



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



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**2,3-DİKLOR-1,4-NAFTAKİNON'DAN N-; N-,S-; S-; S-,S-
SÜBSTİTÜE YENİ NAFTAKİNON TÜREVLERİNİN
SENTEZİ**

Dinara TULEGENOVA

Kimya Anabilim Dalı

Organik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Cemil İBİŞ

Haziran, 2015

İSTANBUL

Bu çalışma 24.06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



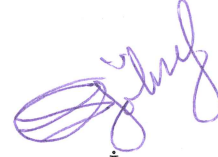
İmza

Prof.Dr.Cemil İBİŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof.Dr.Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

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



İmza

Prof.Dr. Mustafa BULUT
Marmara Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



İmza

Prof.Dr. Belkız BİLGİN ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliđinin 38252 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda beni her zaman yönlendiren ve her türlü konuda bana yardımcı olan değerli hocam Prof.Dr. Cemil İBİŞ'e sonsuz teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresinde gösterdiği ilgi ve desteğinden dolayı, sayın hocam Prof.Dr.F.SerpilGÖKSEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimimde her zaman eğitimlerini, ilgisini ve bilgilerini esirgemeyen hocam Doç.Dr. Nihal ONUL'ateşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca ve tezin hazırlanmasında bana her türlü yardım edip, gösterdikleri ilgi ve destekleri için değerli hocalarım Dr.Hakan BAHAR'a, Araş. Gör.Dr. Sibel ŞAHİNLER AYLAY'a, Araş. Gör.Dr. Funda ÖZKÖK'e ve çalışmanın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi MERLAB'ta çalışan görevlilere, sonsuz teşekkürler ederim.

Eğitim süresi boyunca sürekli yanımda olan, ilgi ve destek veren değerli arkadaşlarım Aigerim KİSTAUBAYEVA'ya, Elvira BABAYEVA'ya, Makpal ANLAMASSOVA'ya, Nurlan MUMINOV'a çok teşekkür ederim.

Her zaman sevgi ve destekleriyle yolumu aydınlatan ailem; çok kıymetli babam Temirgali TULEGENOV'a, değerli annem Baktılı TULEGENOVA'ya, sayın kardeşlerim ve yakınlarım Anara TULEGENOVA'ya, Gulnara TULEGENOVA'ya, Znanılsın TULEGENOVA'ya teşekkürü borç bilirim.

Haziran, 2015

Dinara TULEGENOVA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. KİNONLAR	3
2.1.1. Kinonlar Hakkında Genel Bilgiler	3
2.1.2. Kinonların Sentezi	6
2.1.3. Kinonların Fiziksel Özellikleri.....	9
2.1.4. Kinonların Kimyasal Özellikleri ve Reaksiyonları	10
2.1.5. Naftakinonların Elde Edilme Yöntemleri	13
2.1.6. Naftakinonların ve Türevlerinin Reaksiyonları	15
2.1.7. Kinonların ve Naftakinonların ve Onların Türevlerinin Kullanım alanları ve önemi	21
2.2. İNDOLLER	24
2.2.1. İndollere Genel Bilgiler	24
2.2.2. İndol Halkasının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	25
2.3. TİYOLLER.....	26
2.3.1. Tiyoller Hakkında Genel Bilgiler	26
2.3.2. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	27
2.3.3. Tiyollerin Reaksiyonları	29
2.3.4. Tiyollerin Sentezi	35
2.3.5. Tiyollerin Kullanımı ve Önemi.....	37
2.4. AMİNLER	38
2.4.1. Genel Bilgi	38

2.4.2. Aminlerin Oluşumu ve Özellikleri.....	39
2.5.2.1. <i>Aminlerin Fiziksel Özellikleri</i>	39
2.5.2.2. <i>Aminlerin Kimyasal Özellikleri</i>	40
2.5. TİYOETERLER	41
2.5.1. Tiyoeterler Hakkında Genel Bilgiler ve Fiziksel Özellikler	41
2.5.2. Tiyoeterlerin Elde Edilme Yöntemleri.....	41
2.5.3. Tiyoeterlerin reaksiyonları	44
2.5.4. Tiyoeterlerin Kullanımı ve Önemi	48
2.6. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	49
2.6.1. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon	49
2.6.2. İndol	49
2.6.3. Metil 3-Merkaptopropiyonat.....	49
2.6.4. Butil 3-Merkaptopropiyonat	50
2.6.5. Ter-nonil merkaptan.....	50
2.6.6. Metil 1H-indol-3-karboksilat	50
2.6.7. N ¹ -N ¹ -Dietilenamin.....	51
2.6.8. 2- Metil indol	51
2.6.9. 2,4-Dimetil benzentiylol	51
2.6.10. ter-Dodesilmerkaptan.....	52
2.6.11. 4-Metoksi indol	52
2.6.12.4-Fluorotiyofenol	52
2.6.13. 1-Heksadekantiylol	53
2.6.14. İndol-3-karbaldehit	53
2.6.15. 1-Dekantiylol	53
2.6.16. 5-Metoksi indol	54
3. MALZEME VE YÖNTEM	55
3.1. YENİ N-, S- SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ	55
3.1.1. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon ile İndol'ün Reaksiyonu:	55
3.1.2. 2-Klor-3-(1H-indol-3-il)naftalen-1,4-dion (3) ile Metil 3-merkaptopropionat'ın (5) Reaksiyonu:	60
3.1.3. 2-klor-3-(1H-indol-3-il)naftalen-1,4-dion (3) ile Butil 3-merkaptopropionat'ın (7) Reaksiyonu:	63
3.1.4. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) ile Tersiyer Nonil merkaptan'ın (9) Reaksiyonu:	66

3.1.5. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) ile Metil 1H-indol-3-karboksilat'ın (11) Reaksiyonu:	69
3.1.6. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) ile N'-N'-Dietilenamin'in (13) Reaksiyonu:...	72
3.1.7. 2-(2-(dietilamino)etilamino)-3-klornaftalen-1,4-dion (14 ^[76]) ile Metil 3-merkaptopropionat'ın (5) Reaksiyonu:	75
3.1.8. 2-(2-(dietilamino)etilamino)-3-klornaftalen-1,4-dion (14 ^[76]) ile Butil 3-merkaptopropionat'ın (7) Reaksiyonu:	78
3.1.9. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) ile 2-Metil indol'ün (17) Reaksiyonu:	82
3.1.10. 2-klor-3-(2-metil-1H-indol-il)naftalen-1,4-dion (18) ile 2,4-Dimetil benzentiyol'un (19) Reaksiyonu	85
3.1.11. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) ile Dodesil merkaptan'ın (21) Reaksiyonu:	88
3.1.12. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) ile 4-metoksi-1-H-indol'in (23) Reaksiyonu:	90
3.1.13. 2-klor-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (24) ile 4-florotiyofenol'in (25) Reaksiyonu:.....	93
3.1.14. 2-klor-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (24) ile 1-heksadekantiyol'in (27) Reaksiyonu:	96
3.1.15. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) ile İndol-3-karbadehit'in (29) Reaksiyonu:	100
3.1.16. N-süstitüe (30) bileşiğiile 1-Dekantiyol'in (31) Reaksiyonu:	102
4. BULGULAR	106
4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER .	106
4.2. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ	106
4.2.1. Sentez Yöntemi 1	106
4.2.2. Sentez Yöntemi 2	107
4.3. SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER	107
4.3.1. Deneme 1: 2-klor-3-(1H-indol-3-il)naftalen-1,4-dion (3), 2-klor-3-(3-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksenaftalen-3-il)-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (4).	107
4.3.2. Deneme 2: 2-İndol-3-Metil 3-merkaptopropionat-1,4-naftakinon(6).....	108
4.3.3. Deneme 3: 2-İndol, 3- Butil 3-merkaptopropionat-1,4-naftakinon (8).....	108
4.3.4. Deneme 4: 2,3-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)naftalen-1,4-dion (10).....	109
4.3.5. Deneme 5: Metil-1-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksenaftalen-3-il) 1H-indol-3-karboksilat(12)	109
4.3.6. Deneme 6: 2-(2-(dietilamino)etilamino)-3-klornaftalen-1,4-dion (14)	110
4.3.7. Deneme 7: Metil3-(2-(2-dietilamino)etilamino)-1,4-dihidro-1,4-diksonaftalen-3-iltiyo)propionat (15)	110
4.3.8. Deneme 8: Butil-3-(2-(2-dietilamino)etilamino)-1,4-dihidro-1,4-diksonaftalen-3-iltiyo)propionat (16).....	111
4.3.9. Deneme 9: 2-klor-3-(2-metil-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion (18).....	111

4.3.10. Deneme 10: 2-(2,4-dimetilfeniltiyo)-3-(3-metil-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion (20).....	112
4.3.11. Deneme 11: 2-(2-metilundekan-2-iltiyo)-3-klornaftalen-1,4-dion (22).....	112
4.3.12. Deneme 12: 2-klor-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion (24) ...	113
4.3.13. Deneme 13: 2-(4-florofeniltiyo)-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (26)	113
4.3.14. Deneme 14: 2-(heksadeciltiyo)-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (28)	114
4.3.15. Deneme 15: 1-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksonftalen-3-il)-1H-indol-3-karbaldehit(30)	114
4.3.16. Deneme 16: 2,3-bis(deciltiyo)naftalen-1,4-dion (32)	115
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	116
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ.....	119
KAYNAKLAR	122
ÖZGEÇMİŞ.....	128

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: o-Benzokinon ve p-benzokinon yapıları.	4
Şekil 2.2: 1,2-; 1,4-; 2,6- naftakinon yapıları.....	4
Şekil 2.3: Antrasenin bazı türevlerinin ve 9,10-Fenantrakinon, Asenaften ve Krisen yapıları.	4
Şekil 2.4: Kinoniminler yapıları.....	6
Şekil 2.5: K ₁ ve K ₂ vitaminleri.....	6
Şekil 2.6: İlaçta kullanılan bazı kinonların yapıları.....	24
Şekil 2.7: Bazı biyolojik aktif kinonların yapıları.....	25
Şekil 2.8: Antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri olan kinonların yapıları.....	25
Şekil 2.9: IUPAC sistemi boyunca tiyollerin isimlendirilmesine örnekler.....	27
Şekil 2.10: Tiyoterlerin adlandırılması.....	28
Şekil 2.11: 2,3-Diklor-1,4-naftakinon'un yapısı.....	50
Şekil 2.12: İndol'un yapısı.....	50
Şekil 2.13: Metil 3-Merkaptopropiyonat'ın yapısı.....	50
Şekil 2.14: Butil 3-Merkaptopropiyonat'ın yapısı.....	51
Şekil 2.15: Ter-nonil merkaptan'ın yapısı.....	51
Şekil 2.16: Metil 1H-indol-3-karboksilat'ın yapısı.....	51
Şekil 2.17: N'-N'-Dietilenamin'in yapısı.....	52
Şekil 2.18: Metil indol'un yapısı.....	52
Şekil 2.19: 2,4-Dimetil benzentiylol'un yapısı.....	52
Şekil 2.20: ter-Dodesilmerkaptan'ın yapısı.....	53
Şekil 2.21: Metoksi indol'un yapısı.....	53
Şekil 2.22: 4-Fluorotiyofenol'un yapısı.....	53
Şekil 2.23: 1- Heksadekantiylol'un yapısı.....	54
Şekil 2.24: İndol-3-karbaldehit'in yapısı.....	54
Şekil 2.25: 1-Dekantiylol'un yapısı.....	54
Şekil 2.26: 5-Metoksi indol'un yapısı.....	55
Şekil 3.1: 3 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	57
Şekil 3.2: 3 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	57
Şekil 3.3: 3 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	58
Şekil 3.4: 3 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.....	58
Şekil 3.5: 4 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.....	59
Şekil 3.6: 4 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	59
Şekil 3.7: 4 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.....	60

Şekil 3.8: 4 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.	61
Şekil 3.9: 6 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.	62
Şekil 3.10: 6 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	62
Şekil 3.11: 6 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	63
Şekil 3.12: 6 Nolu Bileşiğin MS [-ESI] Spektrumu.	64
Şekil 3.13: 8 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.	65
Şekil 3.14: 8 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	65
Şekil 3.15: 8 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	66
Şekil 3.16: 8 Nolu Bileşiğin MS [-ESI] Spektrumu.	67
Şekil 3.17: 10 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.	68
Şekil 3.18: 10 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	68
Şekil 3.19: 10 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	69
Şekil 3.20: 10 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.	70
Şekil 3.21: 12 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.	71
Şekil 3.22: 12 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	71
Şekil 3.23: 12 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	72
Şekil 3.24: 12 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.	73
Şekil 3.25: 14 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.	74
Şekil 3.26: 14 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	74
Şekil 3.27: 14 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	75
Şekil 3.28: 14 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.	76
Şekil 3.29: 15 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.	77
Şekil 3.30: 15 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	78
Şekil 3.31: 15 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	79
Şekil 3.32: 15 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.	80
Şekil 3.33: 16 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.	81
Şekil 3.34: 16 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	82
Şekil 3.35: 16 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	83
Şekil 3.36: 16 No'lu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.	83
Şekil 3.37: 18 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.	84
Şekil 3.38: 18 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	85
Şekil 3.39: 18 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	85
Şekil 3.40: 18 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.	86
Şekil 3.41: 20 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.	87
Şekil 3.42: 20 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	87
Şekil 3.43: 20 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	88

Şekil 3.44: 20 Nolu Bileşiğin MS [- ESI] Spektrumu.	88
Şekil 3.45: 22 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.	89
Şekil 3.46: 22 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	90
Şekil 3.47: 22 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	90
Şekil 3.48: 22 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.	91
Şekil 3.49: 24 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu	92
Şekil 3.50: 24 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	93
Şekil 3.51: 24 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	94
Şekil 3.52: 24 Nolu Bileşiğin MS [-ESI] Spektrumu.	95
Şekil 3.53: 26 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.	96
Şekil 3.54: 26 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	97
Şekil 3.55: 26 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	97
Şekil 3.56: 26 Nolu Bileşiğin MS [-ESI] Spektrumu.	98
Şekil 3.57: 28 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.	99
Şekil 3.58: 28 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	100
Şekil 3.59: 28 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	101
Şekil 3.60: 28 Nolu Bileşiğin MS [-ESI] Spektrumu.	102
Şekil 3.61: 30 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.	103
Şekil 3.62: 30 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	103
Şekil 3.63: 30 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	104
Şekil 3.64: 30 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.	105
Şekil 3.65: 32 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.	106
Şekil 3.66: 32 No'lu Bileşiğin ¹ H-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	106
Şekil 3.67: 32 No'lu Bileşiğin ¹³ C-NMR (CDCl ₃) Spektrumu.	107
Şekil 3.68: 32 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.	107

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2. 1: Bazı kinonların özellikleri.....	9
Tablo 2. 2: Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri.....	28

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Kısaltmalar	Açıklama
CAS	: Chemical Abstracts Service
DMSO	: Dimetilsülfoksit
Et	: Etil
Et₃N	: Trietilamin
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
Me	: Metal
TMSO	: 3-Trimetilsilil-2-oksazolidinon

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

2,3-DİKLOR-1,4-NAFTAKİNON'DAN N-; N,S-; S-; S,S- SÜBSTİTÜE YENİ NAFTAKİNON TÜREVLERİNİN SENTEZİ

Dinara TULEGENOVA

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Cemil İBİŞ

Kinon bileşikleri, biyo aktif özelliklerinden dolayı çok büyük öneme sahiptirler. Kükürt içeren bileşiklerin de farmakolojik çalışmalar sonucunda anti-bakteriyel, anti-mantar, anti-sıtma ve anti-tümör etkilerinin olduğu kanıtlanmıştır. İndoller de önemli ve ayrıcalıklı yapıya sahiptir. İndollerin türevleri ilaç sektöründe çokça kullanılır. Agrokimya ve doğal ürünlerde de önemli biyolojik aktivite gösterirler.

Bu çalışmanın ilk aşamasında klorform veya diklormetan ve organik baz olarak trietil amin varlığında 2,3-Diklor-1,4-naftakinona indol ve türevlerini reaksiyona sokarak N-sübstitüe başlangıç maddeleri **(3, 14, 18, 24, 30)** sentezlendi. 2-klor-3-(1H-indol-3-il)naftalen-1,4-dion **(3)**, 2-(2-(dietilamino)etilamino)-3-klornaftalen-1,4-dion **(14)** bileşiklerinden etanol ve sodyum karbonat ortamında metil-3-merkaptopropionat (5), butil-3-merkaptopropionat (7) kullanılarak bilinmeyen yeni S-sübstitüe bileşikleri 2-indol-3-metil-3-merkaptopropionat-1,4-naftakinon **(6)**, 2-indol-3-butil-3-merkaptopropionat-1,4-naftakinon **(8)** ve metil-3-(2-(2-dietilamino)etilamino)-1,4-dihidro-1,4-diksonaftalen-3-iltiyo)propionat **(15)**, butil-3-(2-(2-dietilamino)etilamino)-1,4-dihidro-1,4-diksonaftalen-3-iltiyo)propionat **(16)** bileşiklerielde edildi. 2-klor-3-(2-metil-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion **(18)** bileşiğini 2,4-dimetil benzentiyol (19) ile reaksiyona sokarak 2-(2,4-dimetilfeniltiyo)- 3-(3-metil-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion **(20)** bileşiği sentezlendi. Aynı ortamda 2-klor-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion **(24)** bileşiğine 4-flortiyofenol'i (25), 1-heksadekantiyol'ü (27) tiyollerini katarak yeni 2-(4-florofeniltiyo)-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion **(26)** ve 2-

(heksadeciltiyo)-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion **(28)** bileşikleri sentezlendi. 1-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksonftalen-3-il)-1H-indol-3-karbaldehit **(30)** bileşiğinden 1-dekantiyol'ü **(31)** kullanılarak 2,3-bis(desiltiyo)naftalen-1,4-dion **(32)** bileşiği elde edildi.

2,3-Diklor-1,4-naftakinondan sodyum karbonat varlığında etanolda 1:2 mol ortamda tert-nonil merkaptan'ı **(9)** ve dodesil merkaptan'ı **(21)** kullanarak 2,3-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)naftalen-1,4-dion **(10)**, 2,3-bis(2-metilundekan-2-iltiyo)naftalen-1,4-dion **(22)** bileşikleri elde edildi.

2,3-Diklor-1,4-naftakinonun diklormetan ve trietil amin varlığında metil 1H-indol-3-karboksilat **(11)** ile reaksiyonundan metil-1-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksonaftalen-3-il) 1H-indol-3-karboksilat **(12)** bileşiği elde edildi

Elde edilen bu yeni bileşikler kolon kromatografisi ile ayrılıp saflaştırıldıktan sonra, yapıları mikroanaliz, NMR (¹H-NMR, ¹³C-NMR), FT-IR, MS spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı.

Haziran 2015, 146 sayfa

Anahtar kelimeler: Kinon, Naftakinon, İndol, N-nükleofil, S-nükleofil, 2,3-Diklor-1,4-naftakinon

SUMMARY

M.Sc. THESIS

THE SYNTHESIS OF NEW N-; N,S-; S-; S,S- SUBSTITUTED NAPHTHOQUINONE DERIVATIVES FROM THE 2,3-DICHLORO-1,4- NAPHTHOQUINONE

Dinara TULEGENOVA

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Cemil İBİŞ

Quinone compounds have a very important role in the different biological processes. Also as show result of pharmacological studies sulfur-containing compounds poved all the effects like anti-bacterial, anti-fungal, anti-malarial and anti-tumor. Indoles also have important privilege structure and their derivatives use in the pharmaceutical industry, also exhibit significant biological activity in the agrochemical and natural products.

In this study, the first step in chloroform or dichloromethane and triethyl amine such as an organic base, 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone and indole, indole's derivatives thereof by reacting were synthesized starting material N-substituted (**3**, **14**, **18**, **24**, **30**). Unknown new S-substituted compounds like 2-indol-3-methyl-3-mercaptopropionate 1,4-naphthoquinone (**6**), 2-indol-3-butyl-3-mercaptopropionate 1,4-naphthoquinone (**8**) and methyl-3- (2- (2-diethylamino) ethylamino) -1,4-dihydro-1,4-diksonaftal-3 ylthio) propionate (**15**), butyl-3- (2- (2-diethylamino) ethylamino) - 1,4-dihydro-1,4-diksonaftal-3-ylthio) propionate (**16**) were synthesized in ethanol and sodium carbonate environments, by reaction of 2-chloro-3- (1H-indol-3-yl) naphthalene-1,4-dione (**3**), 2- (2- (diethylamino) ethylamino) -3-klornaftal-1,4-dione (**14**) withmethyl-3-mercaptopropionate (5) and butyl-3-mercaptopropionate (7).

The compound 2- (2,4-dimetilfeniltiyo) - 3- (3-methyl-1H-indol-1-yl) naphthalene-1,4-dione (**20**) was synthesized by reaction 2-chloro-3- (2-methyl-1H-indol-1-yl) naphthalene-1,4-dione (18) with 2,4-dimethyl benzenethiol (19).

In the same conditions, new compounds 2-(4-fluorophenylthio)-3-(4-methoxy-1H-indol-1-yl)naphthalene-1,4-dione (**26**) and 2-(heksadeciltiyo)-3-(4-methoxy-1H-indol-1-yl)naphthalene-1,4-dione (**28**) were synthesized by reaction of 2-chloro-3-(4-methoxy-1H-indol-1-yl)naphthalene-1,4-dione (24) with thiols like 4-flortiyofenol (25), 1-heksadekantiyol (27).

Using 1- (2-chloro-1,4-dihydro-1,4-dioksonftal-3-yl) -1H-indole-3-carbaldehyde (30) and 1-decanthiol from compound (31) was obtained 2,3-bis (decylthio) naphthalene-1,4-dione (**32**) compound.

By reaction of 2,3-Dichloro-1,4-naphthoquinone in ethanol in the presence of sodium carbonate 1: 2 mol environment with tert-nonyl mercaptane (9) and dodecyl mercaptane (21) were synthesized 2,3-bis (2-methyloktan-2 ylthio) naphthalene-1,4-dione (**10**), 2,3-bis (2-metilundek-2-ylthio) naphthalene-1,4-dione (**22**) compounds.

The compound methyl-1- (2-chloro-1,4-dihydro-1,4-dioksnaftalen- 3-yl)1H-indole-3-carboxylate (12) was obtained by reaction in the presence dichloromethane and triethyl amine of 2,3-Dichloro-1,4-naphthoquinone with methyl 1H-indole-3-carboxylate (11).

Obtained new compounds were separated of colonoscopy chromatography, then the structure of theirs was determine by using micro analysis, NMR (1H-NMR, 13C-NMR), FT-IR, MS spectroscopic methods.

June 2015, 146 pages

Keywords: Quinone, Naphthoquinone, Indole, N-nucleophile, S-nucleophile, 2,3-Dichloro-1,4-naphthoquinone

1. GİRİŞ

Anti-sıtma ajanı olarak kullanılan kinakina ağacının yapı ve özelliğinin araştırılması sonucunda kinonlar elde edildi. İlk defa kinonlar hakkında bilgilere A.A. Voskresenski çalışmalarında rastlanır. (1839). Voskresenski'yin benzokinon çalışmalarına F.Veler devam etti ve benzokinonla hidrojen sülfid reaksiyonu ile hidrokinonu elde etti [1]. Kinon bileşikler, biyolojik aktivitelerinden dolayı büyük önem taşırlar [2].

Kinonlar, doğada bulunur ve tüm gelişen ülkelerde endüstriyel olarak üretilmektedir. Eskiden kinonların ilk ve bugünlerde de hala büyük kullanım alanı boya endüstrisidir. Şu anda, quinoidal bileşikler boyalar ve luminofor olarak fotoğraf ve elektrofotograf, optik guantum jeneratörde (lazerler), sıvı kristal ve fotokromik malzemeler, ve sintilatörler olarak da kullanılır [3].

Bununla birlikte, kinonların değeri boya kimya ile sınırlı değildir. Kinonların biyolojik aktivitesi hakkında bilgilerimiz sadece K vitamini grubunun bulunması ile değil, aynı zamanda ilaçlar, herbisitler, fungusitler, ve bitki büyüme düzenleyicileri sentez çalışmalarında büyük ölçüde keşfedildi [4].

Kinonlar analitik reaktifler, polimer değıştiriciler, fotodirençler, ve katalizör olarak kullanılmaktadır. Halojeno ve siyano-kinonlar vazgeçilmez dehidrojenasyon ajanları olarak organik sentezde kullanılır, 2,3-diklor-5,6-disiyano-1,4-benzokinon ise en güçlü organik oksidanlarından birisidir [5].

Kinon bileşikler, biyoloji ile ilgili farklı işlemleri anlamakta çok büyük öneme sahiptirler [2]. Ayrıca farmakolojik çalışmalar kinonların anti-bakteriyel, anti-mantar, anti-sıtma ve anti-tümör etkinliklerini de kanıtlamıştır. Kinonların birçoğu vitamin aktivitesine (K_1 , K_2) sahip olmakla birlikte herbisit, fungusit ve bitki büyüme ajanı olarak da etkinlik gösterirler [6].

Kinon bileşiklerinin eczacılıkta ilaç aktif maddesi olarak kullanıldığı ve sentezlenen bazı kinon bileşiklerinin ile US-Patent alındığı bilinmektedir. Merkaptokinonlar fungusit

olarak oldukça değerli bileşiklerdir. Saflaştırma olmaksızın kullanılabilir olmaları onlara pratiklik kazandırmaktadır. Bu tür bileşiklerin fungusit olarak kullanıma uygun olmasını sağlayan özellik, onların yağda çözülebilmesidir. Bu özellik onların bitkilerde, yağda eriyebilen fungusit olarak kullanımını mümkün kılar [7].

Kinonlar kadar biyolojik açıdan önemli olan tiyol ve N- türevi bileşiklerin bu özelliklerinden faydalanarak N-; N-,S-; S-; S-,S- Süstitüe yeni naftakinon türevlerininde biyolojik olarak aktif olacağı düşünölerek kinonlarıntiyol, indol ve aminler ile sübstütüsyon reaksiyonundan elde edildi.

İndoller önemli bir ayrıcalıklı yapıya sahiptir ve onların türevleri çoğunlukla ilaç sektöründe kullanılır, agrokimya ve doğal ürünlerde de önemli biyolojik aktivite gösterirler [8,9].

İndol türevlerinin çeşitleri arasında, optik olarak aktif olan, fenolik hidroksil grupların içeren 3-süstitüe indoller sentetik ve doğal ürünlerde bulunan çok önemli bileşiklerdir [10]. İndol-esaslı türevlerinin antiproliferatif[11], anti-enflamatuvar [12], antimalarial, anti-bakteriyel [13], antifungal [14] gibi biyolojik aktivitelere sahip oldukları bulunmuştur.

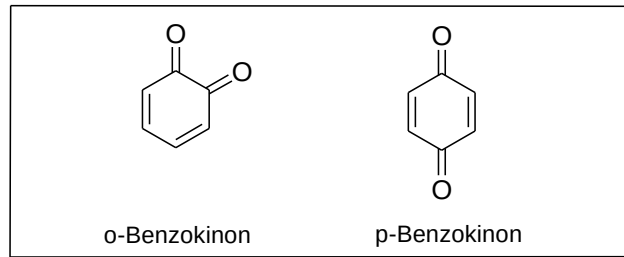
2. GENEL KISIMLAR

Tezin bu kısmında kinonlar, naftakinonlar, tiyoller, indoller, aminler, tiyoeterler ve onların türevleri, başlangıç maddeler hakkında genel bilgi verilmiştir. Ayrıca, tez çalışmasında elde edilen yeni bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri değinilmiştir.

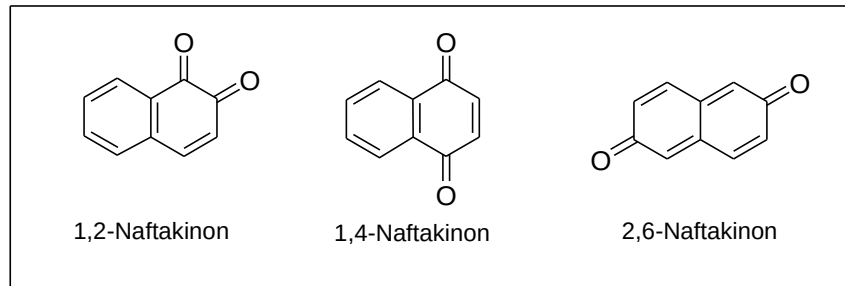
2.1. KİNONLAR

2.1.1. Kinonlar Hakkında Genel Bilgiler

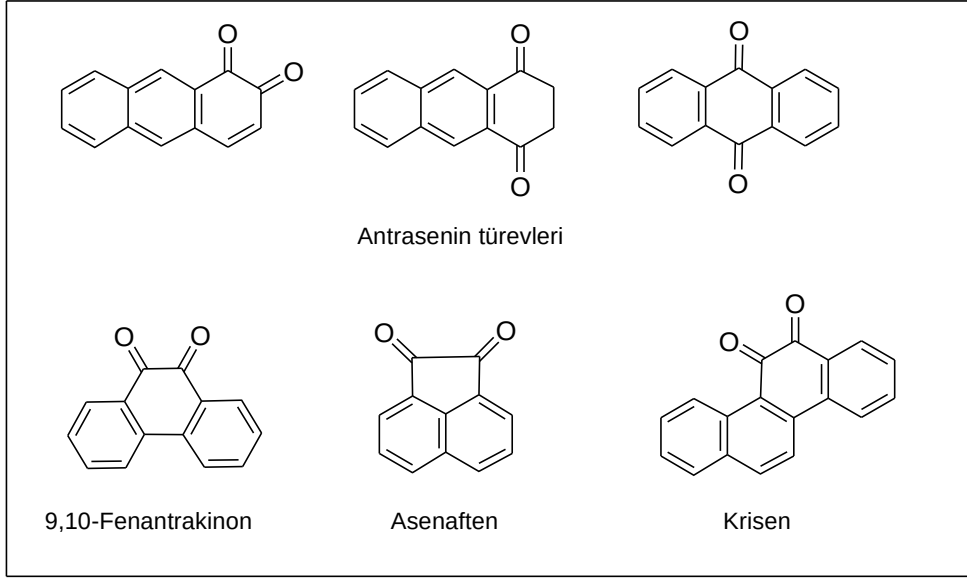
Kinonlar dehidroaromatik sistemlerin dioksotürevleridir. Orto ve para pozisyonlarında bulunan oksijen atomları mevcuttur. Buna göre benzen halkası iki kinon tipi oluşturmaktadır. Bunlar, Şekil 2.1’de verildiği gibi orto- ve para- kinonlar (o-benzokinon ve p-benzokinon) olarak bilinir. Naftalen 6 tip kinon oluşturur. Kinonların 3 tanesi Şekil 2.2’de görüldüğü gibi 1,2-; 1,4-; 2,6- naftakinon olarak bilinmektedir. Antrasen 8 tip oluşturur. Bunlardan sadece biri iyi bilinir. Fenantren bir düzineden fazla kinon oluşturduğu bellidir. Bunların bazı yapıları Şekil 2.3’te verilmiştir. Altıdan fazla halkalı kinonlar da literature mevcuttur [15].



Şekil 2.1: o-Benzokinon ve p-benzokinon yapıları.

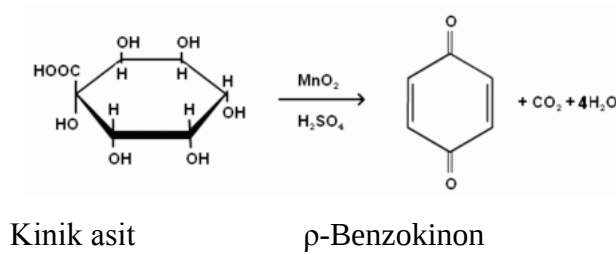


Şekil 2.2: 1,2-; 1,4-; 2,6- naftakinon yapıları.



Şekil 2.3: Antrasenin bazı türevlerinin ve 9,10-Fenantrakinon, Asenaften ve Krisen yapıları

Kinonların keşfedilmesi anti-sıtma ilacı olarak kullanılan, kınakına ağacı kabuğundan elde edilen maddelerin özelliklerinin araştırma sonucudur. İlk defa kinonlar hakkında bilgiler A.A. Voskresenski'yin doktora çalışmalarında gösterildi (1839). Çalışmalarını Iustus Libih laboratuvarında yapmıştı. Sülfürik asit varlığında, mangan dioksit ile kinik asit oksidasyonunun bir sonucu olarak "hinoil" olarak adlandırılan ürünü keşfetmişlerdir.[1]:



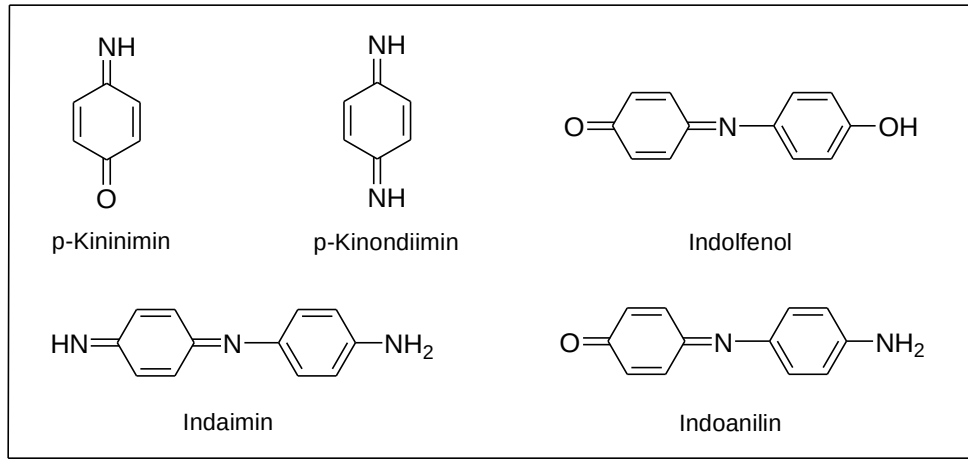
(2.1)

Berzelius "Hinoil"ın ketonların özelliklerine benzer özelliklere sahip olduğunu buldu ve ona ("Kin-" den - kinik asit ve "-on"dan - keton) bugüne kadar kullanılan kinon adını verdi. Voskresenski'yin p-benzokininon çalışmalarını F. Wohler devam ettirdi ve 1844 yılı benzokininonla hidrojen sülfid reaksiyonu ile hidrokinonu elde etti. Bu çalışma kinonlar kimyası ile doymamış ketonlar kimyası arasındaki temel farkını ortaya çıkarmıştı. Aynı zamanda Wohler kimyasal literatürde ilk moleküler kompleks olan, p-

benzokuinon ve hidrokinon moleküler kompleksi – kinhidronu keşfetti. Sonra kinonların araştırma çalışmaları boya kimyası ve alizarin gelişmesiyle ilerledi [1].

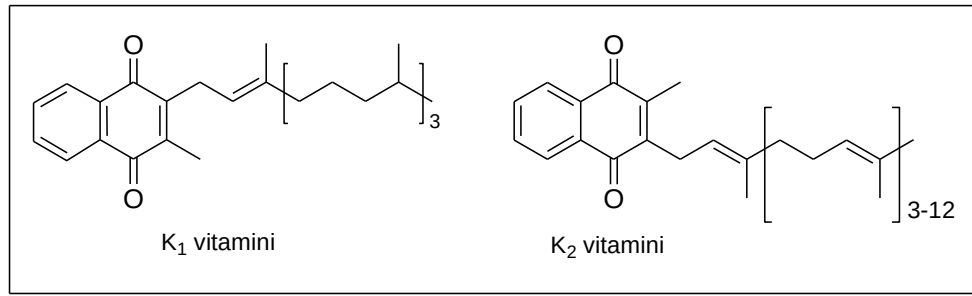
Kinonmonoiminler ve kinondiiminler kinonimid diye adlanırlar. Kinonların karbonil grubundaki oksijen atomlarının biri yada ikisi yerine =NH veya =NR grupları geçmiştir.

Kinonimidler N-aril türevleridir. Genellikle aniller olarak $O=C_6H_4=CH_2$ tipi metilenkinonlar ise kinonmetitler olarak adlanırlar. Kinoniminler diye p-aminofenol ve fenol veya p-diaminler ve aminlerinden eşlenik oksidasyon reaksiyonu meydana gelir. Kinoniminler renkli fotoğraf ve kalem üretiminde kullanılır. Yapıları Şekil 2.4'te verilmiştir[16].



Şekil 2.4: Kinoniminler yapıları.

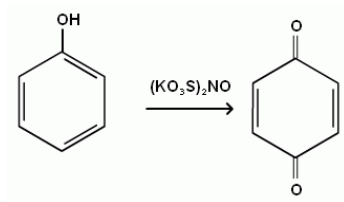
Doğal kinonlar genelde kinonların para-süstitüe türevleridir, mamafih canlılardan bazı orto-kinonlar da izole edilmişlerdir. Kinon çekirdeğine bir veya daha çok aromatik halkanın füzyonu ile benzokinonlar, naftakinonlar ve antrakinonlar ile naftasenkinonlar gibi bileşikler oluşur. Canlılardaki elektron taşıma sistemlerinde çok önemli rol oynayan bu kinonların zincir uzunluğu tipik olarak bakterilerde 6, hayvanlarda ise 10'dur. Naftakinonlar da çeşitli bitkilerde bulunur. Bakteri etkisinin bir ürünü olarak, K₁ vitamini bitki yaşamında ve K₂ vitamini çürümüş balık yemlerinde bulunur [17, 18]. Yapıları Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5: K₁ ve K₂ vitaminleri.

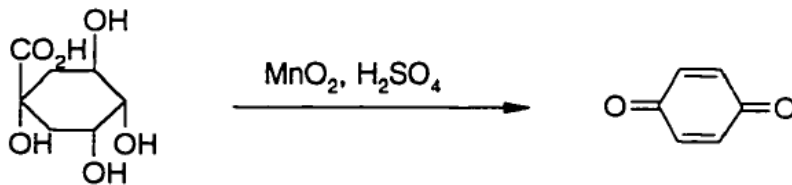
2.1.2. Kinonların Sentezi

Aktive edilmiş aromatik bileşiklerin oksidasyonu çeşitli oksitleyici maddeler ($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{CrO}_4$ asidik bir ortam içinde, Ag_2O , Fe^{3+}), kullanılarak gerçekleştirilebilir, ama para-benzokinonlar sentezi için en yaygın olarak Teuber reaksiyonu kullanılır aktive edilmiş benzen (fenoller, aromatik aminler, aminofenoller) türevlerinin Fremy tuzu (potasyum nitrosodisulfonatu) ile oksidasyonu ile olmaktadır [19].



(2.2)

İlk ve en yaygın sentezlenen kinon, p-benzokinon, 1830 yılların sonlarına doğru, mangan dioksit ve sülfürik asit ile kinik asit oksidasyonu sonucunda Liebig laboratuvarında keşfedilmiştir. Bu reaksiyon, bir dehidrasyon, dekarboksilasyonu ve oksidasyonu içermektedir [20].

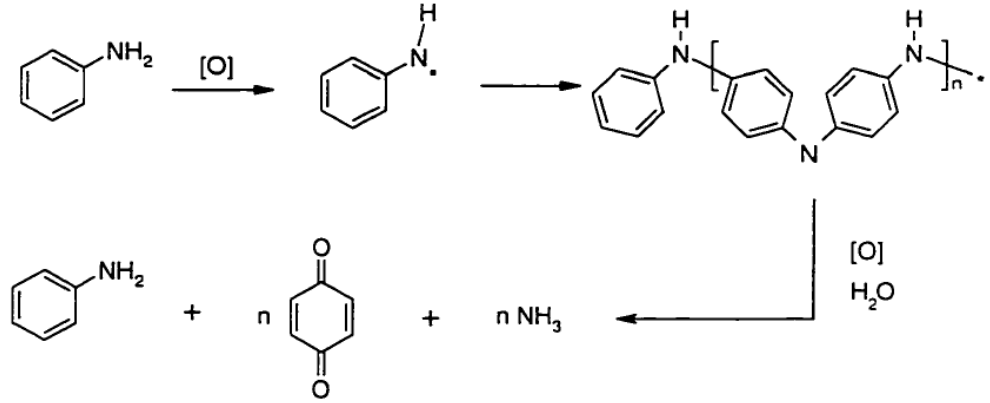


Kinik asit

Kinon

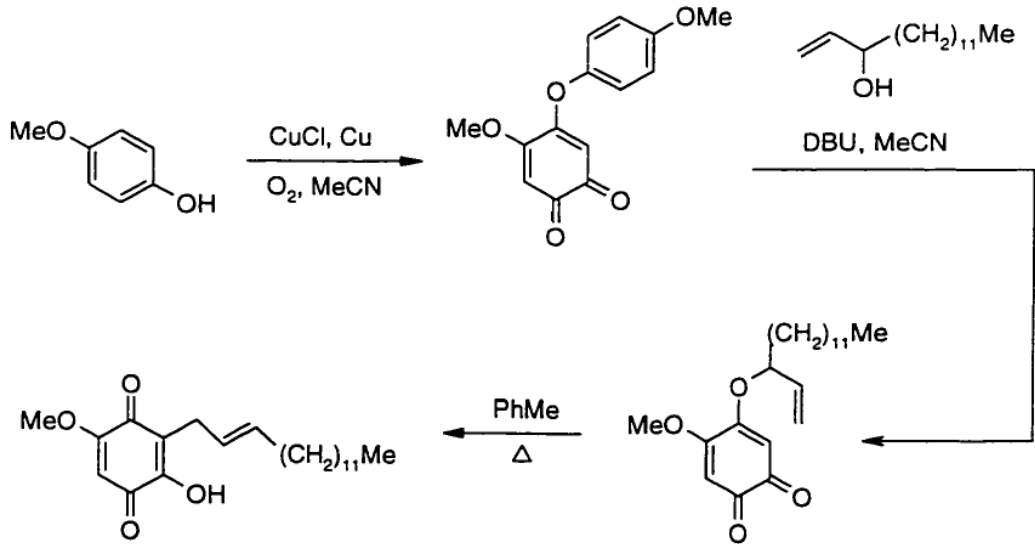
(2.3)

Aynı reaktifler anilin ile, yoğunlaşmanın serbest radikal mekanizması vasıtasıyla, aynı son ürün, p-benzokinonu vererek bir reaksiyona sokulabilir [20].



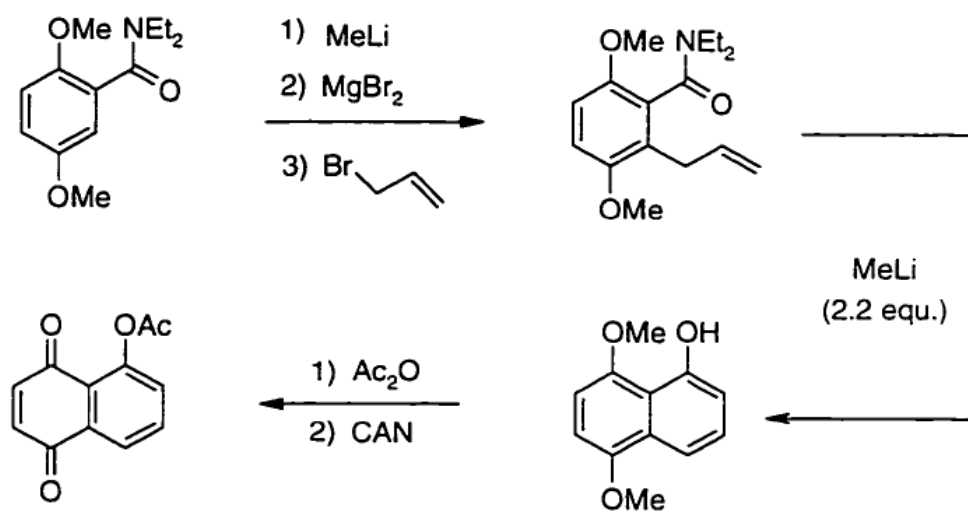
(2.4)

Biyolojik olarak aktif bir simetrik olmayan alkilhidroksimetoksikinon analogları p-metoksifenol'den sentezlenebilir [21].



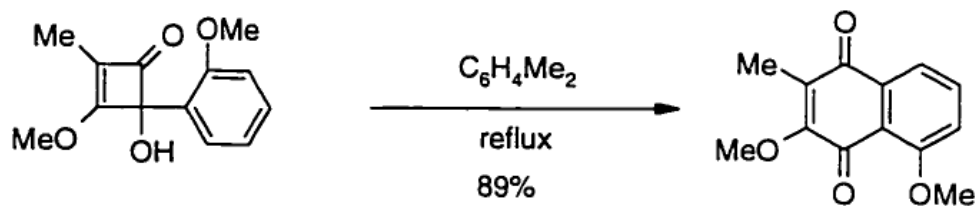
(2.5.)

1-den 6-ya kadar sübstitüyelere sahip olan naftakinonları sentezlemenin çeşitli yöntemleri literatürde bulunabilir. Örneğin, rejjospesifik sentez çeşitli mono ve dimetil naftol ara ürünleri % 50-60 verimli uygun kinonları verir [22].



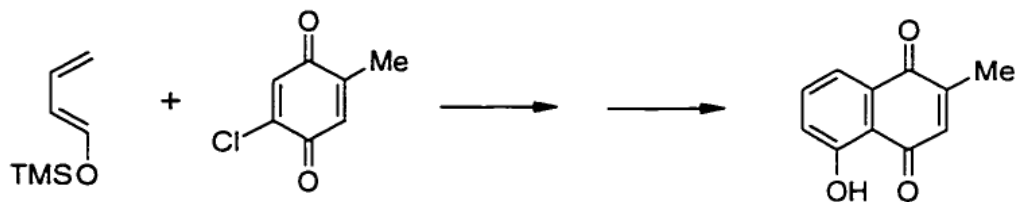
(2.6.)

Başka bir farklı yöntem hidrosiklobutenon türevlerinin yeniden düzenlenmesini içerir [20].



(2.7)

Diels-Alder reaksiyonları uygun naftokinonları veren, benzokinonlar iskeletine gerekli halka eklemek için de kullanılabilir [4].



(2.8.)

2.1.3. Kinonların Fiziksel Özellikleri

Kinonlar çok fazla konjüge olmaları nedeniyle onların tamamı renklidir. (Tablo 2.1) Doğal kinonlar renkli kristal katılardır, p-benzokinon sarı, o-kinonlar kırmızı renklidirler. Naftakinon erime noktası 125-128 °C olan genellikle sarı, polar organik çözücülerde oldukça çözünür [23].

p-Benzokinon erime noktası 115-116 °C olan, parlak sarı kristallerdir. Kolaylıkla süblime olur, su buharı ile destillenebilir, aksırmaya sebep olan garip kokusu vardır. Su, alkol, eter ve diğer organik çözücülerde çözünür [17].

Tablo 2. 1:Bazı kinonların özellikleri.

Bileşik adı	Rengi	Erime noktası, °C	Yükseltgenme-indirgenme potansiyeli, B (CH ₃ OH, 25 °C)*
1,2-Benzokinon	Parlak kırmızı	60-70	0,795 (H ₂ O)
1,4- Benzokinon	Açık sarı	116	0,711(C ₆ H ₆)
Tetrametil-1,4-benzokinon (duroquinone)	Sarı	111-112	0,466
Tetraklor-1,4-benzokinon	Sarı	290	0,742 (C ₆ H ₆)
1,2-Naftakinon	Kırmızı	145-147	0,576
1,4- Naftakinon	Sarı	128,5	0,484
1,2-Antrakinon	Kırmızı	185-190	0,490
1,4-Antrakinon	Sarı	218	0,401
9,10- Antrakinon	Sarı	287	0,154
9,10-Fenantrahinon	Sarı	206-208	0,460
1,4,5,8-Naftadihinon	Sarı	220	0,972 (H ₂ O)

Kinonların yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarına eğilimi, onların yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri ile karakterize edilir. Genel durumda 1,2-kinonlar 1,4-kinonlara göre daha yüksek potansiyele sahiplerdir. Kinon molekülündeki

elektronakseptör grupları yükseltgenme-indirgenme kabiliyetini arttırmalar, elektrondonorlar ise azaltmaktadırlar [23].

Kinonların çekirdekleri aromatik değildirler, aromatik tipli rezonans yapıların kinon özelliklerine katkısı azdır. Spektroskopik özellikleri 1,2-doymamış ketonların özelliklerine yakındır, 1,4-kinon özellikleri ise çapraz konjuge doymamış 1,4-diketonlar daha yakındır, ve 1,2-kinonlar diendionlara benzerler [15].

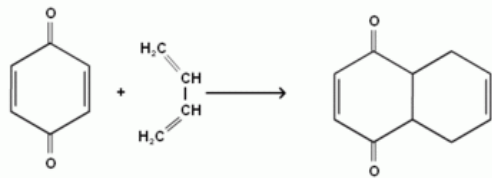
Örneğin, basit 1,4-kinon, p-benzokinon sarı bir renge sahiptir, 1,2-benzokinon ise kırmızı renkte boyanmıştır [21].

Kinonlar yüksek erime noktasına sahip olan kristal maddelerdir, molekülleri konjugasyon zincirine sahip olduğundan, düşük kinonlar renklilerdir.

2.1.4. Kinonların Kimyasal Özellikleri ve Reaksiyonları

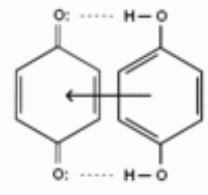
Kinon molekülü çok merkezlidir, bu yüzden kinonlar aşağıdaki reaksiyonlara girerler:

- Karbonil grubu (kuvvetli nükleofilik reaktif etkisi altında): nükleofilik süstitüsyon ve nükleofilik katılma reaksiyonları.
- Konjüge sistemi bağı: bir aromatik olmayan birincil eklenecek madde süstitüe hidrokinona (1,4 - hidroksi benzen) dönüşü sonucunda termodinamik açıdan daha olumlu bir aromatik ürün oluşuyor. Örneğin, parabenzokinon (1,4 - benzokinon) ile HCl reaksiyonunda 1,4 - hidroks - 3-klorbenzen oluşur.
- Çift bağ (siklo ürünler oluşumu):



(2.9)

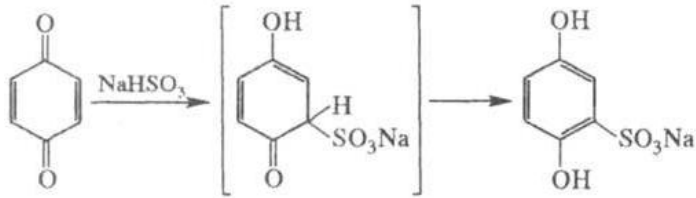
- İndirgenme reaksiyonuna tek elektron transferi eşlik eder. Bir elektron takılması (radikal anyon) semikinon oluşumuna yol açar, ikinci elektron takılmasından sonra iki atomlu (dihidrik) fenolün dianyonu oluşur, indirgenme reaksiyonunun son ürünü – hidrokinon oluşur:



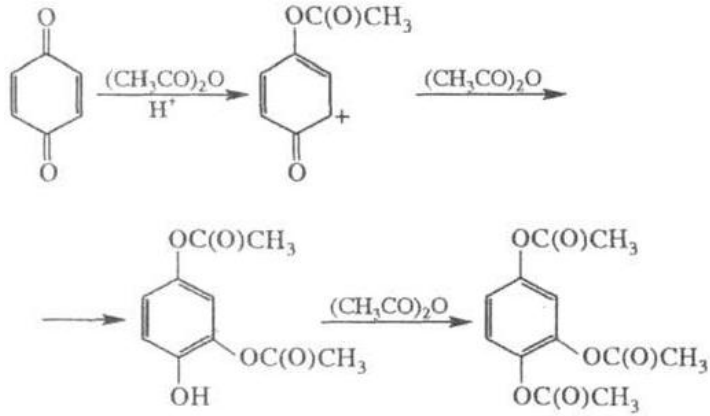
(2.10.)

Kinonların iki atomlu fenollara kadar indirgenme reaksiyonları çeşitli indirgeyici ajanlar aracılığıyla gerçekleştirilir, laboratuvar şartlarında alkali ortamda sodyum ditiyonat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ tercih verilir [24].

Kinonlara katılım reaksiyonları:

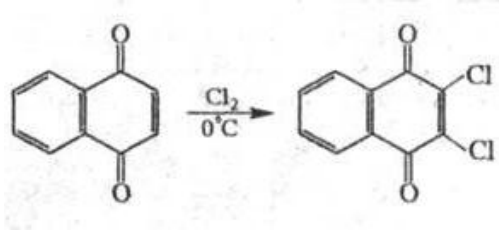


(2.11)



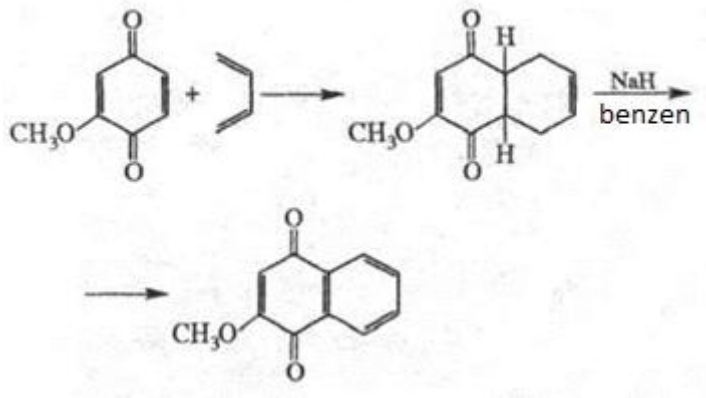
(2.12.)

Düşük sıcaklıkta Cl_2 ile reaksiyonu kinonların kinoid yapılarının korunmasıyla geçer, örneğin:



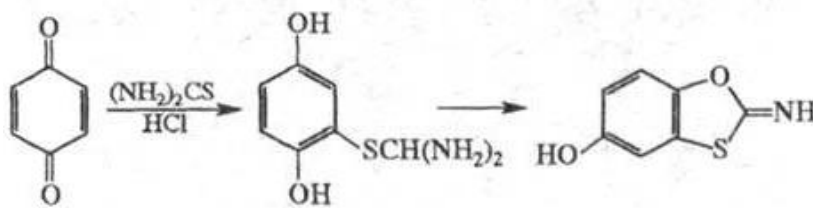
(2.13)

Kinonlar kolayca dien sentezine girerler, ve 1,2-kinonlar diyenlerin ve dienofiller olarak reaksiyona girebilirler, 1,4-kinonlar ise dienofiller olarak, örneğin:



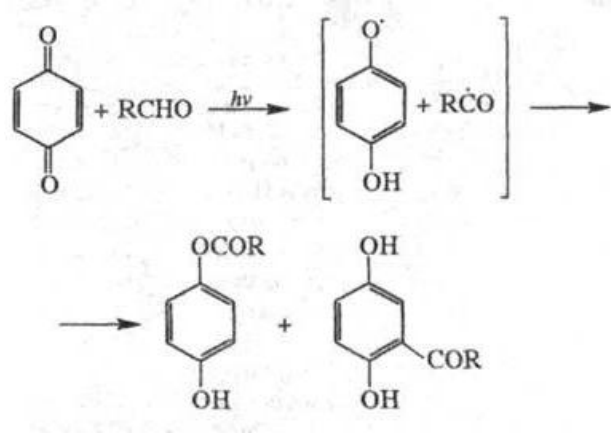
(2.14.)

HCl ortamında tiyoüre ile kinonlar, heterosikller oluşturan siklizasyon reaksiyonuna girebilen ürünler oluşturlar, örneğin:



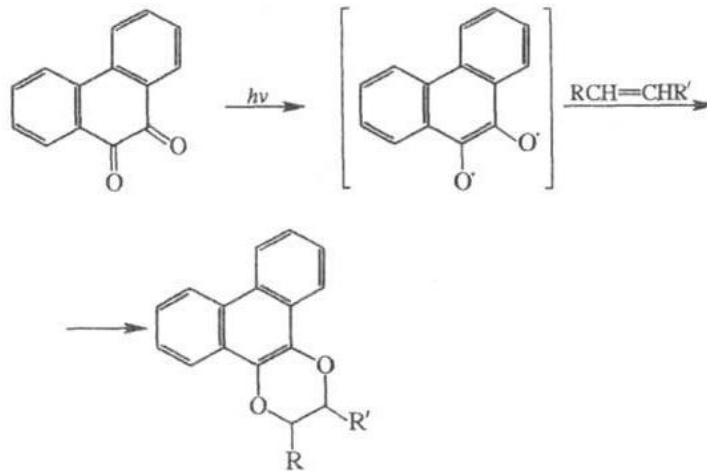
(2.15.)

Aldehidler varlığında kinonların UV ışığıyla ışınlamaları sonucunda C ve O asilasyon ürünlerine yol açar, örneğin:



(2.16.)

Fotokimyasal reaksiyonlar şartlarında kinonlar keto grubu ile olefinleri bağlayabilirler, örneğin:

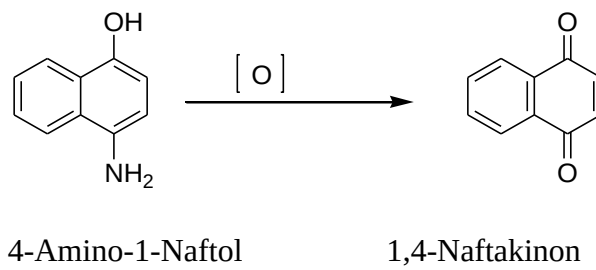


(2.17.)

2.1.5. Naftakinonların Elde Edilme Yöntemleri

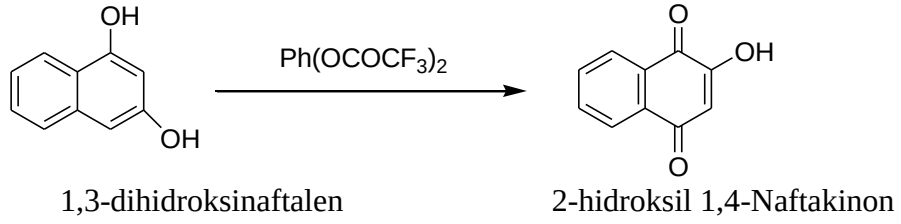
Yükseltgenme Reaksiyonu ile Naftakinon Eldedilmesi:

Naftakinon sentezi genelde yükseltgenme reaksiyonu ile gerçekleştirilir. Bu yöntem CrO_3 -asetik asit, H_2O_2 gibi yükseltgenler varlığında oluşur [25].



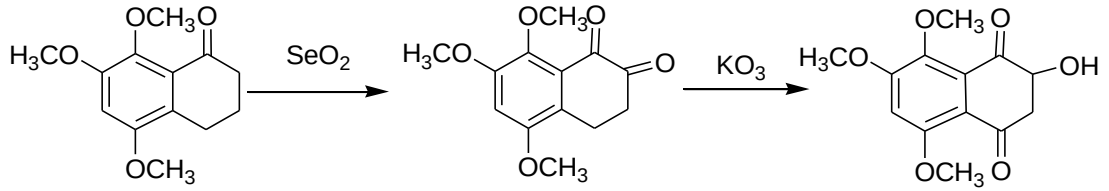
(2.18.)

1,3-dihidroksinaftalenin oksidasyonu ile naftakinon türevi sentezlenir.



(2.19.)

Tetralon oksidasyonunda (SeO_2 ve KO_3) gibi reaktifler kullanılarak kolayca naftakinon türevleri eldedilir.

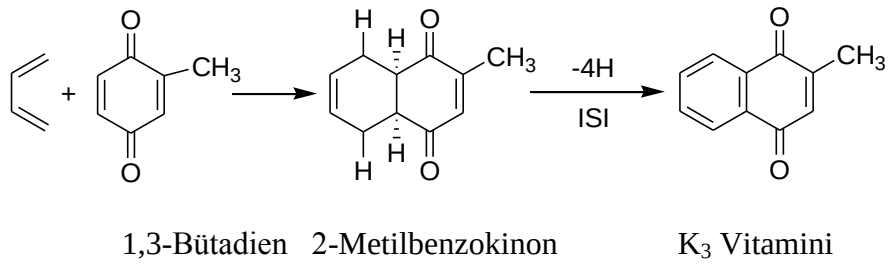


5,7,8-trimetoksitetralon 5,7,8-trimetiloksi-1,2-naftakinon 5,7,8-trimetiloksi- 2-hidro-1,2-naftakinon

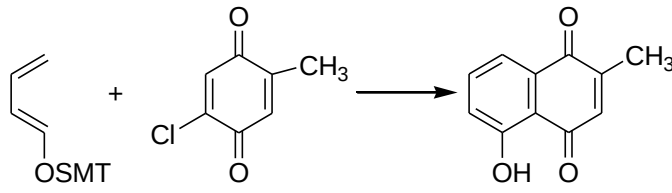
(2.20.)

Diels Alders Reaksiyonları ile Naftakinonlar Sentezi:

İki karbonil grubu arasında olefinik bağ içeren bütün maddelerde olduğu gibi, kinonlar da konjuge diolefinlere birleşir [26].



(2.21.)

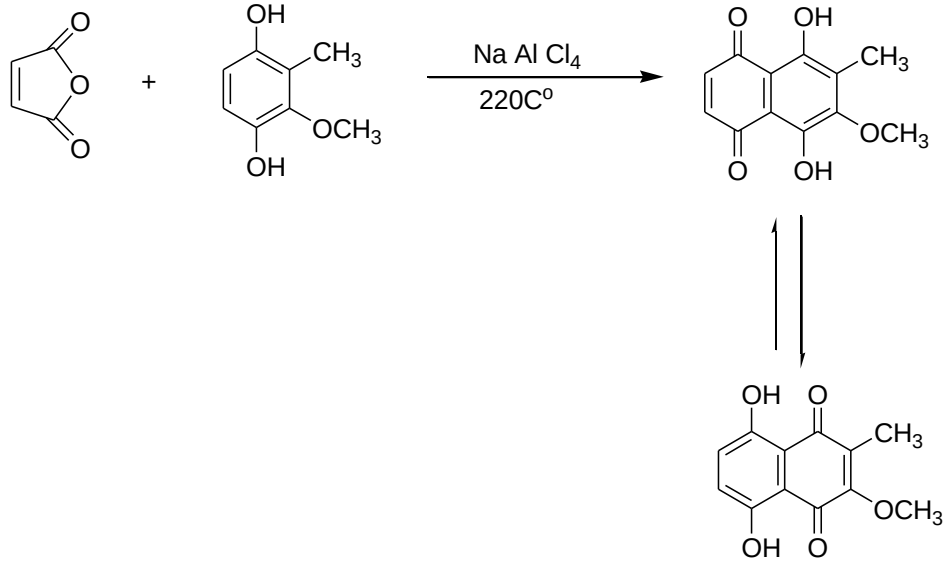


Büta 1,3-dieniloksi
trimetilsilan

2-Metil-5-hidroksi-1,4-naftakinon

(2.22.)

Naftakinon elektrofilik reaksiyonlar ile hazırlanması da bilinen yöntemlerden biridir. H_2SO_4 , $ZnCl_3$, $AlCl_3$ gibi katalizörler kullanılır. Bu metodla oluşan kinon türevleri hidrokinonlara indirgendiklerinden bu sentez, poli halkalı hidrokarbonların hazırlanmasında da etkilidir [27].



5,8-dihidroksi-2-metoksi-3-metil-1,4-naftakinon
(Daha kararlı)

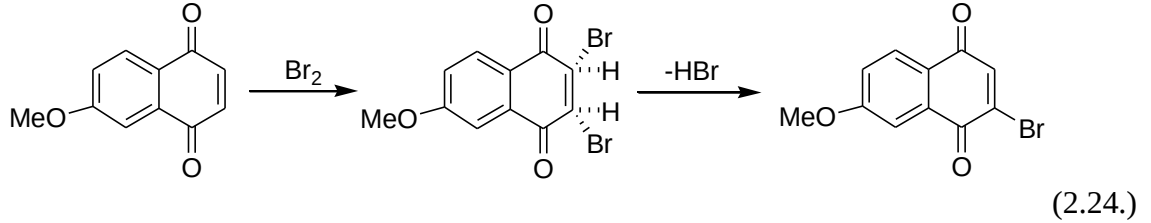
(2.23.)

2.1.6. Naftakinonların ve Türevlerinin Reaksiyonları

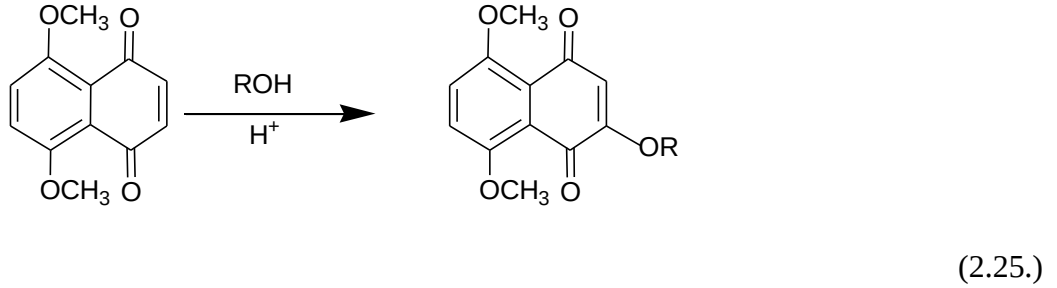
Kinonların özellikleri aromatik bileşiklerine göre daha çok α, β -doymamış ketonların özelliklerine benzer. Naftakinon da aynı özelliklere sahiptir. Bu nedenle karbonil grubuna ait reaksiyonları verir ve α, β -doymamış ketonların özgü katılmaları yaparlar [27].

Naftakinonlar reaktif olarak, iki halka yanyana bağlanmasından dolayı benzokinonlardan daha az aktiftir. Fakat karbonil fonksiyonları daha aktiftir.

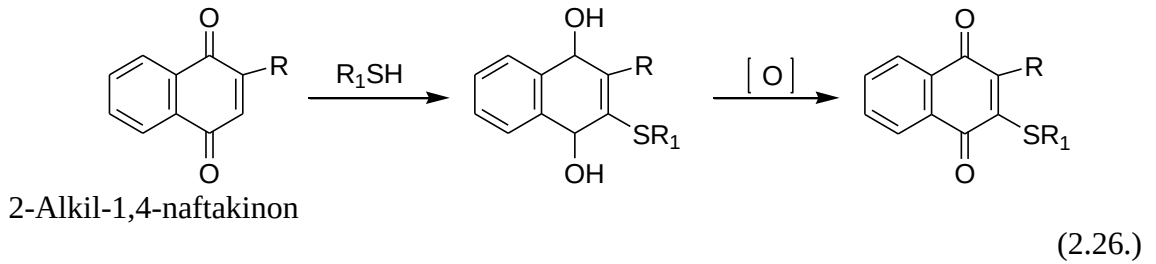
Naftakinonların etilen bağına brom katılması bilinmektedir;



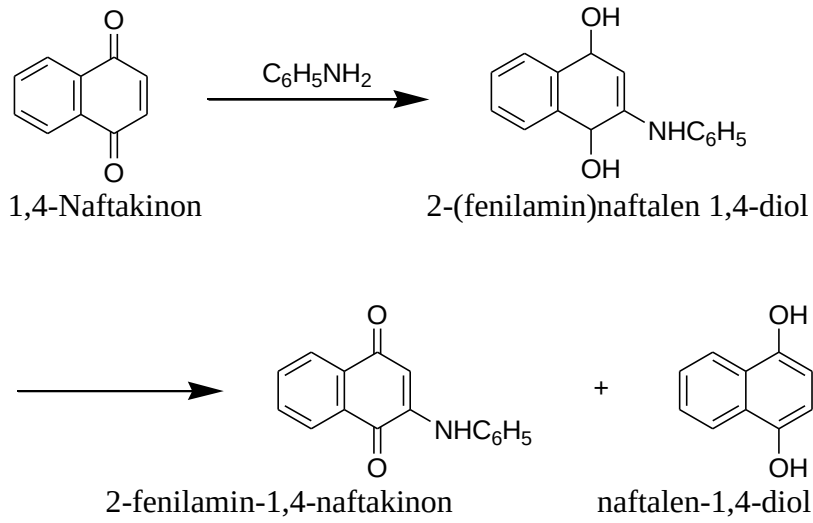
1,4-Naftakinon özellikle (5 ve 8) pozisyonlarındaki elektron verici süstitüentleri olan türleri alkoller ile 2 alkoksi türevlerini vermek üzere reaksiyona girerler. Bu reaksiyonda katalizör olarak sülfirik asit ve demir sülfat kullanılır.



Tiyol bileşiklerinin naftakinonla olan reaksiyonu nükleofilik katılma ve yükseltgenme sonucu olarak tiyoeterler oluşur.



Aminlerde kinonlara karşı oldukça aktiftir. Kinonların 1,4-katılmaları olarak Hoffman tarafından gerçekleştirilmiştir. Hoffman bu reaksiyonda kinonu alkolde anilin ile ısıtmış ve 2,5-dianilin-1,4-benzokinon ve hidrokinon u sentezlemiştir. Böylece katılma bir yükseltgenme ve indirgenme şekilde ilerler [28].

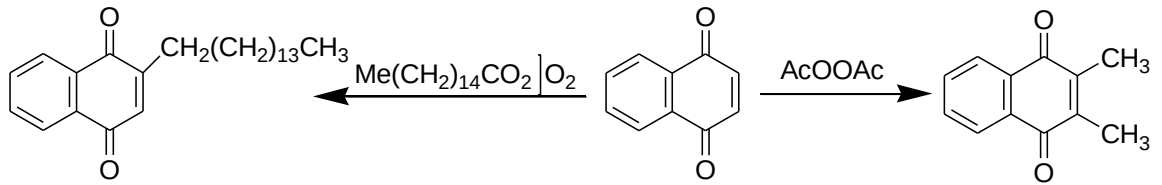


(2.27.)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon -N ve -S nükleofillerle reaksiyonlarından yeni N-; N,S-;S-;S,S- süstitüe bilişikler sentezlenmiştir ve antifungal, antibakterial gibi biyolojik özellikleri incelenmiştir [29,30,31,32,33,34,35,36].

Radikal katılma reaksiyonları:

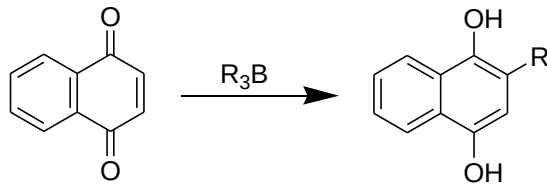
Naftakinon açıl peroksit ile katılma reaksiyonunu verirler [26].



(2.28.)

Alkil borasyon ile reaksiyonları:

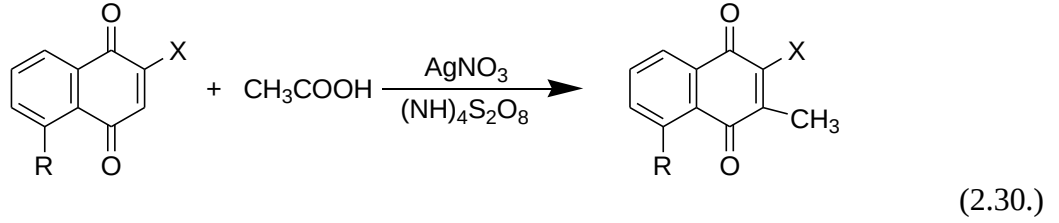
Naftakinonlar alkil boratla indirgenme reaksiyonu ile 2-alkil hidroksi naftakinon sentezlenir [27].



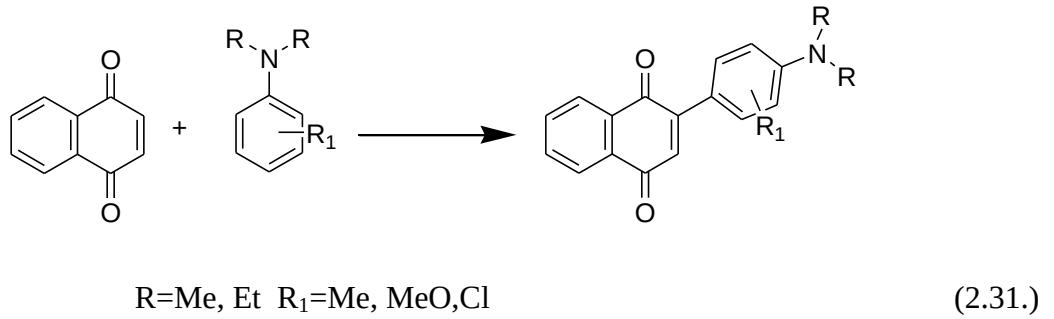
(2.29.)

Jakobsen-Torsell Reaksiyonları:

Kinon benzerleri, serbest radikal katılma oksidasyon reaksiyonlarıyla eldedilir [25].

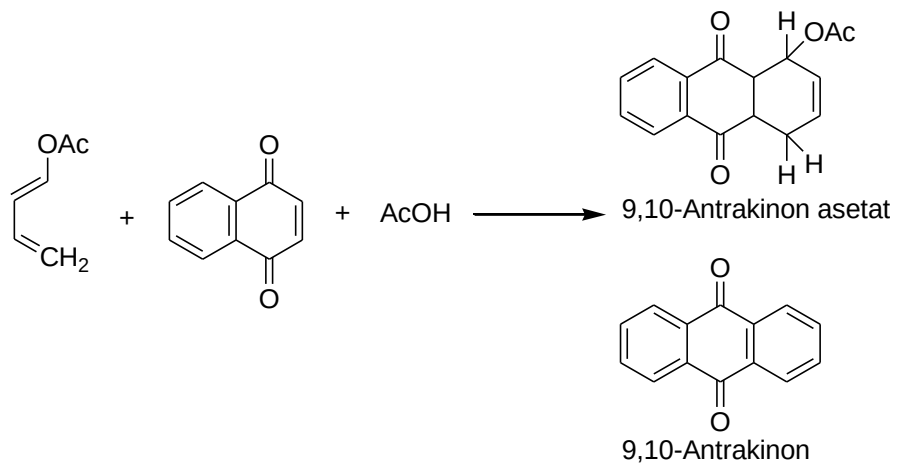


Anilinla katılma reaksiyonları:



Diels-Alder Reaksiyonları:

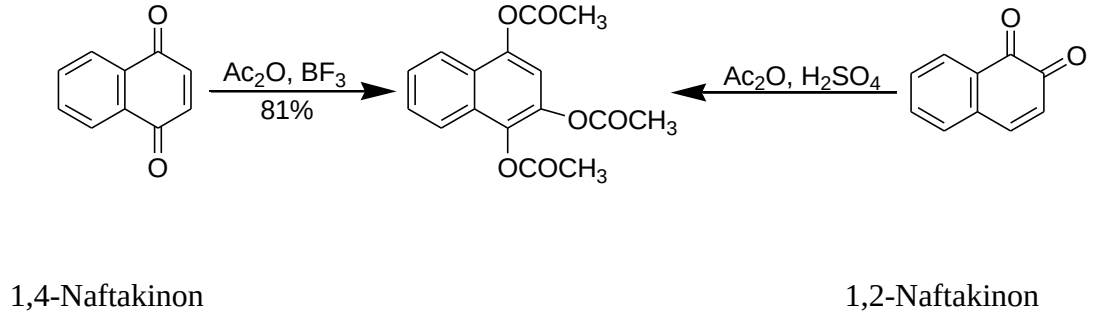
Naftakinon dienlerle Diels-Alder reaksiyonlarıyla 1,4-katılmalarını verirler. 1,4-naftakinon bileşiğinin 1,3-bütadien asetat ile reaksiyona sounucu 9,10-antrakinon ve 9,10-antrakinon asetat oluşur [26].



(2.32.)

Asetik anhidridin naftakinona katılması:

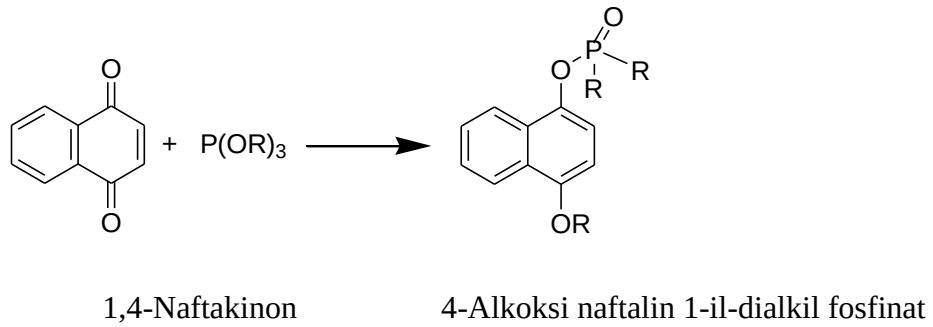
Asetik anhidrit orta ve para naftakinonla sülfürik asit veya bortriflorür reaktifleri eşliğinde reaksiyona girer. Sonucunda hidroksikinontriasetat oluşur.



(2.33.)

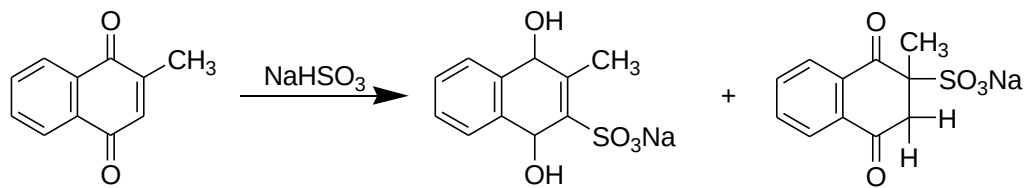
Trialkil fosfit ile reaksiyonları:

Naftakinon, trialkil fosfit ile katılma reaksiyonlarını verir.



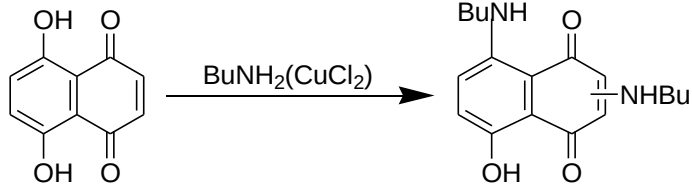
(2.34.)

2-metil-1,4-naftokinon ve sodyum bisülfid reaksiyonu ile bir 1,2-katılma ürünü ve beklenen 1,4-katılma ürününü oluşur. Bu, 1,2-katılma ürünü kinonların karbon-karbon çift bağlarına nükleofilik katılma sayesinde ortaya çıkar [27].



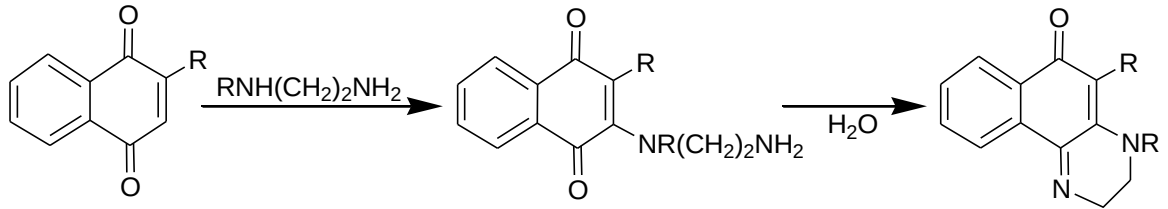
(2.35.)

Alifatik aminler ile 1,4-naftokinonlar etkileşimi, 2-amino-1,4-naphthaquinones oluşmasına yol açar.



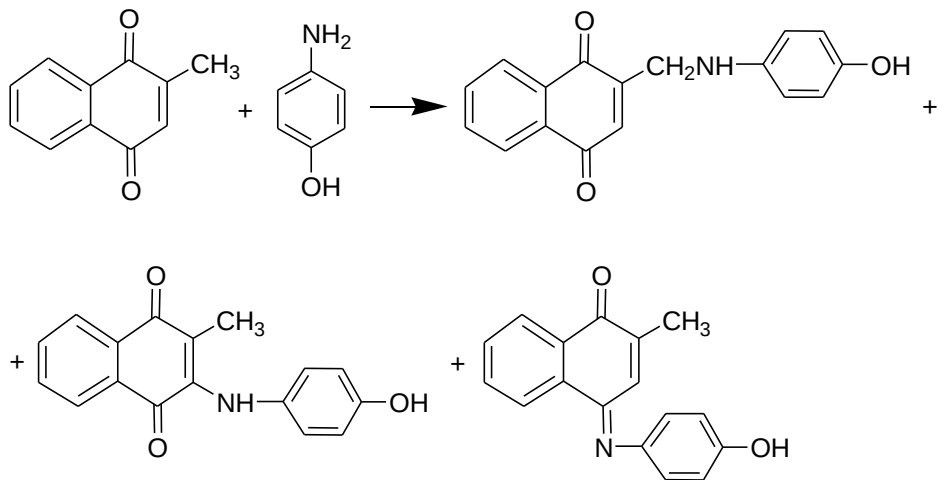
(2.36.)

1,4-naftokinonlar diaminlerle öncelikle 1,4-katılma maddesini sonra bir su molekülü kaybederek siklik bir kinon iminin oluşmasını sağlar [28].



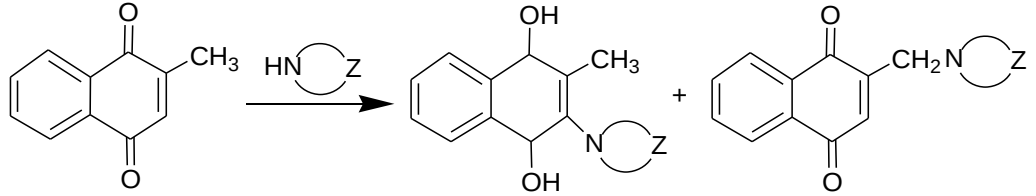
(2.37.)

2-metil-1,4-naftokinon ile p-aminofenol reaksiyonu çeşitli ürünler oluşturmaktadır. Böylece, radikal sübstitasyon kinonu, nükleofilik katılma kinonu ve kinon imini verir [28].



(2.38.)

2-Metil-1,4-naftakinonlar pirolidin, piperidin, ve heptametilenimin ile sabit 1,4-ilave maddeleri ve metil grubundaki hidrojen süstitüsü sayesinde elde edilmiş ürünleri verir[26].



(2.39.)

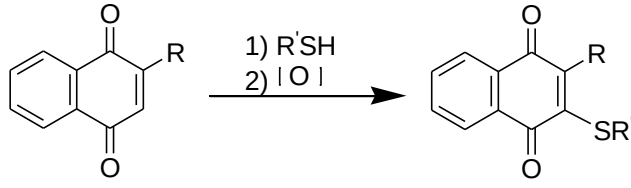
2.1.7. Kinonların ve Naftakinonların ve Onların Türevlerinin Kullanım alanları ve önemi

Naftakinon yapıları bileşiklerin reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi çok ilgiyi çekicidir. Çünkü bunlar çeşitli biyokimyasal sistemlerin fonksiyonel bileşenleri, doğal renkli bir maddelerdir ve insan koruma sisteminde etkilidir [37]. Bazı naftakinonlar antibakteriyel, antifungal, antitümöral, ya da antiprotozoal maddeler olarak farmakolojik özelliklere sahiptirler [38].

Çok iyi bilinen ve yaygın kullanılan daunomisin ve doksorubisin gibi antrasiklin antibiyotiklerin antibakteriyel aktivitesi, hidroksikinon yapısı ile bağlantılı olduğu düşünülmektedir [39].

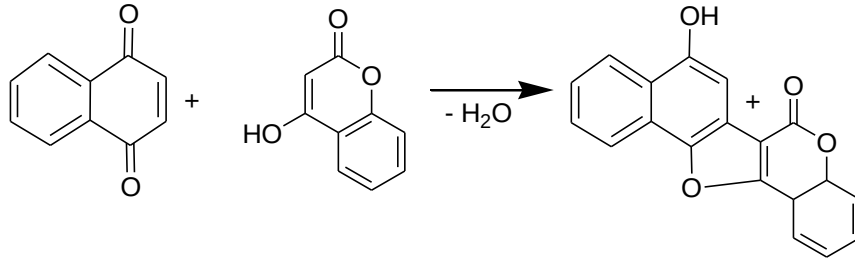
Ayrıca, eşdeğer aktif merkezler tetrasiklin antibiyotiklerine de, hem de mikspironine mevcuttur. Antibakteriyel etkisi de yine bitkisel kökenli naftokinonlarla, sentetik naftakinonlara ve izoksazolil-naftakinonlar bağlıdır. 1,4-naftakinonun fungitoksik etkisi tarif edilmiştir [40].

Hidroksinaftakinonların kimyasal ve farmakolojik özelliklerinin etkili olduklarını kanıtlamıştır [41]. Naftakinonların antimikrobial aktiviteleri naftakinonların süstitüentler ile bileşiklerinde bulundu [42].



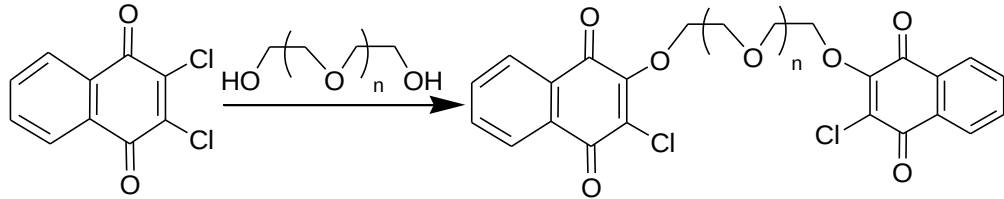
(2.40.)

4-hidroksikumarin reaksiyonu dikkat çekicidir, çünkü CH-asidik bir bileşik olmamasına rağmen, tautomerik formu 1,3-dikarbonil bileşiği olarak kabul edilir. 1,4-naftokinonlar ile reaksiyona girmesi, daha sonra, furan vermek üzere siklodehidrat bileşiğini oluşturur [43].



(2.41.)

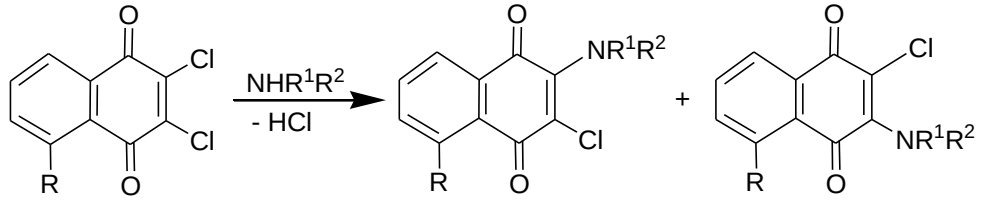
2,3-diklor-1,4-naftokinon geçen yüzyılda uzun zamandır araştırıldı ve günümüzde özellikle naftakinon fragmanları ile taç eterlerinin sentezlerinde, pratik uygulamaları bulunmuştur [44].



(2.42.)

Tüm halojen atomlarının böyle değiştirilmesi sadece aktif siklik aminler (pirazoller, imidazoller, 1,2,3- ve 1,2,4 - triazol) ile mümkündür [45].

Aminler ile halojen-süstitüe naftokinonlar reaksiyonu mono-amino türevlerini verir. Her iki halojen atomu, nitrojen içeren heterosiklikler kullanılarak değiştirilebilir [46].

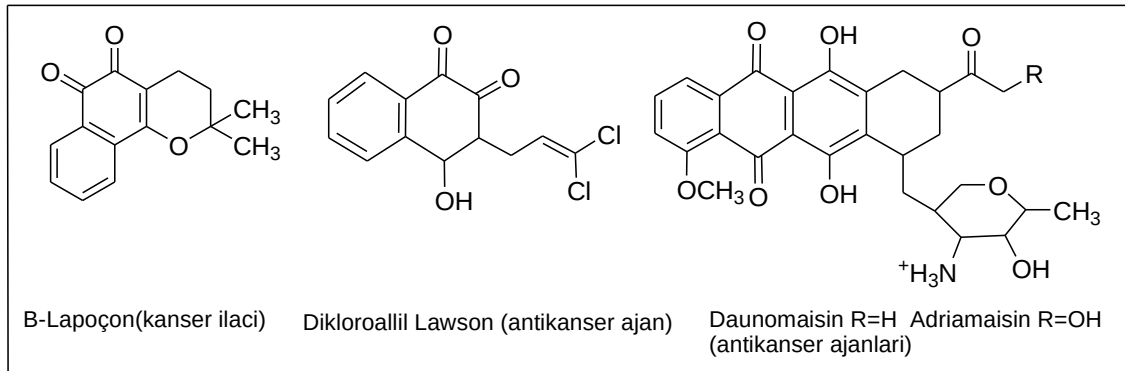


(2.43.)

Bu reaksiyonun incelenmesi fazla bilgi sağladı: 2-klor- ve 3-klor-izomerlerin oranı aminlerin yapısına bağlıdır; bu süstitüent halka amin reaktivitesine ve ürün spektral özelliklerine bağlıdır; yoğun renkli ışığa duyarlı materyallerin sentezi için uygun koşullar kurulmuştur; Faz transfer katalizi ile halojen naftokinonlar aminasyonu için uygun bir yöntem bulunmuştur ve suda çözünen naftokinonlar sentezlenmiştir [47].

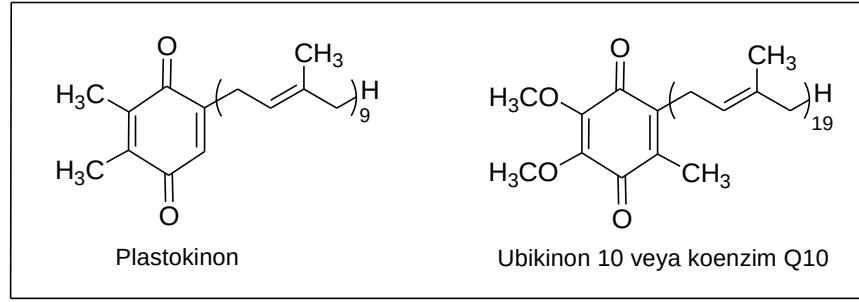
Kinonların ve onların türevlerinin çok geniş biyolojik etkisi olduğu görülmüştür. K₁ vitamini önemli bir beslenme faktörüdür. Kanın pıhtılaşıcı özelliklerinin sürdürülmesinde yararlıdır ve (K₃ vitamini) 2-metil-1,4-naftakinon yapısı içerir. Yan zincirdedeğişik sayıda karbon atomu bulunan ve vitamin K aktivitesi gösteren başka naftakinon bileşikleri de vardır. Fakat K vitaminin etkisinin meydana gelebilmesi için mutlaka yan zincire gerek yoktur [48].

Yapıları Şekil 2.6'da verilmiş olan bazı kinonlar anti bakteriyal özellikler gösterir ve tıbbi amaçla da kullanılabilirler. Eczacılıkta bazı ilaç bileşiklerinde kullanılan kinon bileşikleri tıbbi alanda faydalı bileşiklerdir.



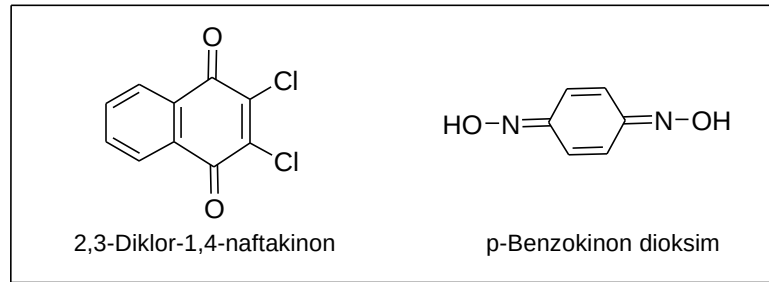
Şekil 2.6:İlaçta kullanılan bazı kinonların yapıları.

Şekil 2.7'de verilen biyolojik aktif kinonlara örnek olarak plastokinon ve ubikinon (koenzim Q10). Bazı hayvan, bitki ve mikroorganizmalardaki bazı biyokimyasal reaksiyonları kataliz ederler [49].



Şekil 2.7: Bazı biyolojik aktif kinonların yapıları.

Şekil 2.8’de görünen bazı kinonların herbisit, fungusit, insektisit gibi özellikleri bilinmektedir. Kloranil, 2,3-diklor-1,4-naftakinon ticari olarak önemi olan kinon bileşikleridir. p-Benzokinon dioksim ise antibakteriyel ve antifungal aktiviteler gösterdiği görülmüştür.



Şekil 2.8: Antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri olan kinonların yapıları.

2.2. İNDOLLER

2.2.1. İndollere Genel Bilgiler

İndoller önemli bir ayrıcalıklı yapıya sahiptir ve türevleri çoğunlukla ilaç sektöründe kullanılır, agrokimya ve doğal ürünlerde de önemli biyolojik aktivite gösterirler [7,8,9]. İndol türevlerinin çeşitleri arasında, optik olarak aktif olan, fenolik hidroksil grupların içeren 3-süstitüe indoller sentetik ve doğal ürünlerde bulunan çok önemli bileşiklerdir. İndol esaslı çeşitli türevleri antiproliferatif, antiiltihabik, antimalarial, antibakteriyel, antifungal gibi biyolojik aktivitelere sahiptir [13,14].

İndoller güçlü bitki argümanlardır (bitki ekstragenler olarak bilinir). Bunlar çeşitli tümörlerde ve başka hastalıklarda çok etkili oldukları için yaygın kullanılır. İndolleri içeren maddi katkılar antitümör ajanlar olarak çok kullanılmaktadır. İndolleri içeren madde katkılar kanser hücrelerine veya immünosit çalışmasına etki ederler, bunun sayesinde onların insan vücudundaki herhangi bir anormal hücrelere saldırmasını sağlar.

İndol-3-karbinol – güçlü bir antioksidandır. Askorbigen ile kombinasyon halinde, vücudu serbest radikallerin zararlı etkilerinden koruyan doğal ve güçlü bir antioksidandır. Bitkisel indoller tümör hücrelerindeki östrojen reseptörlerinin biyokimyasal aktivitesini bloke ederler ve onların büyümesini engeller. İndoller lahananın farklı çeşitleri, su teresi, turp, şalgam, kabak, balkabağı gibi sebzelerde bulunurlar. Lahana sulforan, indol, karoten, vitamin U ve C, B vitaminleri ve selüloz gibi anti-kanser maddeleri içerir. Lahana, kansere yakalanma olasılığı azaltır, mide ve duodenum tedavisinde kullanılır, antibakteriyel ve antiviral özelliklere sahiptir. Detaylı analiz sonucu lahana ailesindekiler sadece doğal bir multivitaminler değiller, aynı zamanda gıda indoller, özellikle indol-3-karbinol içerdiklerini göstermiştir [50].

2.2.2. İndol Halkasının Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

İndolun diğer ismi 2,3-benzpirroldur. Fiziksel olarak renksiz yaprak şeklindeki kristallerdir. Brutto-formül (Hill'in sistemi): C_8H_7N molekül ağırlığı: 117,15. Erime noktası ($^{\circ}C$): 52,5. Kaynama noktası ($^{\circ}C$): 254. Benzende, suda, dietil eterde, kolayca çözünür. Kokusu dışkı kokusu gibidir.

İndol (2,3-benzopirrol) bir çok doğal maddenin yapısında bulunan heterosiklik bir halkadır. Bir çok terapötik maddenin içeriğinde yer aldığı için farmasötik açıdan önemli bir halka sistemidir [51]. Triptofan, serotonin, melatonin gibi önemli endojen maddelerin ana yapısını oluşturur.

İndol halkası yapısındaki azot atomu nedeniyle baz gibi düşünülse de sadece zayıf bazik karakterdir ve asitler karşısında tuzlarını zorlukla oluşturur. Azot atomunun elektronları halka içinde delokalize olur. Bu delokalizasyon nedeniyle indol halkası 3. konumundan elektrofilik süstitüsyonlara açıktır. İnsanda melatonin hormonuna karşılık bitkide indol-3-asetik asit bulunmaktadır.

Elektronca zengin yapısı nedeniyle indol kolayca okside olur. 2. ve 3. Karbonları arasındaki çifte bağ nedeniyle sikloadisyon reaksiyonlarına açıktır. İndol ve türevi bileşikler karbon bazlı elektrotlar aracılığı ile oksitlenebilirler. Elektrokimyasal çalışmalar ile geliştirilen voltametrik yöntem sonucu indol yapısının oksidasyonunun azot atomundan başladığı ve benzen halkasının hidroksilasyonu ile sonlandığı

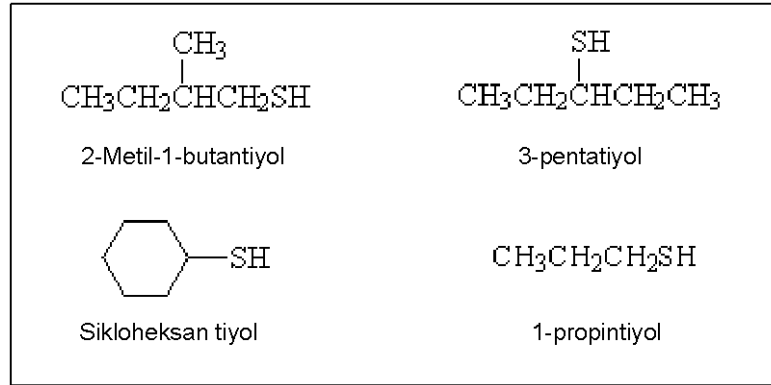
gösterilmiştir. Buyöntem ile in vitro olarak indol ve türevi bileşiklerin olası metabolitleri tespit edilebilir [52].

2.3. TİYOLLER

2.3.1. Tiyoller Hakkında Genel Bilgiler

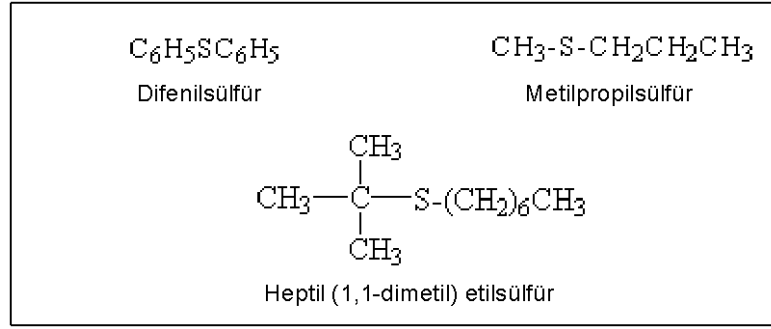
Tiyol, merkaptan olarak da bilinir, alkol ve fenol bileşiklerine benzeyen, ama yapılarında oksijen yerine kükürt bulunan organik bileşiklerin ortak adı. Amerika kokarcalarının ve yeni kesilmiş soğanın salgıladığı kötü koku tiyol bileşiklerinden kaynaklanır. Kokularının çok kötü olması, arıtma işlemlerinde kullanılan katalizörlerle tepkimeye girmesi ve yandığında kükürt dioksit oluşturması nedeniyle tiyollerin petrol ve doğal gazda bulunması istenmez.

Şekil 2.9’da gösterildiği gibi IUPAC sistemi boyunca tiyollerin isimleri alkan tiyol eki kullanılarak adlanır [18].



Şekil 2.9: IUPAC sistemi boyunca tiyollerin isimlendirilmesine örnekler.

Tiyoeterlerin (sülfürler) adlandırılması eterlere benzer. Şekil 2.10’da örnekler verilmiştir. Ortak adlandırmasına uygun olarak sülfid kelimesinden önce iki alkil veya aril grupları söylenir, örneğin [18].



Şekil 2.10: Tiyoeterlerin adlandırılması.

1834 yılında ilk tiyol bileşikler sentezlendi. Danimarkalı kimyacı Zeise tarafından etantiyol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) elde edilmiştir [53].

Tiyoller doğada büyük oranda bulunmaktadır. -SH ve disülfid bağları içeren bileşikler, hayvansal ve bitkisel kaynaklı olabildiği gibi biyolojik alanda da önemli rol oynarlar. Dimetil sülfürler bazı yağlarda bulunurlar ve bunlar bitkilerden üretilir. Sülfür zincirinin biyolojik önem taşıdığı bilinmektedir.

2.3.2. Tiyollerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Tiyoller tiyoester ve tiyoeter (sülfür) oluşturmak gibi alkollerinkine benzer birçok tepkimeye girer. Ancak yükseltgenmeleri alkollerden oldukça farklıdır. Bir alkolün yükseltgenmesi sonucunda genellikle karbon atomunun yükseltgenme durumunun değiştiği bir ürün oluşur, bir tiyol yükseltgendiğinde ise kükürt atomu etkilenir. Orta kuvvette yükseltgeyiciler tiyolleri disülfürlere dönüştürür, daha kuvvetli olanlar ise sülfonik asit oluşturur. Alifatik tiyoller çoğunlukla alkil halojenürler ile sodyum hidrosülfürden ya da olefinler ile hidrojen sülfürden, aromatik tiyoller ise diazonyum tuzları yoluyla amino bileşiklerinden elde edilir. Bir tiyol bileşiğinin kaynama noktası genellikle benzer yapıdaki bir alkol bileşiğinininkinden çok daha düşüktür. Örneğin, metantiyol 6°C 'de, metanol ise 65°C 'de kaynar. Basit yapıları alifatik tiyoller keskin kokularından ötürü gaz yakıtlara uyarıcı olarak katılır ve hafif zehirlidir [53].

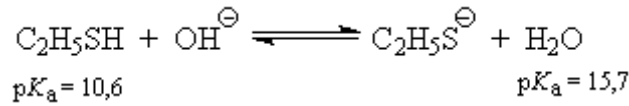
Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2. 2:Bazı tiyollerin fiziksel özellikleri.

Bileşik	Molekül ağırlığı	Erime noktası	Kaynama noktası	d_4^{20}	n_D^{10}
Metantiyol	48,11	-123,02	6,02	0,8665	-
Etantiyol	62,13	-144,4	35,00	0,8391	1,4310
Propantiyol	76,16	-113,3	67,60	0,8411	1,4380
2-Propantiyol	76,16	130,54	52,56	0,8143	1,4255
Butantiyol	90,19	-116	98,58	0,8416	1,4429
2-Metilpropantiyol	90,19	-140,20	85,15	0,8295	1,4366
2-Metil-2-propantiyol	90,19	1,11	64,22	0,8002	1,4332
Pentantiyol	104,22	-75,70	126,64	0,8421	1,4469
Oktantiyol	146,29	-49,20	77-78*	0,8433	1,4540
Dodekantiyol	202,39	-8,00	124,0**	0,8453	1,4589
Sikloheksantiyol	116,17	-	158,0	0,9782	1,4921

S – H, O – H bağ enerjisinden daha düşüktür. Bu durum S – H bağında serbest radikal olan hidrojenin O – H bağından daha kolay ayrılmasına neden olur. Bu durum tiyollerin daha düşük kaynama noktalarına sahip olmasına sebebiyet verir. Örneğin, etantiyol, 37° C’ de kaynar iken etanol ise - 78 ° C’de kaynar [18].

H₂S (pK_a = 7.05), sudan daha güçlü ayrıldığı gibi, tioller alkollere göre daha güçlü asit özelliklerin gösterirler. Tiyoller için pK_a 9,5-11 aralığında değişir, yani hidroksit iyon tiyolleri tiyolat iyonu olarak dönüştürür [18]:



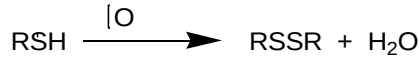
(2.44.)

Tiyollerin en önemli fiziksel özelliği kötükokusudur. İnsan burnu tiyol kokusunu konsantrasyonu 10⁷-10⁸ mol / L olduğunda tanır (yani 1mL tiyol 50 milyarlarca

mililitre havada). Gaz kaçağı tespit edilebilme amacıyla, tiyolleri çok düşük konsantrasyonlarda doğalgaza uygulanırlar.

2.3.3. Tiyollerin Reaksiyonları

Tiyoller yükseltgen madde ile disülfidleri verir. Tiyoller hava oksijeni veya hidrojen peroksit, iyot, FeCl_3 g.b, ılımlı yükseltgenlerle yavaşça yükseltgenebilirler [53].



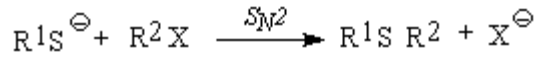
(2.45.)

Tiyoller, sodyum plumbit ile de disülfidleri elde edilir, bu işlem petrol rafinasyonunda ‘Doktor İşlemi’ olarak bilinmektedir.



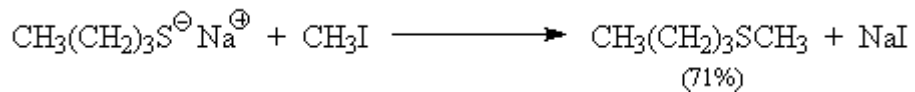
(2.46.)

Bazı tiyollerin özellikleri alkollerinkilerine çok benzerler. Tiyol anyonları tiyoeterler vererek, Williamson reaksiyonuna girerler [55].

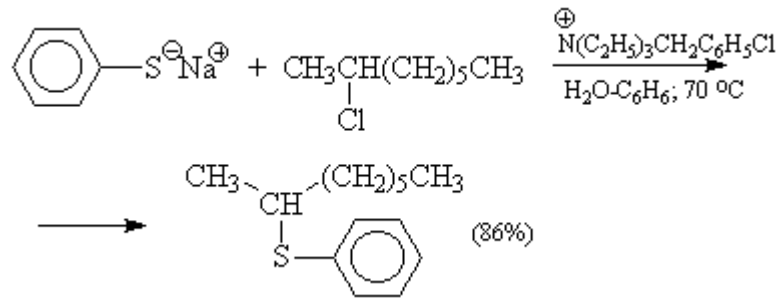


(2.47.)

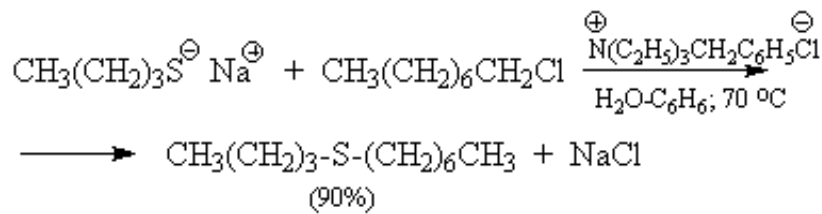
Tiyolat iyonları alkoksit iyonlarına göre güçlü bir nükleofillerdir ve tiyoeterleri oluşturma hızı oksijen analogları reaksiyon hızından 10^3 - 10^4 kere yüksektir. Bu, reaksiyonun hafif koşullar altında gerçekleştirilmesini sağlar. Faz aralık kataliz yöntemi sülfidlerin sentezinde son derece etkilidir [55].



(2.48.)

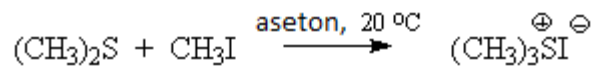


(2.49.)



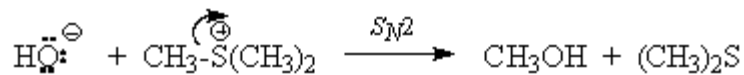
(2.50.)

Sülfürlerdeki kükürt atomunun yüksek nükleofilliği, sülfürlerin alkilasyonu sonucunda sülfonyum tuzlarını oluşturur.



(2.51.)

Bunlar oksijen analogları gibi, sülfonyum tuzları, alkilleyici maddeler olarak, sülfonyum tuzunu karbon atomundaki iki moleküllü nükleofilik süstitüe reaksiyonunda kullanılabilir [55].



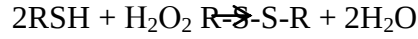
(2.52.)

Tiyollerin oksidasyonu alkollerin oksidasyonundan farklıdır. Tiyollerin oksidasyonunda oksidan maddenin doğasına göre oksidasyon ürünleri disülfidler RSSR, sülfirik RSO₂H

veya sülfonik RSO_3H asitler olacaktır. Örneğin iyot, bromin, hidrojen peroksit, MnO_3 gibi oksitleyici maddelerin etkisi altında, tiyoller disülfidlere kadar dönüşür:

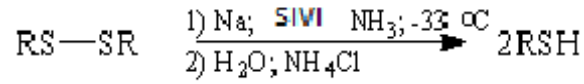


.....(2.53.)



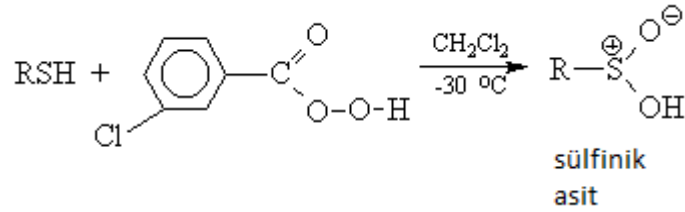
(2.54.)

Asetik asit içinde çinko veya sıvı amonyak içinde bir alkali metalin çözümünde disülfidler kolaylıkla tiyollere tekrar indirgenir.



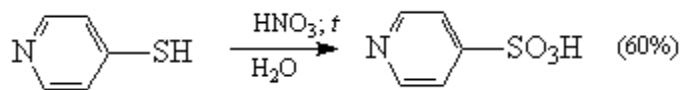
(2.55.)

Perasitler, örneğin meta-klorperbenzoik asit, son derece yumuşak koşullar içerisinde tiyolleri sülfonik asitlere kadar yükseltge eder.

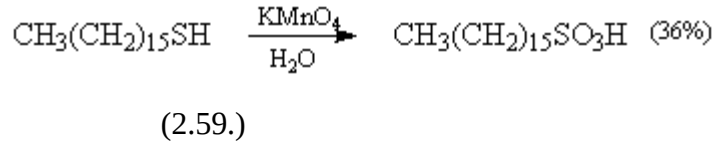


(2.56.)

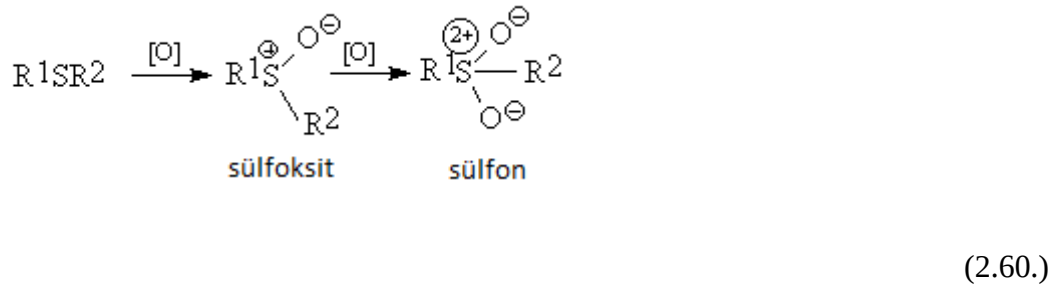
Güçlü yükseltgenler nitrik asit veya potasyum permanganat ile tiyoller sülfonik asitlere kadar yükseltgenir.



(2.57.)

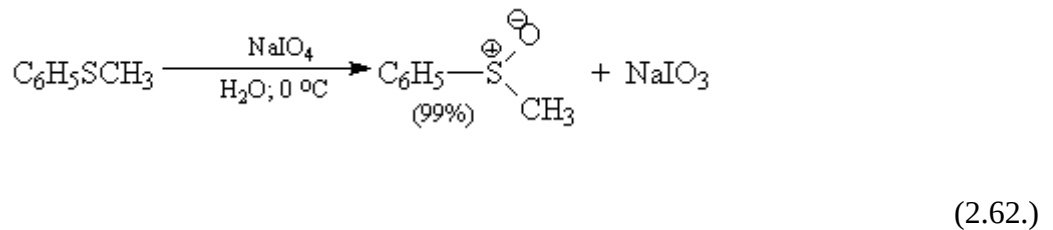
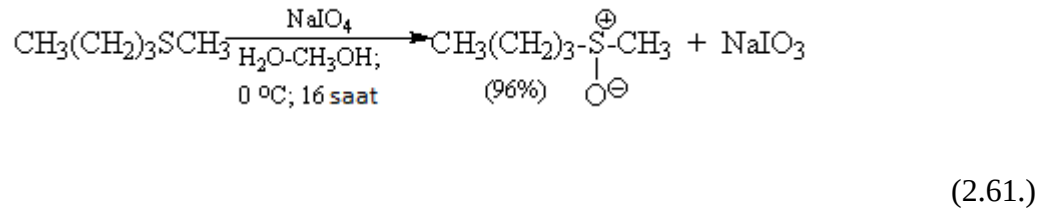


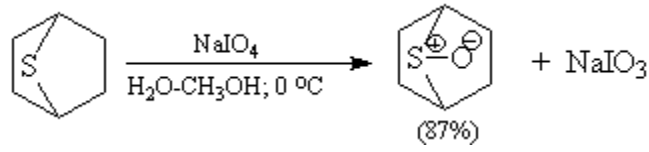
Sülfidler sırayla sülfoksitlere, sonra sülfonlara yükseltgenir.



Çeşitli yükseltgenlerin büyük sayısının arasında sülfürleri sülfoksitlere dönüştürülmesi sodyum metaperiodat NaIO_4 , m-klorperbenzoik asit ve tert-butilgipo-klorit kullanılarak en iyi sonuçlara yetişir. Bunlar arasında en yaygın olarak kullanılan, 0.5 M sodyum metaperiodat sulu çözeltisidir.

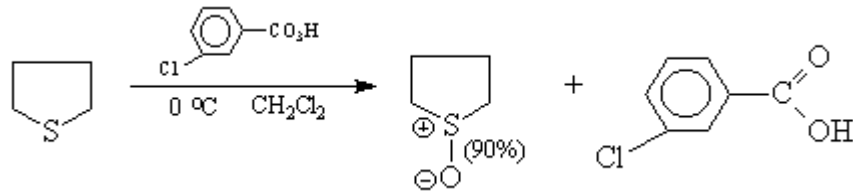
Bu reaktif, eğer yükseltgenme 0°C ' de ikili bir sistemde sulu bir organik çözücü içinde (metanol, dioksan, asetonitril) gerçekleştirilirse, sülfidlerin sülfoksitlere kadar yükseltgenmesinin çok yüksek bir seçicilik içermesini ve sülfon ve diğer yan ürünleri safsızlıkları hiç içermemesini sağlar.



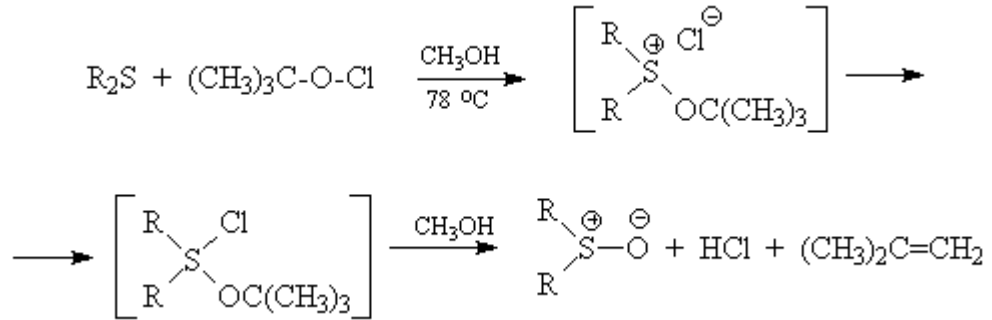


(2.63.)

Sülfidlerin m-klorperbenzoik asit ve tert-butil hipoklorit etkisi altında, sülfoksitlere kadar yükseltgenmesi aşağıdaki örnekler ile tasvir edilebilir [55].

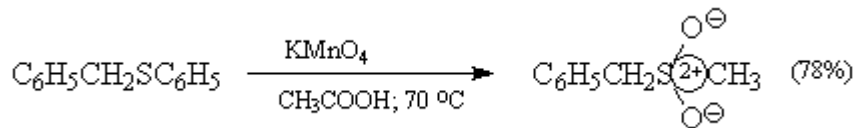


(2.64.)



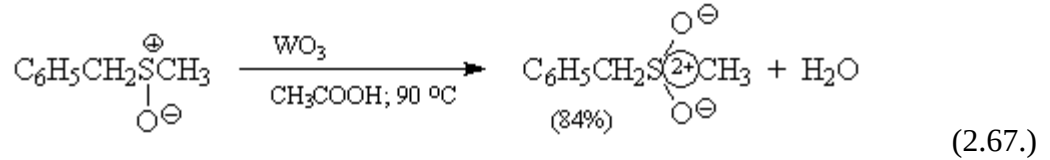
(2.65.)

Sülfürlerin sülfonlara yükseltgenmesi güçlü bir yükseltgenler (KMnO_4 ; HNO_3 vs.) ile gerçekleştirilir.

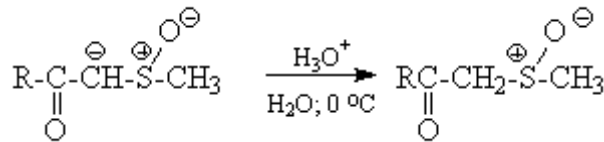
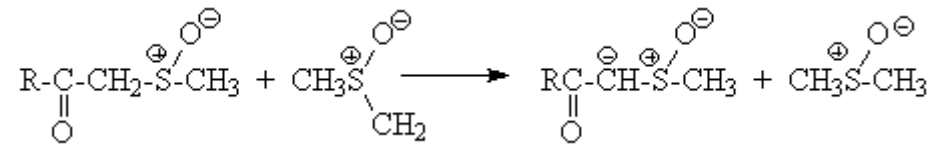
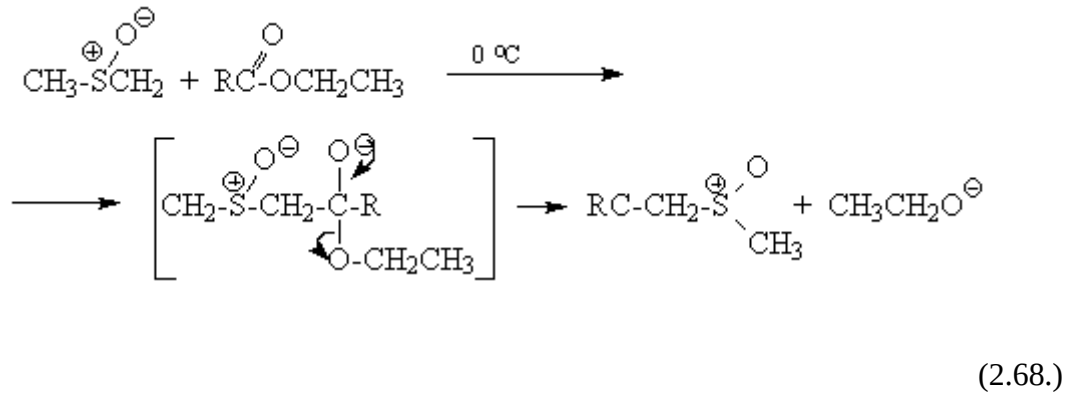


(2.66.)

Asetik asit veya aseton içinde H_2O_2 ile reaksiyona giren sülfoksitler sülfonlara yükseltgenir. Bu reaksiyon, vanadyum oksit (V_2O_5), ve tungsten (WO_3 ve H_2WO_4) ile katalize edilir.

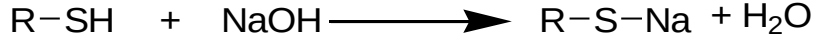


1,3-ketosulfoksitleri yüksek verimle veren sülfenil karbanion ile esterlerinyoğunlaşması organik sentezdeki en önemli reaksiyonlardan biridir [56].



(2.69.)

Tiyoller sulu baz ile tiyolat oluşturan reaksiyon verirler.

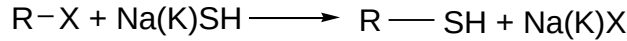
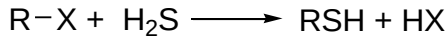


(2.70.)

Tiyollerin aldehit ve ketonlarla asit-katalizli reaksiyonlarından tiyoasit ve tiyoketalar elde edilir.

2.3.4. Tiyollerin Sentezi

Tiyoller, H_2S ve Na(K)SH 'in alkil halojenlerle reaksiyonları elde edilir. Bu reaksiyonlar S_N mekanizmesine göre hazırlanır. NaSH 'ün alkollü çözeltisi veya KSH 'ün sulu çözeltisi bir alkil halojenür ile ısıtıldığı zaman, tiyol oluşur [56].



Alkil halojenür

Alkantiyol

(2.71.)

Alkali hidrojen sülfürlerin bazik olmalarından dolayı, tersiyer alkil halojenür kullanılması halinde dehidrohalojenasyon reaksiyon meydana gelir.

Alkenler hidrojen sülfür ile katılma reaksiyonları tiyoller oluşur, serbest radikal mekanizması ile yürüyen ve Markavnikoff karşıtı gerçekleşen bu katılmada primer alkilli alkan tiyoller oluşur.

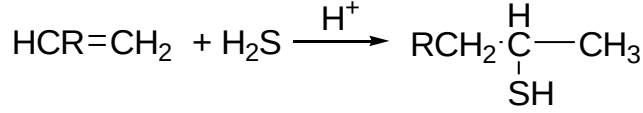


Alken

Alkantiyol

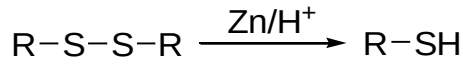
(2.72.)

Asit kataliz reaksiyonla anti Markovnikoff katılması geçerli olur ve tiyol sekonder bağlanır [57].



(2.73.)

Disülfidin indirgemesi ile tiyol elde edilir. Bu reaksiyonları çinko ve asit indirgen maddeler reaksiyon sırasında kullanabilir [57].



(2.74.)

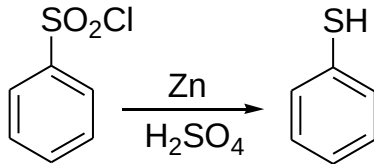
Grigard reaktiflerinin kükürt ile etkinleşmesi sonucu alifatik ve aromatik tiyoller eldesi mümkündür [57].



Halomagnezil
tiyol tuzu

(2.75.)

Aril sülfonil klor ile çinko ve sülfirik asit varlığında aromatik tiyol elde edilir [56].

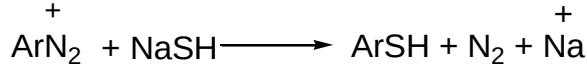


Benzen sülfonil
klorür

Tiyofenol

(2.76.)

Aromatik tiyoller diazonyum tuzlarında sentezlenir. Bu reaksiyonlar çok hızlı olur ve kontrolden çıkarak patlamalar olabilir, çünkü SH^- iyonu çok güçlü bir nükleofil, bu nedenle kasantat tuzları (zayıf bir nükleofil) kullanılır [58].

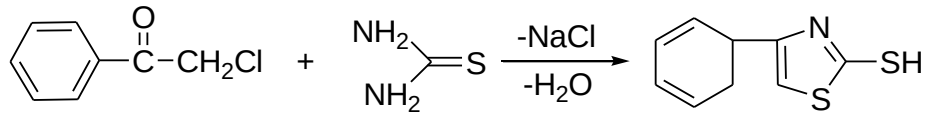


(2.77.)



(2.78.)

Heterosiklik tiyoller ise α -klorketonların ditiyokarbamik asitlerle muamele edildiğinde 2-merkaptotiyazol türevleri verir.



2-Merkapto-4-feniltiyazol

(2.79.)

2.3.5. Tiyollerin Kullanımı ve Önemi

Tiyoller genellikle renklendiriciler, tarım ilaçları, ilaç üretiminde ara maddeler olarak kullanılır. Tiolático asit (2-mercaptopropionik asit, - $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{SH})\text{-COOH}$) 'yi hazırlamak için bir kozmetik olarak, saç ve saç balmumu için kullanılırlar. Tioglikolik asit (merkaptasetik asit - HSCH_2COOH) kalıcı kırıxıklıklar üretiminde kullanılır tekstil ve plastik ürünler, ilaç mikroorganizmaların büyümesi için kültür ortamı, ve demir dışı metal iyonlarının tespiti için bir reaktif olarak kullanılır. Tiomático asit (merkaptosüksinik asit - $\text{HOOCCH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{COOH}$) sentetik kauçuk üretiminde kullanılır [58]. Tiyosalisilik asit (merkaptobenzoik asit-2 - $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{SH}$) boyama reaktif olarak istihdam, ve bir demir analizi. 2-merkaptobenzotiyazol (MBT - $\text{C}_4\text{H}_4\text{CCSC}(\text{SN})\text{N}$) çamur-vulkanizasyon hızlandırıcı olarak kullanılır, bir mantar ilacı

ve sıvı yağlar ve petrol türevleri kesme bir korozyon önleyici olarak. 2-merkaptetanol ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) üretiminde boyalar için bir çözücü olarak ve bir ara madde olarak kullanılır. PVC üretimi (polivinil klorür) içinde sabitleyicidirler [59].

2.4. AMİNLER

2.4.1. Genel Bilgi

Amin bileşikler, alkil veya aril gruplarının amonyaktaki 1, 2 veya 3 hidrojen atomunun yerini almasıyla oluşan temel azotlu bileşiklerdir. Amino bileşikler, aminoasitlerin indirgenme ve sentezlerinde de önemli olduklarından biyolojik sistemlerde geniş bir dağılım gösterirler. Alifatik aminler; boyaların, ilaçların, emülgatörlerin, korozyon inhibitörlerinin sentezinde öncüller olarak endüstride önem taşırlar [60]. Ayrıca alifatik aminler, tümör belirleyici olarak hazırlanabilir ve kanserin teşhis ve tanınması için kullanılabilirler [61]. Alifatik aminlerin tayinleri, organ naklinde dokunun kabul etmemesinin izlenmesinin temelini oluşturmaktadır. Biyolojik sistemlerde geniş bir dağılım göstererek aminoasitlerin indirgenmesinde ve sentezinde önemlidirler. Gıdalarda poliamin içeriği özellikle balık ve etin bozulmasının yararlı bir göstergesi olarak önemlidir. Poliaminler, nitrillerle kanserojenik nitrozamin formuna dönüşüm reaksiyonları verebildikleri için sağlık açısından tehlikelidirler [62].

Aminler, (özellikle biyojen aminler) doğal olarak insan, hayvan, bitki ve mikroorganizmaların metabolizmalarında bulunan düşük molekül ağırlıklı organik bazlardır. Bu aminlerin, balık ve balık ürünleri, peynir, et ve et ürünleri, çikolata, şarap ve bira gibi gıdalarda işleme, olgunlaşma ve depolama sırasında, proteinlerin biyokimyasal ve/veya mikrobiyolojik etkileşimlerine bağlı olarak genellikle serbest kalan aminoasitlerin dekarboksilasyonu sonucu oluştukları belirlenmiştir. Ayrıca, fermente gıdalarda kullanılan başlatıcı kültürlerin de, gıdalardaki normal mikrobiyal flora ile etkileşimleri sonucu direkt veya indirekt olarak biyojen aminlerin oluşumunda etkili oldukları rapor edilmiştir. İçerdikleri amin sayısına göre monoamin veya poliamin olarak adlandırılan biyojen aminlerin büyük bir kısmının gıdaların pişirilmesi sırasındaki ısıya dayanıklı oldukları belirtilmiştir [63].

Bazı biyojen aminler, insan vücudunda özellikle sinir sisteminde ve kan basıncının kontrolünde önemli metabolik fonksiyonlara sahiptir. Bu aminlerden histaminin düz kasların kasılmasına, damarları genişleterek kan basıncının düşmesine, kapiler

permeabilitenin ve mide asidi sekresyonun artmasına yol açtığı, nörotransmitter olarak işlev gördüğü ve ayrıca alerjik reaksiyonlarda da rol aldığı bildirilmektedir. Tiramin, triptamin ve feniletılamin gibi biyojen aminlerin hipertansif etkiye sahip oldukları, bunlardan tiramin ve triptaminin düz kasların kasılmasına yol açtıkları bildirilmiştir. Bazı poliaminler (putresin, kadaverin, spermidin, spermin) de, hücreler için esansiyel bileşikler olup, protein sentezinde, nükleik asit fonksiyonlarının yenilenmesinde ve hücre membranının kararlılığında önemli rol oynarlar [64].

2.4.2. Aminlerin Oluşumu ve Özellikleri

Aminler baz özelliği gösteren ve amonyağın hidrojenlerinin alkil veya aril gruplarıyla yer değiştirmesi ile oluşmuş bileşiklerdir. Aminler, azot atomuna doğrudan bağlı karbon sayısına göre birincil (doğrudan bir karbon bağlı), ikincil (doğrudan iki karbon bağlı) ve üçüncül (doğrudan üç karbon bağlı) olarak sınıflandırılır. Amin azotuna dört karbonun bağlı olduğu tuz yapısındaki bileşikler de kuaterner amonyum tuzları olarak adlandırılırlar. Doğada amin grubu içeren ve birçoğu biyolojik etkinlik gösteren çok bileşikler vardır. Bunlar, canlıların yapıtaşlarını oluşturan aminoasitlerden, canlıların ölümünden sonra çürümesinden ya da bozunmasından kaynaklanan kötü kokuları veren moleküllere kadar yaşamın her yerinde doğal olarak bulunurlar; biyolojik etkinliklerinden dolayı pek çok ilaçta olurlar. Yine bu bileşikler, bazı bitkilerin kendilerini böcek ve diğer canlılara karşı korumak için kullandıkları biyokimyasal silahlarını oluştururlar [65].

2.5.2.1. Aminlerin Fiziksel Özellikleri

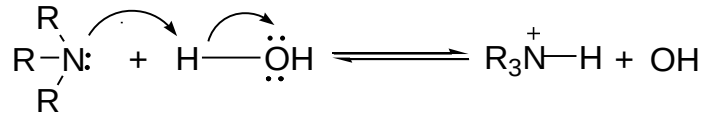
Aminler, azot atomlarının karbon atomlarından daha elektronegatif olmaları ve ortaklaşmamış elektron çiftleri nedeniyle polar yapıya sahiptirler ve dipol momentleri oldukça yüksektir. Bu nedenle de, yapılarında –OH ve –NH grubu bulunduran bileşiklerle hidrojen bağları yapabilirler.

Polar olmaları birincil aminlerin çoğunun suda çözünmesini sağlar. Çözünürlük, ikincil ve üçüncül aminlere doğru gidildikçe azalır. Suda çözünürlüğü zayıf olan ya da hiç çözünmeyen aminler seyreltik asit çözeltilerinde, tuz oluşturarak tamamen çözünürler. Bu özelliklerinden dolayı aminler, seyreltik asit çözeltilerine alınarak polar olmayan diğer bileşiklerden ayrıştırılabilirler. Tersiyer aminlerde hidrojen olmadığı için hidrojen

bağlanması gerçekleşmez. Tersiyer aminler ancak su ve metanol gibi protik çözücülerde hidrojen bağlanması gerçekleşmez, bundan dolayı küçük tersiyer aminler suda çözünürler. Hidrojen bağı yapma özelliğine göre, birincil ve ekincil aminlerin kaynama noktası tersiyer aminlerin kaynama noktasından daha yüksektir. Aynı moleküler kütleye sahip aminlerin moleküler arası etkileşimleri ve buna bağlı fiziksel sabitleri aminden birincil amine doğru artar [66].

2.5.2.2. Aminlerin Kimyasal Özellikleri

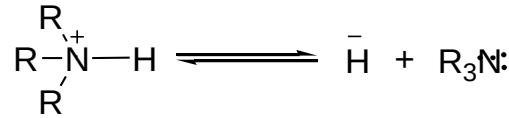
Aminlerin bazlığı iki yolla ölçülür. Bunlardan birinde sudan bir proton alıcı olarak davranan amin için bazlık sabit K_b belirlenir.



$$K = \frac{[\text{R}_3\text{NH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{R}_3\text{N}]}$$

(2.80.)

Aminlerin bazlığının ölçülmesinin diğer bir yolu, aminin eşlenik asidinin ayrışma, asit sabitinin K_a değerinin incelenmesidir.



(2.81.)

Aminlerdeki karbon-azot bağlı karbon-oksijen ve karbon-halojen bağlarında daha az polarize bağlardır. Aminlerdeki azot iyonu sp^3 hibritleşmesi yapmıştır. Dört eş sp^3 hibrit orbitallerinden üçü hidrojen, alkil ve aril gruplarına (σ) bağlıdır. Dördüncü sp^3 orbitali ise bağ yapmadan kalır. Bu özelliğinden dolayı aminler zayıf birer bazlardır ve iyi birer nükleofillerdir [66].

2.5. TİYOETERLER

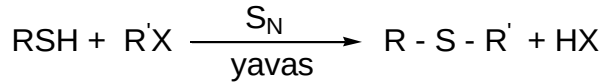
2.5.1. Tiyoterler Hakkında Genel Bilgiler ve Fiziksel Özellikler

Tiyoterler, eterlerdeki oksijen yerine kükürt geçmiş benzerleridir. Tiyoterler genellikle eterlere benzer bir yöntem ile adlandırılırlar. I.U.P.A.C. sisteminde ise hidrokarbonların süstitüsyon ürünleri gibi düşünülerek metiltiyotan adı kullanılır.

Eterler gibi çok zayıf bazlardır ve saf sülfürik asit içerisinde çözelti vermek üzere çözünürler. Böylece sulu çözeltide sülfonyum tuzu $[(C_2H_5)_2SH]^+HSO_4^-$ oluşur. Suda ve bazda çözünmezler, organik çözücülerde çözünürler [57]. Tiyollerin aksine çok saf olduklarından kokusuzlardır. Eterlere benzemelerine rağmen daha reaktiflerdir. Paylaştırılmamış elektrona sahip kükürt atomu içeren sülfürler oluşturulabilir. Dimetil sülfürler bazı yağlarda bulunur ve bunlar bitkilerden üretilir. Sülfür zincirinin biyolojik önem taşıdığı bilinmektedir. Örneğin, vitamin olan biotin, aminoasit olarak metiniyonin ve lantiyonin gösterilebilir [53].

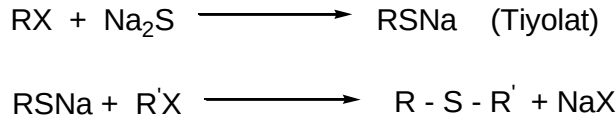
2.5.2. Tiyoterlerin Elde Edilme Yöntemleri

Tiyollerin alkil halojenürlerle etkileşmesiyle tiyoterler elde edebilirler. Bu reaksiyon Williamson yöntemine göre yürür [53].



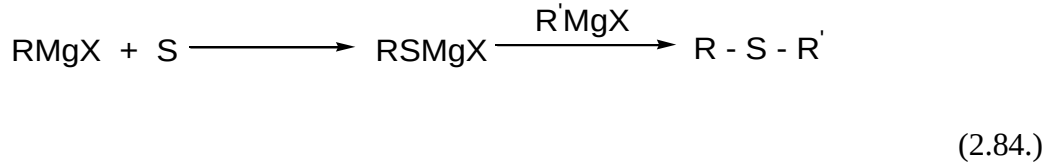
(2.82.)

Alkali metal sülfürler, alkil halojenürlerle reaksiyona girerek tiyoterleri oluştururlar.

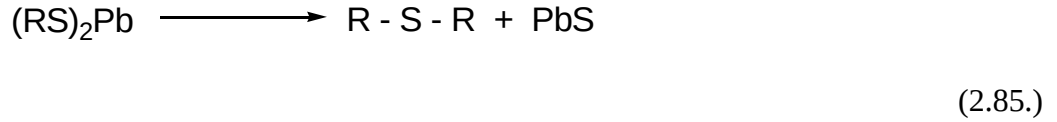


(2.83.)

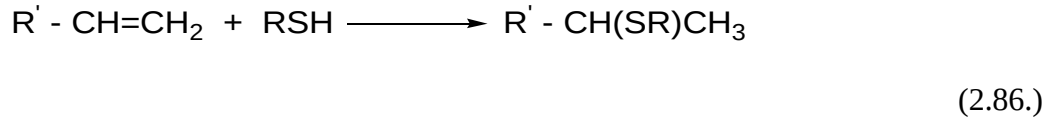
Disülfürler, gringnard bileşiklerinin yardımıyla tiyoterlere dönüştürülebilir [53].



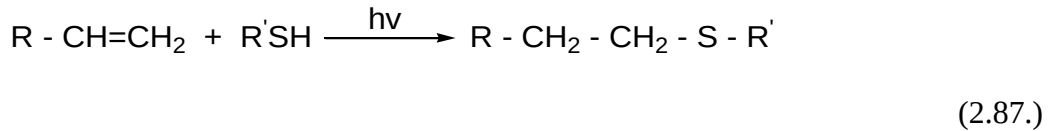
Kurşun veya civa merkaptürlerin ısıtılmasıyla tiyoeterler elde edilir.



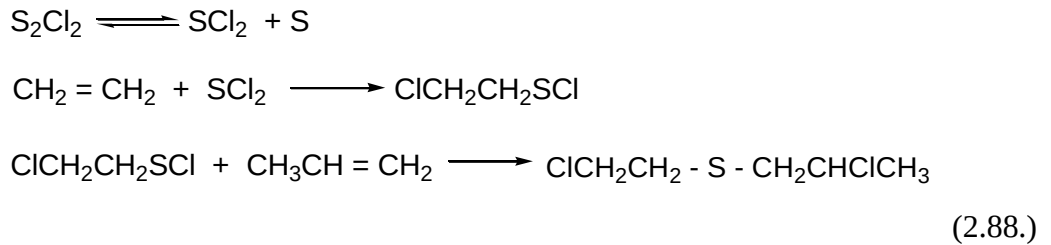
Tiyollerin doymamış bileşiklere katılması sonucu tiyoeterler elde edilir. Katılma reaksiyonları elektrofilik, nükleofilik yada serbest radikal mekanizmasıyla mümkündür. Basit alkenlere katılma, Markovnikov kurallarına uygun olarak gerçekleşir. ortamda ışık veya peroksit olmamalıdır. Fakat bu reaksiyon genelde yavaştır. Bu yüzden bu tip reaksiyonlarda asit katalizörlerini kullanmak gerekir.



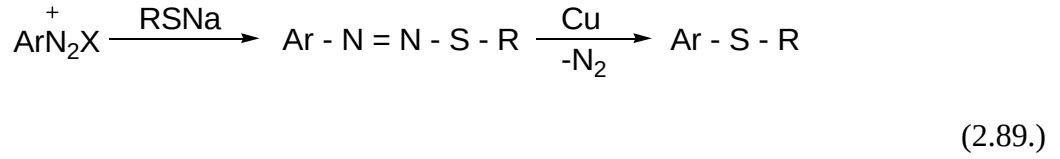
Peroksit veya UV ışığı varlığında tiyoller, olefinlere Anti-Markovnikov ürünü vermek üzere katılırlar.



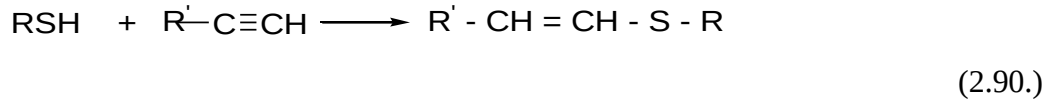
Sülfenil halojenürler doymamış yapılarla reaksiyona girerek tiyoeterleri verirler [57].



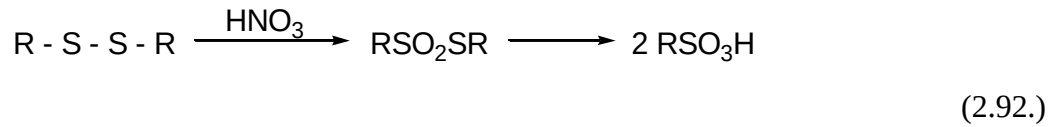
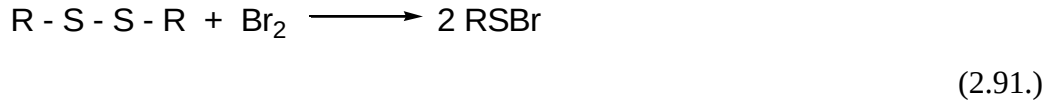
Aromatik diazonyum tuzlarının, tiyolatlar ile reaksiyonundan tiyoeterler elde edilir [53].



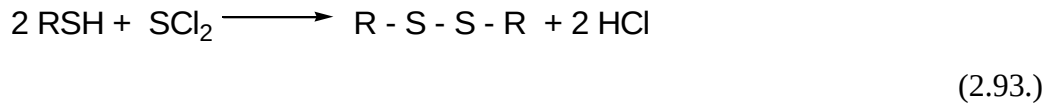
Tiyoller asetilenlere serbest radikalik şartlar altında katılırlar. Alkil asetilenle Anti-Markovnikov mono ürünü ve 1,2-di ürünü elde edilir [67].



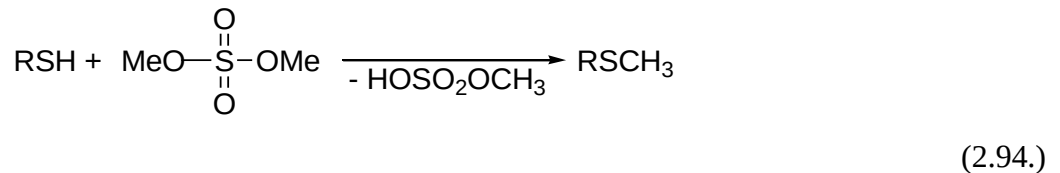
Disülfürlerin halojenürlerle bölünmesi sonucu sülfenil halojenürler, yükseltgenmesiyle alkan sulfonik asit tiyo esterler elde edilir [67].



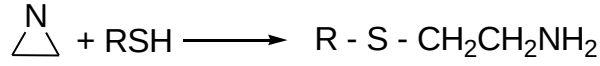
Alkilpolisülfürlerin genel formülleri $\text{R-S}_n\text{-R}$ olarak gösterilir. Bunların genellikle düz zincirli kükürt atomları içerdiği farz edilir. Dialkilsülfürler tiyollerin ve kükürt diklorürün reaksiyonundan elde edilir. Tetra- ve pentasülfürler alkil halojenürler ve alkalimetall polisülfürlerden hazırlanır [18].



Sülfonasidi-alkil esterinin, tiyollerle reaksiyonundan alkilmetil tiyoeterler elde edilir.



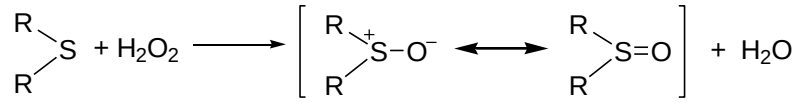
Tiyoller, aziridinle reaksiyona girerek, alkil-2-aminoetil-tiyoeterler elde edilir [53].



(2.95.)

2.5.3. Tiyoeterlerin reaksiyonları

Tiyoeterler, zayıf yükseltgenlerle sülfoksitlere, güçlü yükseltgenlerle sülfonlara yükseltgenirler. Hidrojen peroksit zayıf bir yükseltgendir, tiyoeterleri sülfoksitlere yükseltgeyebilir [68].

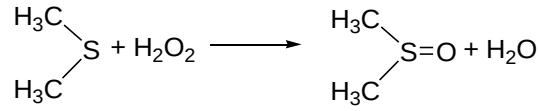


Tiyoeter

Dialkilsülfoksitin rezonans formülleri

(2.96.)

Örnek,

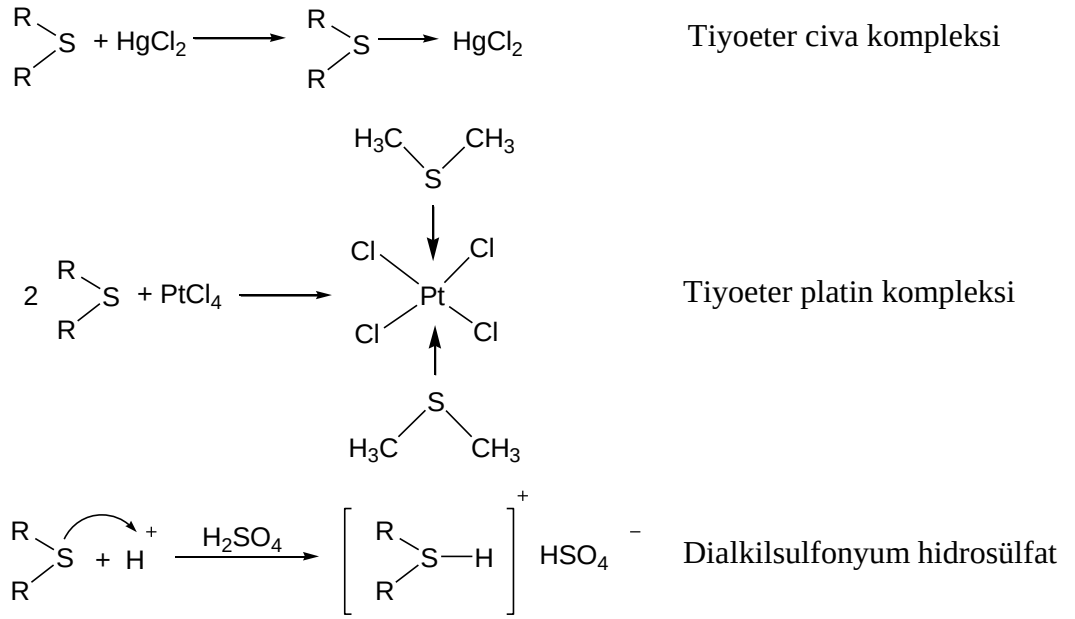


Dimetilsülfür

Dimetilsülfoksit (DMSO)

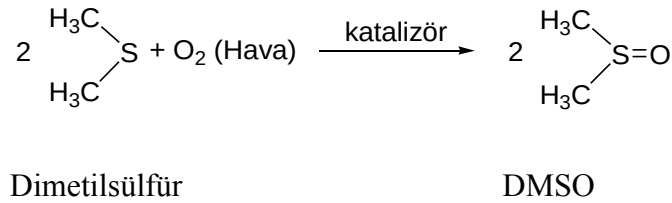
(2.97.)

Tiyoeterler civa, platin gibi ağır metal tuzlarıyla kompleks oluştururlar ve güçlü asitlerle kükürt üzerine proton bağlayarak dialkil sülfonyum katyonu verirler.



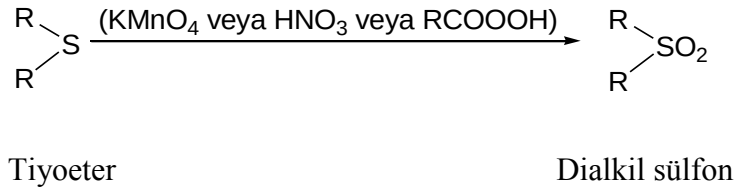
(2.98.)

Sülfoksitler rezonans katkı formülünden de görüleceği gibi çok polar bileşiklerdir, suda ve organik çözücülerde çözünürler. En basit üyesi olan dimetilsülfoksir (DMSO), k.n. 189 °C olan renksiz veya hafif sarı bir sıvıdır. Polar bir çözücü olarak organik kimya laboratuvarlarında sıklıkla kullanılır, SN reaksiyonları için ideal bir çözücüdür. Suda çözünür. Kuru DMSO, bütün organik çözücülerde çözünür. DMSO kağıt endüstrisinde, ham kağıt hamurunun sülfite çözeltisiyle işlenmesi sırasında oluşan dimetilsülfürün NO₂ katalizörü beraberinde hava oksijeniyle yükseltgenmesiyle elde edilir. Bu yüzden DMSO ucuz bir çözücüdür.



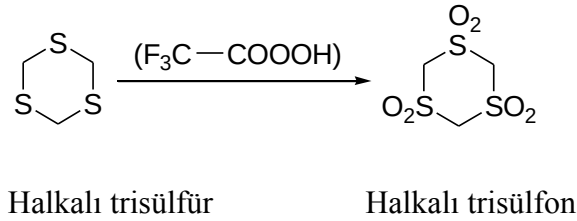
(2.99.)

Tiyoeterler KMnO₄, nitrik asit, perasitler gibi güçlü yükseltgenlerle sülfonlara kadar yükseltgenebilirler [58].



(2.100.)

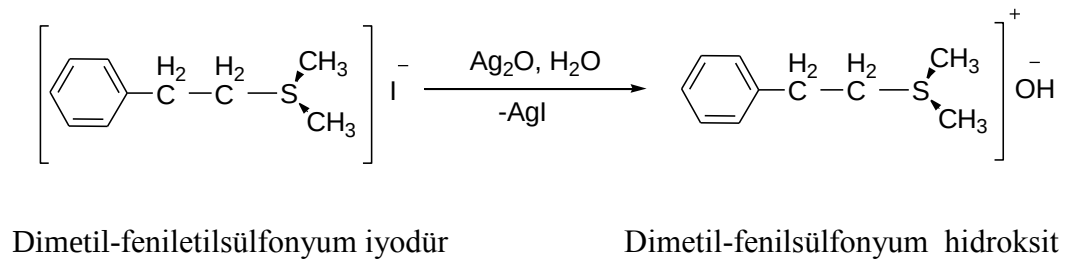
Örnek:



(2.101.)

Sülfonlar, erime noktaları yüksek olan polar katı bileşiklerdir.

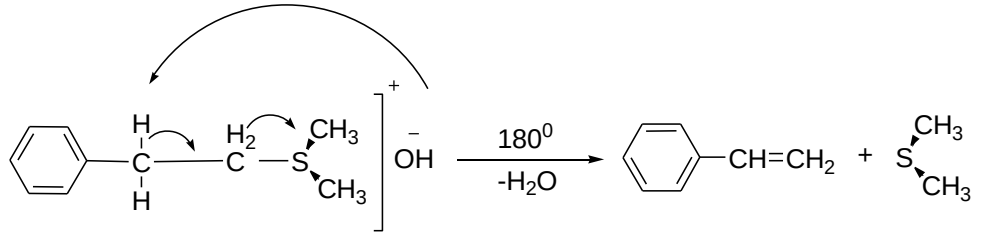
Alkil halojenürlerle tiyoeter kükürdünün elektron çiftine alkil grubu bağlanarak sülfonyum katyonu (tuz) meydana gelir. Halojen sülfonyum tuzları oldukça kararludur, ıslak Ag_2O ile etkileştiğinde hidroksitleri de elde edebilir. Sülfonyum hidroksitler, güçlü bazdır ve termolitik koşullarda eliminasyonla alken+tiyoeter verirler. Aşağıdaki örnekte verilen dimetil-feniletilsülfonyum iyodürün Ag_2O , H_2O ile etkileşmesiyle elde edilen sülfonyum hidroksit, 180°C kadar ısıtıldığında stiren ve dimetil sülfüre ayrışır.



Dimetil-feniletilsülfonyum iyodür

Dimetil-fenilsülfonyum hidroksit

(2.102.)



Dimetil-fenilsülfonyum hidroksit

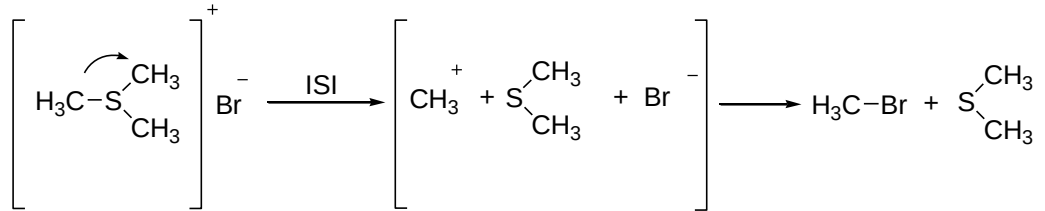
Stiren

Dimetil sulfur

(2.103.)

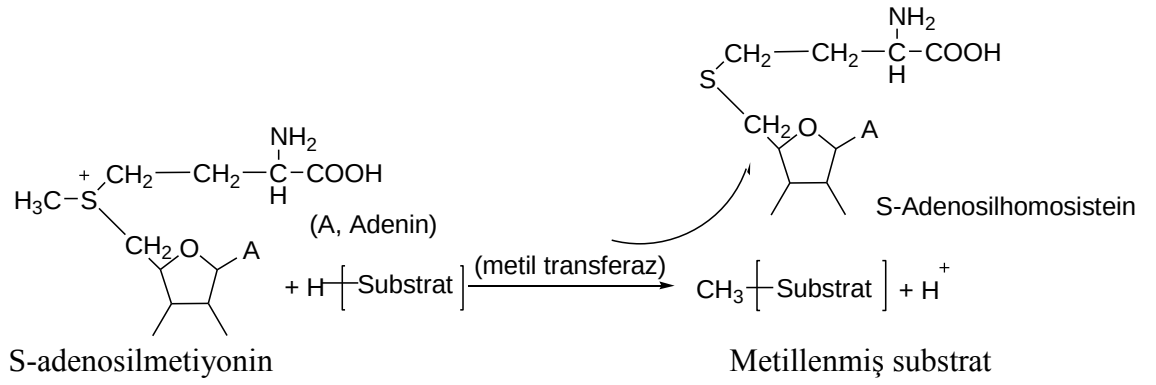
Bu reaksiyondan yararlanarak alkenler sentezlenebilirler. Eğer reaksiyonda iki alken meydana geliyorsa, burada da Hofmann eliminasyonunda olduğu gibi en az dallanmış ürün en çok meydana gelir, yani Zaytcev yönlenmesinin aksi ürünler meydana gelirler.

Trimetil sülfonyum tuzu ısıtıldığında metil karbokatyon +dimetil sülfüre ayrışır, metil karbokatyon ortamda bulunan anyonla birleşebilir.Örneğin trimetil sülfonyum bromür ısıtıldığında, metil bromür ve dimetil sülfür meydana gelir.Bu reaksiyon, sülfonyum tuzu oluşması reaksiyonunun zıttıdır.



(2.104.)

Böyle bir reaksiyonun biyokimyasal karşıtı olarak, metiyonine adenosil grubu bağlandığında S-adenosilmetiyonin sülfonyum katyonu meydana gelir. Bu katyon, bir substrata enzimatik olarak metil karbokatyon aktararak onu metiller [18].



(2.105.)

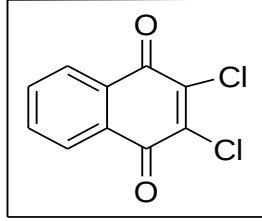
2.5.4. Tiyoeterlerin Kullanımı ve Önemi

Bu tür bileşiklerin çok sayıda kullanım alanı ile ilgili bilgi literatürde mevcuttur. Bir çok sülfür bileşikleri ve bunların bulunduğu karışımların insektisid, fungisid, fumigantlar ve dezenfektanlar olarak kullanıldığı görülmüştür. $\text{PhSCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$ disülfürünün, culicine türü sivrisinek larvalarına karşı hafif bir zehirlilik gösterdiği tespit edilmiştir. Metil sülfür ve etil merkaptanın bir tür dişi sineğe karşı çekici özellik gösterdiği tespit edilmiştir [69].

Metil sülfürün fizyolojik etkisi üzerine yapılan çalışmalarda, az derecede zehirli olduğu ve sıçanları 15 dakikada öldürmek için hacimce %5'lik bir konsantrasyona ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir. Bir başka çalışmada, anestetik amaçla kullanılan eterde %1 civarında bulunan etil sülfürün şiddetli gastroenterit geliştirdiği bildirilmiştir. Allil sülfür üzerinde yapılan çalışmalar daha fazla olup, bu ilgi, doymuş sülfürlere nazaran daha aktif olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiğin deniz anasındaki solunum merkezine etki ettiği ve civcivlerde bulunan bir tür asalak solucanın öldürülmesinde kullanıldığı, ayrıca domuzlarda yapılan denemelerde, uygulandıktan bir süre sonra idrardaki kükürt miktarında artış olduğuna dair çalışmalar literatürde mevcuttur [70].

2.6. SENTEZLERDE KULLANILAN ORGANİK BİLEŞİKLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

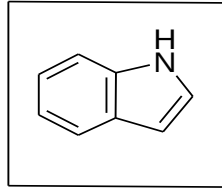
2.6.1. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon



Şekil 2.11: 2,3-Diklor-1,4-naftakinon'un yapısı.

Kapalı formül: $C_{10}H_4O_2Cl_2$. Molekül ağırlığı: 227,05. Altın sarı renginde kristal şeklinde bulunan organik bileşiktir. E.n.: 192-195°C (Süblimleşme >32°C). K.n.: 275°C. Soğuk suda az çözünür, organik çözücülerde ise kolaylıkla çözünebilirler.

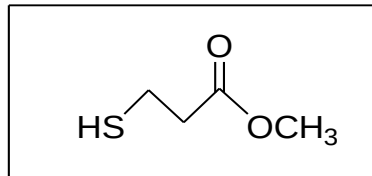
2.6.2. İndol



Şekil 2.12: İndol'un yapısı.

Kapalı Formül: C_8H_7N (2,3-benzpirrol). Molekül ağırlığı: 117,5. Renksiz yaprak kristaldir. Erime noktası: 52,5° C. Kaynama noktası: 254° C. Yoğunluk: 1,22 g/sm³. Çözünürlüğü: benzen çözünür; su: çözünür (100 ° C); dietil eter: kolayca çözünür; ligroin: çözünür; etanol: kolay çözünür.

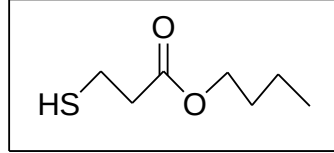
2.6.3. Metil 3-Merkaptopropiyonat



Şekil 2.13: Metil 3-Merkaptopropiyonat'ın yapısı.

Kapalı formül: $C_4H_8O_2S$. Molekül ağırlığı: 120,17. Tiyoller belirli bir kokuya sahip olan sıvı bir organik bileşiktir. Erime noktası: 54-55° C.

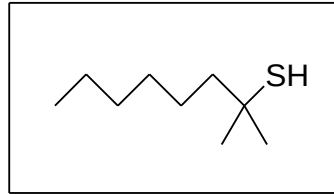
2.6.4. Butil 3-Merkaptopropiyonat



Şekil 2.14: Butil 3-Merkaptopropiyonat'ın yapısı.

Kapalı formül: $C_7H_{14}O_2S$. Molekül ağırlığı: 162,25. Tiyoller belirli bir kokuya sahip olan sıvı bir organik bileşiktir. Erime noktası: 101° C. Kaynama noktası: 200° C.

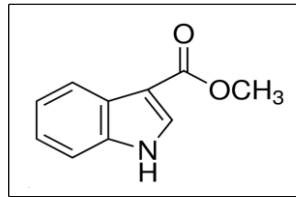
2.6.5. Ter-nonil merkaptan



Şekil 2.15: Ter-nonil merkaptan'ın yapısı.

Kapalı formül: $C_9H_{20}S$. Sistemik adı: ter-nonantiyol. Molekül ağırlığı: 160,32. Belirli bir kokuya sahip olan sıvı bir organik bileşiktir. Erime noktası: 188°C. Kaynama noktası: 104° C. Yoğunluk: 0.856 g/mL (25°C).

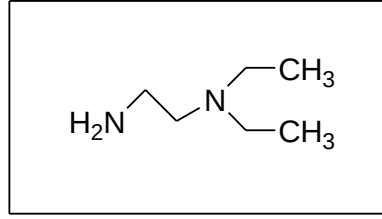
2.6.6. Metil 1H-indol-3-karboksilat



Şekil 2.16: Metil 1H-indol-3-karboksilat'ın yapısı.

Kapalı formül: $C_{10}H_9SNO_2$. Sistemik adı: 3-Metoksikarbonilindol. Molekül ağırlığı: 175,18. Açık pempe tozudur. Erime noktası: 149-152°C. Kaynama noktası: 331,7°C (760mm). Alevlenme noktası: 154.4 °C. Kırılma indisi: 1,639. Yoğunluk: 1.253 g/sm³.

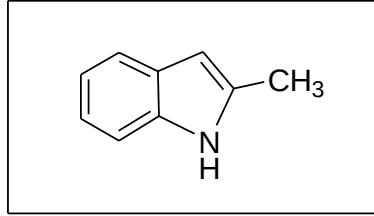
2.6.7. N'-N'-Dietilenamin



Şekil 2.17: N'-N'-Dietilenamin'in yapısı.

Kapalı formül: $C_6H_{16}N_2$. [CAS No: 100-36-7]; Molekül ağırlığı: 116,2. Renksiz sarı sıvıdır. Erime noktası: $<70^{\circ}C$. Kaynama noktası: $145-147^{\circ}C$. Yoğunluk: 0,82 gml'dir.

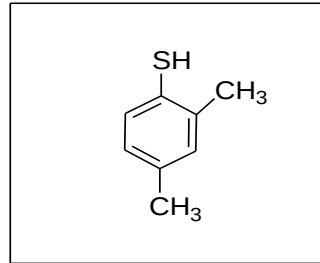
2.6.8. 2- Metil indol



Şekil 2.18: Metil indol'un yapısı.

Kapalı formül: C_9H_9N . Sistemik adı: β -Metil indol. Molekül ağırlığı: 131,17. Değişik kötü kokusu olan renksiz kristallerdir. Erime noktası: $97-98^{\circ}C$. Kaynama noktası: $265^{\circ}C$. Yoğunluk: 1,07 g/ml. Çözünürlüğü (gr/100 gr): benzen çözünür; su: 0,05 ($20^{\circ}C$) çözünür; dietil eter: çözünür; ligroin: çözünür; klorform: çözünür; etanol: kolay çözünür [71].

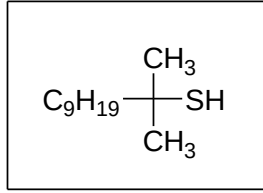
2.6.9. 2,4-Dimetil benzentiylol



Şekil 2.19: 2,4-Dimetil benzentiylol'un yapısı.

Kapalı formül: $C_8H_{10}S$. Molekül ağırlığı: 138,23. Değişik kötü kokusu olan renksiz kristallerdir. Erime noktası: $97-98^{\circ}C$. Kaynama noktası: $265^{\circ}C$. Çözünürlüğü (gr/100 gr): benzen çözünür; su: 0,05 ($20^{\circ}C$) çözünür; dietil eter: çözünür [72].

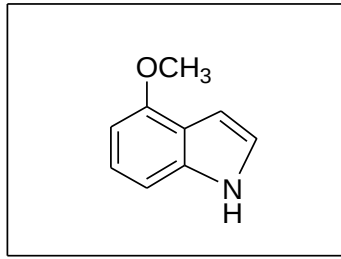
2.6.10. ter-Dodesilmerkaptan



Şekil 2.20: ter-Dodesilmerkaptan'ın yapısı.

Kapalı formül: $C_{12}H_{26}S$. Molekül ağırlığı: 202,40. Tiyoller belirli bir kokuya sahip olan sıvı bir organik bileşiktir. Erime noktası: 227-248°C. Yoğunluk: 0.86 g/mL (20°C).

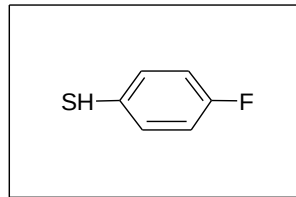
2.6.11. 4-Metoksi indol



Şekil 2.21: Metoksi indol'un yapısı.

Kapalı formül: C_9H_9NO . Fiziksel hali: katı. Molekül ağırlığı: 147,17. Erime noktası: 52-55°C. Kaynama noktası: 176-178°C. Yoğunluk: 1.17gr/sm³. Çözünürlük: benzen çözünür; su: biraz çözünür; aseton, klorform, metanol (hafif bir bulanıklık) ve etanolde kolay çözünür [73].

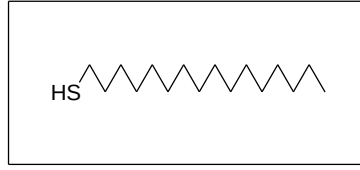
2.6.12.4-Fluorotiyofenol



Şekil 2.22: 4-Fluorotiyofenol'un yapısı.

Kapalı formül: C_6H_5FS . [CAS No: 371-42-6]; Sistemik adı: 4-Merkaptoflorobenzen. Açık sarı sıvı berrak, renksiz. Molekül ağırlığı: 128,17. Erime noktası: 43-46°C. Kaynama noktası: 164-168°C. Alevlenme Noktası: 54 °C. Yoğunluk: 1.203 gr/mL 25°C (lit.). Kırılma İndeksi: 1,549. Çözünürlükleri: Az çözünür [74].

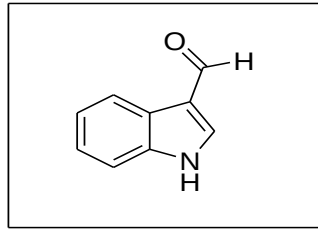
2.6.13. 1-Heksadekantiyol



Şekil 2.23: 1-Heksadekantiyol'un yapısı.

Kapalı formül: $C_{16}H_{34}S$. [CAS No: 2917-26-2]; Sistematik adı: Heksadesil tiyol. Açık sarı berrak sıvı. Molekül ağırlığı: 258,5. Erime noktası: 18-20°C. Kaynama noktası: 184-191°C (7 mm Hg). Alevlenme Noktası: 101°C. Yoğunluk: 0.84. Kırılma İndisi: 1,461-1,463. Çözünürlükleri: suda çözünmez.

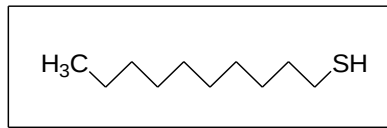
2.6.14. İndol-3-karbaldehit



Şekil 2.24: İndol-3-karbaldehit'in yapısı.

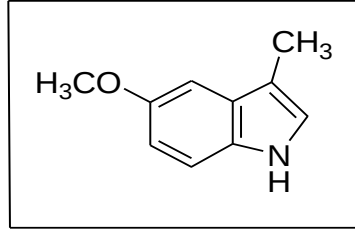
Kapalı formül: C_9H_7NO . [CAS No: 487-89-8] Sistematik adı: 1H-İndol-3-karbaldehid. Molekül ağırlığı: 145,16. Erime noktası: 194°C. Kaynama noktası: 240°C. Havaya duyarlı hassastır [75].

2.6.15. 1-Dekantiyol



Şekil 2.25: 1-Dekantiyol'un yapısı.

Kapalı formül: $C_{10}H_{22}S$. [CAS No: 143-10-2]. Sistematik adı: Dekan-1-tiyol. Berrak sıvı. Molekül ağırlığı: 174,35. Erime noktası: 26°C. Kaynama noktası: 114°C. Yoğunluk: 0,841g/mL 25°C. Havaya duyarlıdır. Alevlenme Noktası: 101°C. Yoğunluk: 0.84. Kırılma İndeksi: 1,458. Çözünürlükleri: suda çözünmez.

2.6.16. 5-Metoksi indol

Şekil 2.265-Metoksi indol'un yapısı.

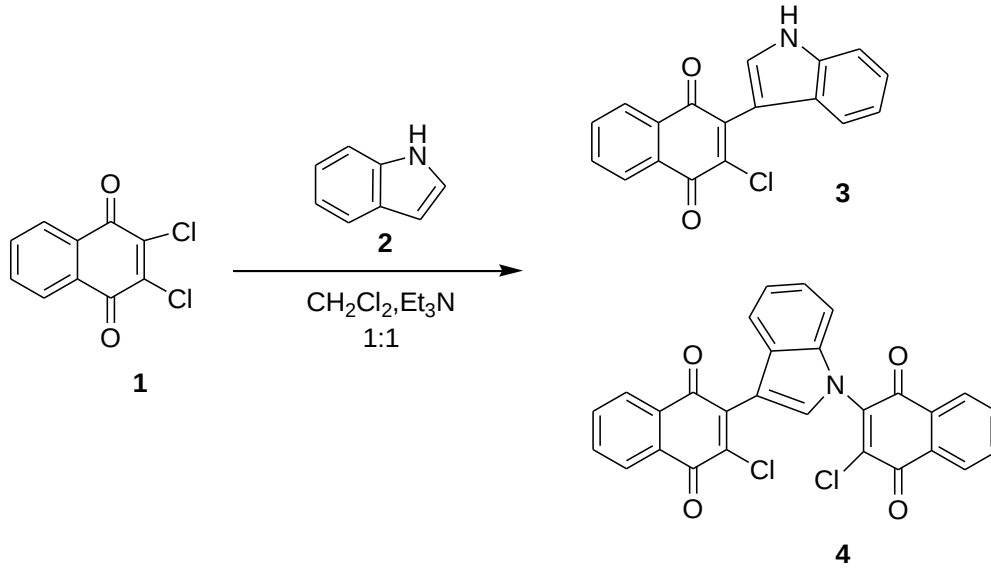
Kapalı formül: C_9H_9NO . Fiziksel hali: katı. Molekül ağırlığı: 147,17. Erime noktası: 52-55°C. Kaynama noktası: 176-178°C. Yoğunluk: 1.17gr/cm³. Çözünürlük: benzen çözünür; su: biraz çözünür; aseton, klorform, metanol (hafif bir bulanıklık) ve etanolde kolay çözünür.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. YENİ N-, S- SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

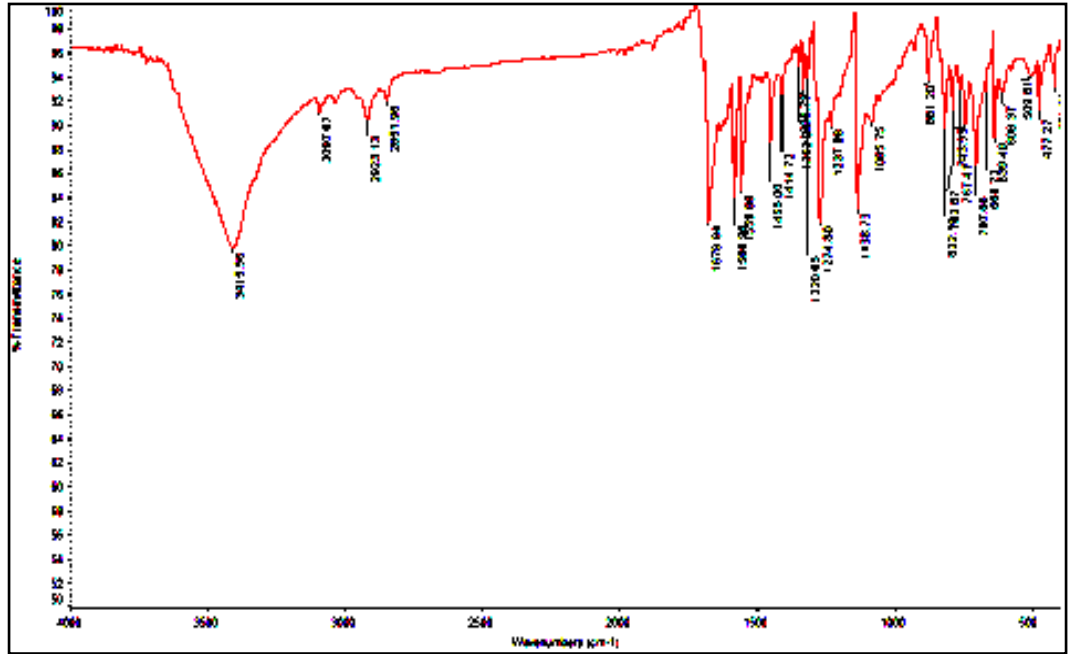
3.1.1. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon ile İndol'ün Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1** ile İndol **2**'ün diklormetanda trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen yeni indol sübstitüe **3**, **4** bileşikler sentezlendi.



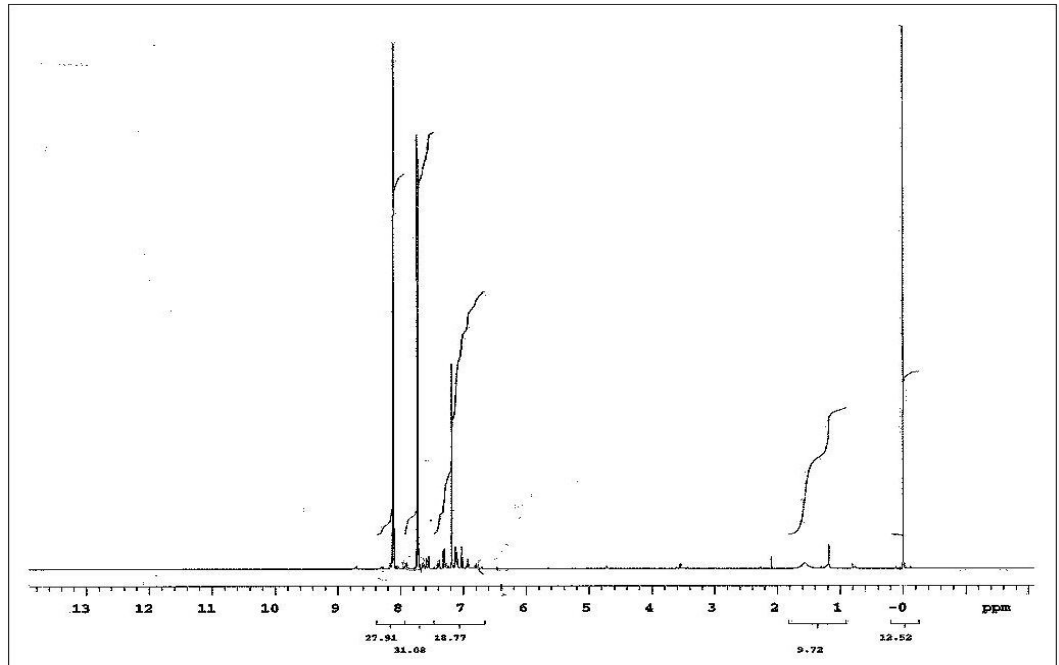
3 bileşiğinde indolün β -pozisyonundaki hidrojenle sübstitüe olmuştur. **4** bileşiğinde ise hem indolün β -pozisyonundaki hidrojenle hem de N atomuyla sübstitüe olmuştur.

3 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) ait gerilme bantları $\nu=3097 \text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2923 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1679 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1586 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3415 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



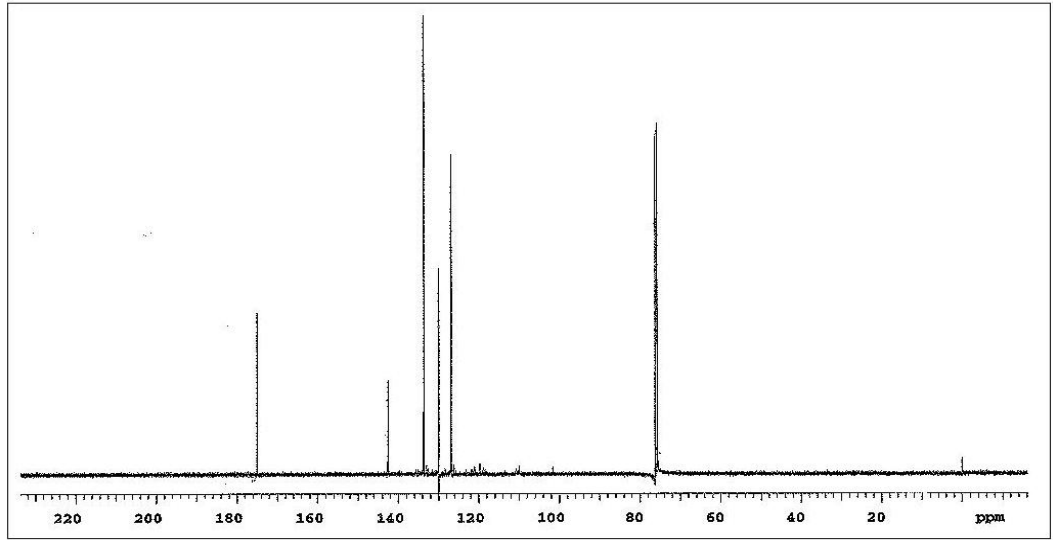
Şekil 3. 1: 3 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

3 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; (NH) protonları $\delta = 7.18$ ppm'de singlet, halkadaki protonlar $\delta = 7.72$ -8.12 ppm'de multiplet olarak görüldü.



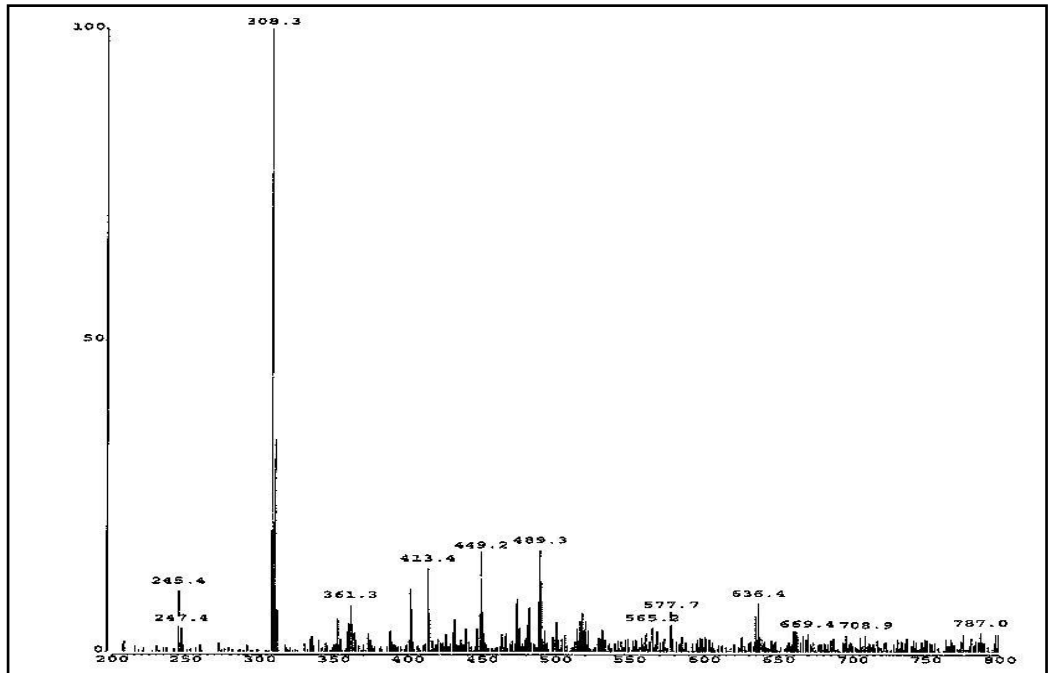
Şekil 3. 2: 3 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

3 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; karbonil karbonu $\delta = 175.03$ ppm'de, aromatik karbonlar $\delta = 103.50, 112.15, 120.01, 122.05, 123.50, 126.82, 129.94, 129.95, 129.96, 133.62, 133.64, 142.50, 142.55$ ppm' de görüldü.



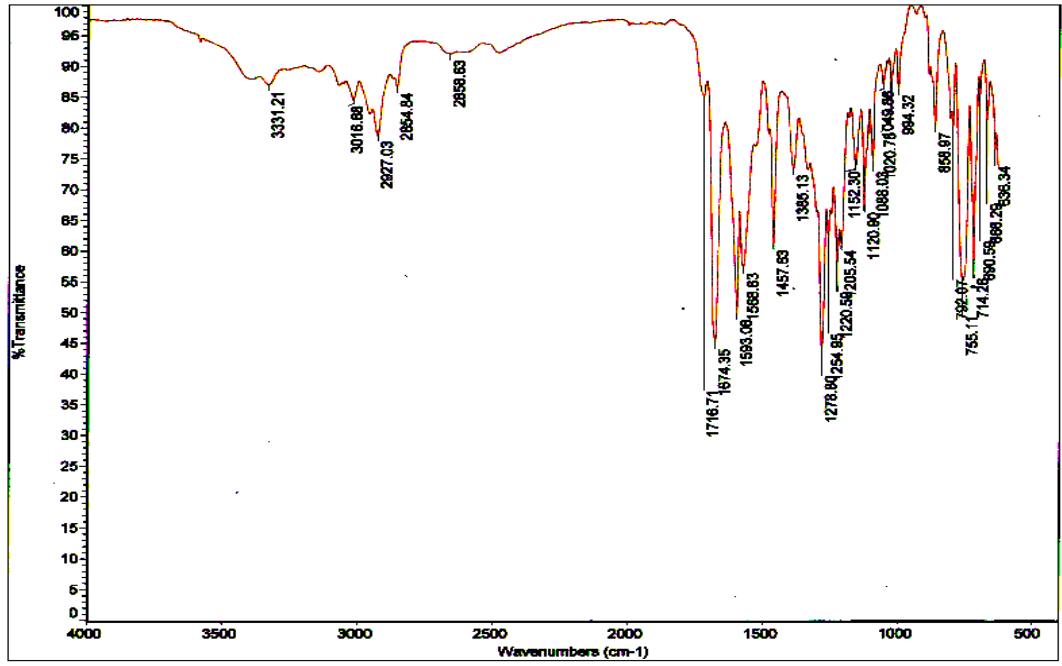
Şekil 3. 3: 3 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$ ($M_A = 307.73$ g/mol) olan **3** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **3** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS [+ESI]308.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak belirlendi.



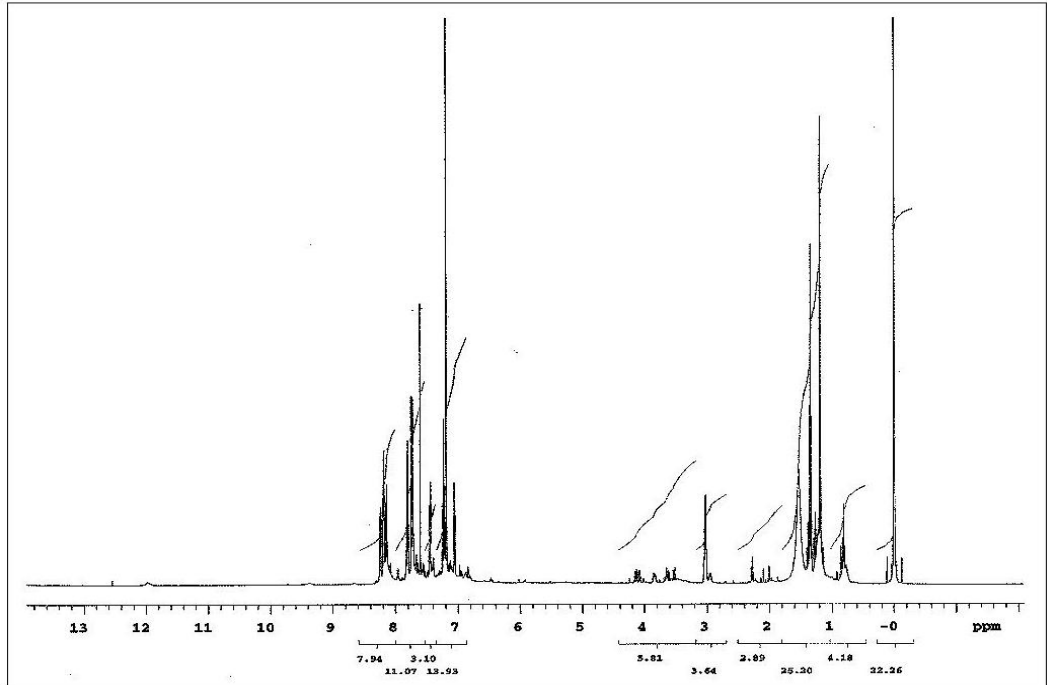
Şekil 3. 4: 3 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.

4 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) ait gerilme bantları $\nu=3016\text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2927, 2854\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1674\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1593, 1568\text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



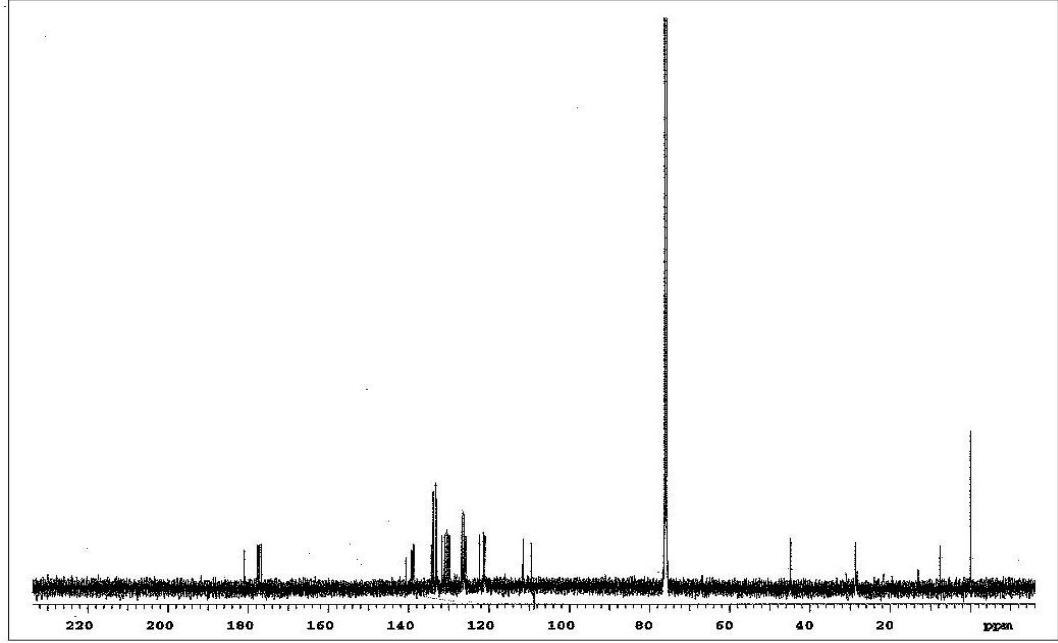
Şekil 3. 5: 4 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

4 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; vinil protonları $\delta = 7.04$ ppm'de dublet ve halkadaki protonlar $\delta = 7.04$ -8.25 ppm'de multiplet olarak görüldü.



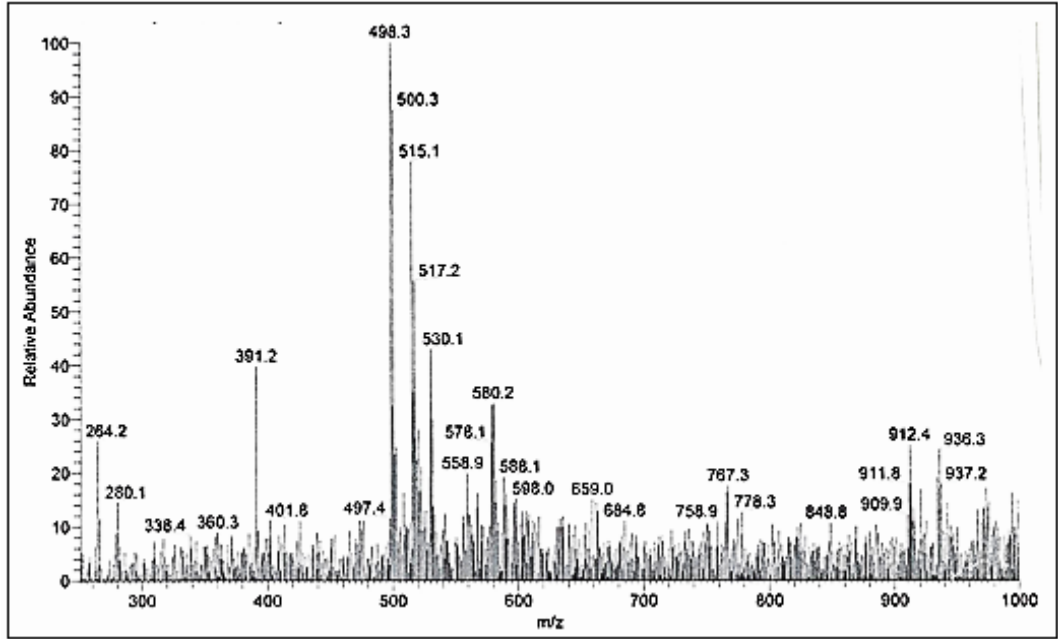
Şekil 3. 6: 4 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

4 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik halkadaki ve diğer gruptaki karbonlar $\delta = 109.39, 111.55, 121.03, 121.31, 122.37, 125.78, 126.20, 126.45, 126.71, 126.81, 129.86, 130.32, 131.05, 131.76, 133.07, 133.25, 133.85, 133.96, 134.30, 138.79, 139.23, 139.29, 140.68$ ppm'de, kinon halkasındaki karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 176.67, 177.16, 177.64$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 7: 4 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

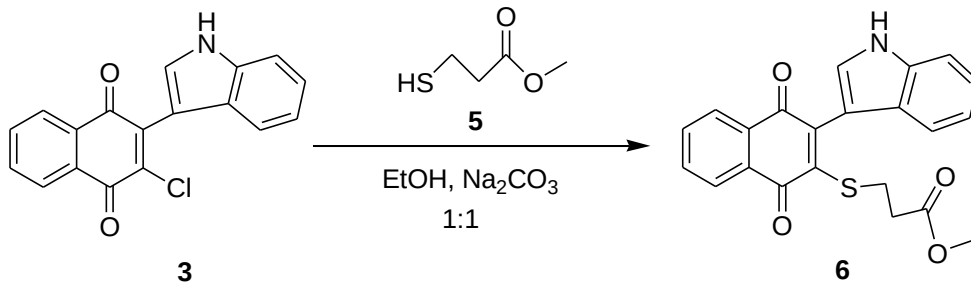
$\text{C}_{28}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}_4$ ($M_A = 498.31$ g/mol) olan **4** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **4** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS [+ESI]498.3[M] $^{+}$ olarak belirlendi.



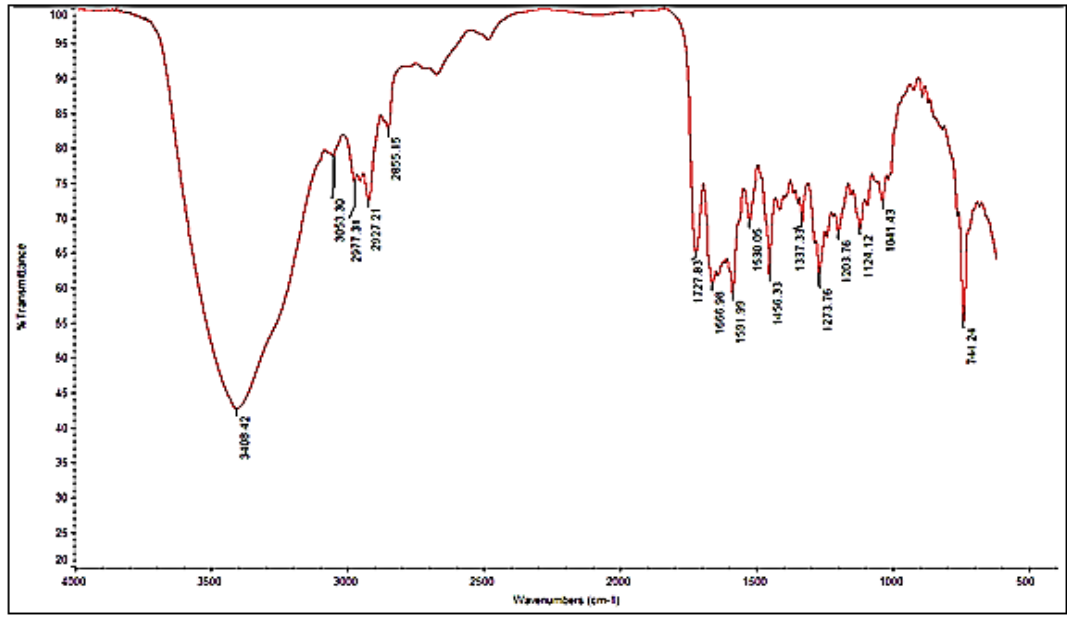
Şekil 3. 8: 4 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.

3.1.2. 2-Klor-3-(1H-indol-3-il)naftalen-1,4-dion (3) ile Metil 3-merkaptopropionat'ın (5) Reaksiyonu:

2-Klor-3-(1H-indol-3-il)naftalen-1,4-dione **3** ile Metil 3-merkaptopropionat'ın **5** etil alkol ve sodyum karbonat ortamında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen di-süstitüe **6** bileşiği elde edildi.

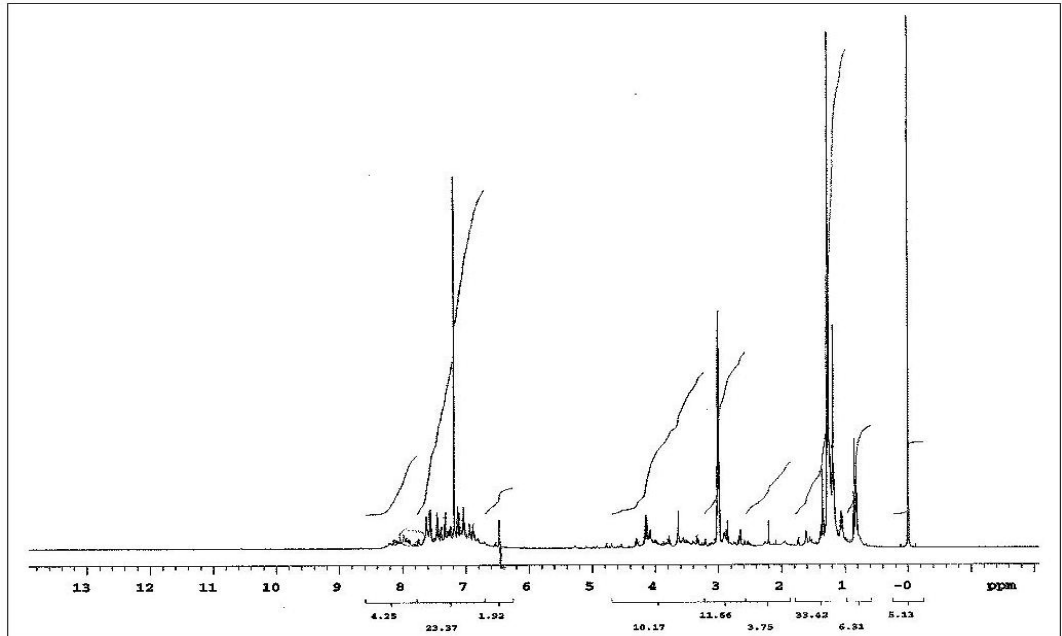


6 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom.}) ait gerilme bandı $\nu=3053\text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2977, 2855\text{ cm}^{-1}$ de, kinon karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1666\text{ cm}^{-1}$ de, ester karbonil grubuna bağlı (C=O) $\nu=1727\text{ cm}^{-1}$, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1591\text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3408\text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



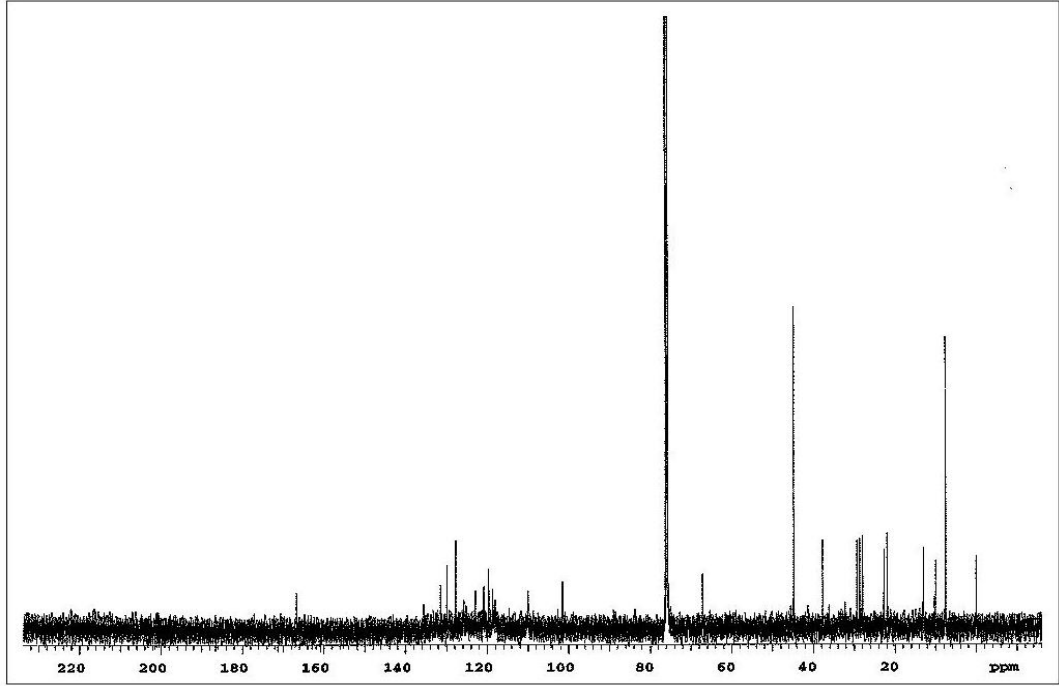
Şekil 3. 9: 6 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

6 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; vinil protonları $\delta = 6.48$ ppm'de singlet, ($-\text{S}-\text{CH}_2$) protonları $\delta = 2.98\text{-}3.02$ ppm'de quartet, ($-\text{CH}_2-\text{COO}$) protonları $\delta = 3.63\text{-}3.78$ ppm'de multiplet, ($-\text{O}-\text{CH}_3$) protonları ise $\delta = 4.07\text{-}4.17$ ppm'de multiplet, (N-H) protonu $\delta = 7.18$ ppm'de singlet, halka protonları $6.47\text{-}7.98$ ppm'de olarak görüldü.



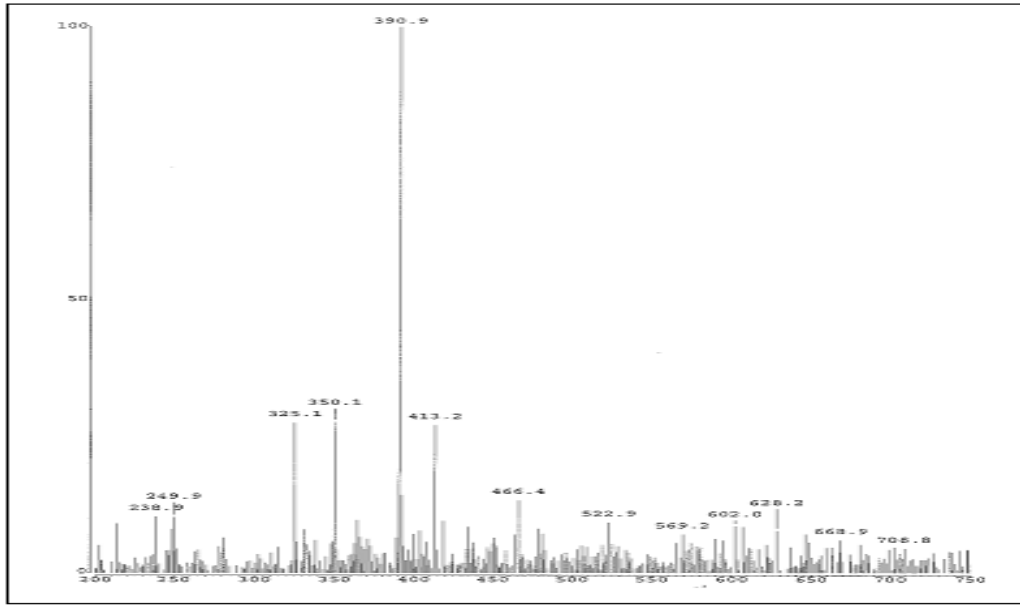
Şekil 3. 10: 6 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

6 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{S}-\text{CH}_2$) karbonu $\delta = 44.83$ ppm'de, ($-\text{OCH}_3$) $\delta = 67.16$ ppm'de, halkadaki karbonlar (C_{arom} , CH_{arom}) $\delta = 110.00, 112.22, 114.66, 118.74, 119.67, 120.77, 120.91, 122.95, 125.80, 127.78, 129.85, 130.20, 131.46, 135.59, 151.76$ ppm'de, karbonil grubuna ait karbonlar ($\text{C}=\text{O}$) ise $\delta = 171.17, 166.73$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 11: 6 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

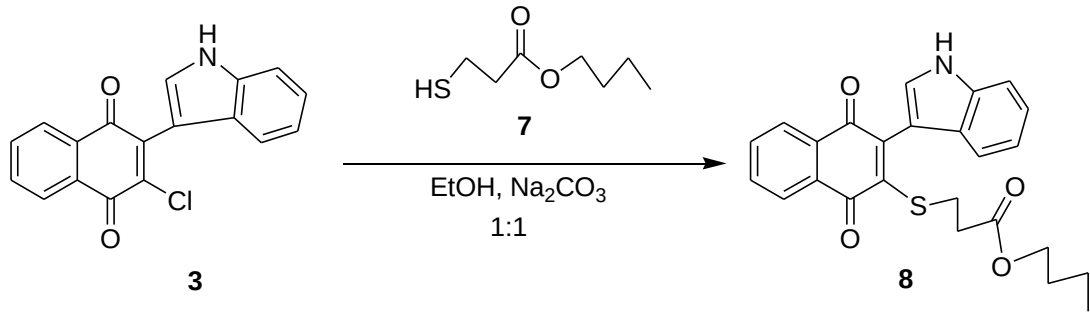
$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$ ($M_A = 391.09$ g/mol) olan **6** bileşiğinin $^-$ -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **6** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS $[-\text{ESI}]390.9[\text{M}-\text{H}]^-$ olarak belirlendi.



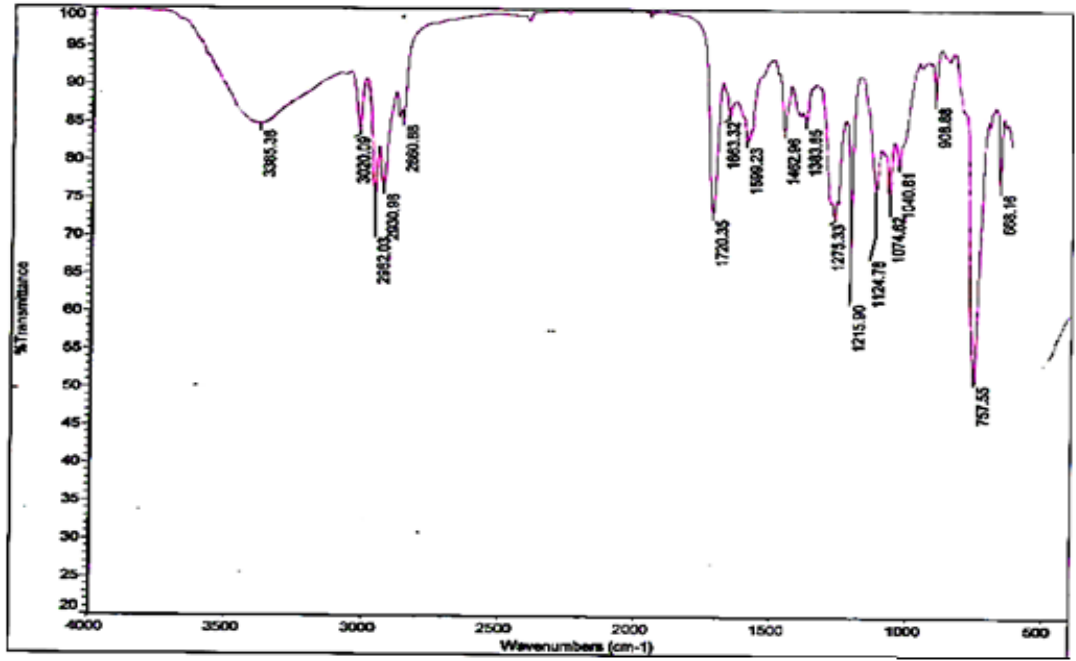
Şekil 3. 12: 6 Nolu Bileşiğin MS [-ESI] Spektrumu.

3.1.3. 2-klor-3-(1H-indol-3-il)naftalen-1,4-dion (3) ile Butil 3-merkaptopropionat'ın (7) Reaksiyonu:

2-klor-3-(1H-indol-3-il)naftalen-1,4-dion 3 ile Butil 3-merkaptopropionat'ı 7 etil alkol ve sodyum karbonat ortamında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen N,S-süstitüe 8 bileşiği sentezlendi.

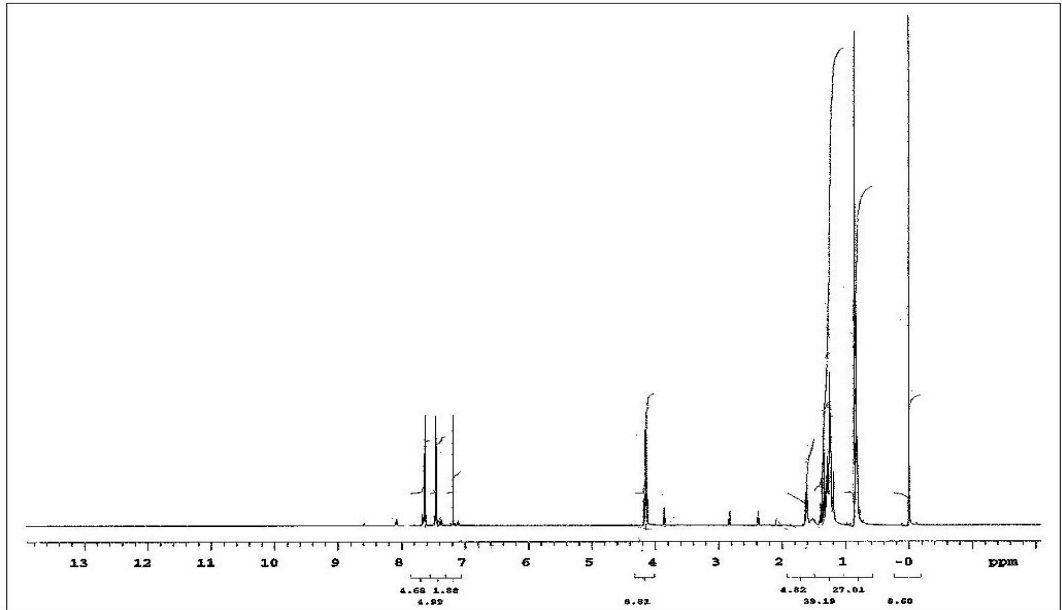


8 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) ait gerilme bantları $\nu=3020 \text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2962, 2930 \text{ cm}^{-1}$ de, kinon karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bandı $\nu=1663 \text{ cm}^{-1}$ de, ester karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bandı $\nu=1720 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu=1599 \text{ cm}^{-1}$ de ve (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu=3385 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



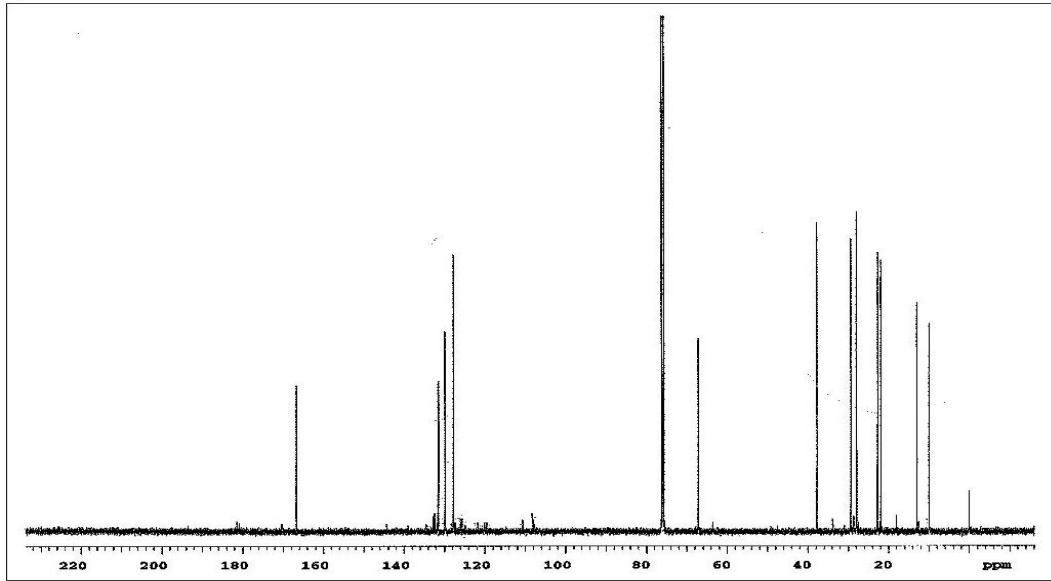
Şekil 3. 13: 8 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

8 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $(-\text{CH}_2, -\text{CH}_3)$ protonları $\delta = 0.85\text{-}1.36$ ppm'de multiplet, $(-\text{S}-\text{CH}_2)$ protonları $\delta = 2.80\text{-}2.83$ ppm'de triplet, $(-\text{CH}_2\text{-COO})$ protonları $\delta = 3.80\text{-}3.83$ ppm'de triplet, $(-\text{O}-\text{CH}_2)$ protonları $\delta = 4.16\text{-}4.17$ ppm'de multiplet, vinil protonları $\delta = 7.10$ ppm'de singlet, halkadaki protonlar $\delta = 7.45\text{-}8.09$ ppm'de multiplet olarak görüldü.



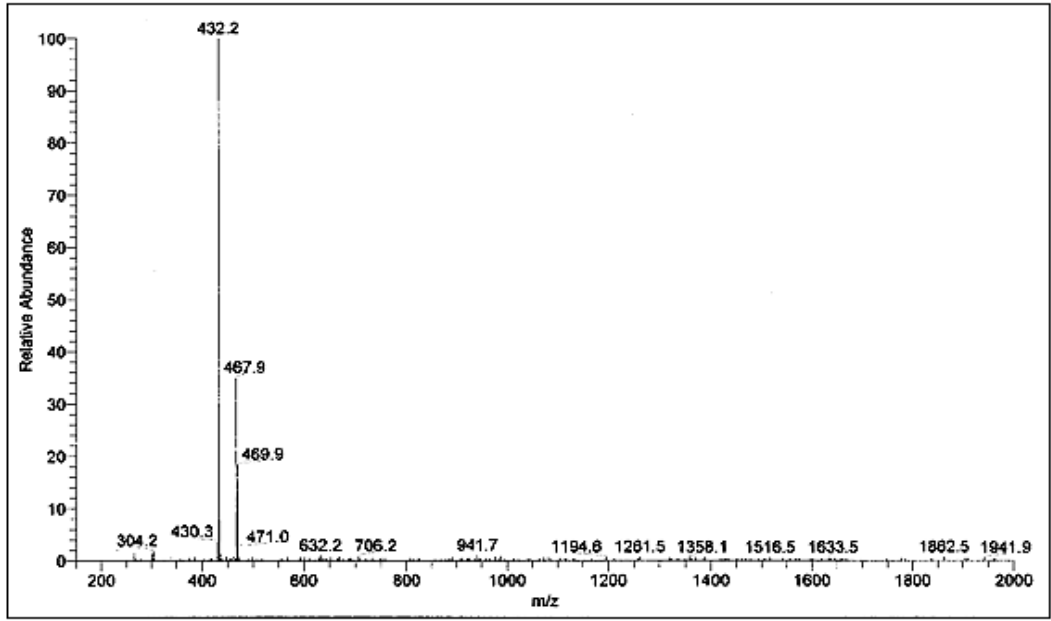
Şekil 3. 14: 8 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

8 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil ($-\text{CH}_3$) karbonu $\delta = 13.10$ ppm'de, metilen karbonları ($-\text{CH}_2$) $\delta = 21.89, 24.25, 27.63, 31.01$, ($-\text{S}-\text{CH}_2$) $\delta = 39.16, 39.22$ ppm'de, ($-\text{O}-\text{CH}_2$) $\delta = 67.15$ ppm'de, aromatik karbonlar $\delta = 110.60, 119.59, 120.08, 121.73, 125.64, 125.93, 127.36, 127.78, 129.84, 131.47$, ester karbonil $\delta = 181.42$ ppm'de, kinon grubuna ait karbonlar ise $\delta = 170.33, 180.84$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.



Şekil 3. 15: 8 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

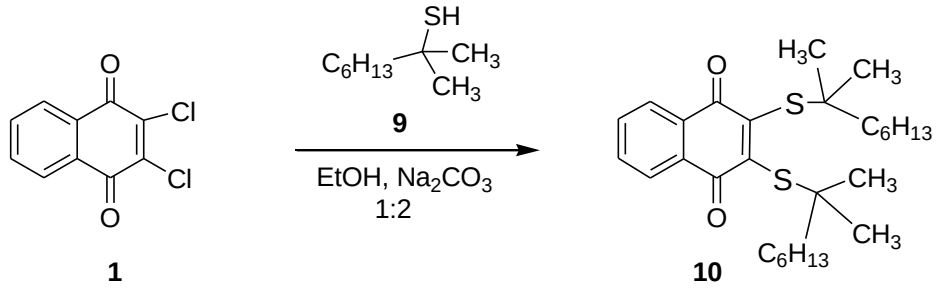
$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}$ ($M_A = 433.52$ g/mol) elde edilen **8** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **8** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS $[-\text{ESI}]432.2[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak belirlendi.



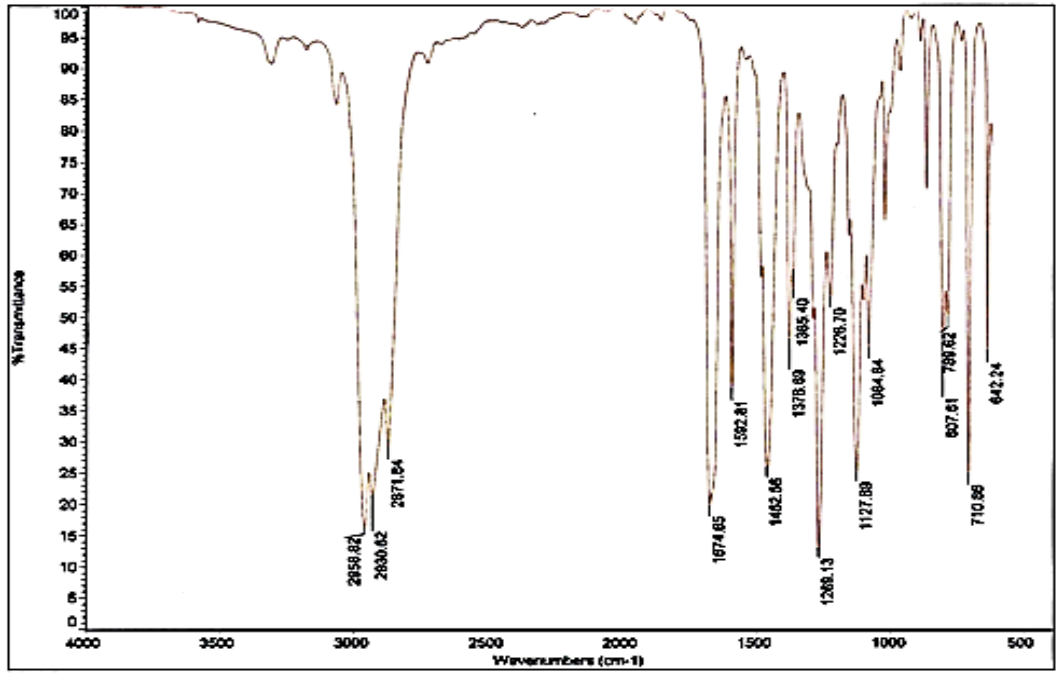
Şekil 3. 16: 8 Nolu Bileşiğin MS [-ESI] Spektrumu.

3.1.4. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) ile Tersiyer Nonil merkaptan'ın (9) Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-naftakinon 1 ile tert-nonil merkaptanın 9 etil alkol ve sodyum karbonat ortamında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni S-,S- süstitüe 10 bileşiği sentezlendi.

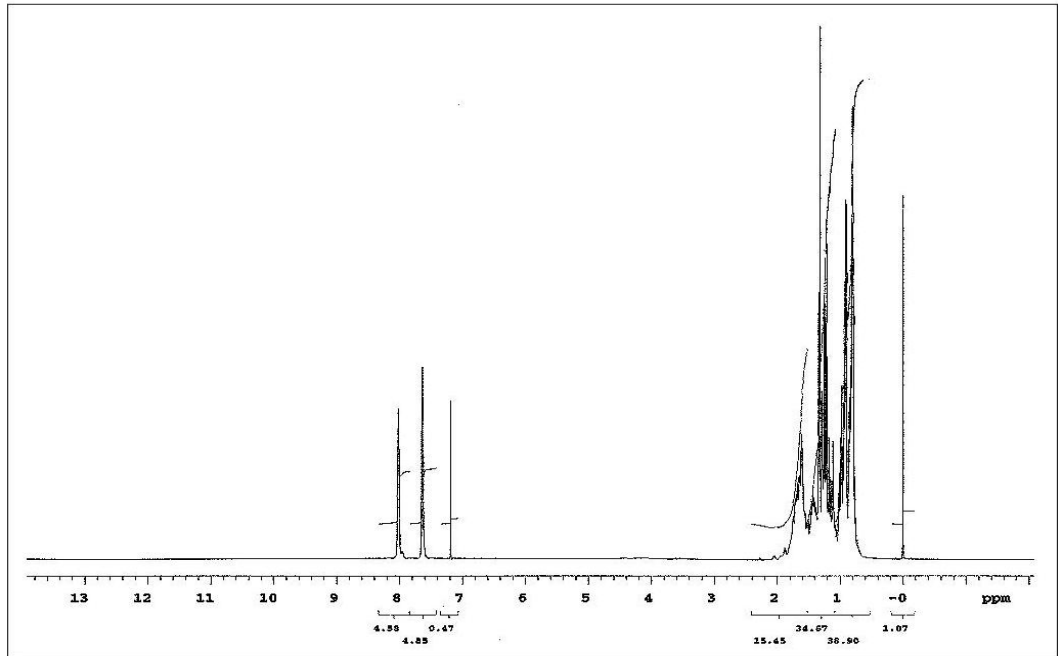


10 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2958, 2930, 2871 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1674 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1592 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



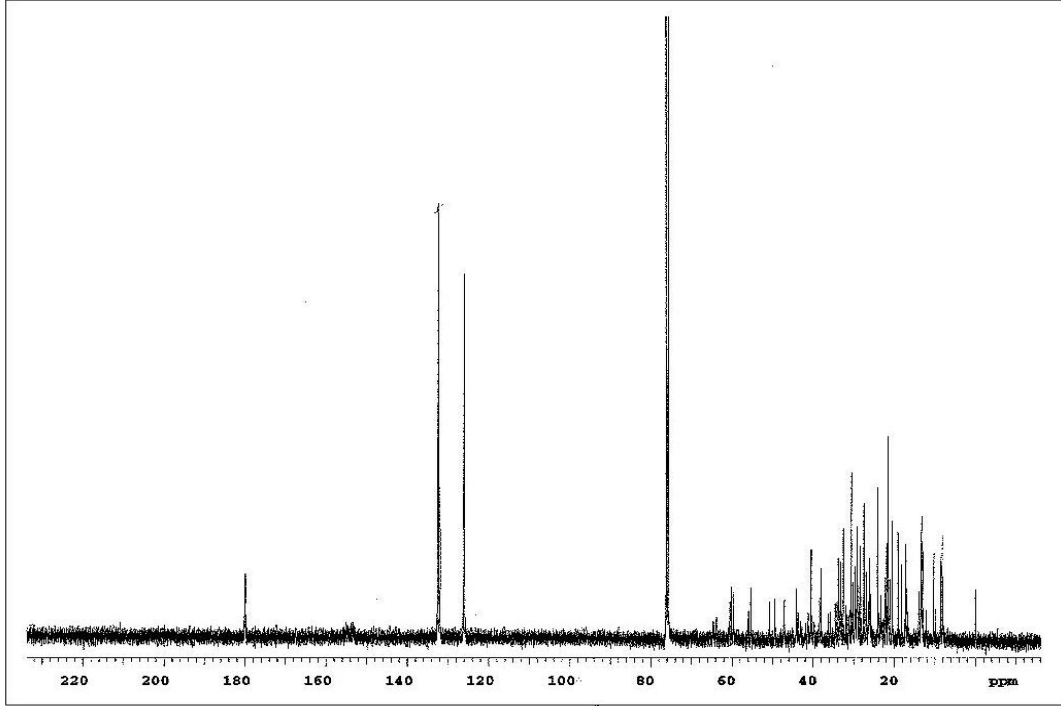
Şekil 3. 17: 10 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

10 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; alifatik protonlar $\delta = 1.00\text{-}1.88$ ppm'de multiplet, aromatik protonlar $\delta = 7.19\text{-}8.02$ ppm'de multiplet olarak görüldü.



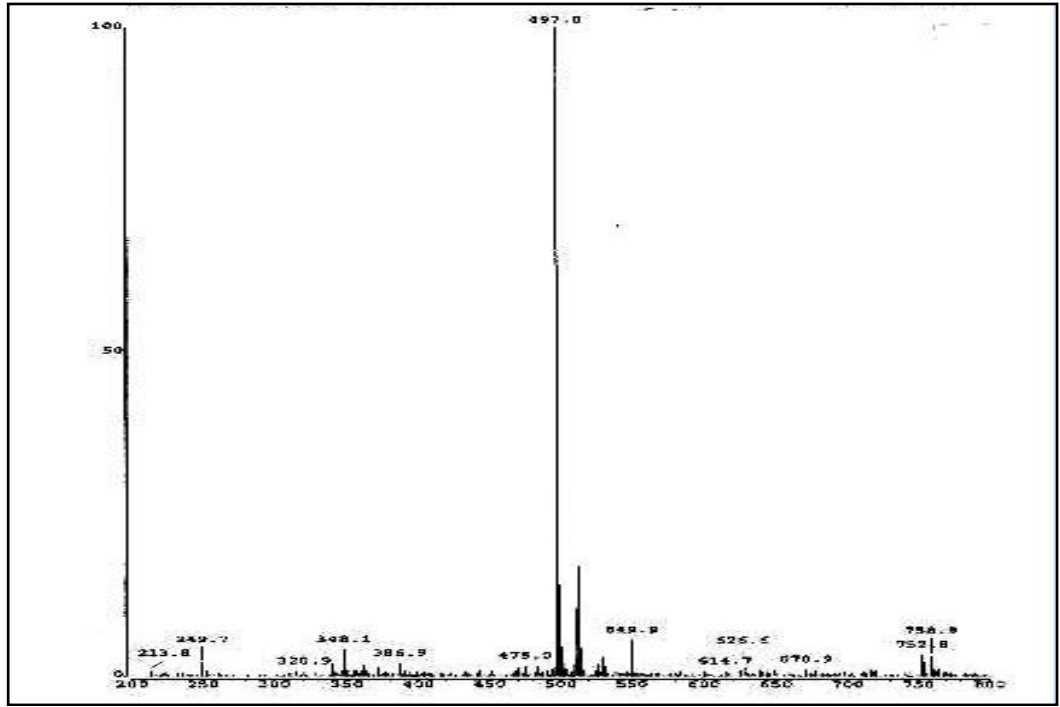
Şekil 3. 18: 10 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

10 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alifatik karbonlar $\delta = 8.26, 13.04, 13.46, 13.50, 17.25, 19.13, 20.58, 21.61, 21.67, 21.93, 24.12, 24.16, 27.53, 29.18, 30.65, 32.62, 38.04, 40.51$ ppm'de, aromatik karbonlar $\delta = 126.05, 126.09, 131.98, 132.45, 153.48, 153.86, 154.99$ ppm'de, $\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$ $\delta = 180.05$ ppm'de gözlendi.



Şekil 3. 19: 10 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

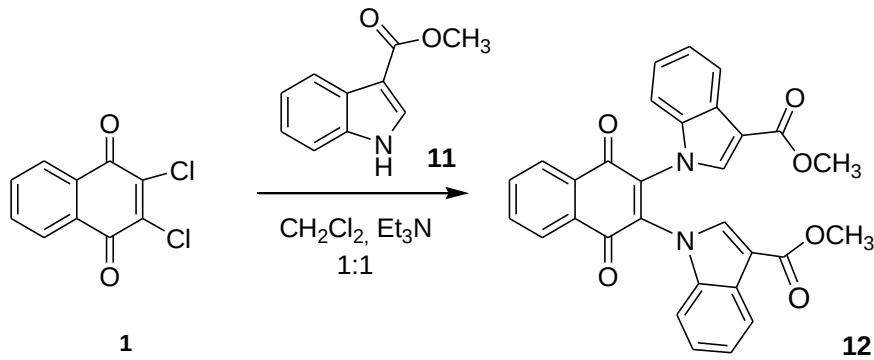
$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}_2$ ($M_A=474.26$ g/mol) olan **10** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **10** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS [+ESI]497.0 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ olarak belirlendi.



Şekil 3. 20: 10 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.

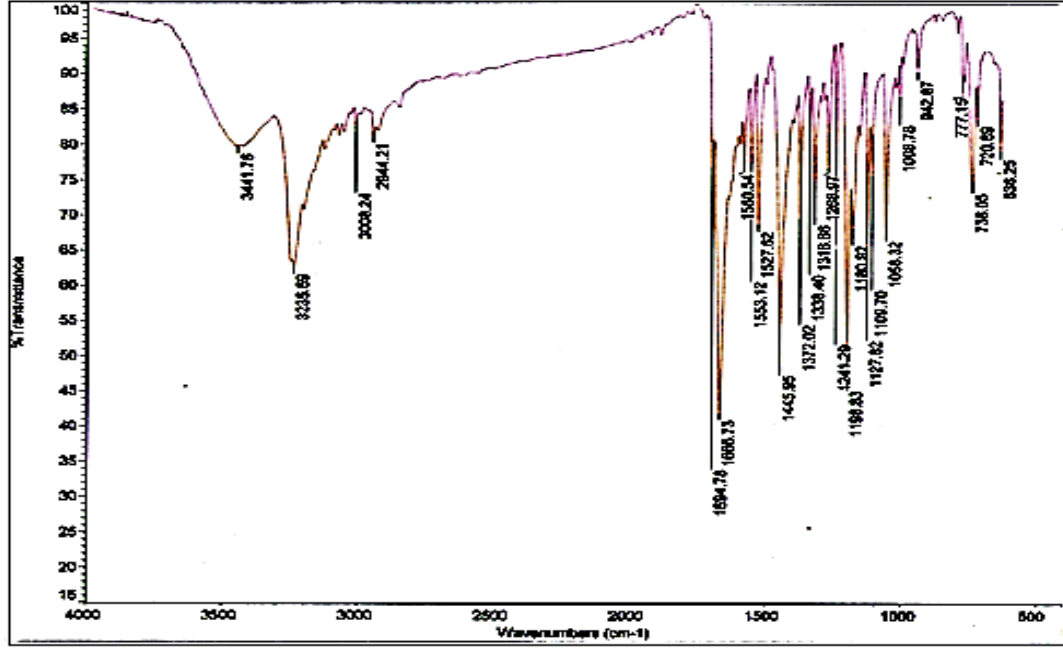
3.1.5. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) ile Metil 1H-indol-3-karboksilat'ın (11) Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-naftakinon 1 ile Metil 1H-indol-3-karboksilat'ı 11 diklormetan ve trietilamin ortamında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen N,N-süstitüe 12 bileşiği sentezlendi.



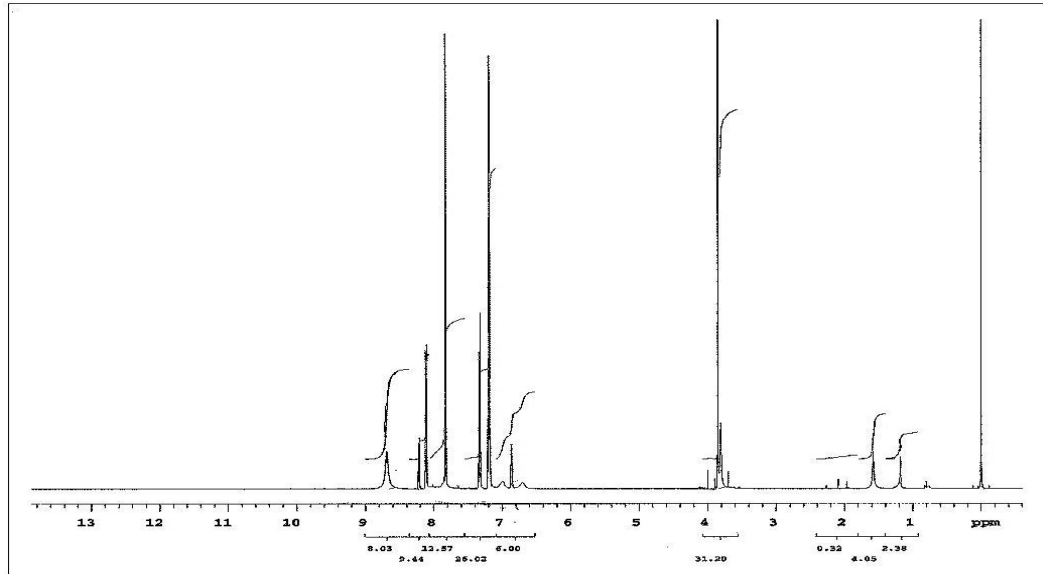
12 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ($\text{CH}_{\text{aromatik}}$) ait gerilme bantları $\nu=3008 \text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2944 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1666 \text{ cm}^{-1}$ de, karboksilat karbonillere ait

gerilme bandı $\nu=1694\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1580, 1553\text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



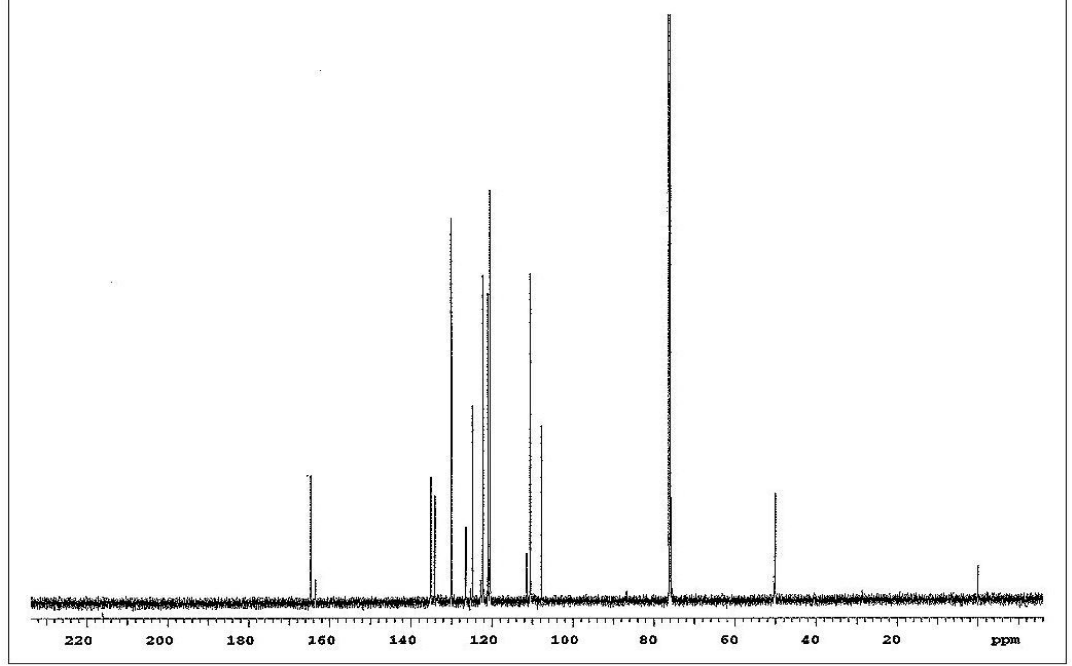
Şekil 3. 21: 12 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

12 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; metoksi protonları ($\text{CH}_3\text{-O-}$) $\delta = 3.80\text{-}3.99\text{ ppm}$ 'de singlet, vinil protonları $\delta = 6.86\text{-}6.87\text{ ppm}$ 'de triplet, aromatik protonları ise $\delta = 7.17\text{-}8.12\text{ ppm}$ 'de multiplet olarak görüldü.



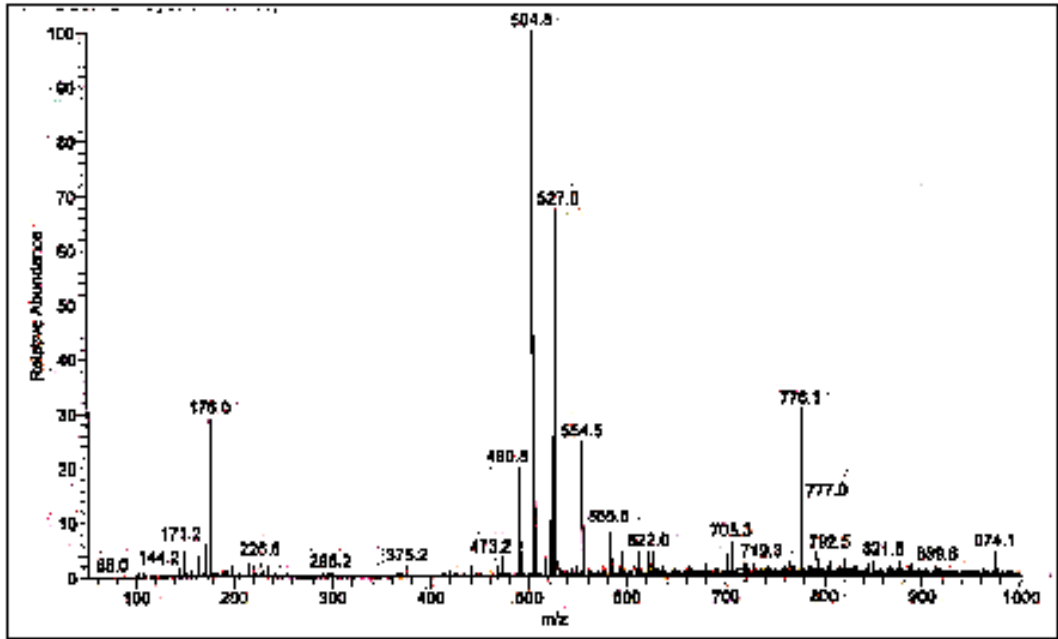
Şekil 3. 22: 12 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

12 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $(-\text{O}-\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 50.11, 50.36$ ppm'de, ($\text{C}_{\text{aromatik}}$) karbonları $\delta = 110.52, 111.41, 120.50, 120.82, 121.05, 122.21, 122.35, 122.81, 124.80, 126.50, 129.91, 130.04, 134.13, 135.11$, yapıdaki indollere ait $(\text{C}=\text{O})$ $\delta=164.71$ ppm' de, kinona ait $(\text{C}=\text{O})$ $\delta=163.51$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 23: 12 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

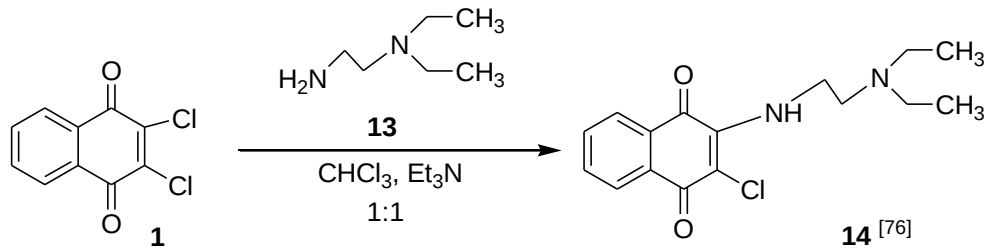
$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ ($M_A=504.49$ g/mol) elde edilen **12** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **12** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; $\text{MS } [+ESI]504.5[\text{M}]^+$ olarak belirlendi.



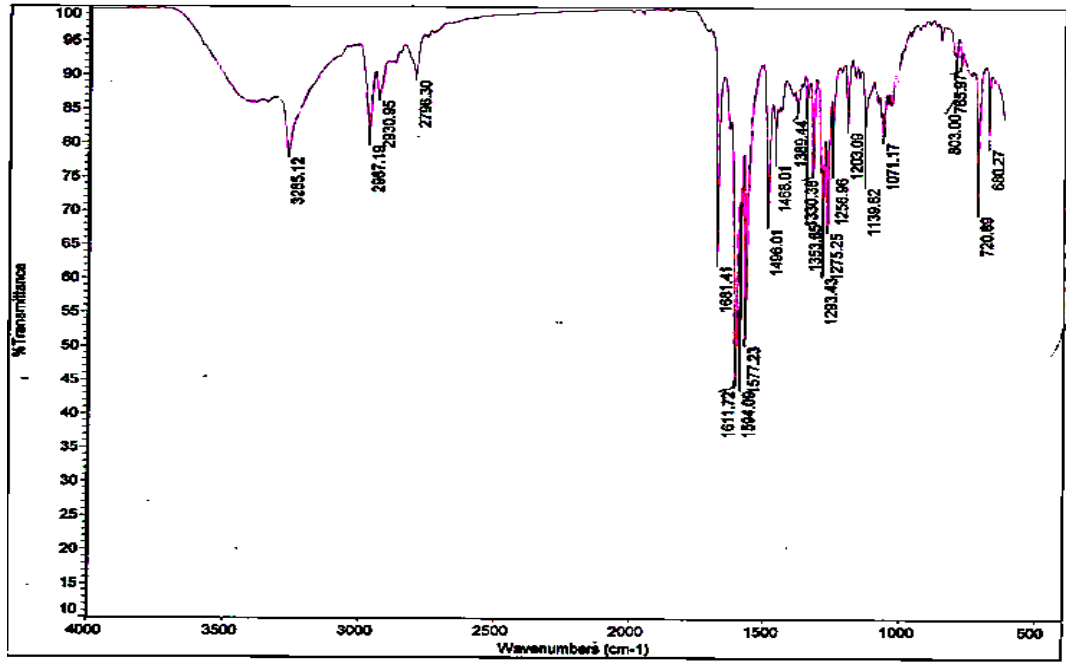
Şekil 3. 24: 12 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.

3.1.6. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) ile N'-N'-Dietilenamin'in (13) Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1** ile N'-N'-Dietilenamin'i **13** klorform ve trietilenamin ortamında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinen N-süstitüe **14**^[76] bileşiği sentezlendi.

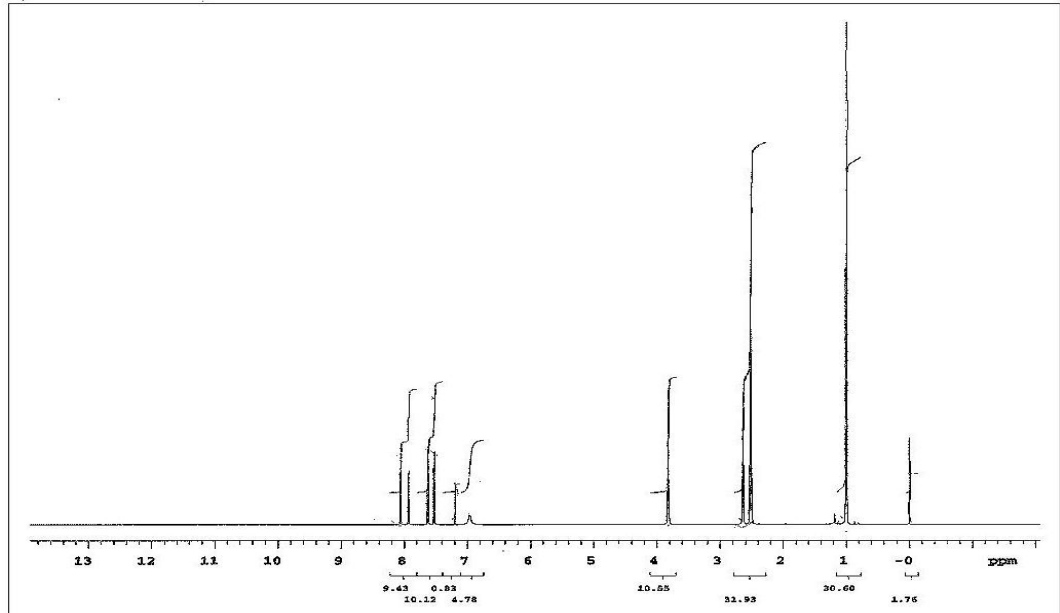


14^[76] Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom.}) ait gerilme bantları $\nu=2967\text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2930\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1681\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1594\text{ cm}^{-1}$ de ve (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3265\text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



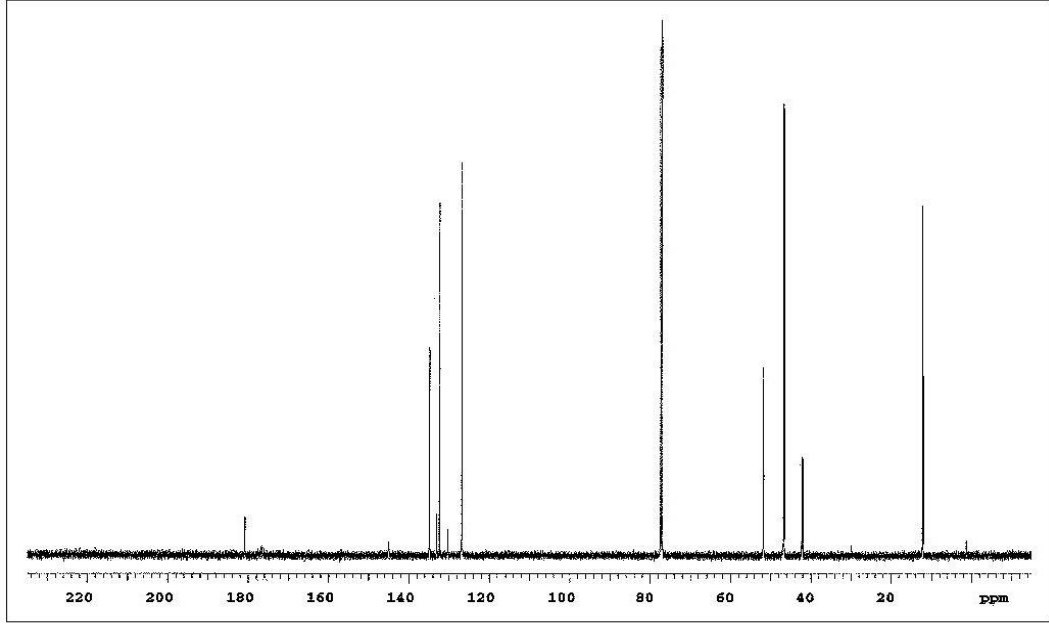
Şekil 3. 25: 14 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

14^[76] bileşiğinin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumunda; (-NH) protonu $\delta = 7.19$ ppm'de singlet, (N-CH₂-CH₃) protonları $\delta = 2.49$ -2.50 ppm'de multiplet, (-N-CH₂) protonları ise $\delta = 2.50$ -2.53 ppm'de triplet, (NH-H₂) protonları $\delta = 3.80$ -3.83 ppm'de quartet, aromatik protonlar 7.56-8.03 ppm arasında multiplet olarak görüldü.



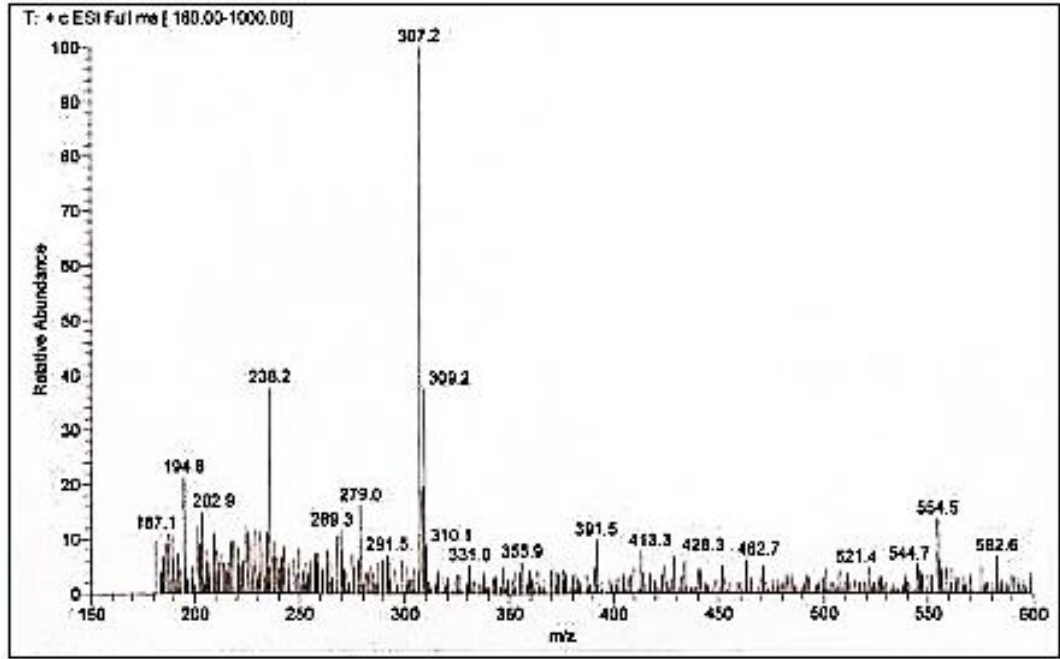
Şekil 3. 26: 14 No'lu Bileşiğin ¹H-NMR (CDCl₃) Spektrumu.

14^[76] bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; (-CH₃) karbonu δ = 12.21 ppm'de, (N-CH₂, NH-CH₂) karbonu δ = 42.16, 46.75, 51.77, 51.78 halkadaki karbonlar δ = 126.80, 126.84, 130.28, 132.41, 133.07, 134.89, 145.06(C=O) δ = 180.85, 180.87 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 27: 14 No'lu Bileşiğin ¹³C-NMR (CDCl₃) Spektrumu.

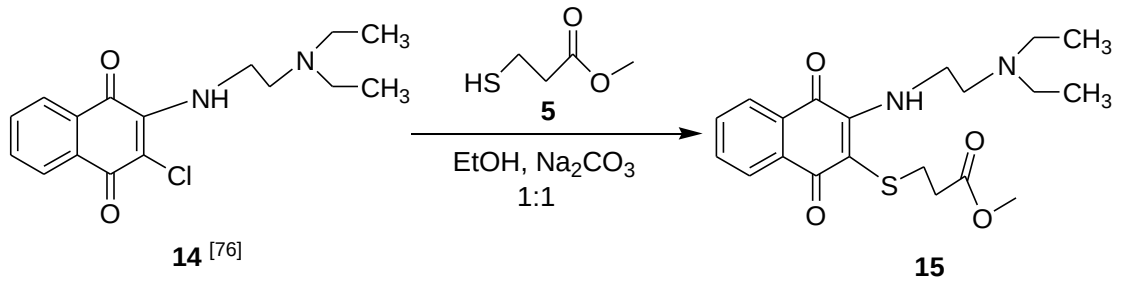
C₁₆H₁₉ ClN₂O₂ (M_A=306.79 g/mol) elde edilen **14**^[76] bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **14**^[76] bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS [+ESI]307.2[M+H]⁺ olarak belirlendi.



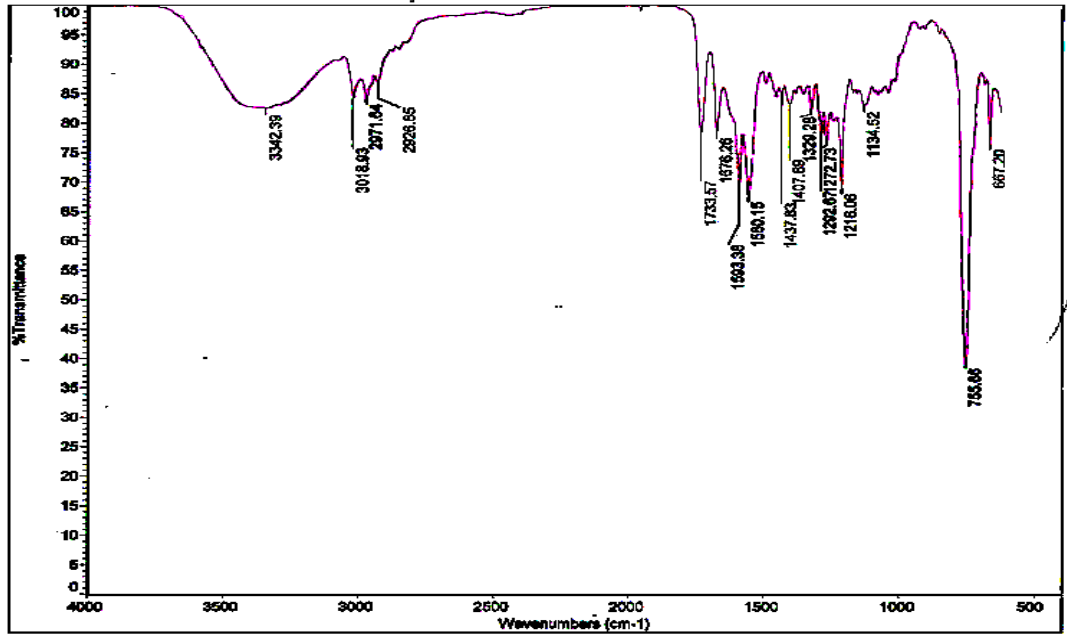
Şekil 3. 28: 14 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.

3.1.7. 2-(2-(dietilamino)etilamino)-3-klornaftalen-1,4-dion (**14**^[76]) ile Metil 3-merkaptopropionat'ın (**5**) Reaksiyonu:

2-(2-(dietilamino)etilamino)-3-klornaftalen-1,4-dion **14**^[76] ile Metil 3-merkaptopropionat'ı **5** diklormetan ve trietilamin ortamında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen -N,-S-süstitüe **15** bileşiği sentezlendi.

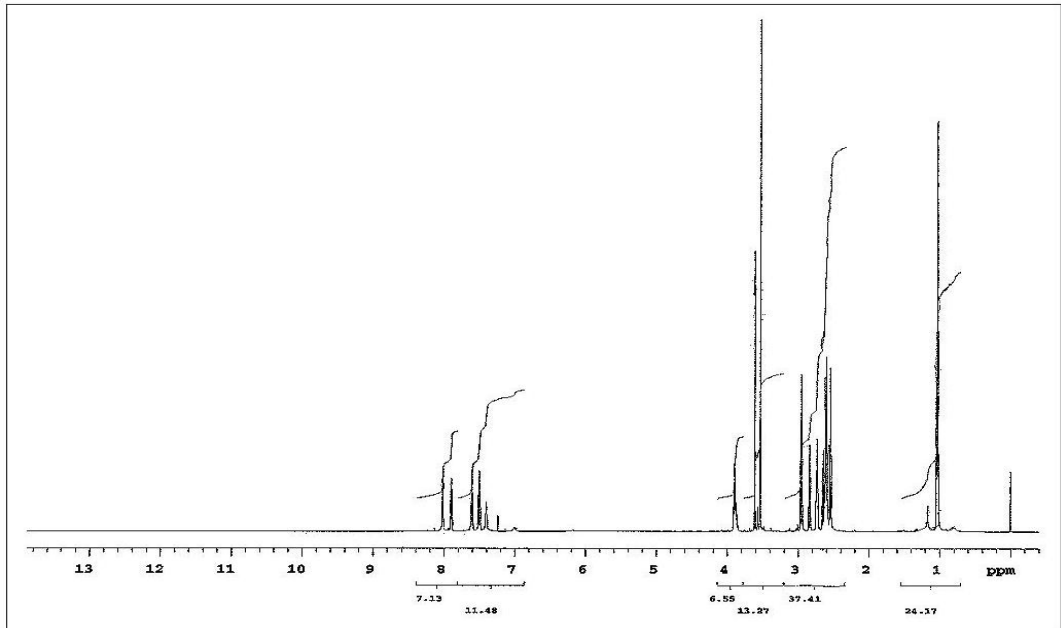


15 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom.}) ait gerilme bandı $\nu=3018\text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2971, 2926\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bandı $\nu=1676\text{ cm}^{-1}$ de, ester karbonil grubuna ait gerilme bandı $\nu=1733\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bandı $\nu=1593\text{ cm}^{-1}$ ve (N-H) bağlarına ait gerilme bandı $\nu=3342\text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



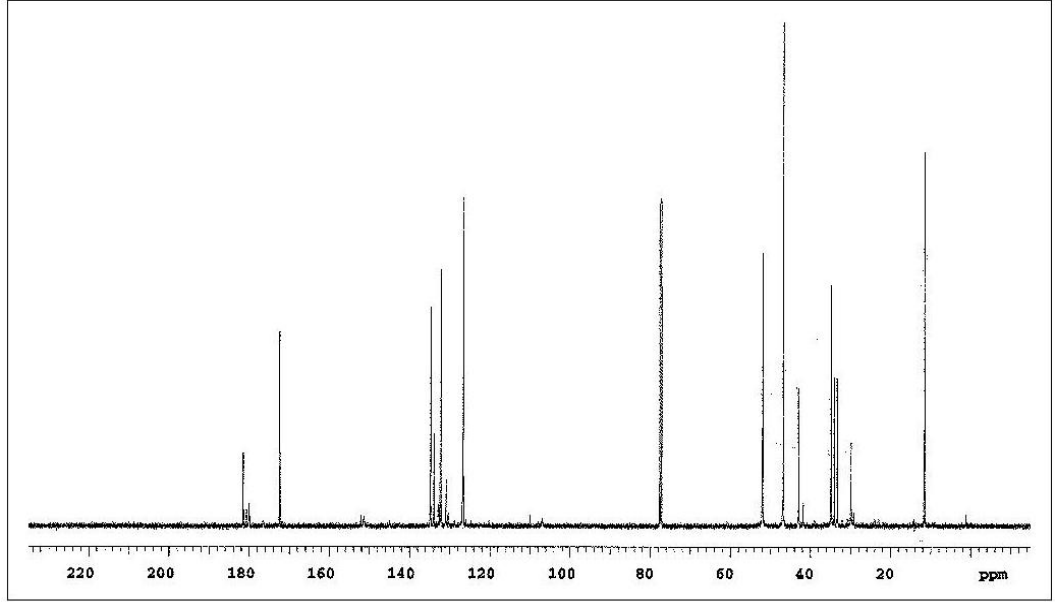
Şekil 3. 29:15 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

15 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; (-NH) protonu $\delta = 7.18$ ppm'de single broad, (-S- CH_2) protonları $\delta = 2.51$ - 2.56 ppm'de triplet, (-NH- CH_2) protonu $\delta = 2.60$ - 2.84 ppm'de multiplet, (N- CH_2) protonları $\delta = 2.94$ - 2.97 ppm'de triplet, (- CH_2 -COO) $\delta = 3.53$ - 3.61 ppm'de multiplet, (- OCH_3) $\delta = 3.88$ - 3.91 ppm'de multiplet, aromatik protonlar $\delta = 7.4$ - 8.03 ppm'de multiplet olarak görüldü.



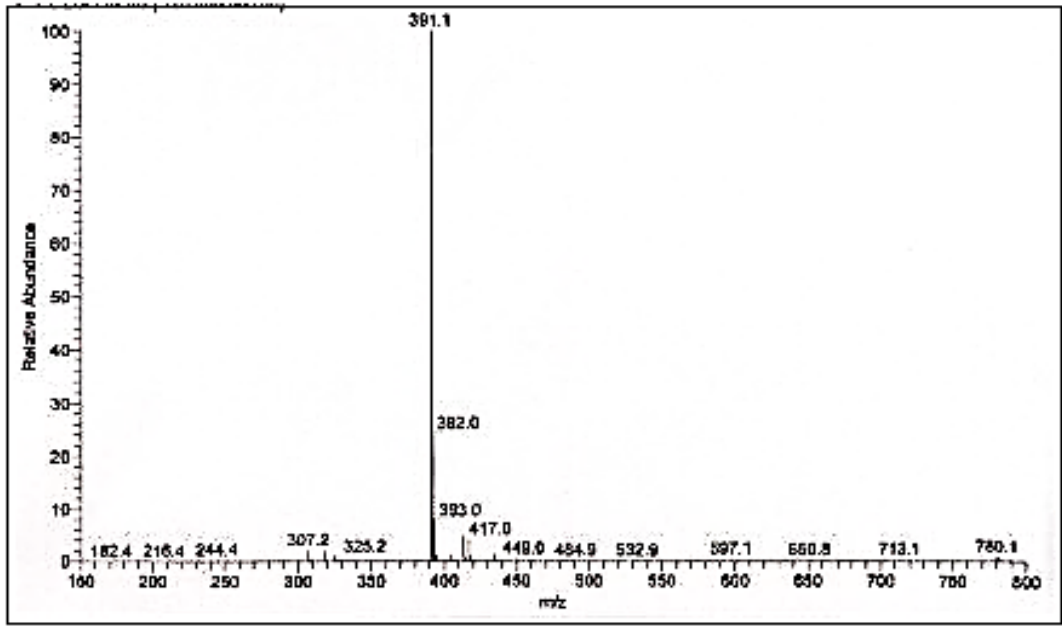
Şekil 3. 30: 15 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

15 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alkil zincirinin sonundaki metil ($-\text{CH}_3$) karbonu $\delta = 11.66$ ppm'de, ($-\text{S}-\text{CH}_2$) karbonları $\delta = 46.78$, ($=\text{N}-\text{CH}_2$, $\text{NH}-\text{CH}_2$) $\delta = 42.94$ ppm'de, ($-\text{O}-\text{CH}_3$) $\delta = 51.85$ ppm'de, ($\text{C}_{\text{aromatik}}$) $\delta = 126.58$, 126.73 , 132.17 , 132.44 , 133.96 , 134.73 ppm'de, karbonil grupları karbonları ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) 180.11 , 180.69 , ($\text{C}=\text{O}_{\text{ester}}$) 181.53 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 31: 15 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

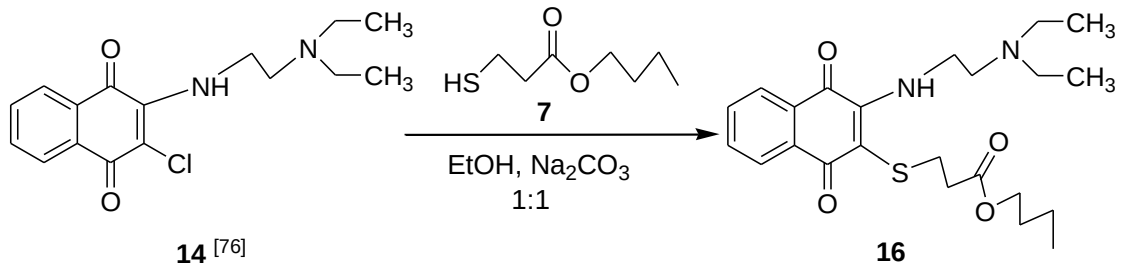
$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ ($M_A=390.5$ g/mol) elde edilen **15** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **15** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS $[+\text{ESI}]391.1[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak belirlendi.



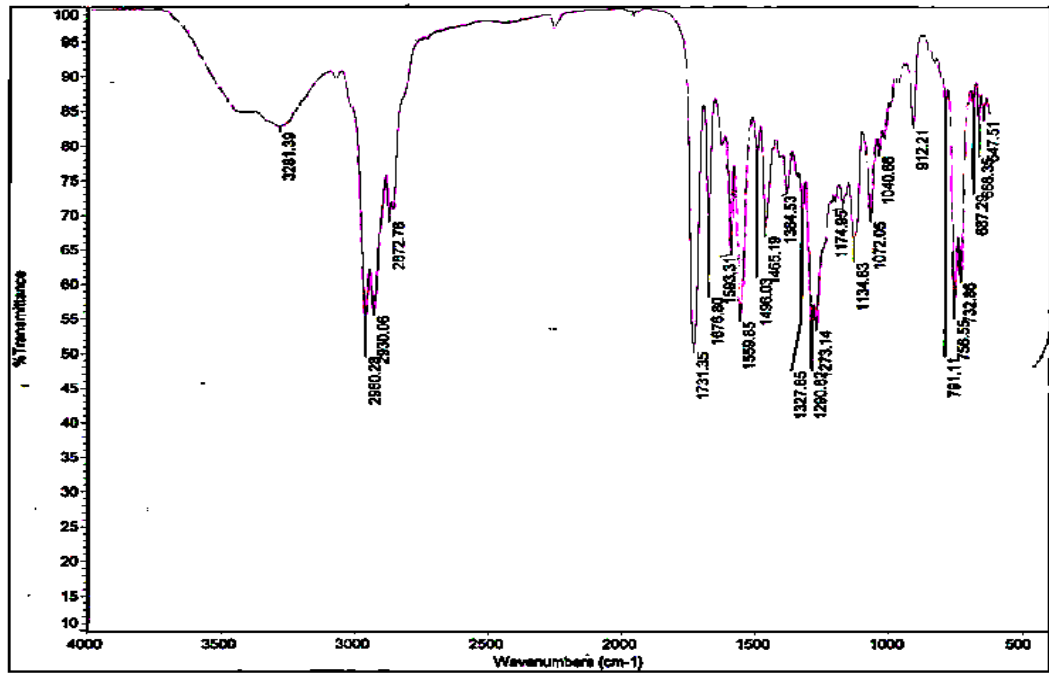
Şekil 3. 32: 15 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.

3.1.8. 2-(2-(dietilamino)etilamino)-3-klornaftalen-1,4-dion (**14**^[76]) ile Butil 3-merkaptopropionat'ın (7) Reaksiyonu:

2-(2-(dietilamino)etilamino)-3-klornaftalen-1,4-dion **14**^[76] ile Butil 3-merkaptopropionat'ı 7 diklormetan ve trietilamin ortamında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen N,S-süstitüe **16** bileşiği sentezlendi.

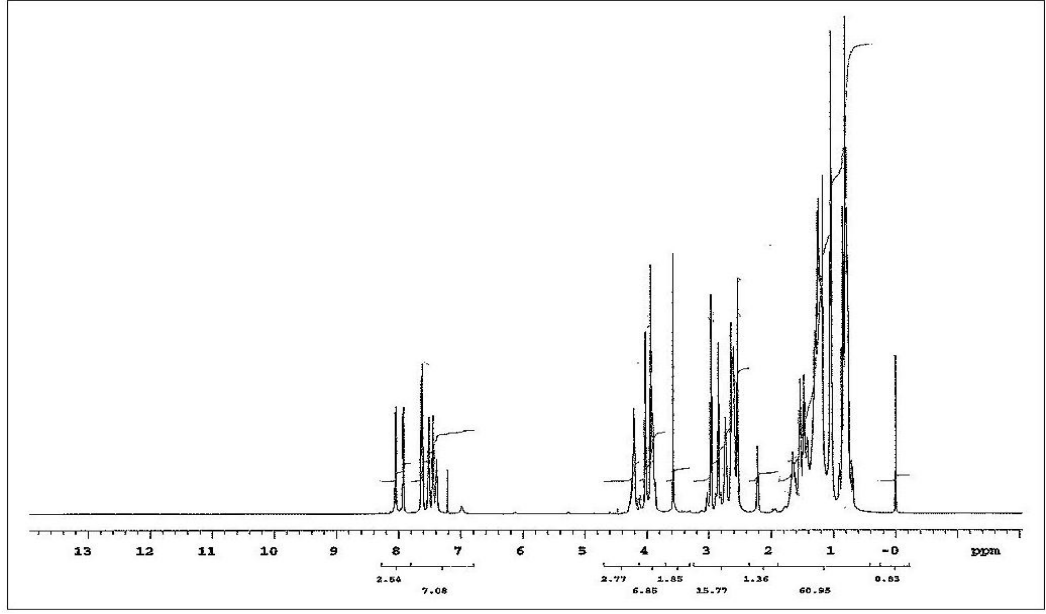


16 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) ait gerilme bandı $\nu=2960 \text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2930 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bandı $\nu=1676 \text{ cm}^{-1}$ de, ester karbonil grubuna ait gerilme bandı $\nu=1731 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1593 \text{ cm}^{-1}$ ve (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3281 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



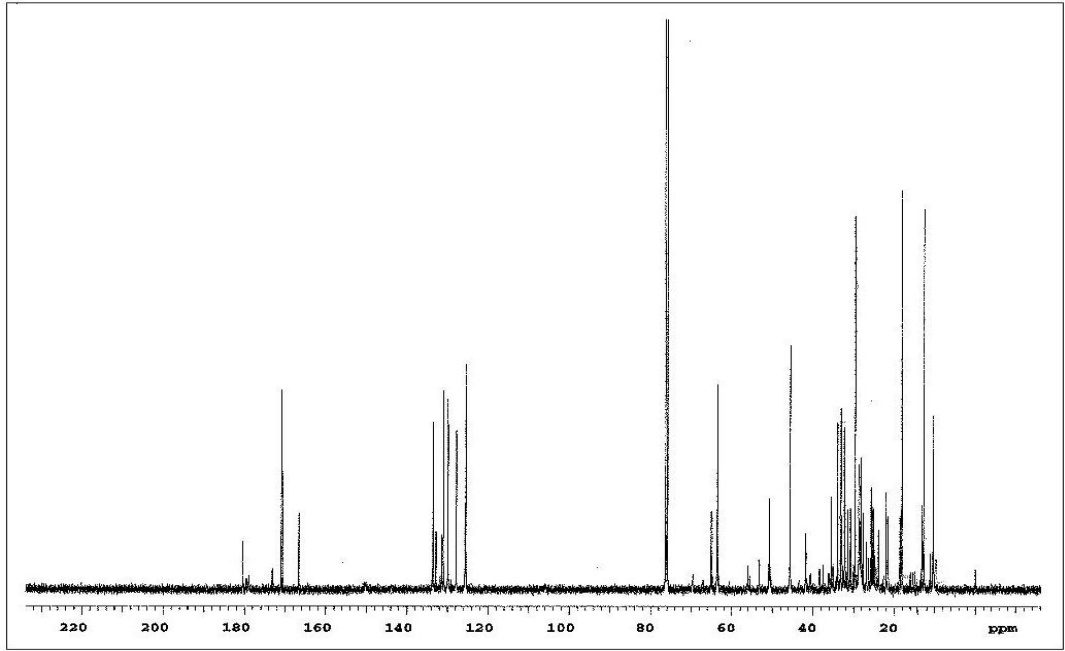
Şekil 3. 33: 16 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

16 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 0.79\text{-}1.04$ ppm'de multiplet, ($-\text{CH}_2$) protonları $\delta = 1.17\text{-}1.67$ ppm'de multiplet, ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$) protonları $\delta = 2.52\text{-}2.55$ ppm'de multiplet, (N-CH_2) protonları $\delta = 2.60\text{-}2.66$ ppm'de multiplet, ($-\text{S-CH}_2$) protonları $\delta = 2.95\text{-}2.98$ ppm'de multiplet, ($-\text{CH}_2\text{-COO}$) $\delta = 3.55\text{-}3.58$ ppm'de singlet, (NH-CH_2) $\delta = 3.87\text{-}3.94$ ppm'de multiplet, (O-CH_2) protonları $\delta = 4.04\text{-}4.19$ ppm'de multiplet, (NH) $\delta = 7.01$ ppm'de single broad, ($\text{H}_{\text{aromatik}}$) protonlar $7.39\text{-}8.05$ ppm'de multiplet olarak görüldü.



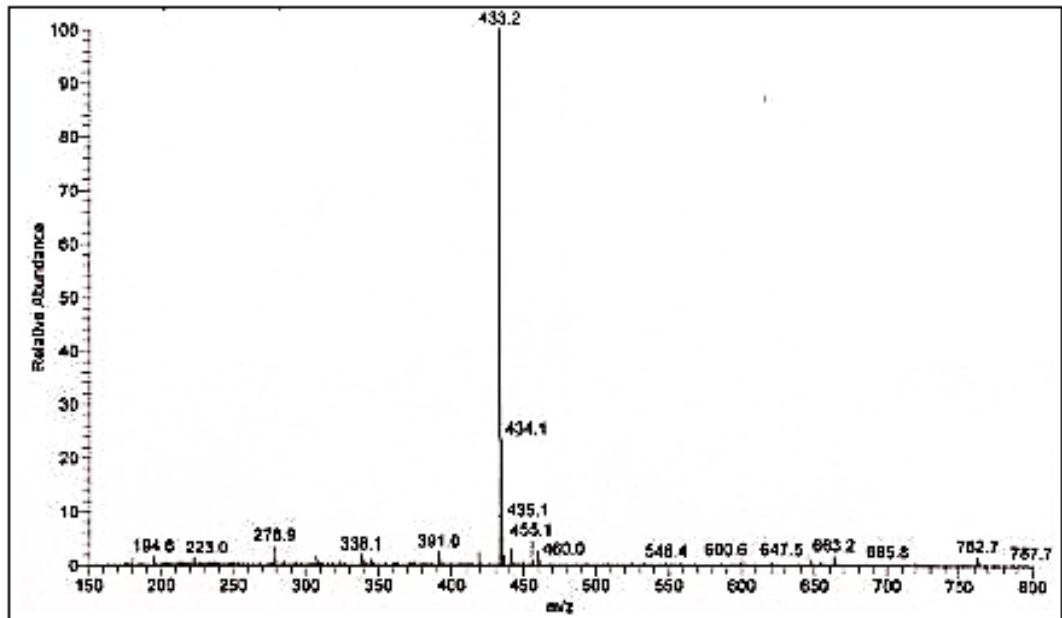
Şekil 3. 34: 16 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

16 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{CH}_3$) karbonları $\delta = 12.64$ ppm'de, metilen karbonları ($-\text{CH}_2$) $\delta = 29.58, 30.82, 31.47, 32.08, 32.29, 33.15$, ($\text{N}-\text{CH}_2$, $\text{NH}-\text{CH}_2$) $\delta = 45.64, 45.71$ ppm' de, ($-\text{S}-\text{CH}_2$) $\delta = 50.70$ ppm'de, ($-\text{O}-\text{CH}_2$) $\delta = 63.52$ ppm'de, halka karbonları $\delta = 125.39, 125.58, 125.63, 127.81, 129.86, 130.96, 131.34, 132.81, 133.52, 133.66$ ppm'de, karbonil grubuna ait karbonlar ise ($\text{C}=\text{O}_{\text{kinon}}$) $\delta = 173.17, 178.92$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}_{\text{ester}}$) piki $\delta = 180.39$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 35: 16 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

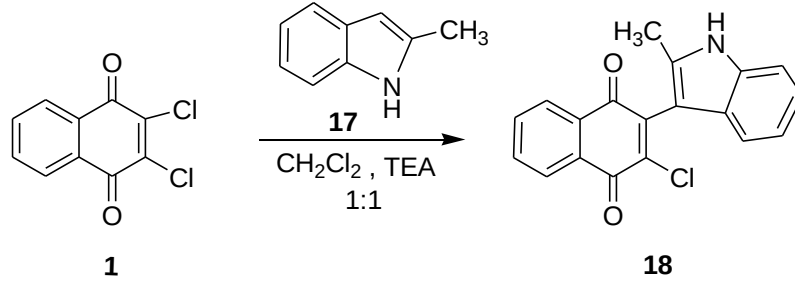
$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ ($M_A=432.58$ g/mol) elde edilen **16** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **16** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS [+ESI]433.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak belirlendi.



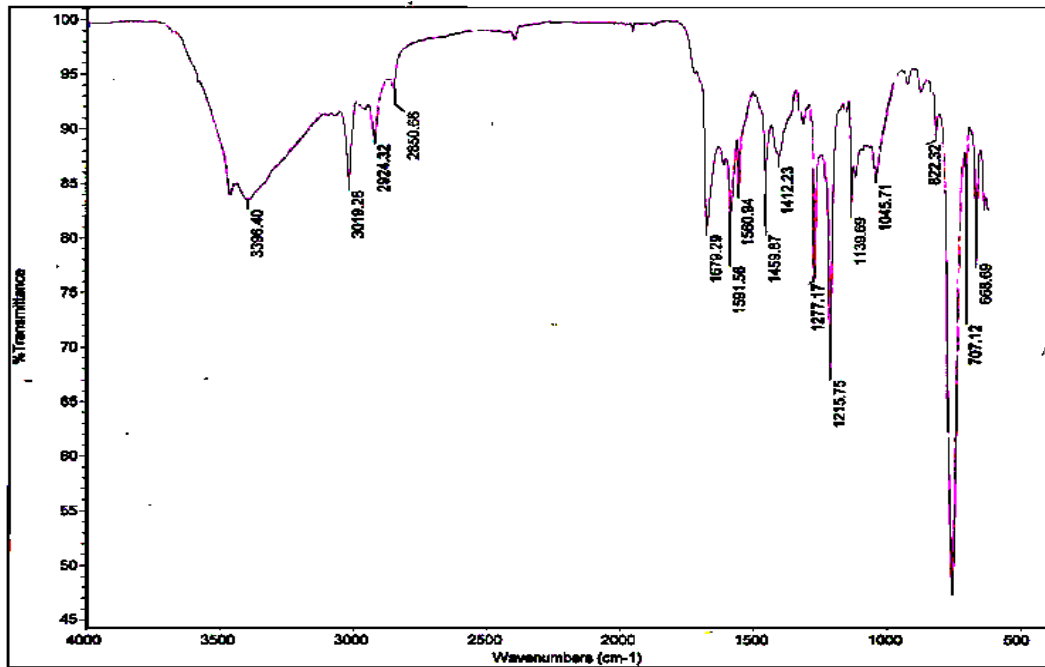
Şekil 3. 36: 16 No'lu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.

3.1.9. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) ile 2-Metil indol'ün (17) Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-naftakinon 1 ile 17 2-Metil indol'ün diklormetanda trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen 18 bileşiği sentezlendi.

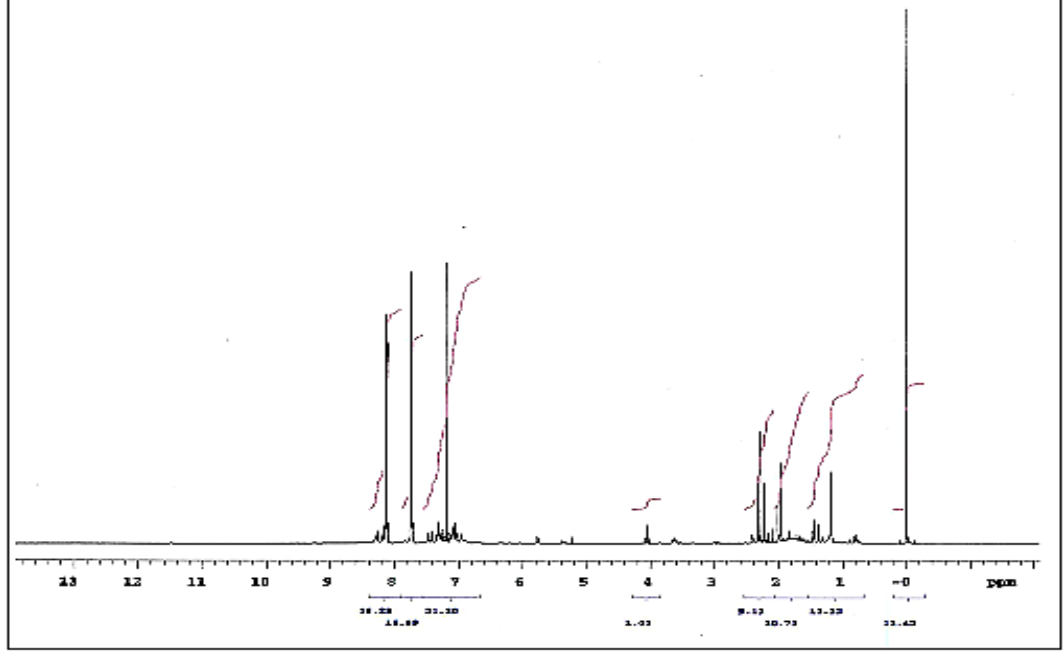


18 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ($CH_{arom.}$) ait gerilme bantları $\nu=3019\text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2924, 2850\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1679\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1591\text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3396\text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



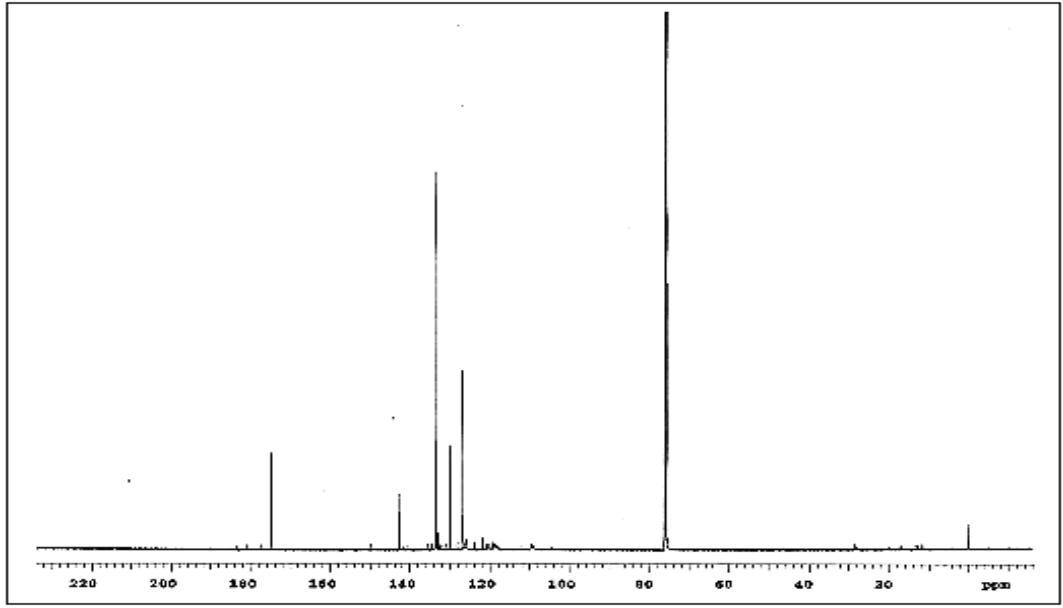
Şekil 3. 37: 18 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

18 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; aromatik protonlar $\delta = 7.72\text{-}8.28$ ppm'de multiplet, $-\text{CH}_3$ protonları $\delta = 2.30$ ppm'de singlet görüldü.



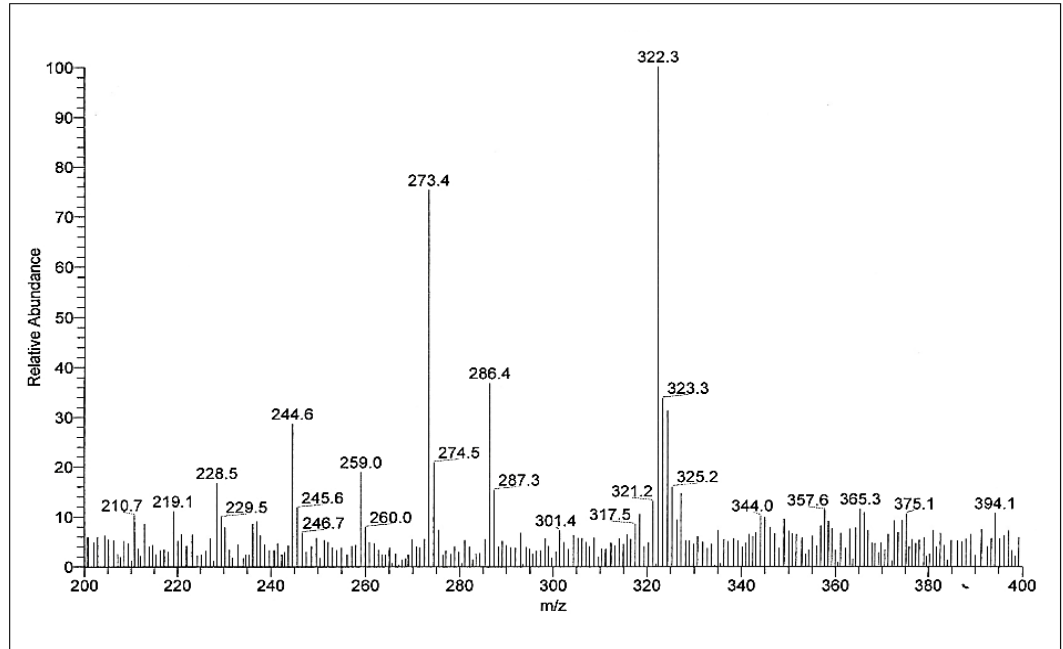
Şekil 3. 38: 18 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

18 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; kinonun karbonil karbonları ($\text{C}=\text{O}$) $\delta = 175.04, 175.06$ ppm'de, $(-\text{CH}_3)$ karbonu $\delta = 18.01$ ppm'de, $\text{C}_{\text{aromatik}}, \text{CH}_{\text{aromatik}}$ karbonlar $\delta = 121.67, 126.17, 126.83, 129.97, 132.93, 133.66$ ppm'de görüldü.



Şekil 3. 39: 18 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

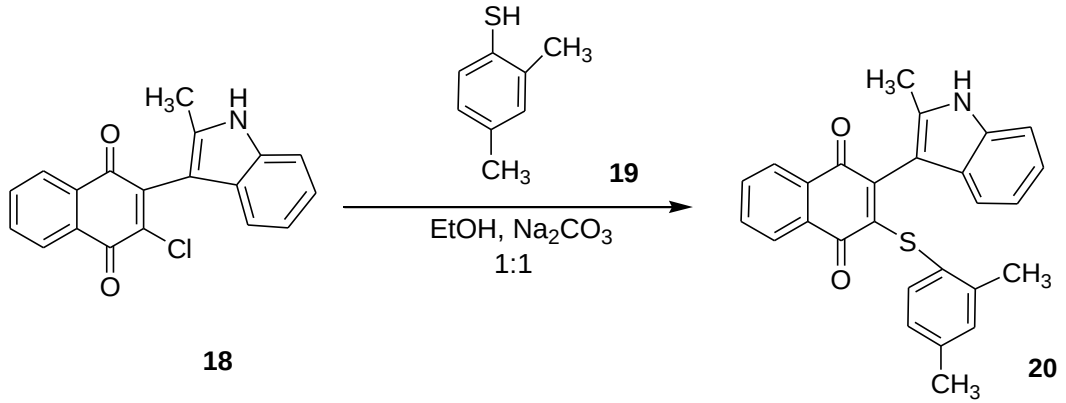
$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ ($M_A = 321.76$ g/mol) olan **18** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **18** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS $[+\text{ESI}]322.3[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak belirlendi.



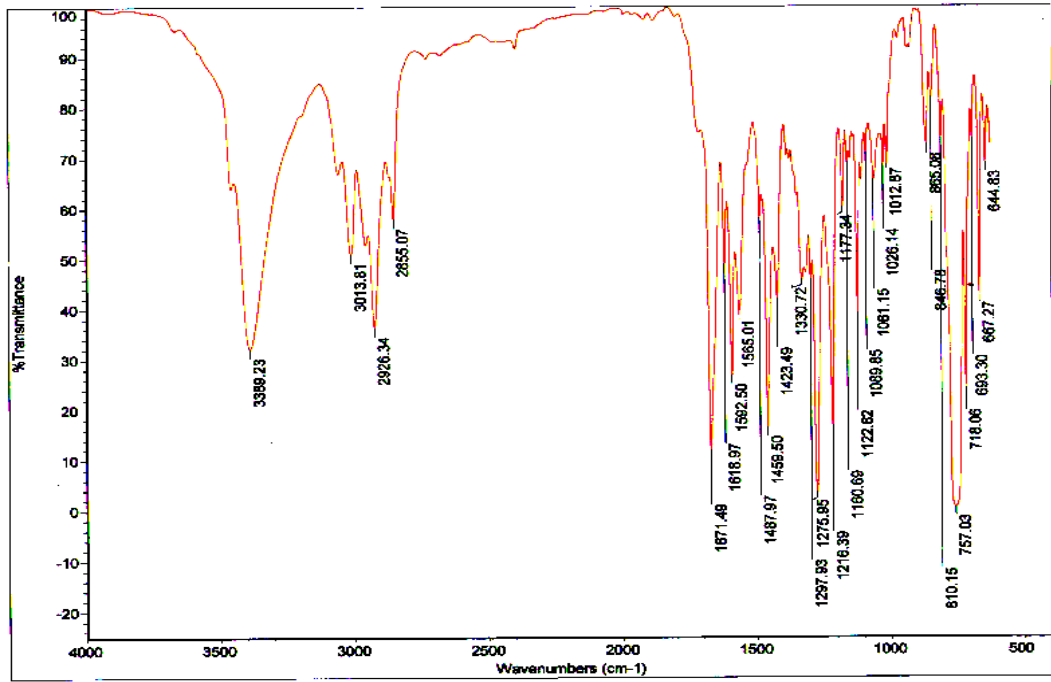
Şekil 3. 40: 18 Nolu Bileşiğin MS $[+\text{ESI}]$ Spektrumu.

3.1.10. 2-klor-3-(2-metil-1H-indol-il)naftalen-1,4-dion(18) ile 2,4-Dimetil benzentiylol'un (19) Reaksiyonu

Bilinen 2-klor-3-(2-metil-1H-indol-il)naftalene-1,4-dion **18** ile 2,4-Dimetil benzentiylol'u **19** etil alkol ve sodyum karbonat ortamında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan bilinmeyen yeni N-,S-sübstitüe **20** bileşiği sentezlendi.

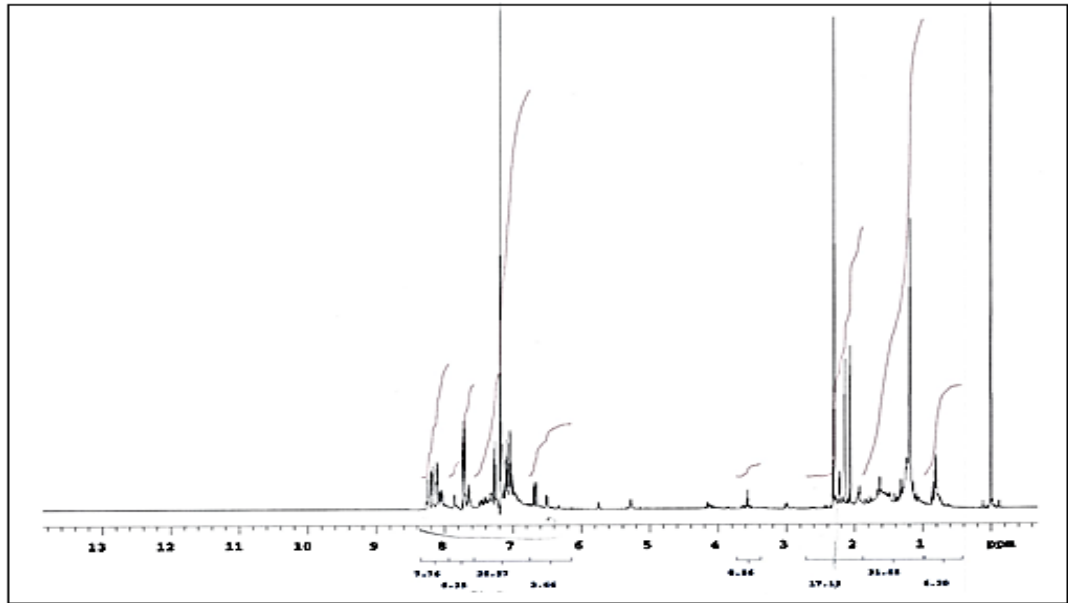


20 bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) ait gerilme bantları $\nu=3013 \text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2926, 2855 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1671 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1592, 1565 \text{ cm}^{-1}$ de ve (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3389 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



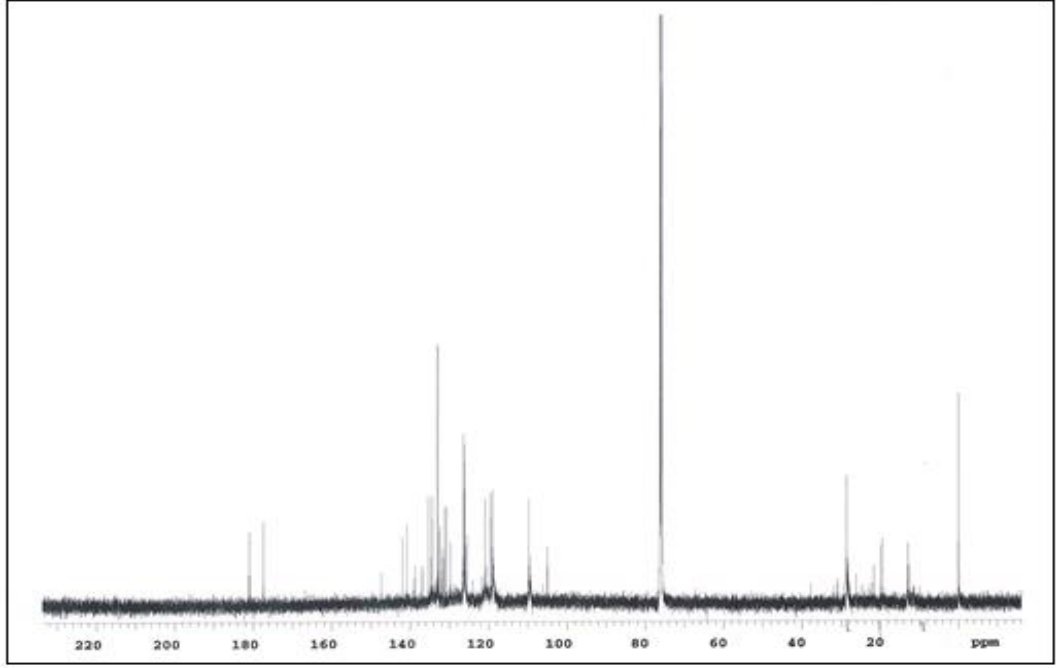
Şekil 3. 41: 20 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

20 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 2.14\text{-}2.30$ ppm'de singlet, aromatik protonlar $\delta = 6.65\text{-}8.19$ ppm'de multipler olarak görüldü.



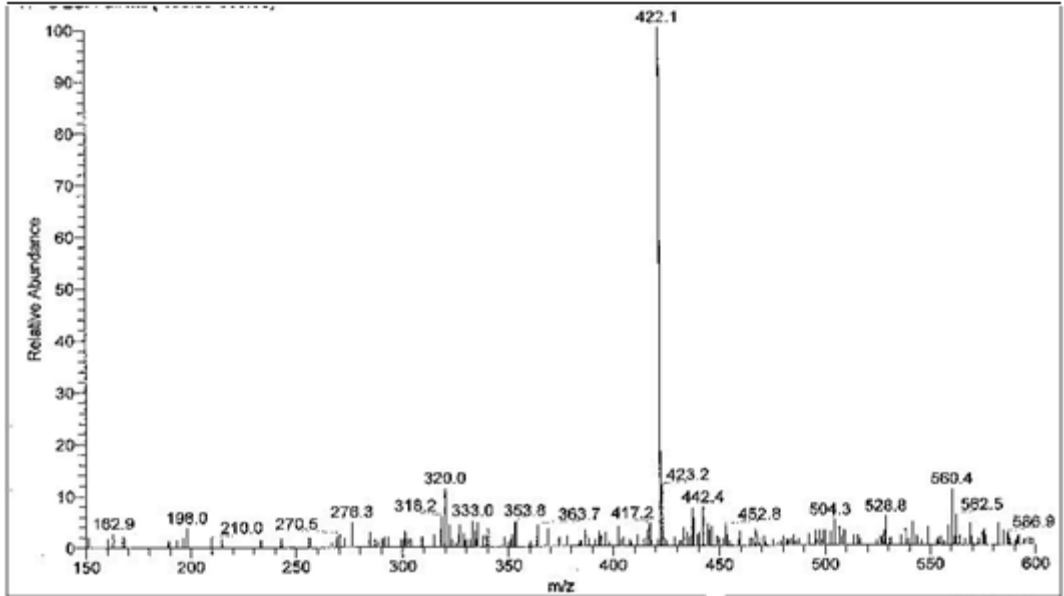
Şekil 3. 42: 20 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

20 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{CH}_3$) karbonu $\delta = 12.57, 12.93$ ppm'de, aromatik karbonları $\delta = 109.74, 119.42, 126.18, 126.41, 130.71, 131.20, 132.94, 133.15, 134.37, 140.85$ ppm'de, naftakinon halkasındaki karbonil grubuna ait karbonlar ise $\delta = 180.93, 181.13$ ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.



Şekil 3. 43: 20 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

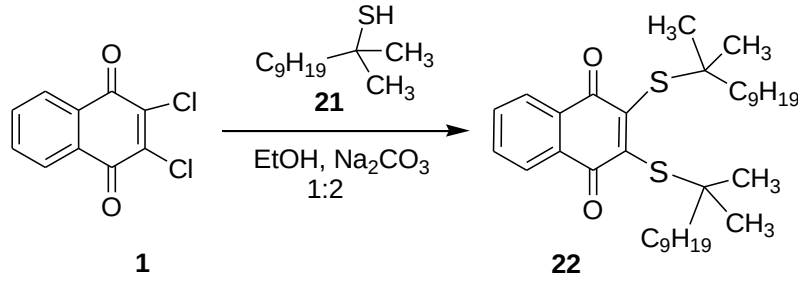
$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}$ ($M_A=423.53$ g/mol) elde edilen **20** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **20** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS $[-\text{ESI}]422.1[\text{M}-\text{H}]^-$ olarak belirlendi.



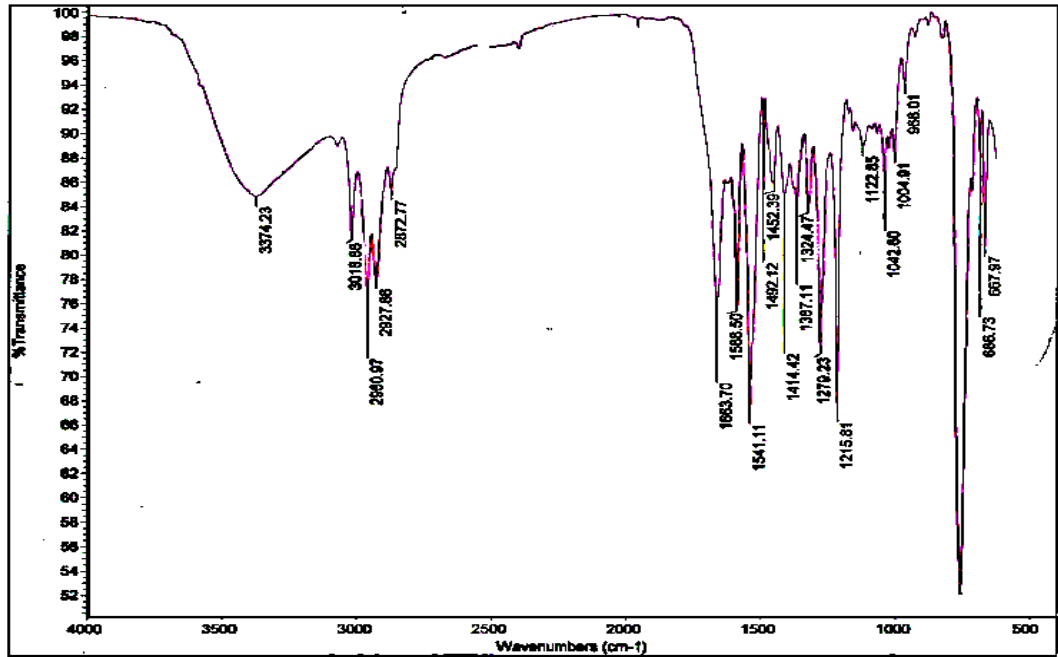
Şekil 3. 44: 20 Nolu Bileşiğin MS $[-\text{ESI}]$ Spektrumu.

3.1.11. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) ile Dodesil merkaptan'ın(21) Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-naftakinon 1 ile Dodesil merkaptan'ı21 etil alkol ve sodyum karbonat ortamında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyenS-,S- süstitüe 22 bileşiği sentezlendi.

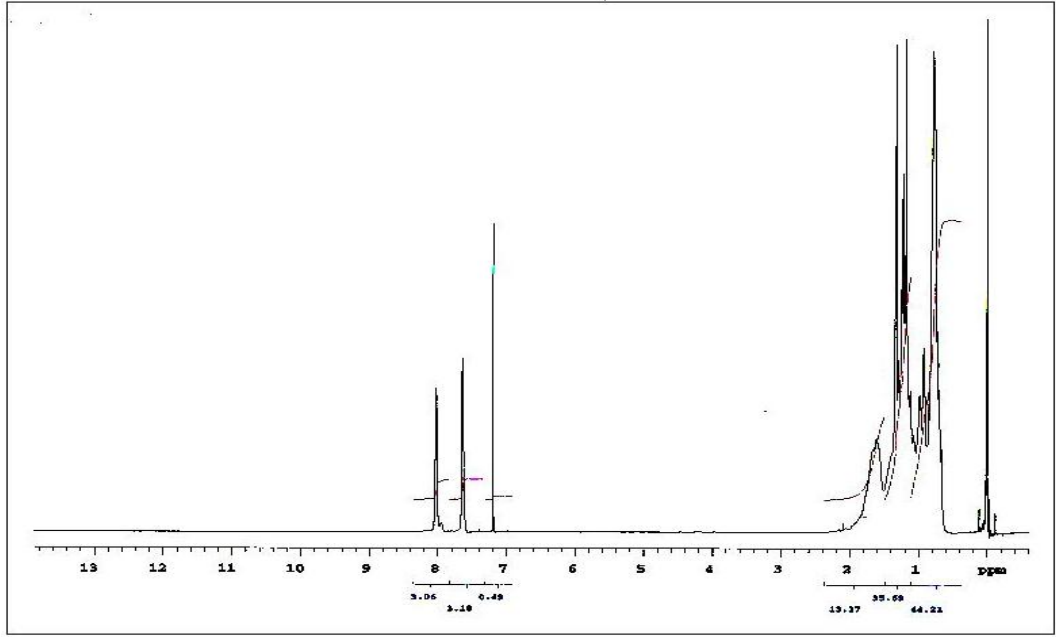


22 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) ait gerilme bantları $\nu=3018 \text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2960, 2927 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1663 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1588 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



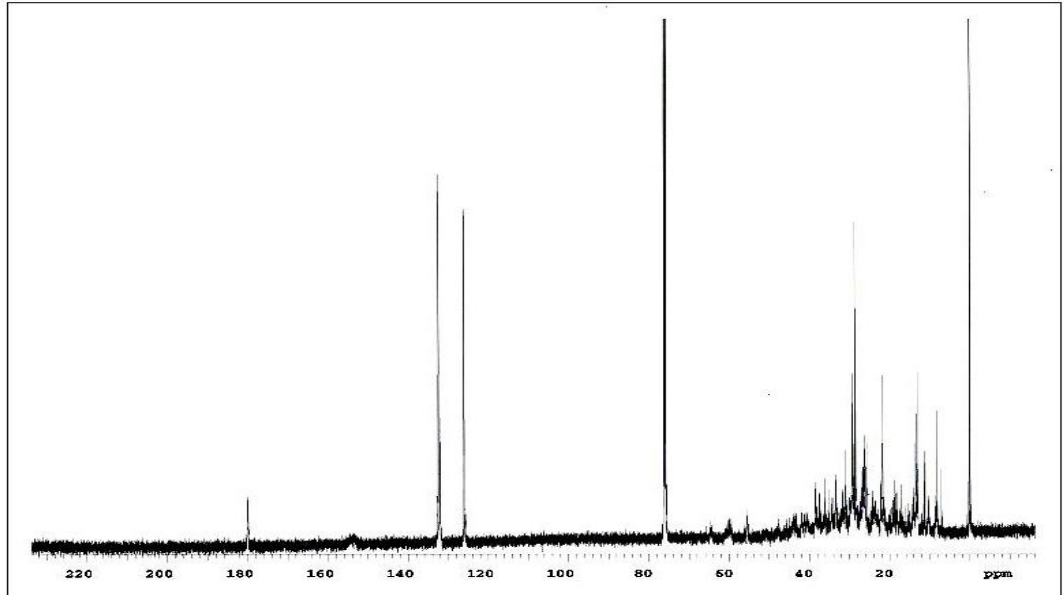
Şekil 3. 45: 22 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

22 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; alifatik protonlar $\delta = 1.00\text{-}1.85 \text{ ppm}$ 'de multiplet, aromatik protonlar $\delta = 7.19\text{-}8.02 \text{ ppm}$ 'de multiplet olarak görüldü.



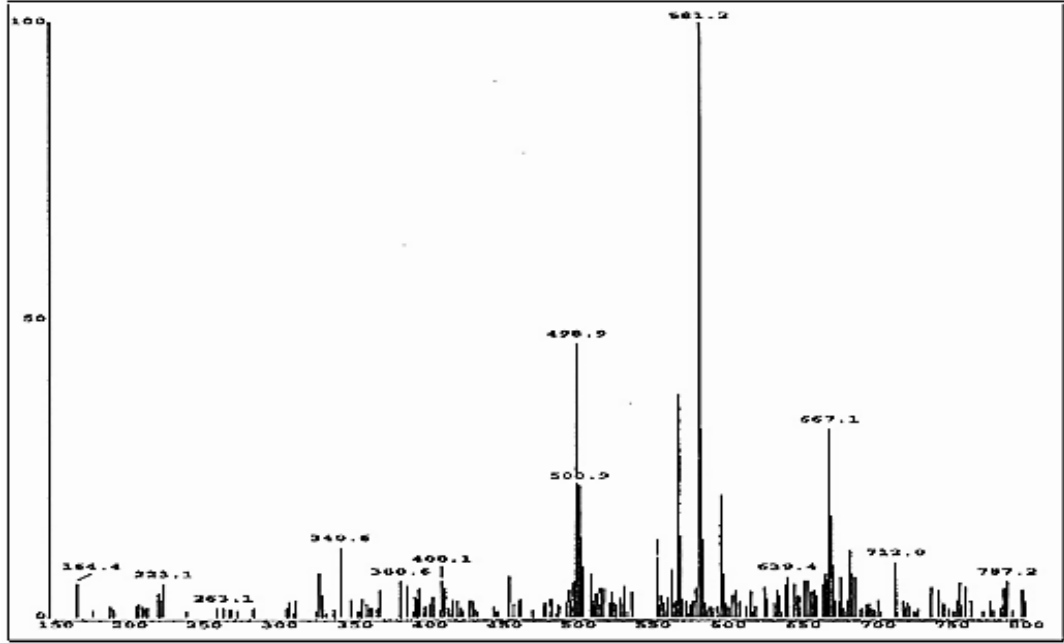
Şekil 3. 46: 22 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

22 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; alifatik karbonu $\delta = 10.37, 11.16, 11.26, 13.10, 13.39, 18.71, 21.67, 25.69, 26.07, 26.14, 26.96, 28.36, 28.64, 28.68, 29.20, 30.91, 33.38, 36.08, 38.41$ ppm'de, aromatik karbonlar $\delta = 125.72, 125.85, 126.09, 131.96, 132.44, 132.50, 132.65$ ppm'de, 179.97 ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) gözlemlendi.



Şekil 3. 47: 22 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

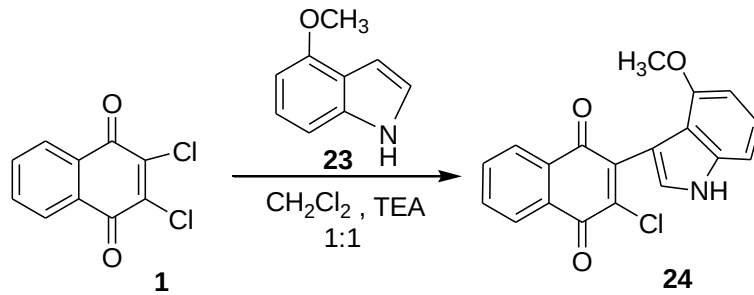
$C_{34}H_{54}O_2S_2$ ($M_A=558.92$ g/mol) elde edilen **22** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **22** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS [+ESI]581.2[M+Na]⁺ olarak belirlendi.



Şekil 3. 48: **22** Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.

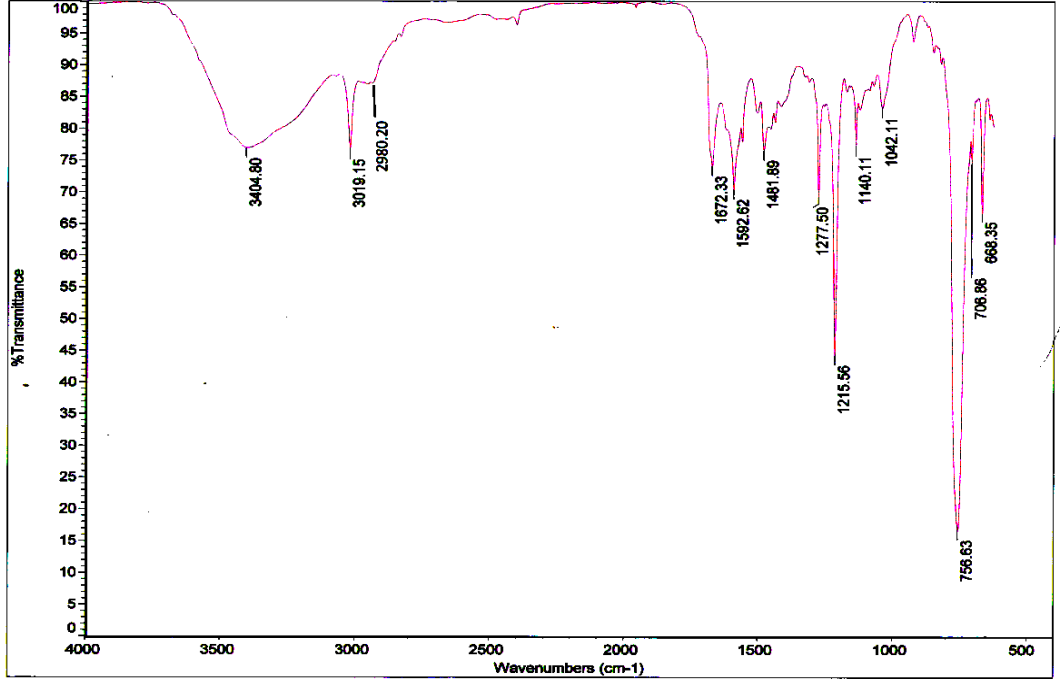
3.1.12. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (**1**) ile 4-metoksi-1-H-indol'in (**23**) Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1** ile 4-metoksi-1-H-indol'ü **23** diklormetan ve trietilamin ortamında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen süstitüe**24** bileşiği sentezlendi.



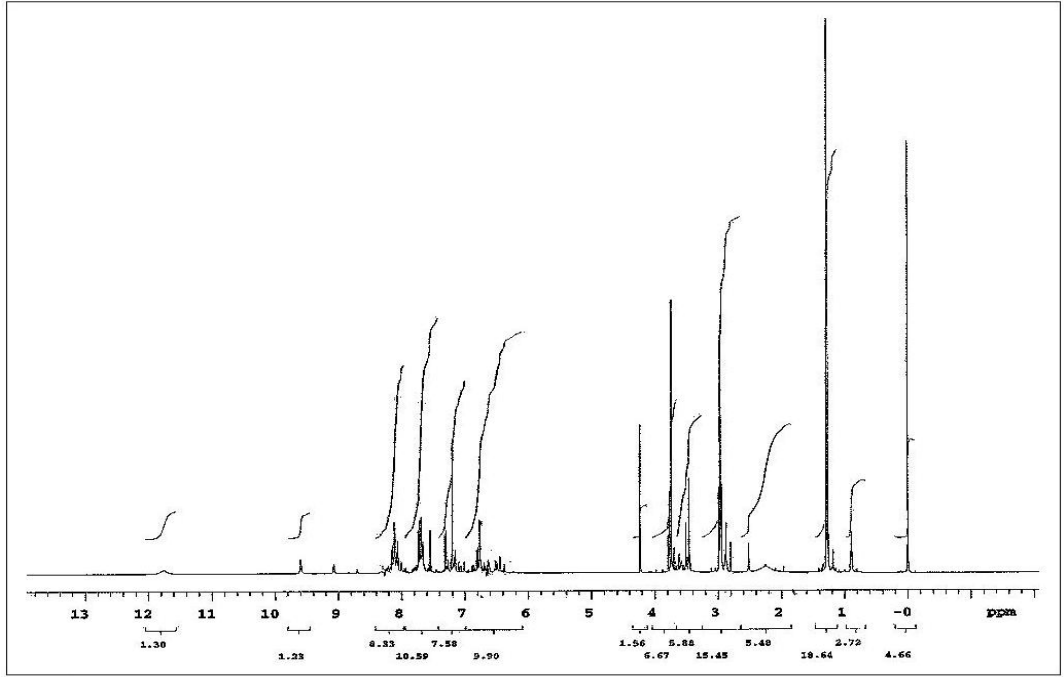
24 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ($CH_{arom.}$) ait gerilme bantları $\nu=3019\text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2980\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1672\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada

bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1592\text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3404\text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



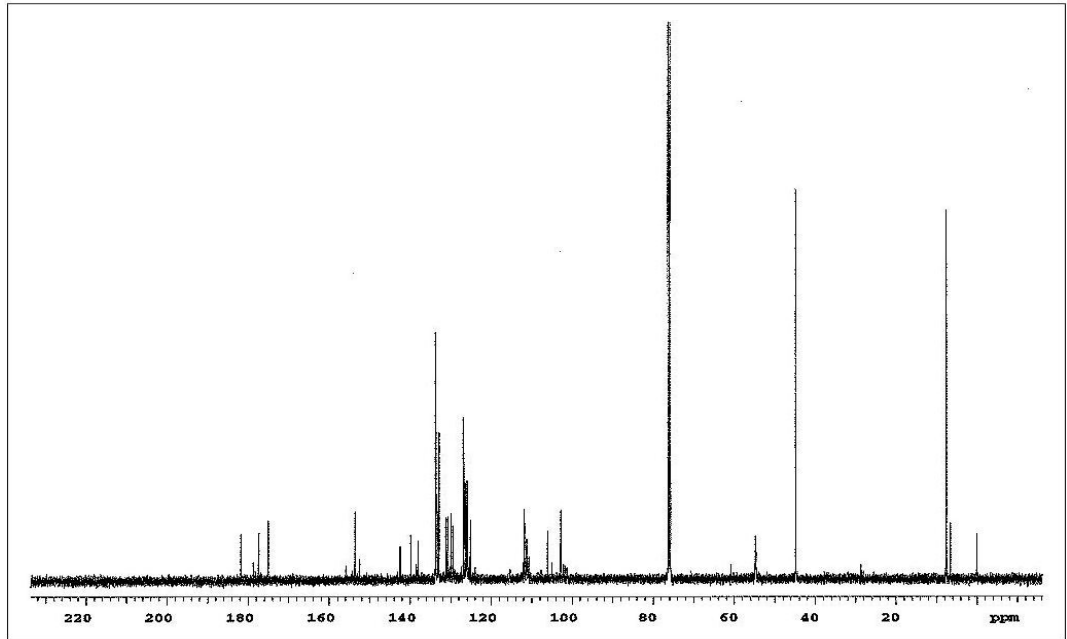
Şekil 3. 49: 24 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

24 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; (-O-CH₃) protonları $\delta = 4.45\text{-}4.50$ ppm'de singlet, vinil protonları (H_{vinil}) $\delta = 6.40$ ppm'de singlet, (N-H) protonları aromatik protonları $\delta = 9.59$ ppm'de single broad, ($\text{H}_{\text{aromatik}}$) ise $\delta = 6.79\text{-}8.15$ ppm'de multiplet olarak görüldü.



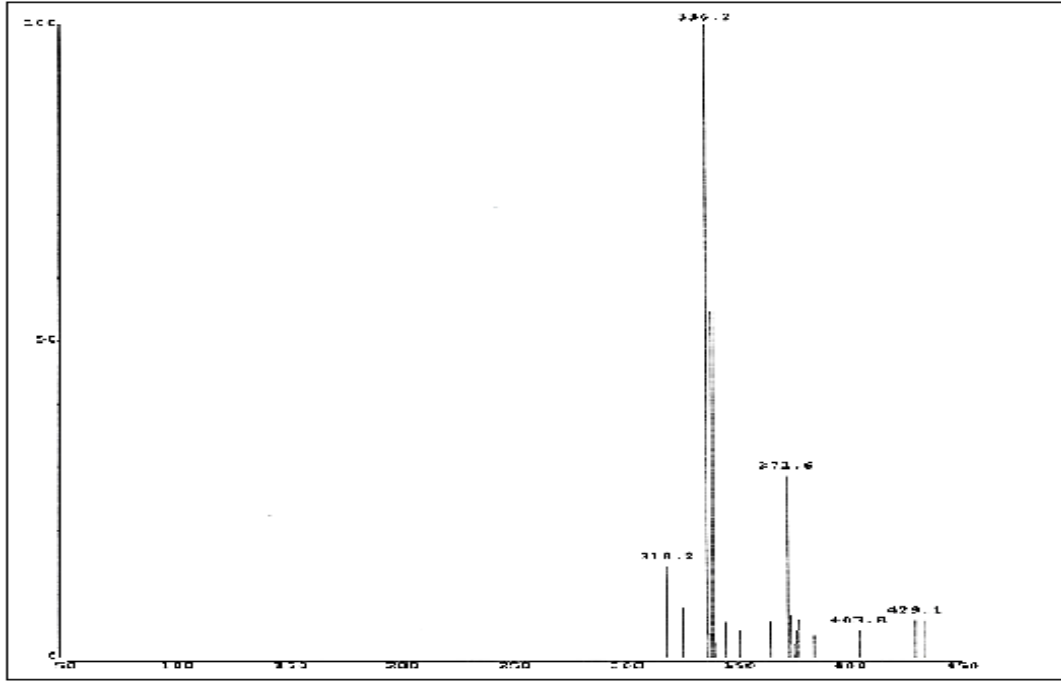
Şekil 3. 50: 24 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

24 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{OCH}_3$) karbonlar $\delta = 60.84$ ppm'de, ($\text{C}_{\text{aromatik}}$) karbonları $\delta = 102.81, 111.85, 125.87, 126.00, 126.26, 126.82, 129.92, 129.95, 130.73, 132.94, 132.95, 133.35, 133.68, 153.69$, naftakinon halkasındaki karbonil grubuna ait ($\text{C}=\text{O}$) karbonlar ise $\delta = 178.69, 181.79$ ppm'de gözlemlendi.



Şekil 3. 51: 24 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

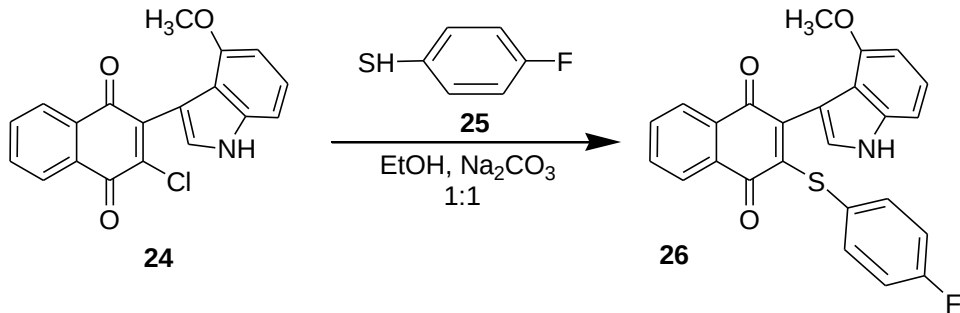
$C_{19}H_{12}NO_3$ ($M_A=337.76$ g/mol) elde edilen **24** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **24** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS [-ESI]336.2[M+H]⁻ olarak belirlendi.



Şekil 3. 52: 24 Nolu Bileşiğin MS [-ESI] Spektrumu.

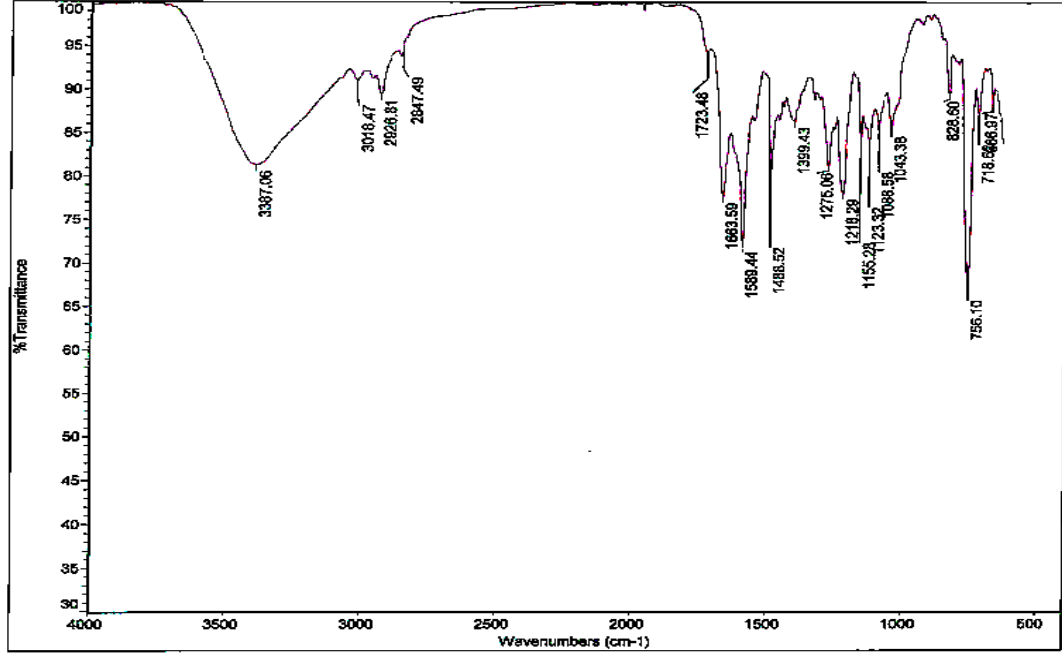
3.1.13. 2-klor-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (**24**) ile 4-florotiyofenol'in (**25**) Reaksiyonu:

2-klor-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion **24** ile 4-florotiyofenol'i **25** etilalkol ve sodyum karbonat ortamında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen di-süstitüe**26** bileşiği sentezlendi.



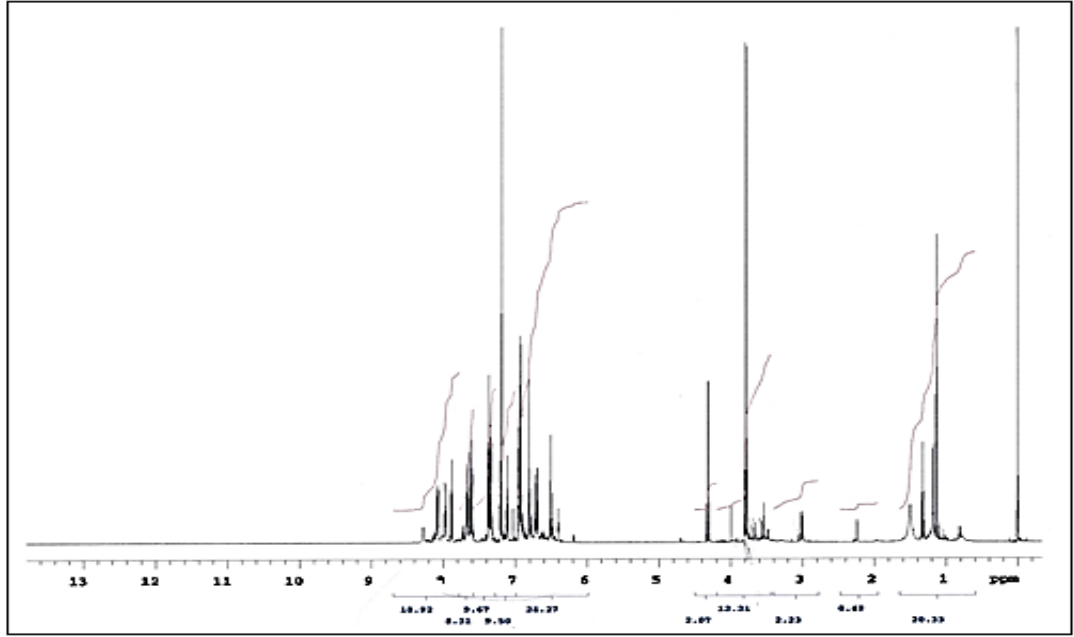
26 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom.}) ait gerilme bantları $\nu=3018$ cm⁻¹ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2926$ cm⁻¹ de, karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1663$ cm⁻¹ de, naftakinon ve aromatik halkada

bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1589\text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3387\text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



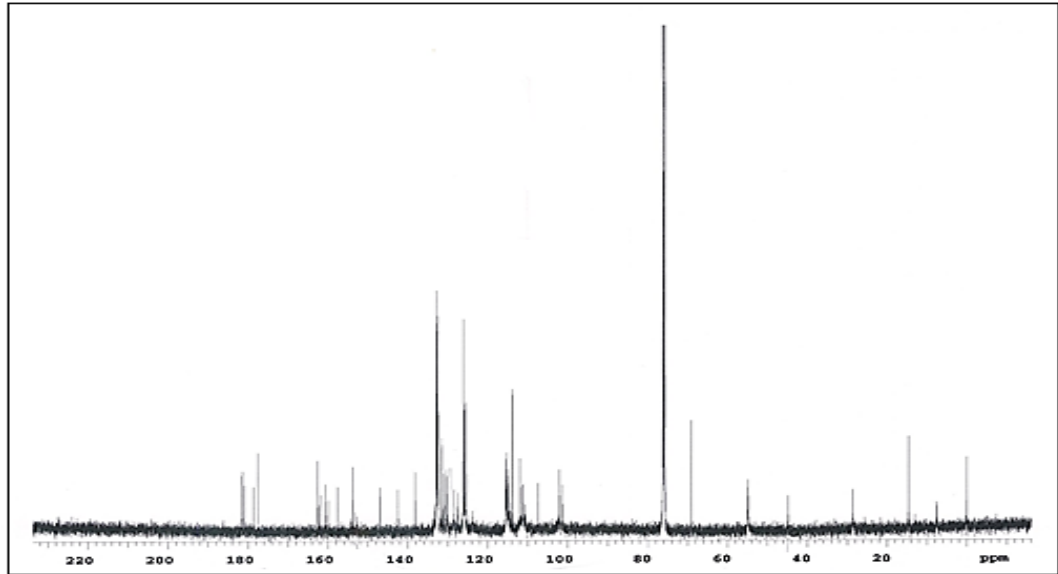
Şekil 3. 53: 26 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

26 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; (-O-CH₃) protonları $\delta = 4.29\text{-}4.33$ ppm'de quartet, vinil protonları (H_{vinil}) $\delta = 6.21$ ppm'de singlet, (N-H) protonları aromatik protonları $\delta = 8.31$ ppm'de single broad, aromatik protonları ise $\delta = 6.50\text{-}8.08$ ppm'de multiplet olarak görüldü.



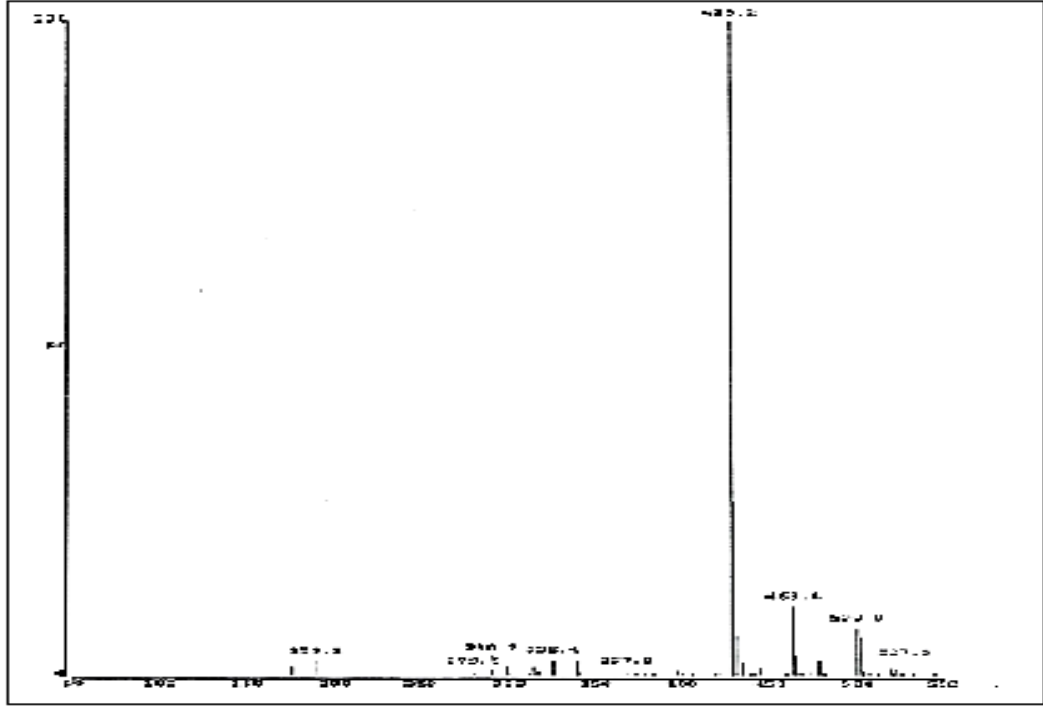
Şekil 3. 54: 26 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

26 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{OCH}_3$) karbonu $\delta = 69.14$ ppm'de, aromatik karbonları $\delta = 102.09, 107.48, 111.97, 113.92, 115.27, 115.44, 125.54, 125.76, 126.12, 126.15, 130.41, 131.48, 131.65, 132.33, 132.40, 132.57, 132.79, 132.85, 132.94, 138.16, 142.48$ ppm'de, ($=\text{C}-\text{O}$) karbonu $\delta = 153.84$ ppm'de, naftakinon halkasındaki karbonil grubuna ait ($\text{C}=\text{O}$) karbonlar ise $\delta = 181.36, 181.66$ ppm'de görüldü.



Şekil 3. 55: 26 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

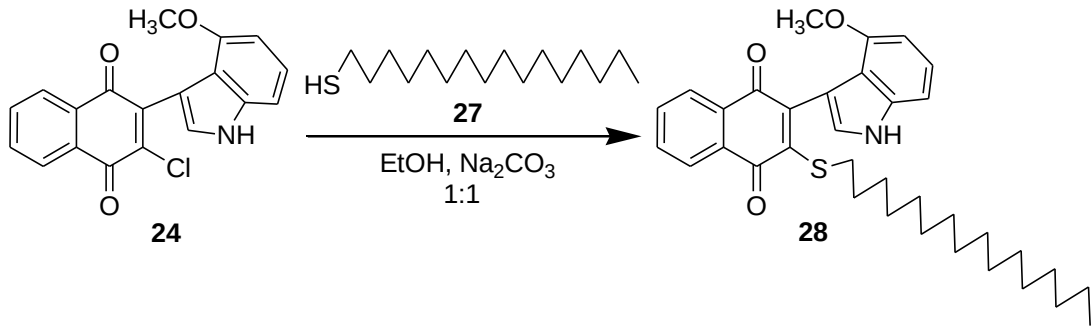
$C_{25}H_{16}FNO_3S$ ($M_A=429.46$ g/mol) elde edilen **26** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **26** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS [-ESI]428.2[M+H]⁻ olarak belirlendi.



Şekil 3. 56: 26 Nolu Bileşiğin MS [-ESI] Spektrumu.

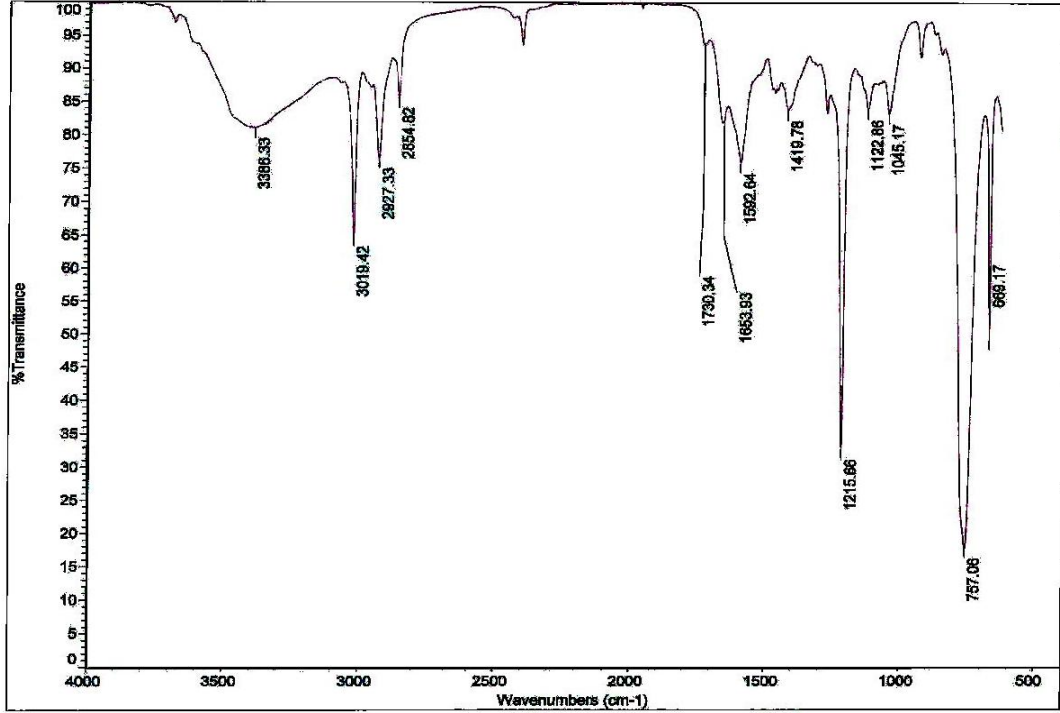
3.1.14. 2-klor-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (**24**) ile 1-heksadekantiyol'in (**27**) Reaksiyonu:

2-klor-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion **24** ile 1-heksadekantiyol'i 27etilalkol ve sodyum karbonat ortamında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen di-süstitüe **28** bileşiği sentezlendi.



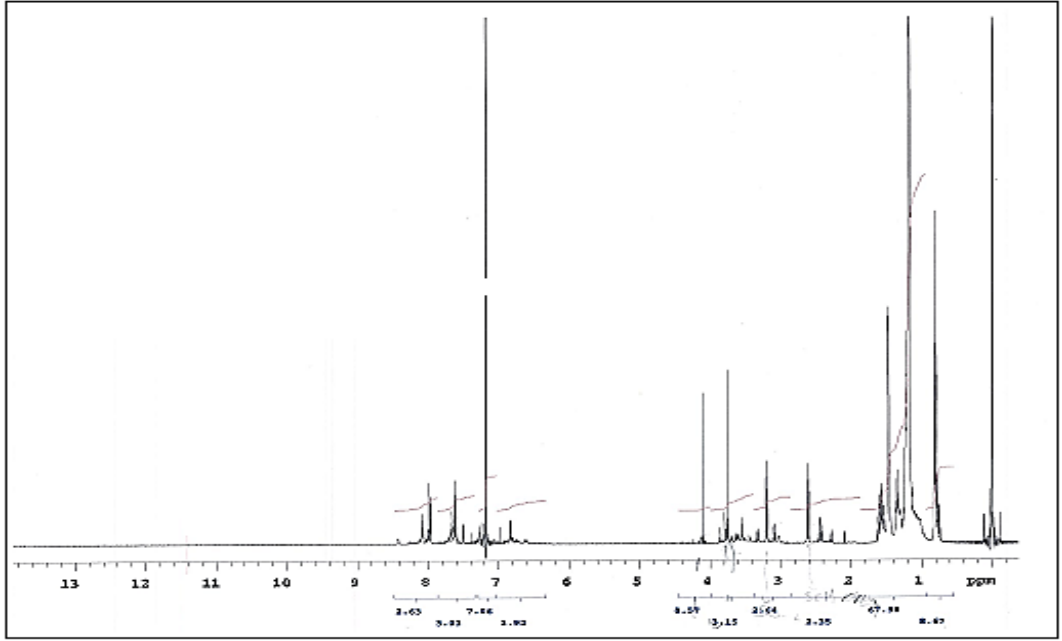
28 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba (CH_{arom.}) ait gerilme bantları $\nu=3019\text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2927\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil

gruplarına (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1653 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1592 \text{ cm}^{-1}$ de, (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3388 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



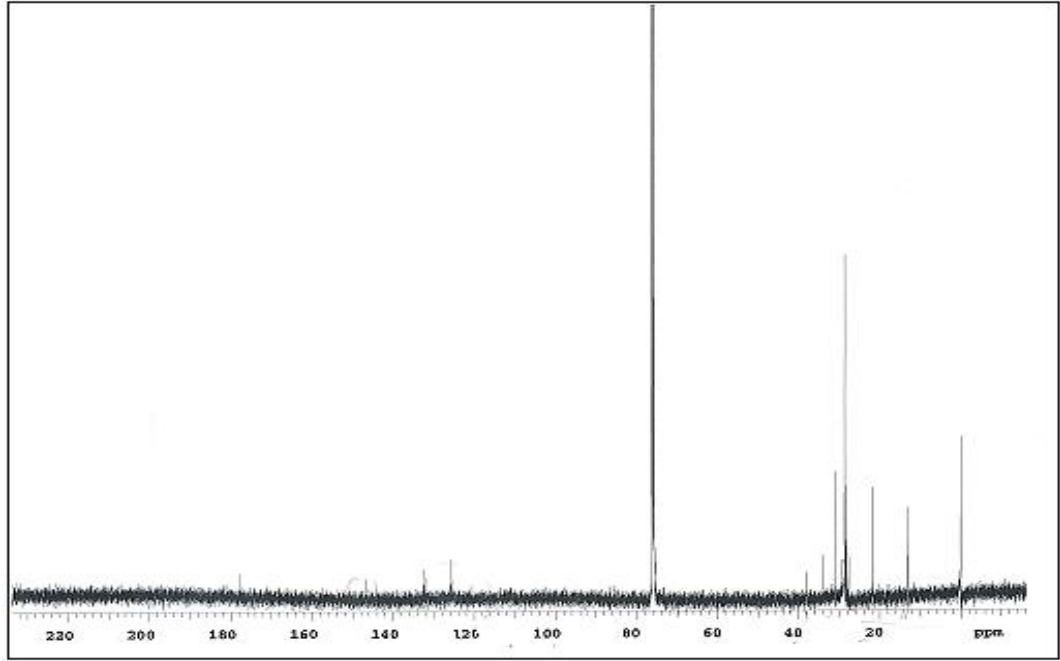
Şekil 3. 57: 28 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

28 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; ($-\text{OCH}_3$) protonları $\delta = 4.09 \text{ ppm}$ 'de singlet, (N-H) protonu $\delta = 8.41 \text{ ppm}$ 'de single broad, ($-\text{SCH}_2$) protonları $\delta = 3.74\text{-}3.76 \text{ ppm}$ 'de triplet, ($-\text{CH}_2$) protonları $\delta = 1.18\text{-}1.58 \text{ ppm}$ 'de multiplet, ($-\text{CH}_3$) protonları $\delta = 0.81\text{-}0.82 \text{ ppm}$ 'de multiplet, aromatik protonları ise $\delta = 6.82\text{-}8.07 \text{ ppm}$ 'de multiplet olarak görüldü.



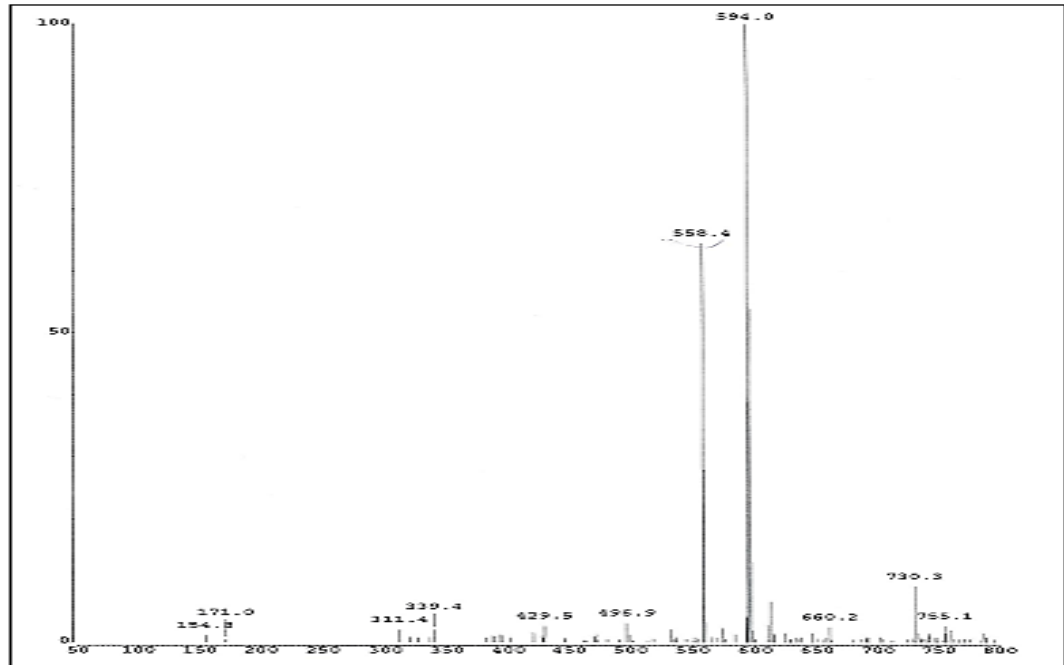
Şekil 3. 58: 28 No'lu Bileşiğin ^1H -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

28 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; $(-\text{CH}_3)$ $\delta = 13.09$ ppm'de, $(-\text{CH}_2)$ karbonları $\delta = 26.29, 27.54, 27.73, 28.04, 28.13, 28.24, 28.35, 28.49, 28.51, 28.60, 28.65, 28.69, 29.46, 30.92$ ppm'de, $(-\text{SCH}_2)$ karbonu $\delta = 44.43$ ppm'de, $(-\text{OCH}_3)$ karbonu $\delta = 69.59$ ppm'de, halka karbonları $\delta = 101.59, 107.34, 114.34, 121.72, 125.82, 128.36, 132.02, 132.07, 132.37, 132.53, 133.92, 138.76, 142.66, 146.89, 157.26, 162.79$ ppm'de, naftakinon halkasındaki karbonil grubuna ait $(\text{C}=\text{O})$ karbonlar ise $\delta = 175.67, 178.01$ ppm'de görüldü.



Şekil 3. 59: 28 No'lu Bileşiğin ^{13}C -NMR (CDCl_3) Spektrumu.

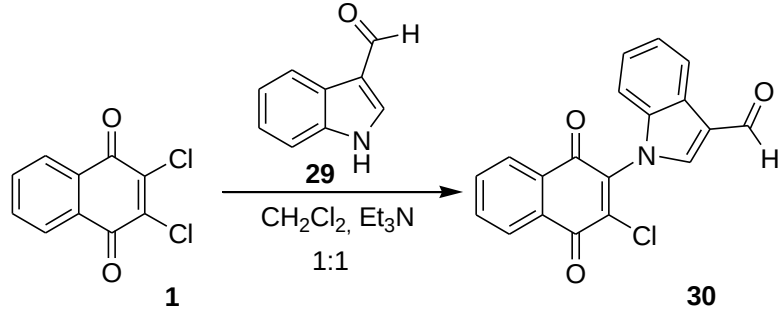
$\text{C}_{35}\text{H}_{45}\text{NO}_3\text{S}$ ($M_A=559.8$ g/mol) elde edilen **28** bileşiğinin -ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **28** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS $[-\text{ESI}]558.4[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak belirlendi.



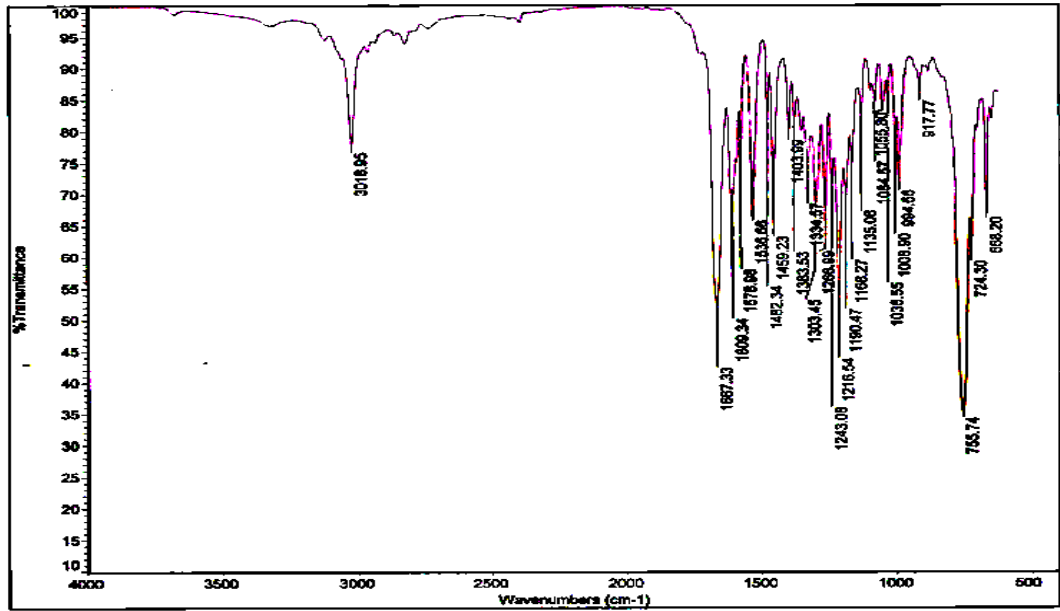
Şekil 3. 60: 28 Nolu Bileşiğin MS $[-\text{ESI}]$ Spektrumu.

3.1.15. 2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) ile İndol-3-karbadehit'in (29) Reaksiyonu:

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1** ile İndol-3-karbadehit'i **29** diklormetan ve trietilamin ortamında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinmeyen N-süstitüe**30** bileşiği sentezlendi.



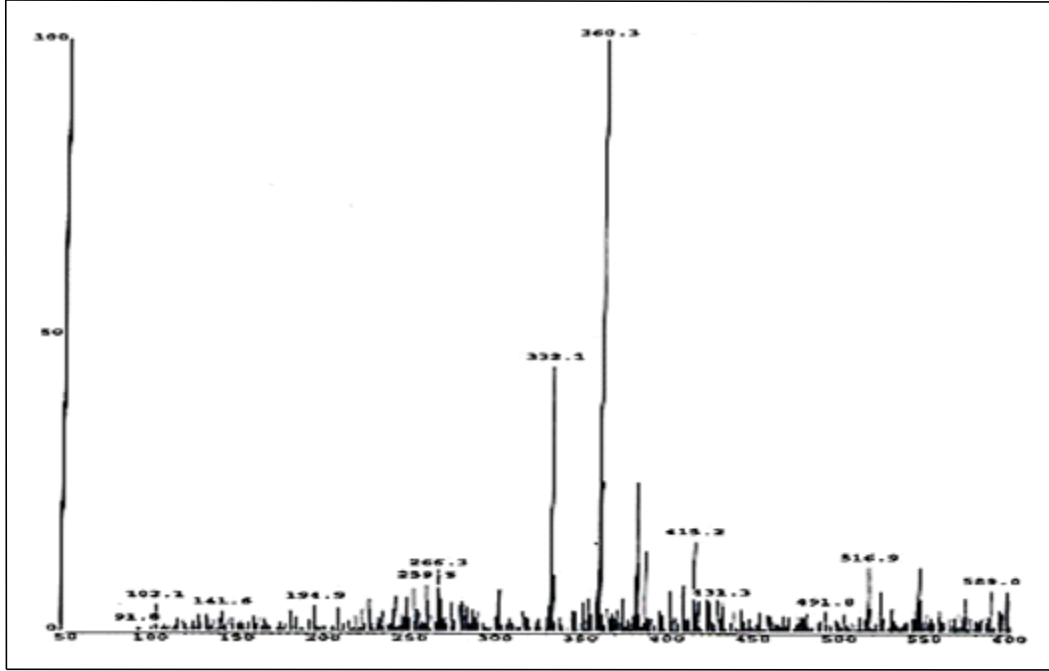
30 Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) ait gerilme bantları $\nu=3018 \text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1667 \text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1578 \text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



Şekil 3. 61: 30 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

30 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; vinil protonu $\delta = 7.01\text{-}7.03 \text{ ppm}$ 'de singlet, aromatik protonları $\delta = 7.23\text{-}8.29 \text{ ppm}$ 'de multiplet, (O=C-H) protonları ise $\delta = 10.04 \text{ ppm}$ 'de singlet olarak görüldü.

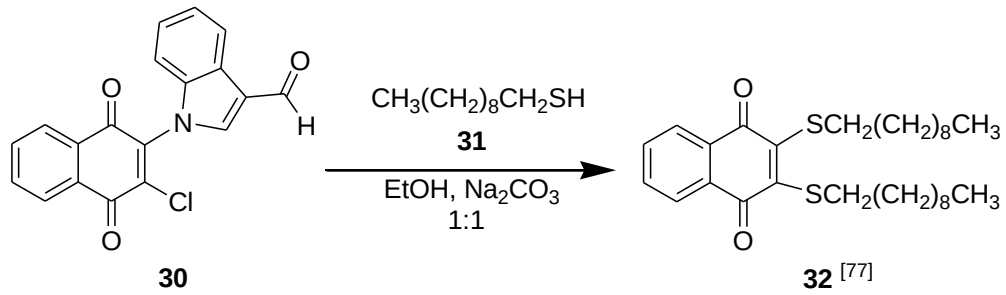
$C_{19}H_{10}ClNO_3$ ($M_A=335.74$ g/mol) elde edilen **30** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **30** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS [+ESI]360.3[M+Na]⁺ olarak belirlendi.



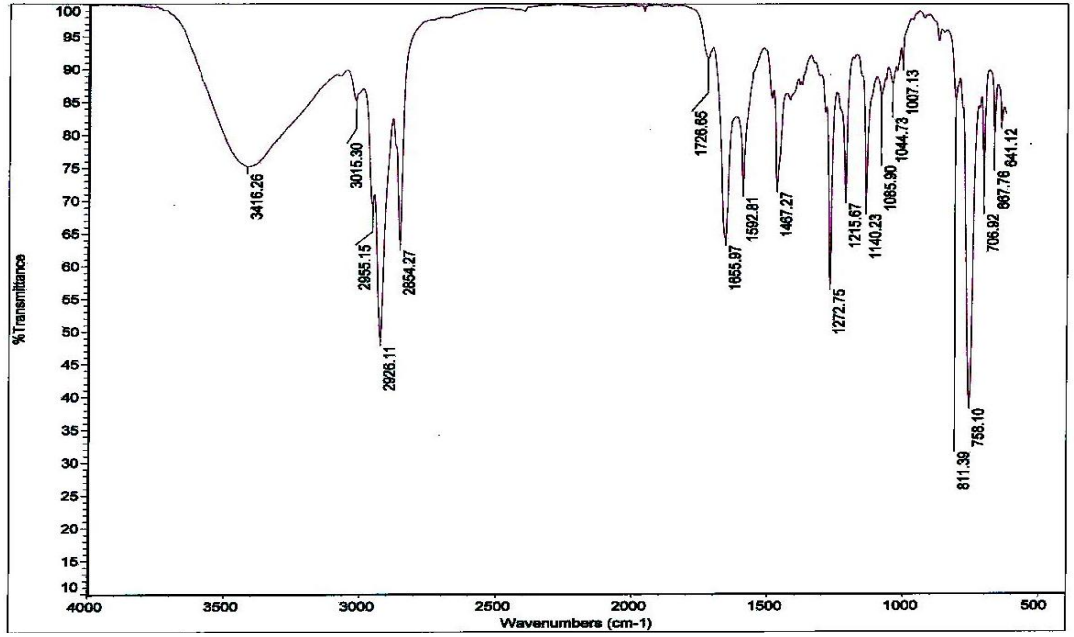
Şekil 3. 64: 30 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.

3.1.16. N-süstitüe (**30**) bileşiğiile 1-Dekantiyol'in (**31**) Reaksiyonu:

N-süstitüe bileşiği **30** ile 1-dekantiyol'i **31** etil alkol ve sodyum karbonat ortamında oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, bilinen S-,S-disüstitüe**32**^[77] bileşiği sentezlendi.

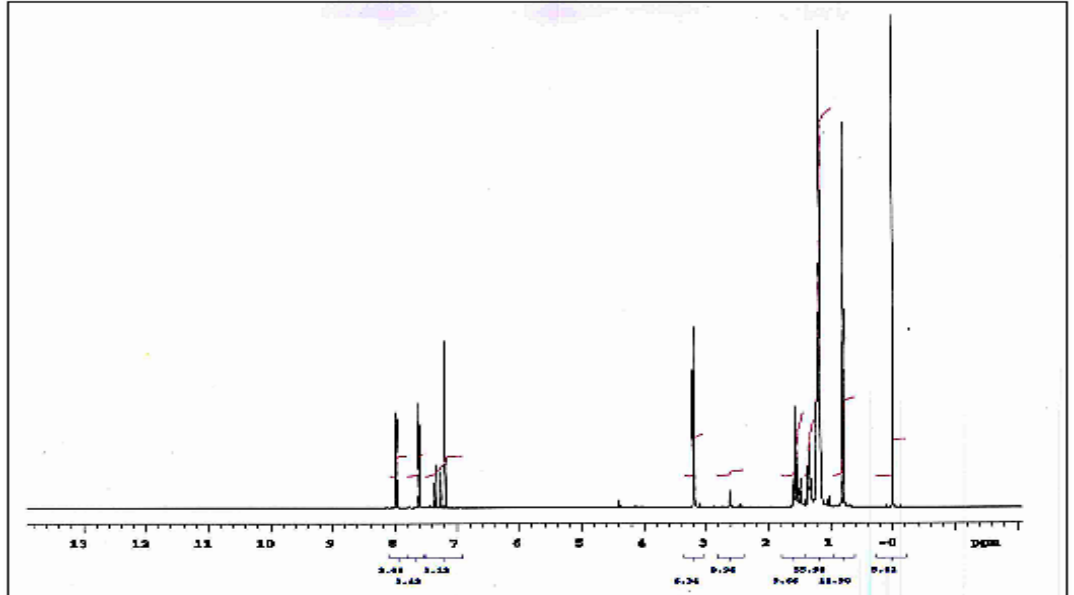


32⁷⁷ Bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ($CH_{arom.}$) ait gerilme bantları $\nu=3015\text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2926, 2955\text{ cm}^{-1}$ de, karbonil gruplarına (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1655\text{ cm}^{-1}$ de, naftakinon ve aromatik halkada bulunan (C=C) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1592\text{ cm}^{-1}$ de görüldü.



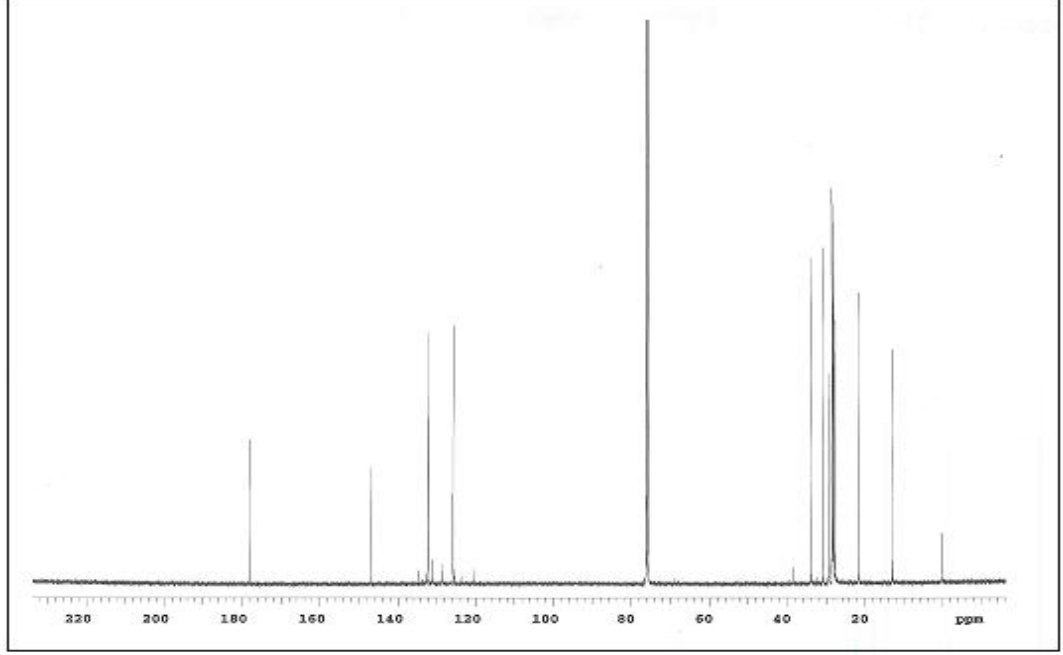
Şekil 3. 65: 32 No'lu Bileşiğin IR (KBr) Spektrumu.

32⁷⁷bileşiğinin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumunda; -SCH₂ protonları δ = 3.19 ppm'de triplet, -CH₃ protonları δ = 0.73-0.82 ppm'de multiplet, -CH₂ alifatik protonları δ = 1.00-1.56 ppm'de multiplet, aromatik protonlar δ = 7.50-8.02 ppm'de multiplet olarak görüldü.



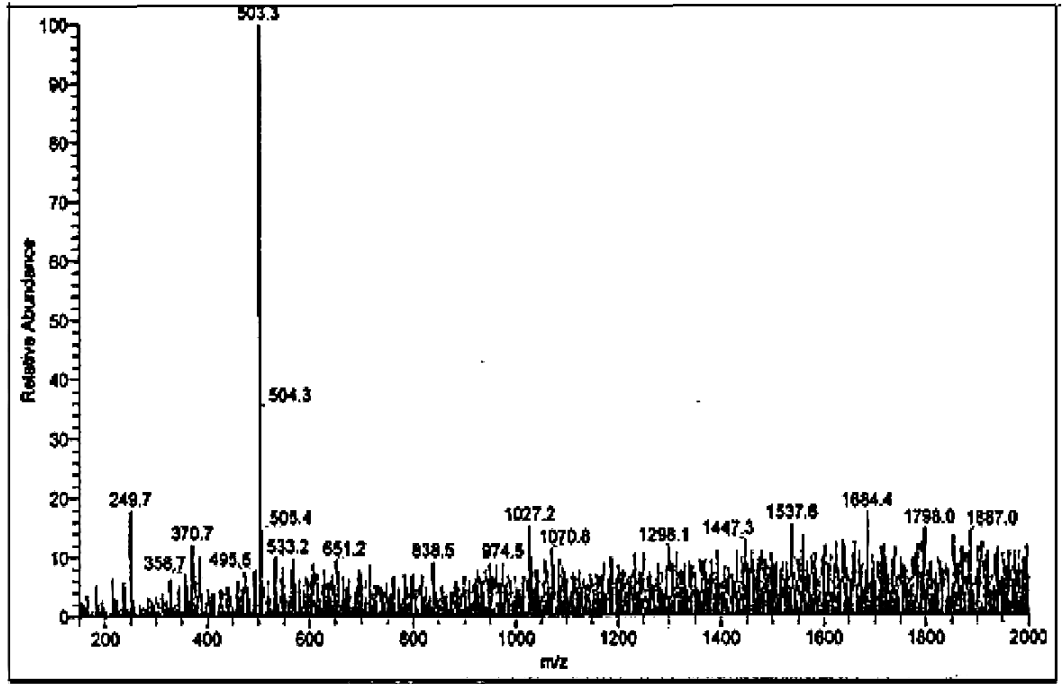
Şekil 3. 66: 32 No'lu Bileşiğin ¹H-NMR (CDCl₃) Spektrumu.

32⁷⁷bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumunda; alifatik karbonu $\delta = 13.08, 21.66, 27.72, 28.13, 28.24, 28.29, 28.48, 28.52, 29.46, 30.87, 33.98$ ppm'de, aromatik karbonlar $\delta = 125.82, 132.07, 132.37$ ppm'de, C-S karbonları $\delta = 146.89$ ppm'de, $\delta = 178.01$ ppm'de (C=O) gözlemlendi.



Şekil 3. 67: 32 No'lu Bileşiğin ¹³C-NMR (CDCl₃) Spektrumu.

C₃₀H₄₆O₂S₂ (M_A=502.82 g/mol) elde edilen **32** bileşiğinin +ESI (Electrospray Ionization) tekniği kullanılarak kütle spektrumu alındı. Buna göre **32** bileşiğinin MS spektrumunda moleküler iyon piki; MS [+ESI]503.3[M+H]⁺ olarak belirlendi.



Şekil 3. 68: 32 Nolu Bileşiğin MS [+ESI] Spektrumu.

4. BULGULAR

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

4.1. DENEYLERDE KULLANILAN ALETLER VE KİMYASAL MADDELER

Reaksiyonlardan sentezlenen maddeler Silika Jel (Merck silica gel 60, partikül boyutu 63 yardımıyla kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. İnce tabaka kromatografisi; DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄, (20×20 cm, Merck) kullanıldı. UV lambası Ultraviolet light (254 nm); Rotavapor; Büchi Heating Bath B-490. Kurutma Cihazı: Chem-Dry-Laboratory Devices INC, USA modelleri kullanıldı. Elde edilen ürünlerin erime noktası Büchi SMP 20 cihazı ile aydınlatıldı. Elementel analiz verileri Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series cihazıyla bulundu. İnfrared spektrumları (IR) Thermo Micolet cihazıyla aydınlatıldı. ¹H ve ¹³C- NMR spektrumları: Varian UNITYINOVA cihazında alındı. Kütle spektrumlarının belirlenmesinde farklı iyonlaşma teknikleri ile ES (Electrospray Ionization) Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX LC/MS/MS spectrometer kullanıldı.

4.2. GENEL SENTEZ YÖNTEMLERİ

4.2.1. Sentez Yöntemi 1

100 ml’lik bir balonda reaksiyona göre farklı miktarda 2,3-Diklor-1,4-naftakinon 50 ml klorformda yada diklormetanda çözüldükten sonra nükleofil (N-, S-) farklı mol ortamda ilave edildi. Reaksiyon karışımının üzerine oda sıcaklığında, 1 ml trietil amin damlatıldıktan sonra magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyona girip girmediği sürekli kontrol ediliyor. Reaksiyona girdiği gözlemlendikten sonra, klorform ve 200 ml (50 ml × 4) su ile ekstraksiyonu yapıldı. Organik fazı ayrıldıktan sonra kurutucu sodyum sülfatla kurutuldu. Çözücünün geri kazanılması için evaporatörde uçurulduktan sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

4.2.2. Sentez Yöntemi 2

100 ml'lik bir reaksiyon balonunda farklı miktarda 2,3-Diklor-1,4-naftakinon 50 ml etanolde çözüldü, sonra farklı mol ortamda nükleofil (N-, S-) ilave edildi. Reaksiyon karışımının üzerine oda sıcaklığında, 1 g sodyum karbonatı da ilave edildi ve magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Reaksiyona girdiği gözlemlendikten sonra, klorform ve 200 ml (50 ml $\times$ 4) su ile ekstraksiyonu yapıldı. Organik fazı ayrıldıktan sonra kurutucu sodyum sülfatla kurutuldu. Çözücünün evaporatörde geri kazanılmasından sonra ham ürünler kolon kromatografisi yöntemi ile ayrıldı ve saflaştırıldı. Ürünler vakum etüvünde kurutuldu.

4.3. SENTEZLENEN YENİ BİLEŞİKLER

4.3.1. Deneme 1: 2-klor-3-(1H-indol-3-il)naftalen-1,4-dion (3), 2-klor-3-(3-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksenaftalen-3-il)-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (4)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon (**1**) (1 g, 4,404 mmol) bileşiği ile indol'ün (**2**) (0,51 g, 4,353 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen 2-klor-3-(1H-indol-3-il)naftalen-1,4-dion (**3**) ve 2-klor-3-(3-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksenaftalen-3-il)-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (**4**) bileşiği sentezlendi.

2-klor-3-(1H-indol-3-il)naftalen-1,4-dion (3):Rengi:Siyah katı bir ürün. Verim: % 73.40 (1.108 g). E.N.=151.8-152.4°C.R_f (CH₂Cl₂, Petrol eter; 2:1): 0.93.IR (KBr): ν (cm⁻¹) =3097 (C-H_{arom.}), 2923 (C-H_{alifatik}), 1679 (C=O), 1586 (C=C), 3415 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 7.18 (s, 1H, NH), 7.72-8.12 (m, 8H CH_{arom.}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 175.03 (C=O), 103.50, 112.15, 120.01, 122.05, 123.50, 126.82, 129.94, 129.95, 129.96, 133.62, 133.64, 142.50, 142.55 (C_{arom.} CH_{arom.}). MS [+ESI]: m/z 308.3[M+H]⁺. Mikro analiz: C₁₈H₁₀ClNO₂ (M, 307.730) = Hesaplanan C, 70.25; H, 3.28; N, 4.55. Bulunan C, 71.02; H, 3.56; N, 4.05.

2-klor-3-(3-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksenaftalen-3-il)-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (4):Rengi: Mor katı ürün. Verim: % 7.71 (0.109 g). E.N.=126.-126.5°C. R_f (CH₂Cl₂, Petrol eter; 2:1): 0.74.IR (KBr): ν (cm⁻¹) =3016 (C-H_{arom.}), 2927, 2854 (C-H_{alifatik}), 1674 (C=O), 1593, 1568 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 7.04 (d, J=6.83, 1H, CH_{vinil}), 7.04-8.25 (m, 12H, CH_{arom.}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 109.39, 111.55, 121.03, 121.31, 122.37, 125.78, 126.20, 126.45, 126.71, 126.81, 129.86, 130.32, 131.05, 131.76, 133.07, 133.25, 133.85, 133.96, 134.30, 138.79,

139.23, 139.29, 140.68 (C=O), 176.67, 177.16, 177.64 (C_{arom.} CH_{arom.}). MS [+ESI]: m/z 498.3[M]⁺. Mikro analiz: C₂₈H₁₃Cl₂NO₄ (M, 498.31) = Hesaplanan C, 67.49; H, 2.63; N, 2.81. Bulunan C, 67.82; H, 2.94; N, 3.03.

4.3.2. Deneme 2: 2-İndol-3-Metil 3-merkaptopropionat-1,4-naftakinon(6)

Deneme 1’de sentezlenen 2-klor-3-(1H-indol-3-il)naftalen-1,4-dion (**3**) (0.05 g, 0.16 mmol) bileşiği ile metil-3-merkaptopropionat’ın(**5**) (0.019 g, 0.158 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 2’e göre, bilinmeyen 2-İndol-3-metil 3-merkaptopropionat-1,4-naftakinon (**6**) bileşiği sentezlendi.

2-İndol-3-metil 3-merkaptopropionat-1,4-naftakinon (6): Rengi: Koyu kırmızı, yağlı bileşiktir. Verim: % 47.87 (0.033 g). R_f (CHCl₃:Petrol eter; 1:1): 0.36. IR (KBr): ν (cm⁻¹) =3053 (C-H_{arom.}), 2977, 2855 (C-H alifatik), 1666 (C=O), 1591 (C=C), 3408 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ =2.98-3.02 (q, J=7.32, 2H, SCH₂), 3.63-3.78 (m, 2H, -CH₂-COO), 4.07-4.17 (m, 3H, -O-CH₃), 6.48 (s, 1H, CH_{vinil}), 7.18 (s, 1H, NH). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 44.83 (-S-CH₂), 67.16 (-OCH₃), 110.00, 112.22, 114.66, 118.74, 119.67, 120.77, 120.91, 122.95, 125.80, 127.78, 129.85, 130.20, 131.46, 135.59, 151.76 (C_{arom.}CH_{arom.}), 166.72, 171.17 (C=O). MS [-ESI]: m/z 390.9[M]⁺. Mikro analiz: C₂₂H₁₇NO₄S (M, 391.09) = Hesaplanan C, 67.50; H, 4.38; N, 3.58; S, 8.19. Bulunan C, 67.93; H, 4.24; N, 3.71; S, 8.28.

4.3.3. Deneme 3: 2-İndol, 3- Butil 3-merkaptopropionat-1,4-naftakinon (8)

Deneme 1’de sentezlenen 2-klor-3-(1H-indol-3-il)naftalen-1,4-dion (**3**) (0.1 g, 0.320 mmol) bileşiği ile butil-3-merkaptopropionat’ın (**7**) (0.05 g, 0.308 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 2’ye göre, bilinmeyen butil-3-(1,4-dihidro-2-(1H-indol-2-il)-1,4-dioksenaftalen-3-il tiyol)propionat (**8**) bileşiği sentezlendi.

2-İndol, 3- Butil 3-merkaptopropionat-1,4-naftakinon (8): Rengi: Koyu bordo yağlı ürün. Verim: % 31.33 (0.047). R_f (CH₂Cl₂): 0.70. IR (KBr): ν (cm⁻¹) =3020 (C-H_{arom.}), 2962, 2930 (C-H alifatik), 1663 (C=O), 1599 (C=C), 3385 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ =0.85-1.36(m, 7H, CH₂, -CH₃), 2.80-2.83(t, J=6.84, 2H, -SCH₂), 3.80-3.83 (t, J=6.84, 3H, -CH₂-COO), 4.16-4.17 (m, 2H, -O-CH₂), 7.10 (s, 1H, CH_{vinil}), 7.45-8.09 (m, 8H, H_{arom.}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ =13.10 (-CH₃), 21.89, 24.25, 27.63, 31.01(-CH₂), δ = 39.16, 39.22(-S-CH₂), 67.15 (-OCH₂), 110.60, 119.59, 120.08, 121.73, 125.64, 125.93, 127.36, 127.78, 129.84, 131.47 (C_{arom.}), 181.42 (=C-S), 170.33,

180.84 (C=O). MS [-ESI]: m/z 432.2[M]⁺. Mikro analiz C₂₅H₂₃NO₄S (M, 433.52) = Hesaplanan C, 69.26; H, 5.35; N, 3.23; S, 7.40. Bulunan C, 68.87; H, 5.04; N, 3.78; S, 7.26.

4.3.4. Deneme 4: 2,3-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)naftalen-1,4-dion (10)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) (1 g, 4.404 mmol) bileşiği ile tert-nonil merkaptan'ın(9) (1.4 g, 8.732 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen 2,3-Ditertnonil merkaptan -1,4-naftakinon (10) bileşiği sentezlendi.

2,3-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)naftalen-1,4-dion (10):Rengi:Koyu bordo yağlı ürün. Verim: % 71.66 (1.72 g). R_f (CHCl₃): 0.71. IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2958, 2930 (C-H alifatik), 1674 (C=O), 1592 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ =1.00-1.88 (m, 38H, H_{alifatik}), 7.19-8.02 (m, 4H, H_{arom.}) . ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ =8.26, 13.04, 13.46, 13.50, 17.25, 19.13, 20.58, 21.61, 21.67, 21.93, 24.12, 24.16, 27.53, 29.18, 30.65, 32.62, 38.04, 40.51 (C_{alifatik}), 126.05, 126.09, 131.98, 132.45, 153.48, 153.86, 154.99 (C_{arom.}), 180.05 (C=O). MS [+ESI]: m/z 497.0[M+Na]⁺. Mikro analiz C₂₈H₄₂O₂S₂ (M, 474.26)= Hesaplanan C, 70.84; H, 8.92; S, 13.51. Bulunan C, 71.14; H, 8.23; S, 13.07.

4.3.5. Deneme 5: Metil-1-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksenaftalen-3-il) 1H-indol-3-karboksilat(12)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon (1) (1 g, 4.404 mmol) bileşiği ile Metil-1H-indol-3-karboksilat'ın(11)(0.77 g, 4.395 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen Metil-1-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksenaftalen-3-il)-1H-indol-3-karboksilat (12) bileşiği sentezlendi.

Metil-1-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksenaftalen-3-il)-1H-indol-3-karboksilat

(12):Rengi: Koyu kırmızıkatı ürün. Verim: % 78.02 (1.381 g). E.N.=139.4-140°C. R_f (CHCl₃): 0.40. IR (KBr): ν (cm⁻¹) =3008 (C-H_{arom.}), 2944 (C-H alifatik), 1694 (C=O), 1580,1553 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ =3.80-3.99 (s, 6H, CH₃-O-), 6.86-6.87 (t, J=6.84, 2H,-CH_{vinil}), 7.17-8.12 (m, 12H H_{arom.}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ =50.04, 50.06, 50.09, 50.11, 50.36 (O-CH₃), 110.52, 111.41, 120.50, 120.82, 121.05, 122.21, 122.35, 122.81, 124.80, 126.50, 129.91, 130.04, 134.13, 135.11 (C_{arom.}), 163.51, 164.71 (C=O). MS [+ESI]: m/z 504.5[M]⁺. Mikro analiz C₃₀H₂₀N₂O₆ (M, 504.49) = Hesaplanan C, 71.42; H, 4.00; N, 5.55. Bulunan C, 72.07; H, 4.34; N, 5.81.

4.3.6. Deneme 6: 2-(2-(dietilamino)etilamino)-3-klornaftalen-1,4-dion (14)⁷⁶

2,3- Diklor-1,4-naftakinon (**1**) (0.5 g, 2.202 mmol) bileşiği ile N₁-N₁-Dietilenamin'in (**13**) (0.255 g, 2.194 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinen 2-(2-(dietilamino)etilamino)-3-klornaftalen-1,4-dion (**14**) bileşiği sentezlendi.

2-(2-(dietilamino)etilamino)-3-klornaftalen-1,4-dion (14)^[76]: Rengi: Koyu turuncukatu ürün. Verim: % 71.06 (0.533 g). E.N.=86.7-87.2°C. R_f (CHCl₃): 0.25. IR (KBr): ν (cm⁻¹) =2967 (C-H_{arom.}), 2930 (C-H_{alifatik}), 1681,1611 (C=O), 1594 (C=C), 3265 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ =0.98-1.01 (m, 6H CH₃), 2.49-2.50 (m, 4H, N-CH₂-CH₃), 2.50-2.53 (t, J=5.86, 2H, N-CH₂), 3.80-3.83 (m, J=5.36, 2H, NH-CH₂), 7.19 (sb, 1H, NH), 7.56-8.30 (m, 2H, CH_{arom.}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ =12.21 (CH₃), 42.16, 46.75, 51.77, 51.78 (N-CH₂, NH-CH₂), 126.80, 126.84, 130.28, 132.41, 133.07, 134.89, 145.06 (CH_{arom.}), 180.85, 180.87 (C=O). MS [+ESI]: m/z 307.2[M+H]⁺. Mikro analiz C₁₆H₁₉ClN₂O₂ (M, 306.79) = Hesaplanan C, 62.64; H, 6.24; N, 9.13. Bulunan C, 64.07; H, 6.36; N, 9.26.

4.3.7. Deneme 7: Metil3-(2-(2-(dietilamino)etilamino)-1,4-dihidro-1,4-diksonaftalen-3-iltiyo)propionat (15)

Deneme 6'da sentezlenen 2-(2-(dietilamino)etilamino)-3-klornaftalen-1,4-dion (**14**) (0,1 g, 0.323 mmol) bileşiği ile metil-3-merkaptopropionat'ın(**5**) (0,039 g, 0.324 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen metil-3-(2-(2-(dietilamino)etilamino)-1,4-dihidro-1,4-diksonaftalen-3-iltiyo)propionat (**15**) bileşiği sentezlendi.

Metil3-(2-(2-(dietilamino)etilamino)-1,4-dihidro-1,4-diksonaftalen-3-iltiyo)propionat (15): Rengi: Kırmızı yağlı ürün. Verim: % 42.5 (0.059). R_f (CHCl₃): 0.30. IR (KBr): ν (cm⁻¹) =3018 (C-H_{arom.}), 2971,2926 (C-H_{alifatik}), 1676 (C=O), 1593 (C=C), 3342 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ =1.02-1.05 (m, 6H CH₃), 2.51-2.567 (t, J=7.32, 2H, -SCH₂), 2.60-2.84 (m, 2H, NH-CH₂), 2.94-2.97 (t, J=7.32, N-CH₂), 3.53-3.61 (m, 2H, -CH₂-COO), 3.88-3.91 (m, 3H, -OCH₃), 7.18 (sb, 1H, -NH), 7.4-8.03 (m, 4H CH_{arom.}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ =11.66 (-CH₃), 46.78 (-SCH₂), 42.94 (-NCH₂, NH-CH₂), 51.85 (OCH₃), 126.58, 126.73, 132.17, 132.44, 133.96, 134.73 (C_{arom.}), 180.11,

⁷⁶İbiş, C., Shntaif, A.H., Bahar, H., Ayla, S.S., 2015, *The synthesis of some novel N-, S-, O- substituted haphthaquinone compounds*, Journal of the Serbian Chemical Society 80(0), doi: 10.2298/JSC1411240021I, 1-19

181.69 (C=O_{kinon}), 181.53 (C=O_{ester}). MS [+ESI]: m/z 391.1[M+H]⁺. Mikro analiz C₂₀H₂₆N₂O₄S (M, 391.1) = Hesaplanan C, 61.52; H, 6.71; N, 7.17. Bulunan C, 62.09; H, 6.26; N, 7.02.

4.3.8. Deneme 8: Butil-3-(2-(2-dietilamino)etilamino)-1,4-dihidro-1,4-diksonaftalen-3-iltiyo)propionat (16)

Deneme 6'da sentezlenen 2-(2-(dietilamino)etilamino)-3-klornaftalen-1,4-dion (**14**)^[76] (0.1 g, 0.323 mmol) bileşiği ile metil-3-merkaptopropionat'ın (**7**) (0.052 g, 0.320 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen butil-3-(2-(2-dietilamino)etilamino)-1,4-dihidro-1,4-diksonaftalen-3-iltiyo)propionat (**16**) bileşiği sentezlendi.

Butil-3-(2-(2-dietilamino)etilamino)-1,4-dihidro-1,4-diksonaftalen-3-iltiyo)propionat (16): Rengi: Kırmızı yağlı ürün. Verim: % 88.15 (0.134 g). R_f (CHCl₃): 0.22. IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 2960 (C-H_{arom.}), 2930 (C-H_{alifatik}), 1676 (C=O), 1593 (C=C), 3281 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 0.79-1.04 (m, 3H, -CH₃), 1.17-1.67 (m, 4H, -CH₂), 2.52-2.55 (m, 4H, N-CH₂-CH₃), 2.60-2.66 (m, 2H, N-CH₂), 2.95-2.98 (m, 2H, -S-CH₂), 3.55-3.58 (s, 2H, -CH₂-COO), 3.87-3.94 (m, 2H, NH-CH₂), 4.04-4.19 (t, J=7.32, 2H, -OCH₂), 7.01 (sb, 1H, N-H), 7.39-8.05 (m, 4H H_{arom.}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 12.64 (CH₃), 29.58, 30.82, 31.47, 32.08, 32.29, 33.15 (-CH₂), 45.64, 45.71 (N-CH₂, NH-CH₂), 50.70 (-S-CH₂), 63.52 (-OCH₂), 125.39, 125.58, 125.63, 127.81, 129.86, 130.96, 131.34, 132.81, 133.52, 133.66 (C_{arom.}), 173.17, 178.92 (C=O_{kinon}), 180.39 (C=O_{ester}). MS [+ESI]: m/z 433.2[M+H]⁺. Mikro analiz C₂₃H₃₂N₂O₄S (M, 432.58) = Hesaplanan C, 63.86; H, 7.46; N, 6.48. Bulunan C, 63.17; H, 7.98; N, 6.88.

4.3.9. Deneme 9: 2-klor-3-(2-metil-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion (18)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon (**1**) (1.7 g, 7.487 mmol) bileşiği ile 2-metil indol'ün (**17**) (1 g, 7.623 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinen 2-klor-3-(2-metil-1H-indol-il)naftalen-1,4-dion (**18**) bileşiği sentezlendi.

2-klor-3-(2-metil-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion (18): Rengi: Mor katı ürün. Verim: % 31.42 (0.22 g). E.N.=150.7°C. R_f (CHCl₃): 0.48. IR (KBr): ν (cm⁻¹) = 3019 (C-H_{arom.}), 2924, 2850 (C-H_{alifatik}), 1679 (C=O), 1591 (C=C), 3396 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ = 7.72-8.28 (m, 8H, H_{aromatik}), 2.30 (s, 3H, -CH₃). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 18.01 (-CH₃), 175.04, 175.06 (C=O), 121.67, 126.17, 126.83, 129.97,

132.93, 133.66 ($C_{arom.}$, $CH_{arom.}$). MS [+ESI]: m/z 322.3 $[M+H]^+$. Mikro analiz $C_{19}H_{12}ClNO_2$ (M, 322.3) = Hesaplanan C, 70.92; H, 3.76; N, 4.35; Bulunan C, 70.88; H, 3.71; N, 4.39.

4.3.10. Deneme 10: 2-(2,4-dimetilfeniltiyo)-3-(3-metil-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion (20)

Deneme 9'da sentezlenen 2- klor-3-(2-metil-1H-indol-il)naftalen-1,4-dion (**18**) (0.1 g, 0.310 mmol) bileşiği ile 2,4-dimetil benzentiyol'ün(**19**) (0.042 g, 0.303 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen 2-(2,4-dimetilfeniltiyo)-3-(3-metil-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion (**20**) bileşiği sentezlendi.

2-(2,4-dimetilfeniltiyo)-3-(3-metil-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion (20):Rengi:Mor katı ürün. Verim: % 32.39 (0.046 g). E.N.=159.6°C. R_f (CH_2Cl_2): 0.53. IR (KBr): ν (cm^{-1}) =3013 ($C-H_{arom.}$), 2926, 2855 ($C-H_{alifatik}$), 1671 ($C=O$), 1592,1565 ($C=C$), 3389 (N-H). ^1H -NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.14-2.30 (s, 9H, $-CH_3$), 6.65-8.19 (11H, $CH_{arom.}$). ^{13}C -NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.57, 12.93 ($-CH_3$), 109.74, 119.42, 126.18, 126.41, 130.71, 131.20, 132.94, 133.15, 134.37, 140.85($C_{arom.}$, $CH_{arom.}$), 180.93, 181.13($C=O$). MS [-ESI]: m/z 422,1 $[M-H]^+$. Mikro analiz $C_{27}H_{21}NO_2S$ (M, 423.53) = Hesaplanan C, 76.57; H, 5.00; N, 3.31; S, 7.57. Bulunan C, 76.83; H, 4.77; N, 3.51; S, 7.79.

4.3.11. Deneme 11: 2-(2-metilundekan-2-iltiyo)-3-klornaftalen-1,4-dion (22)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon (**1**) (1 g, 4.404 mmol) bileşiği ile dodesilmerkaptan'ın(**21**) (1.78 g, 3.184 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen 2-(2-metilundekan-2-iltiyo)-3-klornaftalen-1,4-dion (**22**) bileşiği sentezlendi.

2,3-bis(2-metilundekan-2-iltiyo)naftalen-1,4-dion (22):Rengi:Koyu kırmızı yağılı ürün. Verim: % 58.55 (1.581 g). R_f (Petrol eter: $CHCl_3$, 2:1): 0.86. IR (KBr): ν (cm^{-1}) =3018 ($C-H_{arom.}$), 2927 ($C-H_{alifatik}$), 1663 ($C=O$), 1588 ($C=C$). ^1H -NMR (499.74 MHz, $CDCl_3$): δ =1.00-1.85 (m, 50H, $H_{alifatik}$), 7.19-8.02 (m,4H, H_{arom}). ^{13}C -NMR (125.66 MHz, $CDCl_3$): δ =10.37, 11.16, 11.26, 13.10, 13.39, 18.71, 21.67, 25.69, 26.07, 26.14, 26.96, 28.36, 28.64, 28.68, 29.20, 30.91, 33.38, 36.08, 38.4($C_{alifatik}$), 125.72, 125.85, 126.09, 131.96, 132.44, 132.50, 132.65 ($C_{arom.}$), 179.97($C=O$). MS [+ESI]: m/z 581,2 $[M+Na]^+$. Mikro analiz $C_{34}H_{54}O_2S_2$ (M, 558.92) = Hesaplanan C, 73.06; H, 9.74; S, 11.47. Bulunan C, 73.97; H, 9.77; S, 11.92.

4.3.12. Deneme 12: 2-klor-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion (24)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon (**1**) (1 g, 4.404 mmol) bileşiği ile 4-metoksi-1-H-indol'ün(**23**) (0.65 g, 4.416 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen 2-klor-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion (**24**) bileşiği sentezlendi.

2-klor-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion (24):Rengi:Mor katı ürün. Verim: % 72.60 (1.198 g). E.N.= 120.5°C. R_f (CHCl₃): 0.31. IR (KBr): ν (cm⁻¹) =3019 (C-H_{arom.}), 2980 (C-H_{alifatik}), 1672 (C=O), 1592 (C=C), 3404(N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ =4.45-4.50 (s, 3H, -OCH₃), 6.40 (s, 1H, H_{vinil}), 6.79-8.15 (m, 7H H_{arom.}), 9.59 (sb, 1H, -NH). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ =60.84 (-OCH₃), 102.81, 111.85, 125.87, 126.00, 126.26, 126.82, 129.92, 129.95, 130.73, 132.94, 132.95, 133.35, 133.68, 153.69 (C_{aromatik}), 178.69, 181.79 (C=O). MS [-ESI]: m/z 336.2[M-H]⁺. Mikro analiz C₁₉H₁₂NO₃ (M, 337.76) = Hesaplanan C, 67.56; H, 3.58; N, 4.15. Bulunan C, 68.03; H, 3.72; N, 4.28.

4.3.13. Deneme 13: 2-(4-florofeniltiyo)-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (26)

2-klor-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion (**24**) (0.055 g, 0.162 mmol) bileşiği ile 4-florotiyofenol'ün(**25**) (0.02 g, 0.156 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen 2-(4-florofeniltiyo)-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (**26**) bileşiği sentezlendi.

2-(4-florofeniltiyo)-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (26):Rengi:Mor yağlı ürün. Verim: % 50.67 (0.38 g). R_f (CHCl₃): 0.32. IR (KBr): ν (cm⁻¹) =3019 (C-H_{arom.}), 1672 (C=O), 1592 (C=C), 3387 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ =4.29-4.33 (q, J=7.32, 3H, -OCH₃), 6.21 (s, 1H, CH_{vinil}), 6.50-8.08 (m, 11H, H_{arom.}), 8.31. (sb, 1H, -NH). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ =69.14 (-OCH₃), 102.09, 107.48, 111.97, 113.92, 115.27, 115.44, 125.54, 125.76, 126.12, 126.15, 130.41, 131.48, 131.65, 132.33, 132.40, 132.57, 132.79, 132.85, 132.94, 138.16, 142.48(C_{aromatik}), 153.84 (=C-O), 181.36, 181.66 (C=O). MS [-ESI]: m/z 428.2[M-H]⁺. Mikro analiz C₂₅H₁₆FNO₃S (M, 429.46) = Hesaplanan C, 69.92; H, 3.76; N, 3.26; S, 7.47. Bulunan C, 70.14; H, 3.68; N, 3.08; S, 7.97.

4.3.14. Deneme 14: 2-(heksadeciltiyo)-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (28)

2-klor-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il) naftalen-1,4-dion (**24**) (0.05 g, 0.148 mmol) bileşiği ile 1- heksadekantiyol'ün(**27**) (0.038 g, 0.147 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinmeyen 2-(heksadeciltiyo)-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (**28**) bileşiği sentezlendi.

2-(heksadeciltiyo)-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion (28):Rengi:Mor katı ürün. Verim: % 61.36 (0.054 g). E.N.=75-75.5°C. R_f (CHCl₃): 0.34. IR (KBr): ν (cm⁻¹) =3019 (C-H_{arom.}), (C-H_{alifatik}), 1653 (C=O), 1592 (C=C), 3388 (N-H). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ =4.09 (s, 3H, -OCH₃), 8.41 (sb, 1H,-NH), 3.74-3.76(t, J=7.32, -SCH₂) 1.18-1.58(m, 28H, CH₂), 0.81-0.82 (m, 3H, -CH₃), 6.82-8.07 (m, 7H, H_{arom.}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ =13.09 (-CH₃), 26.29, 27.54, 27.73, 28.04, 28.13, 28.24, 28.35, 28.49, 28.51, 28.60, 28.65, 28.69, 29.46, 30.92 (-CH₂), 44.43(-SCH₂), 69.59 (-OCH₃), 101.59, 107.34, 114.34, 121.72, 125.82, 128.36, 132.02, 132.07, 132.37, 132.53, 133.92, 138.76, 142.66, 146.89, 157.26, 162.79(C_{aromatik}), 175.67, 178.01 (C=O). MS[-ESI]: m/z 558.4[M-H]⁺. Mikro analiz C₃₅H₄₅NO₃S (M, 559.8) = Hesaplanan C, 75.09; H, 8.10; N, 2.50; S, 5.73. Bulunan C, 75.73; H, 8.57; N, 2.34; S, 5.81.

4.3.15. Deneme 15: 1-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksonftalen-3-il)-1H-indol-3-karbaldehit(30)

2,3-Diklor-1,4-naftakinon (**1**) (1 g, 4.404 mmol) bileşiği ile 1-H-indol-3-karbaldehit'in(**29**) (0.63g, 4.340 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 1'e göre, bilinmeyen 1-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksonftalen-3-il)-1H-indol-3-karbaldehit (**30**) bileşiği sentezlendi.

1-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksonftalen-3-il)-1H-indol-3-karbaldehit (30):Rengi:Mor katı ürün. Verim: % 41.10 (0.67). E.N.=169.7-170°C . R_f (CHCl₃): 0.33. IR (KBr): ν (cm⁻¹) =3018 (C-H_{arom.}), (C-H_{alifatik}), 1667 (C=O), 1578 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ =7.01-7.03 (s, 1H, H_{vinil}), 7.23-8.29 (m, 8H, H_{aromatik}), 10.04 (s, 1H, O=C-H). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ =110.34, 121.36, 122.56, 125.94, 125.95, 133.25, 133.90, 137.07, 139.08 (C_{aromatik}), 179.37, 179.80(C=O_{kinon}), 184.12 (C=O_{aldehit}). MS [+ESI]: m/z 360.3 [M+Na]⁺. Mikro analiz C₁₉H₁₀ClNO₃ (M, 335.74) = Hesaplanan C, 67.97; H, 3.00; N, 4.17. Bulunan C, 67.73; H, 3.29; N, 4.06.

4.3.16. Deneme 16: 2,3-bis(deciltiyo)naftalen-1,4-dion (32)⁷⁷

1-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksonftalen-3-il)-1H-indol-3-karbaldehit (30) (0.035 g, 0.104 mmol) bileşiği ile 1-Dekantiyol'in(31) (0.018g, 0.103 mmol) reaksiyonundan sentez yöntemi 2'e göre, bilinen 2,3-bis(deciltiyo)naftalen-1,4-dion (32)^[78] bileşiği sentezlendi.

2,3-bis(deciltiyo)naftalen-1,4-dion (32)⁷⁷:Rengi: Mor katı ürün. Verim: % 69.81 (0.037 g). E.N.=60.5-61°C. R_f (CHCl₃): 0.93. IR (KBr): ν (cm⁻¹) =3015 (C-H_{arom.}), 2926, 2955 (C-H_{alif.}), 1655 (C=O), 1592 (C=C). ¹H-NMR (499.74 MHz, CDCl₃): δ =3.19 (t, 4H, -SCH₂), 0.73-0.82 (m, 6H, -CH₃), 1.00-1.56 (m, 32H, -CH₂), 7.50-8.02 (m, 4H, CH_{arom.}). ¹³C-NMR (125.66 MHz, CDCl₃): δ = 13.08, 21.66, 27.72, 28.13, 28.24, 28.29, 28.48, 28.52, 29.46, 30.87, 33.98 (C_{alifatik}), 125.82, 132.07, 132.37(C_{aromatik}), 146.89 (C-S), 178.01 (C=O). MS [+ESI]: m/z 503.3 [M+H]⁺. Mikro analiz C₃₀H₄₆O₂S₂ (M, 502.82) = Hesaplanan C, 71.66; H, 9.22; S, 12.75. Bulunan C, 70.99; H, 9.52; S, 12.68.

⁷⁷Tjepkema, J.J., 1952, *The preparation of alkylthio substituted 1,4-naphthoquinones and benzoquinones*, Recueil des Pays-Bas, Copyright 1952 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Vol. 71, Issue 9, pp. 853-856

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada amaçlandığı gibi halokinonun N-, S- nükleofilleri ile reaksiyonlarından bilinmeyen yeni N-; N,S-; S-; S-,S- kinon bileşikler elde edildi.

Çalışmanın ilk aşamasında, yeni kinon bileşiklerinin sentezlenmesinde başlangıç madde olarak 2,3-Diklor-naftaakinon (**1**) bileşiği kullanıldı.

2,3-Diklor-naftaakinon (**1**) bileşiğinin N-, S- nükleofilleri ile reaksiyonlarından Michael katılması mekanizması ile yeni süstitüe naftakinon bileşikler sentezlenmiştir. 2,3-Diklor-naftaakinon (**1**) bileşiği ile N-, S- nükleofillerinin reaksiyonlarından bilinen ve bilinmeyen naftakinon bileşikler (**3,4, 6, 8, 10, 12, 14, 15, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32**) sentezlendi.

Elde edilen bileşikler kolon kromatografisi ile saflaştırıldıktan sonra, yapılar; mikro analiz, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR ve MS teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

2,3-Diklor-1,4-naftakinon **1** ile İndol **2**'ü reaksiyona sokarak bilinmeyen 2-chloro-3-(1H-indol-3-yl)naphthalene-1,4-dione (**3**) ve 2-klor-3-(3-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksenaftalen-3-il)-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dione (**4**) sentezlenmiştir.

3 bileşikte 2,3-Diklor-1,4-naftakinon klor yerinden indolün β -pozisyonundaki hidrojenle bağlanmıştır. IR(KBr) spektrumunda; amin grubuna (-NH) ait karakteristik gerilme bandı keskin bir pik olarak $\nu = 3415\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; (NH) protonları $\delta = 7.18\text{ ppm}$ 'de singlet, ($-\text{CH}_{\text{arom.}}$) protonları $\delta = 7.72$ - 7.73 ppm 'de multiplet olarak görüldü.

4 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; kinon halkasındaki karbonil grubuna ait karbonlar $\delta = 176.67, 177.16, 177.64, 180.97\text{ ppm}$ 'de ve IR (KBr) spektrumunda; aromatik gruba ($\text{CH}_{\text{arom.}}$) ait gerilme bantları $\nu=3016\text{ cm}^{-1}$ de, alifatik (C-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=2927, 2854\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlendi.

Sentezlenen süstitüe bileşiği(**3**) farklı tiyoller ile reaksiyona girerek, bilinmeyen tiyoeter bileşikler (**6,8**) elde edildi. Bu bileşiklerin IR (KBr) spektrumunda; ester karbonil grubuna (C=O) ait gerilme bantları $\nu=1727\text{ cm}^{-1}$ da (**6**) ve $\nu=1720\text{ cm}^{-1}$ da (**8**) ve

6 bileşiğinin ^1H NMR (CDCl_3) spektrumunda; $(-\text{S}-\text{CH}_2)$ protonları $\delta = 2.98-3.02$ ppm'de multiplet, 8 bileşiğinin $(-\text{S}-\text{CH}_2)$ protonları ise $\delta = 2.76$ ile 3.11 ppm'de dublet olarak görüldü.

2,3-Diklor-1,4-naftakinon ile ter-nonil merkaptanı 1:2 etil alkol ve sodyum karbonat ortamında oda sıcaklığında reaksiyonundan di tiyo- bileşik **10** elde edildi. 2,3-bis(2-metiloktan-2-iltiyo)naftalen-1,4-dion (**10**) bileşiğinin kütle spektroskopisi incelendiğinde yapının $(m/z=497.0)$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ görüldü.

2,3- Diklor-1,4-naftakinon ile Metil 1H-indol-3-karboksilat bileşiği reaksiyonundan elde edilen N,N-süstitüe (**12**) bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; yapıdaki indollere ait $(\text{C}=\text{O})$ $\delta=164.71$ ppm' de, kinon halkasındaki karbonil grubuna ait karbonlar kinona ait $\delta=180.00$ ppm'de gözlemlendi. Bilinen N-süstitüe (**14**^[76]) bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3265$ cm^{-1} de görüldü.

Elde edilen 2-(2-(dietilamino)etilamino)-3-klornaftalen-1,4-dion (**14**^[76]) ile Metil 3-merkaptopropionat reaksiyonundan bilinmeyen -N,-S-süstitüe bileşikler sentezlendi. Metil 3-(2-(2-(dietilamino)etilamino)-1,4-dihidro-1,4-dioksenaftalen-3-iltiyo) propiyonat **15** bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumunda; kinondaki $(\text{C}=\text{O})$ 180.11 , 181.53 ppm'de ve Butil 3-(2-(2-(dietilamino)etilamino)-1,4-dihidro-1,4-dioksenaftalen-3-iltiyo) propiyonat (**16**) bileşiğinin MS spektrumu incelendiğinde; mol piki 433.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$ olarak görüldü.

Bilinen başlangıç madde olarak kullanılan 2- klor-3-(2-metil-1H-indol-il)naftalen-1,4-dion (**18**) bileşiğinin IR(KBr) spektrumunda; naftakinon ve aromatik halkada bulunan $(\text{C}=\text{C})$ bağlarına ait gerilme karakteristik bantları $\nu=1591$ cm^{-1} de ve (N-H) bağlarına ait gerilme bantları $\nu=3396$ cm^{-1} de görüldü.

2- klor-3-(2-metil-1H-indol-il)naftalen-1,4-dion (**18**) ile 2,4-Dimetil benzentiyol'u reaksiyona sokarak sentezlenen bilinmeyen yeni di-süstitüe 2-(2,4-dimetilfeniltiyo)-3-(2-metil-1H-indol-3-yl)naftalen-1,4-dion (**20**) bileşiğinin IR (KBr) spektrumunda; naftakinon ve aromatik halkada bulunan $(\text{C}=\text{C})$ bağlarına ait gerilme bantları $\nu=1592$, 1565 cm^{-1} de ve MS spektrumunda; mol piki 422.1 $[\text{M}-\text{H}]^-$ olarak görüldü.

2,3-Diklor-1,4-naftakinon ile Dodesil merkaptan'ı reaksiyonundan elde edilen S,S-sübstitüe **22** bileşiğinin kütle spektroskopisi incelendiğinde yapının ($m/z=581.2$) $[M+Na]^+$ olarak görüldü.

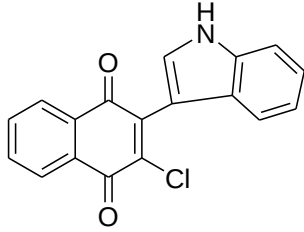
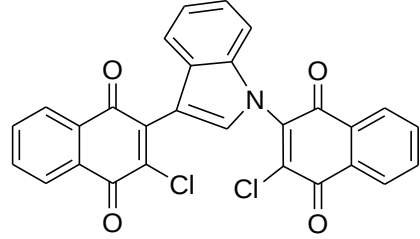
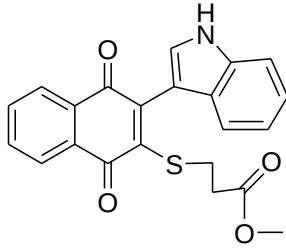
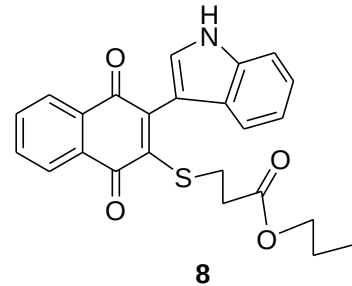
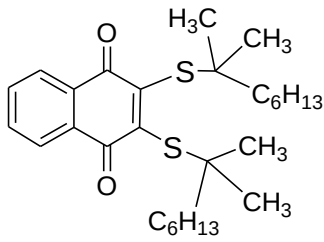
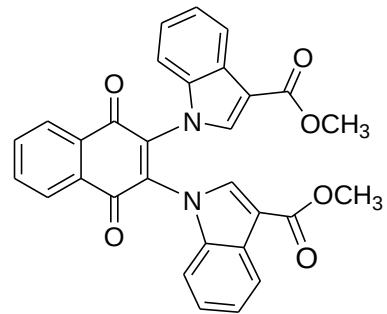
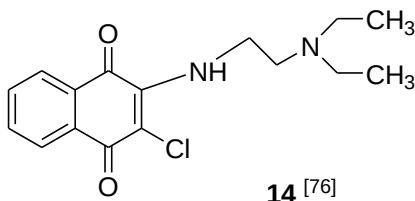
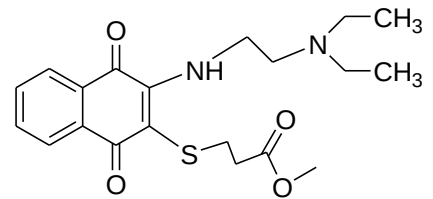
2,3-Diklor-1,4-naftakinon ve 4-metoksi-1-H-indol'ü reaksiyona sokarak, bilinmeyen sübstitüe2-klor-3-(4-metoksi-1H-indol-1-il)naftalen-1,4-dion **24** bileşiğinin ^1H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; vinyl protonları $\delta = 6.76$ ppm'de singlet olarak ve MS spektrumuna bakıldığında, beklendiği gibi $336.2 [M-H]^-$ olarak görüldü.

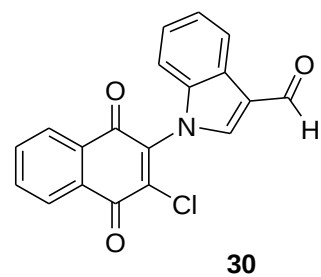
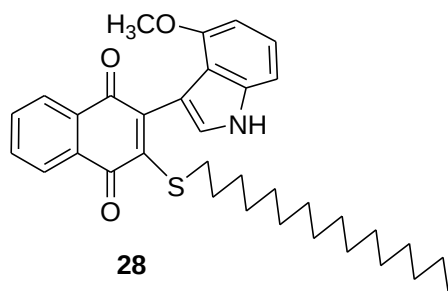
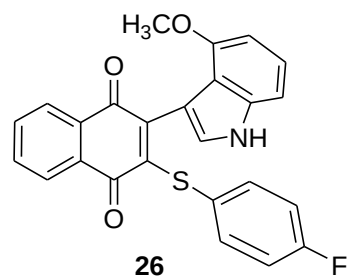
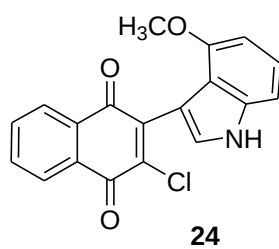
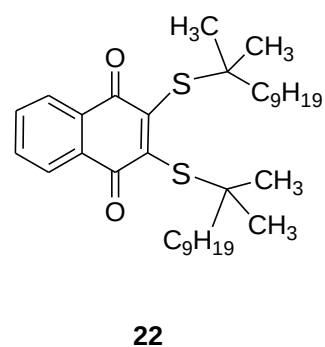
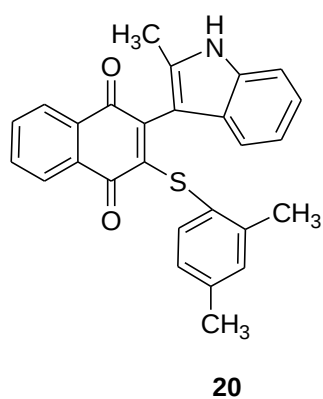
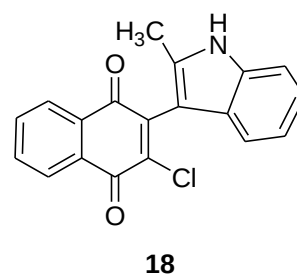
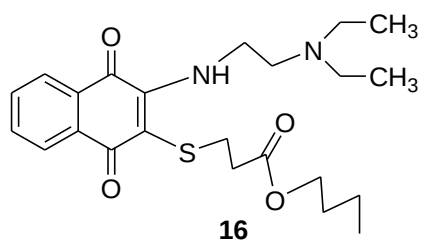
Sentezlenen sübstitüe**24** bileşiğine 4-florotiyofenol ve 1-heksadekantiyol gibitiyoller takılarak tiyoesterler (**26,28**) elde edildi. Bileşiklerinin MS spektrumları incelendiğinde yapıların mol pikleri ($m/z=428.2$) $[M-H]^-$ (**26**) ve ($m/z=558.4$) $[M-H]^-$ (**28**) olarak görüldü.

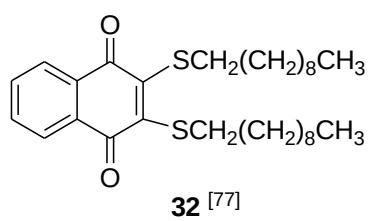
2,3-Diklor-1,4-naftakinon ile İndol-3-karbaldehit'ireaksiyonundan bilinmeyen N-sübstitüe 1-(2-klor-1,4-dihidro-1,4-dioksenaftalen-3-il)-1H-indol-3-carbaldehid (**30**) bileşiiğinin ^1H NMR ($CDCl_3$) spektrumunda; vinyl protonu $\delta = 7.01-7.03$ ppm'de singlet ve ($O=C-H$) protonu ise $\delta = 10.04$ ppm'de singlet olarak görüldü.

N-sübstitüe bileşiği **30** ile 1-dekantiyol'ireaksiyonuna sokarak, bilinen S, S-disübstitüe **32**^[77] bileşiği sentezlendi. IR (KBr) spektrumunda; karbonil gruplarına ($C=O$) ait gerilme bantları $\nu=1655\text{ cm}^{-1}$ de görüldü.

5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN TOPLU FORMÜLLERİ

**3****4****6****8****10****12****14** ^[76]**15**





KAYNAKLAR

- [1]. Wohler, F., Liebig, J., 1844, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Untersuchungen über das Chinon, Heidelberg, 51, 145.
- [2]. Bayen, S., Barooah, N., Sarma, R. J., Kumar, T. S., Karmakar, A., Baruah, J.B., 2007, Synthesis, structure and electrochemical properties of 2, 5-bis (alkyl/arylamino) 1, 4-benzoquinones and 2-arylamino-1, 4-naphthoquinones, *Dyes and pigments*, 770-775.
- [3]. Gorelik, M.V., 1983, *The Chemistry of Anthraquinones and Derivatives*, Khimiya, Moscow, 295.
- [4]. Chu, K.Y., Griffiths J., 1979, Naphthoquinone colouring matters. Part 3. Synthesis and electronic absorption spectra of 1,4-naphthoquinones containing electron donor groups in both rings, *Chemical Society, Perkin Transactions* 1, 696-701.
- [5]. Fieser, L., Fieser, M., 1967, Reagenty dlya Organicheskogo Sinteza (Reagents for Organic Synthesis), IzdatelstvoMir, Moscow, 369.
- [6]. Vishnu K.T., Hardesh K.Maurya, 2009, Facile and Efficient Synthesis of 1,4-Benzodiazepines from 1,4-Naphthoquinones, *Chemical Information*, 40, 10.1002/163.
- [7]. Yang, Z.B., Ruan, C.H., Ahmed, H., Rodgers, M.T., 2007, Probing the potential energy landscape for dissociation of protonated indole via threshold collision-induced dissociation and theoretical studies, *International Journal of Mass Spectrometry*, (265): 388–400.
- [8]. Tanaka, J.C.A., da Silva, C.C., Ferreira, I.C.P., Machado, G.M.C., Leon, L.L, de Oliveira, A.J.B., 2007, Antileishmanial activity of indole alkaloids from *Aspidosperma rami-florum*, *Phytomedicine*, 14: 377–380.
- [9]. Mitaine-Offer, A.C, Sauvain, M., Valentin, A., Callapa, J., Mallie, M., Zeches-Hanrot, M., 2002, Antiplasmodial activity of *Aspidosperma* indole alkaloids, *Phytomedicine*, (9): 142–145.
- [10]. Guo, Z.Q., Fang, D.M., Wang, J.H., Zhang, G.L., Wu, Z.J., 2014, [M–H]⁺ ions in 3-alkyl substituted indoles detected by electrospray mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry*, 361: 54–58.
- [11]. Alvarez, R., Puebla, P., Dhaz, J.F., Bento, A.C., Garcia-Navas, R., de la Iglesia-Vicente, J., Mollinedo, F., Andreu, J.M., Medarde, M., Pelaez, R.J., 2013, Endowing indole-based tubulin inhibitors with an anchor for derivatization: highly potent 3-substituted indolephensttins and indoleisocombretastatins, *Journal of Medicinal Chemistry*, 56,(7): 2813-2827.

- [12]. Kwon, T.H., Yoon, I.H., Shin, J.S., Lee, Y.H., Kwon, B.J., Lee, K.T., Lee, Y.S., 2013, Synthesis of indolyl-3-acetonitrile derivatives and their inhibitory effects on nitric oxide and PGE2 productions in LPS-induced RAW 264.7 cells, *Bioorganical Medicinal Chemistry Letters*, 23, 2571.
- [13]. Onajole O.K., Pieroni, M., Tipparaju, S.K., Lun, S., Stec, J., Chen, G., Gunosewoyo, H., Guo, H., Ammerman, N.C., Bishai, W.R., Kozikowski, A.P., 2013, Preliminary structure-activity relationships and biological evaluation of novel antitubercular indolecarboxamide derivatives against drug-susceptible and drug-resistant Mycobacterium tuberculosis strains, *Journal of Medicinal Chemistry*, 56, (10): 4093-4103.
- [14]. Tiwari, R.K., Verma, A.K., Chillar, A.K., Singh, D., Singh, J., Sankar V.K., Yadav, V., Sharma, G.L., Chandrai R., 2006, Synthesis and antifungal activity of substituted-10-methyl-1-,2,3,4-tetrahydropyrazino[1,2-a] indoles, *Bioorganical Medicinal Chemistry*, 14(8):2747-2752
- [15]. Fizer, L., Fizer, M., 1996, *Organic chemistry*. Advanced Course. M.: Chemistry, 2, Chapter. 26. Quinones and Arenones, 365-384
- [16]. Muller, E., Bayer, O., 1979, *Methoden der organischen chemie*, (Houben weyl), Theme, Stuugart, -3132064041, 978-982.
- [17]. Kirk R.E., Othmer D.F., 1968, *Encyclopedia of Cemical Technology*, Second edition, John Wiley and Sons., Inc., New York, 167-203
- [18]. Solomons G., Fryhle C., (Çeviri Editörleri: OKYA G., YILDIRIM Y.), 2002 *Organik Kimya*, Literature Yayıncılık, İstanbbul, 975-8431-87-0
- [19]. Barton D., Ollisa V.D., 1982, *General Organic Chemistry, Oxygen-containing compounds*, (Kochetkov R.L. and Usov A.I.) M.: Himia, 856 p.
- [20]. Fieser L.F., Fieser M., 1956, *Organic Chemistry*, Third edition: D.C. Health and Company: Boston, 342-356
- [21]. Abraham I., Joshi, R., Pardasani, P., Pardasani, R.T., 2011, Recent advances in 1,4-benzoquinone chemistry, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22, 3, 5053.
- [22]. Tomson R.H., 1963, *Naturally Occuring Quinones*, 2nd edn., Academic Press: New York, 455-471
- [23]. Baytop, T., 1983, *Farmasotik Botanik*, İstanbul Üniversitesi Yayınları: 3158, Eczacılık Fakültesi Yayınları: 36. İstanbul, 416.
- [24]. Reutov, O.A., Kurts, A.L., Butin, K.P., 2004, *Organic Chemistry*, Ch.3 / - M BINOM. Knowledge Laboratory, 544.
- [25]. İbiş, C., Özsoy-Güneş, Z., 2010, The synthesis of New Cyclic Thioquinone Derivatives. *Heteroatom Chemistry*, 21, 446-452.

- [26]. Khajuria, R., Jain, S., Phar, K., 1996, Studies on cycloaddition reactions of 2,4-dihydroxy-3-undecyl-1,4-benzoquinone (embelin) and 2,3-dimethylbuta-1,3-diene, *Indian Journal of Chemistry, Section B.*, 35B(8), 860-861.
- [27]. Fieser, L.F., Fieser, M., 1961, *Advanced organic chemistry*, Reinhold Publishing Corporation Chapman & Hall, USA, 421.
- [28]. Vishnu, K.T., Hardesh, K.M., Praveen, K., Desigen S., 2009, Synthesis and biological evaluation of novel nitrogen and sulfur contain hetro-1,4-naphthoquinones as potent antifungal and antibacterial agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 8, 3130-3137.
- [29]. Sayıl, C., İbiş, C., 2010, Synthesis and spectral properties of 1,4-naphthoquinone sulfanyl derivatives, *Russian Journal Of Organic Chemistry*, 46, (2): 209-215
- [30]. Sayıl, C., İbiş, C., 2010, Synthesis and Spectral Properties of Novel Thionaphthoquinone Dyes, *Bulletin Of The Korean Chemical Society*, 31, (5), 1233-1236.
- [31]. İbiş, C., Ayla, S.S., Deniz N.G., 2010, Synthesis, Structural, Spectroscopic and Electrochemical Properties of Novel S- and S,O-Substituted 1,4-Naphthoquinones, *Asian Journal of Chemistry*, 22 (8): 6195-6204.
- [32]. İbiş, C.; Tuyun, A.F.; Bahar, H.; Sahinler Ayla, S.; Stasevych, MV.; Musyanovych, RY.; Komarovska-Porokhnyavets, O.; Novikov, V., 2011, Synthesis and biological evaluation of novel nitrogen- and sulfur-containing hetero-1,4-naphthoquinones as potent antifungal and antibacterial agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 46, (12): 5861-5867.
- [33]. İbiş, C., Deniz, N.G., 2012, Synthesis, characterization of N-, S-, O-substituted naphtho- and benzoquinones and a structural study, *Journal of Chemical Sciences*, 124, 3, 657-667.
- [34]. İbiş, C.; Tuyun, AF.; Ozsoy-Gunes, Z.; Sahinler Ayla, S.; Stasevych, MV.; Musyanovych, RY.; Komarovska-Porokhnyavets, O.; Novikov, V., 2013, Synthesis and Antibacterial and Antifungal Properties of Novel S-, N-, N,S- and S,O-Substituted 1,4-Naphthoquinone Derivatives, *Phosphorous, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 188 (7), 955-966.
- [35]. İbiş, C.; Tuyun, AF.; Bahar, H.; Sahinler Ayla, S.; Stasevych, MV.; Musyanovych, RY.; Komarovska-Porokhnyavets, O.; Novikov, V. P., 2013, Synthesis of Novel 1,4-Naphthoquinone Derivatives: Antibacterial and Antifungal Agents, *Medicinal Chemistry Research*, 22, 2879–2888
- [36]. İbiş, C.; Tuyun, AF.; Bahar, H.; Sahinler Ayla, S.; Stasevych, MV.; Musyanovych, RY.; Komarovska-Porokhnyavets, O.; Novikov, V.P., 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*, 23, 2140–2149.

- [37]. Sherbanovskii, L.R., Shubina, L.S., Sherbanovskaya, F.R., 1971, Naphthoquinones of higher plants, *Plant Resources*. 7(4), 606-615.
- [38]. Zhungietu, G.I., Vlad, L.A., 1978, *Juglone and related 1,4-naphthoquinones*. Chisinau: Shtiintsa, 93.
- [39]. Drobytko, V.G., 1958, *Antimicrobial agents of higher plants*, Kiev: Publishing house of the Academy of Sciences of the USSR, 336.
- [40]. Goswami, D.V., 2009, *An Overview of Tectonagrandis: Chemistry and Pharmacological Profile*, Phcog.Reg. 3.5. 181-185.
- [41]. Starchenko, V.M., Krivosheikova, O.E., 1978, About the content of naphthoquinones in Far Eastern representatives of the family, *Plant Resources*, 3, 393-396.
- [42]. Nowicka, B., Kruk, J., 2010, *Occurrence, biosynthesis and function of isoprenoid quinines*, Department of Plant Physiology and Biochemistry, Faculty of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology, Jagiellonian University, Gronostajowa 7, 30-387 Kraków, Poland, 1587-1605
- [43]. O'Brien, P.J., 1991, *Molecular mechanisms of quinone cytotoxicity*, Chemico-Biological Interactions, Faculty of Pharmacy, University of Toronto, Toronto, Ontario M5S 2S2 Canada, V. 80, 1, 1-41
- [44]. Meislich, H., Nechamkin, H., Sharevkin, J., Hademnos, G., 1999, *Schauns Outline of the Theory and Problems of Organic Chemistry*, 3rd Edition, The McGraw Hill Co., USA, 0-07-134-165.
- [45]. Markovskii, L.N., Kal'chenko, V.I., Kartoflitskaya, A.P., Kolesnikov, V.T., 1985, Crown ethers based on 1,4-naphthoquinone, *Journal Organic Chemistry*, 21 (7): 1501-1506.
- [46]. Maruyama, K., Tamiaki, H., 1987, Photoinduced Substitution Reaction Initiated by Electron-Transfer. Photochemical Reaction of 2,3-Dichloro-1,4-naphthoquinone with Thiophenes, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 60(5), 1847-1851.
- [47]. Shishkina, R.P., Mamatyuk, V.I., Berezhnaya, V.N., Fokin, E.P., 1985, Sulfonation and sulfochlorination of 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinones, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, (4) 855-857.
- [48]. Ignatovich, L.G., Dregeris, Ya.Ya., Freimanis, Ya.F., et.al., 1980, *Journal Organic Chemistry*, Moskow, 16, 598
- [49]. Ulman, F., Forrest, W., 1995, *Encyclopedia of industrial chemistry*, VCH VERLAG chemie gmbh. Germany, 3-527-20126-2
- [50]. Patrizia, D.N., Paolo, M., Graziano, Z., 2006, Effect of vitamin K-3 on plasma membrane – bound H⁺-ATPase and reductase activities in plants, *Plant Science*, 170, 936-941.

- [51]. Shinkarev, V.P., 2006, Ubiquinone (coenzyme) Q10 binding sites: Low dielectric constant of the gate prevents the escape of the ubiquinone, *Federation of European Biochemical Societies*, 580, 2534-2539
- [52]. Suzen, S., Buyukbingol, E., 2000, *Anti-cancer activity studies of indolalithiohydantoin (PIT) on certain cancer cell lines Farmaco*, 55 (4), 246-248
- [53]. Kurts, A.L., Brusova, G.P., Demyanovich, V.M., 1999, One- and diatomic alcohols, ethers and their sulfurous analogs, *Methodical development for students of the Department of Organic Chemistry, Moscow*, 469-475.
- [54]. Bozkaya, P., Suzen, S., Coban, T., Nebiolu, D., 2006, Investigation of the in vitro antioxidant behaviour of some 2- phenylindole derivatives: Discussion on possible antioxidant mechanisms and comparison with melatonin, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 21 (4), 405-411.
- [55]. Evcimen, N.D., Pekiner, B., Süzen, S., Büyükbıngö, E., 1998, The inhibitory effect of benzodiazepine derivatives on the bovine lens aldose reductase enzyme, *Biochemistry and Molecular Biology International*, 45 (2), 381-387.
- [56]. Slesarchuk, L. P.; Kolesnikov, V. T.; Boldyrev, B. G., 1975, Synthesis of some derivatives of 5-amino-1,4-naphthoquinone, *Vestnik L'vovskogo Politekhnicheskogo Instituta*, 96, 49-53.
- [57]. Rodd, E.H., 1964, *Rodd's chemistry of carbon compounds*, 2nd ed., Elsevier Publishing Company, Netherland, 645-659.
- [58]. Reid, E.E., 1960, *Organic chemistry of bivalent sulfur*, Chemical Publishing Co., USA, 502-536.
- [59]. Nuller, C.R., 1966, *Chemistry of compounds*, 3rd Edition, W.B.Saunders Company, USA. 397-428.
- [60]. Meislich, H., NEEchamkin, H., Sharefkin, J., Hademnos, G., 1999, *Schauns Outline of the Theory and Problems of Organic Chemistry*, 3^{ed}ed., The Mc.Grow Hill Co., USA, 0-07-134165.
- [61]. Kirk R.E., Othemer D.F., 1963, *Encyclopedia of Cemical Technology*, TURK S.D., Thiol, 8, Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons., Inc., New York, 858-867.
- [62]. Futerer, E., 1981, Evaluation of efficacy of antidandruff agents, *Journal of the Society of the Cosmetic Chemicals*, 32, 327-338.
- [63]. Matsumoto, T., Tsudo, A, T., Suzuki, O., 1990, Poliamine determination in clinical laboratories by high-performance liquid chromatography, *Trends and Chemistry*, 9, 292-297.
- [64]. Sadain, S.K., Koropchak, J.A., 1999, Condensation nucleation light scattering detection for biogenic amines separated by ion-exchange chromatography, *Journal of Chromatography. A*, 844 (1-2):111-118.

- [65]. Askar, A., 1986, *Lattice dynamical foundations of continuum theories:elasticity, piezoelectricity, viscoelasticity, plasticity*, World Scientific, Singapore, 192.
- [66]. Joosten, H.M.L.J., 1988, The biogenic amine contents of Dutch cheese and their toxicological significance, *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 42, 25-42.
- [67]. Atkins, Robert, C.,2002, *Organic Chemistry*, 3rd Edition, James Madison University, 145.
- [68]. Patrick, J. Knerr, Apostolia Tzekou, Ricklin, D., Qu, H., Chen, H., Wilfred, A., van der Donk, and John D.Lambris, 2011,Synthesis and Activity of Thioether Containing Analogues of the Complement Inhibitor Compstatin, *ACS Cmeical Biology*,6(7): 753-76.
- [69]. Barton, D.H.R., Page, G., Widdowson, D.A., 1970, The synthesis of ethers by the desulphurisation of sulphenate esters, *Journal Chemistry Society*, 1466a
- [70]. Ross, C.P., 1934, *Geology and ore deposits of the Casto quadrangle*, Idaho: U.S. Geol.Survey Bull. 854, p.135.
- [71]. Linstromberg W.W., Çev.: Uyar, T., 1983, *Modern Organik Kimya*, Ankara, 372.
- [72]. Djerassi, C., Engle, R., 1953, Oxydation with ruthenium tetroxide, *Journal of the American Chemical Society*, 75, 3838-3840.
- [73]. Mcreynolds, M.D., Dougherty, J.M., Hanson, P.R., 2004, Synthesis of Phosphorus and Sulfur Heterocycles via Ring-Closing Olefin Metathesis, *Chemistry Review*, 104, 2239-2258.
- [74]. Kheifits, L.A., Dashunin, V.M., 1994, Fragrances and other products for perfumery,Moscow, *Chemistry*,183-184.
- [75]. *The new directory chemist and technologist*. The basic properties of inorganic, organic and organometallic compounds. SPb.: NPO Professional, 2007. -S.811
- [77]. İbiş, C.,Shntaif, A.H., Bahar, H., Ayla, S.S., 2015, The synthesis of some novel N-, S-, O- substituted haphthaquinone compounds, *Journal of the Serbian Chemical Society* 80 (0), 1-19.
- [78]. Tepkema, J.J.,1952, The preparation of alkylthio substituted 1,4-naphthoquinones and benzoquinones,*Recueil des Pays-Bas,Copyright WILEY-VCH Verlag Gmbh & Co. KGaA*, 71, 9, 853-856.

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Dinara TULEGENOVA
Uyruğu	Kazak
Doğum tarihi, Yeri	21.04.1987, Kazakistan
E-mail	dinaratulegen@gmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya/Organik Kimya	2015
Lisans	Aktobe Devlet Üniversitesi/Fen Bilimler Enstitüsü/Kimya	2009
Lise	Kandıgaş, Okul №2	2004

Makaleler / Bildiriler

1. ESTEKOVA, K.Zh., TULEGENOVA, D.T., The absorption of hydrogen sulphide with aqueous solutions of alkali metal compounds, III International scientific-practical conference of young scientists "Young Scientists 2009", Kazakhstan, Taraz. 2009
2. ESTEKOVA, K.Zh., TULEGENOVA, D.T., Using physical solvents in purification methods of oil and gas, Scientific-practical conference of young researchers "Jas Tıran 2009", Kazakhstan, Almaty. 2009
3. ESTEKOVA, K.Zh., TULEGENOVA, D.T., Physical and chemical bases of processing polyhalite, International scientific and practical Internet-conference "Modern problems of science and math education", Kazakhstan, Aktobe
4. ESTEKOVA, K.Zh., TULEGENOVA, D.T., DUZELBAYEVA, S.D., GUMAROVA, M.I., KALYKOVA, K.K., Feature Chilisai phosphorite and obtaining fertilizer based thereon, II Russian scientific conference with international participation "Scientific creativity of the

XXI century", 'In the world of scientific discoveries' ISSN 2072-0831, Russia, Krasnoyarsk, 2010

5. ESTEKOVA, K.Zh., TULEGENOVA, D.T., DUZELBAYEVA, S.D., Investigation of sulfur contained in the oil and gas, International conference named "Natural, physical and mathematical sciences, topical issues of ecology and Information Technologies", Kazakhstan, Atyrau, 2010

6. ESTEKOVA, K.Zh., TULEGENOVA, D.T., UNESHEVA, A.M., Environmental problems of the Aktobe region, The first international scientific conference dedicated to the 70th anniversary of Prof. Dr. NURKEEV S.S. "Current status and problems of sustainable development, biotechnology, environmental engineering", Kazakhstan, Almaty, 2010

7. İBİŞ, C., Tulegenova, D., 2014, N-, N,S- ve S-Süstitüe Naftakinon Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, 2Ulusal Organik Kimya Kongresi, Bilkent Üniv., Ankara, Türkiye