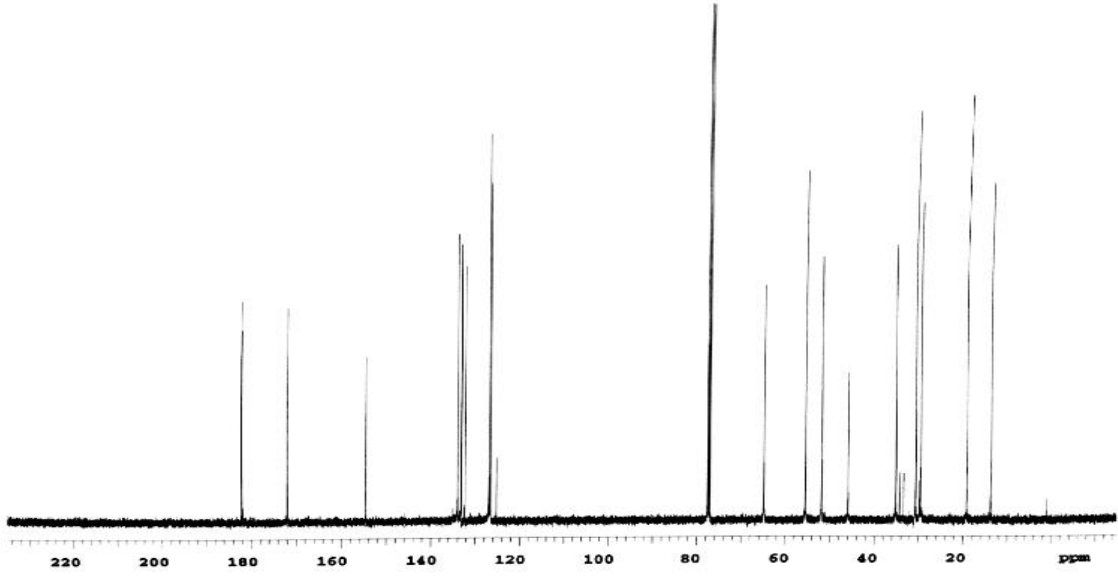
Şekil 3.54: 15 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.

**15** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; ( $\text{CH}_3$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.15\text{-}1.22$  ppm'de, ( $\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.28\text{-}1.55$  ppm'de, ( $-\text{N-CH}_3$ ) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.35\text{-}2.67$  ppm'de, ( $-\text{S-CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.85\text{-}3.09$  ppm'de, ( $-\text{N-CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.55\text{-}3.58$  ppm'de, ( $\text{CH-O}$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.93\text{-}3.99$  ppm'de, ( $\text{O-CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 4.01\text{-}4.04$  ppm'de, gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $H_{arom}$ ) ise  $\delta = 7.54\text{-}7.97$  ppm'de multiplet olarak görüldü.



Şekil 3.55: 15 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**15** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 19.30$  ppm'de ( $\text{CH}_3$ ) grubuna ait karbon,  $\delta = 34.38, 33.51, 30.83$  ppm'de ( $\text{CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 45.93$  ppm'de ( $\text{N-CH}_3$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 52.19$  ppm'de ( $\text{S-CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 55.53, 51.87$  ppm'de ( $\text{N-CH}_2$ ),  $\delta = 69.38$  ppm'de ( $\text{O-CH}_2$ ) grupuna ait karbonlar, aromatik gruba ( $\text{C}_{arom}$ ,  $\text{CH}_{arom}$ ) ait karbonlar  $133.93, 133.13, 132.26, 126.82, 126.54, 125.18$  ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise beklendiği gibi  $\delta = 182.01, 181.88, 171.92$  ppm'de üç signal gösterdi.

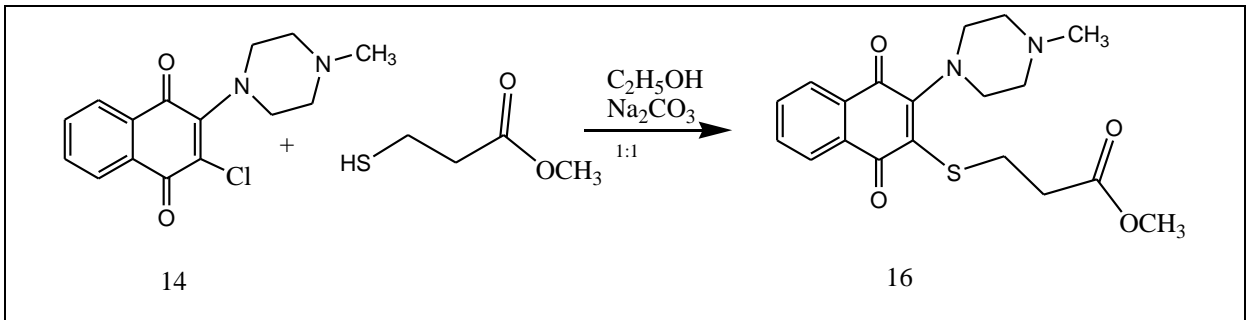


Şekil 3.56: 15 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

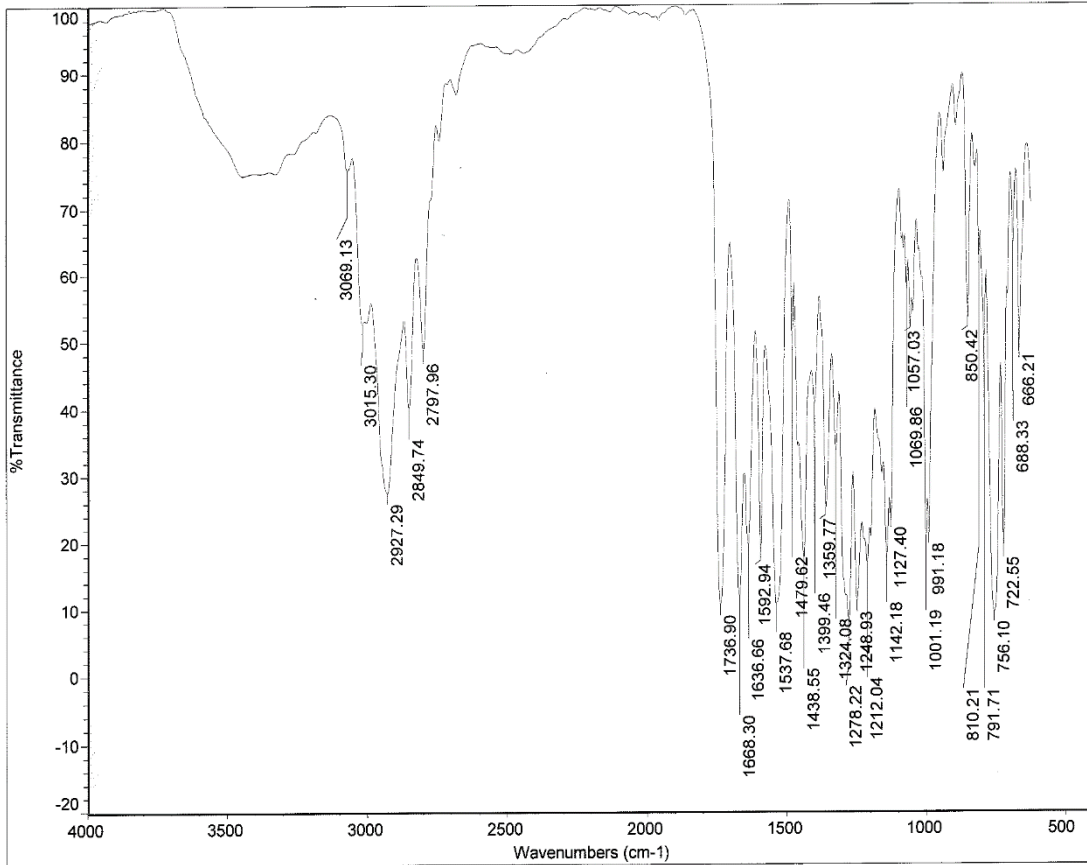
**15** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.15. 2-(4-Metilpiperazinil)-3-Kloro-1,4-Naftakinon'un metil-3-merkpto propiyonat ile Reaksiyonu:

2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında metil-3-merkpto propiyonat ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal *N,S*-Süstitüe **16** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

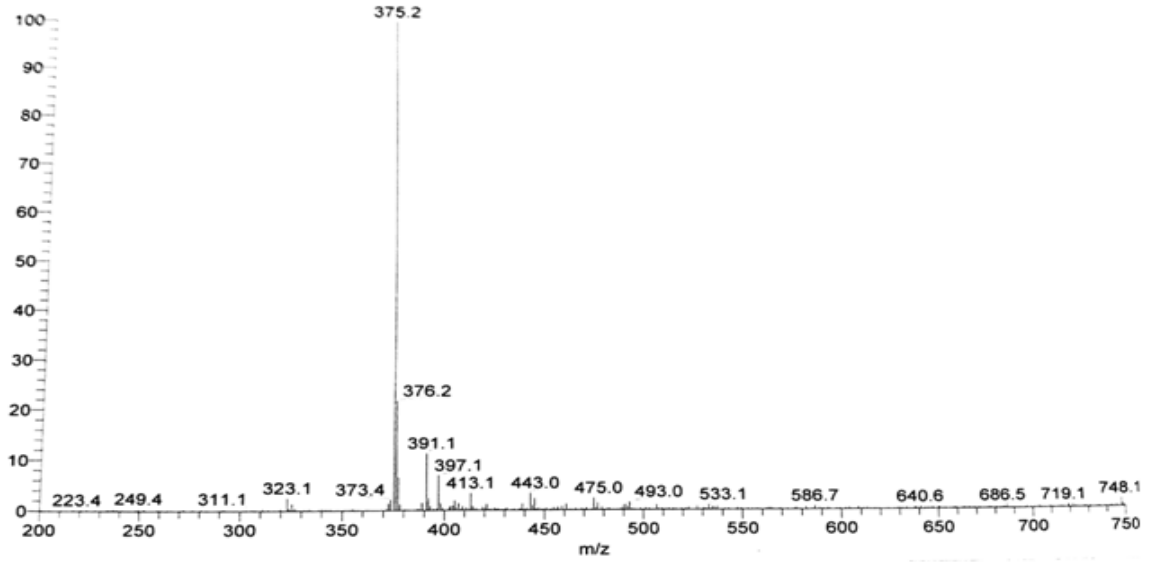


**16** bileşğinin IR(KBr) spektrumunda, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3069 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2927, 2849, 2797 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1668, 1636 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ester grubuna ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1736 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1537 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



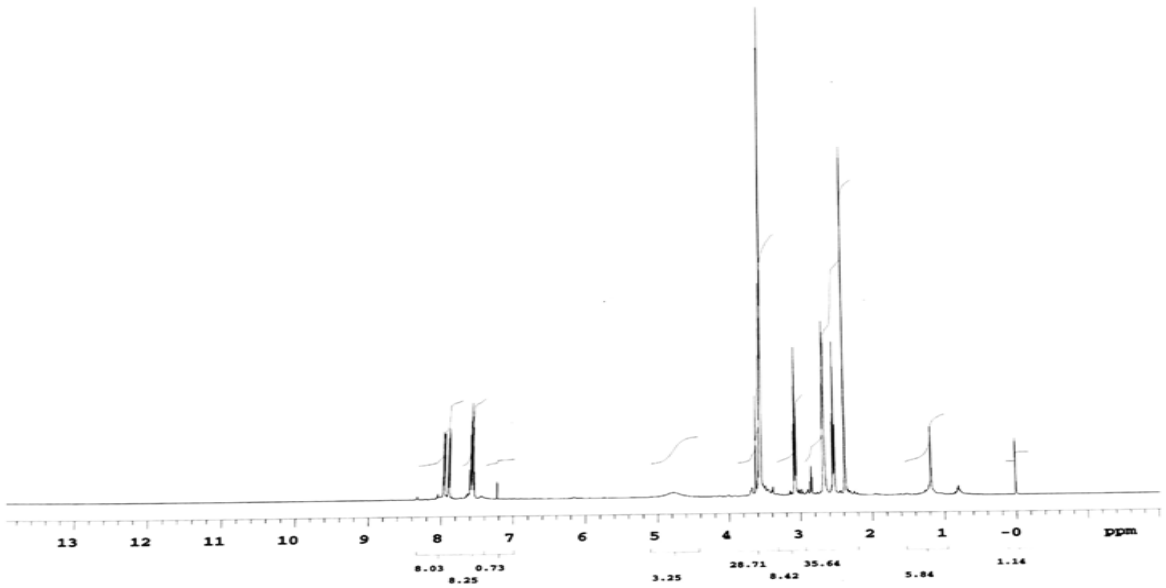
**Şekil 3.57:** 16 No'lu Bileşğinin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$  ( $M_A = 374.45 \text{ g/mol}$ ) olan **16** bileşğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniğı kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **16** bileşğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 375 [\text{M}+\text{H}]^+$  olarak belirlendi.



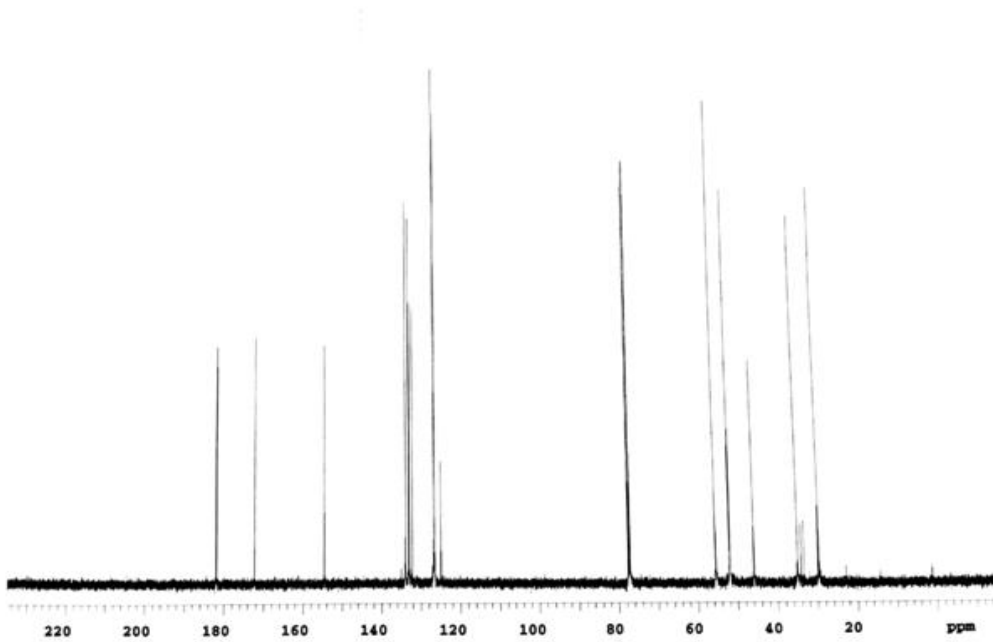
Şekil 3.58: 16 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

16 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; (-N- $\text{CH}_3$ ) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.41\text{-}2.64$  ppm'de, (-S- $\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.88\text{-}3.03$  ppm'de, piperazin hidrojenleri (-N- $\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.54\text{-}3.57$  ppm'de, ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 4.61\text{-}4.89$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $H_{\text{arom}}$ ) ise  $\delta = 7.54\text{-}8.06$  ppm'de multiplet olarak görüldü.



Şekil 3.59: 16 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**16** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 22.86$  ppm'de ( $\text{CH}_3$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 34.98$  ppm'de ( $\text{CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 45.87$  ppm'de ( $\text{N-CH}_3$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 52.19$  ppm'de ( $\text{S-CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 55.48, 51.97$  ppm'de ( $\text{N-CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 69.38$  ppm'de ( $-\text{CH}_3\text{-O}$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 77.57, 77.32$  ppm'de ( $\text{C-O}$ ) grubuna ait karbonlar görülürken, aromatik gruba ( $\text{C}_{\text{arom}}, \text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar 135.01, 133.95, 133.14, 132.98, 132.54, 132.24, 127.07, 126.82, 126.53, 124.94 ppm'de görüldü.  $\delta = 154.61$  ppm'de ( $\text{C-N}$ ) grubuna ait karbonlar, karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 181.97, 181.86, 172.23$  ppm'de ( $\text{C=O}$ ) gözlemlendi.

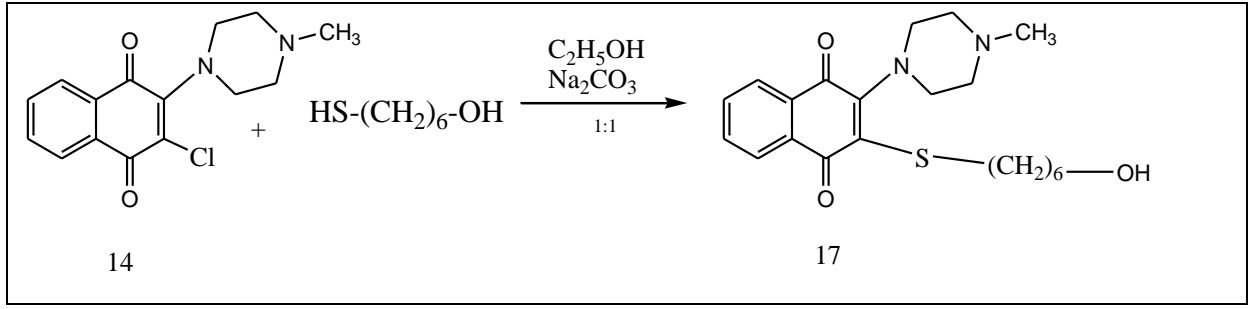


**Şekil 3.60:** 16 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

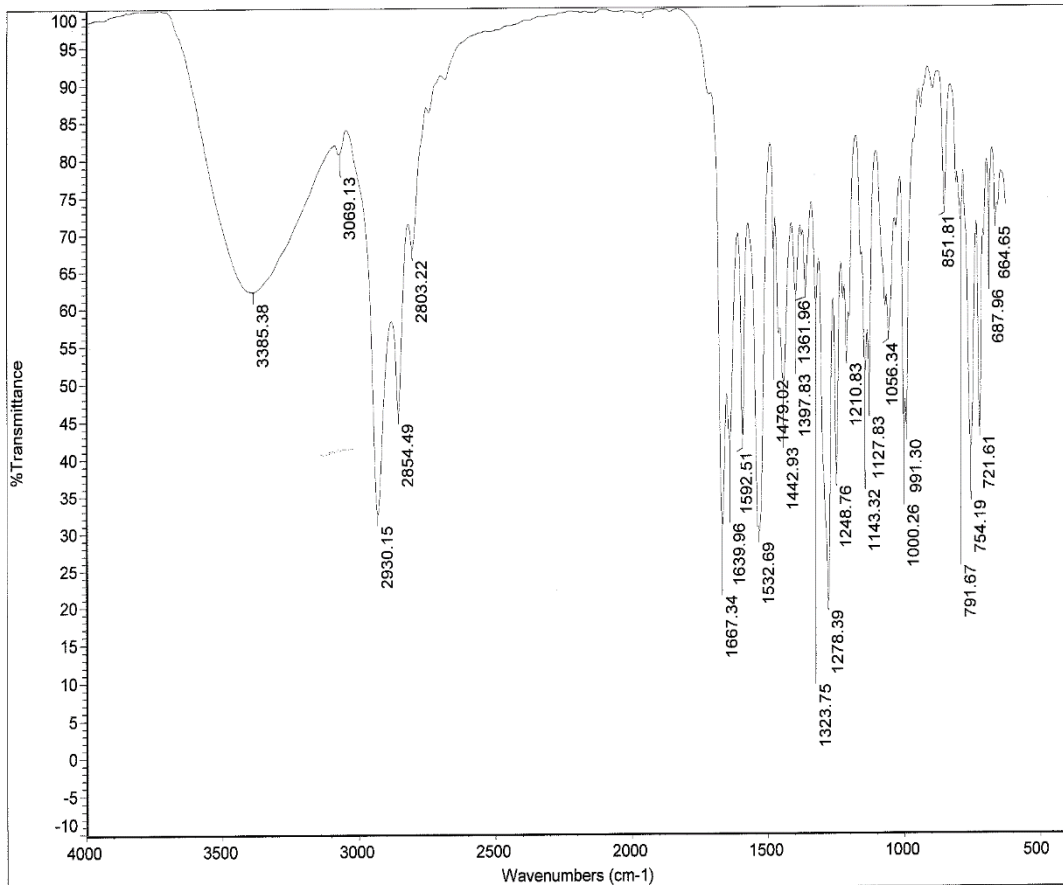
**16** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.16. 2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro 1,4-naftakinon ile 6-merkpto-1-heksanol reaksiyonu

2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro 1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 6-merkpto-1-heksanol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal *N,S*-Süstitüe **17** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

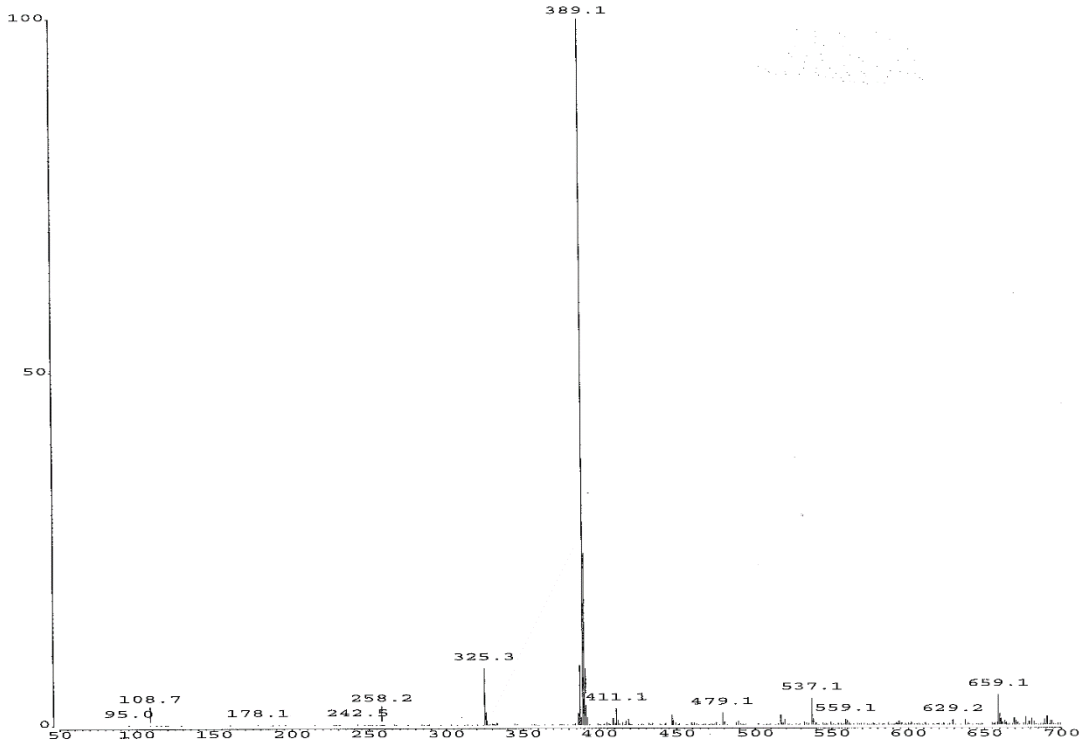


**17** bileşğinin IR(KBr) spektrumunda, Hidroksil grubuna (O-H) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 3385 \text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3069 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2854, 2803, 2930 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Karbonil grubu (C=O) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1639, 1667 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1532 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



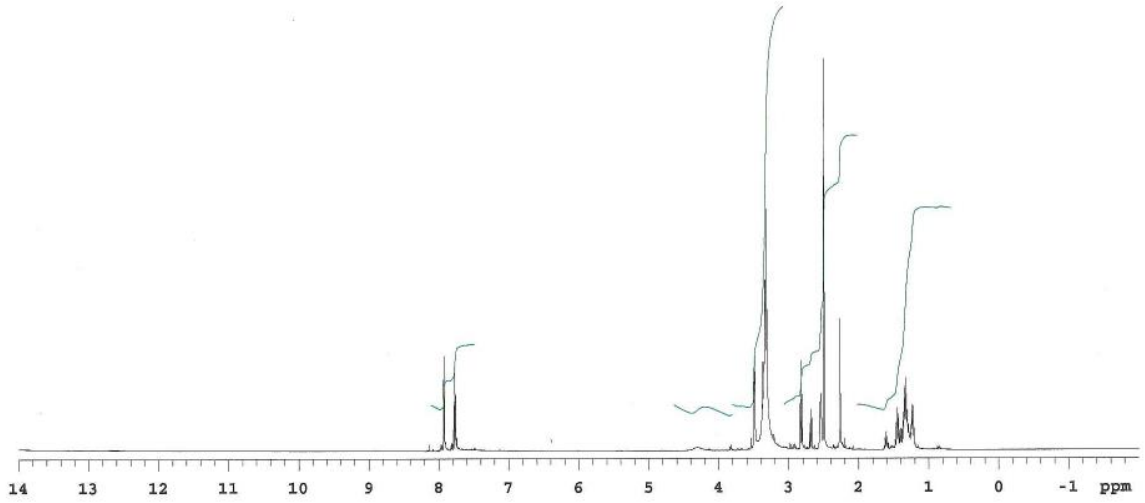
**Şekil 3.61:** 17 No'lu Bileşğinin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{21}H_{28}N_2O_3S$  ( $M_A = 388.52$  g/mol) olan **17** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **17** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 389 [M+H]^+$  olarak belirlendi.



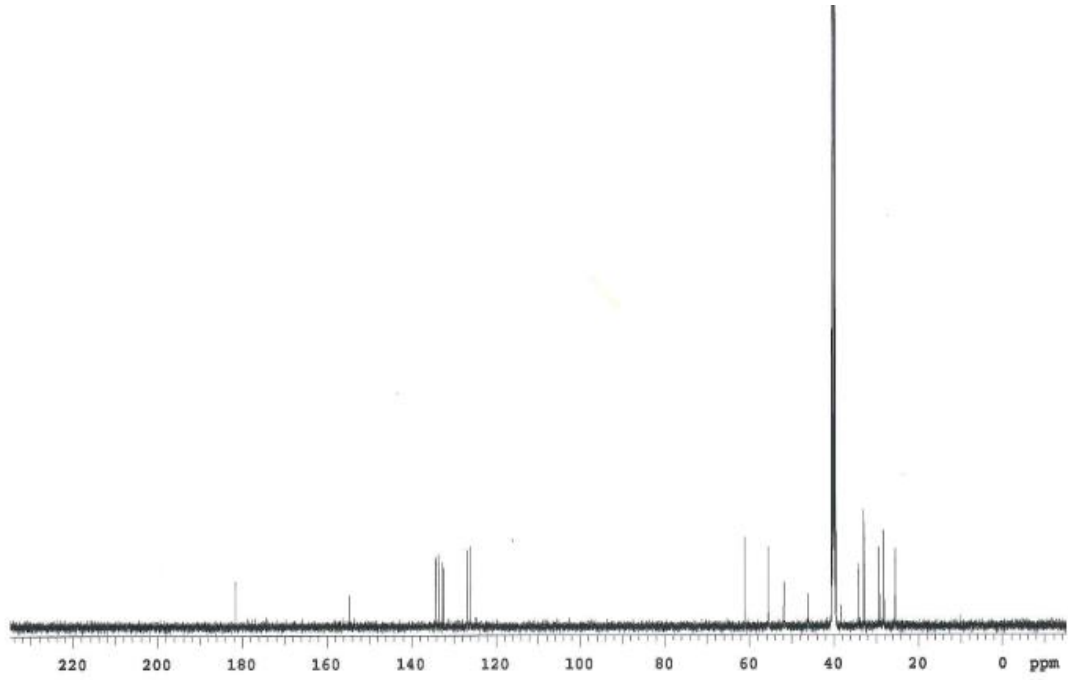
Şekil 3.62: 17 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**17** bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda;  $(-CH_2)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.20-1.62$  ppm'de,  $(S-CH_2)$  grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.5-2.83$  ppm'de,  $(-N-CH_2)$  grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.20-3.44$  ppm'de,  $(-OCH_2)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.44-3.53$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $H_{arom}$ ) ise  $\delta = 7.74-7.93$  ppm'de görüldü.



**Şekil 3.63:** 17 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**17** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 25.44$  ppm'de ( $\text{CH}_3$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 28.12, 29.04, 29.45, 32.57, 32.87, 38.29, 39.99$  ppm'de ( $\text{CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 44.56$  ppm'de ( $\text{N-CH}_3$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 51.79$  ppm'de ( $\text{S-CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 55.56, 60.68$  ppm'de ( $\text{N-CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 66.71$  ppm'de ( $-\text{CH}_3\text{-O}$ ) grubuna ait karbonlar görülürken, aromatik gruba ( $\text{C}_{arom}, \text{CH}_{arom}$ ) ait karbonlar  $124.73, 126.01, 126.82, 132.36, 132.69, 133.59, 134.28$  ppm'de görüldü.  $\delta = 154.58$  ppm'de ( $\text{C-N}$ ) grubuna ait karbonlar, karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 181.59, 181.57$  ppm'de ( $\text{C=O}$ ) gözlemlendi.

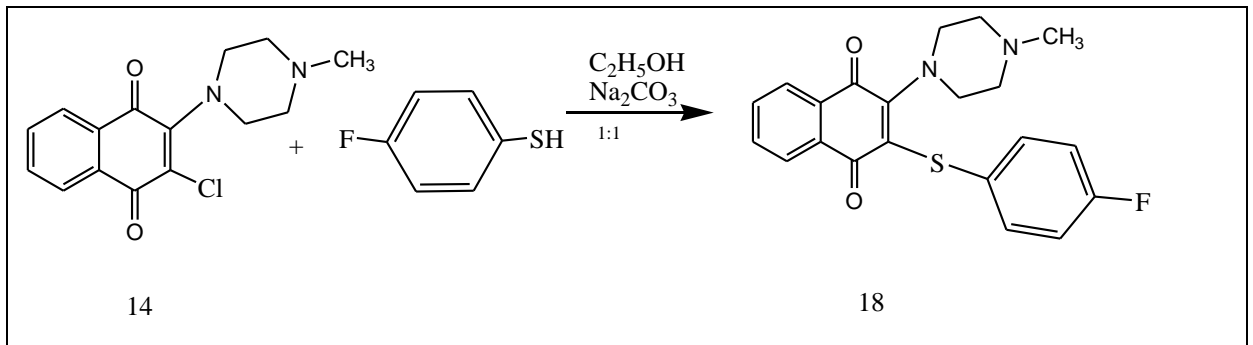


Şekil 3.64: 17 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

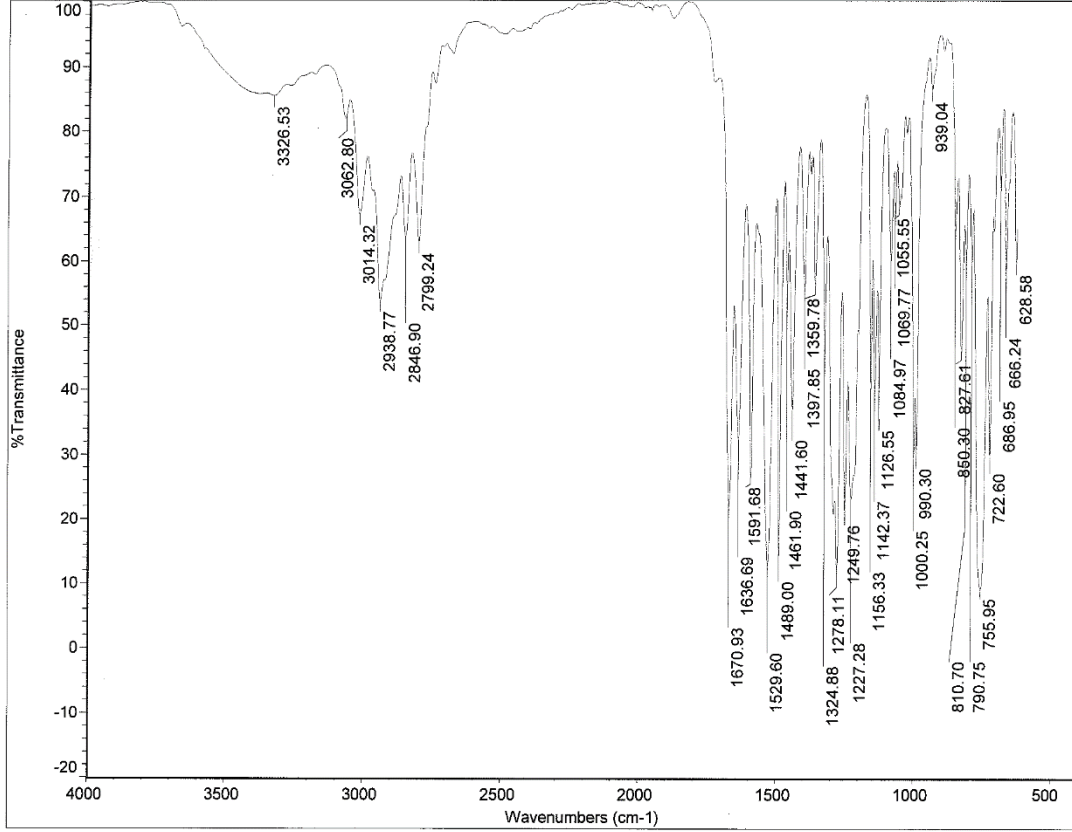
**17** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.17. 2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro 1,4-naftakinon ile 4-fluorotiofenol reaksiyonu:

2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro 1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 4-fluorotiofenol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal *N,S*-Süstitüe **18** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

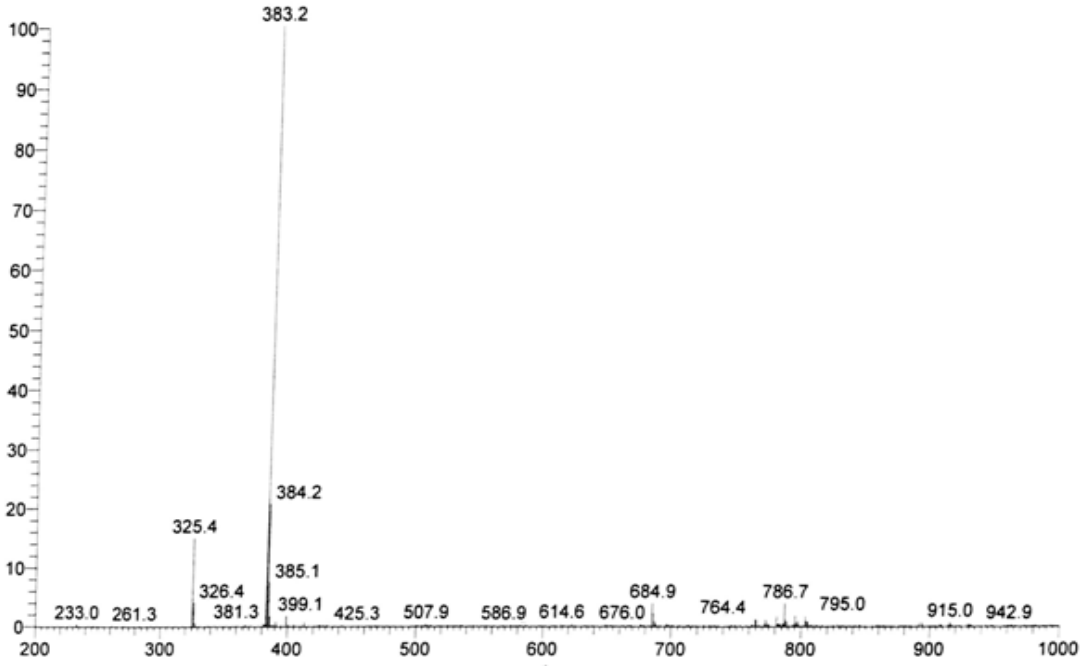


**18** bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda, , aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3062$ ,  $2846$ ,  $2799 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2938 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1670$ ,  $1636 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1529 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü



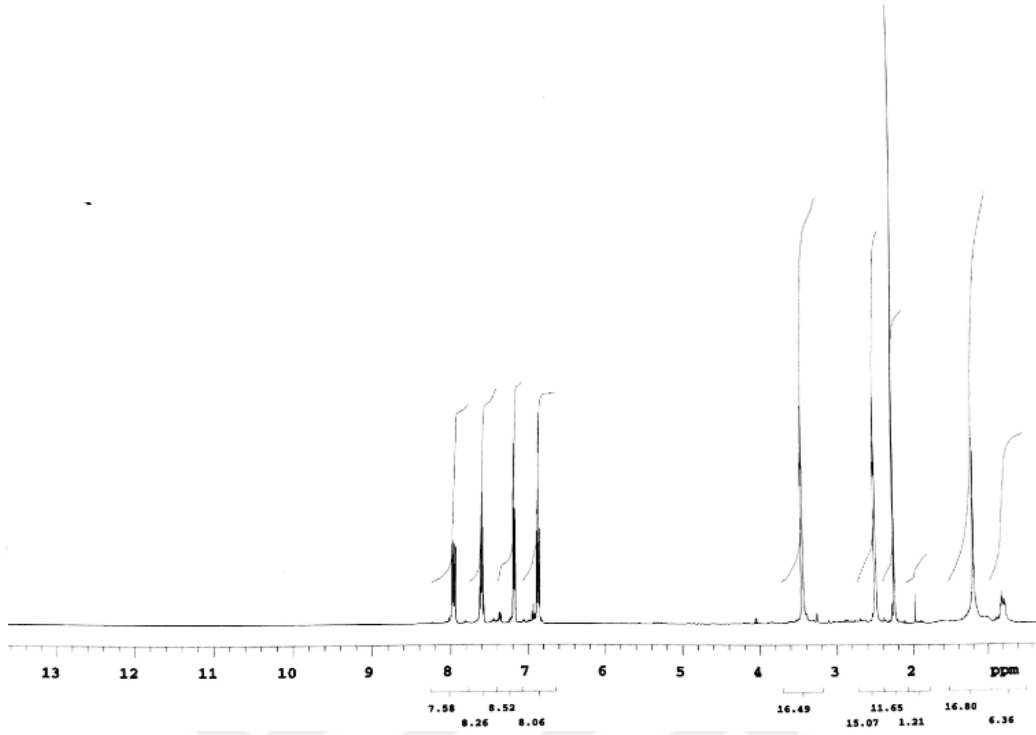
**Şekil 3.65:** 18 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{FN}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $M_A = 382.45 \text{ g/mol}$ ) olan **18** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **18** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 383 [\text{M}+\text{H}]^+$  olarak belirlendi.



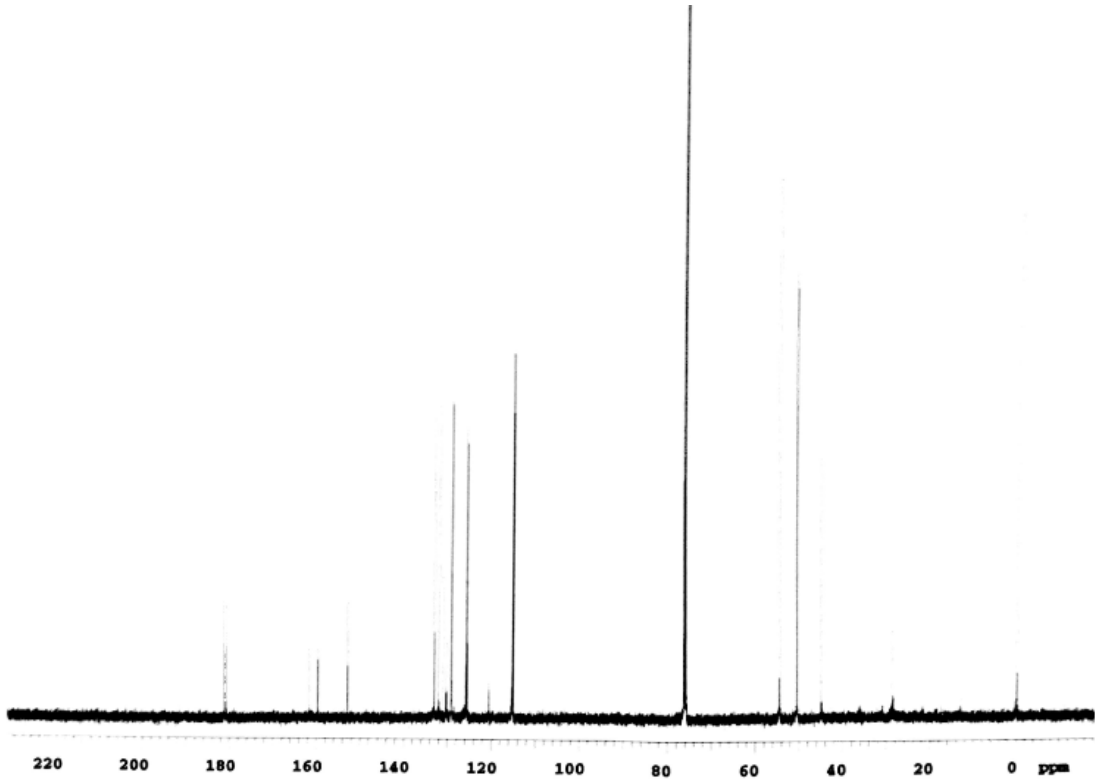
Şekil 3.66: 18 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu

**18** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; (-N- $\text{CH}_3$ ) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.22\text{-}2.49$  ppm'de, (-N- $\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.85\text{-}3.09$  ppm'de, (-S- $\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.39\text{-}3.44$  ppm'de, gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $H_{\text{arom}}$ ) ise  $\delta = 7.58\text{-}7.93$  ppm'de olarak görüldü.



Şekil 3.67: 18 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**18** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 44.93$  ppm'de ( $\text{N-CH}_3$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 54.47, 50.47$  ppm'de ( $\text{N-CH}_2$ ),  $\delta = 52.19$  ppm'de ( $\text{S-CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar, aromatik gruba ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar 132.98, 131.94, 131.51, 130.30, 130.24, 130.12, 130.10, 129.10, 129.04, 125.75, 125.49, 115.20, 115.03 ppm'de görüldü.  $\delta = 152.81$  ppm'de ( $\text{C-N}$ ) grubuna ait karbonlar, karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 181.07, 180.63$  ppm'de ( $\text{C=O}$ ) gözlemlendi.

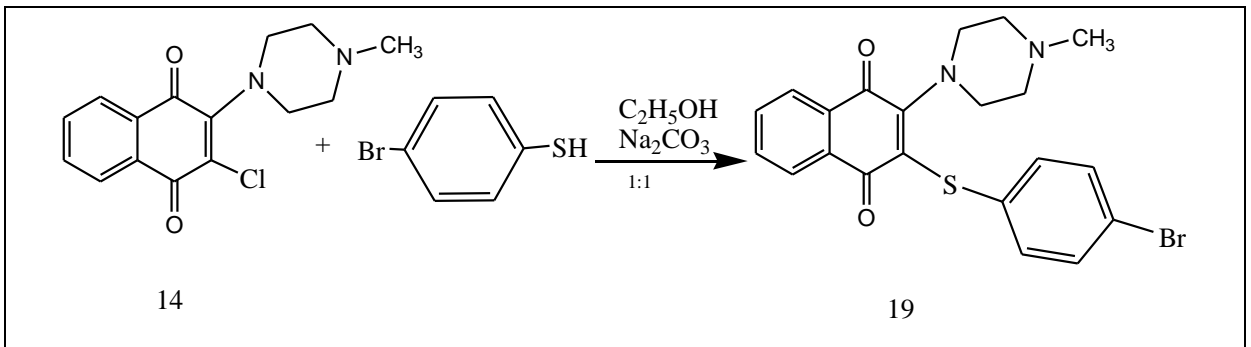


Şekil 3.68: 18 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

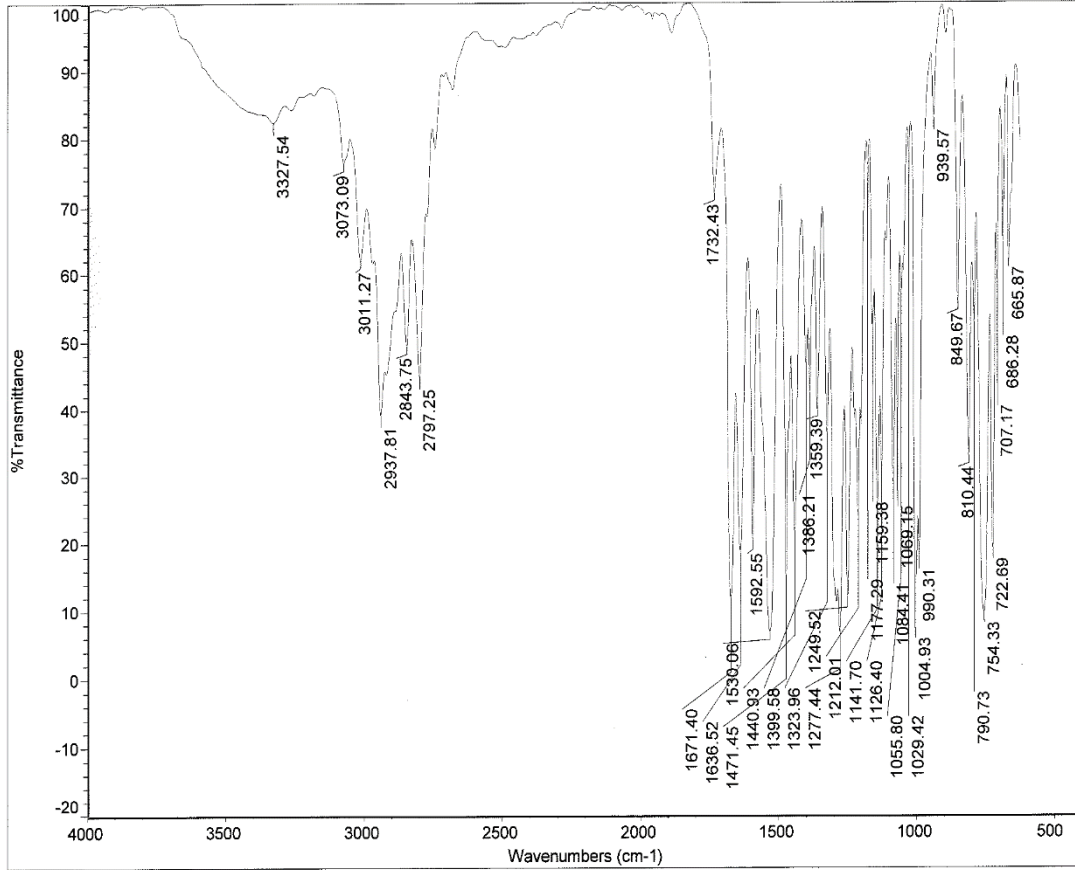
**18** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.18. 2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro-1,4-naftakinon ile 4-bromotiofenol reaksiyonu:

2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 4-bromotiofenol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal *N,S*-Süstitüe **18** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

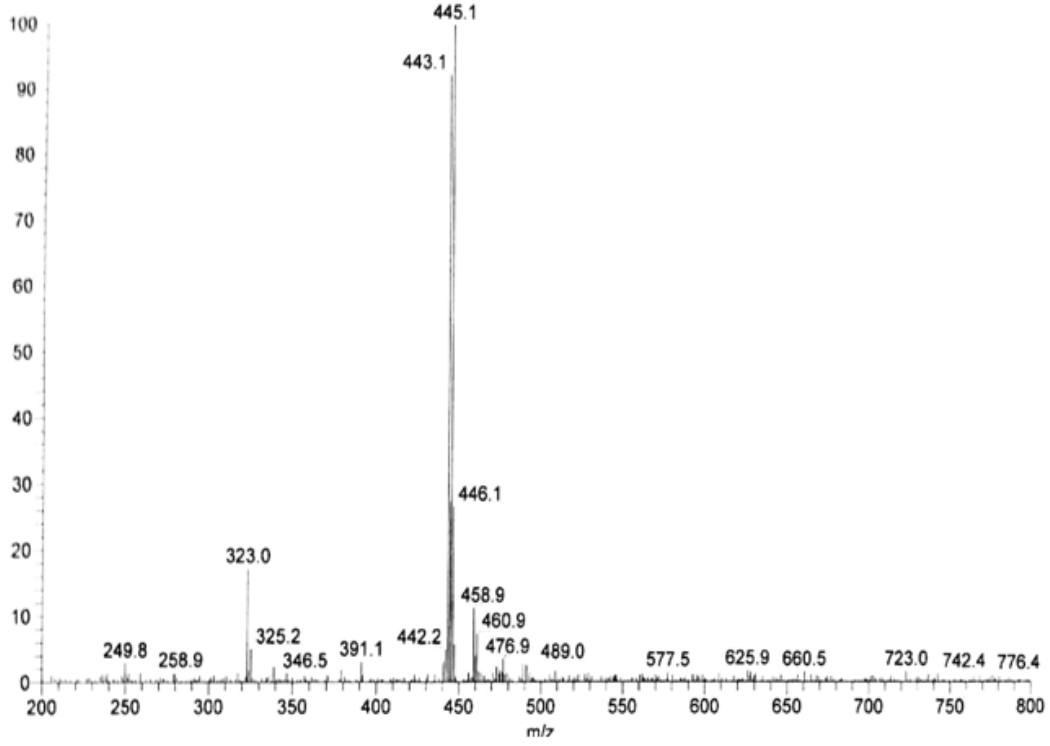


**19** bileşğinin IR(KBr) spektrumunda, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3073 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2937, 2843, 2797 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1671, 1636 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



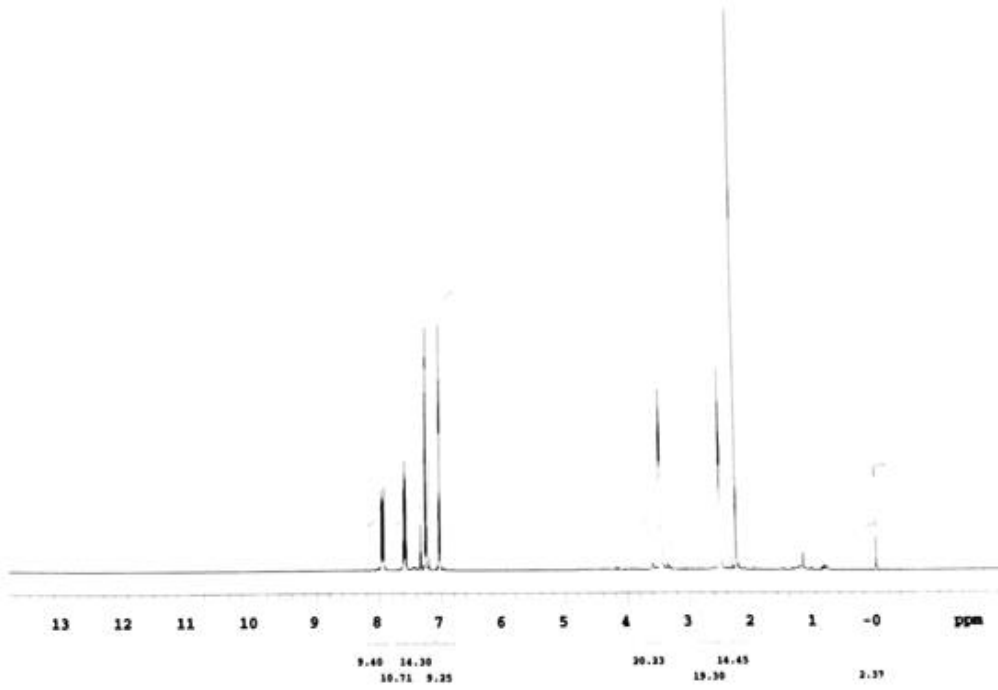
**Şekil 3.69:** 19 No'lu Bileşğinin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $M_A = 443.36 \text{ g/mol}$ ) olan **19** bileşğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniğı kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **19** bileşğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 444 [\text{M}+\text{H}]^+$  olarak belirlendi.



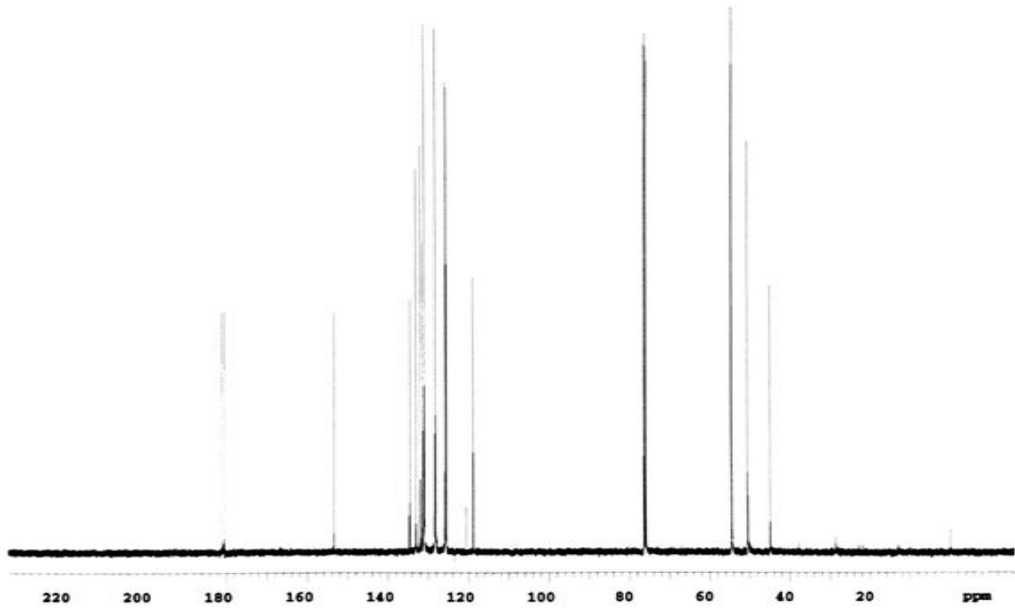
Şekil 3.70: 19 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**19** bileşiğinin  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; (-N- $\text{CH}_3$ ) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.24\text{-}2.52$  ppm'de, (-N- $\text{CH}_2$ ) piperazin grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.44\text{-}3.46$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $H_{\text{arom}}$ ) ise  $\delta = 7.01\text{-}7.97$  ppm'de görüldü.



Şekil 3.71: 19 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**19** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 44.85$  ppm'de ( $\text{N-CH}_3$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 54.41, 50.43$  ppm'de ( $\text{N-CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar, aromatik gruba ( $\text{C}_{arom}$ ,  $\text{CH}_{arom}$ ) ait karbonlar 134.73, 134.58, 133.06, 131.98, 131.49, 131.21, 131.13, 131.05, 130.99, 128.42, 128.24, 125.88, 125.81, 118.85, 118.80 ppm'de görüldü.  $\delta = 153.45$  ppm'de ( $\text{C-N}$ ) grubuna ait karbonlar, karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 181.03, 180.38$  ppm'de ( $\text{C=O}$ ) gözlemlendi.

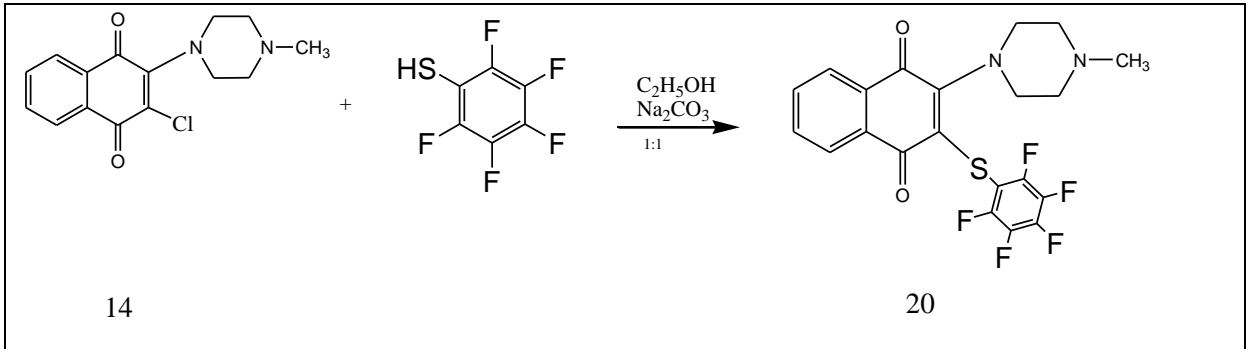


Şekil 3.72: 19 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

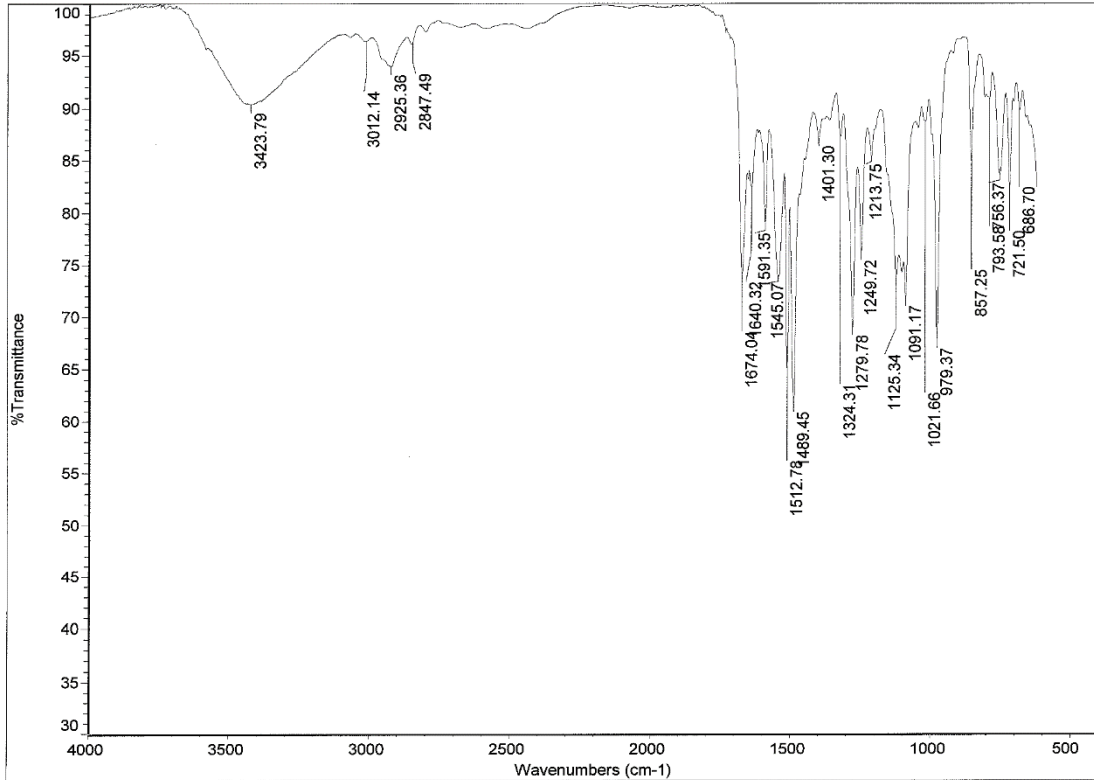
**19** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.19. 2-(4-Metilpiperazinil)-3-kloro-1,4-naftakinon'un pentaflortiyofenol ile Reaksiyonu:

2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında pentaflortiyofenol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal *N,S*-Süstitüe **20** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

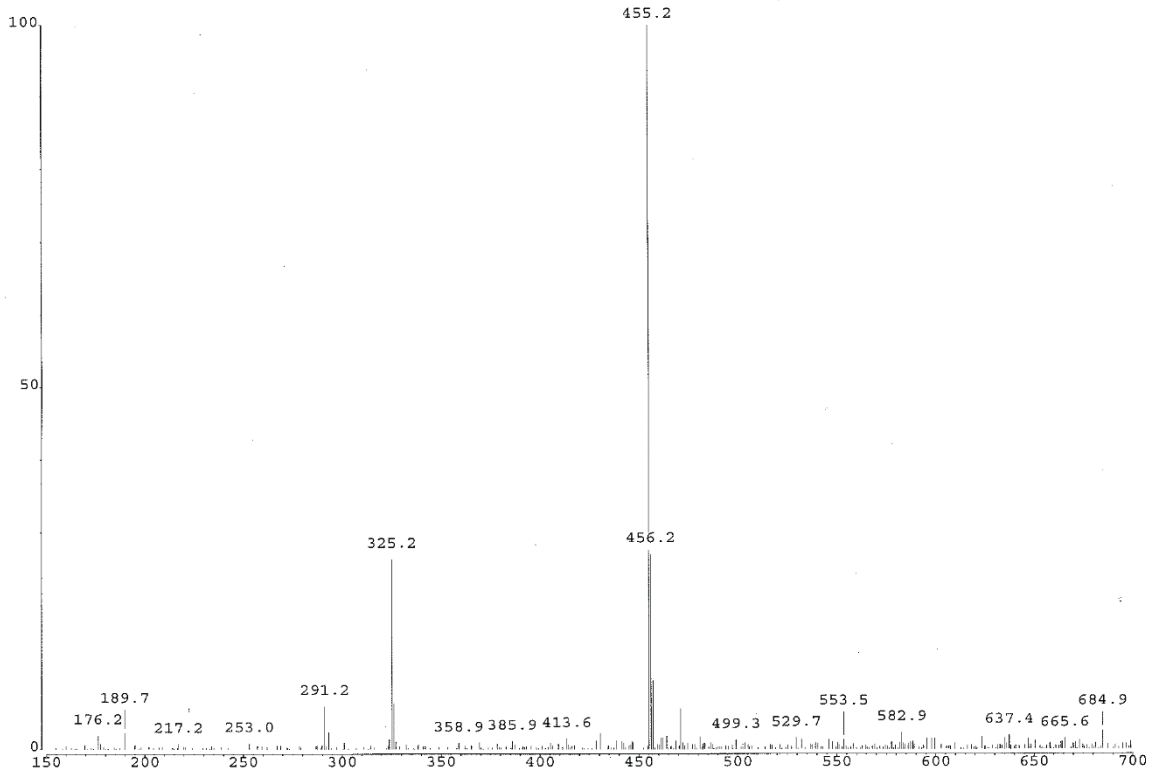


**20** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, amin (N-H) bağına ait gerilme bandı  $\nu = 3423 \text{ cm}^{-1}$ , aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3012 \text{ cm}^{-1}$  de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2925, 2847 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1674 \text{ cm}^{-1}$  de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1545 \text{ cm}^{-1}$  de görüldü.



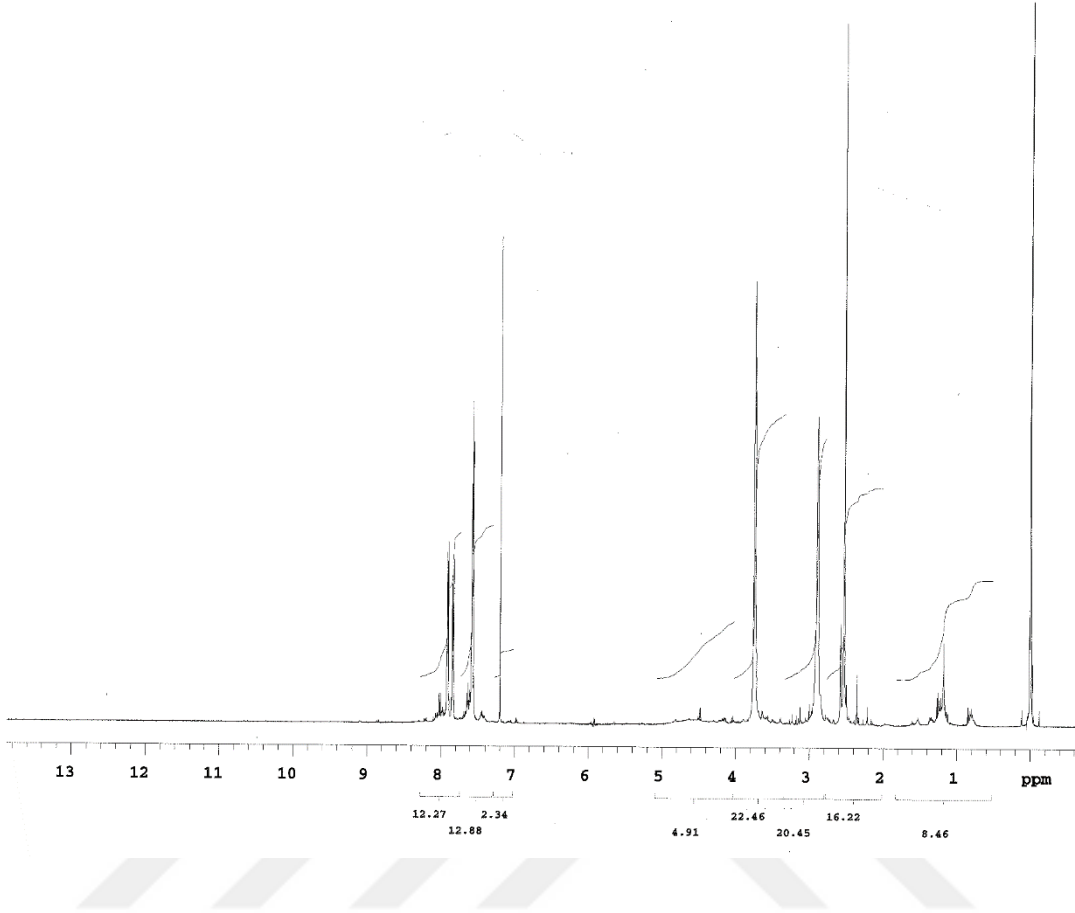
**Şekil 3.73:** 20 No'lu Bileşiğın IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{F}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $M_A = 454.41 \text{ g/mol}$ ) olan **20** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniğı kullanarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **20** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 455 [\text{M}+\text{H}]^+$  olarak belirlendi.



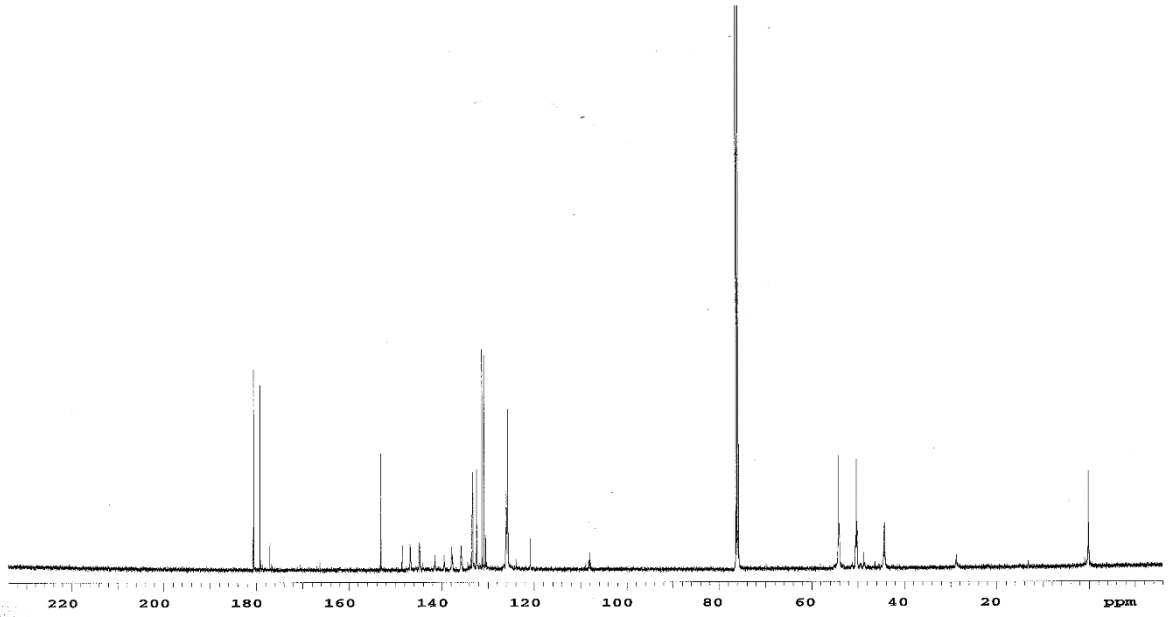
Şekil 3.74: 20 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.

**20** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $(-\text{CH}_3)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.18-1.22$  ppm'de,  $(\text{F}-\text{CH}_2)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.22-2.35$  ppm'de,  $(\text{S}-\text{CH}_2)$  grubuna ait protonlar  $\delta = 2.90-2.97$  ppm'de,  $(-\text{N}-\text{CH}_3)$  grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.34-2.58$  ppm'de,  $(\text{N}-\text{CH}_2-)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.63-3.76$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $\text{H}_{\text{arom}}$ ) ise  $\delta = 7.55-8.02$  ppm'de görüldü.



Şekil 3.75: 20 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**20** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 28.81$  ppm'de ( $\text{F-CH}_2$ ),  $\delta = 44.17$  ppm'de ( $\text{S-CH}_2$ -),  $\delta = 48.67$  ppm'de ( $\text{N-CH}_3$ ),  $\delta = 54.30, 50.19$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-N}$ ), aromatik gruba ( $C_{\text{arom}}, \text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar 130.34, 132.47, 132.41, 131.30, 130.83, 131.20, 129.85, 125.27 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 180.55, 179.18$  ppm'de ( $\text{C=O}$ ) gözlendi.

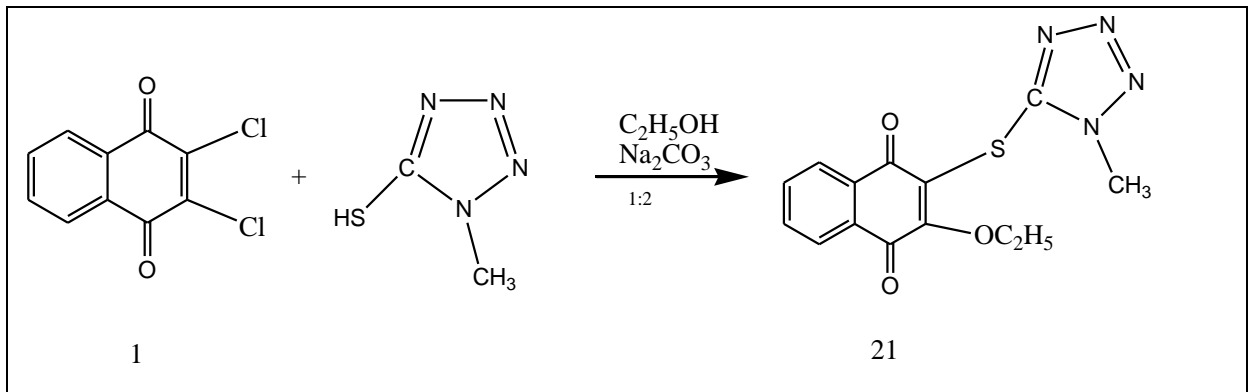


Şekil 3.76: 20 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

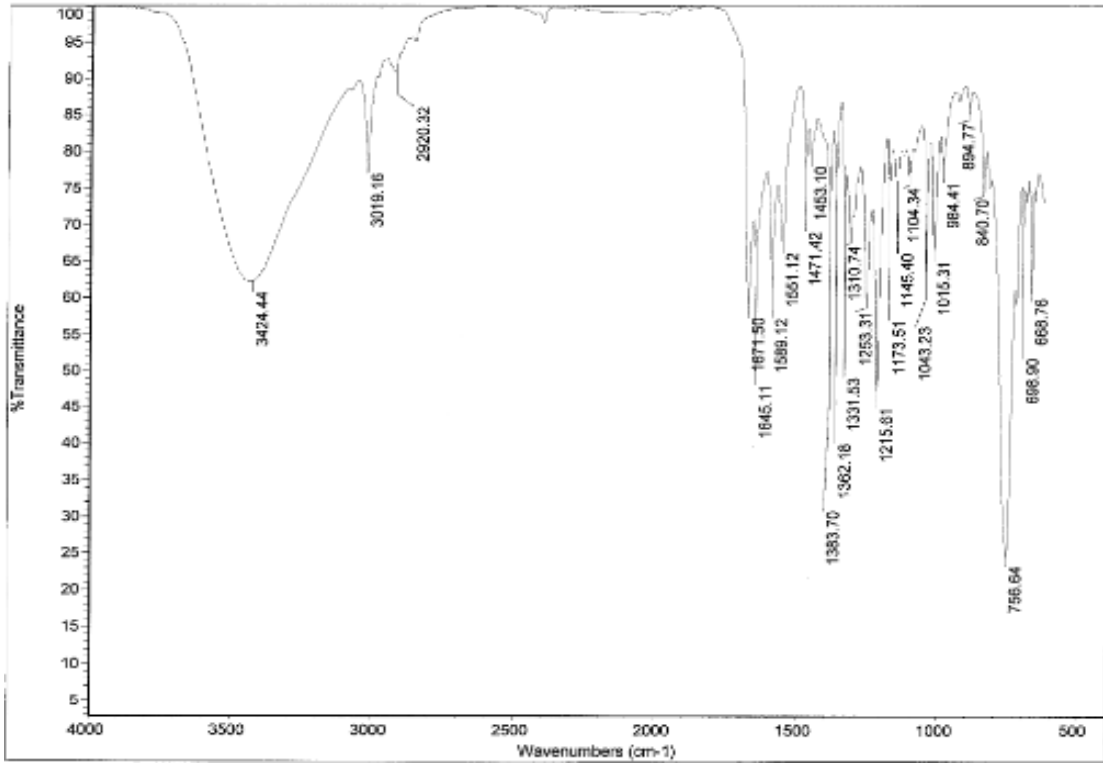
20 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.20. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon ile 5-merkpto-1-metil tetrazol reaksiyonu

2,3-diklor-1,4-naftakinon'un, etil alkol ve sodyum karbonat varlığında 5-merkpto-1-metil tetrazola ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal *O,S*-Süstitüe **21** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

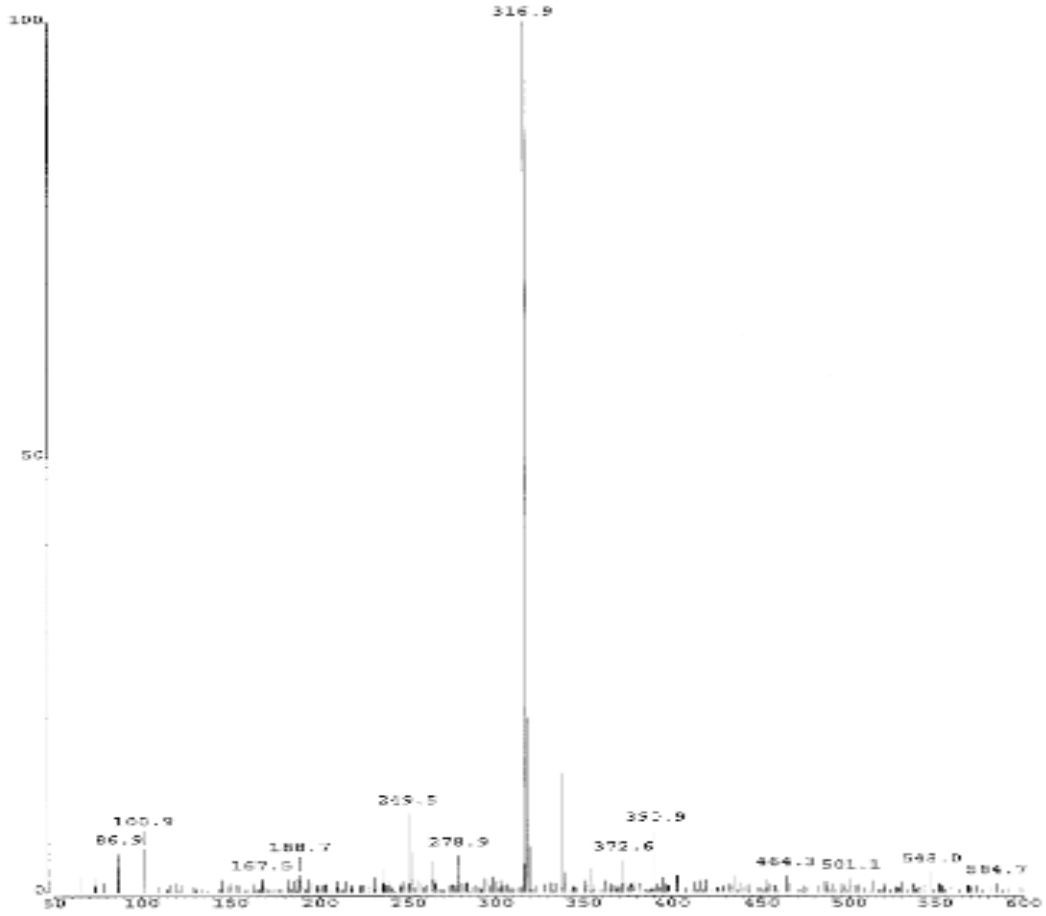


**21** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; amin (N-N) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3019 \text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2920 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karboksil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1644 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1551 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (CH<sub>3</sub>-N) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1310 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



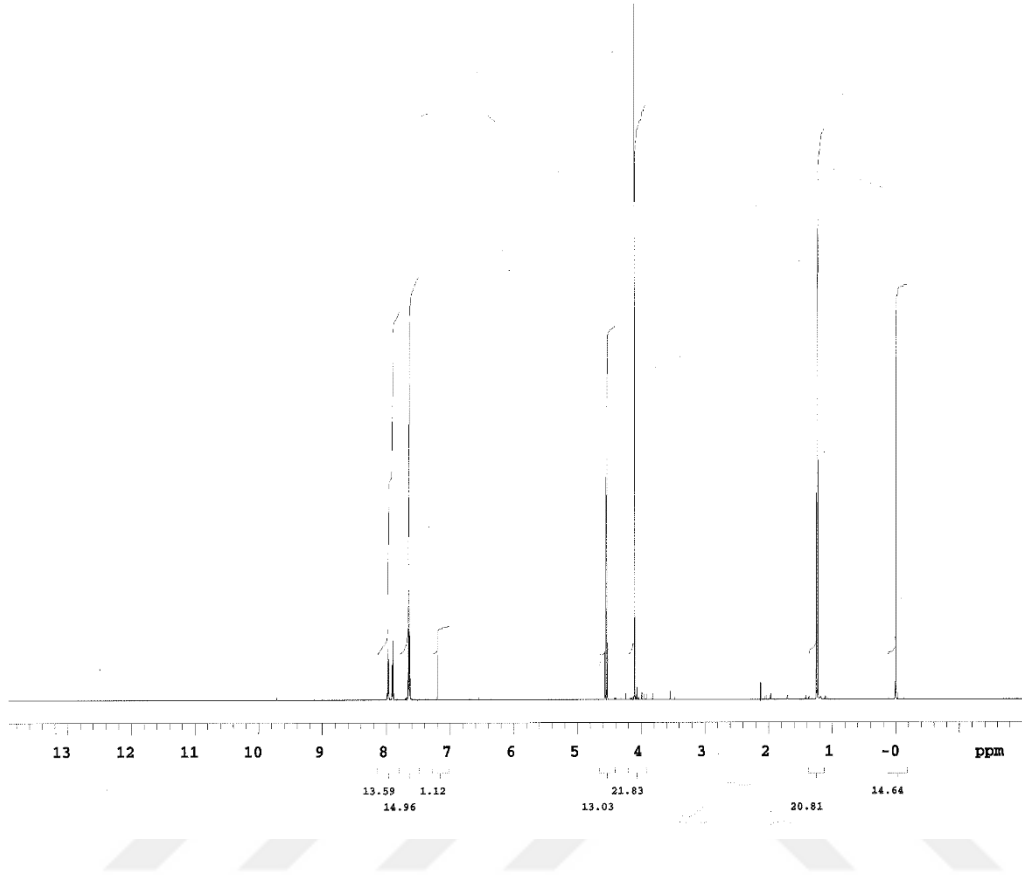
**Şekil 3.77:** 21 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S (M<sub>A</sub> = 316.34 g/mol) olan **21** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **21** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 316 [M]^+$  olarak belirlendi.



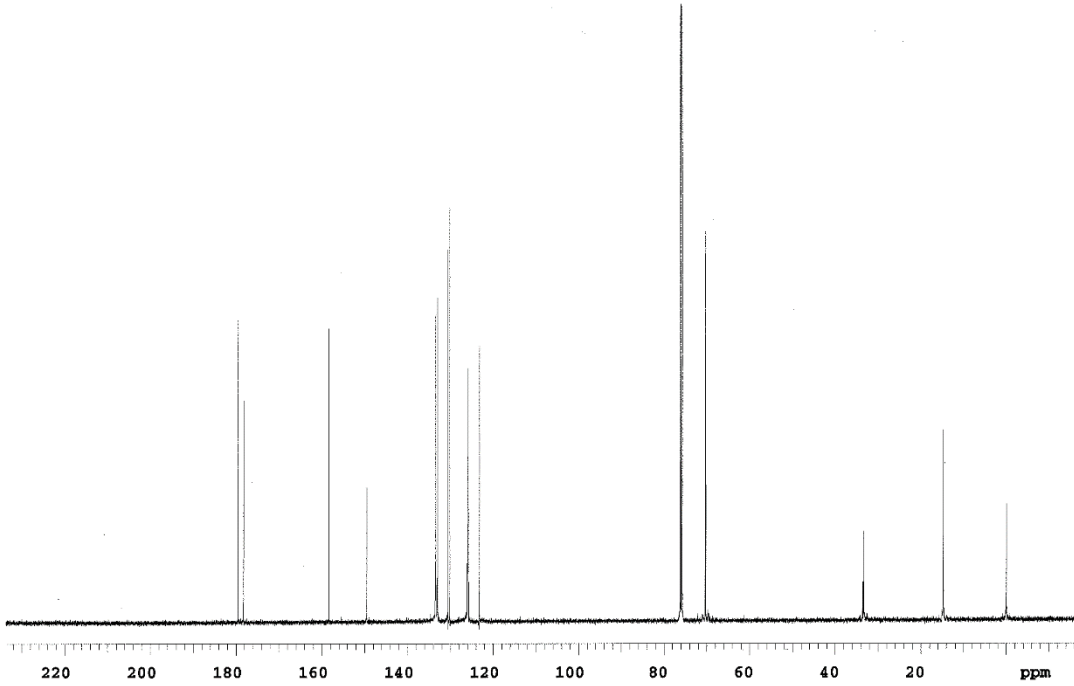
Şekil 3.78: 21 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**21** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; (- $\text{CH}_3$ ) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.22\text{-}1.25$  ppm'de, (- $\text{CH}_2$ ) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.12\text{-}2.126$  ppm'de, (N- $\text{CH}_3$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 4.06\text{-}4.10$  ppm'de, gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $\text{H}_{\text{arom}}$ ) ise  $\delta = 7.63\text{-}7.97$  ppm'de görüldü.



**Şekil 3.79:** 21 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) Spektrumu.

**21** bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\delta = 14.76$  ppm'de (-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 33.38$  ppm'de (CH<sub>3</sub>-N-) ait karbonlar,  $\delta = 70.34$  ppm'de (-CH<sub>2</sub>-O-) ait karbonlar,  $\delta = 76.32$  ppm'de (C-OH) ait karbonlar görülürken, aromatik gruba (*C<sub>arom</sub>*, *CH<sub>arom</sub>*) ait karbonlar 133.46, 133.42, 132.98, 132.97, 130.56, 130.11, 126.01, 125.93, 125.89, 125.84, 125.83, 123.25 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 179.53$ , 178.21 ppm'de (C=O) gözlemlendi.

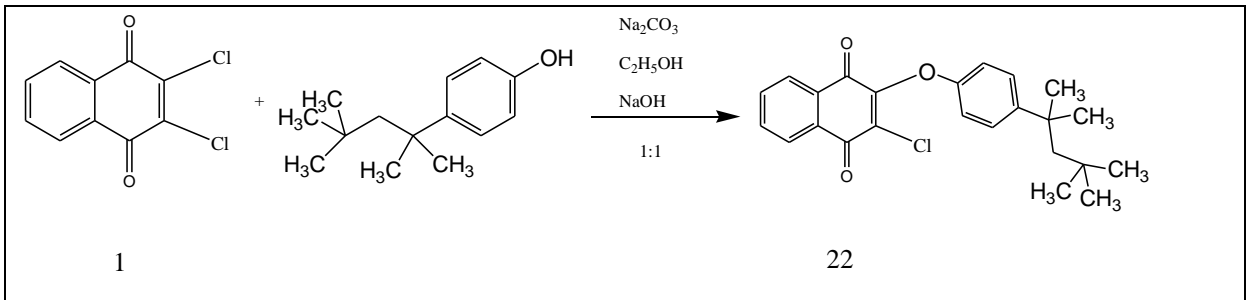


Şekil 3.80: 21 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

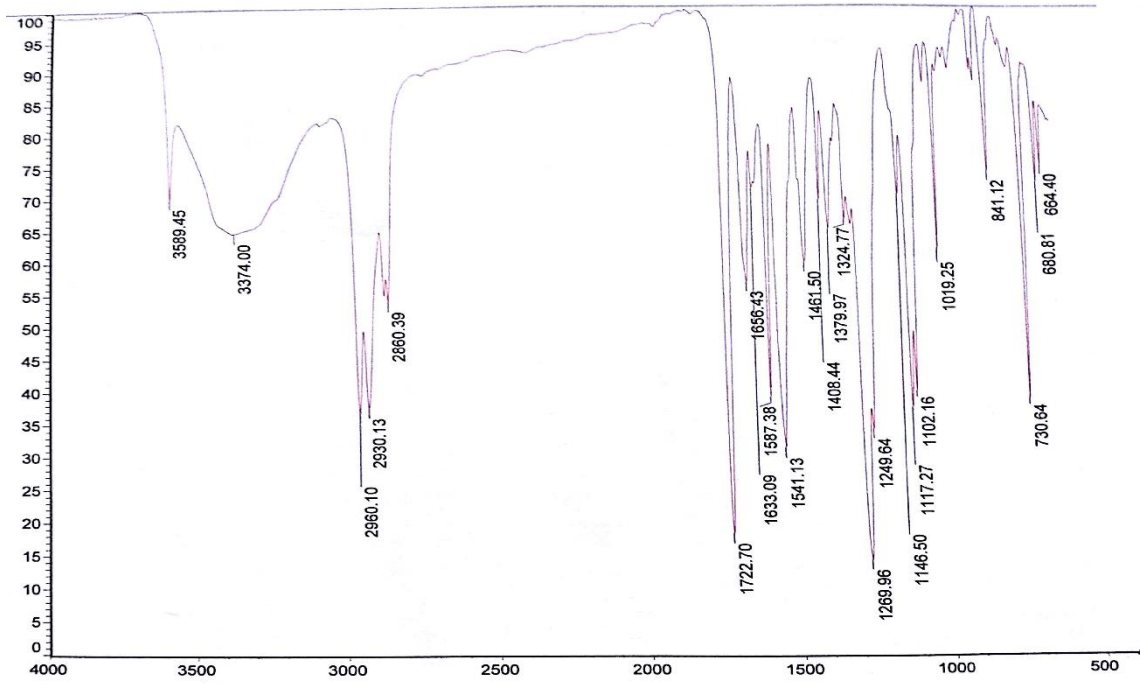
**21** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.21. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon ile 4-t-oktilfenol reaksiyonu

2,3-Diklor-1,4-Naftakinon'un, etil alkol, sodyum hidroksil ve sodyum karbonat varlığında 4-t-oktilfenol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal *O*-Süstitüe **22** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşik, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

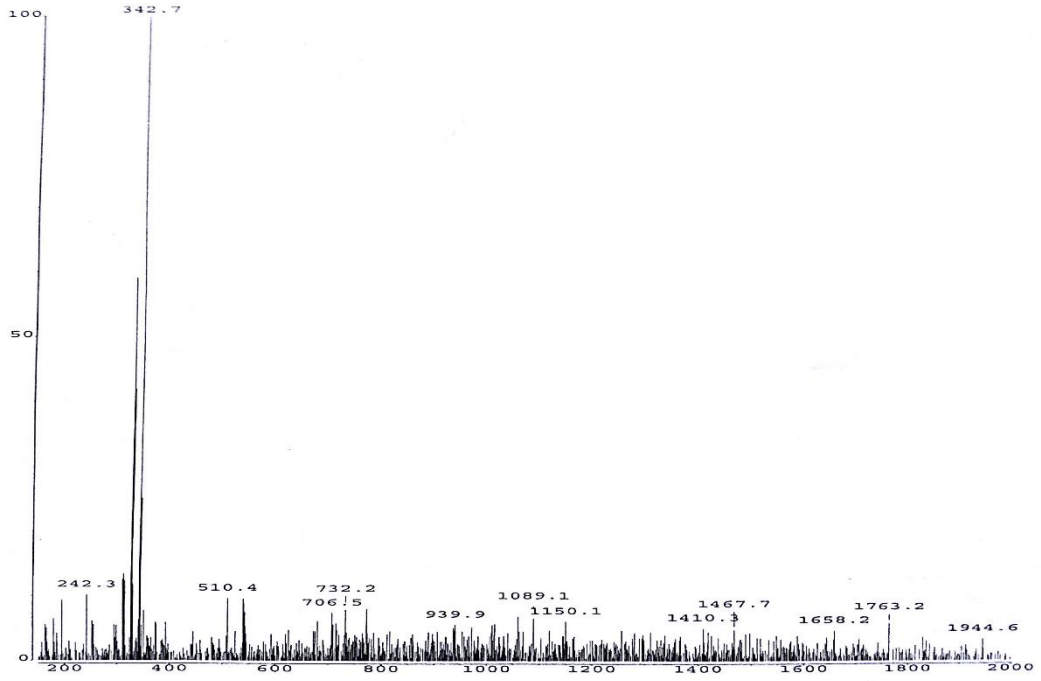


**22** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3019$   $\text{cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2922, 2930, 2960$   $\text{cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1722, 1638$   $\text{cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1541$   $\text{cm}^{-1}$ 'de görüldü.



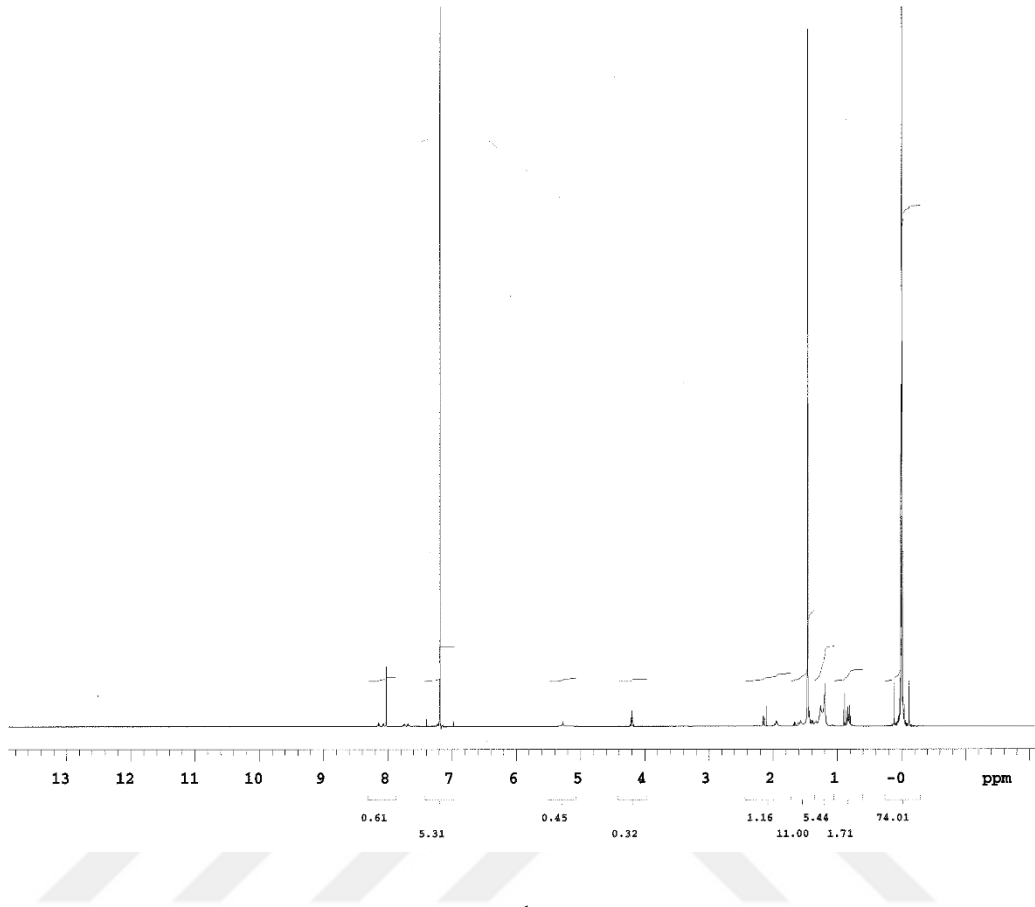
**Şekil 3.81:** 22 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ClO}_3$  ( $M_A = 396.15$  g/mol) olan **22** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **22** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 342$   $[\text{M} + \text{t-butil}]^+$  olarak belirlendi.



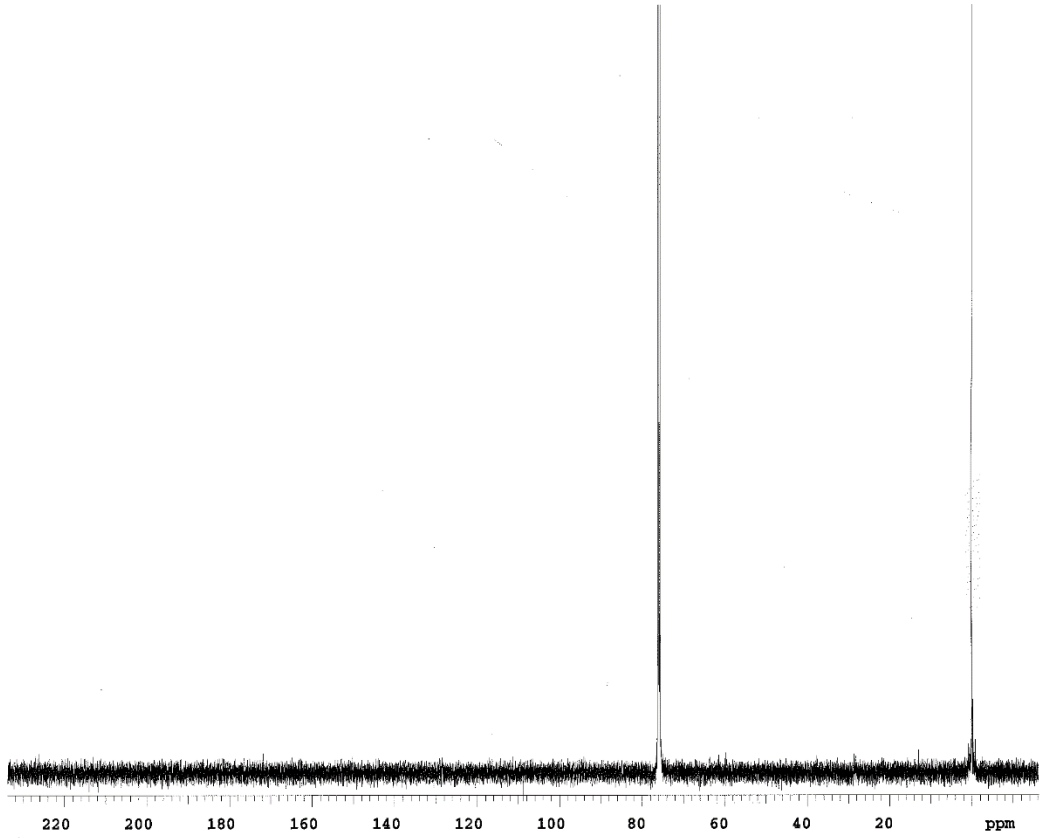
Şekil 3.82: 22 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

22 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $(-\text{CH}_3)$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 1.18-1.39$  ppm'de,  $(-\text{CH}_2)$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 1.41-1.56$  ppm'de,  $(-\text{O}-\text{CH}_2)$  grubunda bulunan proton multipler olarak  $\delta = 4.18-4.21$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $\text{H}_{\text{arom}}$ ) ise  $\delta = 7.18, 7.39-8.05$  ppm'de dublet olarak görüldü.



Şekil 3.83: 22 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

22 bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 28.69, 28.72, 28.79, 29.45, 29.49$  ppm'de ( $\text{CH}_3$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 59.84$  ppm'de ( $\text{CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 75.73, 75.99$  ppm'de ( $\text{C-OH}$ ) görülürken, aromatik gruba ( $\text{C}_{\text{arom}}, \text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar 133.40, 132.64, 132.05, 131.36, 130.74, 129.85, 128.27, 127.79, 126.52, 125.36, 124.42 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 179.51, 179.04$  ppm'de ( $\text{C=O}$ ) gözlemlendi.

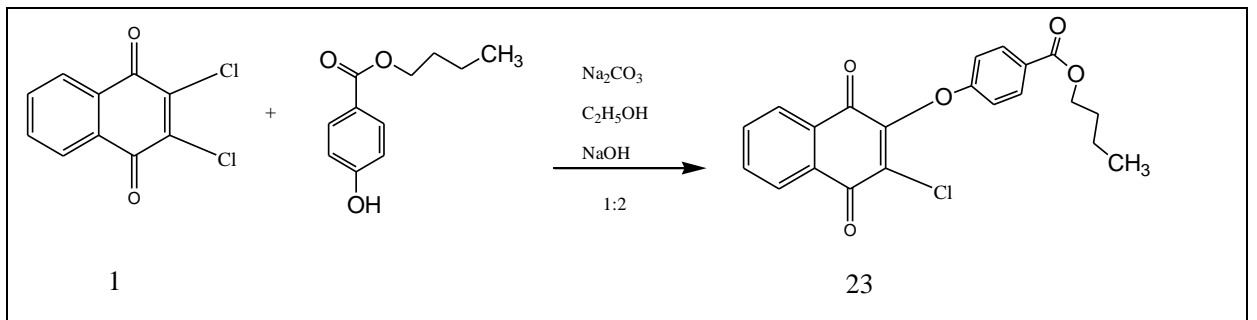


Şekil 3.84: 22 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

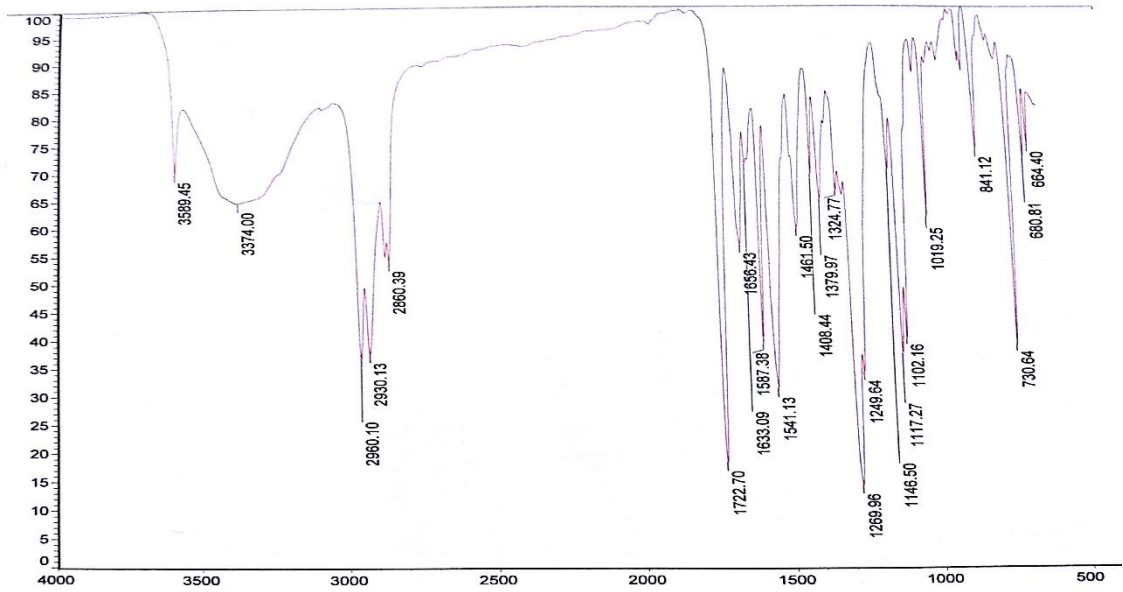
22 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır

### 3.1.22. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon ile n-butil-4-hidroksibenzoat reaksiyonu

2,3-Diklor-1,4-Naftakinon'un, etil alkol, sodyum hidroksil ve sodyum karbonat varlığında n-butil-4-hidroksibenzoat ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal *O*-Süstitüe **23** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

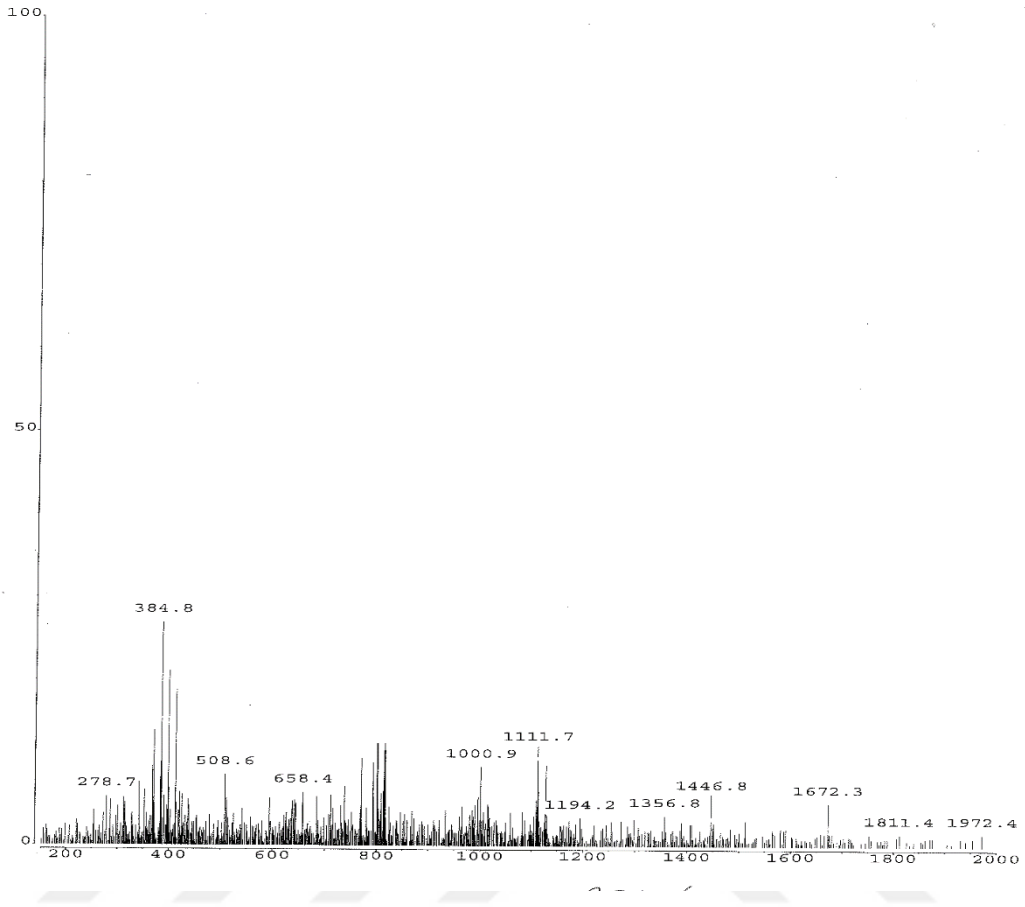


**23** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2960$   $\text{cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2930, 2860$   $\text{cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki ester karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1722$ , karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandları ise  $\nu = 1656, 1638$   $\text{cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1541$   $\text{cm}^{-1}$ 'de görüldü.



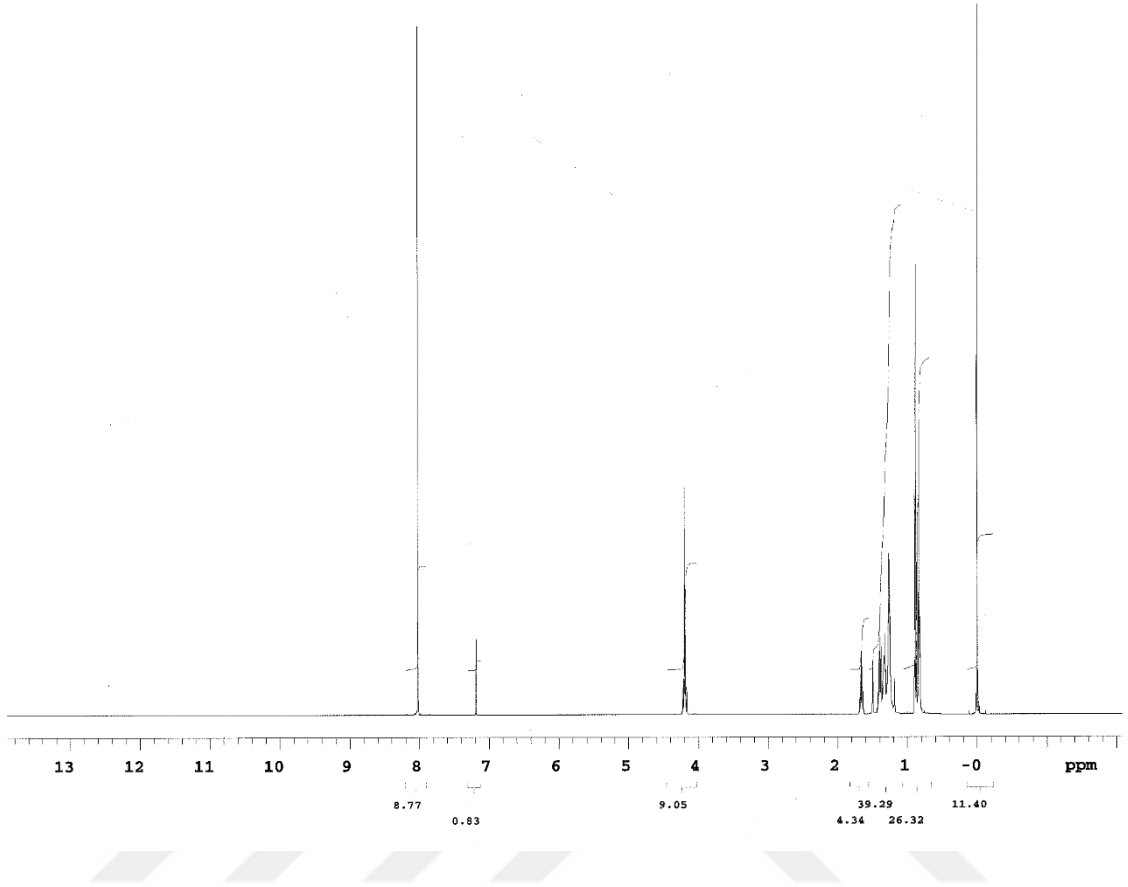
Şekil 3.85: 23 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ClO}_5$  ( $M_A = 384.81$  g/mol) olan **23** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **23** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 384$   $[\text{M}]^+$  olarak belirlendi.



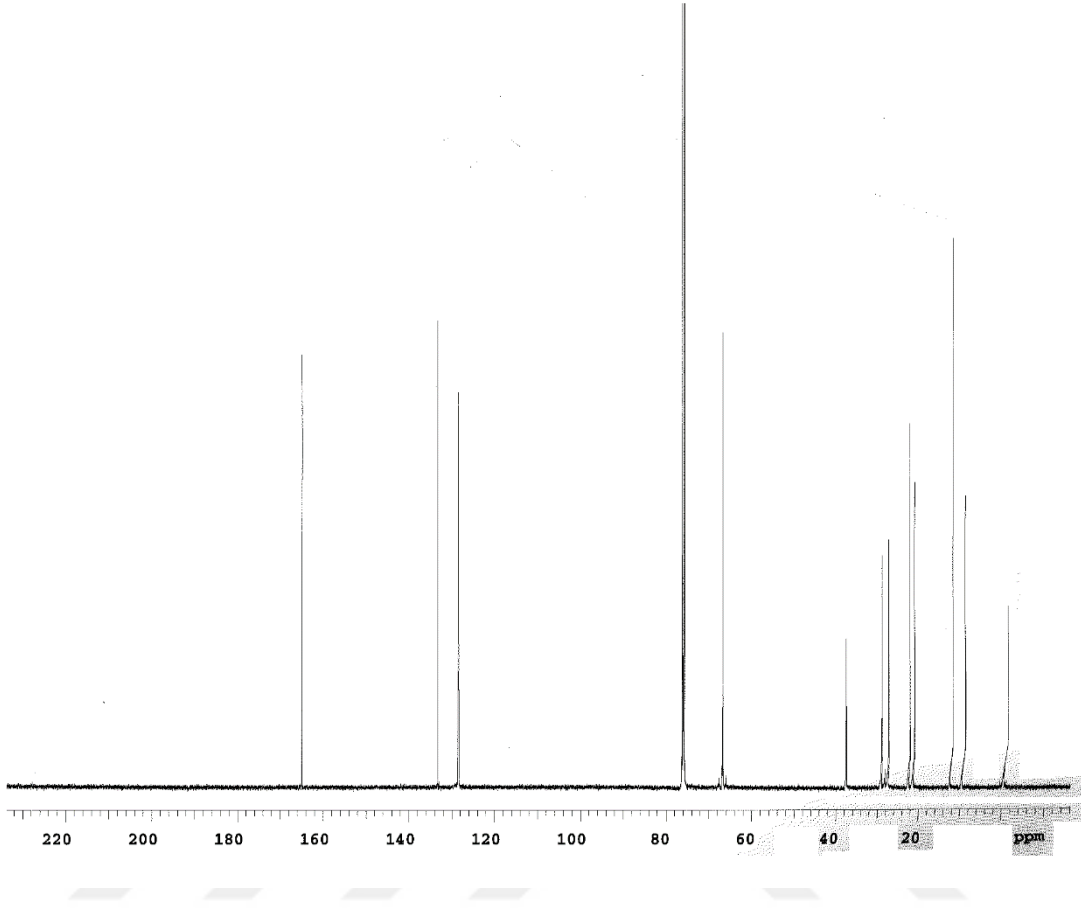
Şekil 3.86: 23 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.

23 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $(-\text{CH}_3)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 0.82\text{-}0.89$  ppm'de,  $(-\text{CH}_2)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.22\text{-}1.68$  ppm'de,  $(-\text{OCH}_2)$  grubunda bulunan proton multiplet olarak  $\delta = 4.16\text{-}4.23$  ppm'de görüldü. Aromatik hidrojenler ( $\text{H}_{\text{arom}}$ ) ise  $\delta = 7.18\text{-}8.02$  ppm'de dublet olarak görüldü.



Şekil 3.87: 23 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**23** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 13.06$  ppm'de ( $\text{CH}_3$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 21.95, 27.99, 29.59$  ppm'de ( $\text{CH}_2$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 66.86$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-O}$ ) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 76.25, 75.74$  ppm'de ( $\text{C-O}$ ) grubuna ait karbonlar görülürken, aromatik gruba ( $C_{\text{arom}}, \text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar 133.26, 128.60, 128.51, 128.49, 128.47, 128.43, 128.40, 128.36 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 180.41, 179.08, 164.94$  ppm'de ( $\text{C=O}$ ) gözlemlendi.

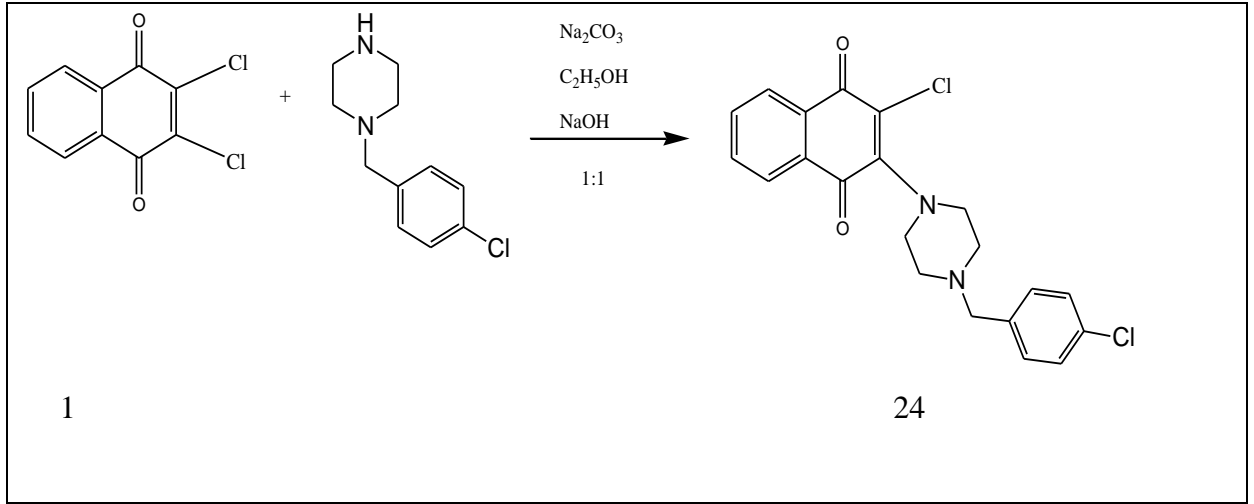


Şekil 3.88: 23 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

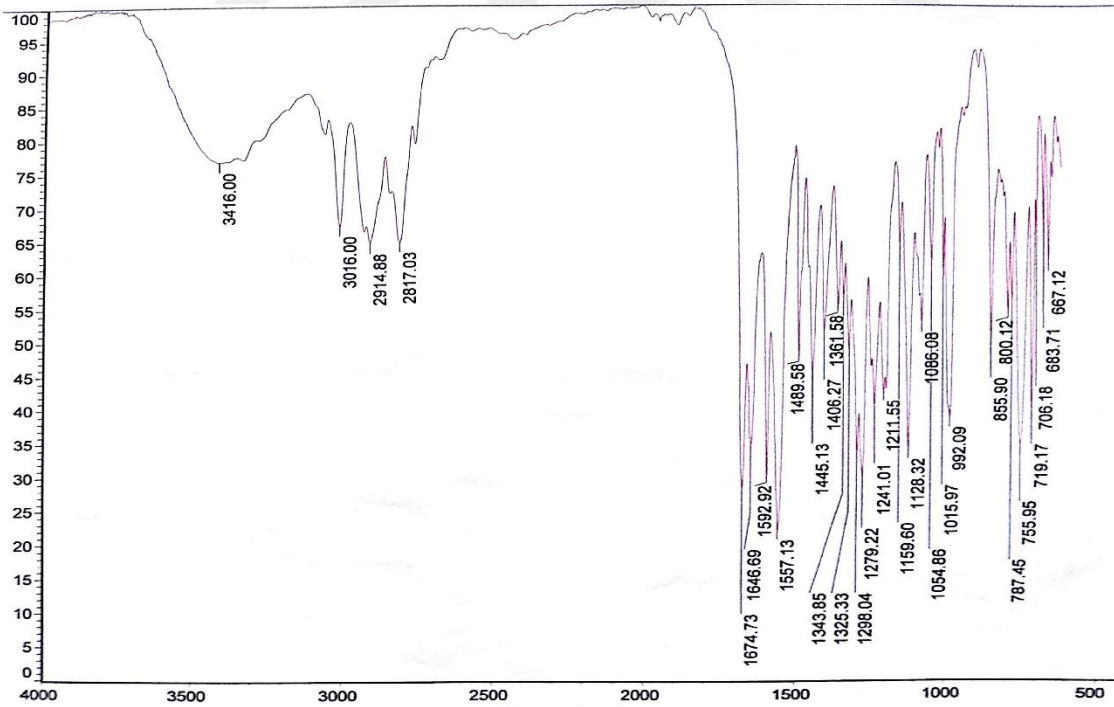
**23** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.23. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon ile 1-(4-klorobenzil)-piperazin reaksiyonu

2,3-Diklor-1,4-Naftakinon'un, etil alkol, sodyum hidroksil ve sodyum karbonat varlığında 1-(4-klorobenzil)-piperazin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal *N*-Süstitüe **24** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

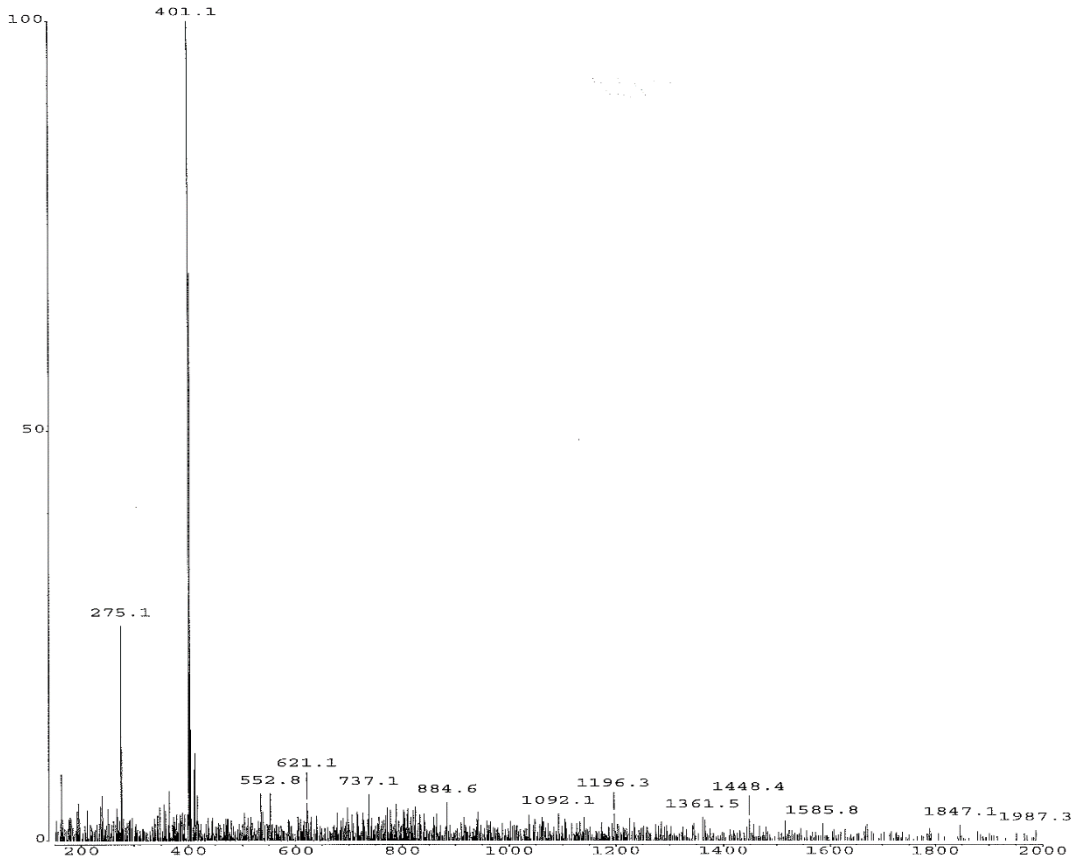


**24** bileşiminin IR(KBr) spektrumunda, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3016 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2914, 2817 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1674 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1557 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



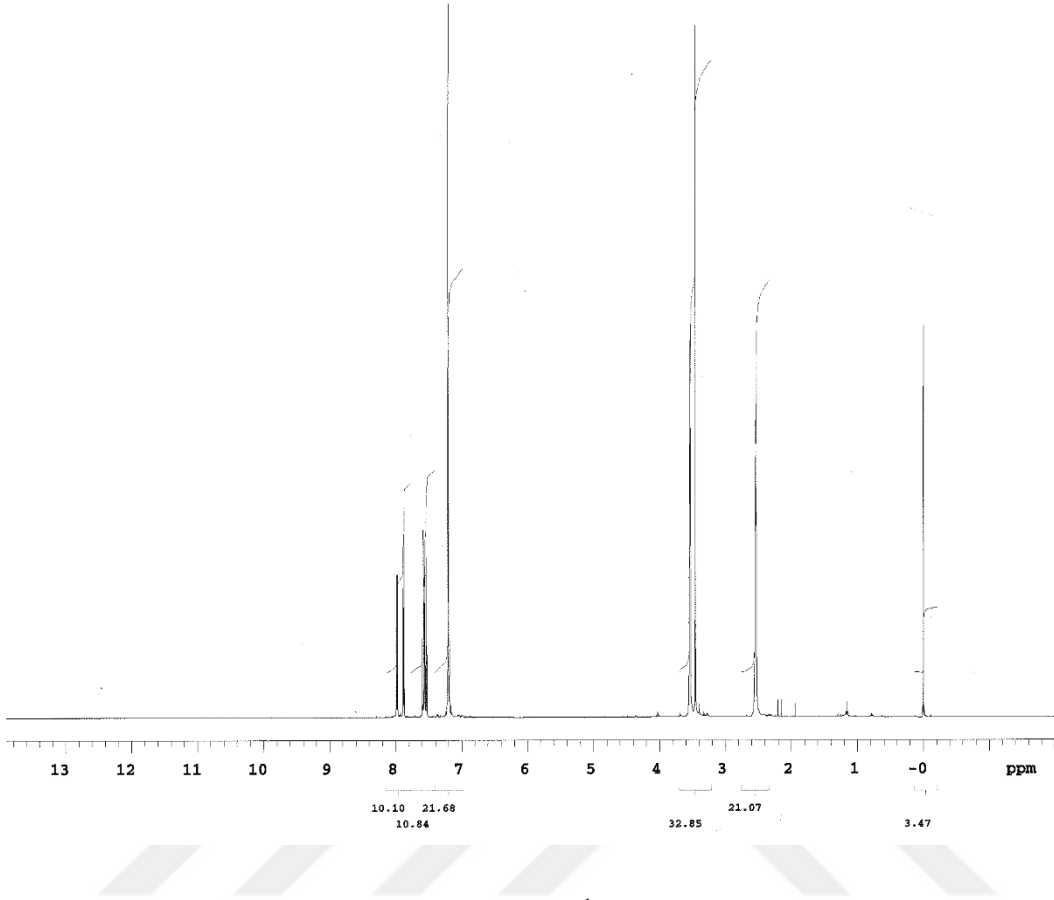
**Şekil 3.89:** 24 No'lu Bileşimin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{21}H_{18}Cl_2N_2O_2$  ( $M_A = 401.29$  g/mol) olan **24** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **24** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 401 [M]^+$  olarak belirlendi.



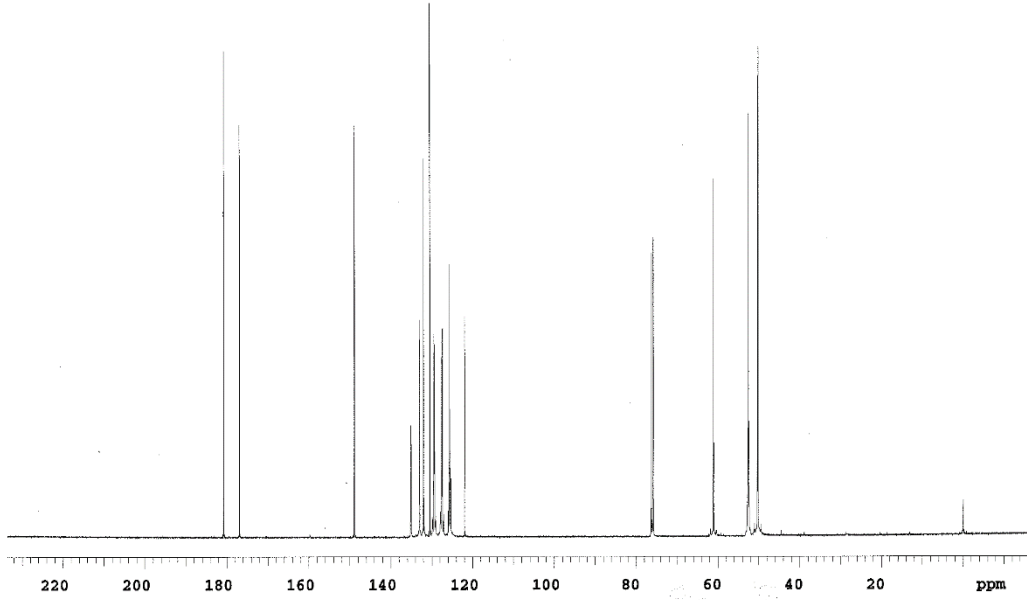
Şekil 3.90: 24 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**24** bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda;  $(-CH_2)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.16-1.94$  ppm'de,  $(-N-CH_2)$  grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.53-3.55$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $H_{arom}$ ) ise  $\delta = 7.87-7.99$ ,  $7.16-7.60$  ppm'de görüldü.



**Şekil 3.91:** 24 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) Spektrumu.

**24** bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\delta = 76.32, 61.12, 52.64$  ppm'de (-CH<sub>2</sub>-N) görülürken, aromatik gruba ( $C_{arom}, CH_{arom}$ ) ait karbonlar 135.06, 133.03, 133.02, 133.00, 132.99, 132.07, 132.02, 131.99, 131.98, 131.92, 130.56, 130.40, 129.83, 129.54, 129.51, 129.45, 129.37, 129.35, 129.29, 129.08, 127.87, 127.65, 127.56, 127.55, 127.52, 127.48, 127.45, 127.40, 127.38, 127.31, 125.91, 125.82, 125.73, 125.57, 125.51, 125.49, 125.45, 125.37 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 180.75, 176.90$  ppm'de (C=O) gözlemlendi.

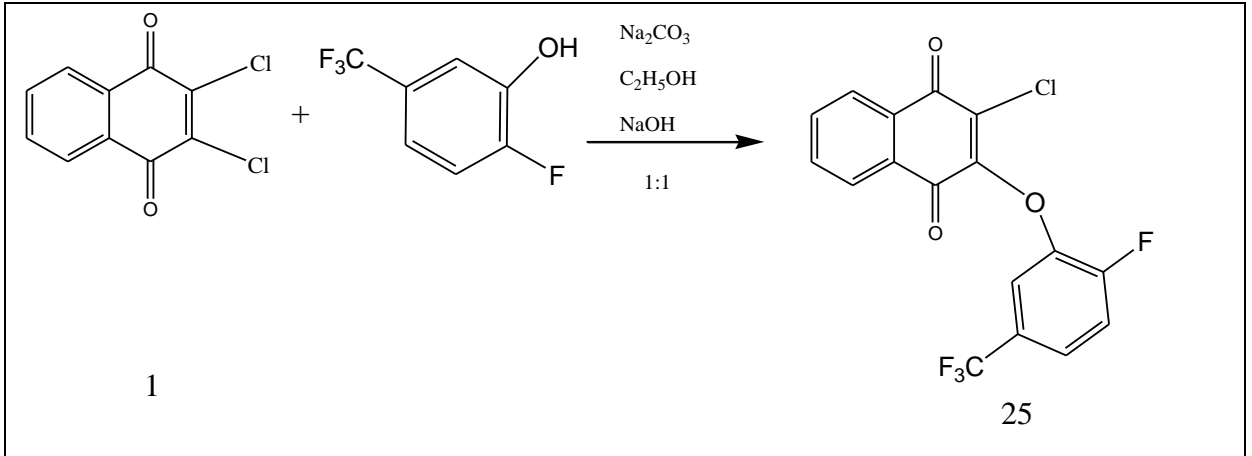


Şekil 3.92: 24 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu

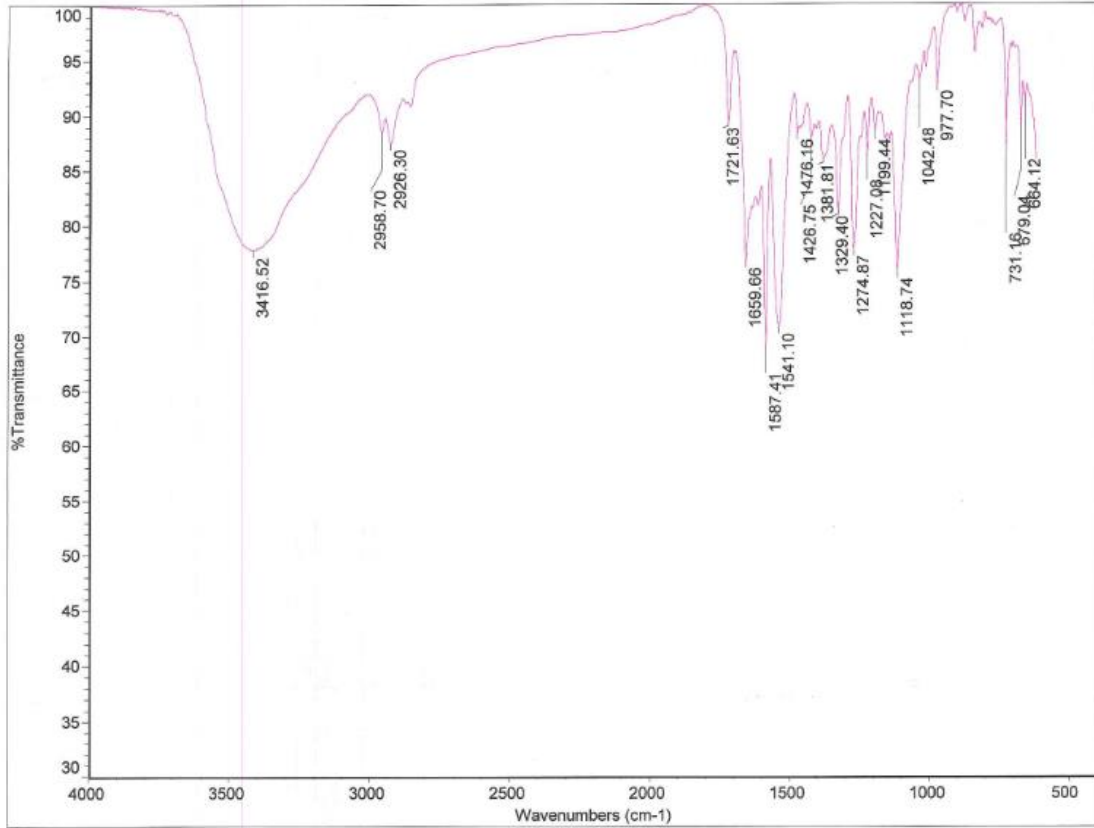
24 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

#### 3.1.24. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon ile 2-floro-5(triflorometil)fenol reaksiyonu

2,3-Diklor-1,4-Naftakinon'un, etil alkol, sodyum hidroksil ve sodyum karbonat varlığında ile 2-flüoro-5(triflorometil)fenol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen *O*-Süstitüe **25** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

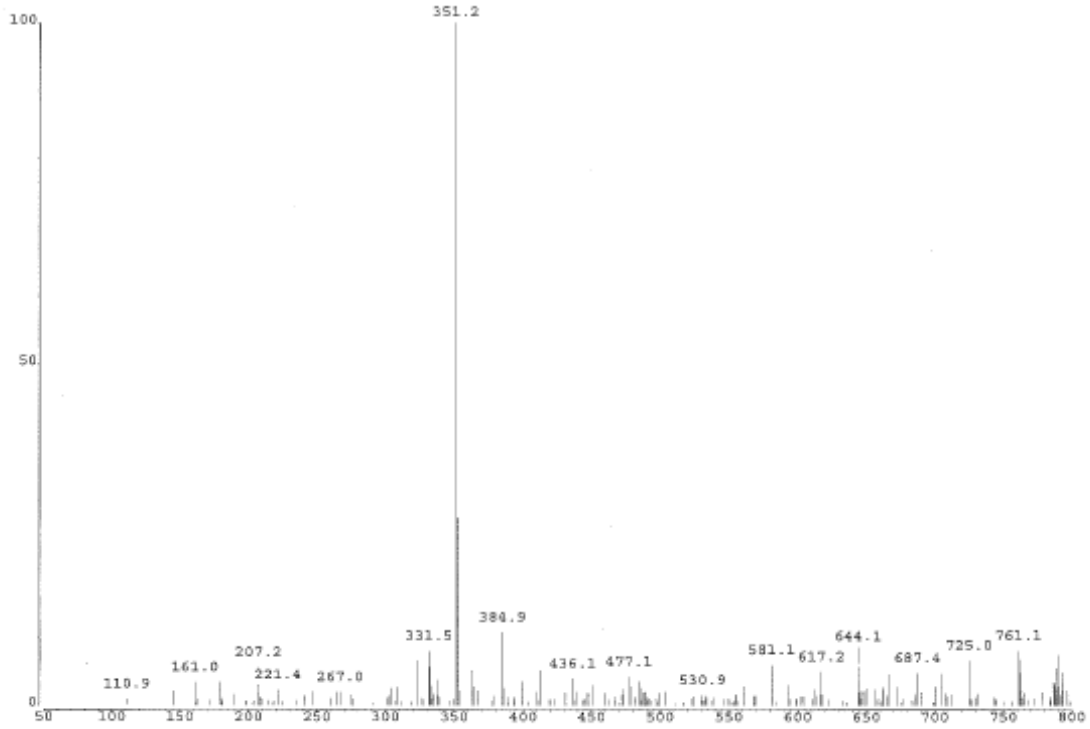


**25** bileşğinin IR(KBr) spektrumunda, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2958$ ,  $2926 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki karbonil grubuna (C=O) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1659 \text{ cm}^{-1}$ 'de, (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1587 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



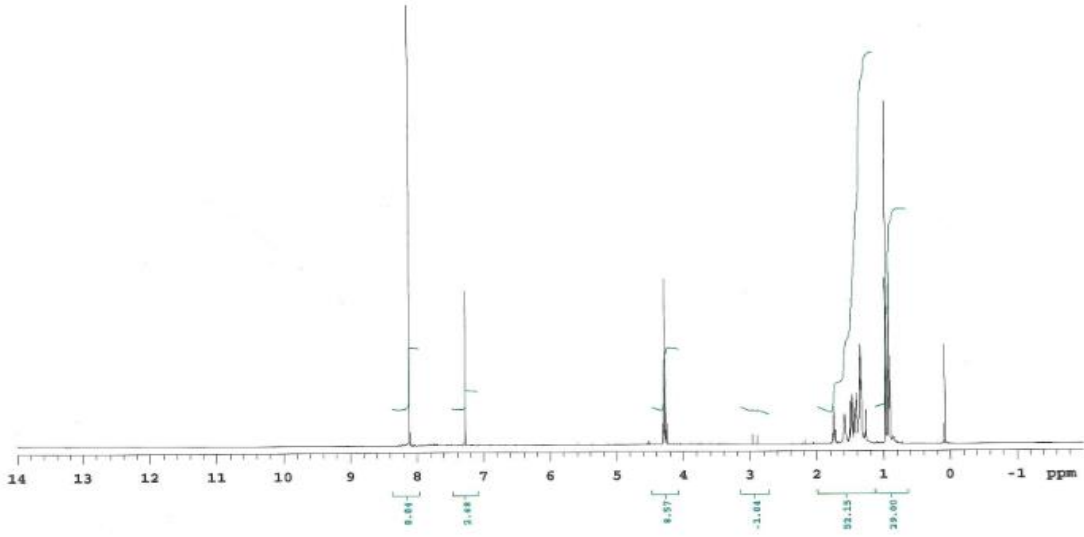
**Şekil 3.93:** 25 No'lu Bileşğinin IR (KBr) Spektrumu

Kapalı formülü  $C_{17}H_7ClF_4O_3$  ( $M_A = 370.68$  g/mol) olan **25** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **25** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 351$   $[M+F]^+$  olarak belirlendi.



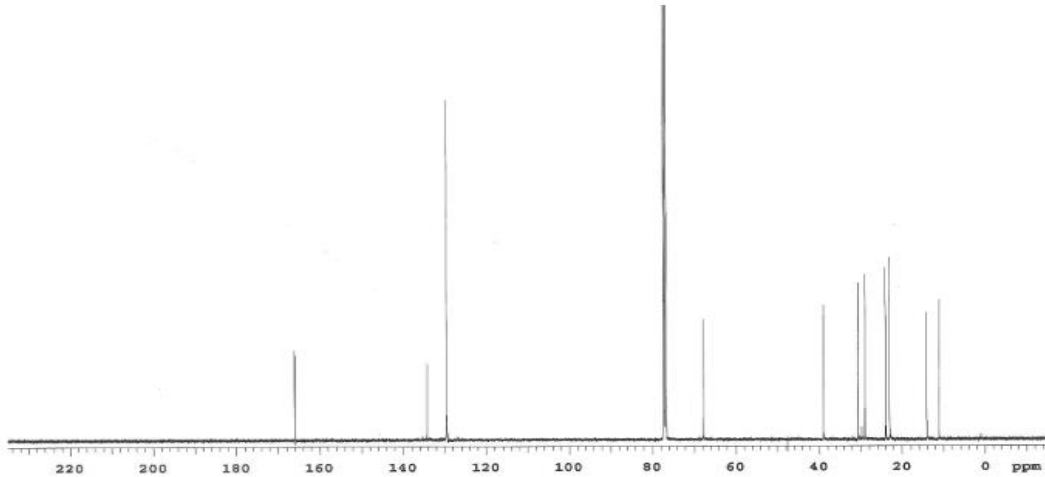
**Şekil 3.94:** 25 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu

**25** bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda; (-O-CH<sub>2</sub>) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.24-1.77$  ppm'de, (F-CH<sub>2</sub>) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 4.25-4.53$  ppm'de gözlemlendi. Aromatik hidrojenler ( $H_{arom}$ ) ise  $\delta = 7.27-8.11$ , ppm'de dublet olarak görüldü.



Şekil 3.95: 25 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu

**25** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 47.51$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-O}$ ),  $\delta = 67.77$  ppm'de, ( $-\text{CH}_2\text{-F}$ ),  $\delta = 76.75$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-F}$ ) görülürken, aromatik gruba ( $C_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ) ait karbonlar 129.38, 129.49, 132.44, 133.57, 134.25 ppm'de görüldü. Karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 165.97$  ppm'de ( $\text{C}=\text{O}$ ) gözlendi.

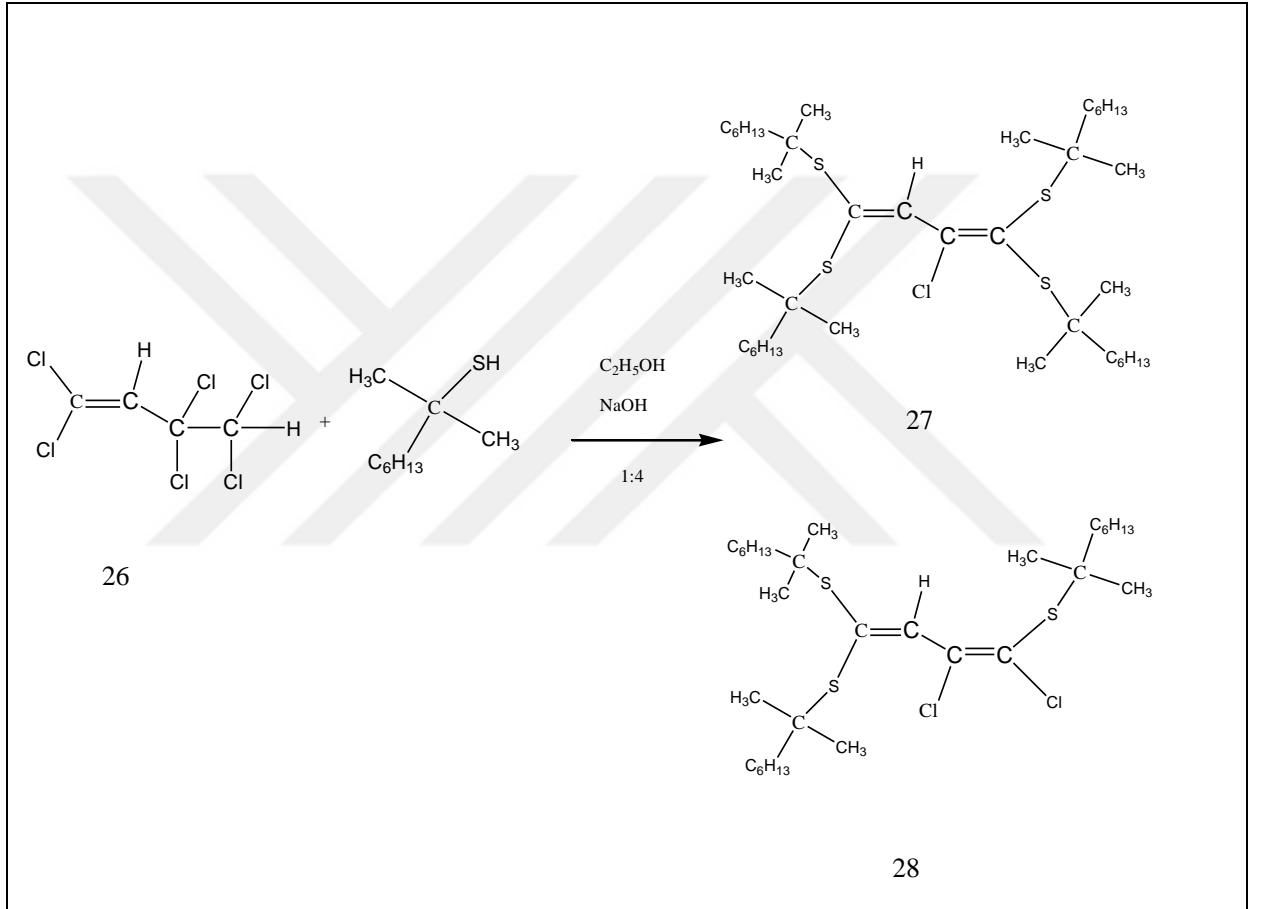


Şekil 3.96: 25 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu

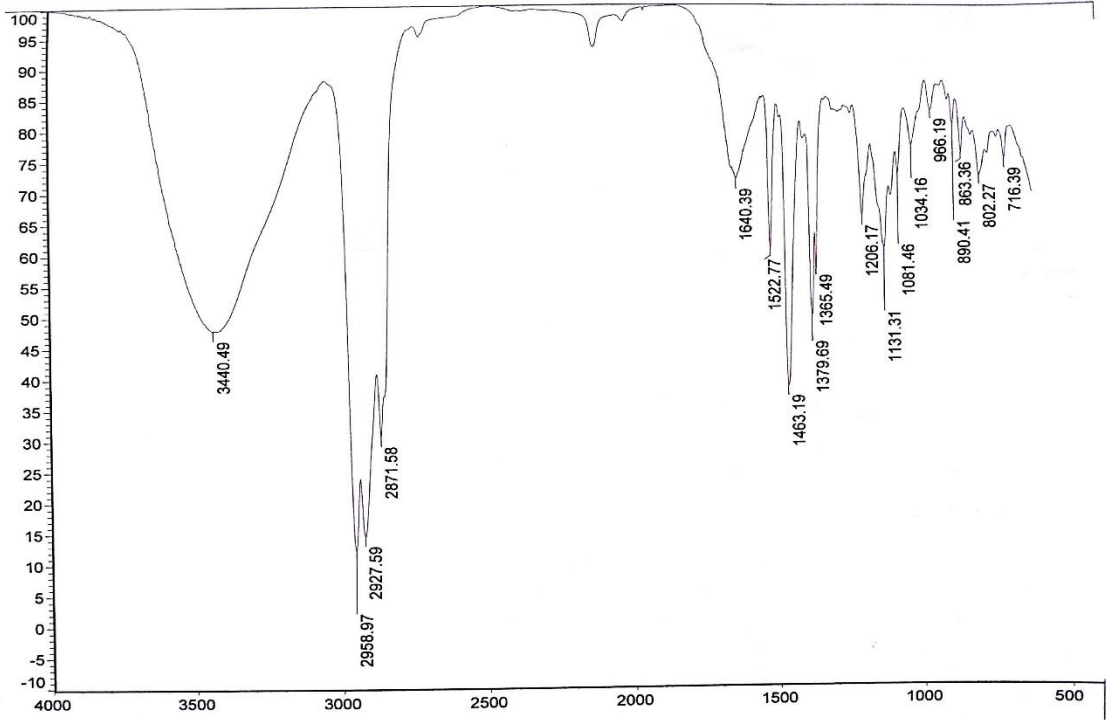
**25** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.25. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 ile t-nonil-merkaptan reaksiyonu:

1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1'nin, etil alkol ve sodyum hidroksil varlığında t-nonil-merkaptan ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal **27** ve **28** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

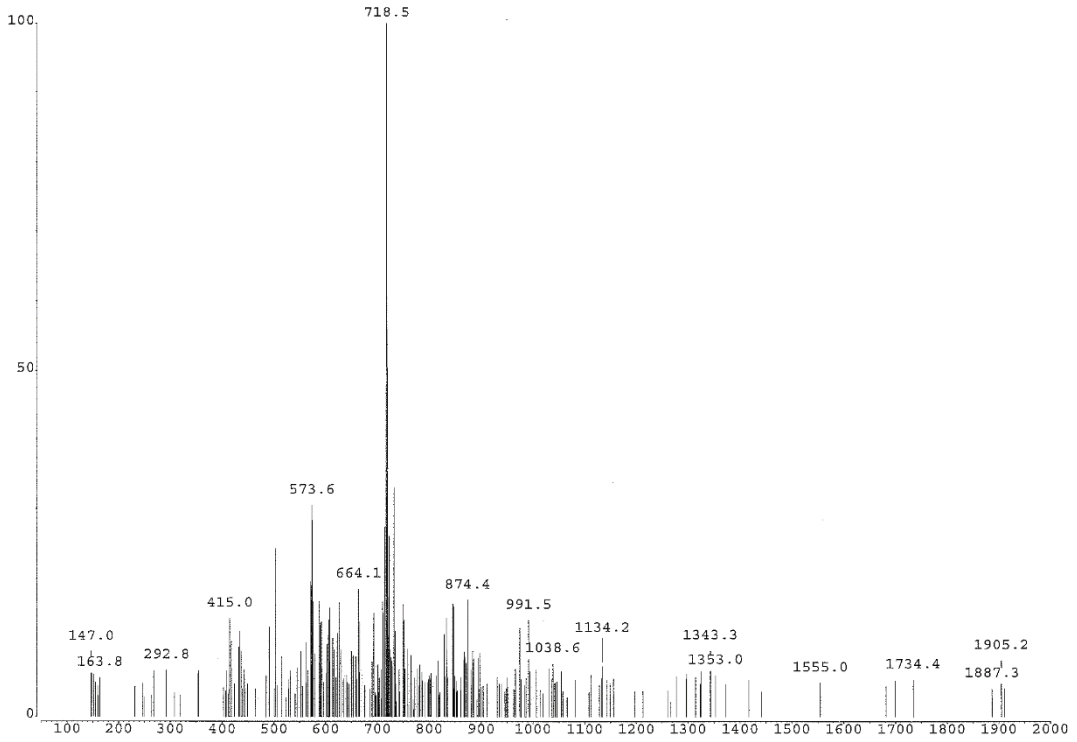


**27** bileşiminin IR(KBr) spektrumunda, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2958$ ,  $2927$ ,  $2871 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1522 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



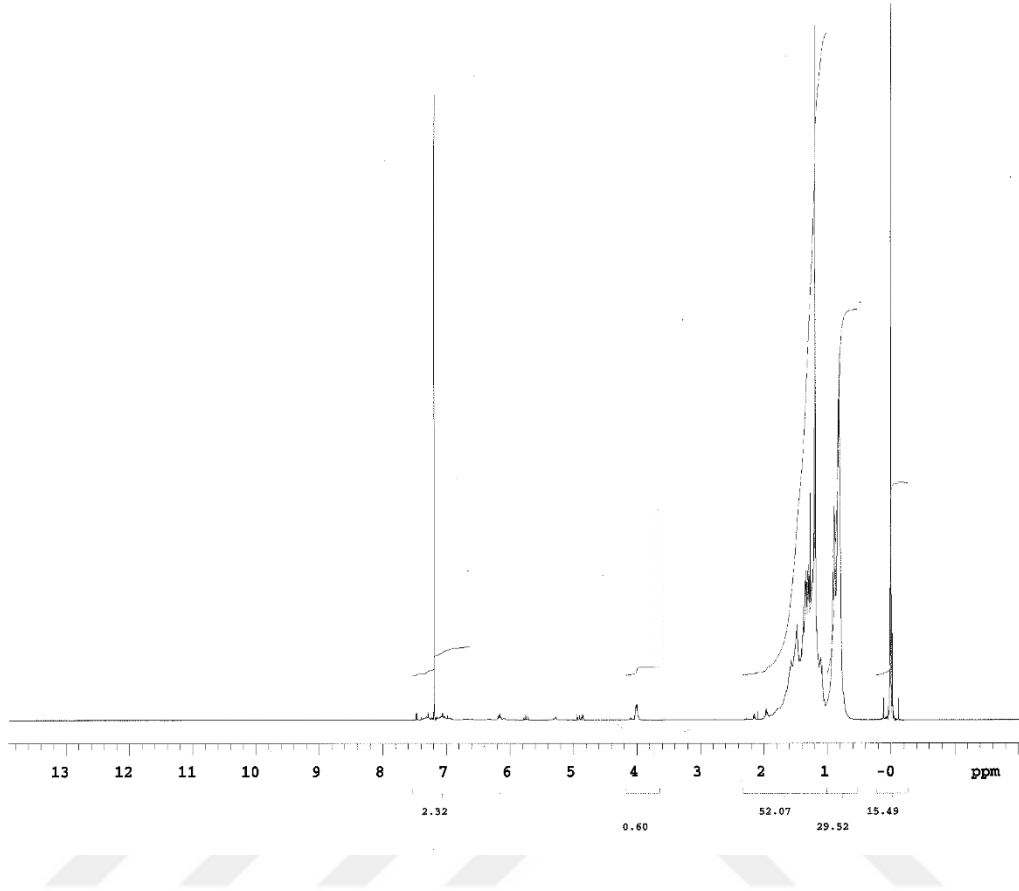
Şekil 3.97: 27 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{40}H_{76}ClS_4$  ( $M_A = 720.46$  g/mol) olan **27** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **27** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 718$   $[M+H]^+$  olarak belirlendi.



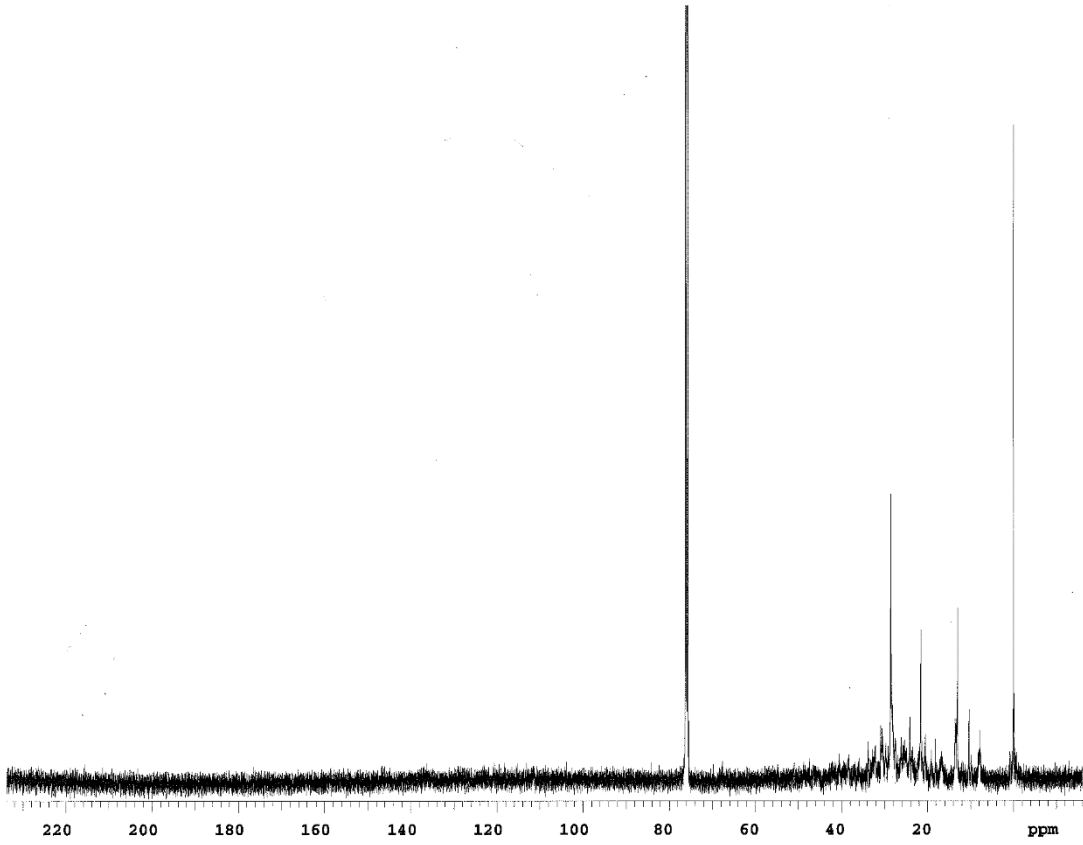
**Şekil 3.98:** 27 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.

**27** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $(-\text{CH}_3)$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 0.96-1.18$  ppm'de,  $(-\text{CH}_2)$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 1.33-1.97$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{CH}_3)$  grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 2.09-2.14$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{CH}_2)$  grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 4.01-4.94$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{H})$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 7.04-7.47$  ppm'de gözlemlendi.



**Şekil 3.99:** 27 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

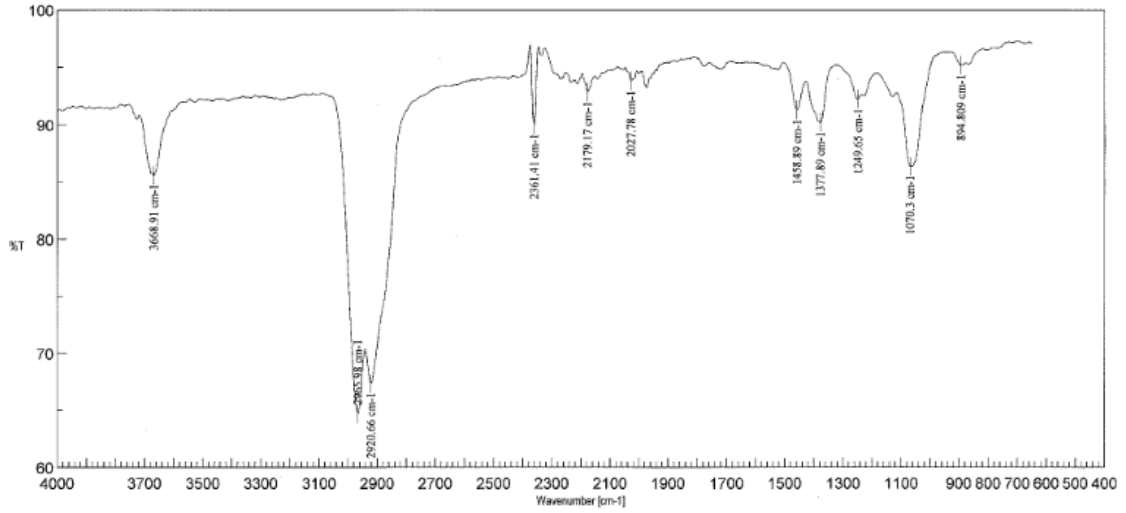
**27** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 13.08, 13.31, 16.78, 18.22$  ppm'de ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 20.58, 21.62, 23.44, 24.14$  ppm'de ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 28.67$  ppm'de ( $-\text{S-C}-$ ) görülürken,  $\delta = 38.36$  ppm'de ( $-\text{CH}_3-\text{C}-$ ),  $\delta = 40.48$  ppm'de ( $-\text{CH}_2-\text{C}-$ ),  $\delta = 75.51$  ppm'de ( $-\text{C-H}$ ),  $\delta = 75.73$  ppm'de ( $-\text{C-Cl}$ ),  $\delta = 75.98, 76.24$  ppm'de ( $-\text{C=C}$ ) gözlemlendi.



Şekil 3.100: 27 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

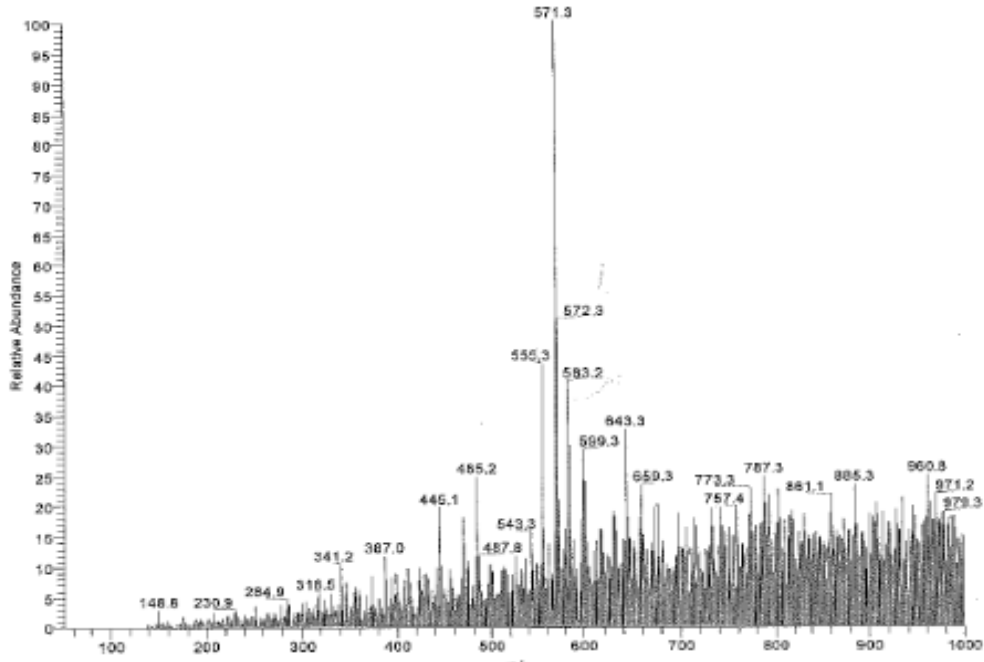
**27** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

**28** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2965$ ,  $2920$ ,  $2871 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1458 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



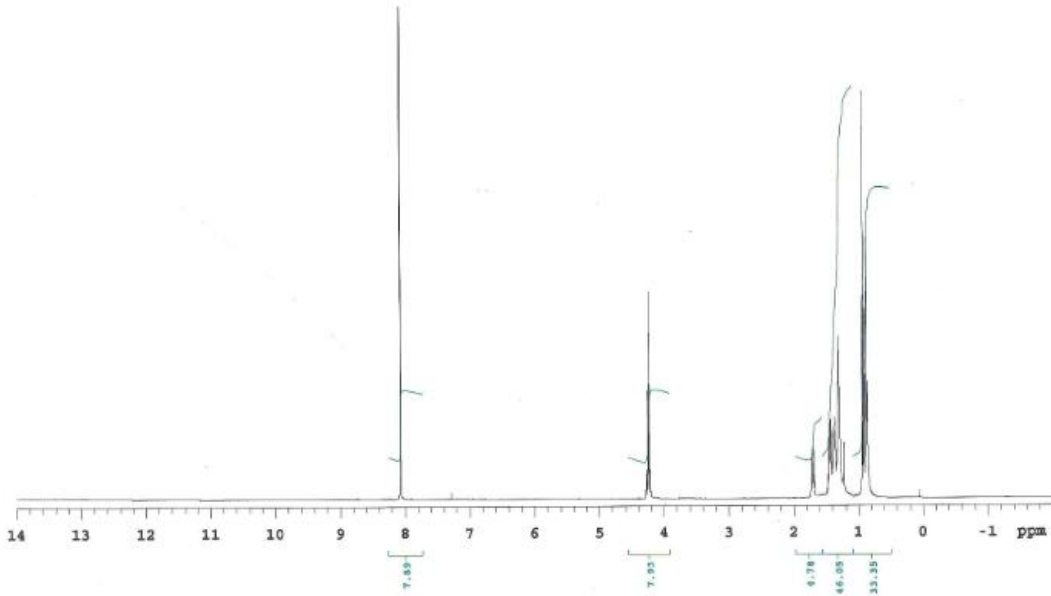
Şekil 3.101: 28 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{40}H_{76}ClS_4$  ( $M_A = 598.30$  g/mol) olan **28** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **28** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 599$   $[M+H]^+$  olarak belirlendi.



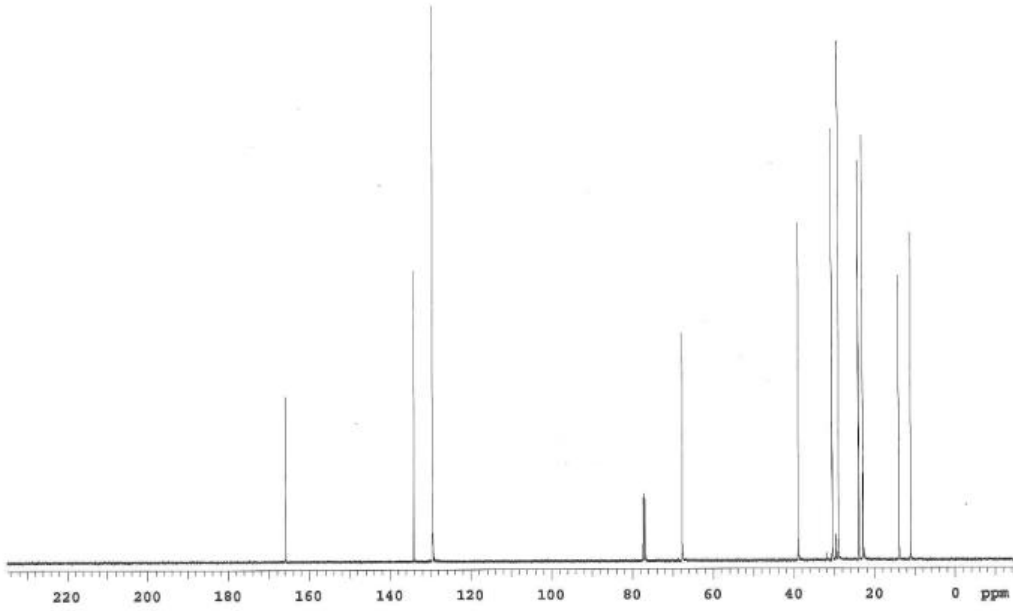
Şekil 3.102: 28 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.

**28** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $(-\text{CH}_3)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 0.91-1.22$  ppm'de,  $(-\text{CH}_2)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.28-1.45$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{CH}_3)$  grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.69-1.73$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{CH}_2)$  grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 4.21-4.27$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{H})$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 7.97-8.07$  ppm'de gözlemlendi.



**Şekil 3.103:** 28 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**28** bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 11.03, 13.97, 14.05$  ppm'de ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 22.65, 22.93, 23.81, 23.96, 24.09$  ppm'de ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 28.95$  ppm'de ( $-\text{S}-\text{C}-$ ) görülürken,  $\delta = 29.32, 29.62, 29.66$  ppm'de ( $-\text{CH}_3-\text{C}-$ ),  $\delta = 38.89$  ppm'de ( $-\text{CH}_2-\text{C}-$ ),  $\delta = 67.66$  ppm'de ( $-\text{C}-\text{H}$ ),  $\delta = 76.84$  ppm'de ( $-\text{C}-\text{Cl}$ ),  $\delta = 77.35, 77.12$  ppm'de ( $-\text{C}=\text{C}$ ) gözlemlendi.

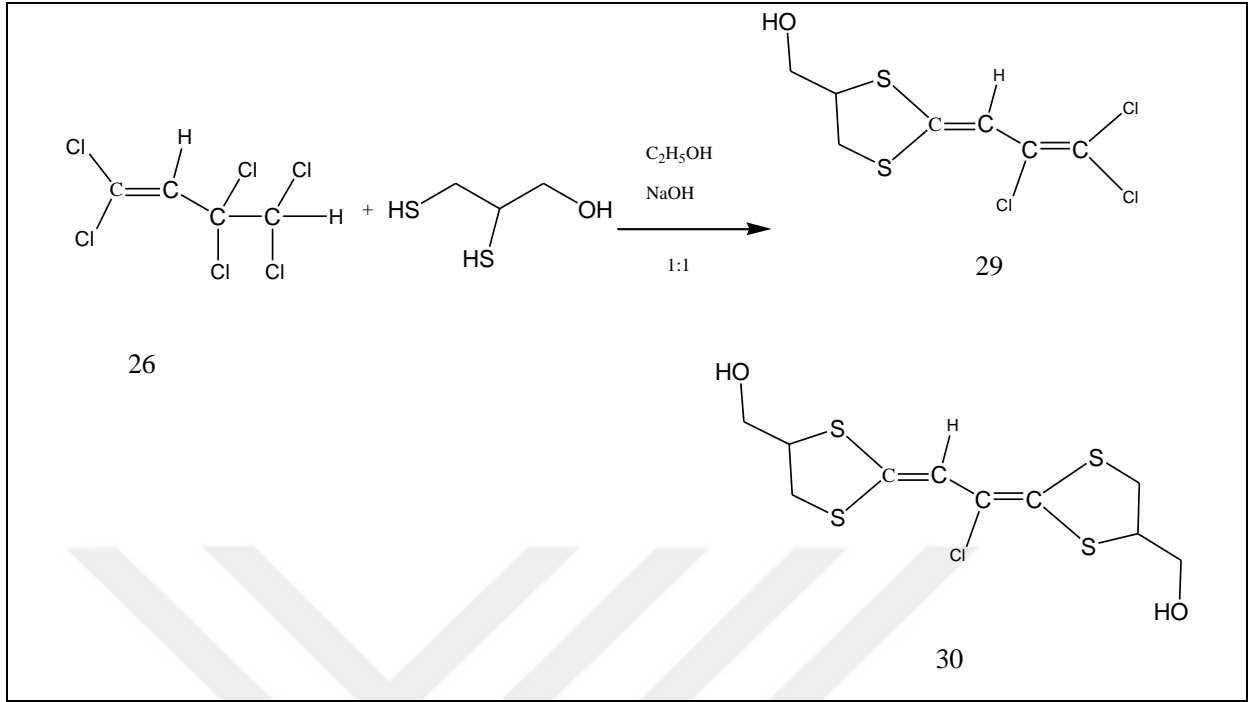


**Şekil 3.104:** 28 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

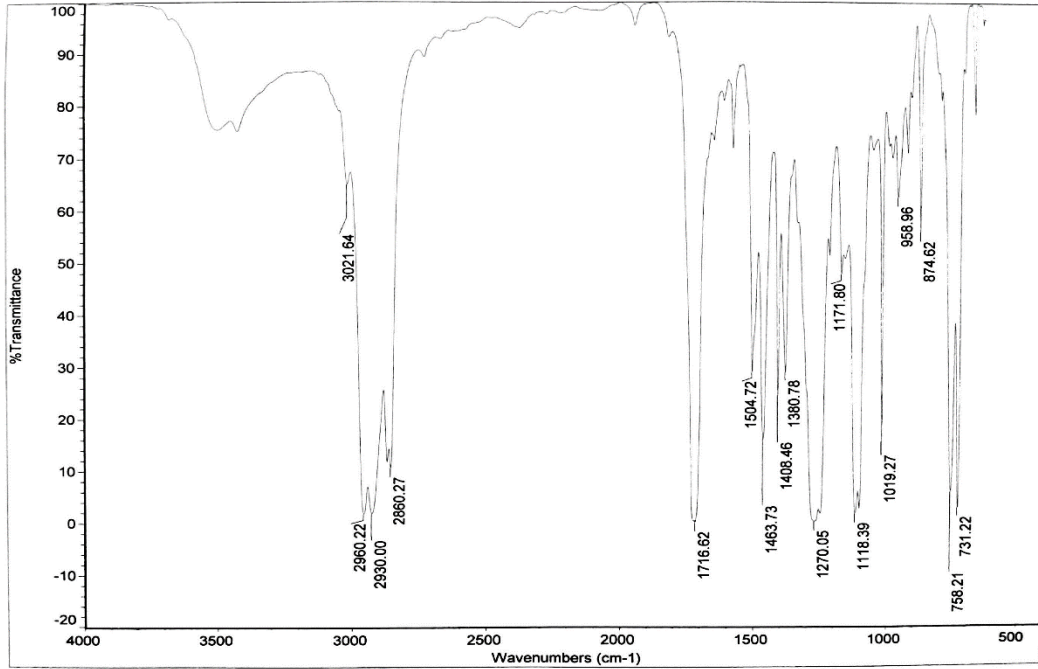
**28** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.26. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 ile 2,3-dimerkapto-1-propanol reaksiyonu

1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1'nin, etil alkol ve sodyum hidroksil varlığında 2,3-dimerkapto-1-propanol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal **29** ve **30** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

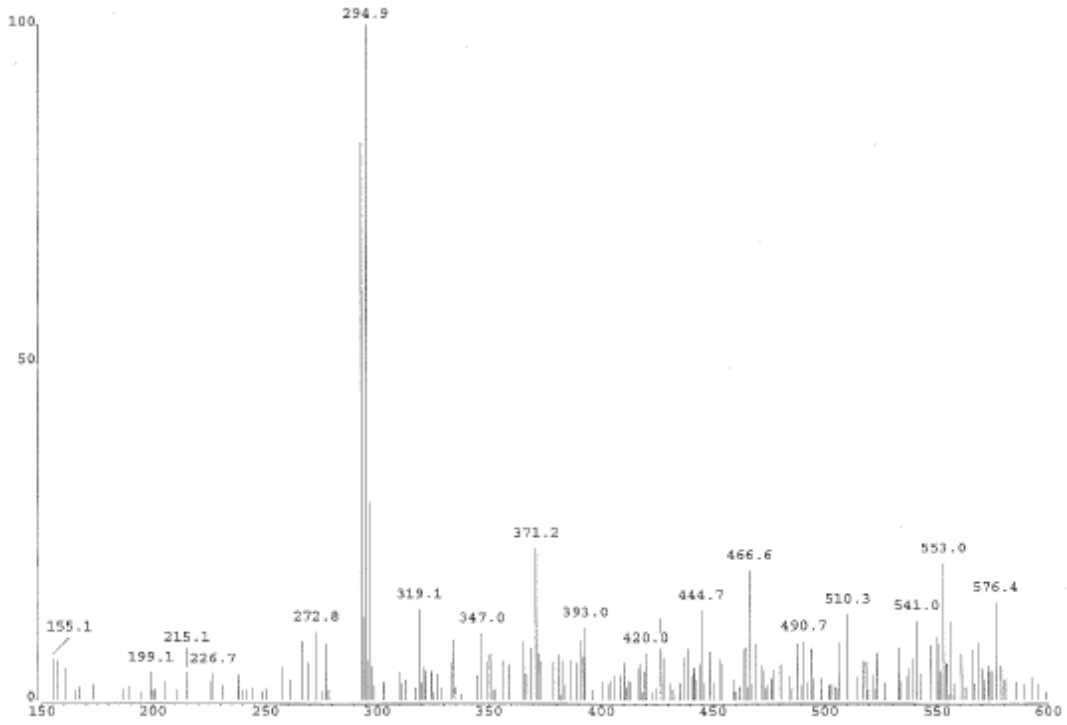


**29** bileşiminin IR(KBr) spektrumunda, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2960$ ,  $2930$ ,  $2860 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1504 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



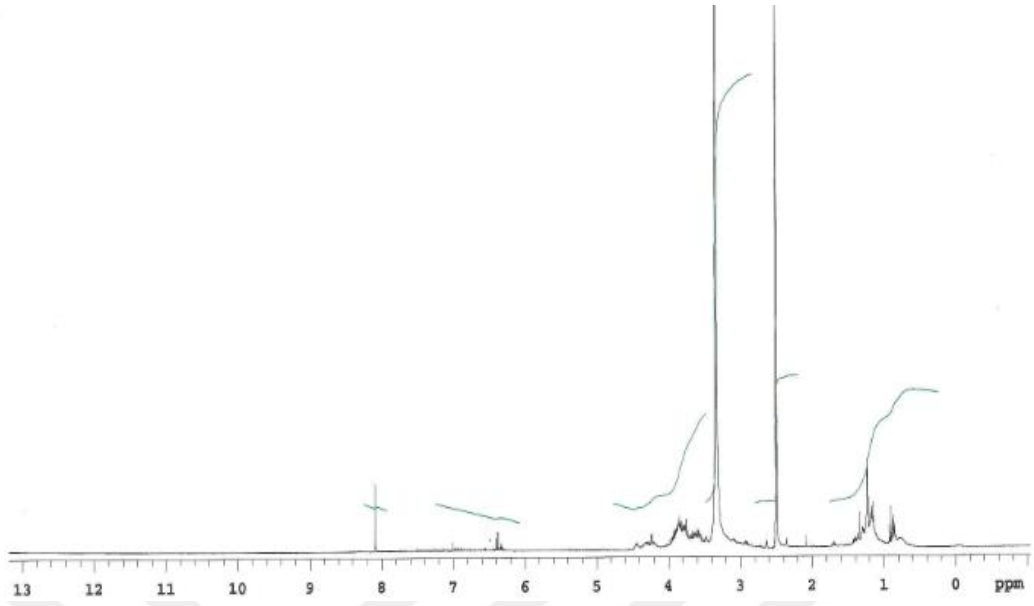
**Şekil 3.105:** 29 No'lu Bileşimin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_7H_7Cl_3OS_2$  ( $M_A = 275.9$  g/mol) olan **29** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **29** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 294$   $[M+Na]^+$  olarak belirlendi.



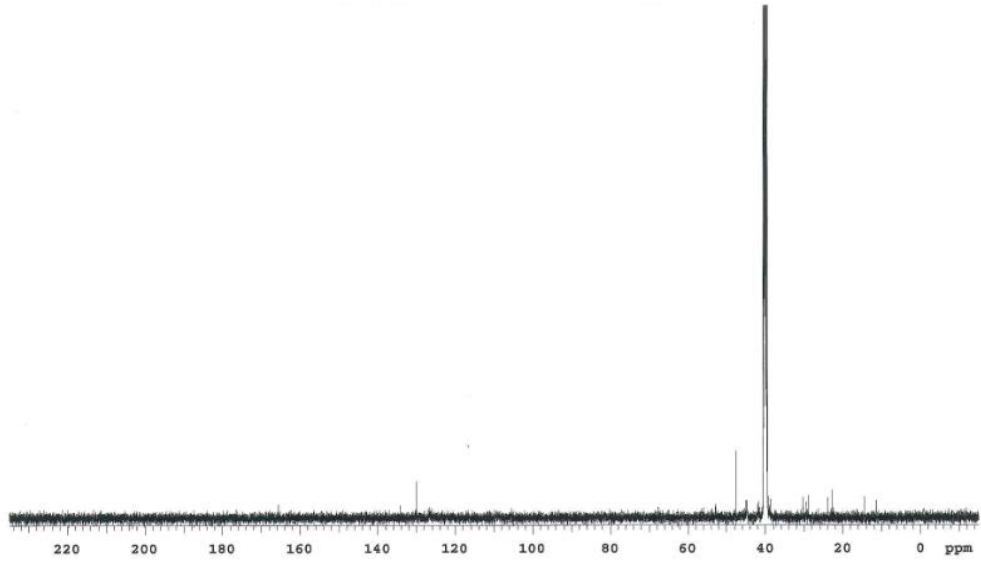
**Şekil 3.106:** 29 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.

**29** bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda; (-OH) grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 1.19-1.43$  ppm'de, (S-CH-) grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 2.36-2.49$  ppm'de, (-S-CH<sub>2</sub>) grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 3.39-3.73$  ppm'de, (-C-CH<sub>2</sub>) grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 3.97-4.24$  ppm'de, (-C-H) grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 6.37-6.40$  ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.107: 29 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

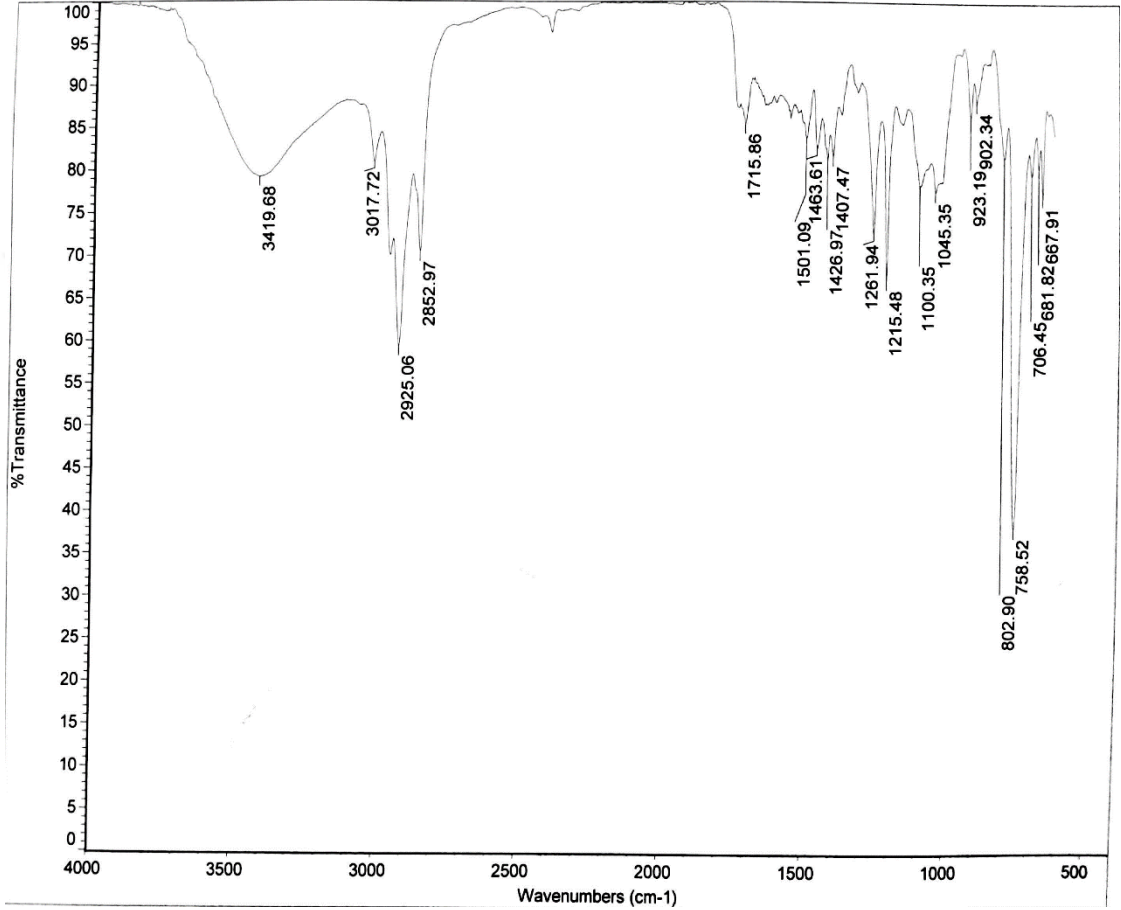
**29** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 28.84$  ppm'de ( $\text{S-CH}_2$ ),  $\delta = 40.24$  ppm'de ( $\text{S-CH}$ ),  $\delta = 67.61$  ppm'de ( $-\text{HO-CH}_2-$ ) görülürken,  $\delta = 109.98$  ppm'de ( $-\text{C-H}$ ),  $\delta = 134.20$  ppm'de ( $-\text{C-Cl}$ ),  $\delta = 162.47$  ppm'de ( $-\text{C=C}$ ) gözlemlendi.



Şekil 3.108: 29 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

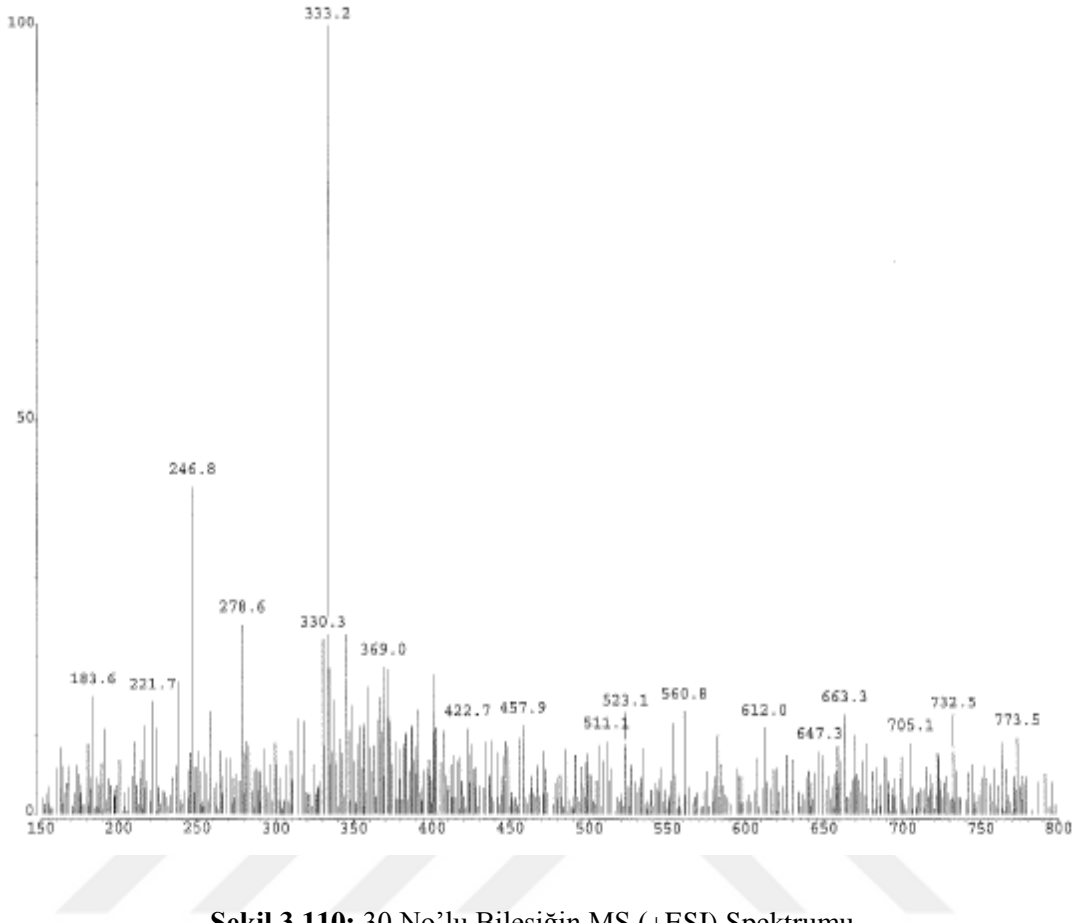
**29** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

**30** bileşinin IR(KBr) spektrumunda, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3017$ , 2925, 2852  $\text{cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1501 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



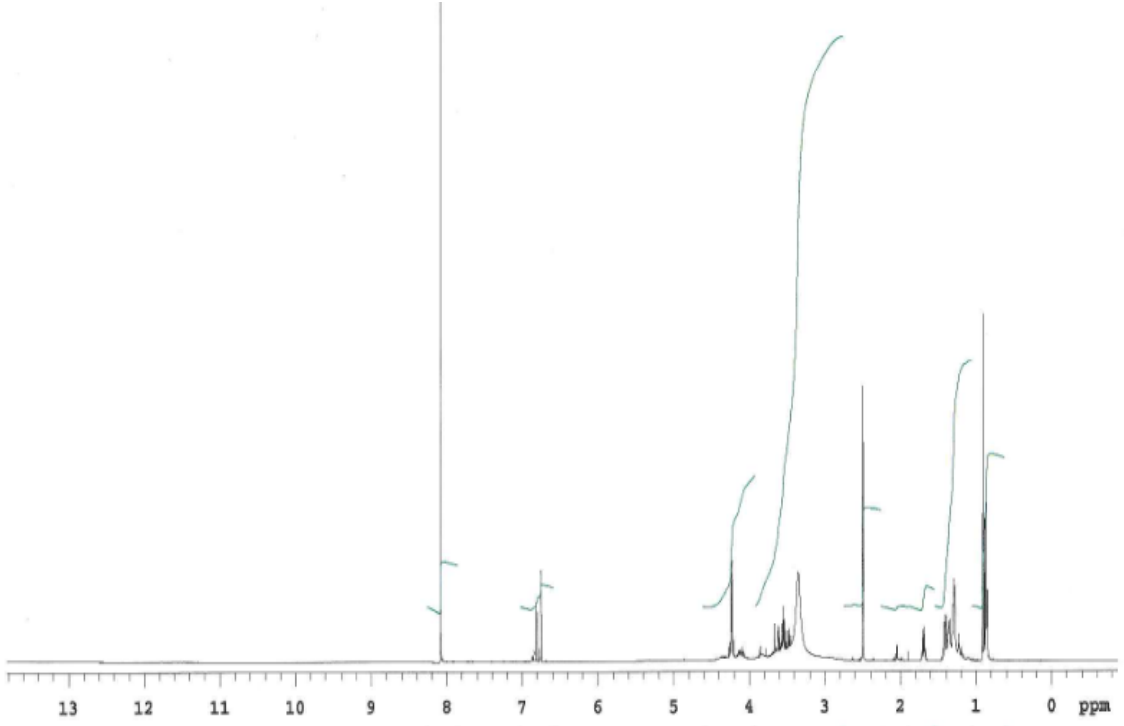
**Şekil 3.109:** 30 No'lu Bileşinin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClO}_2\text{S}_4$  ( $M_A = 328.95 \text{ g/mol}$ ) olan **30** bileşinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **30** bileşinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 330 [\text{M}+\text{H}]^+$  olarak belirlendi.



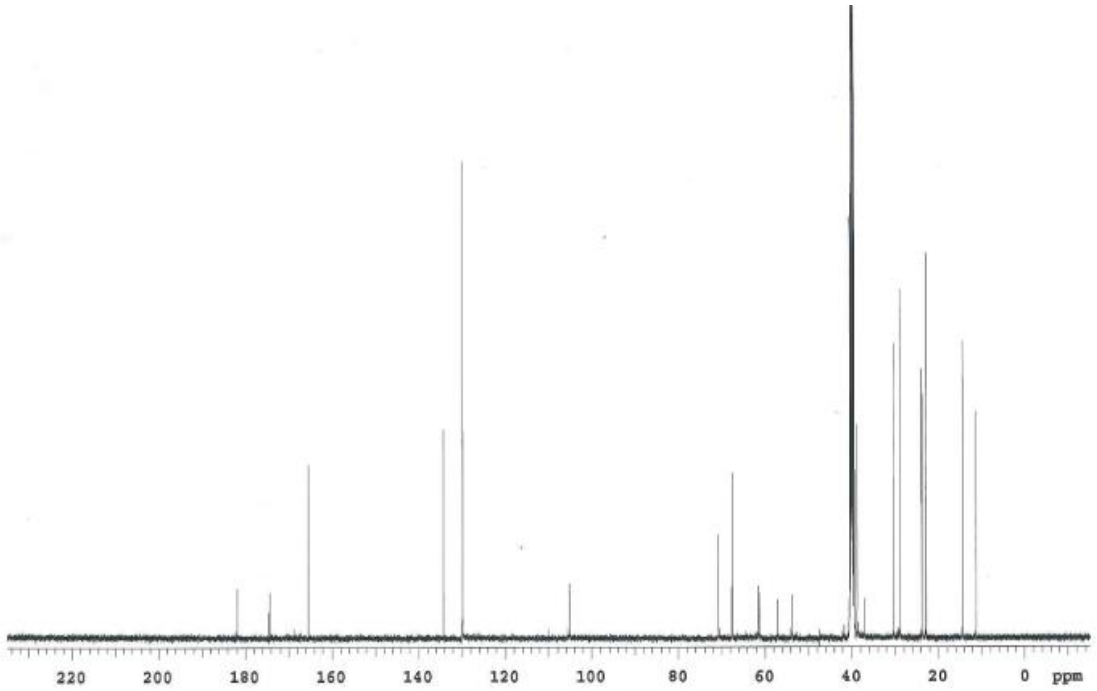
Şekil 3.110: 30 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**30** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; (-OH) grubunda bulunan protonlar multiyet olarak  $\delta = 1.22-1.44$  ppm'de, (S-CH-) grubunda bulunan protonlar multiyet olarak  $\delta = 2.05-2.50$  ppm'de, (-S-CH<sub>2</sub>) grubuna ait protonlar multiyet olarak  $\delta = 3.35-3.78$  ppm'de, (-C-CH<sub>2</sub>) grubuna ait protonlar multiyet olarak  $\delta = 3.86-4.25$  ppm'de, (-C-H) grubunda bulunan protonlar multiyet olarak  $\delta = 6.74-6.82$  ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.111: 30 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**30** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 28.84$  ppm'de ( $\text{S-CH}_2$ ),  $\delta = 39.98$  ppm'de ( $\text{S-CH}$ ),  $\delta = 67.59$  ppm'de ( $-\text{HO-CH}_2-$ ) görülürken,  $\delta = 109.98$  ppm'de ( $-\text{C-H}$ ),  $\delta = 134.20$  ppm'de ( $-\text{C-Cl}$ ),  $\delta = 165.49$  ppm'de ( $-\text{C=C}$ ) gözlemlendi.

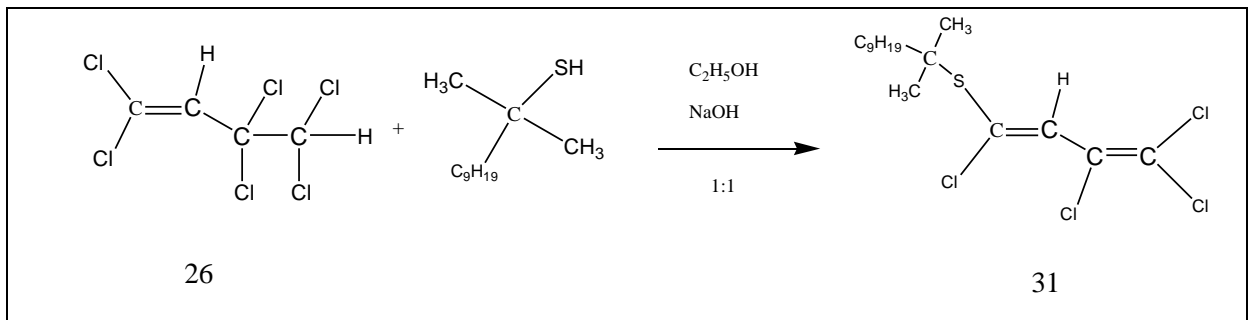


Şekil 3.112: 30 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

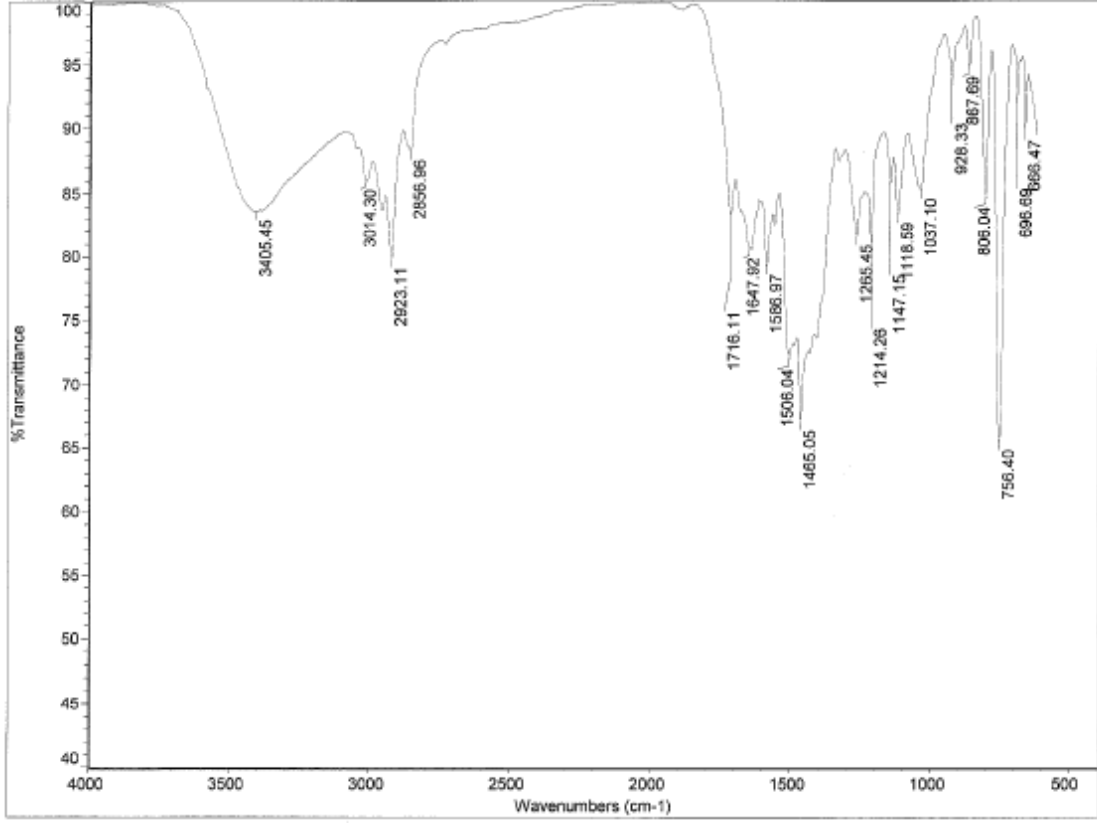
**30** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.27. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 ile tert-dodesil-merkaptan reaksiyonu

1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1'nin, etil alkol ve sodyum hidroksil varlığında t-dodesil-merkaptan ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal **31** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

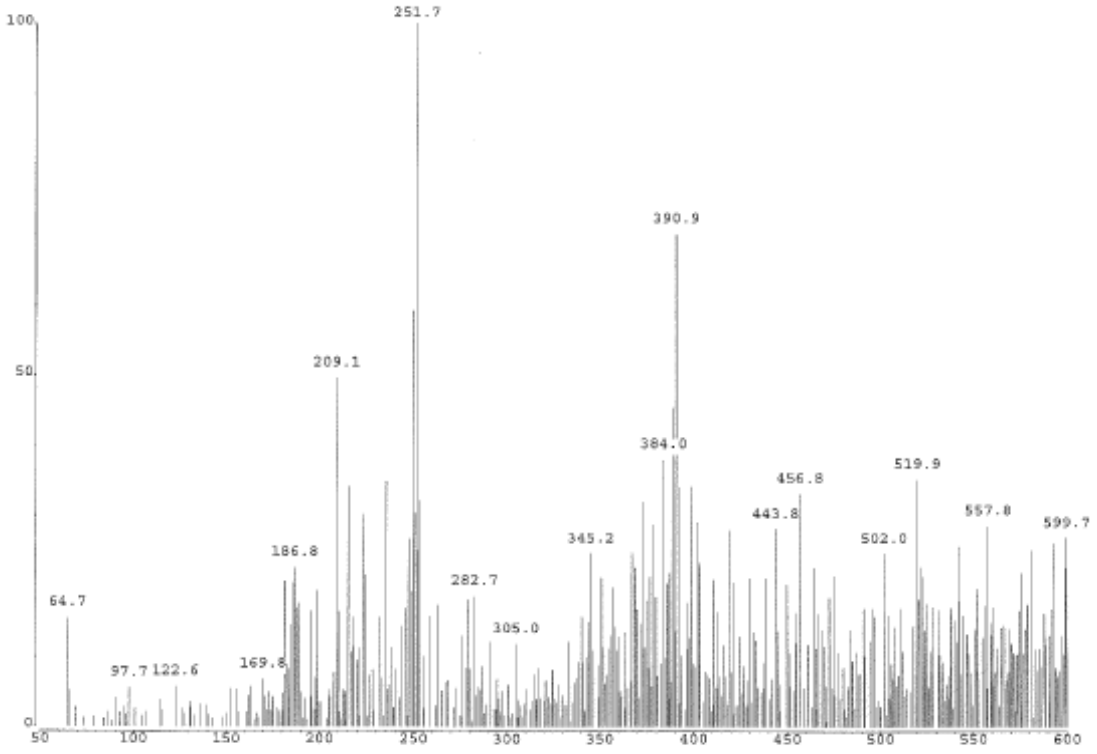


**31** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3014, 2923, 2856 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1566 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



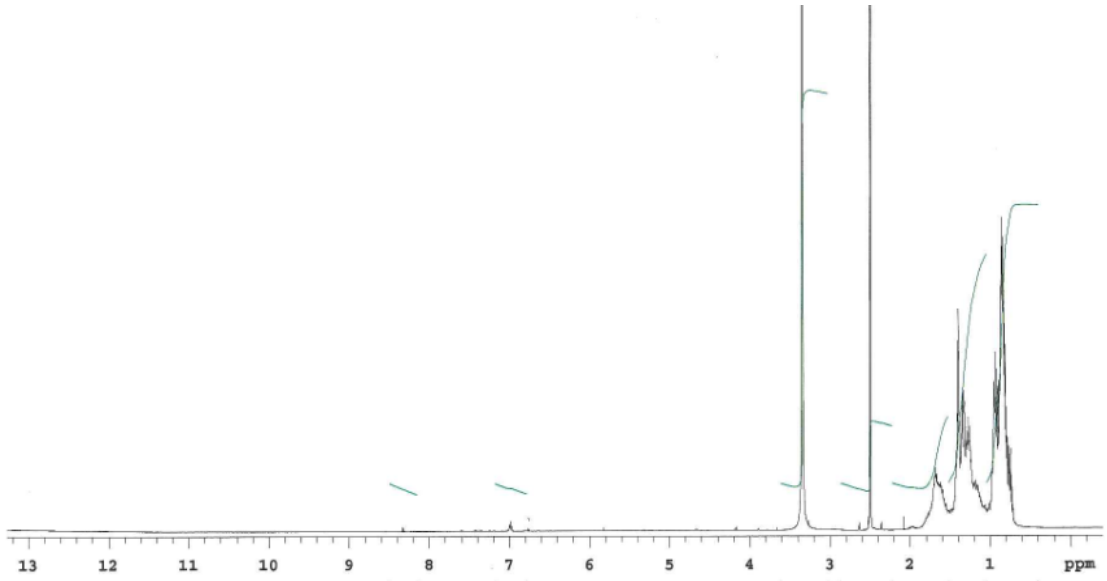
**Şekil 3.113:** 31 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{40}\text{H}_{76}\text{Cl}_2\text{S}_3$  ( $M_A = 390.05 \text{ g/mol}$ ) olan **31** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **31** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 390 [M]^+$  olarak belirlendi.



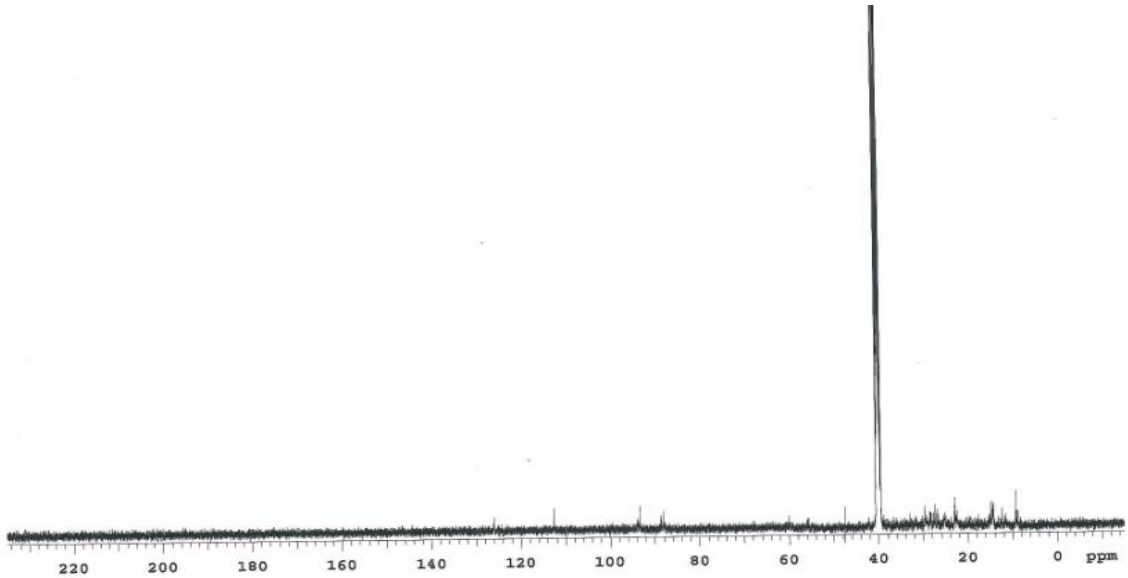
Şekil 3.114: 31 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**31** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $(-\text{CH}_3)$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 0.74\text{-}1.03$  ppm'de,  $(-\text{CH}_2)$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 1.12\text{-}1.17$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{CH}_3)$  grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 1.28\text{-}1.34$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{CH}_2)$  grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 1.51\text{-}1.59$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{H})$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 2.52\text{-}3.47$  ppm'de gözlemlendi.



**Şekil 3.115:** 31 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**31** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 13.41, 14.08, 15.52$  ppm'de ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 21.52$  ppm'de ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 27.78$  ppm'de ( $-\text{S-C-}$ ) görülürken,  $\delta = 38.26$  ppm'de ( $-\text{CH}_3\text{-C-}$ ),  $\delta = 40.09$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-C-}$ ) gözlemlendi.

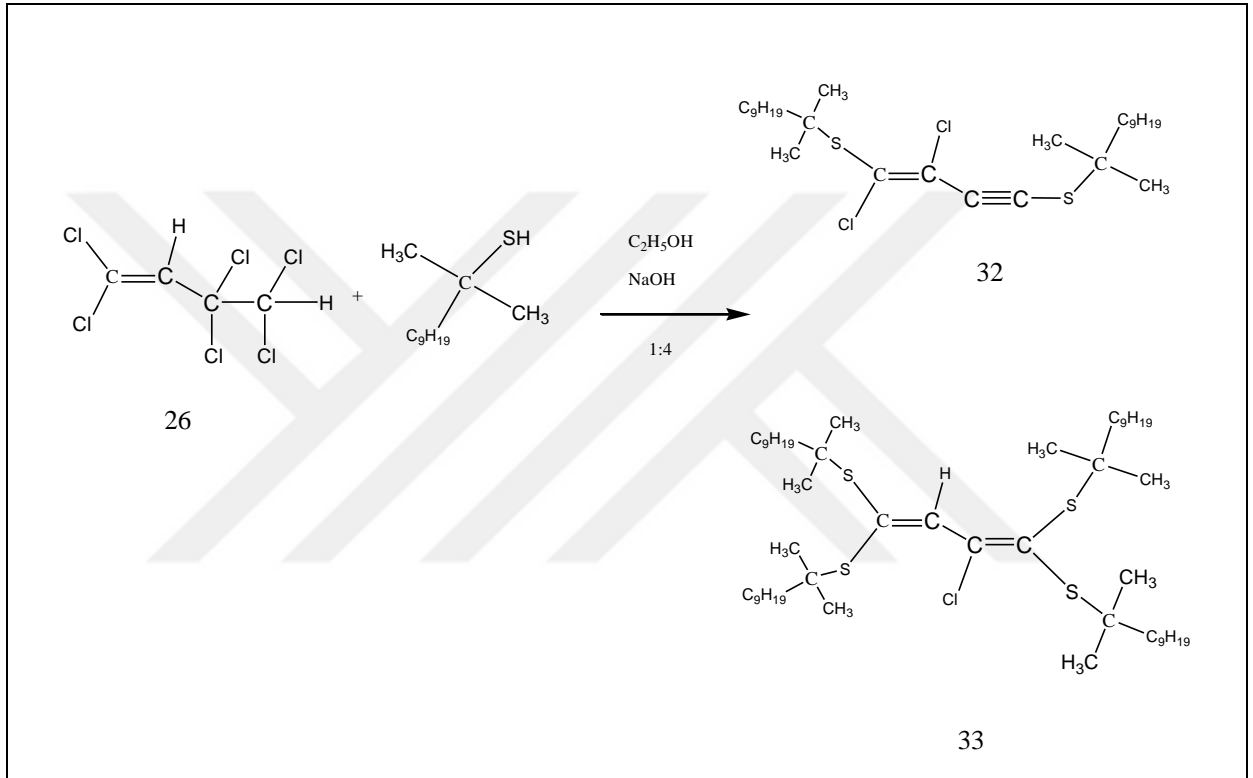


**Şekil 3.116:** 31 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

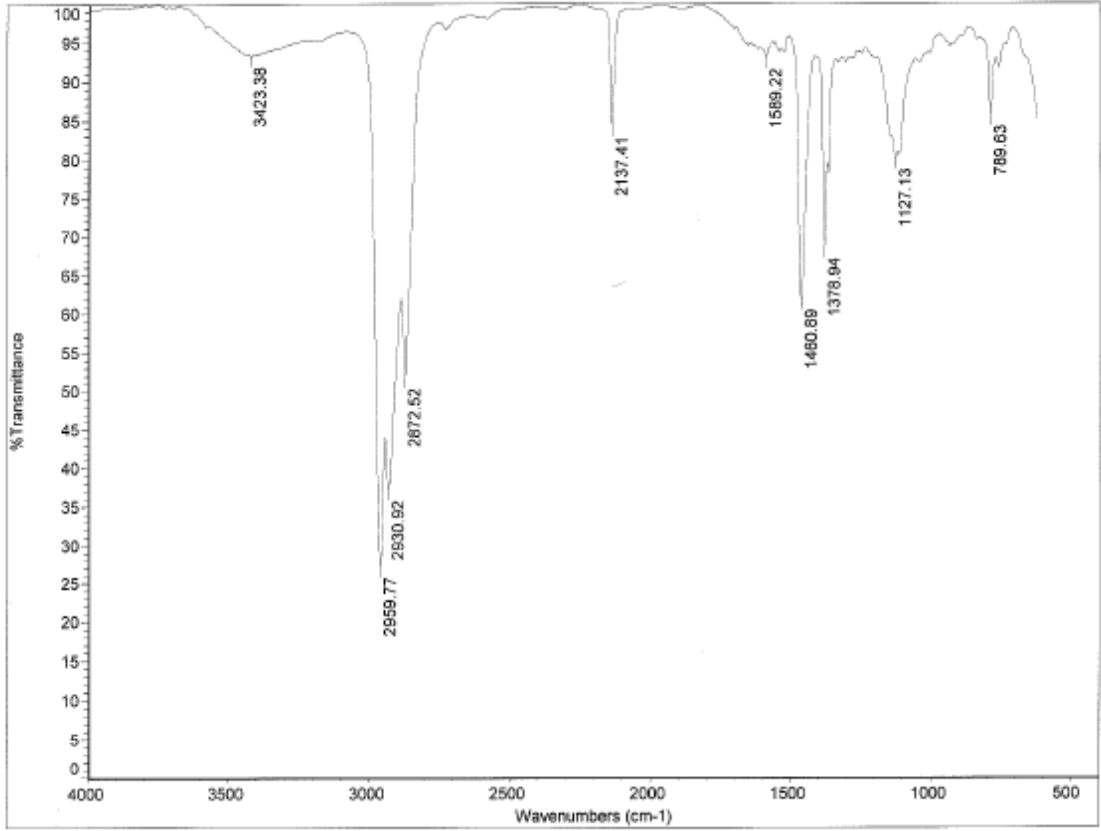
**31** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.28. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 ile tert-dodesil-merkaptan reaksiyonu

1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1'in, etil alkol ve sodyum hidroksil varlığında tert-dodesil-merkaptan ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orijinal **32** ve **33** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

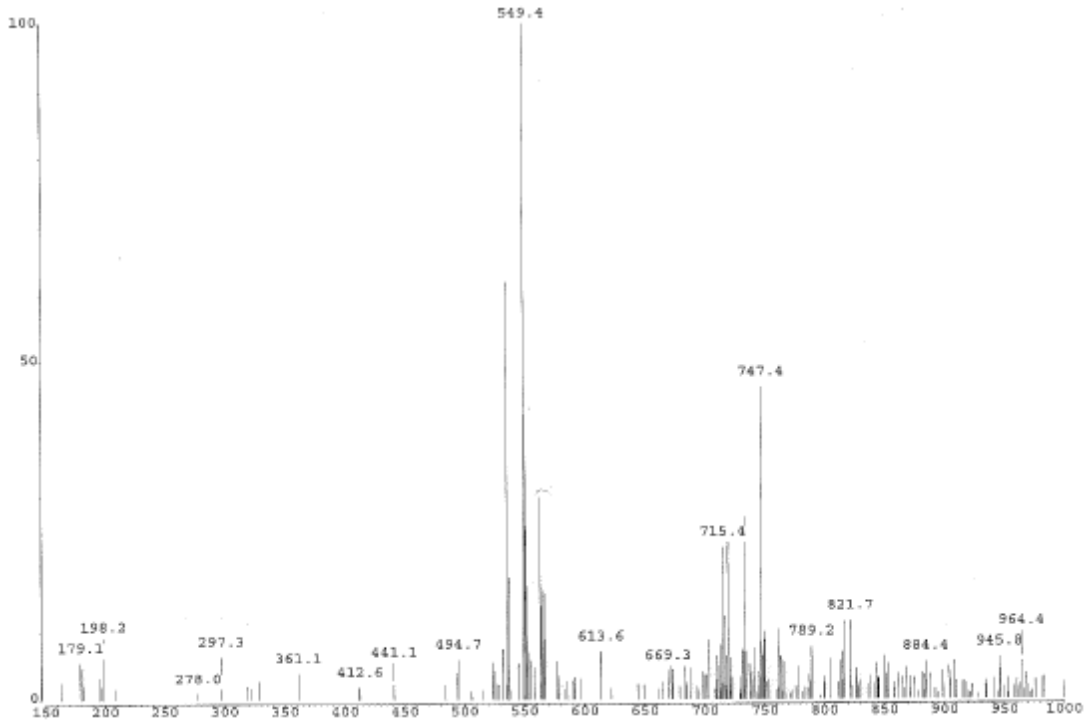


**32** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2959$ ,  $2930$ ,  $2872\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1589\text{ cm}^{-1}$ 'de, (C≡C) üçlü bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 2137\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



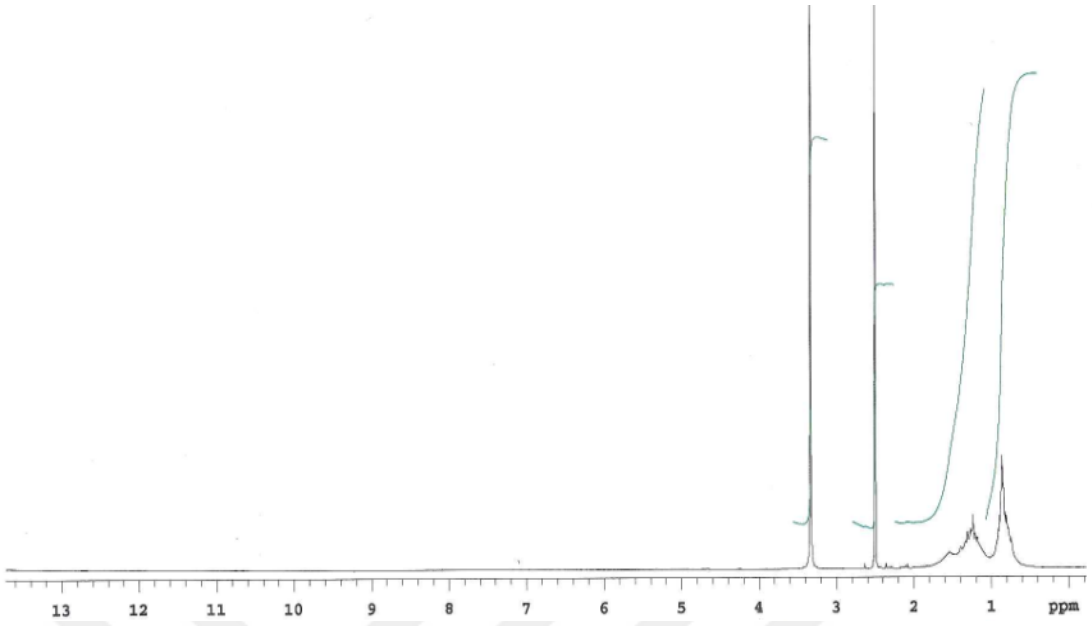
Şekil 3.117: 32 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{28}H_{56}Cl_2S_2$  ( $M_A = 522.01$  g/mol) olan **32** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **32** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 549$   $[M+ Na]^+$  olarak belirlendi.



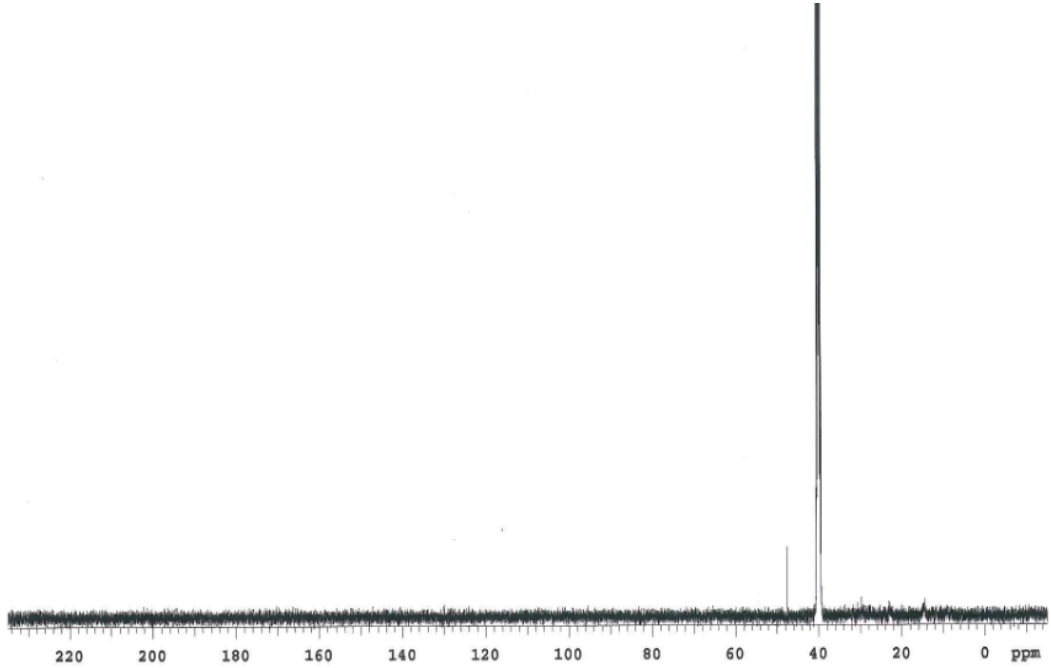
Şekil 3.118: 32 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.

32 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $(-\text{CH}_3)$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 0.80-1.09$  ppm'de,  $(-\text{CH}_2)$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 1.16-1.19$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{CH}_3)$  grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 1.21-1.30$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{CH}_2)$  grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 1.54-1.57$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{H})$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 2.49-3.33$  ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.119: 32 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

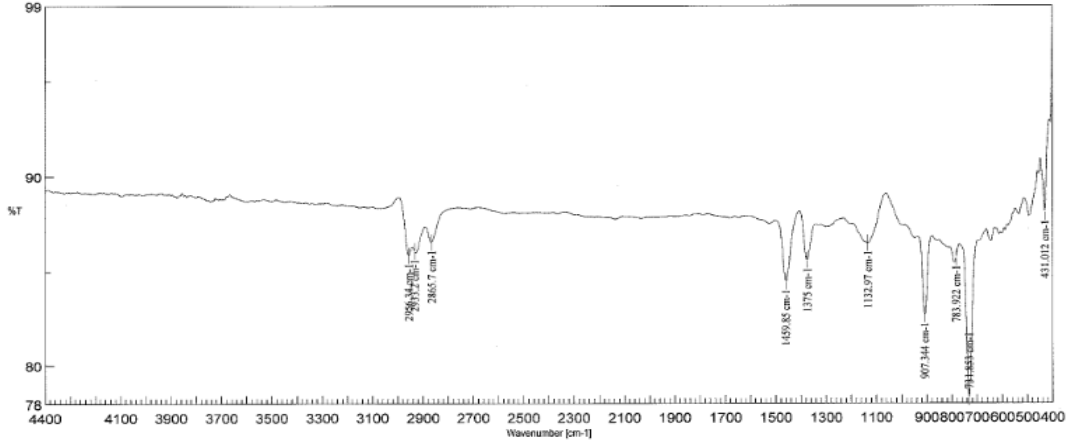
32 bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 14.01, 14.49, 15.22$  ppm'de ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 20.42, 21.74, 22.56$  ppm'de ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 26.78$  ppm'de ( $-\text{S-C-}$ ) görülürken,  $\delta = 39.96$  ppm'de ( $-\text{CH}_3\text{-C-}$ ),  $\delta = 40.89$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-C-}$ ) gözlemlendi.



Şekil 3.120: 32 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

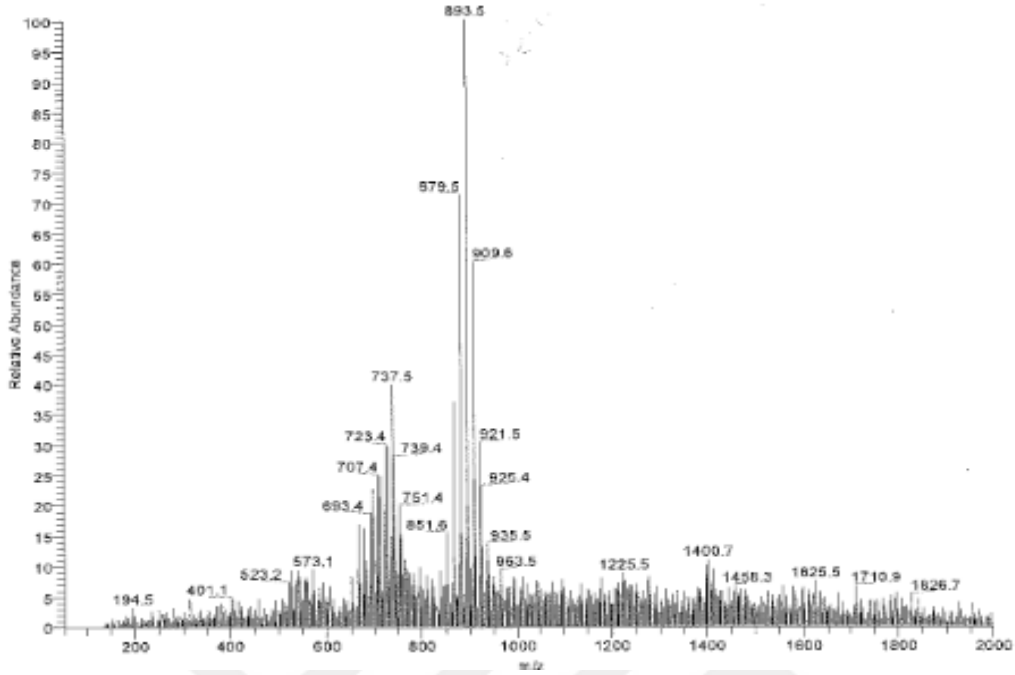
**32** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

**33** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2956$ , 2933, 2865  $\text{cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1459 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



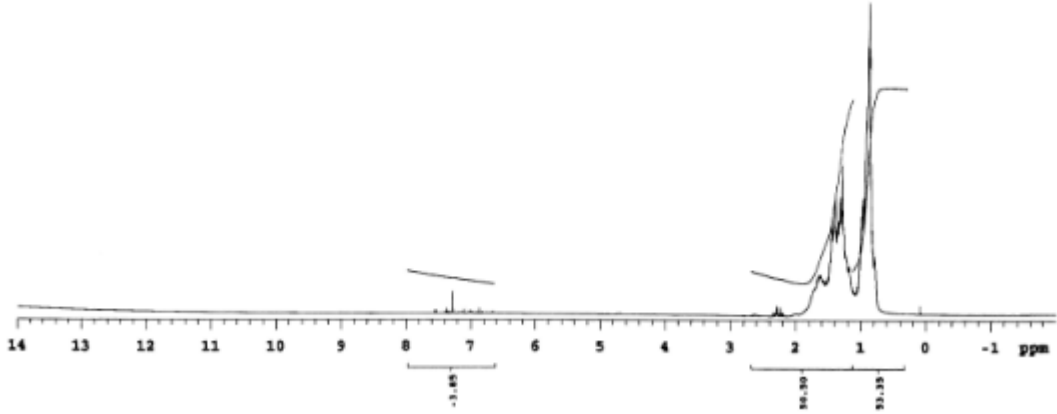
**Şekil 3.121:** 33 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{52}\text{H}_{101}\text{ClS}_4$  ( $M_A = 890.64 \text{ g/mol}$ ) olan **33** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **33** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 893 [\text{M} + \text{H}]^+$  olarak belirlendi.



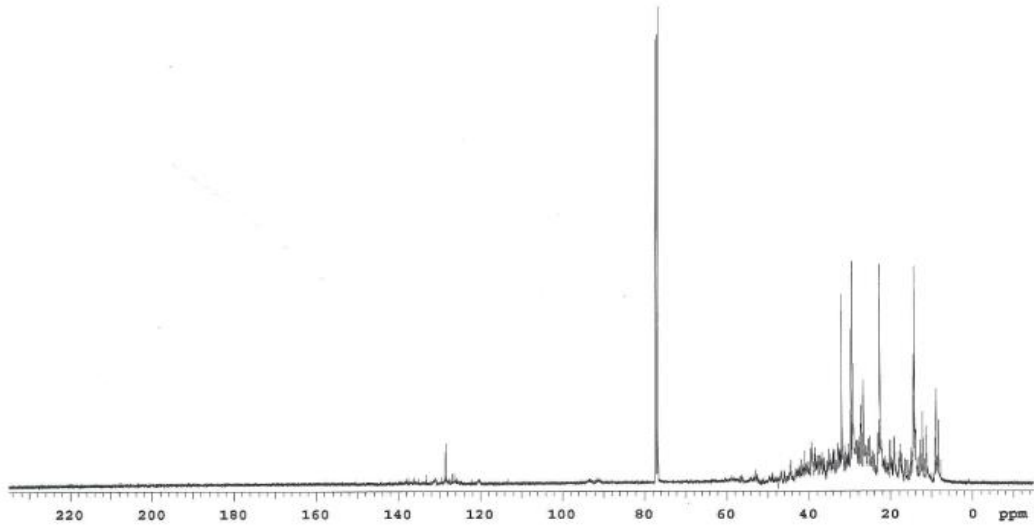
Şekil 3.122: 33 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

33 bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; (- $\text{CH}_3$ ) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 0.79\text{-}1.03$  ppm'de, (- $\text{CH}_2$ ) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.09\text{-}1.26$  ppm'de, (- $\text{C-CH}_3$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.28\text{-}1.32$  ppm'de, (- $\text{C-CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.44\text{-}1.67$  ppm'de, (- $\text{C-H}$ ) grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.73\text{-}2.29$  ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.123: 33 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

33 bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 11.38, 12.20, 12.97, 13.91$  ppm'de ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 20.24, 22.43, 23.03, 25.35$  ppm'de ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 26.63$  ppm'de ( $-\text{S}-\text{C}-$ ) görülürken,  $\delta = 32.83$  ppm'de ( $-\text{CH}_3-\text{C}-$ ),  $\delta = 39.46$  ppm'de ( $-\text{CH}_2-\text{C}-$ ) gözlemlendi.

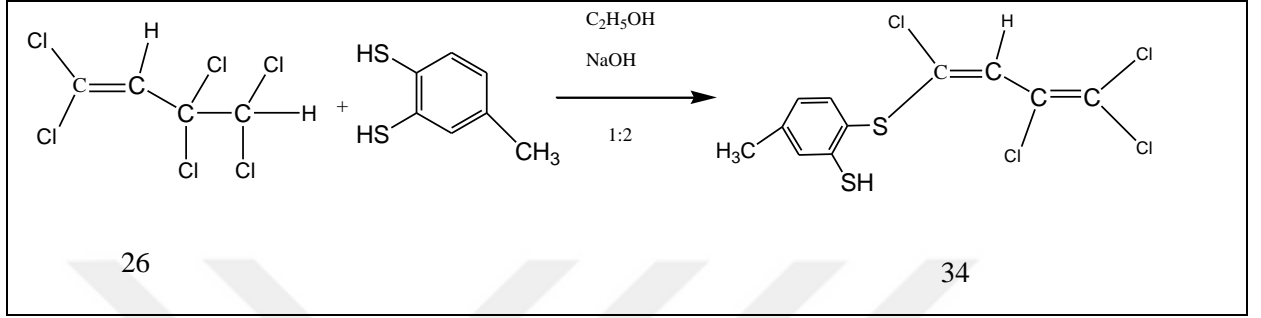


Şekil 3.124: 33 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

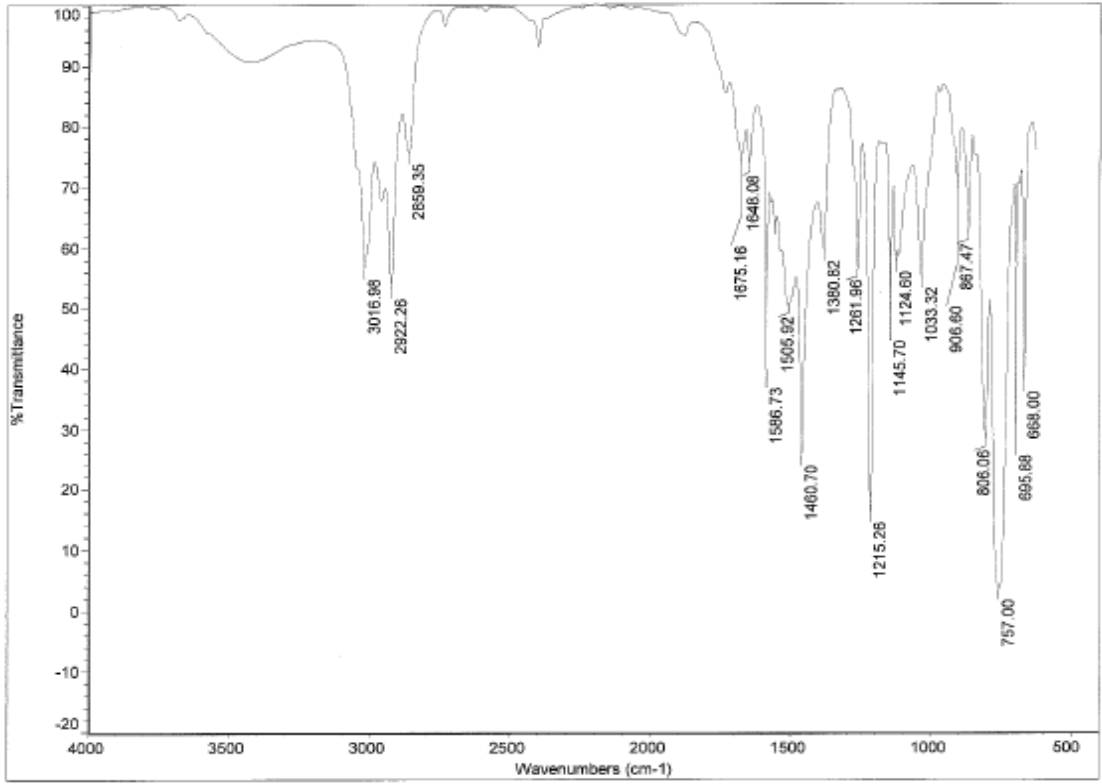
33 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.29. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 ile toluen-3,4 ditiyol reaksiyonu

1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1'in, etil alkol ve sodyum hidroksil varlığında toluen-3,4 ditiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni bilinmeyen **34** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

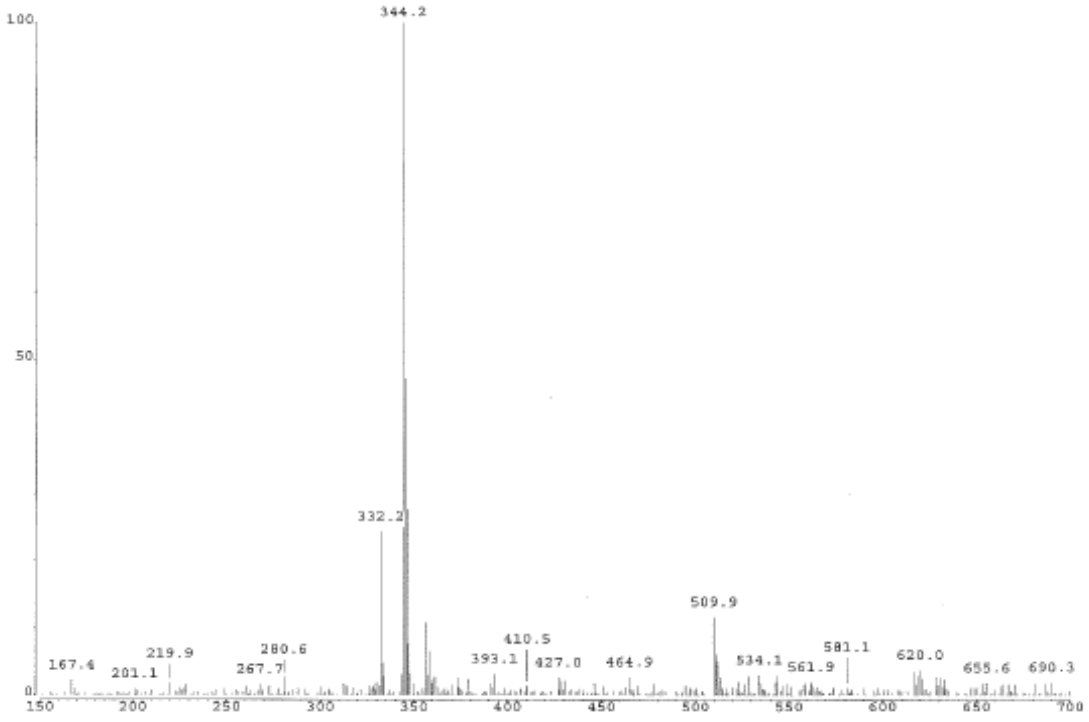


**34** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3016$ ,  $2922 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2859 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1586 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



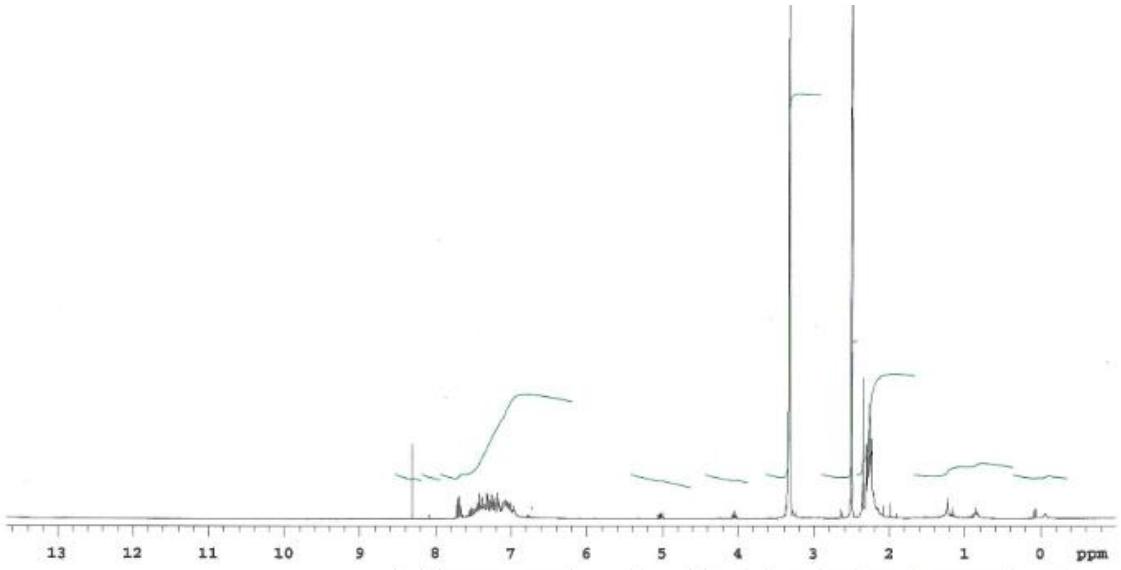
Şekil 3.125: 34 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{11}H_8Cl_4S_2$  ( $M_A = 343$  g/mol) olan **34** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **34** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 344$   $[M+ H]^+$  olarak belirlendi.



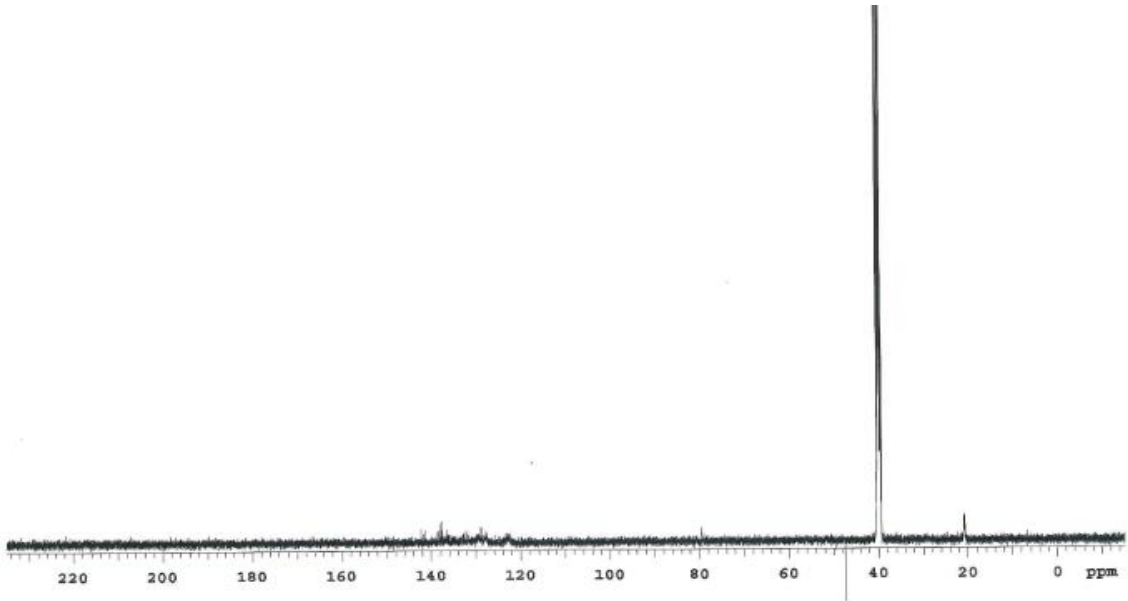
Şekil 3.126: 34 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**34** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $(-\text{CH}_3)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 3.62\text{-}3.87$  ppm'de,  $(\text{SH}-\text{CH}_2)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.33\text{-}1.97$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{CH}_3)$  grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.09\text{-}2.14$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{H})$  grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 4.43\text{-}4.62$  ppm'de, aromatik hidrojenler ise multiplet olarak  $\delta = 7.94\text{-}8.19$  ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.127: 34 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**34** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 20.93$  ppm'de ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 40.16$  ppm'de ( $\text{CH}$ ),  $\delta = 122.63$  ppm'de ( $-\text{Cl}-\text{C}-$ ) görülürken,  $\delta = 127.89, 128.65, 129.35$  ppm'de aromatik halkadaki karbonlar,  $\delta = 132.27$  ppm'de ( $-\text{CH}_2-\text{S}-$ ),  $\delta = 136.59$  ppm'de ( $-\text{CH}_2-\text{SH}$ ) gözlemlendi.

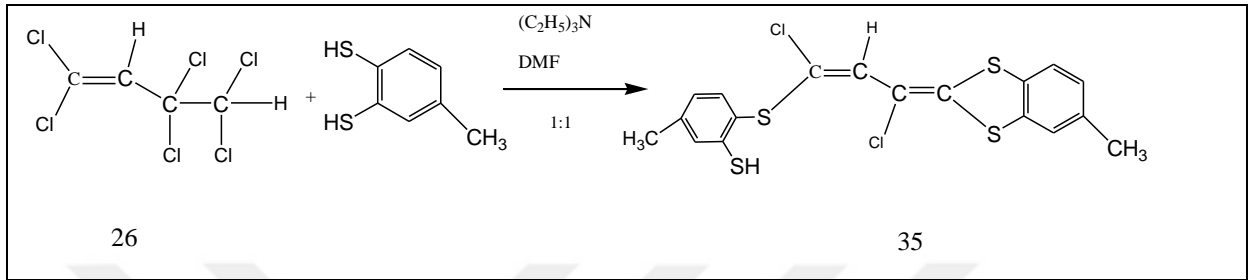


Şekil 3.128: 34 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

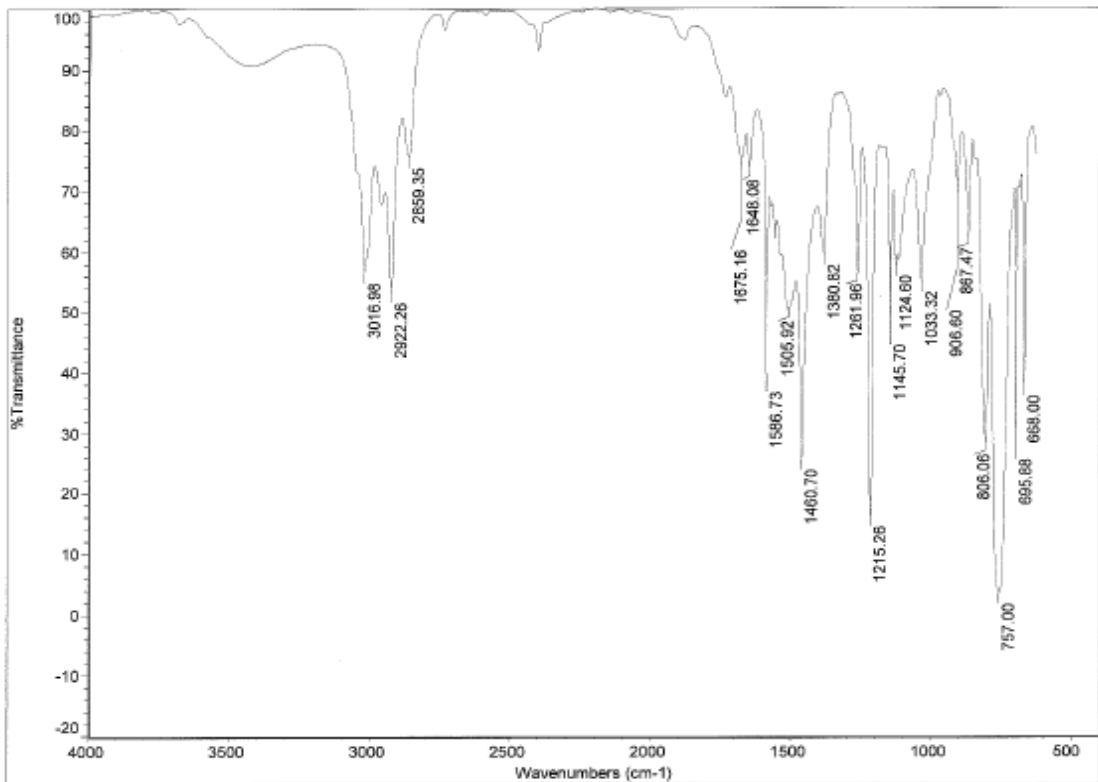
**34** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.30. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 ile toluen-3,4 ditiyol reaksiyonu

1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1'in, trietilamin ve DMF varlığında toluen-3,4 ditiyol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan orjinal **35** bileşiği elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

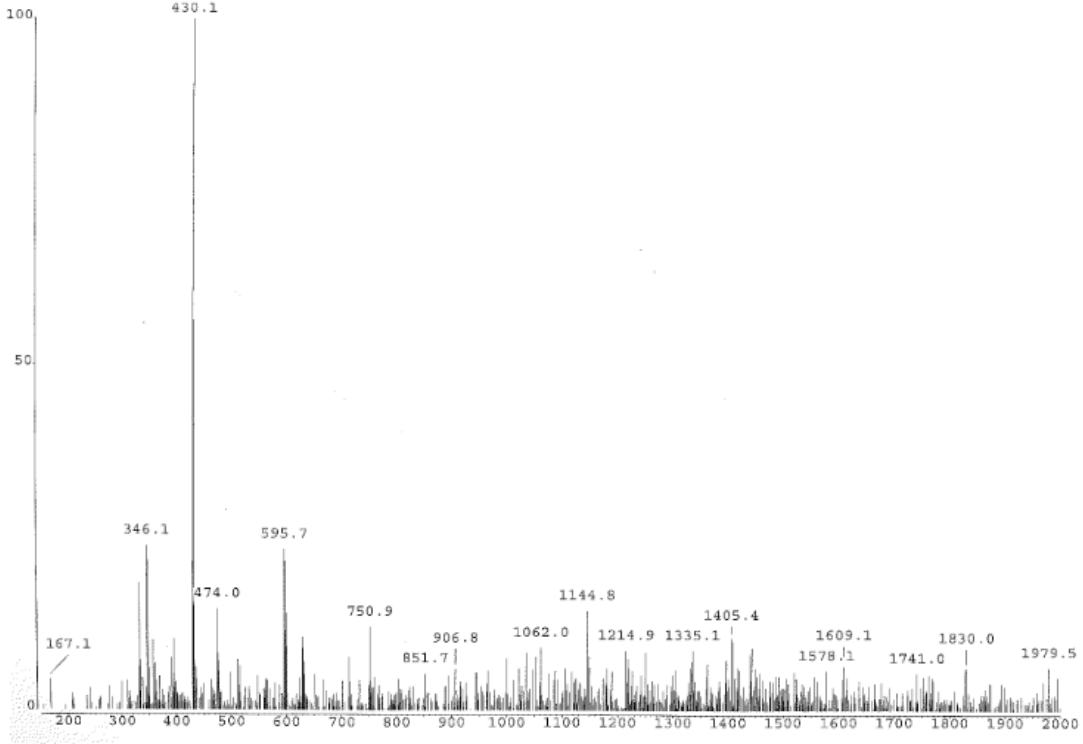


**35** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3016$ ,  $2922 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2859 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1586 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



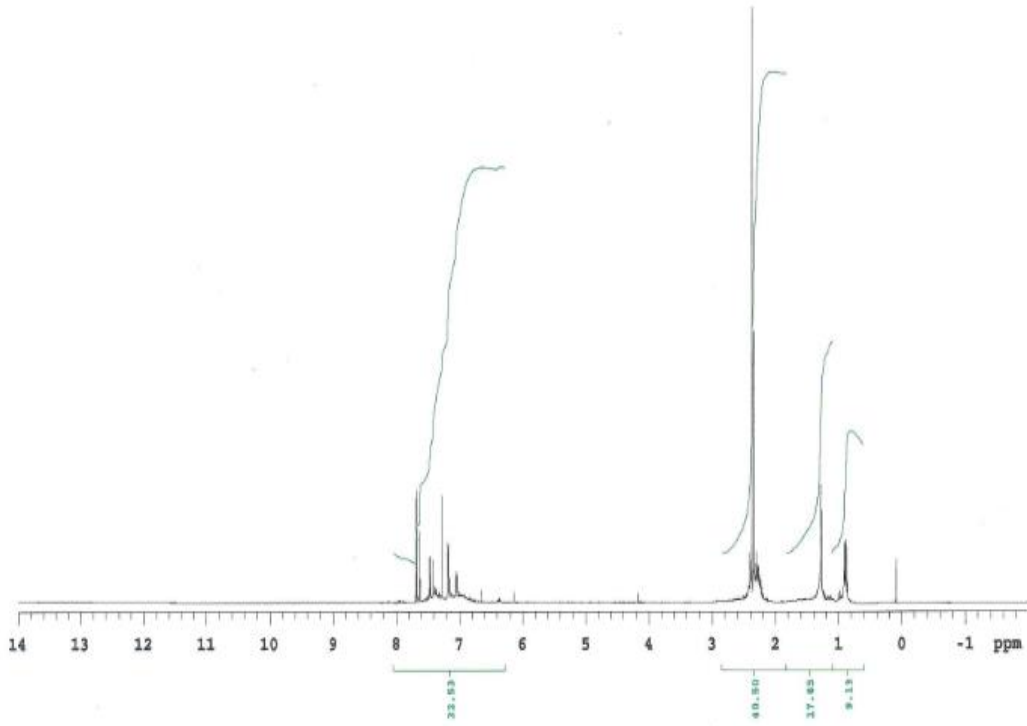
Şekil 3.129: 35 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{18}H_{14}Cl_2S_4$  ( $M_A = 429.47$  g/mol) olan **36** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **36** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 430 [M+ H]^+$  olarak belirlendi.



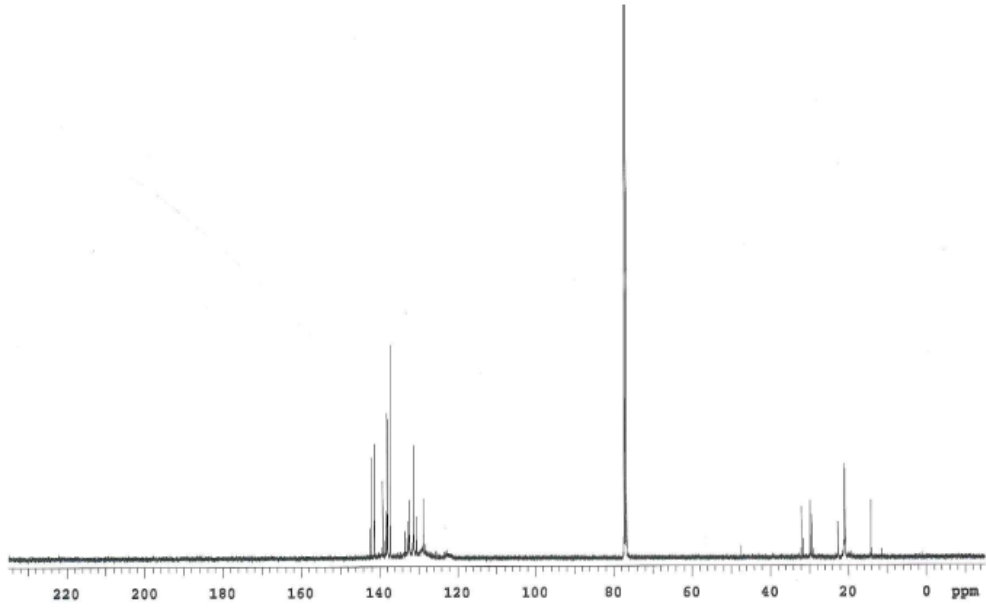
Şekil 3.130: 35 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**35** bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda;  $(-CH_3)$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 0.91-1.32$  ppm'de,  $(-C-CH_3)$  grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 2.21-2.29$  ppm'de,  $(SH-CH_2)$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta =$  ppm'de,  $(-C-H)$  grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 2.33-2.42$  ppm'de, aromatik hidrojenler ise multipler olarak  $\delta = 7.03-7.69$  ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.131: 35 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**35** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 20.99, 22.71$  ppm'de ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 47.51$  ppm'de ( $\text{CH}$ ),  $\delta = 122.76$  ppm'de ( $-\text{Cl-C}-$ ) görülürken,  $\delta = 128.78, 130.37, 131.25, 132.30, 132.64, 133.48, 134.58$  ppm'de aromatik halkadaki karbonlar,  $\delta = 140.09$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-S}-$ ),  $\delta = 142.36$  ppm'de ( $-\text{CH}_2\text{-SH}$ ) gözlemlendi.

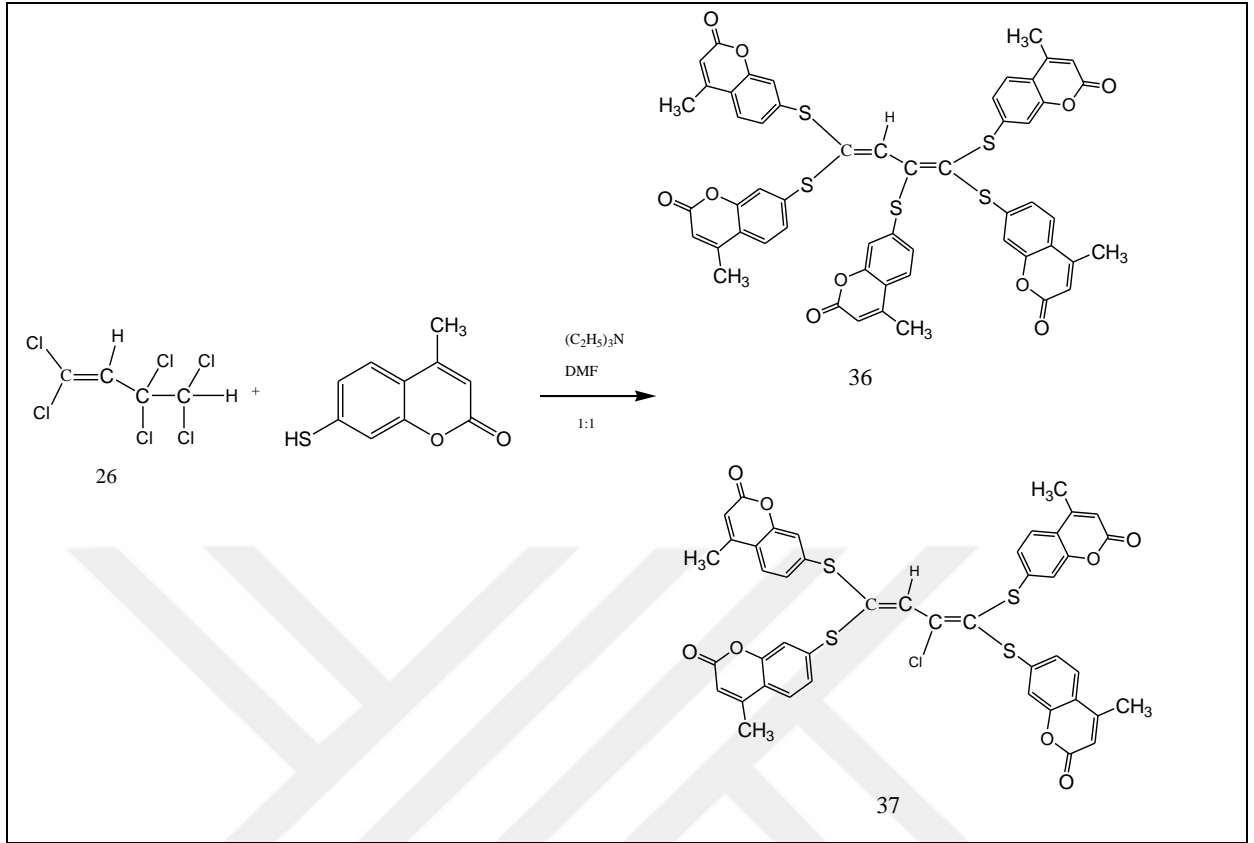


Şekil 3.132: 35 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

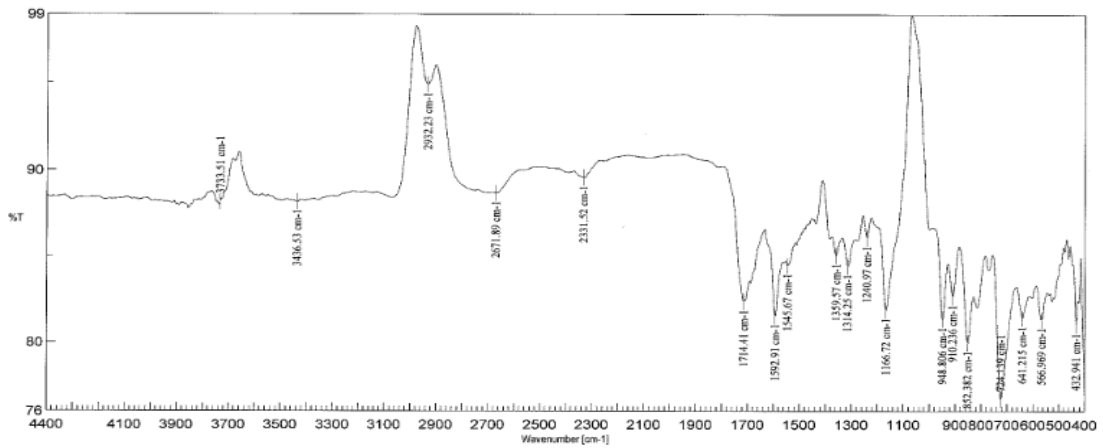
35 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.31. 1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 ile 7-merkapt-4-metil kumarin reaksiyonu

1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1'nin, trietilamin ve DMF varlığında 7-merkapt-4-metil kumarin ile oda sıcaklığındaki reaksiyonundan yeni bilinmeyen **36** ve **37** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.

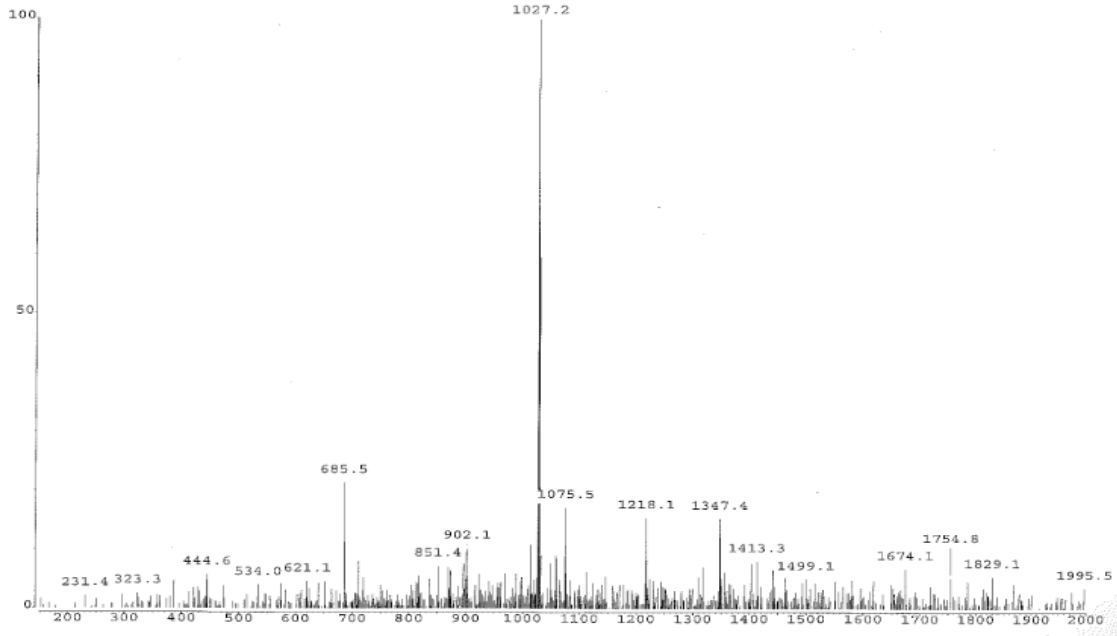


**36** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3046$ ,  $cm^{-1}$ 'de alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2937$   $cm^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1592$   $cm^{-1}$ 'de, karbonil (C=O) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1714$   $cm^{-1}$ 'de görüldü.



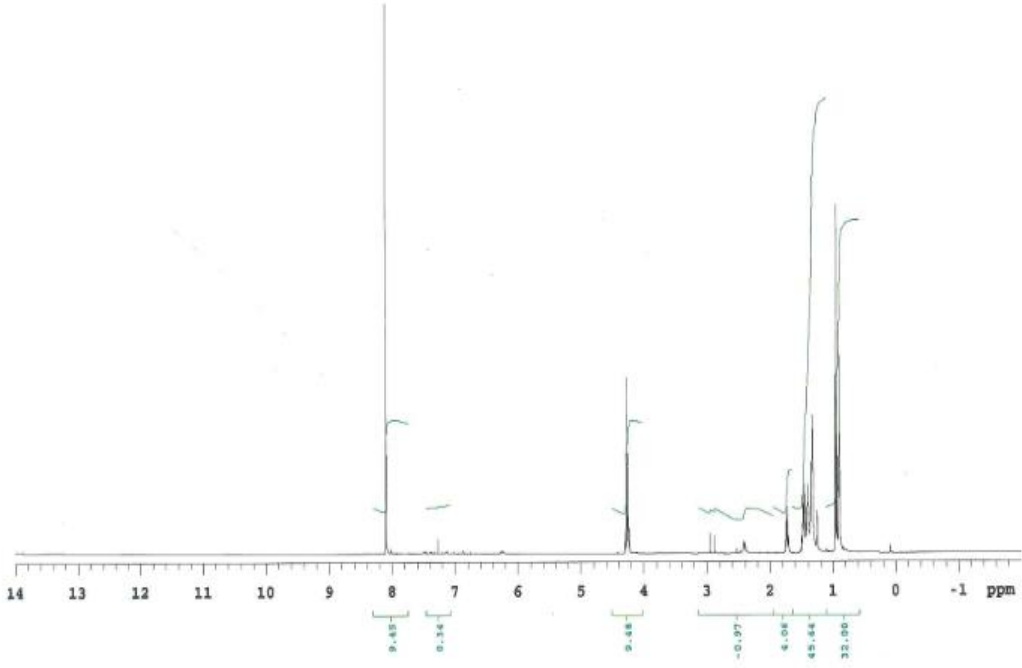
**Şekil 3.133:** 36 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{54}H_{36}O_{10}S_5$  ( $M_A = 1004.09$  g/mol) olan **36** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **36** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 1027 [M+Na]^+$  olarak belirlendi.



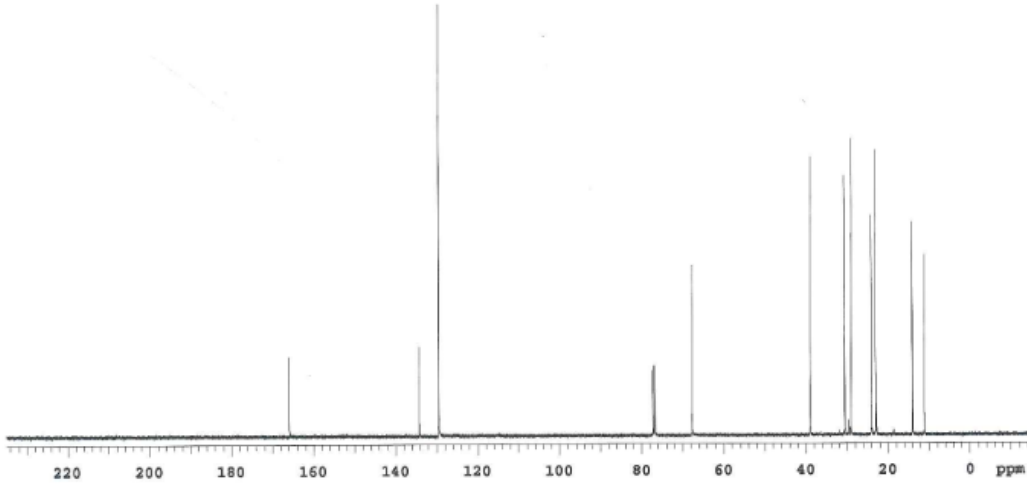
Şekil 3.134: 36 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.

**36** bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda;  $(-CH_3)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 0.86-1.25$  ppm'de,  $(SH-CH_2)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.37-1.75$  ppm'de,  $(-C-CH_3)$  grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.39-2.95$  ppm'de,  $(-C-H)$  grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 4.23-4.30$  ppm'de, aromatik hidrojenler ise multiplet olarak  $\delta = 7.27-8.09$  ppm'de gözlemlendi.



**Şekil 3.135:** 36 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) Spektrumu.

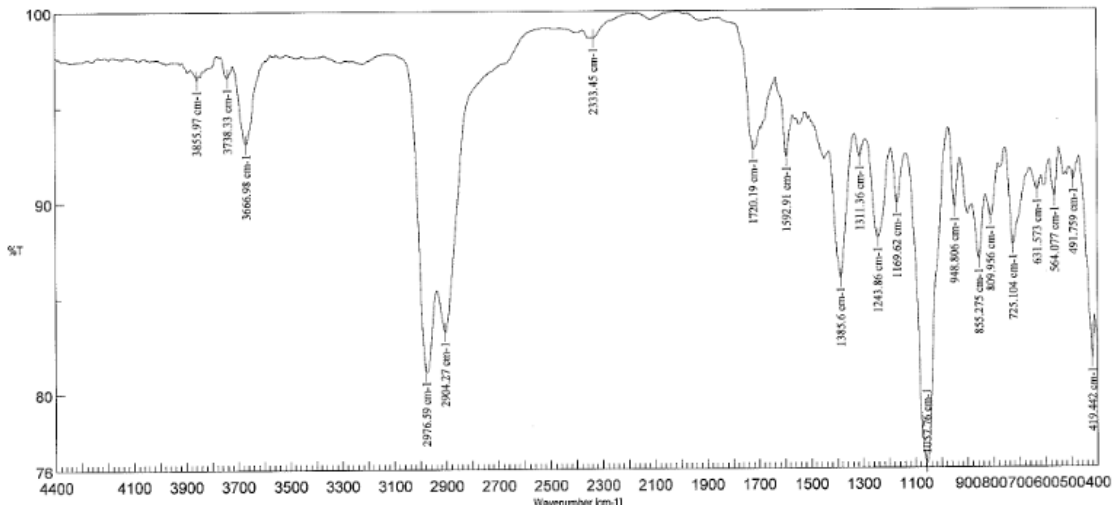
**36** bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\delta = 22.95, 23.98, 29.64, 29.59, 30.56$  ppm'de (CH<sub>3</sub>),  $\delta = 38.90$  ppm'de (CH), lakton grubu karbonu  $\delta = 165.91$  ppm'de görülürken, aromatik halkadaki karbonlar ve butadien  $\delta = 129.46, 134.22$  ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.136: 36 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

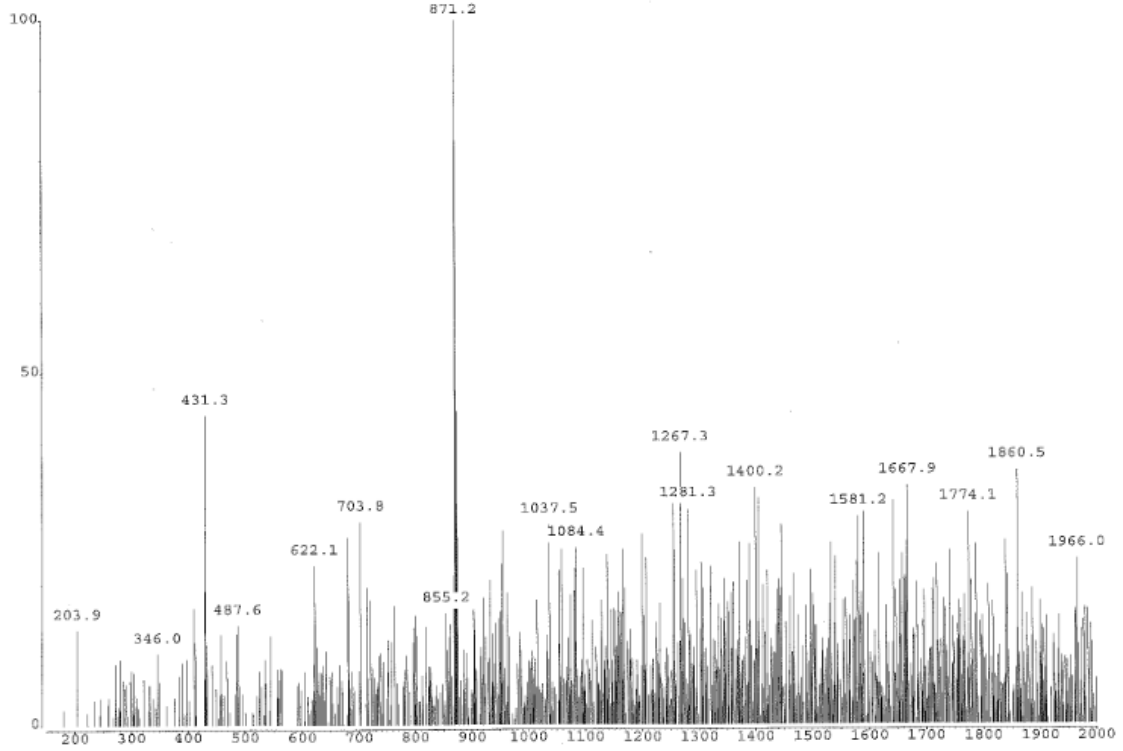
36 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

37 bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2976$ ,  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2904$   $\text{cm}^{-1}$ 'de görüldü. Yapıdaki (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1592$   $\text{cm}^{-1}$ 'de, karbonil (C=O) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1720$   $\text{cm}^{-1}$ 'de görüldü.



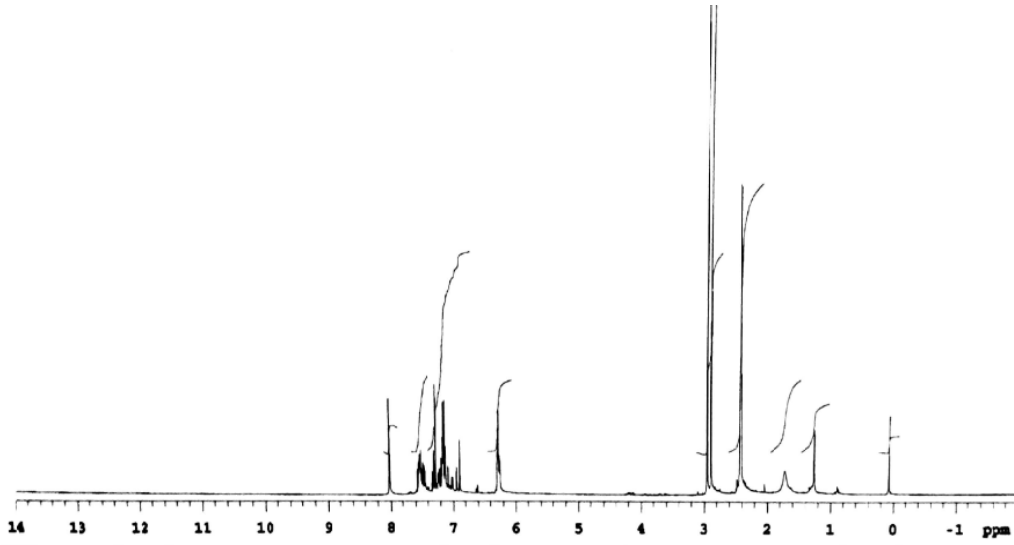
Şekil 3.137: 37 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $C_{44}H_{29}ClO_8S_4$  ( $M_A = 848.04$  g/mol) olan **36** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **36** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 871$   $[M+Na]^+$  olarak belirlendi.



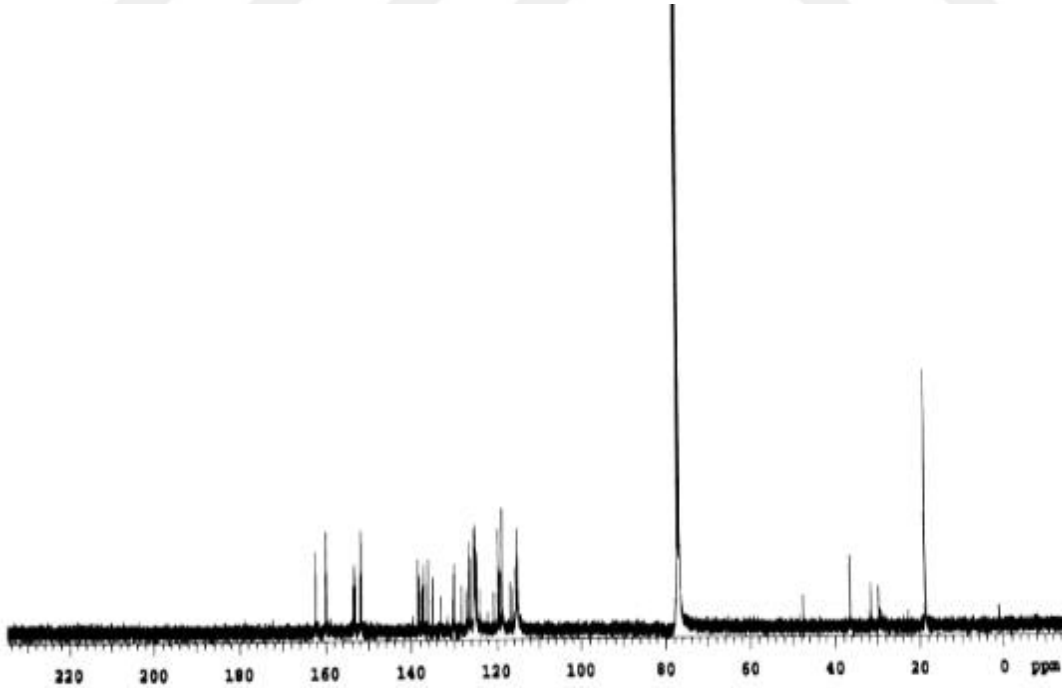
**Şekil 3.138:** 37 No'lu Bileşiğin MS (-ESI) Spektrumu.

**37** bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda;  $(-CH_3)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 1.26-1.72$  ppm'de,  $(SH-CH_2)$  grubunda bulunan protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.05-2.37$  ppm'de,  $(-C-CH_3)$  grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 2.42-2.96$  ppm'de,  $(-C-H)$  grubuna ait protonlar multiplet olarak  $\delta = 4.23-4.30$  ppm'de, aromatik hidrojenler ise multiplet olarak  $\delta = 7.12-8.02$  ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.139: 37 No'lu Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

**37** bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 18.63, 29.69, 61.43$  ppm'de ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 36.48$  ppm'de ( $\text{CH}$ ), lakton grubu karbonu  $\delta = 162.55$  ppm'de görülürken, aromatik halkadaki karbonlar ve butadien  $\delta = 130.14, 135.21$  ppm'de gözlemlendi.

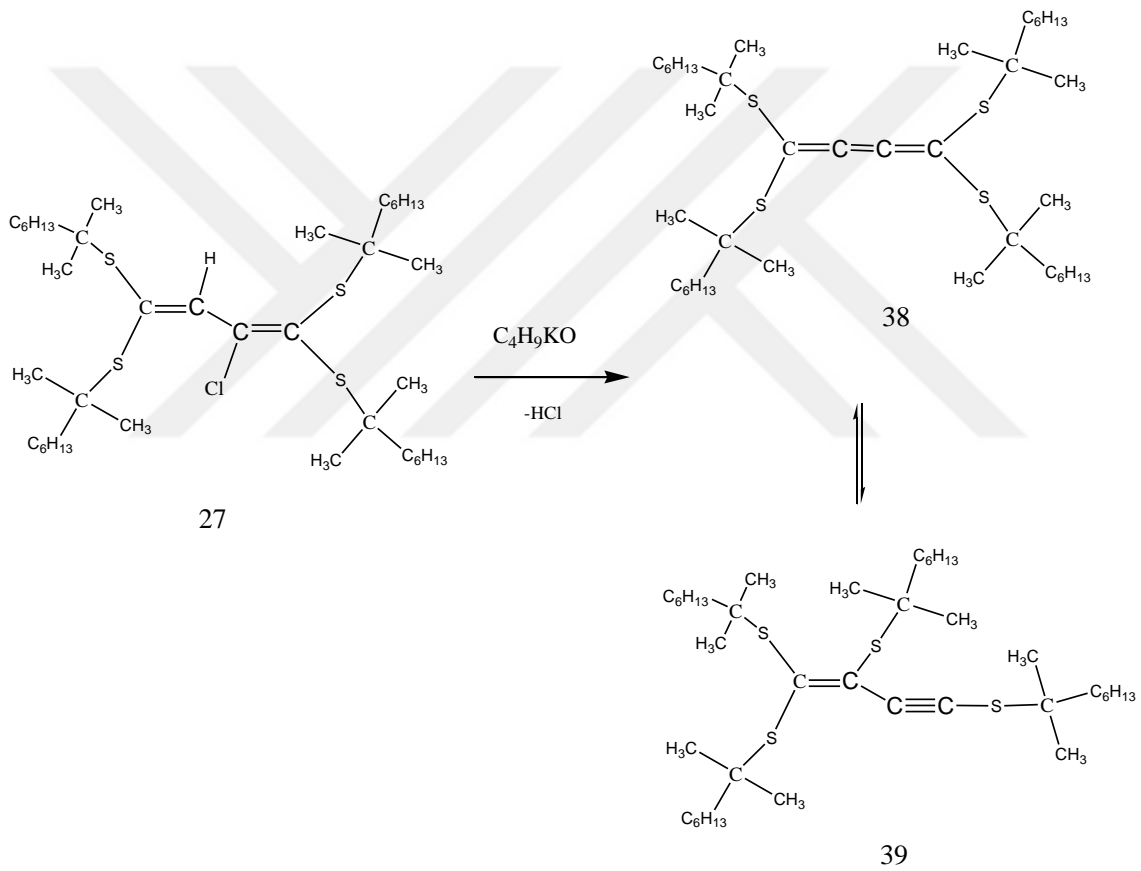


Şekil 3.140: 37 No'lu Bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) Spektrumu.

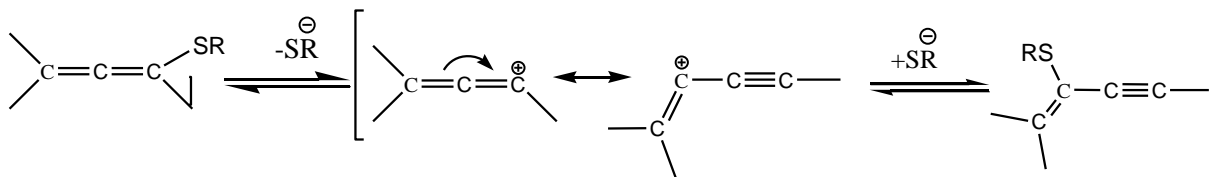
**37** bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

### 3.1.32. 1,1,4,4- (tert-nonyl-mercaptan)-3-klor- 1,3-butadien (27) ile Potasyum-tersiyer-Butoksit'in reaksiyonu

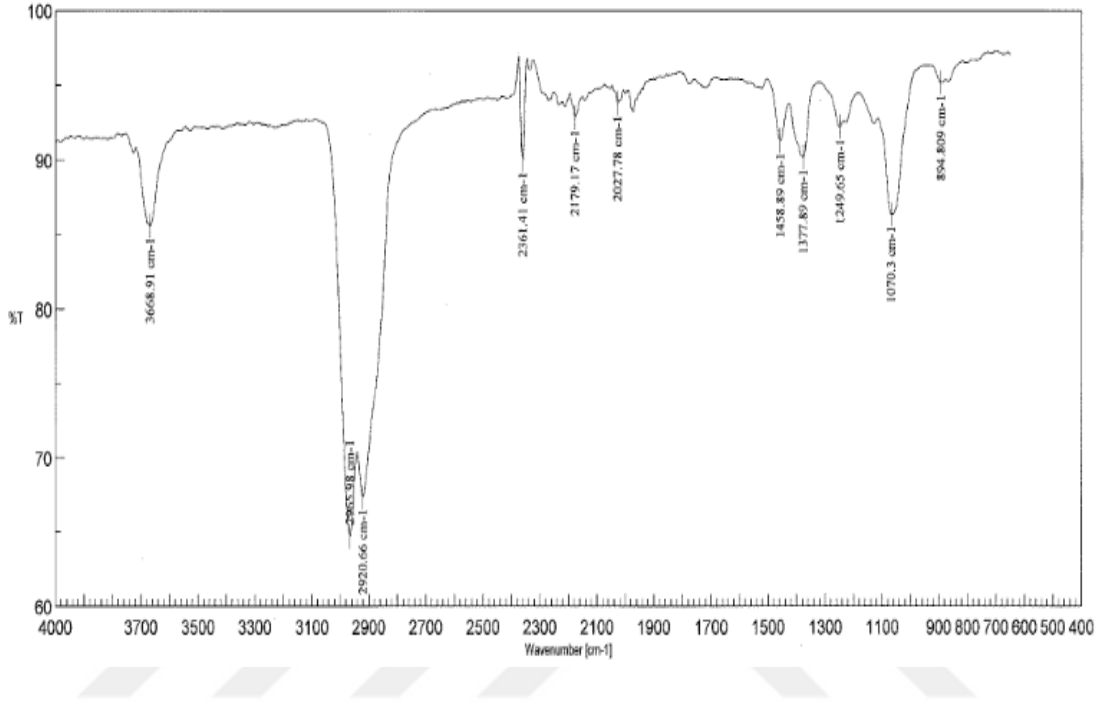
1,1,4,4- (tert-nonyl-mercaptan)-3-klor- 1,3-butadien (27) ile Potasyum-tersiyer-Butoksit'in apolar çözücü içerisindeki reaksiyonundan orjinal **38** ve **39** bileşikleri elde edildi. Sentezlenen yeni bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı.



**38** bileşiğinin **39** bileşiğine izomerleşme mekanizması aşağıdaki gibidir:

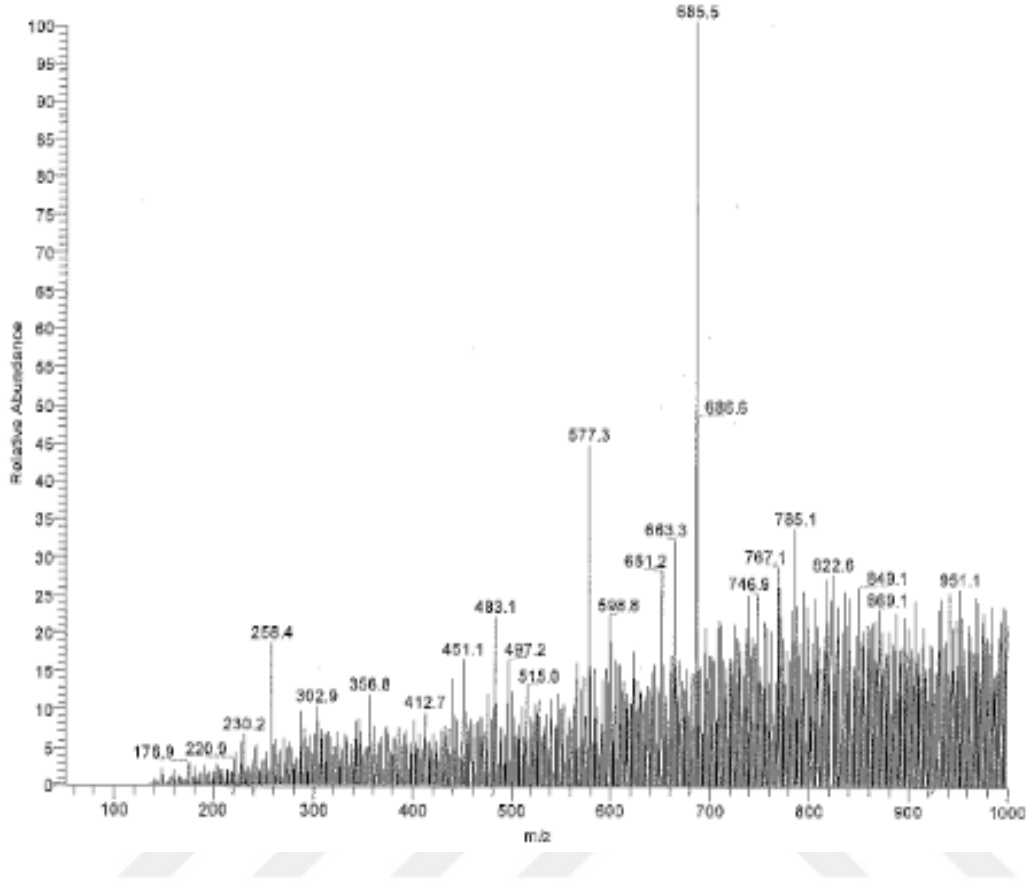


**38** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, karakteristik C=C=C=C absorpsiyon bantları 2027 ve 894  $\text{cm}^{-1}$ 'de görüldü. **39** bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, (C≡C) üçlü bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 2137 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.



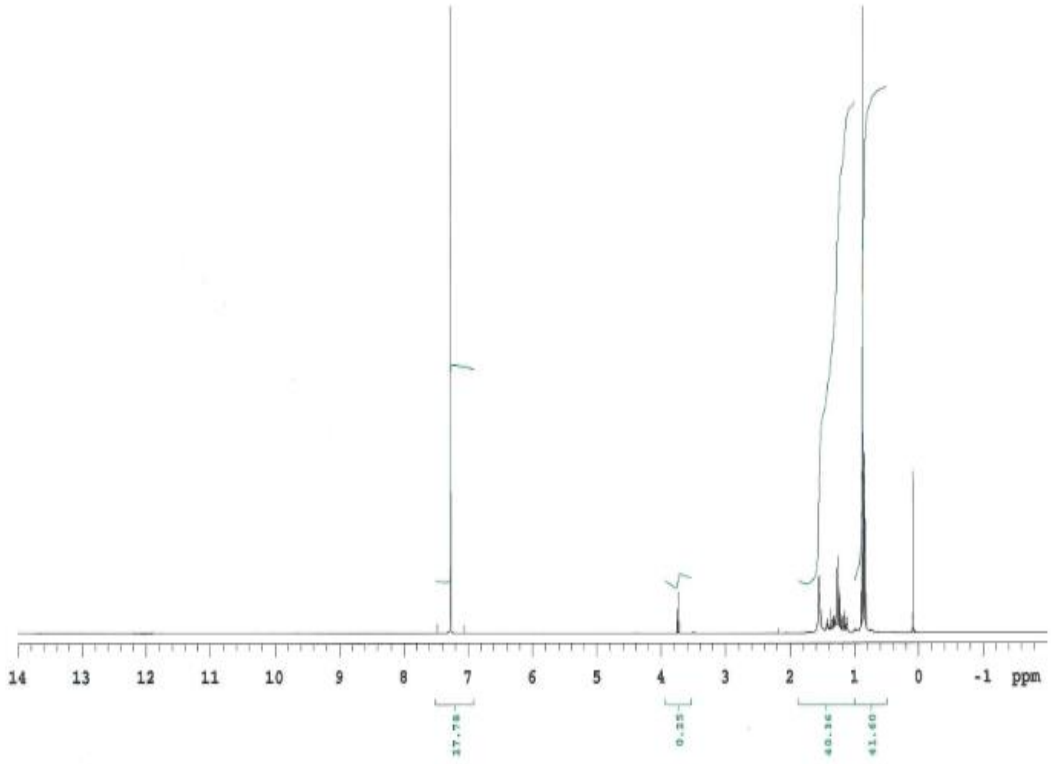
Şekil 3.141: 38 ve 39 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

Kapalı formülü  $\text{C}_{40}\text{H}_{76}\text{S}_4$  ( $M_A = 685.29 \text{ g/mol}$ ) olan **38** ve **39** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **38** ve **39** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 685 [\text{M} + \text{H}]^+$  olarak belirlendi.



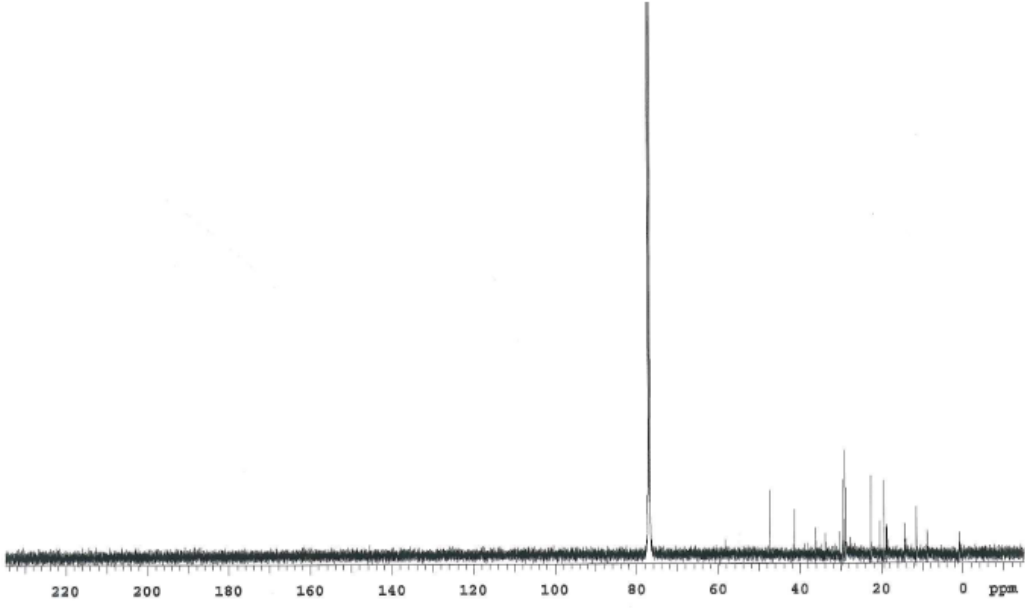
Şekil 3.142: 38 ve 39 No'lu Bileşiğin MS (+ESI) Spektrumu.

**38 ve 39** bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $(-\text{CH}_3)$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 0.86\text{-}0.90$  ppm'de,  $(-\text{CH}_2)$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 1.15\text{-}1.27$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{CH}_3)$  grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 1.32\text{-}1.57$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{CH}_2)$  grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 3.73\text{-}3.74$  ppm'de,  $(-\text{C}-\text{H})$  grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 7.25\text{-}7.27$  ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3.143: 38 ve 39 No'lu Bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) Spektrumu.

**38 ve 39** bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\delta = 14.32, 18.43, 19.43, 20.44$  ppm'de (CH<sub>3</sub>),  $\delta = 22.61$  ppm'de (CH<sub>2</sub>),  $\delta = 28.89, 29.05, 29.36, 29.69$  ppm'de (-S-C-) görülürken,  $\delta = 36.38$  ppm'de (-CH<sub>3</sub>-C-),  $\delta = 41.35$  ppm'de (-CH<sub>2</sub>-C-),  $\delta = 75.51$  ppm'de (-C-H),  $\delta = 76.57, 76.75, 77.00, 77.26$  ppm'de (-C=C) gözlemlendi.



Şekil 3.144: 38 ve 39 No'lu Bileşiğin <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) Spektrumu.

38 ve 39 bileşiğinin mikro analiz sonucu ve spektroskopik verileri yapıyı doğrulamaktadır.

## 4. BULGULAR

Tezin bu bölümünde, deneysel çalışmalarda bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar, aletler, bilinen ve bilinmeyen yeni maddelerin sentez yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir ve spektroskopik veriler belirtilmiştir.

### 4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER

IR spektrumu: Perkin Elmer Precisely Spectrum One FTIR spectrometry. UV-vis spektrumu: Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS Spectrometer. <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C- NMR spektrumu: Varian UNITYINOVA 500 MHz. MS spektrumu: Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS spectrometer. Silika jel: Fluka Silika gel 60 (63-200 µm). İnce Tabaka Kromatografisi: TLC plates silika 60F254 (Merck, Darmstadt). UV lambası: Ultraviolet light (254 nm). Rotavapor; Büchi Heating Bath B-490. Kurutma Cihazı: Chem-Dry-Laboratory Devices INC, USA modelleri kullanıldı.

NaOH (Merck), Etil alkol (Teknik), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Merck), CHCl<sub>3</sub> (Merck), Etil Asetat (Merck), Trikloretillen (Teknik), Benzoil peroksit (Merck), 6-Merkapto-1-Heksanol (Sigma-Aldrich), 3-Merkapto-2-Butanol (Sigma-Aldrich), 2-merkaptofenol (Merck), 4-fluorthiophenol, 1-merkaptto-2-propanol (Merck), tert-dodesilmerkaptan (Sigma-Aldrich), 2,2'-(etilendioksi)-bis(etilenamin) (Sigma-Aldrich), butil-3-merkaptto propiyonat (Merck), 4-bromtiofenol (Sigma-Aldrich), 2-merkaptoprobenzil alkol (Sigma-Aldrich), metil 3-merkaptto propiyonat (Merck), 5-merkaptto-1-metil tetrazol(Sigma-Aldrich), 4-tert oktilfenol (Aldrich), n-butil-4-hidroksibenzonat, 1-(4-klorobenzil)-piperazin (Aldrich).

### 4.2. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

#### 4.2.1 Sentez Yöntemi 1

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda kinon veya dien bileşiği (1) 50 ml etil alkolde çözüldü, daha sonra nükleofil bileşikler ( N-, S-) farklı mol oranlarında ilave edildi. Reaksiyon karışımının üzerine oda sıcaklığında, NaCO<sub>3</sub> ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyona girdiği gözlemlendikten sonra, metilen klorür ve 200 mL (50 mL x 4) su ile ekstrakte edildi.

Organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

#### 4.2.2. Sentez Yöntemi 2

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda kinon bileşiği (1) 50 mL etil alkol'de çözüldü, daha sonra nükleofil bileşikler (O-, N-, S-) farklı mol oranlarında ilave edildi. Reaksiyon karışımının üzerine oda sıcaklığında, NaOH ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyona girdiği gözlemlendikten sonra, metilen klorür ve 200 mL (50 mL x 4) su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

#### 4.2.3. Sentez Yöntemi 3

Trikloretilenin dibenzoilperoksit ile serbest radikaller üzerinden yürüyen dimerizasyonu sonucu 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (26) bileşiği elde edilir. Bu bileşiği sentez edilmesi için 358 ml Trikloretilen ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ ) iki boyunlu bir balona konup geri soğutucu altında kaynatılırken 11.616 g benzoil peroksit azar azar balona ilave edilir. 96 saat sonra reaksiyona girmeyen trikloretilen normal destilasyonla  $87^\circ\text{C}$ 'de alınır. Geriye kalan kaynama noktası yüksek kısma vakum destilasyonu yapılarak 8 mmHg'da 1,1,3,3,4,4-Heksaklor-1-buten (26) elde edilir. K.n.:  $102-108^\circ\text{C}$ , Verim: 315 g, %60 [].

#### 4.2.4. Sentez Yöntemi 4

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda dien bileşiği (1) 50 ml DMF çözüldü, daha sonra nükleofil bileşikler ( N-, S-) farklı mol oranlarında ilave edildi. Reaksiyon karışımının üzerine oda sıcaklığında, TEA ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyonun ilerleyişi ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek, reaksiyona girdiği gözlemlendikten sonra, metilen klorür ve 200 mL (50 mL x 4) su ile ekstrakte edildi. Organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücünün rotavaporde geri kazanılmasından sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler, kurutma tabancasında kurutuldu.

#### 4.2.5. Sentez Yöntemi 5

Tetrakis-tiyosüstitüe 1,3-butadien bileşiği ve potasyum-ter-butoksit (molce: 1/1 oranında) petroleteri çözücüsü varlığında 4 saat reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon ürünü su ve dietileter ile ekstra edildikten sonra eter fazı sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Vakum altında eter uzaklaştırıldıktan sonra ürün elde edildi.

### 4.3. SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER

#### 4.3.1. Deneme 1: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-klor-1,4-naftakinon (2)

2,3-diklor 1,4-naftakinon (1.0 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 6-merkaptto 1-heksanol (0.4 g, 2.033 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinen 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-klor-1,4-naftakinon 2 bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 2:** Kırmızı katı. Verim: 1.135 g (% 81 ). E.n.: 137.8 °C.  $R_f$ : 0.47 [ $C_2H_5COOH$ ]. IR (KBr):  $\nu$  = 3454 (N-H), 1644 (C=O), 1575 (C=C).  $^1H$ -NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.53-1.60 ppm (-OH, NH),  $\delta$  = 2.29 ppm (s, -NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 3.97-3.93 ppm (m, -CH-OH),  $\delta$  = 4.13-4.05 ppm (m, -OCH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 8.07-7.96 (d, J:8.30, 2H,  $H_{arom}$ ), 7.67-7.54 (t, J:7.32, 2H,  $H_{arom}$ );  $^{13}C$ -NMR (125.66 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 45.82 ppm (NH-CH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 70.07 ppm (-CH<sub>2</sub>-OH),  $\delta$  = 75.56 ppm (CH-OH), 133.90, 131.54, 128.93, 125.86 ppm ( $C_{arom}$ ,  $CH_{arom}$ ),  $\delta$  = 179.50, 179.00 ppm (C=O);  $m/z$  = 280.0 [M-H]<sup>-</sup> Mikro analiz: C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>4</sub> (M, 281.69) = Hesaplanan C, 55.43%; H, 4.29%; N, 4.97% Bulunan C 55,02% , H., 4.09%; N, 4.86%.

#### 4.3.2. Deneme 2: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(6-merkaptto 1-heksanol)- 1,4-naftakinon (3)

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon (0,065 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 6-merkaptto 1-heksanol (0.031 g, 2.033 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, orjinal 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(6-merkaptto 1-heksanol)- 1,4-naftakinon 3 bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 3:** Kırmızı viskoz yağ. Verim: 0.086 g (% 89.58 ).  $R_f$ : 0.65 [ $C_2H_5COOH$ ]. IR (KBr):  $\nu$  = 3373 (N-H, O-H), 2856, 2930 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1675 (C=O), 1592 (C=C).  $^1H$ -NMR (499.74 MHz,

CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.33-1.86$  ppm (m, -CH<sub>2</sub>),  $\delta = 3.51-3.52$  ppm (m, S-CH<sub>2</sub>) grubuna ait protonlar multiplet olarak' de,  $\delta = 3.54-3.57$  ppm (m, -N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 3.88-3.93$  ppm'de (m, -CH-O),  $\delta = 4.09-4.14$  ppm (m, -OCH<sub>2</sub>),  $\delta = 8.05-7.96$  (d, J:8.30, 2H, H<sub>arom</sub>), 7.67-7.52 (t, J:7.32, 2H, H<sub>arom</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 38.02, 37.98, 37.93, 37.71, 33.85, 31.52$  ppm (CH<sub>2</sub>),  $\delta = 70.09, 68.13$  ppm (-CH<sub>2</sub>-OH),  $\delta = 76.32$  ppm (C-OH), 133.60, 132.74, 132.59, 131.36, 131.11, 130.74, 129.91, 129.79, 129.27, 127.79, 125.52, 125.46, 125.42, 124.38 ppm (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>),  $\delta = 180.51, 179.04$  (C=O);  $m/z = 378.0$  [M+H]<sup>+</sup> Mikro analiz: C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>5</sub>S (M, 379.47) = Hesaplanan C, 60.89%; H, 7.15%; N, 3.55%, S, 8.13% Bulunan C 60,01% , H., 6.89%; N, 3.3% ; S, 8.02%.

#### 4.3.3 Deneme 3: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(3-merkpto 2-butanol)-1,4-naftakinon (4)

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon (0,1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 3-merkpto 2-butanol (0.038 g, 2.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, orjinal 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(3-merkpto 2-butanol) -1,4-naftakinon 4 bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 4:** Kırmızı viskoz yağ. Verim: 0.098 g ( % 71.01 ). R<sub>f</sub>: 0.43 [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH] IR (KBr):  $\nu = 3381$  (N-H, O-H),  $\nu = 2871, 2929, 2972$  (C-H<sub>alifatik</sub>), 1719, 1655 (C=O), 1555 (C=C). MS (-ESI):  $m/z$  352 [M]<sup>+</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.21-1.18$  ppm (m, -CH<sub>3</sub>),  $\delta = 2.11-2.15$  ppm (s, -OH, -NH),  $\delta = 2.83-2.90$  ppm (m, S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 3.74-3.77$  ppm (m, -NH-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 4.09-4.17$  ppm (m, -CH-O, -OCH<sub>2</sub>),  $\delta = 8.05-7.88$  (d, J:7.32, 2H, H<sub>arom</sub>), 7.64-7.20 (t, J:7.32, 2H, H<sub>arom</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR  $\delta = 18.49, 18.44$  ppm (CH<sub>2</sub>),  $\delta = 38.50$  ppm'de (S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 52.58, 52.19$  ppm'de (-NH-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 67.38$  ppm'de (-CH<sub>2</sub>-OH),  $\delta = 76.22, 69.32$  ppm'de (-HC-OH), 131.42, 129.87, 127.78 ppm (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>),  $\delta = 180.20, 179.80$  ppm (C=O).  $m/z = 352.2$  [M+H]<sup>+</sup> Mikro analiz: C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>S (M<sub>A</sub> = 351.42 g/mol) = Hesaplanan C, 58.10%; H, 6.02%; N, 3.99%, S, 9.12 % Bulunan C 57.72 % , H, 5.78%; N, 3.43% ; S, 8.85%.

#### 4.3.4. Deneme 4: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(2-merkaptofenol) 1,4-naftakinon (5)

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon (0,1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 2-merkaptofenol (0.045 mL, 2.033 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, orjinal 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(2-merkaptofenol) 1,4-naftakinon 5 bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 5:** Kırmızı katı. Verim: 0.085 g ( % 58,62 ). E.n.: 153.9 °C.  $R_f$ : 0.47 [ $C_2H_5COOH$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3514$  (N-H, O-H),  $\nu = 2853, 2920, 2948$  (C-H<sub>alifatik</sub>), 1674, 1644 (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.11-2.15$  ppm'de (s, -OH, -NH) grubunda bulunan protonlar singlet olarak,  $\delta = 2.26-2.29$  ppm (m, S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 3.74-3.77$  ppm (m, -N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 4.06-4.08$  ppm (m, -CH-O),  $\delta = 4.10-4.20$  ppm (m, -OCH<sub>2</sub>),  $\delta = 7.56-8.09$  ppm (m, H<sub>arom</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 28.68$  ppm (-N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 70.07$  ppm (-CH<sub>2</sub>-OH),  $\delta = 75.54$  ppm (-CH-OH), 133.91, 133.90, 131.54, 131.50, 125.85 ppm (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>),  $\delta = 179.50, 179.05$  ppm'de (C=O).  $m/z = 372.2$  [M+H]<sup>+</sup> Mikro analiz: C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>S (M<sub>A</sub> = 371.41 g/mol) = Hesaplanan C, 61.44%; H, 4.61%; N, 3.77%, S, 8.63 % . Bulunan C 61.04 % , H, 4.83%; N, 3.33% ; S, 8.05%.

#### 4.3.5. Deneme 5: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(4- florotiyofenol) 1,4-naftakinon (6)

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon (0,05 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 4-fluorthiophenol (0.023 mL, 2.033 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, orjinal 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(4- florotiyofenol) 1,4-naftakinon 6 bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 6:** Kırmızı viskoz yağ. Verim: 0.63 g ( % 86.30 ).  $R_f$ : 0.37 [ $C_2H_5COOH$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3274$  cm<sup>-1</sup> (N-H, O-H), 3019 (C-H<sub>aromatik</sub>), 2937 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1687 (C=O), 1549 (C=C) . <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.11-2.15$  ppm (s, -OH ve -NH),  $\delta = 3.77-3.88$  ppm (m, -N-CH<sub>2</sub>) ,  $\delta = 4.07-4.13$  ppm (m, -CH-O, -OCH<sub>2</sub>)  $\delta = 7.23-8.09$  ppm (m, H<sub>arom</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 28.68$  ppm (N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 63.28$  ppm (-CH<sub>2</sub>-OH),  $\delta = 69.72$  ppm (CH-OH), 134.08, 131.40, 126.13, 125.74, 115.33, 115.15 ppm (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>),  $\delta = 180.07, 179.80$  ppm'de (C=O).  $m/z = 374$  [M+H]<sup>+</sup> Mikro analiz: C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>FNO<sub>4</sub>S (M<sub>A</sub> = 373.40 g/mol)

Hesaplanan: C, 61.12%; H, 4.32%; N, 3.75%; S, 8.59 % ; F, 5.09; Bulunan: C 59.44 % , H, 4.14%; N, 3.28% ; S, 8.05%; F, 4.82.

#### 4.3.6. Deneme 6: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(1-merkapt-2-propanol) 1,4-naftakinon (7)

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon (0,1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 1-merkapt-2-propanol (0.033 mL, 2.033 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, orjinal 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(1-merkapt-2-propanol) 1,4-naftakinon 7 bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 7:** Kırmızı viskoz yağ. Verim: 0.082 g ( % 61.65 ).  $R_f$ : 0.48 [ $C_2H_5COOH$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3346\text{ cm}^{-1}$  (N-H, O-H), 2929 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1679 (C=O), 1550 (C=C).  $^1H$ -NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.33-1.86$  ppm (m, -CH<sub>3</sub>),  $\delta = 3.51-3.52$  ppm'de (m, S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 3.54-3.57$  ppm (m, -N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 3.88-3.93$  ppm (m, -CH-OH),  $\delta = 4.09-4.14$  ppm (m, -OCH<sub>2</sub>),  $\delta = 7.52-8.05$  ppm (d, H<sub>arom</sub>).  $^{13}C$ -NMR (125.66 MHz,  $CDCl_3$ ): ;  $\delta = 37.79$  ppm (-S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 46.68$  ppm (N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 67.17, 65.04$  ppm (CH-OH), 133.60, 132.74, 132.59, 131.36, 131.11, 130.74, 129.91, 129.79, 129.27, 127.79, 125.52, 125.46, 125.42, 124.38 ppm (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>),  $\delta = 180.51, 179.04$  ppm (C=O).  $m/z = 371$  [M+Cl]<sup>-</sup> Mikro analiz: C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub>S (M<sub>A</sub> = 337.10 g/mol) Hesaplanan C, 56.96%; H, 5.68%; N, 4.15%, S, 9.50 % Bulunan C 56.40 % , H, 5.35%; N, 4.01% ; S, 9.05%.

#### 4.3.7. Deneme 7: 2-(tert-dodecylmerkaptan)-3-etanol 1,4-naftakinon (8)

2-(2,3-dihidroksipropilaminil)-3-kloro 1,4-naftakinon (0,1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile tert-dodecylmerkaptan (0.072 mL, 2.033 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen yeni 2-(tert-dodecylmerkaptan)-3-etanol 1,4-naftakinon 8 bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 8:** Kırmızı viskoz yağ. Verim: 0.112 g ( % 65.11 ).  $R_f$ : 0.48 [ $C_2H_5COOH$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3068\text{ cm}^{-1}$  (C-H<sub>aromatik</sub>), 2959, 2872 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1674 (C=O), 1593 (C=C).  $^1H$ -NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.98$  ppm'de (m, -CH<sub>3</sub>),  $\delta = 1.18-1.82$  ppm (m, CH<sub>2</sub>),  $\delta = 4.08$  ppm (m, -O-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 7.63-8.01$  ppm (d, H<sub>arom</sub>) .  $^{13}C$ -NMR (125.66 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 13.38, 15.06, 28.68,$

29.17 ppm (-CH<sub>3</sub>),  $\delta$  = 21.67, 23.52, 25.69, 28.37, 28.68, 29.17, 30.91, 31.57 ppm (CH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 64.65 ppm (-(-O-CH<sub>2</sub>)), 132.43, 132.14, 132.00, 131.38, 131.14, 130.74, 129.91, 129.79, 128.27, 127.79, 126.52, 126.46, 126.06 ppm (*C<sub>arom</sub>*, *CH<sub>arom</sub>*),  $\delta$  = 180.01, 179.80 ppm (C=O). *m/z* = 425 [M+Na]<sup>+</sup> Mikro analiz: C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>S (M<sub>A</sub> = 402.59 g/mol) Hesaplanan C, 71.60%; H, 8.51%; S, 7.96% Bulunan C 71.04 % , H, 8.03%; S, 7.46% .

#### 4.3.8. Deneme 8: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-( butil-3-merkapto propiyonat) 1,4-naftakinon (9)

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon (0.05 g, 2.033 mmol) bileşiği ile **butil-3-merkapto propiyonat** (0.029 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'ye göre, orjinal 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-( butil-3-merkapto propiyonat)-1,4-naftakinon **9** bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 9:** Kırmızı viskoz yağ. Verim: 0.061 g (% 77.21). R<sub>f</sub>: 0.28 [CHCl<sub>3</sub>]. IR (KBr):  $\nu$  = 3416 cm<sup>-1</sup> (N-H, -OH),  $\nu$  = 2931, 2959 cm<sup>-1</sup> (C-Halifatik),  $\nu$  = 2872 cm<sup>-1</sup> (C-Haldehit),  $\nu$  = 1675, 1731 cm<sup>-1</sup> (C=O),  $\nu$  = 1556 cm<sup>-1</sup> (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.81-1.25 ppm'de (m, CH<sub>3</sub>),  $\delta$  = 1.28-1.56 ppm'de (m, CH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 2.45-3.03 ppm'de (-S-CH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 3.58-3.79 ppm'de (m, -N-CH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 3.93-3.98 ppm'de (m, CH-O),  $\delta$  = 4.01-4.21 ppm'de (m, O-CH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 7.19-8.08 ppm'de (d, *H<sub>arom</sub>*). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.81 ppm (CH<sub>3</sub>),  $\delta$  = 28.14, 29.51, 32.16 ppm (CH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 45.93 ppm (N-CH<sub>3</sub>),  $\delta$  = 41.99 ppm (S-CH<sub>2</sub>-),  $\delta$  = 46.54 ppm (S-CH-),  $\delta$  = 51.30 ppm (N-CH<sub>2</sub>-),  $\delta$  = 56.16 ppm (-CH<sub>3</sub>-O),  $\delta$  = 63.85 ppm (-CH<sub>2</sub>-OH),  $\delta$  = 70.06 ppm (-CH-OH), 125.55, 127.77, 129.85, 130.68, 131.40, 132.54, 133.87 ppm (*C<sub>arom</sub>*, *CH<sub>arom</sub>*),  $\delta$  = 180.44, 178.86, 171.78 ppm (C=O). *m/z* = 405.9 [M+H]<sup>+</sup> Mikro analiz C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>6</sub>S (M<sub>A</sub> = 407.14 g/mol) = Hesaplanan C, 58.95%; H, 6.18%, N, 3.44%; S, 7.87. Bulunan C, 58.22%; H, 5.98%, N, 3.11%, S, 7.37.

#### 4.3.9. Deneme 9: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-( 4-bromtiyofenol) 1,4-naftakinon (10)

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon (0.05 g, 2.033 mmol) bileşiği ile **4-bromtiyofenol** (0.033 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'ye göre,

orjinal *2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-( 4-bromtiofenol) 1,4-naftakinon 10* bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 10:** Kırmızı viskoz yağ. Verim: 0.069 g ( % 78.40).  $R_f$ : 0.39 [ $\text{CHCl}_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3343 \text{ cm}^{-1}$  (N-H, -OH),  $\nu = 3019 \text{ cm}^{-1}$  (C-Hromatik),  $\nu = 2929 \text{ cm}^{-1}$  (C-H alifatik),  $\nu = 1679 \text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $\nu = 1587 \text{ cm}^{-1}$  (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.32-1.86 \text{ ppm}$ 'de (m, - $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.96-2.20 \text{ ppm}$  (m, OH, NH),  $\delta = 2.92-2.99 \text{ ppm}$  (m, S- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 3.48-3.62 \text{ ppm}$  (m, -N- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 4.13-4.16 \text{ ppm}$  (m, O- $\text{CH}_2$ -),  $\delta = 7.36-8.08 \text{ ppm}$  (d,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 29.51 \text{ ppm}$  (Br- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 44.93 \text{ ppm}$  (S- $\text{CH}_2$ -),  $\delta = 63.53 \text{ ppm}$  (N- $\text{CH}_2$ -),  $\delta = 67.31 \text{ ppm}$  (- $\text{CH}_2$ -OH), 134.90, 134.25, 132.71, 131.61, 131.11, 131.46, 128.69 ppm ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $\delta = 180.44, 166.87 \text{ ppm}$  (C=O).  $m/z = 433 [\text{M}]^+$  Mikro analiz  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{BrNO}_4\text{S}$  ( $\text{M}_A = 433.30 \text{ g/mol}$ ) = Hesablanan C, 52.54%; H, 3.71%, N, 3.23%; S, 7.38. Bulunan C, 52.34%; H, 3.23%, N, 2.81%, S, 7.07.

#### 4.3.10. Deneme 10: *2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-( 2-merkaprobenzil alkol) 1,4-naftakinon (11)*

*2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon* (0.1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile *2-merkaprobenzil alkol* (0.05 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'ye göre, orjinal *2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-( 2-merkaprobenzil alkol) 1,4-naftakinon 11* bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 11:** Kırmızı viskoz yağ. Verim: 0.102 g ( % 68.00).  $R_f$ : 0.42 [ $\text{CHCl}_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3439 \text{ cm}^{-1}$  (N-H, -OH),  $\nu = 2926, 2958 \text{ cm}^{-1}$  (C-H alifatik),  $\nu = 2855 \text{ cm}^{-1}$  (C-H aldehit),  $\nu = 1630, 1729 \text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$  (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.90-2.94 \text{ ppm}$  (m, S- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 3.37-3.85 \text{ ppm}$  (m, -N- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 4.02-4.78 \text{ ppm}$  (m, HO-CH-),  $\delta = 4.68-4.86 \text{ ppm}$  (m, HO- $\text{CH}_2$ -),  $\delta = 7.96-8.04, 7.03-7.66 \text{ ppm}$  (d,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 37.73 \text{ ppm}$  (S- $\text{CH}_2$ -),  $\delta = 44.89 \text{ ppm}$  (N- $\text{CH}_2$ -),  $\delta = 67.18, 63.14 \text{ ppm}$  (- $\text{CH}_2$ -OH),  $\delta = 76.01 \text{ ppm}$  (-CH-OH), 133.92, 133.47, 132.47, 131.96, 131.49, 131.13, 131.04, 129.81, 127.81, 127.65, 127.57, 126.12 ppm ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $\delta = 180.44, 179.88 \text{ ppm}$  (C=O).  $m/z = 383 [\text{M}+\text{H}]^+$  Mikro analiz  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{S}$  ( $\text{M}_A = 385.1 \text{ g/mol}$ ) = Hesablanan C, 62.32%; H, 4.97%, N, 3.63%; S, 8.32. Bulunan C, 62.03%; H, 4.45%, N, 3.31%, S, 7.86.

**4.3.11. Deneme 11: 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-( metil 3-merkaptto propiyonat) 1,4-naftakinon (12)**

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon (0.05 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 2-*merkaptobenzil alkol* (0.022 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'ye göre, orjinal 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-( metil 3-merkaptto propiyonat) 1,4-naftakinon 12 bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 12:** Kırmızı viskoz yağ. Verim: 0.068 g ( % 88.31).  $R_f$ : 0.42 [ $\text{CHCl}_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3320 \text{ cm}^{-1}$  (N-H, -OH),  $\nu = 2926, 2958 \text{ cm}^{-1}$  (C-Halifatik),  $\nu = 2855 \text{ cm}^{-1}$  (C-H aldehit),  $\nu = 1630, 1729 \text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$  (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.20-2.83$  ppm'de (m, S- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 3.44-3.86$  ppm'de (m, -N- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 4.25-4.60$  ppm (m, HO-CH-),  $\delta = 4.96-5.20$  ppm (m, HO- $\text{CH}_2$ -),  $\delta = 7.24-7.96$  ppm (d,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 39.49$  ppm (S- $\text{CH}_2$ -),  $\delta = 40.25$  ppm (S-CH-),  $\delta = 47.49$  ppm (N- $\text{CH}_2$ -),  $\delta = 51.83$  ppm (- $\text{CH}_3$ -O),  $\delta = 66.25$  ppm (- $\text{CH}_2$ -OH),  $\delta = 70.24$  ppm (-CH-OH),  $\delta = 126.63, 132.76, 135.10$  ppm ( $\text{C}_{\text{arom}}, \text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $\delta = 180.44, 179.88, 172.39$  ppm (C=O).  $m/z = 387$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  Mikro analiz  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{NS}$  ( $\text{M}_A = 364 \text{ g/mol}$ ) = Hesablanan C, 55.88%; H, 5.24%, N, 3.83%; S, 8.78. Bulunan C, 55.44%; H, 5.02%, N, 3.28%, S, 8.26.

**4.3.12. Deneme 12: 2,3-(2,2'-(etilendioksi)-bis(etilenamin))-1,4-naftakinon (13)**

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-kloro 1,4-naftakinon (0.1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 2,2'-(etilendioksi)-bis(etilenamin) (0.052 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'ye göre, orjinal 2,3-(2,2'-(etilendioksi)-bis(etilenamin))-1,4-naftakinon 13 bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 13:** Kırmızı viskoz yağ. Verim: 0.079 g ( % 51.97).  $R_f$ : 0.37 [ $\text{CHCl}_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3018$  (C- $\text{H}_{\text{aromatik}}$ ), 2926, 2854 (C- $\text{H}_{\text{alifatik}}$ ), 1675 (C=O), 1573 (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18-1.97$  ppm'de (m, -N-H),  $\delta = 2.21-2.97$  ppm'de (m, - $\text{CH}_2$ -NH),  $\delta = 3.40-3.99$  ppm'de (m, -O- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 7.19-8.10$  ppm'de (d,  $\text{H}_{\text{arom}}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 45.89, 46.55$  ppm ( $\text{CH}_2$ -NH),  $\delta = 75.74, 75.99$  ppm (- $\text{CH}_2$ -O), 133.87, 132.64, 131.57, 130.51, 128.91, 125.84, 124.56 ppm ( $\text{C}_{\text{arom}}, \text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $\delta = 179.47, 175.74$  ppm (C=O).  $m/z = 325$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  Mikro analiz  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}_A = 302.23 \text{ g/mol}$ ) = Hesablanan C, 63.56%; H, 6.00%, N, 9.27%. Bulunan C, 63.02%; H, 5.73%, N, 9.01%.

#### 4.3.13. Deneme 13: 2-(4-metilpiperazinil)-3- klor 1,4-naftakinon (14)

2,3-diklor 1,4-naftakinon (0.5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 1-metil piperazin (0.22 mL, 2.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'ye göre, bilinen 2-(4-metilpiperazinil)-3-klor 1,4-naftakinon **14** bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 14:** Kırmızı katı. Verim: 0.62 g ( % 86.11 ). E.n.: 156.4 °C. R<sub>f</sub>: 0.48 [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH]. IR (KBr):  $\nu = 3014 \text{ cm}^{-1}$  (C-H<sub>aromatik</sub>), 2938, 2848 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1646, 1675 (C=O), 1557 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.31 \text{ ppm}$  (s, -N-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 2.58\text{-}3.56 \text{ ppm}$  (t, -N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 7.54\text{-}7.98 \text{ ppm}$  (m, H<sub>arom</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 46.17 \text{ ppm}$  (N-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 55.76, 51.23 \text{ ppm}$  (N-CH<sub>2</sub>), 134.25, 133.28, 131.74, 131.59, 127.04, 126.80, 126.70, 123.38 ppm (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>),  $\delta = 181.94, 178.10 \text{ ppm}$ 'de (C=O). m/z = 291 [M+H]<sup>+</sup> Mikro analiz: C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (M<sub>A</sub> = 290.74 g/mol) Hesaplanan C, 61.97%; H, 5.20%; N, 9.64% Bulunan C, 61.04 % , H, 5.03%; N, 8.46% .

#### 4.3.14. Deneme 14 : 2-(4-metilpiperazinil)-3- (butil-3- merkaptopropiyonat)- 1,4-naftakinon (15)

2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro 1,4-naftakinon (0,1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile butil-3- merkaptopropiyonat (0.056 mL, 2.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'ye göre, orjinal 2-(1-metilpiperazinil)-3- (butil-3- merkaptopropionate) 1,4-naftakinon **15** bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 15:** Mor viskoz yağ. Verim: 0.115 g ( % 73.71 ). R<sub>f</sub>: 0.54 [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH]. IR (KBr):  $\nu = 3065$  (C-H<sub>aromatik</sub>),  $\nu = 2958, 2933, 2873, 2794$  (C-H<sub>alifatik</sub>), 1732 1668, 1639 (C=O), 1537 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.15\text{-}1.22 \text{ ppm}$  (m, CH<sub>3</sub>),  $\delta = 1.28\text{-}1.55 \text{ ppm}$  (m, CH<sub>2</sub>),  $\delta = 2.35\text{-}2.67 \text{ ppm}$  (m, -N-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 2.85\text{-}3.09 \text{ ppm}$  (m, -S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 3.55\text{-}3.58 \text{ ppm}$  (m, -N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 3.93\text{-}3.99 \text{ ppm}$  (m, CH-O),  $\delta = 4.01\text{-}4.04 \text{ ppm}$  (m, O-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 7.54\text{-}7.97 \text{ ppm}$ 'de (m, H<sub>arom</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 19.30 \text{ ppm}$  (CH<sub>3</sub>),  $\delta = 34.38, 33.51, 30,83 \text{ ppm}$  (CH<sub>2</sub>),  $\delta = 45.93 \text{ ppm}$  (N-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 52.19 \text{ ppm}$  (S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 55.53, 51.87 \text{ ppm}$  (N-CH<sub>2</sub>),

$\delta = 69.38$  ppm (O-CH<sub>2</sub>), 133.93, 133.13, 132.26, 126.82, 126.54, 125.18 ppm (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>),  $\delta = 182.01, 181.88, 171.92$  ppm (C=O).  $m/z = 417$  [M+H]<sup>+</sup> Mikro analiz: C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (M<sub>A</sub> = 416.53 g/mol) = Hesablanan C, 63.44%; H, 6.78%; N, 6.73%; S, 7.70% Bulunan C, 62.46%; H, 6.03%; N, 6.22%; S, 7.08%.

#### 4.3.15. Deneme 15: 2-(4-metilpiperazinil)-3-(metil-3-merkaptopropiyonat) 1,4-naftakinon (16)

2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro 1,4-naftakinon (0,1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile metil-3-merkaptopropiyonat (0.041 mL, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'ye göre, orjinal 2-(1-metilpiperazinil)-3-(metil-3-merkaptopropiyonat) 1,4-naftakinon **16** bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 16:** Mor viskoz yağ. Verim: 0.109 g (% 77.3). R<sub>f</sub>: 0.52 [CHCl<sub>3</sub>]. IR (KBr):  $\nu = 3069$  (C-Haromatik), 2927, 2849, 2797 (C-Halifatik), 1736, 1668, 1636 (C=O), 1537 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.41-2.64$  ppm'de (m, -N-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 2.88-3.03$  ppm (m, -S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 3.54-3.57$  ppm (m, -N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 4.61-4.89$  ppm (m, CH<sub>3</sub>-O),  $\delta = 7.54-8.06$  ppm'de (m, H<sub>arom</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 22.86$  ppm (CH<sub>3</sub>),  $\delta = 34.98$  ppm (CH<sub>2</sub>),  $\delta = 45.87$  ppm (N-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 52.19$  ppm (S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 55.48, 51.97$  ppm (N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 69.38$  ppm (-CH<sub>3</sub>-O),  $\delta = 77.57, 77.32$  ppm (C-O), 135.01, 133.95, 133.14, 132.98, 132.54, 132.24, 127.07, 126.82, 126.53, 124.94 ppm (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>),  $\delta = 154.61$  ppm (C-N),  $\delta = 181.97, 181.86, 172.23$  ppm (C=O).  $m/z = 375$  [M+H]<sup>+</sup> Mikro analiz C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (M<sub>A</sub> = 374.45 g/mol) = Hesablanan C, 60.94%; H, 5.92%; N, 7.48%; S, 8.56% Bulunan C, 60.44%; H, 5.25%; N, 7.22%; S, 8.05%.

#### 4.3.16. Deneme 16: 2-(4-metilpiperazinil)-3-(6-merkaptol-heksanol) 1,4-naftakinon (17)

2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro 1,4-naftakinon (0,1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 6-merkaptol-heksanol (0.046 mL, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'ye göre, orjinal 2-(4-metilpiperazinil)-3-(6-merkaptol-heksanol) 1,4-naftakinon **17** bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 17:** Mor viskoz yağ. Verim: 0.128 g ( % 87.6).  $R_f$ : 0.56 [ $\text{CHCl}_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3385$  (O-H),  $\nu = 3069$  (C-H<sub>aromatik</sub>), 2930, 2854, 2803 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1639, 1667 (C=O), 1532 (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20-1.62$  ppm (m, -CH<sub>2</sub>),  $\delta = 2.5-2.83$  ppm (m, S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 3.20-3.44$  ppm'de (-N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 3.44-3.53$  ppm (m, -OCH<sub>2</sub>),  $\delta = 7.74-7.93$  ppm (d, H<sub>arom</sub>).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 25.44$  ppm (CH<sub>3</sub>),  $\delta = 28.12, 29.04, 29.45, 32.57, 32.87, 38.29, 39.99$  ppm (CH<sub>2</sub>),  $\delta = 44.56$  ppm (N-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 51.79$  ppm (S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 55.56, 60.68$  ppm (N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 66.71$  ppm (-CH<sub>3</sub>-O),  $\delta = 124.73, 126.01, 126.82, 132.36, 132.69, 133.59, 134.28$  ppm (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>),  $\delta = 154.58$  ppm (C-N),  $\delta = 181.59, 181.57$  ppm'de (C=O).  $m/z = 389$  [M+H]<sup>+</sup> Mikro analiz C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (M<sub>A</sub> = 388.52 g/mol) = Hesablanan C, 64.92%; H, 7.26%; N, 7.21%; S, 8.25% Bulunan C, 63.44%; H, 6.95%; N, 7.02%; S, 7.85%.

#### 4.3.17. Deneme 17: 2-(4-metilpiperazinil)-3-(4-florotiyofenol) 1,4-naftakinon (18)

2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro 1,4-naftakinon (0,1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 4-fluorotiyofenol (0.044 mL, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'ye göre, orijinal 2-(4-metilpiperazinil)-3-(4-florotiyofenol) 1,4-naftakinon **18** bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 18:** Mor viskoz yağ. Verim: 0.118 g ( % 81.9).  $R_f$ : 0.49 [ $\text{CHCl}_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3062, 2846, 2799$  (C-H<sub>aromatik</sub>), 2938 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1670, 1636 (C=O), 1529 (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.22-2.49$  ppm (m, -N-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 2.85-3.09$  ppm (m, -N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 3.39-3.44$  ppm (m, -S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 7.58-7.93$  ppm'de(m, H<sub>arom</sub>).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 44.93$  ppm (N-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 54.47, 50.47$  ppm (N-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 52.19$  ppm (S-CH<sub>2</sub>), 132.98, 131.94, 131.51, 130.30, 130.24, 130.12, 130.10, 129.10, 129.04, 125.75, 125.49, 115.20, 115.03 ppm (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>),  $\delta = 152.81$  ppm (C-N),  $\delta = 181.07, 180.63$  ppm (C=O).  $m/z = 383$  [M+H]<sup>+</sup> Mikro analiz C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (M<sub>A</sub> = 382.45 g/mol) = Hesablanan C, 65.95%; H, 5.01%; N, 7.32%; S, 8.38% Bulunan C, 64.44%; H, 4.75%; N, 7.01%; S, 8.08%.

#### 4.3.18. Deneme 18: 2-(4-metilpiperazinil)-3-(4-bromotiyofenol ) 1,4-naftakinon (19)

2-(1-metilpiperazinil)-3-kloro 1,4-naftakinon (0,05 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 4-bromotiyofenol (0.0326 mL, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'ye göre, orjinal 2-(4-metilpiperazinil)-3-(4-bromotiyofenol) 1,4-naftakinon **19** bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 19:** Mor viskoz yağ. Verim: 0.059 g ( % 71.42).  $R_f$ : 0.50 [ $\text{CHCl}_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3073$  ( $\text{C-H}_{\text{aromatik}}$ ), 2937, 2843, 2797 ( $\text{C-H}_{\text{alifatik}}$ ), 1671, 1636 ( $\text{C=O}$ ), 1530 ( $\text{C=C}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.24-2.52$  ppm'de (m, -N- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 3.44-3.46$  ppm'de (m, -N- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 7.01-7.97$  ppm'de (m,  $H_{\text{arom}}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 44.85$  ppm (N- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 54.41, 50.43$  ppm (N- $\text{CH}_2$ ), 134.73, 134.58, 133.06, 131.98, 131.49, 131.21, 131.13, 131.05, 130.99, 128.42, 128.24, 125.88, 125.81, 118.85, 118.80 ppm ( $C_{\text{arom}}, \text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $\delta = 153.45$  ppm (C-N),  $\delta = 181.03, 180.38$  ppm (C=O).  $m/z = 444$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  Mikro analiz  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$  ( $M_A = 443.36$  g/mol) = Hesablanan C, 56.95%; H, 4.32%; N, 6.32%; S, 7.23% Bulunan C, 64.44%; H, 4.05%; N, 6.02%; S, 6.88%.

#### 4.3.19. Deneme 19: 2-(4-metilpiperazinil)-3-( pentaflorotiyofenol) 1,4-naftakinon (20)

2-(4-metilpiperazinil)-3-kloro 1,4-naftakinon (0,05 g, 2.033 mmol) bileşiği ile *pentaflorotiyofenol* (0.034 mL, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'ye göre, orjinal 2-(4-metilpiperazinil)-3-( *pentaflorotiyofenol*) 1,4-naftakinon **20** bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 20:** Mor katı. Verim: 0.063 g ( % 75.00). E.n.: 124.5°C.  $R_f$ : 0.41 [ $\text{CHCl}_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3423$   $\text{cm}^{-1}$  (N-H, -OH),  $\nu = 3012$   $\text{cm}^{-1}$  (C-H aromatik),  $\nu = 2925, 2847$   $\text{cm}^{-1}$  (C-H alifatik),  $\nu = 1674$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O),  $\nu = 1545$   $\text{cm}^{-1}$  (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18-1.22$  ppm'de (m, - $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 2.22-2.35$  ppm (m, F- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 2.90-2.97$  ppm (m, S- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 2.34-2.58$  ppm (m, -N- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 3.63-3.76$  ppm (m, N- $\text{CH}_2$ -),  $\delta = 7.55-8.02$  ppm (d,  $H_{\text{arom}}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.81$  ppm (F- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 44.17$  ppm (S- $\text{CH}_2$ -),  $\delta = 48.67$  ppm (N- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 54.30, 50.19$  ppm (- $\text{CH}_2$ -N), 130.34, 132.47, 132.41, 131.30, 130.83, 131.20, 129.85, 125.27 ppm ( $C_{\text{arom}}, \text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $\delta = 180.55, 179.18$  ppm'de (C=O).  $m/z = 455$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$

Mikro analiz  $C_{21}H_{15}F_5N_2O_2S$  ( $M_A = 454.41$  g/mol) = Hesablanan C, 55.51%; H, 3.33%; N, 6.16%; S, 7.06% Bulunan C, 55.01%; H, 3.02%; N, 5.82%; S, 6.77%.

#### 4.3.20. Deneme 20: 2-(5-merkпто-1-metil tetrazol)-3-etoksi 1,4-naftakinon (21)

2,3-diklor 1,4-naftakinon (1.0 g, 2.033 mmol) bileşigi ile 5-merkпто- 1-metil tetrazol (1.02 g, 4.066 mmol) bileşiginin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'ye göre, orjinal 2-(5-merkпто- 1-metil tetrazol)-3-etoksi 1,4-naftakinon **21** bileşigi sentezlendi.

**Bileşik 21:** Kırmızı katı. Verim: 1.33 g ( % 65.84). E.n.: 149.5°C.  $R_f$ : 0.47 [ $CHCl_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3019$  (N-N), 2920 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1644 (C=O), 1551 (C=C), 1310 (CH<sub>3</sub>-N). <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.22-1.25$  ppm (m, -CH<sub>3</sub>),  $\delta = 2.12-2.126$  ppm (m, -CH<sub>2</sub>),  $\delta = 4.06-4.10$  ppm'de (m, N-CH<sub>3</sub>) ,  $\delta = 7.63-7.97$  ppm'de (d, H<sub>arom</sub>) . <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 14.76$  ppm (-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 33.38$  ppm (CH<sub>3</sub>-N-),  $\delta = 70.34$  ppm (-CH<sub>2</sub>-O-),  $\delta = 76.32$  ppm (C-OH), ait karbonlar 133.46, 133.42, 132.98, 132.97, 130.56, 130.11, 126.01, 125.93, 125.89, 125.84, 125.83, 123.25 ppm (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>),  $\delta = 179.53, 178.21$  ppm (C=O).  $m/z = 316$  [M]<sup>+</sup>  
Mikro analiz  $C_{14}H_{12}N_4O_3S$  ( $M_A = 316.34$  g/mol) = Hesablanan C, 53.16%; H, 3.82%; N, 17.71%; S, 10.14% Bulunan C, 52.94%; H, 3.32%; N, 17.21%; S, 9.86%.

#### 4.3.21. Deneme 21: 2-(4-t-oktilfenol)- 3-kloro 1,4-naftakinon (22)

2,3-diklor 1,4-naftakinon (1.0 g, 2.033 mmol) bileşigi ile 4-tert oktilfenol (0.91 g, 4.066 mmol) bileşiginin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, orjinal 2-(4-t-oktilfenol)- 3-kloro 1,4-naftakinon **22** bileşigi sentezlendi.

**Bileşik 22:** Kırmızı katı. Verim: 1.23 g ( % 64.39). E.n.: 217.8°C.  $R_f$ : 0.59 [ $CHCl_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3019$  (C-H<sub>aromatik</sub>), 2922, 2930, 2960 (C-H<sub>alifatik</sub>), 1722, 1638 (C=O), 1541 (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.18-1.39$  ppm (m, -CH<sub>3</sub>),  $\delta = 1.41-1.56$  ppm (m, -CH<sub>2</sub>),  $\delta = 4.18-4.21$  ppm (m, -OCH<sub>2</sub>),  $\delta = 7.18, 7.39-8.05$  ppm (d, H<sub>arom</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 28.69, 28.72, 28.79, 29.45, 29.49$  ppm (CH<sub>3</sub>),  $\delta = 59.84$  ppm (CH<sub>2</sub>),  $\delta = 75.73, 75.99$  ppm (C-OH), 133.40, 132.64, 132.05, 131.36, 130.74, 129.85, 128.27, 127.79, 126.52,

125.36, 124.42 ppm ( $C_{arom}$ ,  $CH_{arom}$ ),  $\delta = 179.51, 179.04$  ppm ( $C=O$ ).  $m/z = 342$  [ $M + t\text{-butil}$ ]<sup>+</sup>  
Mikro analiz  $C_{24}H_{25}ClO_3$  ( $M_A = 396.15$  g/mol) = Hesablanan C, 72.63%; H, 6.35%. Bulunan C, 72.32%; H, 6.01%.

#### 4.3.22. Deneme 22: 2-(*n*-butil-4-hidroksibenzoat)- 3-kloro 1,4-naftakinon (23)

2,3-diklor 1,4-naftakinon (0.5 g, 2.033 mmol) bileşiği ile *n*-butil-4-hidroksibenzoat (0.85 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, orjinal 22-(*n*-butil-4-hidroksibenzoat)- 3-kloro 1,4-naftakinon 17 bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 17:** Kırmızı viskoz yağ. Verim: 1.02 g (% 75.55).  $R_f$ : 0.54 [ $CHCl_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 2960$  ( $C-H_{aromatik}$ ), 2930, 2860 ( $C-H_{alifatik}$ ), 1722, 1656, 1638 ( $C=O$ ), 1541 ( $C=C$ ).  $^1H$ -NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.82-0.89$  ppm'de (m,  $-CH_3$ ),  $\delta = 1.22-1.68$  ppm (m,  $-CH_2$ ),  $\delta = 4.16-4.23$  ppm (m,  $-OCH_2$ ),  $\delta = 7.18-8.02$  ppm'de (d,  $H_{arom}$ ).  $^{13}C$ -NMR (125.66 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 13.06$  ppm ( $CH_3$ ),  $\delta = 21.95, 27.99, 29.59$  ppm ( $CH_2$ ),  $\delta = 66.86$  ppm ( $-CH_2-O$ ),  $\delta = 76.25, 75.74$  ppm ( $C-O$ ), 133.26, 128.60, 128.51, 128.49, 128.47, 128.43, 128.40, 128.36 ppm ( $C_{arom}$ ,  $CH_{arom}$ ),  $\delta = 180.41, 179.08, 164.94$  ppm ( $C=O$ ).  $m/z = 384$  [ $M$ ]<sup>+</sup> Mikro analiz  $C_{21}H_{17}ClO_5$  ( $M_A = 384.81$  g/mol) = Hesablanan C, 65.55%; H, 4.45%. Bulunan C, 65.22%; H, 4.03%.

#### 4.3.23. Deneme 23: 2-(1-(4-klorobenzil)-piperazin)- 3-kloro 1,4-naftakinon (24)

2,3-diklor 1,4-naftakinon (1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile 1-(4-klorobenzil)-piperazin (0.92 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, orjinal 2-(1-(4-klorobenzil)-piperazin)- 3-kloro 1,4-naftakinon 24 bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 24:** Kırmızı katı. Verim: 0.121 g (% 63.02). E.n.: 127.2°C.  $R_f$ : 0.41 [ $CHCl_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3016$   $cm^{-1}$  ( $C-H_{arom}$ ),  $\nu = 2914, 2817$   $cm^{-1}$  ( $C-H_{alifatik}$ ),  $\nu = 1674$   $cm^{-1}$  ( $C=O$ ),  $\nu = 1557$   $cm^{-1}$  ( $C=C$ ).  $^1H$ -NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.16-1.94$  ppm'de (m,  $-CH_2$ ),  $\delta = 3.53-3.55$  ppm'de (m,  $-N-CH_2$ ),  $\delta = 7.87-7.99, 7.16-7.60$  ppm'de (d,  $H_{arom}$ ).  $^{13}C$ -NMR (125.66 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 76.32, 61.12, 52.64$  ppm ( $-CH_2-N$ ), 135.06, 133.03, 133.02, 133.00, 132.99,

132.07, 132.02, 131.99, 131.98, 131.92, 130.56, 130.40, 129.83, 129.54, 129.51, 129.45, 129.37, 129.35, 129.29, 129.08, 127.87, 127.65, 127.56, 127.55, 127.52, 127.48, 127.45, 127.40, 127.38, 127.31, 125.91, 125.82, 125.73, 125.57, 125.51, 125.49, 125.45, 125.37 ppm ( $C_{arom}$ ,  $CH_{arom}$ ),  $\delta$  = 180.75, 176.90 ppm (C=O).  $m/z$  = 401  $[M]^+$  Mikro analiz  $C_{21}H_{18}Cl_2N_2O_2$  ( $M_A$  = 401.29 g/mol) = Hesablanan C, 62.85%; H, 4.52%, N, 6.98%. Bulunan C, 62.23%; H, 3.73%, N, 6.18%.

#### 4.3.24. Deneme 24: 2-(2-floro-5(triflorometil)fenol)-3-kloro 1,4-naftakinon (25)

2,3-diklor 1,4-naftakinon (1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile **2-flüoro-5(triflüorometil)fenol** (0.79 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, orjinal **2-(2-flüoro-5(triflüorometil)fenol)-3-kloro 1,4-naftakinon (25)** bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 25:** Kırmızı viskoz yağ. Verim: 1.2 g ( % 67.03).  $R_f$ : 0.38  $[CHCl_3]$ . IR (KBr):  $\nu$  = 2958, 2926  $cm^{-1}$ 'de (C-H),  $\nu$  = 1659  $cm^{-1}$ 'de (C=O),  $\nu$  = 1587  $cm^{-1}$  (C=C).  $^1H$ -NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.24-1.77 ppm'de (m, -O-CH<sub>2</sub>) grubunda bulunan protonlar multipler olarak,  $\delta$  = 4.25-4.53 ppm'de (m, F-CH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 7.27-8.11, ppm'de (m,  $H_{arom}$ ).  $^{13}C$ -NMR (125.66 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 47.51 ppm'de (-CH<sub>2</sub>-O),  $\delta$  = 67.77 ppm'de, (-CH<sub>2</sub>-F),  $\delta$  = 76.75 ppm'de (-CH<sub>2</sub>-F),  $\delta$  = 129.38, 129.49, 132.44, 133.57, 134.25 ppm'de ( $C_{arom}$ ,  $CH_{arom}$ ),  $\delta$  = 165.97 ppm'de (C=O).  $m/z$  = 351  $[M+F]^+$  Mikro analiz  $C_{40}H_7Cl_5S_4$  ( $M_A$  = 370.68 g/mol) = Hesablanan C, 55.08%; H, 1.90%, F, 20.56%. Bulunan C, 54.92%; H, 1.28%, N, 16.71%.

#### 4.3.25. Deneme 25: 1,1,4,4- (t-nonil-merkaptan)-3-klor- 1,3-butedien (27) ve 1,1,4- (t-nonil-merkaptan)-3,4-diklor-1,3-butedien (28)

1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1(1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile **t-nonil-merkaptan** (2.40g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, orjinal **1,1,4,4- (tert-nonyl-merkaptan)-3-klor- 1,3-butedien (27) ve 1,1,4- (t-nonil-merkaptan)-3,4-diklor-1,3-butedien (28)** bileşikleri sentezlendi.

**Bileşik 27:** Sarı yağ. Verim: 0.98 g ( % 28.82).  $R_f$ : 0.27  $[CHCl_3]$ . IR (KBr):  $\nu$  = 2958, 2927, 2871  $cm^{-1}$  (C-Halifatik),  $\nu$  = 1522  $cm^{-1}$  (C=C).  $^1H$ -NMR (499.74 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.96-1.18

ppm'de (m,-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 1.33-1.97$  ppm'de (m, -CH<sub>2</sub>),  $\delta = 2.09-2.14$  ppm'de (m, -C-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 4.01-4.94$  ppm'de (m, -C-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 7.04-7.47$  ppm'de (m, -C-H). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.08, 13.31, 16.78, 18.22$  ppm'de (CH<sub>3</sub>),  $\delta = 20.58, 21.62, 23.44, 24.14$  ppm'de (CH<sub>2</sub>),  $\delta = 28.67$  ppm'de (-S-C-),  $\delta = 38.36$  ppm'de (-CH<sub>3</sub>-C-),  $\delta = 40.48$  ppm'de (-CH<sub>2</sub>-C-),  $\delta = 75.51$  ppm'de (-C-H),  $\delta = 75.73$  ppm'de (-C-Cl),  $\delta = 75.98, 76.24$  ppm'de (-C=C).  $m/z = 717$  [M]<sup>+</sup> Mikro analiz C<sub>40</sub>H<sub>76</sub>ClS<sub>4</sub> (M<sub>A</sub> = 720.46 g/mol) = Hesablanan C, 66.56%; H, 10.75%, S, 17.77%. Bulunan C, 66.02%; H, 10.32%, S, 17.11%.

**Bileşik 28:** Sarı yağ. Verim: 0.65 g (% 19.11). R<sub>f</sub>: 0.44 [CHCl<sub>3</sub>]. IR (KBr):  $\nu = 2965, 2920, 2871$  cm<sup>-1</sup>'de alifatik (C-H),  $\nu = 1458$  cm<sup>-1</sup>'de (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.91-1.22$  ppm'de (m,-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 1.28-1.45$  ppm'de (m,-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 1.69-1.73$  ppm'de (m,-C-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 4.21-4.27$  ppm'de (m,-C-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 7.97-8.07$  ppm'de (-C-H). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 11.03, 13.97, 14.05$  ppm'de (CH<sub>3</sub>),  $\delta = 22.65, 22.93, 23.81, 23.96, 24.09$  ppm'de (CH<sub>2</sub>),  $\delta = 28.95$  ppm'de (-S-C-) görülürken,  $\delta = 29.32, 29.62, 29.66$  ppm'de (-CH<sub>3</sub>-C-),  $\delta = 38.89$  ppm'de (-CH<sub>2</sub>-C-),  $\delta = 67.66$  ppm'de (-C-H),  $\delta = 76.84$  ppm'de (-C-Cl),  $\delta = 77.35, 77.12$  ppm'de (-C=C).  $m/z = 599$  [M+H]<sup>+</sup> Mikro analiz C<sub>31</sub>H<sub>58</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (M<sub>A</sub> = 598.30 g/mol) = Hesablanan C, 62.27%; H, 9.78%, S, 16.09%. Bulunan C, 65.72%; H, 9.42%, N, 15.44%.

#### 4.3.26. Deneme 26: 1,1- (2,3-dimerkapto-1-propanol)-3,4,4- triklor- 1,3-butedien (29) ve 1,1,4,4- (2,3-dimerkapto-1-propanol)-3-klor-1,3-butedien (30)

1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 (1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile *2,3-dimerkapto-1-propanol* (0.47 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, orjinal *1,1- (2,3-dimerkapto-1-propanol)-3,4,4- triklor- 1,3-butedien (29)* ve *1,1,4,4- (2,3-dimerkapto-1-propanol)-3-klor-1,3-butedien (30)* bileşiklerii sentezlendi.

**Bileşik 29:** Sarı yağ. Verim: 0.29 g (% 19.72). R<sub>f</sub>: 0.22 [CHCl<sub>3</sub>]. IR (KBr):  $\nu = 2960, 2930, 2860$  cm<sup>-1</sup>'de (C-H alifatik),  $\nu = 1504$  cm<sup>-1</sup>'de (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.19-1.43$  ppm (m, -OH),  $\delta = 2.36-2.49$  ppm (m, S-CH-),  $\delta = 3.39-3.73$  ppm (m, -S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 3.97-4.24$  ppm (-C-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 6.37-6.40$  ppm (-C-H). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 28.84$  ppm (S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 40.24$  ppm (S-CH),  $\delta = 67.61$  ppm (-HO-CH<sub>2</sub>-),  $\delta = 109.98$  ppm (-C-H),  $\delta = 134.20$  ppm (-C-Cl),  $\delta = 162.47$  ppm (-C=C).  $m/z = 294$  [M+Na]<sup>+</sup> Mikro analiz C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>

( $M_A = 275.9$  g/mol) = Hesablanan C, 30.28%; H, 2.54%, S, 23.10%. Bulunan C, 30.11%; H, 2.33%, S, 22.82%.

**Bileşik 30:** Sarı yağ. Verim: 0.64 g ( % 43.53).  $R_f$ : 0.22 [ $\text{CHCl}_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 2960, 2930, 2860$   $\text{cm}^{-1}$ 'de (C-H alifatik),  $\nu = 1504$   $\text{cm}^{-1}$ 'de (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.22-1.44$  ppm (m, -OH),  $\delta = 2.05-2.50$  ppm (m, S-CH-),  $\delta = 3.35-3.78$  ppm (m, -S-CH<sub>2</sub>) ,  $\delta = 3.86-4.25$  ppm (m, -C-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 6.74-6.82$  ppm (m, -C-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 28.84$  ppm (S-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 39.98$  ppm (S-CH),  $\delta = 67.59$  ppm (-HO-CH<sub>2</sub>-),  $\delta = 109.98$  ppm (-C-H),  $\delta = 134.20$  ppm (-C-Cl),  $\delta = 165.49$  ppm (-C=C).  $m/z = 294$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> Mikro analiz  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_3\text{OS}_2$  ( $M_A = 275.9$  g/mol) = Hesablanan C, 30.28%; H, 2.54%, S, 23.10%. Bulunan C, 30.11%; H, 2.33%, S, 22.82%.

#### 4.3.27. Deneme 27: 1 - (t-dodesil-merkaptan)-1,3,4,4- tetraklor-1,3-butadien (31)

1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1(1.3 g, 2.033 mmol) bileşiği ile *tert-dodesil-merkaptan* (1 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 1'ye göre, bilinmeyen yeni *1-(tert-dodesil-merkaptan)-1,3,4,4- tetraklor-1,3-butadien(31)* bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 31:** Sarı yağ. Verim: 0.81 g ( % 35.21).  $R_f$ : 0.34 [ $\text{CHCl}_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3014, 2923, 2856$   $\text{cm}^{-1}$ 'de (C alifatik -H),  $\nu = 1566$   $\text{cm}^{-1}$ 'de (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.74-1.03$  ppm'de (m, -CH<sub>3</sub>),  $\delta = 1.12-1.17$  ppm'de (m, -CH<sub>2</sub>),  $\delta = 1.28-1.34$  ppm'de (m, -C-CH<sub>3</sub>),  $\delta = 1.51-1.59$  ppm'de (m, -C-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 2.52-3.47$  ppm'de (m, -C-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.41, 14.08, 15.52$  ppm'de (CH<sub>3</sub>),  $\delta = 21.52$  ppm'de (CH<sub>2</sub>),  $\delta = 27.78$  ppm'de (-S-C-),  $\delta = 38.26$  ppm'de (-CH<sub>3</sub>-C-),  $\delta = 40.09$  ppm'de (-CH<sub>2</sub>-C-).  $m/z = 747$  [ $\text{M}+\text{H}$ ]<sup>+</sup> Mikro analiz  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{S}$  ( $M_A = 724$  g/mol) = Hesablanan C, 66.35%; H, 10.58%, S, 13.28%. Bulunan C, 66.03%; H, 10.22%, S, 13.02%.

#### 4.3.28. Deneme 28: 1,4- (tert-dodesil-mercaptan)-1,4- diklor -1-buten-3-in (32) ve 1,1,4,4- (tert-dodesil-mercaptan)-3-klor-1,3-butadien (33)

1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1(1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile *tert-dodesil-mercaptan* (3.08 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, orjinal *1,4- (tert-dodesil-*

*mercaptan*)-1,4- diklor -1-buten-3-in (32) ve 1,1,4,4- (tert-dodesil-mercaptan)-3-klor-1,3-butadien (33) bileşikleri sentezlendi.

**Bileşik 32:** Sarı yağ. Verim: 0.71 g ( % 17.40).  $R_f$ : 0.22 [ $\text{CHCl}_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 2959, 2930, 2872 \text{ cm}^{-1}$ 'de (C-H alifatik),  $\nu = 1589 \text{ cm}^{-1}$ 'de (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.80\text{-}1.09 \text{ ppm}$ 'de (m, - $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.16\text{-}1.19 \text{ ppm}$  (m, - $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.21\text{-}1.30 \text{ ppm}$ 'de (m, -C- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.54\text{-}1.57 \text{ ppm}$ 'de (m, -C- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 2.49\text{-}3.33 \text{ ppm}$ 'de (-C-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.01, 14.49, 15.22 \text{ ppm}$  ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 20.42, 21.74, 22.56 \text{ ppm}$  ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 26.78 \text{ ppm}$  (-S-C-),  $\delta = 39.96 \text{ ppm}$  (- $\text{CH}_3$ -C-),  $\delta = 40.89 \text{ ppm}$  (- $\text{CH}_2$ -C-).  $m/z = 549 [\text{M}+\text{Na}]^+$  Mikro analiz  $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{S}_2$  ( $M_A = 522 \text{ g/mol}$ ) = Hesablanan C, 64.28%; H, 7.48%, S, 10.28%. Bulunan C, 64.01%; H, 6.82%, S, 9.78%.

**Bileşik 33:** Sarı yağ. Verim: 0.58 g ( % 14.21).  $R_f$ : 0.38 [ $\text{CHCl}_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 2956, 2933, 2865 \text{ cm}^{-1}$ 'de (C-H alifatik),  $\nu = 1459 \text{ cm}^{-1}$ 'de (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.79\text{-}1.03 \text{ ppm}$ 'de (- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.09\text{-}1.26 \text{ ppm}$ 'de (- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.28\text{-}1.32 \text{ ppm}$ 'de (-C- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.44\text{-}1.67 \text{ ppm}$ 'de (-C- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.73\text{-}2.29 \text{ ppm}$ 'de (-C-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.38, 12.20, 12.97, 13.91 \text{ ppm}$ 'de ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 20.24, 22.43, 23.03, 25.35 \text{ ppm}$ 'de ( $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 26.63 \text{ ppm}$ 'de (-S-C-),  $\delta = 32.83 \text{ ppm}$ 'de (- $\text{CH}_3$ -C-),  $\delta = 39.46 \text{ ppm}$ 'de (- $\text{CH}_2$ -C-).  $m/z = 893 [\text{M}+\text{H}]^+$  Mikro analiz  $\text{C}_{52}\text{H}_{101}\text{ClS}_4$  ( $M_A = 890 \text{ g/mol}$ ) = Hesablanan C, 70.17%; H, 11.44%, S, 14.41%. Bulunan C, 69.88%; H, 11.03%, S, 14.17%.

#### 4.3.29. Deneme 29: 1- (toluen-3,4 ditiyol)-1,3,4,4- tetraklor-1,3-butadien (34)

1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1 (1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile *toluen-3,4 ditiyol* (1.18 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 2'ye göre, orijinal 1- (toluen-3,4 ditiyol)-1,3,4,4- tetraklor-1,3-butadien (34) bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 34:** Sarı yağ. Verim: 0.74 g ( % 33.94).  $R_f$ : 0.22 [ $\text{CHCl}_3$ ]. IR (KBr):  $\nu = 3016, 2922 \text{ cm}^{-1}$  (C-H aromatik),  $\nu = 2859 \text{ cm}^{-1}$  (C-H alifatik),  $\nu = 1586 \text{ cm}^{-1}$ 'de (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  (499.74 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.62\text{-}3.87 \text{ ppm}$ 'de (m, - $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.33\text{-}1.97 \text{ ppm}$  (m, SH- $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 2.09\text{-}2.14 \text{ ppm}$  (m, -C- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 4.43\text{-}4.62 \text{ ppm}$  (m, -C-H),  $\delta = 7.94\text{-}8.19 \text{ ppm}$  (m, Harom).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.66 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.93 \text{ ppm}$  ( $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 40.16 \text{ ppm}$  (CH),  $\delta = 122.63 \text{ ppm}$  (-Cl-C-),  $\delta = 127.89, 128.65, 129.35 \text{ ppm}$  ( $C_{arom}, CH_{arom}$ ),  $\delta = 132.27 \text{ ppm}$  (- $\text{CH}_2$ -S-),  $\delta = 136.59 \text{ ppm}$  (-

CH<sub>2</sub>-SH).  $m/z = 344$  [M+H]<sup>+</sup> Mikro analiz C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (M<sub>A</sub> = 343.88 g/mol) = Hesablanan C, 38.17%; H, 2.33%, S, 18.53%. Bulunan C, 38.07%; H, 2.01%, S, 16.83%.

#### 4.3.30. Deneme 30: 1,4,4- (toluen-3,4 ditiyol)-1,3-diklor-1,3-butedien (35)

1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1(1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile *toluen-3,4 ditiyol* ( 0.59 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 4'e göre, orjinal *1,4,4- (toluen-3,4 ditiyol)-1,3-diklor-1,3-butedien (35)* bileşiği sentezlendi.

**Bileşik 35:** Sarı yağ. Verim: 0.48 g ( % 30.18). R<sub>f</sub>: 0.31 [CHCl<sub>3</sub>]. IR (KBr): bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3016, 2922 \text{ cm}^{-1}$ 'de (C-H aromatik),  $\nu = 2859 \text{ cm}^{-1}$ 'de (C-H alifatik),  $\nu = 1586 \text{ cm}^{-1}$ 'de (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.91-1.32 \text{ ppm}$ 'de (m, -CH<sub>3</sub>),  $\delta = 2.21-2.29 \text{ ppm}$ 'de (m, -C-CH<sub>3</sub>),  $\delta = \text{ppm}$ 'de (m, -C-H),  $\delta = 2.33-2.42 \text{ ppm}$ 'de (m, SH-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 7.03-7.69 \text{ ppm}$ 'de (m, Harom). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 20.99, 22.71 \text{ ppm}$ 'de (CH<sub>3</sub>),  $\delta = 47.51 \text{ ppm}$ 'de (CH),  $\delta = 122.76 \text{ ppm}$ 'de (-Cl-C-) görülürken,  $\delta = 128.78, 130.37, 131.25, 132.30, 132.64, 133.48, 134.58 \text{ ppm}$ 'de (Caromatik),  $\delta = 140.09 \text{ ppm}$ 'de (-CH<sub>2</sub>-S-),  $\delta = 142.36 \text{ ppm}$ 'de (-CH<sub>2</sub>-SH).  $m/z = 429.47$  [M+H]<sup>+</sup> Mikro analiz C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (M<sub>A</sub> = 430 g/mol) = Hesablanan C, 50.34%; H, 3.29%, S, 29.86%. Bulunan C, 50.07%; H, 2.96%, S, 29.33%.

#### 4.3.31. Deneme 31: 1,1,3,4,4- (7-merkpto-4-metil kumarin)- 1,3-butedien (36) ve 1,1,4,4- (7-merkpto-4-metil kumarin)-3-klor-1,3-butedien (37)

1,1,3,3,4,4-heksaklor-buten-1(1 g, 2.033 mmol) bileşiği ile *7-merkpto-4-metil kumarin* (2.93 g, 4.066 mmol) bileşiğinin reaksiyonundan sentez yöntemi 4'e göre, orjinal *1,1,3,4,4- (7-merkpto-4-metil kumarin)- 1,3-butedien (36) ve 1,1,4,4- (7-merkpto-4-metil kumarin)-3-klor-1,3-butedien (37)* bileşikleri sentezlendi.

**Bileşik 36:** Sarı yağ. Verim: 1.02 g ( % 25.95). R<sub>f</sub>: 0.18 [CHCl<sub>3</sub>]. IR (KBr):  $\nu = 3046, \text{ cm}^{-1}$ 'de (C-H aromatik),  $\nu = 2937 \text{ cm}^{-1}$ 'de (C-Halifatik),  $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$ 'de (C=C),  $\nu = 1714 \text{ cm}^{-1}$ 'de (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.86-1.25 \text{ ppm}$ 'de (m, -CH<sub>3</sub>),  $\delta = 1.37-1.75 \text{ ppm}$ 'de (m, SH-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 2.39-2.95 \text{ ppm}$ 'de (m, -C-CH<sub>3</sub>) ,  $\delta = 4.23-4.30 \text{ ppm}$ 'de (m, -C-H) ,  $\delta = 7.27-8.09 \text{ ppm}$ 'de (m, Haromatik). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 22.95, 23.98, 29.64, 29.59,$

30.56 ppm'de (CH<sub>3</sub>),  $\delta$  = 38.90 ppm'de (CH-),  $\delta$  = 165.91 ppm'de (C<sub>laktan</sub>),  $\delta$  = 129.46, 134.22 (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>).  $m/z$  = 1027 [M+Na]<sup>+</sup> Mikro analiz C<sub>54</sub>H<sub>36</sub>O<sub>10</sub>S<sub>5</sub> (M<sub>A</sub> = 1004.09 g/mol) = Hesablanan C, 64.52%; H, 3.61%, S, 15.95%. Bulunan C, 64.07%; H, 3.05%, S, 15.38%.

**Bileşik 37:** Sarı yağ. Verim: 0.62 g ( % 15.75). R<sub>f</sub>: 0.35 [CHCl<sub>3</sub>]. IR (KBr):  $\nu$  = 2976 cm<sup>-1</sup>'de (C-H aromatik),  $\nu$  = 2904 cm<sup>-1</sup>'de (C-H alifatik),  $\nu$  = 1592 cm<sup>-1</sup>'de (C=C),  $\nu$  = 1720 cm<sup>-1</sup>'de (C=O). <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.26-1.72 ppm'de (m, -CH<sub>3</sub>),  $\delta$  = 2.05-2.37 ppm'de (m, SH-CH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 2.42-2.96 ppm'de (m, -C-CH<sub>3</sub>),  $\delta$  = 4.23-4.30 ppm'de (m, -C-H),  $\delta$  = 7.12-8.02 ppm'de (m, Harom). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 18.63, 29.69, 31.43 ppm'de (CH<sub>3</sub>),  $\delta$  = 36.48 ppm'de (CH-),  $\delta$  = 162.55 ppm'de (C<sub>laktan</sub>),  $\delta$  = 130.14, 135.21 ppm'de (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>).  $m/z$  = 871 [M+Na]<sup>+</sup> Mikro analiz C<sub>44</sub>H<sub>29</sub>ClO<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (M<sub>A</sub> = 848.04 g/mol) = Hesablanan C, 62.22%; H, 3.44%, S, 15.10%. Bulunan C, 62.01%; H, 3.15%, S, 14.88%.

#### 4.3.32. Deneme 32: 1,1,4,4-(t-nonil-merkaptan)- 12,3-butatrien (38) ve 1,1,2,4-(tert-nonil-merkaptan)-1-buten-3-in (39)

1,1,4,4- (t-nonil-merkaptan)-3-klor- 1,3-butadien (27) (0.5 g, 2.033 mmol) bileşimini Potasyumtersiyer-Butoksit'in (0.47 g, 4.066 mmol) varlığında reaksiyonundan sentez yöntemi 5'e göre, orjinal *1,1,4,4-(t-nonil-merkaptan)- 12,3-butatrien (38) ve 1,1,2,4-(t-nonil-merkaptan)-1-buten-3-in (39)* bileşikleri sentezlendi.

**Bileşik 38, 39:** Sarı yağ. Verim: 0.18 g ( % 36). R<sub>f</sub>: 0.22 [CHCl<sub>3</sub>]. IR (KBr):  $\nu$  = 2027, 894 cm<sup>-1</sup>'de C=C=C=C,  $\nu$  = 2137 cm<sup>-1</sup>'de (C≡C). <sup>1</sup>H-NMR (499.74 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.86-0.90 ppm'de (m, -CH<sub>3</sub>),  $\delta$  = 1.15-1.27 ppm'de (m, -CH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 1.32-1.57 ppm'de (m, -C-CH<sub>3</sub>),  $\delta$  = 3.73-3.74 ppm'de (m, -C-CH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 7.25-7.27 (m, -C-H). <sup>13</sup>C-NMR (125.66 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.32, 18.43, 19.43, 20.44 ppm'de (CH<sub>3</sub>),  $\delta$  = 22.61 ppm'de (CH<sub>2</sub>),  $\delta$  = 28.89, 29.05, 29.36, 29.69 ppm'de (-S-C-) görülürken,  $\delta$  = 36.38 ppm'de (-CH<sub>3</sub>-C-),  $\delta$  = 41.35 ppm'de (-CH<sub>2</sub>-C-),  $\delta$  = 75.51 ppm'de (-C-H),  $\delta$  = 76.57, 76.75, 77.00, 77.26 ppm'de (-C=C).  $m/z$  = 685 [M]<sup>+</sup> Mikro analiz C<sub>40</sub>H<sub>76</sub>S<sub>4</sub> (M<sub>A</sub> = 685.29 g/mol) = Hesablanan C, 30.28%; H, 2.54%, S, 23.10%. Bulunan C, 30.11%; H, 2.33%, S, 22.82%.

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada amaçlandığı gibi halokinonun N-, S-, O- nükleofilleri ile reaksiyonlarından bilinmeyen yeni N,N-; N,S-; O-; S-, kinon bileşikler elde edildi. Aynı zamanda amaçlandığı gibi polihalobuten başlangıç maddesinin S- nükleofilleri ile reaksiyonlarından bilinmeyen S-sübstitüe bileşikler sentezlendi.

Çalışmanın ilk aşamasında, yeni kinon bileşiklerinin sentezlenmesinde başlangıç madde olarak 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon (**1**) bileşiği kullanıldı. 2,3-Diklor-1,4-Naftakinon'un (**1**) bileşiğinin N-, S- nükleofilleri ile reaksiyonlarından Michael katılması mekanizması ile yeni sübstitüe naftakinon bileşikler sentezlenmiştir. 2,3-Dikloro-naftakinon (**1**) bileşiği ile N-, S-, O-nükleofillerinin reaksiyonlarından bilinen ve bilinmeyen **2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25** naftakinon bileşikler sentezlendi. 1,3,3,4,4-heksaklorobuten-1 (26)'nin, farklı ortamlarda -S nükleofillerle olan reaksiyonlarından ise **27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39** bileşikler elde edildi.

Sentezlenen bu yeni bileşikler kolon kromatografisi ile saflaştırıldıktan sonra, yapılar; mikro analiz, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR ve MS teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-klor-1,4-naftakinon (**2**) bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda; (-OH, NH) grubunda bulunan protonlar singlet olarak  $\delta = 1.53-1.60$  ppm'de görüldü. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(6-merkaptol-heksanol)-1,4-naftakinon (**3**) bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, amin (N-H) ve (-OH) bağlarına ait gerilme bandı girişim yaparak  $\nu = 3373$  cm<sup>-1</sup>, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2930, 2856$  cm<sup>-1</sup> de görüldü. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(3-merkaptol-2-butanol)-1,4-naftakinon (**4**) bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\delta = 18.49, 18.44$  ppm'de (CH<sub>2</sub>) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 38.50$  ppm'de (S-CH<sub>2</sub>) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 52.58, 52.19$  ppm'de (-NH-CH<sub>2</sub>),  $\delta = 67.38$  ppm'de (-CH<sub>2</sub>-OH),  $\delta = 76.22, 69.32$  ppm'de (-HC-OH) görülürken, aromatik gruba (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>) ait karbonlar 131.42, 129.87, 127.78 ppm'de görüldü. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(2-merkaptol-fenol)-1,4-naftakinon (**5**) bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, yapıdaki -NH ve -OH (fenol, alkol grupları) bantları girişim yaparak 3514 cm<sup>-1</sup> gözlemlendi. 2-(2,3-dihidroksipropilamino)-3-(4-fluorotiyo-fenol)-1,4-naftakinon (**6**) bileşiğinin <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spektrumunda;  $\delta = 28.68$  ppm'de (N-CH<sub>2</sub>) grubuna ait karbonlar,  $\delta = 63.28$  ppm'de (-CH<sub>2</sub>-OH),  $\delta = 69.72$  ppm'de (CH-OH) görülürken, aromatik gruba (C<sub>arom</sub>, CH<sub>arom</sub>) ait karbonlar 134.08, 131.40, 126.13, 125.74, 115.33, 115.15 ppm'de görüldü. 2-(2,3-

dihidroksi propilamino)-3-(1-merkapt-2-propanol) 1,4-naftakinon (**7**) bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; ( $-\text{CH}_3$ ) grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 1.33-1.86$  ppm'de, ( $\text{S}-\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 3.51-3.52$  ppm'de görüldü. 2-(*t*-dodesillmerkaptan)-3-etanol 1,4-naftakinon (**8**) bileşiminin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 13.38, 15.06, 28.68, 29.17$  ppm'de ( $-\text{CH}_3$ ),  $\delta = 21.67, 23.52, 25.69, 28.37, 28.68, 29.17, 30.91, 31.57$  ppm'de ( $\text{CH}_2$ ) görüldü. 2-(2,3-dihidroksi propilamino)-3-( butil-3-merkapt propiyonat) 1,4-naftakinon (**9**) bileşiminin IR(KBr) spektrumunda, amin ( $\text{N}-\text{H}$ ) ve ( $-\text{OH}$ ) bağlarına ait gerilme bandı girişim yaparak  $\nu = 3416 \text{ cm}^{-1}$  görüldü. 2-(2,3-dihidroksi propilamino)-3-( 4-bromtiyofenol) 1,4-naftakinon (**10**) bileşiminin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 29.51$  ppm'de ( $\text{Br}-\text{CH}_2$ ),  $\delta = 44.93$  ppm'de ( $\text{S}-\text{CH}_2$ -) görüldü. 2-(2,3-dihidroksi propilamino)-3-( 2-merkaptobenzil alkol) 1,4-naftakinon (**11**) bileşiminin IR(KBr) spektrumunda, amin ( $\text{N}-\text{H}$ ) ve ( $-\text{OH}$ ) bağlarına ait gerilme bandı girişim yaparak  $\nu = 3439 \text{ cm}^{-1}$  görüldü. 2-(2,3-dihidroksi propilamino)-3-( metil 3-merkaptopropiyonat) 1,4-naftakinon (**12**) bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; ( $\text{S}-\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 2.20-2.83$  ppm'de, ( $-\text{N}-\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 3.44-3.86$  ppm'de görüldü. 2,3-(2,2'-(etilendioksi)-bis(etilenamin))-1,4-naftakinon (**13**) bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; ( $-\text{N}-\text{H}$ ) grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 1.18-1.97$  ppm'de görüldü.

2-(4-metilpiperazinil)-3- klor 1,4-naftakinon (**14**) bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; ( $-\text{N}-\text{CH}_3$ ) grubunda bulunan protonlar singlet olarak  $\delta = 2.31$  ppm'de, piperazin halkasındaki ( $-\text{N}-\text{CH}_2$ ) grubuna ait protonlar triplet olarak  $\delta = 2.58-3.56-3$  ppm'de gözlemlendi. 2-(4-metilpiperazinil)-3-( butil-3- merkaptopropiyonat)- 1,4-naftakinon (**15**) bileşiminin IR(KBr) spektrumunda, yapıdaki karbonil grubuna ( $\text{C}=\text{O}$ ) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1668, 1639 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ester grubuna ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 1732 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. 2-(4-metilpiperazinil)-3-( metil-3- merkaptopropiyonat) 1,4-naftakinon (**16**) bileşiminin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 154.61$  ppm'de ( $\text{C}-\text{N}$ ) grubuna ait karbonlar, karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 181.97, 181.86, 172.23$  ppm'de ( $\text{C}=\text{O}$ ) gözlemlendi. 2-(4-metilpiperazinil)-3-(6-merkapt-1-heksanol) 1,4-naftakinon (**17**) bileşiminin IR(KBr) spektrumunda, Hidroksil grubuna ( $\text{O}-\text{H}$ ) ait karakteristik gerilme bandı ise  $\nu = 3385 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. 2-(1-metilpiperazinil)-3-(4-florotiyo fenol) 1,4-naftakinon (**18**) bileşiminin  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 44.93$  ppm'de ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ) grubuna ait karbonlar görüldü. 2-(4-metilpiperazinil)-3-(4-bromotiyo fenol ) 1,4-naftakinon (**19**) bileşiminin MS spektrumunda

moleküler iyon piki  $m/z = 444 [M+H]^+$  olarak belirlendi. 2-(4-metilpiperazinil)-3-(pentaflortiyofenol) 1,4-naftakinon (**20**) bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda; (F- $CH_2$ ) grubunda bulunan protonlar multipler olarak  $\delta = 2.22-2.35$  ppm'de görüldü.

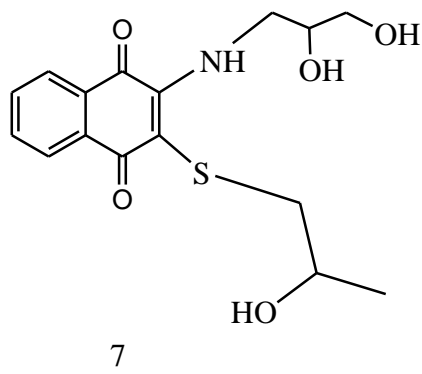
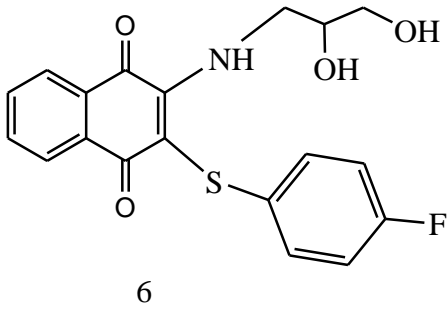
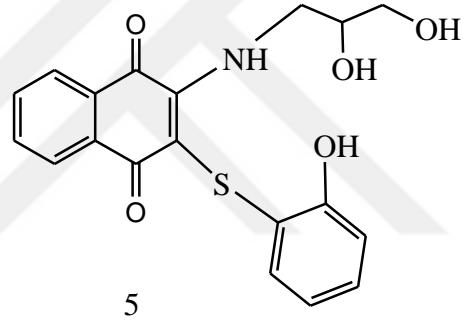
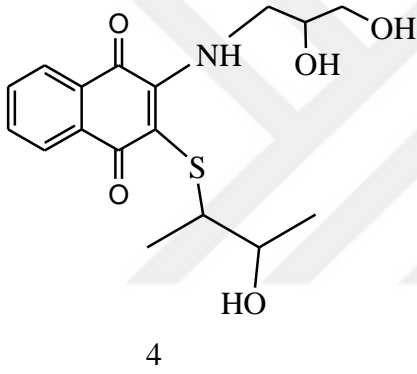
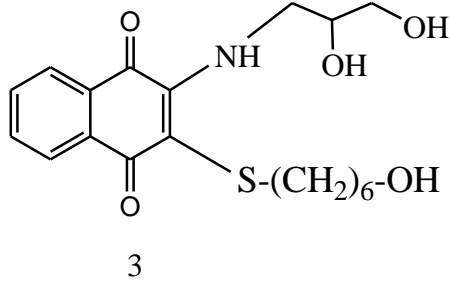
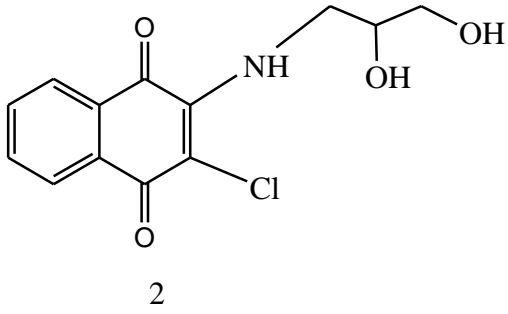
2-(5-merkpto- 1-metil tetrazol)-3-etoksi 1,4-naftakinon (**21**) bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; amin (N-N) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3019 \text{ cm}^{-1}$ 'de, ( $CH_3-N$ ) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1310 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. 2-(4-tert oktilfenol)- 3-kloro 1,4-naftakinon (**22**) bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 3019 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2922, 2930, 2960 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. 2-( n-butil-4-hidroksibenzoat)- 3-kloro 1,4-naftakinon (**23**) bileşiğinin  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda; karbonil grubuna ait karbonlar ise  $\delta = 180.41, 179.08, 164.94$  ppm'de (C=O) gözlemlendi. 2-( 1-(4-klorobenzil)-piperazin)- 3-kloro 1,4-naftakinon (**24**) bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda; aromatik hidrojenler ( $H_{arom}$ ) ise  $\delta = 7.87-7.99, 7.16-7.60$  ppm'de dublet olarak görüldü. 2-( 2-flüoro-5(triflüorometil)fenol)- 3-kloro 1,4-naftakinon (**25**) bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, aromatik (C-H) bağlarına ait gerilme bandı  $\nu = 2958, 2926 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

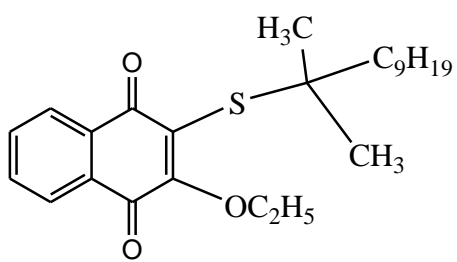
1,1,4,4- (t-nonil-merkaptan)-3-klor- 1,3-butedien (**27**) bileşiğinin  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 13.08, 13.31, 16.78, 18.22$  ppm'de ( $CH_3$ ),  $\delta = 20.58, 21.62, 23.44, 24.14$  ppm'de ( $CH_2$ ) görüldü. 1,1,4- (t-nonil-merkaptan)-3,4-diklor-1,3-butedien (**28**) bileşiğinin  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 11.03, 13.97, 14.05$  ppm'de ( $CH_3$ ) görüldü. 1,1- (2,3-dimerkpto-1-propanol)-3,4,4- triklor- 1,3-butedien (**29**) bileşiğinin  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda;  $\delta = 28.84$  ppm'de (S- $CH_2$ ) görüldü. 1,1,4,4- (2,3-dimerkpto-1-propanol)-3-klor-1,3-butedien (**30**) bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda, yapıdaki (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1501 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. 1 - (tert-dodesil-mercaptan)-1,3,4,4-tetraklor-1,3-butedien (**31**) bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda (C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1566 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. 1,4- (tert-dodesil-mercaptan)-1,4- diklor -1-buten-3-in (**32**) bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda(C $\equiv$ C) üçlü bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 2137 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. 1,1,4,4- (tert-dodesil-mercaptan)-3-klor-1,3-butedien (**33**) bileşiğinin  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ) spektrumunda (-C- $CH_3$ ) grubuna ait protonlar multipler olarak  $\delta = 1.28-1.32$  ppm'de görüldü. 1- (toluen-3,4 ditiyol)-1,3,4,4- tetraklor-1,3-butedien (**34**) Kapalı formülü  $C_{11}H_8Cl_4S_2$  ( $M_A = 343 \text{ g/mol}$ ) olan bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 344 [M+ H]^+$  olarak belirlendi. 1,4,4- (toluen-3,4 ditiyol)-1,3-diklor-1,3-butedien (**35**) bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki  $m/z = 430 [M+ H]^+$  olarak

belirlendi. 1,1,3,4,4- (7-merkpto-4-metil kumarin)- 1,3-butadien (**36**) bileşığının  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) spektrumunda; lakton grubu karbonu  $\delta = 165.91$  ppm'de görülürken, 1,1,4,4- (7-merkpto-4-metil kumarin)-3-klor-1,3-butadien (**37**) bileşığının IR(KBr) spektrumunda(C=C) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$ 'de, karbonil (C=O) bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 1714 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. 1,1,4,4-(tert-nonyl-mercaptan)- 1,2,3-butatrien (**38**) bileşığının IR(KBr) spektrumunda, karakteristik C=C=C=C absorpsiyon bantları  $2027$  ve  $894 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. 1,1,2,4-(tert-nonyl-mercaptan)-1-buten-3-in (**39**) bileşığının IR(KBr) spektrumunda, (C≡C) üçlü bağlarına ait gerilme bandı keskin bir pik olarak  $\nu = 2137 \text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.

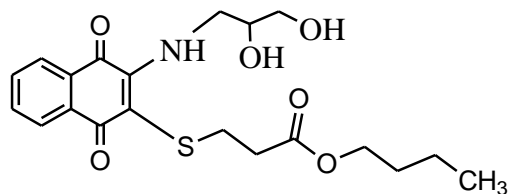
Bu çalışmada sentezlenen yeni kinon ve dien bileşiklerin literatur veri doğrultusunda biyolojik aktivite özelliğı göstereceğı ve organik kimya literatürüne katkı sağlayacağı düşünölmektedir.

## 5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ

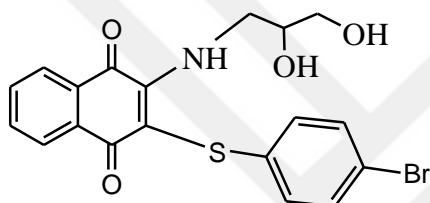




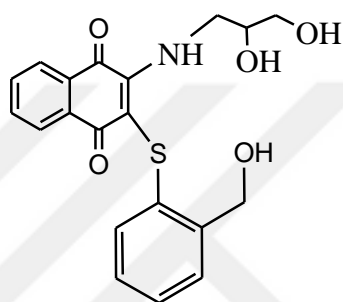
8



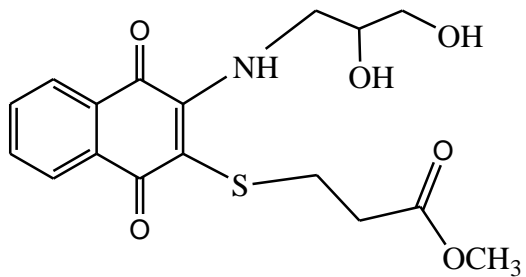
9



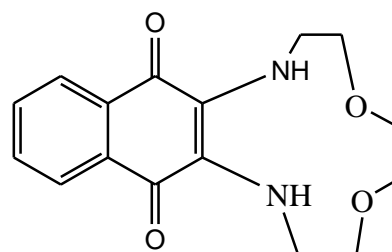
10



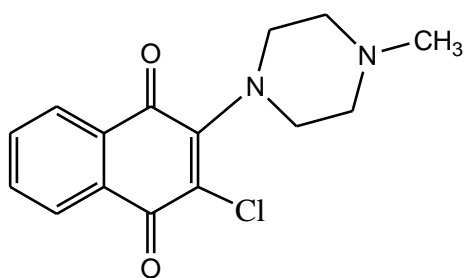
11



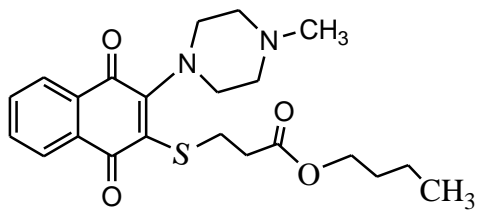
12



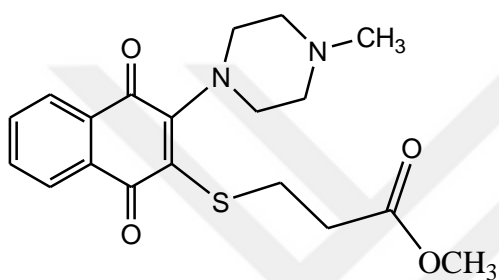
13



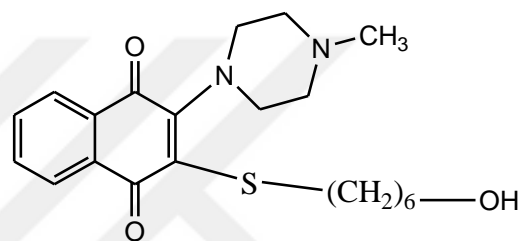
14



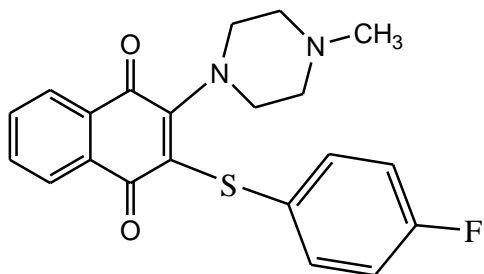
15



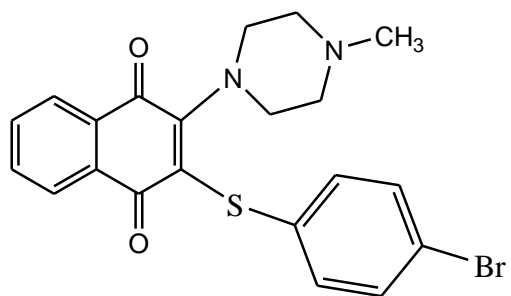
16



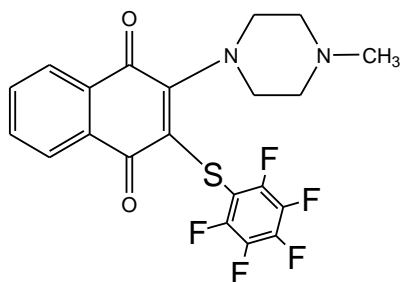
17



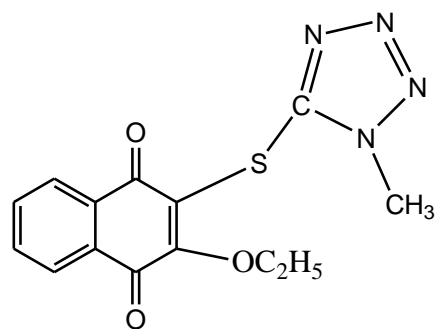
18



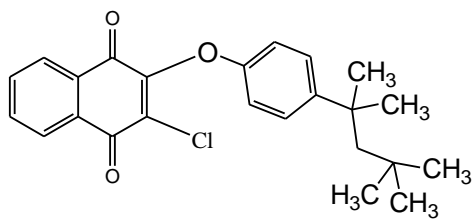
19



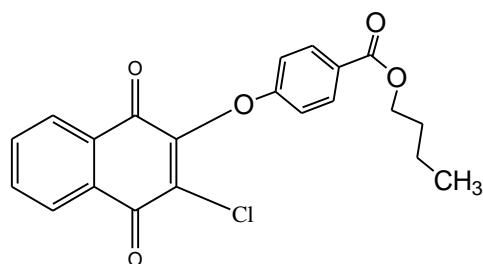
20



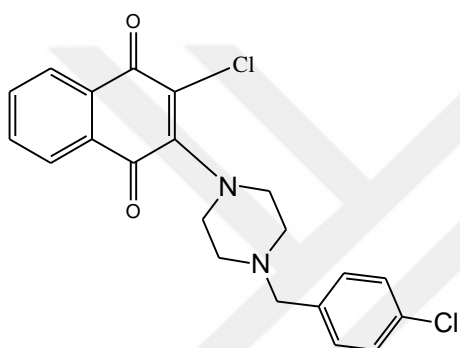
21



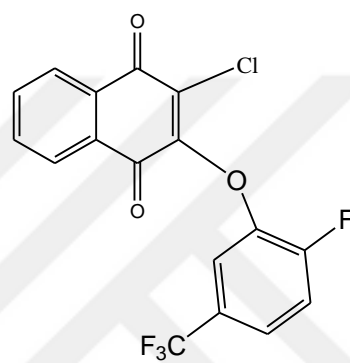
22



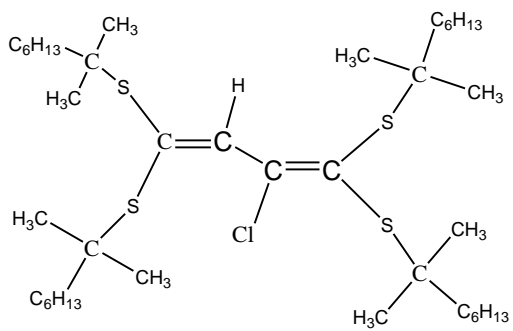
23



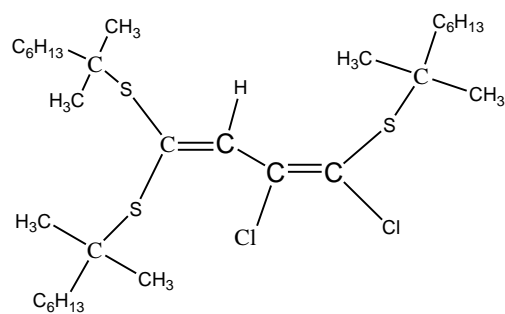
24



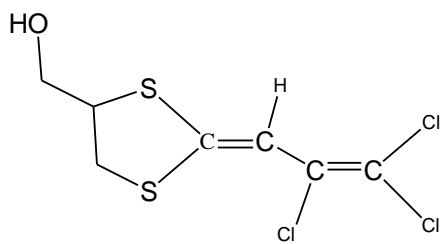
25



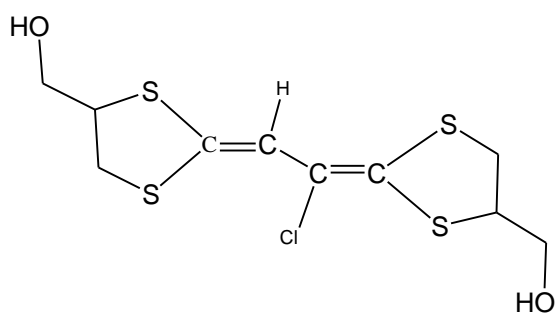
27



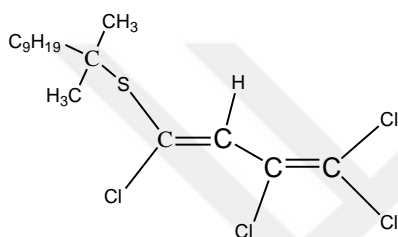
28



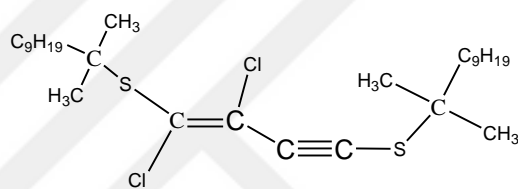
29



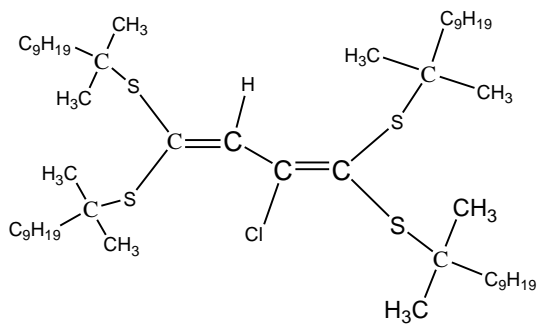
30



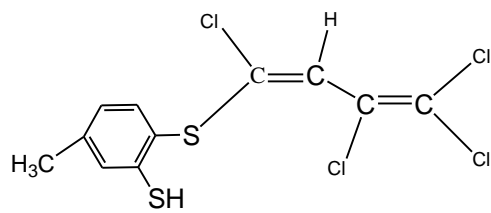
31



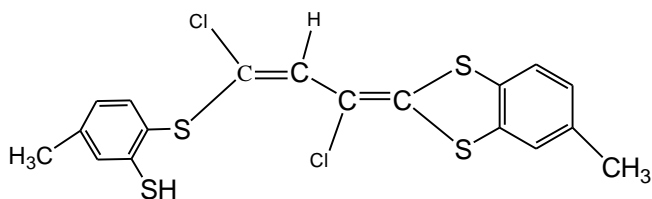
32



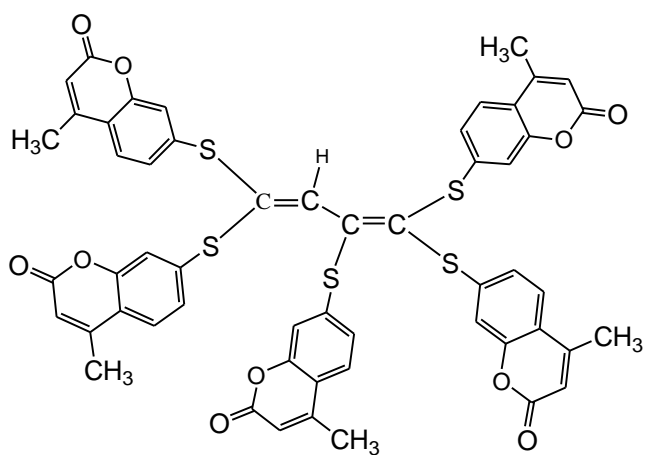
33



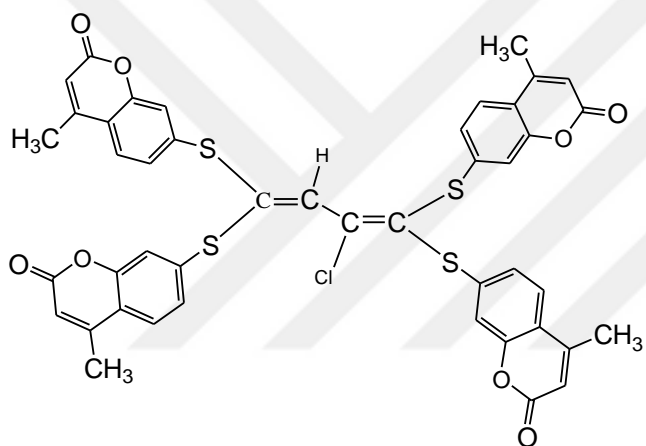
34



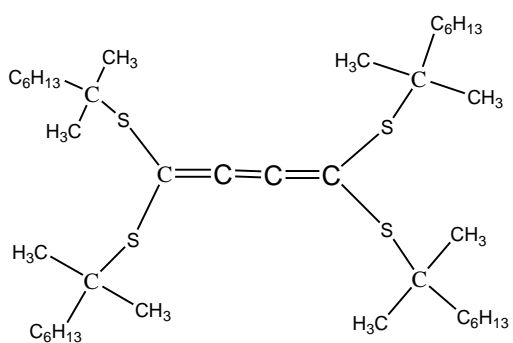
35



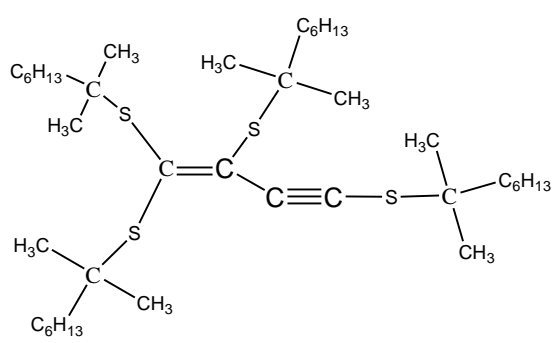
36



37



38



39

## KAYNAKLAR

- [1]. Reid, E.E., 1962, Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, *Chemical Publishing Co., Inc.*, New York, 48, 57.
- [2]. Zeise, W.C., 1834, *Ann. 11*, 5489.
- [3]. Solomons, G. Fryhle C. *Organik Kimya Kitabı*, s. 924.
- [4]. Young, L. Maw, G.A., 1958, *The Metabolism of Sulfur Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York., 53-56
- [5]. Challenger, F., Greenwood, D., 1949, *Biochem. J.*, 44, 87.
- [6]. Vertanen, A.L., 1962, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 1, 299.
- [7]. Libbey, L. M., Day, E.A., 1963, *J. Dairy Sci.*, 46,859.
- [8]. Emmans, D.B., Elliot, J.A., Beckett, D.C., 1966, *J. Dairy Sci.*, 49, 1325.
- [9]. Hinds, G.D., 1962, *Proc. Am. Petrol. Inst. Sect. VIII*, 42, 18.
- [10]. Turk, S.D., 1963, 'Thiols', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 8, Interscience Publishers, a division of John Wiley Sons, Inc., New York, 858-867.
- [11]. Reid, E.E., 1974, *Organic Chemistry of Thiol Group*, J. Wiley & Sons, I, 179-211.
- [12]. Reid, E.E., 1958, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, I, 13-75.
- [13]. Wardel, J.L., 1974, *The Chemistry of the Thiol Group*, J. Wiley & Sons, I, 211-215.
- [14]. Overman, L.E., Smoot, J. and Overman, J.D., 1974, *The Reduction Of Aryl Disulfides with Triphenylphosphine and Water*, *Synthesis*, 59-60, 68.
- [15]. Xan, J., Wilson, E. A., Roberts, L. D., Harton, N. H., 1941, "The Absorption of Oxygen by Mercaptans in Alkaline Solution" *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1139.
- [16]. Xan, J., Wilson, E. A., Roberts, L. D., Harton, N. H., 1941, "The Absorption of Oxygen by Mercaptans in Alkaline Solution" *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1139.
- [17]. Ullman, F., Foerst, W., 1983, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 23, VCH Verlagsgesellschaft, mbH.
- [18]. Lefave, G.M., Hayashi, F.Y., Fradkin, A.W., 1965, *U.S.Pat.* 3,258,495.
- [19]. Cameron, G.H., Duke, A.J., 1967, *U.S.Pat.* 3,352,810.
- [20]. Oswald, A.A., Griesbaum, K., 1966, *Organic Sulfur Compounds, Vol. II, Chap.9*.

- [21]. Alinezhad, H., Tajbakhah, M., Hamidi, N., 2009, Reductive amination of aldehydes and ketones using sodium borohydride in the presence of silica chloride under solvent-free conditions, *Chinese Chemical Society*, 21; 47-50.
- [22]. Bhor, M.D., Bhanushali, M.J., Nandurkar, N.S., Bahange, B.M., 2008, Direct reductive amination of carbonyl compounds with primary/secondary amines using recyclable water-soluble FeII/EDTA complex as catalyst. *Tetrahedron Letters*, 49; 965-969.
- [23]. Burjhardt, E.R., Coleridge, B.M., 2008, Reductive amination with 5-ethyl-2-methylpyridine borane, *Tetrahedron Letters*, 49; 5152-5155.
- [24]. Bondarev, O., Chirtian B., 2010, Indirect and direct catalytic asymmetric reductive amination of 2-tetralone, *Tetrahedron: Asymmetry*, 21; 1350-1354.
- [25]. Lai, R., Lee, C., Liu, S.T., 2008, One-pot reductive amination of aldehydes catalyzed by a hydrio-iridium(III) complex in aqueous medium, *Tetrahedron*, 64; 1213-1217.
- [26]. Imao, D., Fujihara, S., Yamamoto, T., Ohta, T., Ito, Y., 2005, Effective reductive amination of carbonyl compounds with hydrogen catalyzed by iridium complex in organic solvent and in ionic liquid. *Tetrahedron*, 61; 6988-6992.
- [27]. Cho, B.T., Kang, S.K., 2005, Direct and indirect reductive amination of aldehydes and ketones with solid acid-activated sodium borohydride under solvent-free conditions, *Tetrahedron*, 61; 5725-5734.
- [28]. Azizi, N., Akbari, E., Amiri, A.K., Saidi, M.R., 2008. Highly chemoselective reductive amination-coupling by one-potreaction of aldehydes, HMDS and NaBH<sub>4</sub>. *Tetrahedron Letters*, 49; 6682-6684.
- [29]. Cabral, S., Hulin, B., Kawai, M. 2007. Lithium borohydride: a reagent of choice for the selective reductive amination of cyclohexanones, *Tetrahedron letters*, 48; 7134-7136.
- [30]. Itoh, T., Nagata, K., Miyazaki, M., Ishikawa, H., Kuriha, A., Ohsawa, A. 2004. A selective reductive amination of aldehydes by the use of Hantzsch dihydropyridines as reductant, *Tetrahedron letters*, 60; 6649-6655.
- [31]. Heydari, A., Khaskar, S. Esfandiyari, M., Mahmood, T. 2007. A novel one-pot reductive amination of aldehydes and ketones with lithium perchlorate and zirconium borohydride-piperazine complexes, *Tetrahedron letters*, 63; 3363-3366.
- [32]. Dolezal, P., Machalicky, O., Pavelek, M., Kubec, P., Hradkova, K., Hrdina, R., Sulakova, R., 2005, *Reductive amination of cyclopentanone. Applied Catalysis A: General*, 286; 202-210.
- [33]. Chary, K.V.R., Seela, K.K., Naresh, D., Ramakanth, P., 2008, Characterization and reductive amination of cyclohexanol and cyclohexanone over Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Catalysis Communications*, 9; 75-81.

- [34]. Ikenega, T., Matsushita, K., Shinozawa, J., Yada, S., Takagi, Y., 2005, The effects of added ammonium chloride in the reductive amination of some carbonyl compounds over Ru and Pd catalysts., *Tetrahedron letters*, 61; 2105-2109.
- [35]. Firouzabadi, H., Iranpoor, N., Alinezhad, H., 2009, Micellar Media Catalyzed Highly Efficient Reductive Amination of Carbonyl Compounds with Bis(triphenylphosphine) (tetrahydroborato)zirconium(II), [Zr(BH<sub>4</sub>) (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>], as a New and a Highly Water Tolerant Tetrahydroborate Reducing Agent. *Journal of The Iranian Chemical Society*, 6(1); 177-186.
- [36]. Grenga, P.N., Sumbler, B.L., Beland, F., Priefer, R., 2009, Reductive amination agents: comparison of Na(CN)BH<sub>3</sub> and Si-CBH, *Tetrahedron letters*, 50; 6658-6660.
- [37]. Dutheuil, G., Bailly, L., Couve-Bonnaire, S., Pannecoucke, X., 2007, First enantio selective reductive amination of  $\alpha$ -fluoroenones. *Journal of Fluorine Chemistry*, 128; 34-39.
- [38]. Ahmet, F., Steven, J.M., 2006, A Review on the Use of Sodium Triacetoxyborohydride in the Reductive Amination of Ketones and Aldehydes, *Organic Process Research & Development*, 10, 971-1031.
- [39]. Heydari, A., Arefi, A., Esfandyari, M.J., 2007, Direct reductive amination of aldehydes and selective reduction of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carbonyl compounds by NaBH<sub>4</sub> in the presence of guanidine hydrochloride in water, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 274; 169-172.
- [40]. Anand R., Jyothi T. M., Rao, B. S., 2001, *Applied Catal.*, 208, 203-211.
- [41]. Srinivas, B., Kulkarni, S. J., Subrahmanyam, M., Rama Rao, A. V., 1995, *Zeolites*, 15, 660-662.
- [42]. Cioli, V., Corradino, C., Piccinelli D., Ricchi, M.G., Valeri P., 1984, A comparative pharmacological study of trazodone, etoperidone and 1-(m-chlorophenyl)piperazine, *Pharmacol Res Commun*, 16(1):85-100.
- [43]. Benfenati, E., Caccia, S., Della Vedova, F., 1987, 1-(o-Methoxyphenyl)piperazine is a metabolite of drugs bearing a methoxyphenylpiperazine side-chain, *J Pharm Pharmacol*, 39(4):312-3.
- [44]. Staack, R.F, Maurer, H.H., 2004, New designer drug 1-(3,4-methylenedioxybenzyl) piperazine (MDBP): studies on its metabolism and toxicological detection in rat urine using gas chromatography/mass spectrometry, *J Mass Spectrom*, 39(3):255-61.
- [45]. Nagase, T., Hotta, K., Morita, S., Sakai, K., Yamane, M., Omote, M., Mizusawa, H., 1991, [Pharmacological effects of the novel dopamine uptake inhibitor 1-[2-[bis(4-fluorophenyl)-methoxy]ethyl]-4-(3-phenylpropyl) piperazine dihydrochloride (I-893) on the central nervous system], *Nippon Yakurigaku Zasshi*; 98(2):121-41.
- [46]. Brunton, L.L, Lazo, J.S., Parker, K.L, 2006, Goodman & Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics, 11th ed. McGraw-Hill,; 461-500.

- [47]. Sweetman, S.C, 2002, Martindale: *The Complete Drug Reference*. 33rd ed. The Pharmaceutical Press, 271-314.
- [48]. Olson, K.R, 2004, editor. *Poisoning & Drug Overdose*. 4th ed. McGraw-Hill, 96-98.
- [49]. Budevari, S., 1989, editor. *The Merck Index*. 11th ed. Merck & Co., Inc.: 639.
- [50]. Cecchetti, V., Schiaffella, F., Tabarrini, O., Fravolini, A., 2000, (1,4 Benzothiazinyloxy) alkyl piperazine derivatives as potential antihypertensive agents, *Bioorg Med Chem Lett*,; 10(5): 465-8.
- [51]. Caccia, S., 2007, N-dealkylation of arylpiperazine derivatives: disposition and metabolism of the 1-aryl-piperazines formed, *Curr Drug Metab*, 8(6): 612-22.
- [52]. De Boer, D., Bosman, I.J., Hidvegi, E., et al. 2001, Piperazine-like compounds: a new group of designer drugs-of-abuse on the European market, *Forensic Sci Int*, 121(1-2):47-56.
- [53]. Trejbal, J., Pasek, J., Petrisko, 2007, *M.:Chem. Eng. Technol.* 30, 1506.
- [54]. Austin, H., Monastreio, E., 2004, Acute psychosis following ingestion of 'Rapture', *Australas Psychiatry*, 12(4):406-8.
- [55]. Srinivas, N., Gopal, D. V., Srinivas, B., Kulkarni, S. J., Subrahmanyam, M., 2002, *Micro. Mezo. Mater.*, 51 (1) 43-50.
- [56]. Neyland, O.Y., 1990, *Organic Chemistry*. M: VSH.
- [57]. Ovchinnikov, Y.A., 1987, *Bioorganic chemistry*, Moskva.
- [58]. Mir, M, Nikolaev, A.Y., 1989, *Biological chemistry*, Moskva.
- [59]. Eriksson, L.A., Himo, F., Siegbahn, E.M., Babacock, 1997, *G.T. //J. Phys. Chem. A*, P. 9496.
- [60]. Rijova, Ī.E., Klyuev, S.A., 2005, *Korshunov Readings: Proceedings of the Conference*, Tolyatti, p. 56.
- [61]. Keson, D., 1951, *Organic reactions*, Moskva, p. 270-336.
- [62]. Efros, L.S., Gorelik, M.V., 1982, Chemistry and Technology of Intermediates, *General organic chemistry*, Moskva, Leningrad, p. 830-847.
- [63]. Gorelik M.V., 1983, Chemistry of anthraquinones and their derivatives, *Moskva.: Chemistry*, p. 296.
- [64]. Bartona, D., Ollisa, V.D., 1982, '*General organic chemistry*' Moskva:Chemistry, p. 840-846.
- [65]. " *Encyclopedia of chemistry* ", 1988, N.1 M.: p. 278-279.

- [66]. Rabinoviç, V.A., Khavin, Z.Y., 1977, "*Brief Chemical Handbook* " L.: Chemistry, p. 131.
- [67]. Terrence, J., 1992, *Monks David Ross.*, 19-36
- [68]. Dianne, K. Newman & Roberto Kolter, 2000, 'A role for excreted quinones in extracellular electron transfer', *Nature* 405, 94-97.
- [69]. Baik, K. U., Song, G. Y., Kim, Y., Sok, D. E., and Ahn, B. Z., 1997, 2-Substitued Naphthazarins; Synthesis and Antitumor Activity.*Arch. Pharm. Med. Chem.*, 330, 377–382.
- [70]. Benthey, W. H., Robinson, R., and Weizmann, C., 1907, 3-Hydroxyphthalic and 3-Methoxyphthalic Acids and Their Derivatives.*J. Chem. Soc.*, 104–112.
- [71]. Chae, G. H., Song, G. Y., Kim, Y., Cho, H., Sok, D. E. and Ahn, B. Z., 1999, 2-or 6-(1-Azidoalkyl)-5,8-Dimethoxy-1,4-Naphthoquinone: Synthesis, Evaluation of Cytotoxic Activity, Antitumor Activity and Inhibitory Effect on DNA Topoisomerase-I.*Arch. Pharm. Res.*, 22, 507–514.
- [72]. Skelton, F. S., Bowman, C. M., Porter, T. H., and Folkers, K., 1971, New quinolinequinone inhibitors of mitochondrial reductase systems and reversal by coenzyme Q.*Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 43, 102–107.
- [73]. You, Y. J., Zheng, X. G., Kim, Y., and Ahn, B. Z., 1998, Naphthazarin derivatives: synthesis, cytotoxic mechanism and evaluation of antitumor activity.*Arch. Pharm. Res.*, 21, 595–598.
- [74]. Hans Nohl, 1986, Quinones in Biology: Functions in electron transfer and oxygen activation *Advances in Free Radical Biology & Medicine* Volume 2, Issue 1, Pages 211-279.
- [75]. P.J. O'Brien, 1991, Molecular mechanisms of quinone cytotoxicity *Chemico-Biological Interactions* Volume 80, Issue 1, Pages 1-41.
- [76]. İbiş C., Şahinler Ayla S., Cakan K., 2016, 'The Synthesis, Spectral, and Electrochemical Characterization of Novel Alkoxybenzoquinone Derivates' *Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol.53, pp. 748-753.
- [77]. İbiş C., Şahinler Ayla S., Toploğlu E., Yavuz Ş., 2016, 'Synthesis and characterization of Novel substituted and cyclic benzoquinone derivates' *Synthetic Communications*, vol 46, pp. 1694-1698.
- [78]. İbiş C., Şahinler Ayla S., 2014 'Synthesis and spectroscopic Evolution of Novel N-, S- and O- Substitued 1,4-Naphthoquinone Derivates', *Phosphorous Sulfur and Silicon and Related Elements*, vol. 186, pp. 2350-2356.
- [79]. İbiş C., Özsoy Güneş Z., Tuyun A.F., Şahinler Ayla S., Bahar H., Stasevych M.V., et al., 2016, 'Synthesis, antibacterial and antifungal evaluation of thio- or piperazinyl-substitued 1,4-naphthoquinone derivates' , *Journal of Sulfur Chemistry*, vol.1, pp. 1-11.

- [80]. İbiş C., Şahinler Ayla S., Bahar H., Srasevych M.V., Komarovska-Porokhnyavets O., Novikov V., 2015, 'Synthesis, characterization, and biological properties of novel piperidinolyl-piperidinyl-, and piperazinyl-substituted naphthoquinone compounds and their reactions with some thiols' *Phosphorus and Silicon and Related elements*, vol.190, pp.1422-1433.
- [81]. İbiş C., Tuyun A.F., Bahar H., Şahinler Ayla S., Srasevych M.V., Musyanovych, R.Y., Komarovska-Porokhnyavets O., Novikov V., 2014, 'Nucleophilic substitution reactions of 1,4-naphthoquinone and biologic properties of novel S-, S,S-, N-, and N,S-Substituted 1,4-naphthoquinone derivatives', *Medicinal Chemistry Research*, vol. 23, pp. 2140-2149.
- [82]. İbiş C., Tuyun A.F., Bahar H., Şahinler Ayla S., Srasevych M.V., Musyanovych, R.Y., Komarovska-Porokhnyavets O., Novikov V., 2013, 'Synthesis of novel 1,4-naphthoquinone derivatives: Antibacterial, and Antifungal Agents', *Medicinal Chemistry Research*, vol.22, pp. 2879-2888.
- [83]. İbiş C., Tuyun A.F., Bahar H., Şahinler Ayla S., Srasevych M.V., Musyanovych, R.Y., Komarovska-Porokhnyavets O., Novikov V., 2011, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46, 5861-5867.
- [84]. Şahinler Ayla S., Bahar H., Yavuz Ş., Hazer B., İbiş C., 2016, 'The synthesis and characterization of novel quinone-amine polymers from the reactions of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone and polyoxypropylenediamines', *Phosphorus Sulfur And Silicon And The Related Elements*, vol.191, pp. 438-443.
- [85]. İbiş C., Şahinler Ayla S., Asar H., 2014, 'Synthesis and spectral and electrochemical characterization of novel substituted 1,4-naphthoquinone and polyoxypropylenediamines' *Synthetic Communications*, vol.44, pp. 121-126.
- [86]. Repinskaya, İ.B., Shvarchberg, M.S., 2000, *Selected methods for the synthesis of organic compounds. Novosibirsk*: p. 284.
- [87]. Monakov, Y.B., Tolstikov, G.A., 1990, Catalytic polymerization of 1,3-dienes / science, p.211.
- [88]. Hendry, D. G., Mayo R. F., 1968, Dennis Scheutzle Oxidation of 1,3-Butadiene *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 7 (2), pp 136–145.
- [89]. Yoon, C., Yang, M.X., Somarjai, G.A., 1997, Hydrogenation of 1,3-butadiene on platinum surfaces of different structures, *Catalysis Letters*, June, Volume 46, Issue 1, pp 37–41.
- [90]. Yamashita, S., Atomari, S., Konjiya, S., Miyagawa, 1973, *T.J. Apply. Poly. Sci.*, 1-chloro-3-butadiene copolymers. I. Synthesis of copolymer with 1,3-butadiene and physical properties of its vulcanizate, 17, 3049,
- [91]. İbiş, C., Şahinler Ayla S., Asar, H., 2014, Synthesis and spectral and electrochemical Characterization of Novel Substituted 1,4- Naphthoquinone Derivates. *Synthetic Communications: An International Communication of Synthetic Organic Chemistry*.

- [92]. Ahmed Hassen Shntaif Alsryfy, Prof. Dr. Cemil İbiş, Yüksek Lisans Tezi '*Bazı yeni N-S-,O- süstitüe naftakinon bileşiklerinin sentezi*', 2013.
- [93]. Frack,C.E., Blackham, A.U., 1950, Free-radical initiated dimerization, *j.am. chem. Soc.*,72, 32.



## ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Elvira BABAYEVA
Doğum Yeri	Azerbaycan
Doğum Tarihi	03.08.1986
Uyruğu	<input type="checkbox"/> T.C. <input checked="" type="checkbox"/> Diğer:
Telefon	+90 507 636 09 55
E-Posta Adresi	elvirababayeva@hotmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Bakü Devlet Üniversitesi
Fakülte	Kimya
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	2008

Yüksek Lisans	
Üniversite	Bakü Devlet Üniversitesi
Enstitü Adı	Bakü Devlet Üniversitesi
Anabilim Dalı	Kimya
Programı	Kimyanın eğitim yöntemleri
Mezuniyet Tarihi	2010

Doktora	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Anabilim Dalı
Programı	Program Adı
Mezuniyet Tarihi	05.10.2017

Makale ve Bildiriler	
<p>[1]. Babayeva, E.F., Ahmedova, R.A., Babayeva, F.A., Piriye N.N., Development of a conceptual technological scheme for the conversion of methanol to dimethyl ether. <i>Processes of petrochemistry and oil processing</i>, 2011, 12, №4(48), p.280-286.</p>	
<p>[2]. Babayeva, F.A., Ahmedova, R.A., Babayeva, E.F., Piriye N.N., Alternative motor fuels based on methanol. <i>Processes of petrochemistry and oil processing</i>, 2011, 12, №3 (47), p. 203-209.</p>	

- [3]. Ahmedova, R.A., Babayeva, E.F., Babayeva, F.A., Piriyevev N.N., Obtaining of lower olefins from methanol / *Materials of Resp. scientific. Conf., The 85th anniversary of the birth of Academician T.N. Shakhhtakhtinsky*, Baku, October 27-28, 2011.
- [4]. Babayeva, E.F., Ahmedova, R.A., Babayeva, F.A., Piriyevev N.N., Conversion of methanol to modified H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zeolite-containing catalysts / *Theses of the reports of the 6th All-Russian Zeolite Conference. Zeolites and mesoporous materials: Achievements and prospects*, June 14-16, 2011, Zvenigorod, p.167-168.
- [5]. Babayeva, E.F., Ahmedova, R.A., Babayeva, F.A., Obtaining of dimethyl ether from methanol / *Materials of the Republican Scientific Conference, dedicated to the 89th anniversary of the National Leader Heydar Aliyev*, Baku State University, Faculty of Chemistry, May 15-16, Baku-2012, p. 90-91
- [6]. Piriyevev N.N., Babayeva, E.F., Ahmedova, R.A., Babayeva, F.A., Acquisition of ecologically clean engine fuel by using alternative raw material (methanol) / *Institute of Additives Chemistry of ANAS - Republican Scientific Conference dedicated to the 100th anniversary of academician AMGuliyev*, Baku - 2012, p. 144-145.
- [7]. Babayeva, E.F., Babayeva, F.A., The role of independent work in the formation of students' scientific knowledge in chemistry classes / *Scientific-theoretical and methodical textbook at the Chemistry School* / 1 (29) 2010, p.49-57.
- [8]. Babayeva, E.F., Azizov, A., Methods of organization and teaching of experiment in chemistry / *Pedagogical University News*, 2009, №2, p.217-222.
- [9]. Babayeva, E.F., Azizov, A., Improving demonstration practices in curative chemistry classes / *Pedagogical University News*, 2009, №5, p.253-258.
- [10]. Babayeva, E., Azizov, A., Theoretical and practical organization of demonstrative experiments in chemistry classes / *Materials of the Republican Scientific Conference dedicated to the 90th anniversary of Baku State University*, Faculty of Chemistry, May 22-23, Baku-2009, p.63-65.
- [11]. Babayeva, E.F., İbrahimov H., Babayeva, F.A., Piriyevev N.N., "Acid-Base Properties of Zn, Ga- Containing Zeolite Catalysts and their Activity in Associated Gas Conversion to Liquid Hydrocarbons" from *2012 IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions*.
- [12]. İbiş, C., Babayeva, E., Amino ve Tiyo Süstitüe Naftokinon Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. 2. *Ulusal Organik Kimya Kongresi / Bilkent Üniversitesi – Ankara* / 24-26 Eylül 2014.